



CIC ²⁰¹⁸**AT**
50^º Aniversario

**XXVI CONGRESSO
IBERO-AMERICANO
DE CATÁLISE**

LIVRO DE ATAS



XXVI CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE (CICAT 2018)

ISBN

978-989-8124-23-4 (Edição digital)

Editores

Helder Gomes

Adrián Silva

Bruno Machado

Filipa Ribeiro

Isabel Fonseca

Joaquim Faria

Mariette Pereira

Raquel Rocha

Edição

Sociedade Portuguesa de Química

Design editorial

Bruno Machado

Raquel Rocha

Este livro de atas foi produzido a partir dos trabalhos submetidos diretamente pelos autores. Apenas foram introduzidas pequenas alterações de edição, o que não alterou o conteúdo científico. A versão final online foi estabelecida para o XXVI Congresso Ibero-Americano de Catálise, de acordo com o modelo publicado. Os autores são responsáveis pelo conteúdo científico dos seus trabalhos.

© Sociedade Portuguesa de Química

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte deste documento pode ser reproduzida de qualquer forma ou por qualquer meio sem o consentimento por escrito dos editores.

COMISSÃO CIENTÍFICA NACIONAL **COMITÉ CIENTÍFICO NACIONAL**

Alcides Peres (UTAD)
Anabela Valente (UA)
Armando Pombeiro (IST)
Carlos Henriques (IST)
Carlos Romão (ITQB-UNL)
Hugh Burrows (UC)
Joaquim Vital (UNL)
José Luís Figueiredo (FEUP)
Manuel Fernando Pereira (FEUP)
Manuela Ribeiro Carrot (UE)
Maria José Calhorda (UL)

COMISSÃO CIENTÍFICA INTERNACIONAL **COMITÉ CIENTÍFICO INTERNACIONAL**

Carlos Apesteguía (Argentina)
Eduardo Herrero (Argentina)
Mónica Elsie Crivello (Argentina)
Dilson Cardoso (Brasil)
Eduardo Falabella Souza Aguiar (Brasil)
Sibele Pergher (Brasil)
Gina Pecchi (Chile)
Néstor Escalona Burgos (Chile)
Paulo Araya Figueroa (Chile)
Fanor Mondragón Pérez (Colômbia)
Hugo Rojas Sarmiento (Colômbia)
Rafael López Cordero (Cuba)
Víctor Villalba Aguad (Cuba)
José Antonio Odriozola (Espanha)
Juan Rodríguez Jiménez (Espanha)
Vicente Cortés (Espanha)
Gustavo Fuentes (México)
José Antonio de los Reyes (México)
Nancy Martín Guaregua (México)
Gino Picasso (Perú)

María Rosario Sun Kou (Perú)
Ana Cantera (Uruguai)
Jorge Castiglioni (Uruguai)
Juan Bussi (Uruguai)
Carolina Corao (Venezuela)
Carolina Pfaff (Venezuela)
Paulino Betancourt Figueroa (Venezuela)

COMISSÃO ORGANIZADORA COMITÉ ORGANIZADOR

Helder Gomes (IPB)- Presidente
Adrián Silva (FEUP)
Beatriz Royo (UNL)
Enrique Sastre (ICP, CSIC)
Filipa Ribeiro (IST)
Filomena Barreiro (IPB)
Isabel Fonseca (UNL)
Joaquim Faria (FEUP)
Luisa Pastrana-Martínez (FEUP)
Mariette Pereira (UC)
Mário Calvete (UC)
Marta Piñero (UC)
Sergio Morales-Torres (FEUP)

COMISSÃO ORGANIZADORA LOCAL COMITÉ ORGANIZADOR LOCAL

Auguste Fernandes (IST)
Bruno Machado (FEUP)
Carla Gomes (UC)
Carolina Vinagreiro (UC)
Esther Bailon (IST)
Fábio Rodrigues (UC)
Giusi Piccirillo (UC)
Inês Matos (UNL)

Jose Luis Díaz de Tuesta (IPB)

Liliana Damas (UC)

Lucas Dias (UC)

Maria Bernardo (UNL)

Rafael Aroso (UC)

Raquel Rocha (FEUP)

Rui Carrilho (UC)

Rui Ribeiro (IPB)

Sara Pinto (UC)

Vanessa Tomé (UC)

SECRETARIADO - SPQ

Cristina Campos (SPQ)

Leonardo Mendes (SPQ)

PREFÁCIO

A Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) em colaboração com a Universidade de Coimbra, sob os auspícios da Federação Ibero-Americana de Sociedades de Catálise (FISoCat), têm o grato prazer e o orgulho de acolherem o XXVI Congresso Ibero-Americano de Catálise, CICat 2018, em Coimbra, Portugal, entre 9 e 14 de setembro de 2018.

A Catálise afirma-se pela sua abrangência e interdisciplinaridade como um ponto essencial do processo e da indústria química. A investigação em catálise sustenta vários setores industriais estratégicos para o desenvolvimento ibero-americano que vão desde a energia à fabricação de materiais, passando pelos produtos e processos, bem como pelas implicações no desenvolvimento de aplicativos e dispositivos digitais. A catálise tem um papel fundamental na proteção ambiental, seja pela reciclagem de resíduos, ou pela redução de emissões gasosas com contribuição para o crescente aquecimento global – abrindo deste modo novas rotas para processos e produtos ecológicos, sustentáveis e ecologicamente corretos. É sobre estes temas, e todos os que implicitamente os contém, que são reunidos no presente volume os trabalhos levados a discussão pela comunidade ibero-americana a trabalhar em Catálise, nas suas mais variadas áreas do conhecimento científico.

O CICat 2018 reveste-se ainda de particular importância histórica, por marcar os 50 anos desta série de Encontros. O início desta história teve lugar em 1968 em Madrid com uma reunião entre investigadores ibéricos e latino-americanos, aproveitando o facto dos últimos se encontrarem em trânsito com destino a Moscovo para participarem no IV Congresso Internacional de Catálise. Esta reunião veio a denominar-se mais tarde como I Simpósio Ibero-Americano de Catálise, I SICat, tendo contado com 44 participantes que discutiram 26 trabalhos de investigadores de Espanha, Venezuela, Portugal e Argentina. Desde então os SICat mantiveram uma periodicidade de dois anos entre simpósios, ocorrendo em todos os anos pares. Com o crescimento da dimensão e importância dos SICat, a Assembleia Geral da FISoCat realizada durante o XXI SICat, em Espanha, em 2008, aprovou a alteração da designação de Simpósio Ibero-Americano de Catálise para Congresso Ibero-Americano de Catálise (CICat).

Desde a sua génese tem-se observado a participação consolidada da comunidade catalítica ibero-americana, aliada a um número crescente de trabalhos de cada vez maior qualidade científica e técnica. O CICat 2018 surge assim com 441 participantes, de 20 países diferentes, maioritariamente dos países ibero-americanos, e com a apresentação de 510 trabalhos completos, compilados neste livro, juntamente com as cinco lições plenárias, incluindo o Prémio FISoCat Sénior, uma lição alusiva à história destes eventos para celebrar os seus 50 anos e oito conferências temáticas, incluindo o Prémio FISoCat Júnior. São ainda de destacar os seis prémios outorgados durante este evento a jovens investigadores.

Passados 18 anos sobre a última passagem por Portugal (Porto, 2000), a Comissão Organizadora congratula-se por esta nova oportunidade e agradece a todas as empresas e instituições que apoiaram a realização deste evento, assim como a todos os participantes que o tornaram possível.

Bragança, 6 de setembro de 2018

Helder Teixeira Gomes
*Presidente da Divisão de Catálise e Materiais Porosos da
Sociedade Portuguesa de Química*

APOIO INSTITUCIONAL



PATROCINADORES

-- EXCELSIOR --



-- PLATINA --



-- OURO --



PROGRAMA CIENTÍFICO RESUMIDO

| | Domingo, 9 | Segunda-Feira, 10 Lunes, 10 | Terça-Feira, 11 Martes, 11 | Quarta-Feira, 12 Miércoles, 12 | Quinta-Feira, 13 Jueves, 13 | Sexta-Feira, 14 Viernes, 14 | | | | | |
|-------|------------|---|---|--|--|--|---|--------------------------------------|--|--|--|
| 09:00 | | | | | | | | | | | |
| 09:20 | | SESSÃO DE ABERTURA | PL2 S. TED OYAMA | PL3 – PRÉMIO FISO CAT SÉNIOR JOSÉ LUÍS FIGUEIREDO | PL4 SÓNIA MORENO | PL5 FABIO BARBOZA PASSOS | | | | | |
| 09:40 | | | | | | | | | | | |
| 10:00 | | PL1 AVELINO CORMA | KN3 O-CA10 O-SE10 O-PC8 O-CA11 O-SE11 O-PC9 O-IR1 O-CA12 O-SE12 O-PC10 | SESSÃO 50 ANOS CICAT JOAQUÍN PÉREZ PARIENTE | KN6 O-CA22 O-SE21 O-PC18 O-CA23 O-SE22 O-PC19 O-IR11 O-CA24 O-SE23 O-PC20 | KN8 O-CA34 O-IR17 O-CA35 O-IR18 O-CA36 O-IR16 | PRÉMIO RAMÔA-RIBEIRO OTDR-PT | | | | |
| 10:20 | | | | | | | | | | | |
| 10:40 | | | | | | | | | | | |
| 11:00 | | PAUSA PARA CAFÉ | PAUSA PARA CAFÉ | PAUSA PARA CAFÉ | PAUSA PARA CAFÉ | PAUSA PARA CAFÉ | | | | | |
| 11:20 | | KN1 O-CA1 O-SE1 O-PC1 O-CA2 O-SE2 O-PC2 | O-IR2 O-CA13 O-SE13 OTDR-AR O-IR3 O-CA14 O-SE14 O-OT3 | O-PC14 O-SE17 O-PC15 O-SE18 | KN5 - PRÉMIO FISO CAT Jr. O-OT11 O-OT12 | O-IR20 O-CA25 O-SE24 O-PC21 O-IR13 O-CA26 O-SE25 O-PC22 | O-SE29 O-PC28 OTDR-PE O-SE30 O-PC29 O-IR19 | O-CA37 O-SE33 O-PC32 O-OT20 | | | |
| 11:40 | | | | | | | | | | | |
| 12:00 | | O-OT1 O-CA3 O-SE3 O-PC3 | O-IR4 O-CA15 O-SE15 O-OT4 | O-PC16 O-SE19 | OTDR-MX O-OT13 | O-IR14 O-CA27 O-SE26 O-PC23 | O-SE31 O-PC30 O-IR12 | | | | |
| 12:20 | | O-OT2 O-CA4 O-SE4 O-PC4 | O-IR5 O-CA16 O-SE16 O-OT5 | O-PC17 O-SE20 | OTDR-BR O-OT14 | O-IR15 O-CA28 O-SE27 O-PC24 | O-SE32 O-PC31 O-IR21 | | | | |
| 12:40 | | PAUSA PARA ALMOÇO | PAUSA PARA ALMOÇO | PAUSA PARA ALMOÇO | PAUSA PARA ALMOÇO | PAUSA PARA ALMOÇO | SESSÃO DE ENCERRAMENTO | | | | |
| 14:30 | | KN2 O-CA5 O-SE5 O-QF1 O-CA6 O-SE6 O-QF2 | KN4 O-CA17 O-IR6 O-OT6 O-CA18 O-IR7 O-OT7 | ATIVIDADES SOCIAIS ALTERNATIVAS | O-OT15 O-QF6 O-OT16 O-QF7 O-OT17 O-QF8 O-OT18 O-QF9 O-OT19 O-QF10 | KN7 O-CA29 O-OT15 O-QF6 O-CA30 O-OT16 O-QF7 | O-PC25 O-CA31 O-OT17 O-QF8 O-PC26 O-CA32 O-OT18 O-QF9 O-PC27 O-CA33 O-OT19 O-QF10 | | | | |
| 14:50 | | | | | | | | | | | |
| 15:10 | | O-PC5 O-CA7 O-SE7 O-QF3 | O-PC O-CA19 O-IR8 O-OT8 | | | | | | | | |
| 15:30 | | O-PC6 O-CA8 O-SE8 O-QF4 | O-PC O-CA20 O-IR9 O-OT9 | | | | | | | | |
| 15:50 | | O-PC7 O-CA9 O-SE9 O-QF5 | O-PC O-CA21 O-IR10 O-OT10 | | | | | | | | |
| 16:10 | | POSTERS / CAFÉ | POSTERS / CAFÉ | | | | | | | | |
| 17:30 | | | | | | | | | | | |
| 17:50 | REGISTO | OC-PC 1-6 OC-CA 1-6 OC-SE 1-6 OC-IR 1-6 | OC-PC 7-12 OC-CA 7-12 OC-SE 7-12 OC-OT 1-6 | | | OC-IR 13-18 OC-CA 13-18 OC-SE 13-18 OC-QF 1-6 | | | | | |
| 18:10 | | | | | | | | | | | |
| 18:30 | | | | | REUNIÃO DA ASSEMBLEIA GERAL | | | | | | |
| 19:00 | COCKTAIL | | | | | | | | | | |
| 20:30 | | | | | JANTAR DO EVENTO | | | | | | |

PL :: Lição Plenária/Plenaria | KN :: Lição Keynote/Keynote | O :: Apresentação Oral/Presentación Oral | OC :: Apresentação Oral Curta/ Presentación Oral Curta | TDr :: Tese de Doutoramento

CA: Catálise Ambiental | **IR:** Catálise Industrial, Refinação de Petróleo, Conversão de Gás Natural e Petroquímica
PC: Conceção, Preparação e Caracterização de Catalisadores | **SE:** Processos Sustentáveis e Energias Limpas
QF: Química Fina | **OT:** Outros Tópicos em Biocatálise, Catálise Homogénea ou Catálise Heterogénea

ÍNDICE

LIÇÕES PLENÁRIAS

| | |
|---|----|
| (PL1) DISEÑO DE CATALIZADORES SÓLIDOS: DESDE EL CENTRO ACTIVO HASTA LA ESTABILIZACIÓN POR CONFINAMIENTO Avelino Corma | 2 |
| (PL2) ESTUDIOS CINÉTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE MECANISMOS CATALÍTICOS: HIDRODESOXIGENACIÓN DE COMPUESTOS MODELO DE BIOMASA S. Ted Oyama | 3 |
| (PL3) PRÉMIO FISOCAT SÉNIOR - CARBOCATÁLISE: NANOESTRUTURAS À MEDIDA José Luís Figueiredo | 8 |
| (PL4) AVANCES EN EL DISEÑO DE CATALIZADORES PARA OXIDACIÓN DE COVS A PARTIR DE HIDROTALCITAS Sónia Moreno, Rafael Molina, Maria Haidy Castaño..... | 12 |
| (PL5) ASPECTOS DA HIDROGENÓLISE DO GLICEROL SOBRE CATALISADORES METÁLICOS Aracelis J. Pamphile-Adrián, Joyce B. Salazar, André V.H. Soares, Fabio B. Passos | 19 |

LIÇÃO HISTÓRICA 50 ANOS CICAT

| | |
|--|----|
| (L.HIST.) APUNTES HISTÓRICOS SOBRE LOS SIMPOSIOS (CONGRESOS) IBEROAMERICANOS DE CATÁLISIS EN SU 50 ANIVERSARIO (1968-2018) Joaquín Pérez Pariente..... | 26 |
|--|----|

LIÇÕES KEYNOTE

| | |
|---|----|
| (KN1) CATALIZADORES PARA EL DESARROLLO SOSTENIBLE: CATALISIS HOMOGENA Y NANOCATALISIS. PARTE 1: CONVERSIÓN DE CO₂ CON CATÁLISIS HOMOGÉNEA Elisabet Mercadé, Mónica Viciano, Bianca K. Muñoz, Cyril Godard, Sergio Castellón, Manuel L. Reyes, Mónica García-Ruiz, Carmen Claver..... | 32 |
| CATALIZADORES PARA EL DESARROLLO SOSTENIBLE: CATALISIS HOMOGENA Y NANOCATALISIS. PARTE 2: NANOPARTICULAS DE Ni ESTABILIZADAS CON CARBENOS. APLICACIÓN CATALÍTICA EN HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ALQUINOS Miriam Díaz de los Bernardos Sara Pérez-Rodríguez Aitor Gual, Cyril Godard, Carmen Claver | 36 |
| (KN2) CATALIZADORES ESTRUCTURADOS EN BASE A FIBRAS NANO Y MICROMÉTRICAS Viviana G. Milt, Eduardo E. Miró | 42 |
| (KN3) O CONCEITO DE BIORREFINARIA INTEGRADA: PRINCIPAIS DESAFIOS CATALÍTICOS NA SÍNTESE DE PROPENO A PARTIR DE ETANOL Caio R. V. Matheus, Luciano H. Chagas, Guilherme G. Gonzalez, Eduardo Falabella S. Aguiar, Lucia G. Appel | 48 |
| (KN4) NANOCERIA: EFECTO DE LA MORFOLOGÍA EN LA REACTIVIDAD DEL METANOL ADSORBIDO EN CATALIZADORES Cu/CeO₂ Gabriela Díaz, Daniel G. Araiza, Antonio Gómez-Cortés..... | 49 |
| (KN5) PRÉMIO FISOCAT JÚNIOR - SILICAS MESOPOROSAS COMO SOPORTES PARA EL DESARROLLO DE CATALIZADORES Trino Armando Zepeda..... | 54 |

| | |
|---|----|
| (KN6) AVALIAÇÃO E MONITORIZAÇÃO DE CATALISADORES DE HIDROPROCESSAMENTO Ana Filipa Mimoso, Marta Farracho, Hugo Carabineiro..... | 55 |
| (KN7) ESPECTROSCOPIA DURANTE CATÁLISIS: LA METODOLOGÍA OPERANDO COMO HERRAMIENTA PARA ENTENDER DE LA RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDAD CATALITICA Miguel Angel Bañares | 56 |
| (KN8) CATALISADORES HIDROFÓBICOS DE HIDRODESOXIGENAÇÃO APLICADOS À VALORIZAÇÃO DE FLUXOS DERIVADOS DE LIGNINAS Roberto Rinaldi, Inês Graça, Michael Dierks, Zhengwen Cao..... | 58 |

PRÉMIO RAMÔA RIBEIRO

| | |
|---|----|
| (PRR) DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS COMPÓSITOS COM BASE EM POLIOXOMETALATOS: UMA RETROSPETIVA Carlos M. Granadeiro | 65 |
|---|----|

PRÉMIO JOVEM INVESTIGADOR FISOCAT

| | |
|--|----|
| (OTDr-MX) CARACTERIZACIÓN CINÉTICA Y FISICOQUÍMICA DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE CuPd/TiO₂ PROMOVIDOS POR NA PARA LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE GLICEROL EN FASE LÍQUIDA A 1,2-PDO Alba N. Ardila A., Gustavo A. Fuentes | 70 |
| (OTDr-AR) DISEÑO DE UNA CELDA/MICRO-REACTOR DE DRIFT PARA ESTUDIOS ESPECTRO-CINÉTICOS DE MECANISMOS DE REACCIÓN SUPERFICIALES Alejo Aguirre, Sebastián E. Collins | 76 |
| (OTDr-PT) VALORIZAÇÃO CATALÍTICA DE BIOMASSA LENHOCELULÓSICA POR HIDROGENAÇÃO HIDROLÍTICA Lucília S. Ribeiro..... | 82 |
| (OTDr-BR) DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DO GLICEROL A ÁCIDO ACRÍLICO EM UMA ÚNICA ETAPA EMPREGANDO-SE CATALISADORES BIFUNCIONAIS Luiz G. Possato, Wellington H. Cassinelli, Mauro D. Acevedo, Cristina L. Padró, Valerie Briois, Sandra H. Pulcinelli, Celso V. Santilli, Leandro Martins | 87 |
| (OTMs-PE) CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS DE Ni-Co SOPORTADOS SOBRE γ-Al₂O₃ PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO Gino Picasso, Rosario Sun Kou, Mario Hurtado Cotillo | 93 |

CATÁLISE AMBIENTAL *COMUNICAÇÕES ORAIS*

| | |
|--|-----|
| (O-CA1) “SUPERCATALIZADOR” DE Ni ESTABILIZADO PARA CONVERSIÓN DE CO₂ EN GAS DE SÍNTESIS E. Le Sache, Laura Pastor-Perez, D. Watson, A. Sepúlveda-Escribano, T. R. Reina..... | 100 |
| (O-CA2) FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS PRIORITÁRIOS EM ÁGUA SALINA COM TiO₂ Milena Marlim C. Souza, Luiz Carlos L. Santos, Antonio Fernando de S. Queiroz, Leonardo Sena G. Teixeira | 105 |

| | |
|--|-----|
| (O-CA3) CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE SILICATOS DE LITIO PREPARADOS A PARTIR DE BIOSILICE PROVENIENTE DE CÁSCARA DE ARROZ Luis Alfonso Salazar, Betina M. C. Faroldi, Laura M. Cornaglia | 111 |
| (O-CA4) OZONACIÓN CATALÍTICA DE CAFEÍNA UTILIZANDO TiO₂ INMOVILIZADO SOBRE TRES DIFERENTES SOPORTES ESTRUCTURADOS EN UN REACTOR DE LECHO PERCOLADOR Alonso Hurtado Bolaños, Barbara Miranda Morales, Esteban Durán Herrera | 117 |
| (O-CA5) ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE CATALIZADORES DE Ni-(Mg,Ce) SOPORTADOS EN CARBÓN DERIVADO DE CELULOSA EN LA HIDROGENACIÓN DE CO₂ A. Monzón, P. Tarifa, F. Cazaña, V. Sebastian, N. Latorre, E. Romeo, C. Royo..... | 124 |
| (O-CA6) USO DE UN RESIDUO SIDERÚRGICO COMO CATALIZADOR EN LA HIDROGENACIÓN DE CO – ESTUDIO CINÉTICO Paulina Melo, Claudia Ulloa, Romel Jiménez, Ximena García | 130 |
| (O-CA7) CATALIZADORES HONEYCOMB DE Ni/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ SOPORTADOS SOBRE CORDIERITAS CON ALTA ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD EN EL REFORMADO SECO DE METANO Fazia Agueniou, José Manuel Gatica, María Pilar Yeste, Juan Carlos Hernández-Garrido, Miguel Ángel Cauqui, Jose Juan Calvino, Hilario Vidal | 136 |
| (O-CA8) REFORMADO SECO DE METANO CON CATALIZADORES Ni-Pt/CeO₂: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN METÁLICA EN LA ESTABILIDAD CATALÍTICA Antonio Gómez Cortés, Diana G. Arcos, Daniel G. Araiza, Gabriela Díaz | 142 |
| (O-CA9) NANOFIBRAS BIMETÁLICAS DE LANTANÍDEOS-NÍQUEL PARA A METANAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO Ana C. Ferreira, Joaquim B. Branco..... | 148 |
| (O-CA10) FIBRAS POLIMERICAS COMO SOPORTES PARA LA REDUCCION CATALITICA DE NITRATOS Y NITRITOS PRESENTES EN AGUA F. Albana Marchesini, Vanina S. Aghemo, Ivan Moreno, Nuria Navascués, Silvia Irusta, Laura B. Gutierrez..... | 151 |
| (O-CA11) Cu-CHA COMO CATALIZADOR EFICIENTE EN EL PROCESO SCR EN PRESENCIA DE H₂O Y CO₂ Marina Cortés-Reyes, M. Ángeles Larrubia, Concepción Herrera , Luis J. Alemany | 157 |
| (O-CA12) NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS SOBRE ZIRCONIA PARA LA ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE CONTAMINANTES PROVENIENTES DE FUENTES MÓVILES Maia Montaña, María S. Leguizamón Aparicio, Marco A. Ocsachoque, Mónica L. Casella, Ileana D. Lick..... | 163 |
| (O-CA13) OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES DPF BASADOS EN BaMnO₃ MEDIANTE EL USO DE PLANTILLAS SÓLIDAS Verónica Torregrosa-Rivero, Vicente A. Fuentes, María-Salvadora Sánchez-Adsuar, María-José Illán-Gómez | 169 |
| (O-CA14) CARACTERIZAÇÃO E IMPACTO NA REGENERAÇÃO ATIVA DO DPF DE FULIGENS PROVENIENTES DE UM QUEIMADOR ACADÉMICO DO TIPO “SANTORO” Ophélie Pereira, Guillaume Legros, Hailong Zhang, Johnny Abboud, Yaoqiang Chen, Patrick Da Costa..... | 175 |
| (O-CA15) PREPARACIÓN DE ARCILLAS PILARIZADAS CON Al/Fe: EFECTO DEL MATERIAL DE PARTIDA SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS Y CATALÍTICAS Helir Joseph Muñoz, Luis Alejandro Galeano, Carolina Blanco | 181 |
| (O-CA16) ESTUDIO DE LAS ESPECIES DE PLATA EN Ag-ZEOLITAS Y SU COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE AMONIACO Joaquín M. Ortigosa, Christian W. Lopes, Giovanni Agostini, Eduardo Palomares, Teresa Blasco, Fernando Rey..... | 187 |
| (O-CA17) DISEÑO DE Fe-ZEOLITAS PARA PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE NO_x A ELEVADAS TEMPERATURAS Nuria Martín, Peter N. V. Vennestrøm, Joakim R. Thøgersen, Avelino Corma, Manuel Moliner..... | 192 |

| | |
|---|-----|
| (O-CA18) INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN PEROVSKÍTICA EN FORMULACIONES 1,5% Pd-30% $\text{ABO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ COMO CATALIZADORES EFICIENTES Y ECONÓMICOS PARA EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO Y REDUCCIÓN DE NO_x Jon A. Onrubia, Unai De-La-Torre, Beñat Pereda-Ayo, Juan R. González-Velasco..... | 197 |
| (O-CA19) CATALIZADORES DE COBRE Y DE COBALTO SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS DE CERIO-ITRIO-ZIRCONIO PARA LA ELIMINACIÓN DE CARBONILLA Y NO_x EN MOTORES DIÉSEL M.P. Yeste, M.A. Cauqui, J. Giménez-Mañogil, J.C. Martínez-Munuera, M.Á. Muñoz, A. García-García..... | 203 |
| (O-CA20) EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE MnO_x SOPORTADOS PARA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NO_x Y DIOXINAS EN EMISIONES DE INCINERADORAS M. Gallastegi-Villa, J.A. Martín-Martín, Asier Aranzabal, M.P. González-Marcos, J.R. González-Velasco..... | 209 |
| (O-CA21) ESTUDIO TEÓRICO Y ESPECTROSCÓPICO DEL MECANISMO DE REDUCCIÓN CATALÍTICA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN Cu-CHA: OXIDACIÓN DE Cu^+ A Cu^{2+} - NO_x Reisel Millan, Marta Moreno-González, Teresa Blasco, Patricia Concepción, Mercedes Boronat..... | 215 |
| (O-CA22) EXPLORING THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF BIOGENIC SILICA UNDER SIMULATED SOLAR LIGHT Juan Matos, María C. Fernández de Cordoba, Conchi O. Ania..... | 220 |
| (O-CA23) MEJORA EN LA FORMULACIÓN CATALÍTICA DE PAPELES CERÁMICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES DIESEL Sabrina Leonardi, Eric M.Gaigneaux, Damien P. Debecker, Eduardo E. Miró, Viviana G. Milt..... | 224 |
| (O-CA24) FOTODEGRADACIÓN DEL 2,4,6-TRICLOROFENOL EN SISTEMAS ACUOSOS UTILIZANDO PRECURSORES TIPO HIDROTALCITA Mg/Fe ACTIVADOS Esthela Ramos-Ramírez, Héctor G. Mojica-Calvillo, Francisco Tzompantzi-Morales, Claudia Martínez-Gómez, Norma L. Gutiérrez-Ortega, Gloria A. del Angel Montes..... | 230 |
| (O-CA25) IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE FOTO-DEGRADAÇÃO DO METOPROLOL NA PRESENÇA DE ÁCIDOS FÚLVICO NATURAIS OU DE PORFIRINAS POR HPLC-UV-MS ^N Cláudia M.B. Neves, Olga M.S. Filipe, Nuno Mota, Sónia A.O. Santos, M. Rosário M. Domingues, Armando J.D. Silvestre, M. Graça P.M.S. Neves, Mário M.Q. Simões, Eduarda B.H. Santos..... | 236 |
| (O-CA26) RECUBRIMIENTOS FOTOACTIVOS DE TiO_2 SOBRE MALLAS METÁLICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES TIPO ALQUILFENÓLICOS J. P. Bortolozzi, C. M. Trindade, S. W. da Silva, E. D. Banús, A. M. Bernardes, M. A. Ulla..... | 241 |
| (O-CA27) ESTUDO DE UM PROCESSO DE FOTO-CATÁLISE HETEROGÉNEA UTILIZANDO UM SUPORTE SÓLIDO À BASE DE ESMECTITE PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES VINÍCOLAS V. Guimarães, M. S. Lucas, J. R. Fernandes, J. A. Peres..... | 247 |
| (O-CA28) SÍNTESES DE COMPÓSITOS DE FERRITAS DE COBALTO-CARBÓN ACTIVADO PARA LA OXIDACIÓN DE EFLUENTES CIANURADOS Sebastián Gámez, Ernesto de la Torre, Diana Endara, Evelin Arcos..... | 253 |
| (O-CA29) CATALIZADORES MONOLITICOS DE GRAFENO FABRICADOS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D EN PROCESOS CWPO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS Asunción Quintanilla, Jose L. Diaz de Tuesta, Jose A.Casas, Pilar Miranzo, M. Isabel Osendi, Manuel Belmonte..... | 258 |
| (O-CA30) TRATAMIENTO DE UN AGUA RESIDUAL HOSPITALARIA MEDIANTE UN PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA TIPO FENTON UTILIZANDO PEROVSKITA $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ COMO CATALIZADOR María Isabel Pariente, Ana Cruz del Álamo, Carlos González Gómez, Raúl Molina, Fernando Martínez..... | 263 |
| (O-CA31) DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS MAGNÉTICOS DE CARBONO PARA OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO Rui S. Ribeiro, Adrián M.T. Silva, Joaquim L. Faria, Helder T. Gomes..... | 269 |

| | |
|--|-----|
| (O-CA32) PROCESOS DE OXIDACIÓN FENTON EFICIENTES EMPLEANDO MOFS BASADOS EN HIERRO | |
| Fernando Martínez, Pedro Leo, Gisela Orcajo, Guillermo Calleja | 275 |
| (O-CA33) OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO (CWPO) DE POLUENTES LIPOFÍLICOS USANDO MATERIAIS PREPARADOS POR ATIVAÇÃO DE COMPOSTO DERIVADO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS | |
| Jose L. Diaz de Tuesta, Caroline M. Masso, Paulo Praça, Adrián M.T. Silva, Joaquim L. Faria, Helder T. Gomes | 280 |
| (O-CA34) CATALISADOR DE CÁLCIO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE GORDURAS DE BAIXO VALOR | |
| Mónica Catarino, Ana Paula Soares Dias, Marta Ramos, Jaime Puna, João Gomes | 286 |
| (O-CA35) OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE LODOS DE DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE TRANSESTERIFICACIÓN: SELECCIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS | |
| Laura Faba, Guillermo G. Barrado, Yolanda Patiño, Eva Díaz, Salvador Ordóñez | 292 |
| (O-CA36) DESEMPEÑO DE CATALIZADORES MONOLÍTICOS A BASE DE Pd Y Co EN LA OXIDACIÓN DE <i>o</i>-DCB EN SIMULTÁNEO CON LA REDUCCIÓN DE NO_x | |
| Manuel Cano, Beatriz Aristizabal, Felipe Guarín, Mateo Giraldo, Lina-Maria González..... | 298 |
| (O-CA37) CATALISADORES DE Ni SUPORTADOS EM ZEÓLITOS PARA APLICAÇÃO EM POWER-TO-METHANE: EFEITO DO TIPO DE ESTRUTURA | |
| M.C. Bacariza, M. Maleval, I. Graça, J.M. Lopes, C. Henriques | 304 |

CATÁLISE AMBIENTAL

COMUNICAÇÕES ORAIS CURTAS

| | |
|---|-----|
| (OC-CA1) MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS PARA LA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE VOCS Y HOLLÍN DIESEL | |
| María Laura Godoy, Ezequiel David Banús, Eduardo Miró, Viviana Guadalupe Milt | 311 |
| (OC-CA2) DISEÑO DE UN DISPOSITIVO CATALÍTICO FUNCIONAL PARA LA OXIDACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVS) | |
| Ornel Padilla, Jaime Gallego, Alexander Santamaria | 317 |
| (OC-CA3) DESARROLLO DE MATERIALES BASADOS EN CIRCONATOS MIXTOS DE Li-Na PARA LA CAPTURA DE CO₂ A ALTA TEMPERATURA | |
| Diana Peltzer, John Múnera, Laura Cornaglia | 323 |
| (OC-CA4) PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ÁCIDO FÓRMICO SOBRE CATALIZADORES PALADIO-CARBÓN BIOMÁSICO | |
| J.L. Santos, F. Cazaña, A. Monzón, M.A. Centeno, J.A. Odriozola | 329 |
| (OC-CA5) CATALIZADORES DE Ru SOPORTADOS PARA LA HDO DE FENOL COMO MOLÉCULA MODELO DE BIOACEITES: ROL DEL SOPORTE | |
| Omar Uriel Valdés Martínez, José Antonio de los Reyes | 335 |
| (OC-CA6) REFORMADO EN FASE ACUOSA DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA CERVECERA USANDO CATALIZADORES DE Pt/C: EFECTO DEL SOPORTE, TEMPERATURA DE REACCIÓN Y CARGA ÓRGANICA INICIAL | |
| A. S. Oliveira, J. A. Baeza, L. Calvo, N. Alonso-Morales, F. Heras, J.J. Rodriguez, M.A. Gilarranz | 341 |
| (OC-CA7) RUTENIO SOPORTADO EN NANOESFERAS DE CARBONO PARA LA OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA DE BISFENOL A: ROL DEL CATALIZADOR Y DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN | |
| E. Serra-Pérez, S. Álvarez-Torrellas, J.A. Delgado, V.I. Águeda, G. Ovejero, J. García..... | 347 |

| | |
|---|-----|
| (OC-CA8) OPTIMIZACIÓN ENERGÉTICA DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA ASISTIDOS POR MICROONDAS | |
| Alicia L. García-Costa, Juan A. Zazo, Juan J. Rodríguez, Jose A. Casas..... | 353 |
| (OC-CA9) ENCAPSULACIÓN DE TiO₂ EN SÍLICE CON POROSIDAD JERARQUICA PARA LA ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PROPENO | |
| J. Fernández Català, A. Berenguer Murcia, D. Cazorla Amorós..... | 357 |
| (OC-CA11) ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE BROMATOS EN AGUAS UTILIZANDO FIBRAS FUNCIONALIZADAS | |
| Jose L. Cerrillo, C. W. Lopes, G. Agostini, F. Rey, E. Palomares | 362 |
| (OC-CA12) ELIMINACIÓN DE DICLOFENACO EN AGUAS RESIDUALES MEDIANTE HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA | |
| Julia Nieto-Sandoval, Macarena Munoz, Zahara M. de Pedro, Jose A. Casas | 368 |
| (OC-CA13) CHABAZITA NATURAL INTERCAMBIADA CON Cu PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO CON NH₃ BAJO CONDICIONES OXIDANTES PARA MOTORES DIESEL | |
| J.C. López-Curiel, M. E. Hernández-Terán, Gustavo A. Fuentes..... | 374 |
| (OC-CA14) INFLUÊNCIA DO SINERGISMO DE COMPLEXOS ENZIMÁTICOS NA HIDRÓLISE DA CELULOSE OBTIDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PRÉ-TRATADO COM H₂SO₄/H₂O₂, EM MEIO ALCALINO | |
| Leila Campos, Samira Assumpção, Luciene Carvalho, Luiz Pontes | 380 |
| (OC-CA15) ESTUDIO DE LA VARIACIÓN ESTRUCTURAL DEL Cu EN Cu-SSZ-13 MEDIANTE UV-VIS <i>in situ</i> DURANTE LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO_x USANDO NH₃ | |
| G.I. Hernández-Salgado, J.C. López-Curiel, M.E. Hernández-Terán, G.A. Fuentes..... | 385 |
| (OC-CA16) IMPREGNACIÓN DE PLATINO EN SOPORTES DE ALÚMINA Y CARBÓN ACTIVADO PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES CIANURADOS | |
| Evelin Arcos, Diana Endara, Ernesto de la Torre, Sebastián Gámez..... | 389 |
| (OC-CA17) PLANEJAMENTO FATORIAL APLICADO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS | |
| Marcio J. Silva, Joil J. Celino, Sarah A.R. Soares, Ingrid D.F. Santos, Iuri M. Pepe, Leandro R. Teixeira, Lucas G. Pereira, Lucas B.A. Silva..... | 395 |
| (OC-CA18) PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN PROCESOS TIPO FOTO-FENTON DE ARCILLA NATURAL MODIFICADA CON Cu, Fe Y Al | |
| Mayra Rodríguez, Sofia Hagopian, Juan Bussi, Andrea De León..... | 401 |

CATÁLISE AMBIENTAL

COMUNICAÇÕES EM POSTER

| | |
|---|-----|
| (P-CA1) NANOTUBOS DE CARBONO COMO CATALISADORES INTERFACIAIS NA OXIDAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO | |
| Jose L. Diaz de Tuesta, Bruno F. Machado, Philippe Serp, Adrián M.T. Silva, Joaquim L. Faria, Helder T. Gomes ... | 409 |
| (P-CA2) DEPOSICIÓN DE Co Y Ce SOBRE PAPELES CERÁMICOS POR EL MÉTODO DE SPRAY HÚMEDO: COMBUSTIÓN DE HOLLIN DIESEL | |
| Sacco Nicolás, Miró Eduardo, Milt Viviana, Bortolozzi Juan Pablo, Banús Ezequiel | 415 |
| (P-CA3) DESACTIVACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE Mg-Zr EN LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE CICLOPENTANONA Y FURFURAL: ESTUDIOS EN REACTOR CONTINUO DE LECHO FIJO | |
| Laura Faba, Jennifer Cueto, Eva Díaz, Salvador Ordóñez | 421 |

| | |
|---|-----|
| (P-CA4) TRATAMIENTO DE CONCENTRADOS DE NITRATO DE PLANTAS DE DESALINIZACIÓN DE AGUA POR REDUCCIÓN CATALÍTICA: UTILIZACIÓN DE CATALIZADOR Pd, In/Al₂O₃ DE BAJA CARGA METÁLICA | |
| F. Miranda Zoppas, A. Moura Bernardes, E. Miró, F. A. Marchesini | 427 |
| (P-CA5) REAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ALARANJADO DE METILA COM TiO₂ IMOBILIZADO EM TELA DE SERIGRAFIA | |
| Daiane Marques de Oliveira, Joelma Ribeiro de Melo, Nádia Regina Camargo Fernandes, Marcos de Souza | 432 |
| (P-CA6) COMPARACIÓN DEL MÉTODO DE AUTOCOMBUSTIÓN Y COPRECIPITACIÓN PARA LA SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS Fe-MgAl EMPLEADOS EN LA REMOCIÓN DEL CRISTAL VIOLETA | |
| Katherin Archila, Alejandro Pérez, Crispín Celis, Lorena Lugo, Rafael Molina, Sonia Moreno | 438 |
| (P-CA7) CATALIZADORES DE COBALTO DEPOSITADO SOBRE FIBRAS MICRO Y NANOMÉTRICAS DE CERIA Y ZIRCONIA SINTETIZADAS POR DIFERENTES MÉTODOS PARA APLICACIONES AMBIENTALES | |
| María Ángeles Stegmayer, Silvia Irusta, Viviana Milt, Eduardo Miró..... | 444 |
| (P-CA8) REFORMADO DE ETANOL: ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN Y DESCOMPOSICIÓN DE ETANOL SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE CERIO-GALIO | |
| Julia Vecchiatti, Sofía Giordano, Susanne Mohr, Sebastián Collins, Jörg Libuda, Adrian Bonivardi | 450 |
| (P-CA9) HIDRODECLORACIÓN DE DICLOROMETANO CON CATALIZADORES DE Ni SOPORTADOS EN γ-Al₂O₃, SiO₂ Y CARBÓN ACTIVADO | |
| Sandra Liliana Herrera, Aída Luz Villa | 456 |
| (P-CA10) CORRELATIONS BETWEEN THE CHEMICAL NATURE OF Fe-CONTAINING PHASES IN P-Fe/C NANOCOMPOSITES AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY UNDER SOLAR IRRADIATION | |
| Juan Matos, Ricmary Montaña, G.R. Goncalves, M.A. Schettino Jr, E.C. Passamani, J.C.C. Freitas | 462 |
| (P-CA11) ELIMINACIÓN DE LOS FÁRMACOS RECOGIDOS EN LA LISTA DE OBSERVACIÓN DE LA UE (DECISIÓN 495/2015) MEDIANTE EL PROCESO CWPO CON UN CATALIZADOR MAGNÉTICO DE BAJO COSTE | |
| Estefanía Serrano, Macarena Munoz, Zahara M. de Pedro, Jose A. Casas | 468 |
| (P-CA12) SÍNTESIS DE COMPOSITES TiO₂ JERÁRQUICA/ZEOLITA PARA LA ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PROPENO | |
| J. Fernández Catalá, A. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós | 474 |
| (P-CA13) MICROMONOLITOS DE TiO₂/PET E TiO₂/LATÃO PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL | |
| E. F. M. Da Silva, L. N. Ribeiro, E.R.B. Ximenes, L.B.V. Sales, G. Machado, L. C. Almeida..... | 479 |
| (P-CA14) NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ INMOVILIZADAS EN PELÍCULAS DE QUITOSANO: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS | |
| Marin-Silva Diego, Herrera Julián, Damonte Laura, Giannuzzi Leda, Pinotti Adriana, Pizzio Luis | 485 |
| (P-CA15) EVALUACIÓN DE MATERIALES CATALÍTICOS Ce-Cu-Co/Al₂O₃ PARA LA OXIDACIÓN DE FORMALDEHÍDO EN FASE GAS | |
| Ilse Berenice Galicia Aviña, Mirella Gutiérrez-Arzaluz, Miguel Torres-Rodríguez | 491 |
| (P-CA16) OTIMIZAÇÃO DE CATALISADORES ESTRUTURADOS NA FORMA DE MONOLITO PARA A OXIDAÇÃO DE ACETATO DE ETILO EM CORRENTES GASOSAS | |
| Diogo F.M. Santos, Olívia S.G.P. Soares, José L. Figueiredo, Manuel Fernando R. Pereira..... | 497 |
| (P-CA17) ESTUDIO CINÉTICO Y ESPECTROSCÓPICO DE LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO_x CON EL CATALIZADOR Cu-SSZ-13 EXPUESTO A AZUFRE | |
| J.M. González, A.J. Shih, Hui Li, Ashok Kumar, Ishant Khurana, F.H. Ribeiro, Rajamani Gounder, A.L. Villae | 503 |
| (P-CA18) APLICAÇÃO DE CATÁLISE HOMOGÊNEA NA DEGRADAÇÃO DE ÓLEO DIESEL EMULSIONADO | |
| Soraya Moreno Palácio, Fábio Rafael Gauer, Márcia Teresinha veit | 509 |

| | |
|--|-----|
| (P-CA19) MECANISMO DE ALMACENAMIENTO DE NO_x EN EL CATALIZADOR BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃ V. Albaladejo-Fuentes, J.A. Anderson, V. Torregrosa-Rivero, M.S. Sánchez-Adsuar, M.J. Illán-Gómez | 515 |
| (P-CA20) MÉTODO SIMPLE DE SÍNTESIS DE DIÓXIDO DE TITANIO MODIFICADO PARA SER EMPLEADO EN PROCESOS DE REMEDIACIÓN AMBIENTAL Pablo O. Rodríguez, Tamara B. Benzaquén, Gina Pecchi, Sandra G. Casuscelli, Verónica R. Elías, Griselda A. Eimer ... | 521 |
| (P-CA21) FOTODEGRADACIÓN CATALÍTICA DE NO_x SOBRE RECUBRIMIENTOS AUTOLIMPIANTES DE TiO₂-GO: INTERACCIÓN CON EL SOPORTE Marisol Faraldos, G. Luna-Sanguino, Á. Tolosana-Moranchel, Qingxu Jin, K.E. Kurtis, Ana Bahamonde..... | 526 |
| (P-CA22) UV-LED/ELECTRO-ATIVAÇÃO DE PERSULFATO CATALIZADO POR ILMENITA PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO Jefferson E. Silveira, Juan A. Zazo, G. Pliego, Jose A. Casas | 532 |
| (P-CA23) NUEVOS FOTOCATALIZADORES PARA LA DESCONTAMINACION DEL AGUA PREPARADOS A PARTIR DE CELULOSA FUNCIONALIZADA Hesham Hamad, Esther Bailón-García, Sergio Morales-Torres, Francisco Carrasco-Marín, Agustín F. Pérez-Cadenas, Francisco J. Maldonado-Hódar | 538 |
| (P-CA24) DEGRADAÇÃO DE CAFÉINA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO ZnO IMPREGNADO COM FERRO E PRATA Lariana N. B. Almeida, Giane G. Lenzi, Juliana M. T. A. Pietrobelli, Onelia A. A. dos Santos..... | 543 |
| (P-CA25) FOTOREDUCCION DE NITRATOS CON ÁCIDO OXÁLICO EMPLEANDO ILMENITA COMO FOTOCATALIZADOR J.A. Zazo, P. García-Muñoz, M. Cerrato, J.E. Siveira, G. Pliego, J.A. Casas | 549 |
| (P-CA26) INACTIVACIÓN DE KLEBSIELLA PNEUMONIAE RESISTENTE A ANTIBIOTICOS CARBAPENÉMICOS EN AGUA MEDIANTE EL PROCESO AVANZADO DE OXIDACIÓN FOTOFENTON (Fe/H₂O₂/UV) E. Vélez Peña, EA. Serna-Galvis, J. Natalia Jiménez, J.J. Moncayo, J.J. Santacruz, Y.M. Guaca Gonzalez, R. Torres-Palma, Paula Osorio-Vargas | 555 |
| (P-CA27) EFEITO DA VIA DE INCORPORAÇÃO DO HETEROPOLIÁCIDO NAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE MATERIAIS À BASE DE ZEÓLITA Y Laís de Sousa Barbosa, Mateus Freitas Paiva, Elon F. de Freitas, Silvia Claudia Loureiro Dias | 560 |
| (P-CA28) AVALIAÇÃO COMPARATIVA DA FOTODEGRADAÇÃO DE ESTRONA EM CATALISADORES TiO₂ COMERCIAL E SOL-GEL Stefani Castilhos, Fernando Manzotti de Souza, Lucas Spessato de Souza, Leda Maria Saragiotto Colpini, Onélia Aparecida Andreo do Santos | 566 |
| (P-CA29) SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES MAGNÉTICOS DE TiO₂ MODIFICADOS CON ÓXIDO DE GRAFENO, Fe₃O₄ Ó SiO₂ PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON EL FUNGICIDA IMAZALIL Dunia E. Santiago, Luisa M. Pastrana-Martínez, Elisenda P. Melián, Javier Araña, Joaquim L. Faria, Adrián M.T. Silva, Óscar González-Díaz, José M. Doña-Rodríguez | 572 |
| (P-CA30) FOTODEGRADACIÓN DE DICLOFENACO CON ÓXIDOS MIXTOS Al₂O₃-Ga₂O₃ DOPADOS CON Ag₂O José Eduardo Casillas García, Francisco Tzompantzi, Jesús Alejandro López Gaona, Sujey Guadalupe Castellanos Reyes, Arturo Barrera Rodríguez | 577 |
| (P-CA31) AVALIAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL UTILIZANDO CATALISADORES ZnO SUPORTADOS EM ZEÓLITA NaA Renata Padilha de Souza, Jessé Rivas Zulian, Thábata K. F. de Souza Freitas, Ana Maria Ferrari-Lima, Rubiane Ganascim Marques, Valquíria Ribeiro, Juliana C. Garcia | 583 |
| (P-CA32) OXIDACIÓN VÍA FENTON DE AMOXICILINA USANDO CATALIZADORES DE Fe@NANOTUBOS DE CARBONO Cristian Rios, Michael Cañon, Alejandro Perez, Carlos Daza..... | 589 |

| | |
|--|-----|
| (P-CA33) RETENCIÓN DE PLOMO EN AGUAS CONTAMINADAS MEDIANTE EL EMPLEO DE MONOLITOS INTEGRALES HONEYCOMB DE ARCILLAS NATURALES Mohammadi Ahrouch, José Manuel Gatica, Khalid Draoui, Dolores Bellido, Hilario Vidal..... | 595 |
| (P-CA34) CATALIZADORES DE ÓXIDO DE COBALTO ORDENADOS SINTETIZADOS VÍA NANOMOLDEO PARA LA OXIDACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS R. López-Fonseca, J. Gonzalez-Prior, J.I. Gutierrez-Ortiz, B. de Rivas..... | 601 |
| (P-CA35) EVOLUÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE DIÓXIDO DE CARBONO EM CARVÃO ATIVADO PREPARADO COM ENDOCARPO DE <i>Elaeis Guineensis</i> Jesus Alberto Rodriguez Mora, Joelma Ribeiro de Melo, Igor Rossi Fermo, Edvan Vinícius Gonçalves, Nádia Regina Camargo Fernandes, Marcos de Souza | 607 |
| (P-CA36) RESISTENCIA HIDROTÉRMICA DE FORMULACIONES Pd/Pt/Ba/K/ALÚMINA PARA CATALIZADORES DE ALMACENAMIENTO Y REDUCCIÓN DE NO _x Unai De-La-Torre, Jon A. Onrubia, Beñat Pereda-Ayo, Juan R. González-Velasco..... | 613 |
| (P-CA37) RESÍDUOS DA MINERAÇÃO DE FERRO COMO CATALISADORES PARA A DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM ÁGUA Thiago d.M. Augusto, Tatiana C.d.O. Mac Leod, Poliana Chagas, Luiz C.A.d. Oliveira, Cinthia d.C. Oliveira..... | 619 |
| (P-CA38) PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO TRICLOSAN: BATELADA E FLUXO CONTÍNUO Fernanda F. Chiavenato, Michel Z. Fidelis, Yuri B. Fávaro, Maria Eduarda K. Fuziki, Onélia A. A. Dos Santos, Eduardo S. Chaves, Giane G. Lenzi | 625 |
| (P-CA39) UTILIZACIÓN DE TiO ₂ DOPADO CON PALADIO EN LA FOTODEGRADACIÓN DE FENOL EN PRESENCIA DE SUSTANCIAS HÚMICAS Lucía Rossi, Janina A. Rosso, Adriana Ipiña, Paula I. Villabrille | 630 |
| (P-CA40) CATALISADORES A PARTIR RESIDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELERÔNICOS (REEE) SUPORTADOS PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS Izabella C.N.P. Andrade, Caio B. Andrade; Amanda R. Martins, Rose-Marie Belardi, Marcelo G. Rosmaninho | 636 |
| (P-CA41) INFLUENCIA DE LAS VACANTES DE OXÍGENO DEL SISTEMA NiO-ZrO ₂ EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN (HDO) DE FENOL D.A. Prado-Chay, J.A Toledo, M.A. Cortes-Jácome, C.A. Chavez, J.A. Montoya, J.A. de los Reyes Heredia..... | 641 |
| (P-CA42) OXIDAÇÃO HÚMIDA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS COM DIFERENTES HETEROÁTOMOS PREPARADOS POR UMA METODOLOGIA ENVOLVENDO MOAGEM NUM MOINHO DE BOLAS Raquel P. Rocha, Olívia Salomé G.P. Soares, José J.M. Órfão, Manuel F. R. Pereira, José L. Figueiredo | 647 |
| (P-CA43) GOLD SUPPORTED CATALYSTS IN SOLVENT FREE PEROXIDATIVE OXIDATION OF 1-PHENYLETHANOL UNDER MILD CONDITIONS Ekaterina Pakrieva, Ana P.C. Ribeiro, Ekaterina Kolobova, Luísa M.D.R.S. Martins, Sónia A.C. Carabineiro, Armando J.L. Pombeiro, Nina Bogdanchikova, Alexey Pestryakov | 650 |
| (P-CA44) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE CATALIZADORES Cu/Al ₂ O ₃ EN EL LIXIVIADO DE COBRE, PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE FENOL Devard, Alejandra, Brussino, Paula, Marchesini, Albana, Ulla, María Alicia..... | 654 |
| (P-CA45) FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTE TEXTIL AZUL RB 250 E PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H ₂ UTILIZANDO TiO ₂ NANO SUPORTADO EM ZEOLITA ZSM-5 Gimerson W. Subtil, Jean C.M. Vicentini, Patricia H. Yassue-Cordeiro, Mara H.N.O. Scaliante | 660 |
| (P-CA46) AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NIÓBIA MODIFICADA COM FERRO EM FOTOCATÁLISE: EFEITO DA RAZÃO Nb/Fe André Rosa Martins, Jessica de Souza Ferreira, Thayane S. dos Santos, Marluce Oliveira da Guarda Souza..... | 666 |
| (P-CA47) ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO ÓXIDO DE ZINCO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE Joelma Ribeiro de Melo, Gimerson Weigert Subtil, Nádia Regina Camargo Fernandes, Marcelino Luiz Gimenes..... | 672 |

| | |
|---|-----|
| (P-CA48) FOTOCATÁLISIS BASADA EN SISTEMAS $TiO_2-H_2O_2$ APLICADA EN LA RECUPERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LAS INDUSTRIAS PRODUCTORAS DE LÁCTEOS M.S. Hernández-Laverde, J.J. Murcia, H.A. Rojas, J.A. Navío, M. C. Hidalgo..... | 678 |
| (P-CA49) EFECTO DEL RECUBRIMIENTO DE MONOLITOS HONEYCOMB CON ARCILLA PILAREADA SOBRE LA INCORPORACIÓN DE FASES CATALÍTICAMENTE ACTIVAS PARA LA OXIDACIÓN DE ACETONA Carolina De Los Santos, Pilar Yeste, Jose Manuel Gatica, Hilario Vidal, Jorge Castiglioni | 682 |
| (P-CA50) FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM FILMES DE $TiO_2-Nb_xO_y$ PRODUZIDOS POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA Fábio R Orsetti, Daphne C S Oliveira, Livia Sottovia, Evandro Porto dos Santos, Ana Maria Ferrari- Lima, Thaís M Gonçalves, Elidiane C Rangel, Nilson C Cruz | 688 |
| (P-CA51) AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE ANTIOXIDANTES OBTIDOS PELA HIDROGENÓLISE DE LIGNINA COM CATALISADORES METÁLICOS Ana Elisa Barreto Matias, Sílvio Vaz Junior | 692 |
| (P-CA52) APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON AL TRATAMIENTO DE AGUAS OLEOSAS Macarena Munoz, Carmen M. Domínguez, José L. Díaz de Tuesta, Helder T. Gomes, Jose A. Casas | 695 |
| (P-CA53) CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA ESMECTITE E SUA UTILIZAÇÃO ENQUANTO SUPORTE DE CATALISADOR HETEROGÊNEO EM PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES VINÍCOLAS V. Guimarães, C. Parada, M. S. Lucas, J. R. Fernandes, J. A. Peres | 701 |
| (P-CA54) DEGRADACIÓN DEL CRISTAL VIOLETA MEDIANTE OXIDACIÓN CATALÍTICA HÚMEDA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (CWPO) A PARTIR DE ÓXIDOS MIXTOS DE Cu Y/O Mn Paula Fernanda Riaño Hincapié, Katherin Archila, Sonia Moreno, Crispin Celis, Alejandro Perez Florez..... | 707 |
| (P-CA55) ESTUDIO DE LA PERFORMANCE DE CATALIZADORES DE Mn EN LA ELIMINACIÓN DE CLOROFORMO María V. Gallegos, Gabriella Garbarino, Jorge E. Colman Lerner, Elisabetta Finocchio, Miguel A. Peluso, Guido Busca, Jorge E. Sambeth | 712 |
| (P-CA56) REDUCCIÓN DE NO_x USANDO CATALIZADORES DE Ag-Pt/ $Al_2O_3-WO_x$ SOPORTADOS EN MONOLITOS TIPO CORDIERITA Naomi González, José L. Contreras, Beatriz Zeifert, Gustavo A. Fuentes, Jorge L. Flores Moreno, Tamara Vázquez, José Salmones y José M. Jurado | 718 |
| (P-CA57) REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRATO CON PdSn/ Al_2O_3 A.H. Pizarro, E. Díaz, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, A.F. Mohedano | 724 |
| (P-CA58) EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE Ru COMO ADITIVO EN CATALIZADORES NiW/ Al_2O_3 EN LA HDS DEL 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO Mario González Ildelfonso, Elizabeth Gordillo Cruz, Vicente Paz del Ángel, José Antonio de los Reyes..... | 729 |
| (P-CA59) USE OF WASTES FROM CHEMISTRY LABS FOR SCIENCE MAJORS AS A SOURCE OF PHOTOCATALYTIC MATERIALS FOR WASTEWATER TREATMENT Melisa Suarez, Ricardo Torres- Palma, Yenny Ávila- Torres | 734 |
| (P-CA60) SÍNTESIS DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Al-Ce IMPREGNADOS CON Pt PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO A PARTIR DE LA DESHIDRATACIÓN CATALITICA DEL GLICEROL Julia Aguilar Pliego, Joaquín Pérez-Pariente, Eduardo Santiago Vazquez, Angel R. Arteaga Licona..... | 738 |
| (P-CA61) APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON EN FASE HETEROGÉNEA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE ORIGEN FARMACOLÓGICO UTILIZANDO SILICATOS SBA-15 T.B. Benzaquén, V.R. Elías, A.L. Cánepa, P.A.O. Rodriguez, S.G. Casuscelli, G.A. Eimer..... | 744 |

| | |
|---|-----|
| (P-CA62) DESEMPEÑO FOTOELETROQUÍMICO DE NANOESTRUTURAS DE NIOBIO OBTENIDAS POR ANODIZACIÓN: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE GLICEROL Janice Adamski, Leonardo Marasca Antonini, Thomas Ventura Iser, Melissa Olivera, Cesar Aguzzoli, Roberto Hübler, Andrea De León, Juan Bussi, Célia de Fraga Malfatti..... | 750 |
| (P-CA63) ESTUDO DA HIDROGENAÇÃO DE CO ₂ UTILIZANDO CATALISADORES A BASE DE FERRO OBTIDOS DE REJEITOS DA INDÚSTRIA DE ACIARIA Letícia Mombrini Marques, Jussara Lopes de Miranda, Heitor Breno Pereira Ferreira | 755 |
| (P-CA64) NANOARCILLAS MODIFICADAS CON Fe UTILIZADOS EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES ORGÁNICOS S. Mendieta, V. Elías, M. Verónica Gerbaldo, N. Cuello, G. Eimer, Celso Pérez, M. Crivello | 758 |
| (P-CA65) INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DEL SOPORTE EN LOS CATALIZADORES DE NiMoS/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ EN LA REACCIÓN DE HIDRODESOXIGENACIÓN DEL GUAYACOL Y FENOL E. Gordillo-Cruz, D. Gómez-Luría, M. González- Ildelfonso, I. Cervantes- Arista, L. Huerta-Arcos, J. Alvarez-Ramirez, J.A. de los Reyes- Heredia..... | 763 |
| (P-CA66) ESTUDIO OPERANDO DRIFT/MS DE LA SEPARACIÓN CH ₄ /CO ₂ SOBRE MATERIALES SAPO-34: EFECTO DE LA RELACIÓN Si/Al/P Marta Romero, Juan C. Navarro, Luis F. Bobadilla, Svetlana Ivanova, María I. Domínguez, Francisca Romero-Sarria, José A. Odriozola..... | 769 |

CATÁLISE INDUSTRIAL, REFINAÇÃO DE PETRÓLEO, CONVERSÃO DE GÁS NATURAL E PETROQUÍMICA

COMUNICAÇÕES ORAIS

| | |
|--|-----|
| (O-IR1) EFECTO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES DE FCC SOBRE LA DISTRIBUCIÓN DE LOS PRODUCTOS DEL CRAQUEO DE LÍQUIDO DE PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS. Elena Rodríguez, Francisco Javier Vela, Javier Bilbao, José María Arandes..... | 776 |
| (O-IR2) EFECTO DE LA PROMOCIÓN CON Ru EN CATALIZADORES CO/TiO ₂ PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH Francine Bertella, Patricia Concepción, Christian Wittee Lopes, Giovanni Agostini, Agustín Martínez..... | 782 |
| (O-IR3) SÍNTESE DE CATALISADORES Co/H-ZSM-12 VISANDO À PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA FAIXA DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO VIA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH Lidiane Sabino da Silva, Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, Pedro Augusto Arroyo | 788 |
| (O-IR4) EFEITO DA DOPAGEM DE CATALISADORES DO TIPO PEROVSKITA LaTi _{1-x} MgXO _{3+δ} NO ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO Larissa de Bessa Lopes, José Mansur Assaf, Elisabete Moreira Assaf..... | 794 |
| (O-IR5) EFECTO DEL Pr SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE Ni-Mg-Al PARA EL REFORMADO SECO DE METANO Oscar Ojeda, Francisco Gracia, Carlos Daza | 800 |
| (O-IR6) FERRIERITAS NANOCRISTALINAS COMO CATALIZADORES PARA LA OLIGOMERIZACIÓN DE OLEFINAS LIGERAS A COMBUSTIBLES LÍQUIDOS M. Rocío Díaz-Rey, Vicente J. Margarit, M. Teresa Navarro, Cristina Martínez, Avelino Corma..... | 806 |
| (O-IR7) COMPLEXO DE NÍQUEL COM LIGANTE β-DIIMINA HETEROGENEIZADO NA ZEOLITA ITQ-2: APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETENO Katia Bernardo-Gusmão, Bruna Pes Nicola, Enéderson Rossetto, Sibebe B. C. Pergher | 811 |

| | |
|--|-----|
| (O-IR8) EFECTO DEL ENVEJECIMIENTO DE LOS PRECIPITADOS SOBRE LA ESTRUCTURA DE CATALIZADORES Cu/ZnO-Al CON ELEVADA ACTIVIDAD PARA LA SÍNTESIS DE METANOL R. Guil, N. Mota, R. García, B.G. Pawelec, J.L.G. Fierro, R.M. Navarro..... | 817 |
| (O-IR9) CATALISADORES BASEADOS EM MANGANÊS COM ALTA ATIVIDADE PARA SÍNTESE DE METANOL Humberto Blanco, Stevie H. Lima, Victor de Oliveira Rodrigues, Luz A. Palacio, Arnaldo da Costa Faro Jr..... | 823 |
| (O-IR10) CATALISADORES DE HIDROCONVERSÃO DE HIDROCARBONETOS: DA INVESTIGAÇÃO FUNDAMENTAL À REALIDADE INDUSTRIAL Pedro S. F. Mendes, João M. Silva, M. Filipa Ribeiro, Antoine Daudin, Christophe Bouchy | 829 |
| (O-IR11) EMPLEO DE CATALIZADORES ARCILLOS-CARBONOSOS DE MOLIBDENO PARA EL MEJORAMIENTO DE FRACCIONES LIVIANAS DE CRUDO MEREY Marco J. Gil C., MyloaMorgado, René Rojas, Paulino Betancourt, Joaquín L. Brito, Susana Pinto-Castilla | 835 |
| (O-IR12) Mo/ZMS-5 COMO CATALIZADOR PARA LA DESHIDROAROMATIZACIÓN DE METANO: EFECTO DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN EN LA DISPERSIÓN DE LAS ESPECIES ACTIVAS M. Teresa Portilla, Francisco J. Llopis, Cristina Martinez, Avelino Corma..... | 841 |
| (O-IR13) ESTUDIO DE LA SÍNTESIS A REFLUJO DE CATALIZADORE ÓXIDOS Mo-V-Te-Nb-O PARA LA OXIDACIÓN PARCIAL DE PROPANO A ACIDO ACRILICO Amada Massó Ramírez, Francisco Ivars Barceló, Jose Manuel López Nieto | 846 |
| (O-IR14) COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO DE CATALIZADORES SOPORTADOS DE Ni, Mo Y NiMo SOBRE HALOISITA ÁCIDA, EN LA HIDROCONVERSIÓN DE <i>n</i>-DECANO Juan A. Torres-Luna, José G. Carriazo, Sonia Moreno, Rafael Molina | 852 |
| (O-IR15) CATALIZADORES PARA HIDROGENACIÓN DE CARBONES. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL SOPORTE Yazmin Agámez-Pertuz, Eduard Romero-Malagón, José Díaz-Velásquez | 858 |
| (O-IR17) EFEITO DE INIBIÇÃO SIMULTÂNEO POR SULFURADOS E NITROGENADOS NO HDT DE DIESEL COM CATALISADOR À BASE DE METAL NOBRE Jose Luiz Zotin, Vivian Passos de Souza, Marcelo Edral Pacheco..... | 864 |
| (O-IR18) EFECTO DE LA INTERACCIÓN WO_x-VO_x EN EL DESEMPEÑO DE CATALIZADORES PARA DESULFURACIÓN OXIDATIVA Mauricio López Luna, Luis Cedeño Caero..... | 870 |
| (O-IR19) INTERACCIONES ENTRE NÍQUEL Y TITANIO EN CATALIZADORES DE NiO SOPORTADO O PROMOVIDO CON TiO₂ DETERMINAN EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO Benjamín Solsona, Daniel Delgado, Rut Sanchis, Ana Dejoz, E. Rodríguez-Castellón José M.L. Nieto | 876 |
| (O-IR20) SÍNTESIS DE ALUMINOSILICATOS MESOPOROSOS (MA) ASISTIDA POR MICROONDAS PARA LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES NANO-MoS₂/MA PARA HIDROCRQUEO DE DECALINA Jennifer Quinchia, Juliana Sánchez, Andrés Moreno | 882 |
| (O-IR21) MECANISMO DE CRAQUEO CATALÍTICO DEL 1,3,5-TRIIISOPROPILBENCENO EN LA ZEOLITA Y Astrid Sanchez, Susana Ramirez | 888 |

CATÁLISE INDUSTRIAL, REFINAÇÃO DE PETRÓLEO, CONVERSÃO DE GÁS NATURAL E PETROQUÍMICA

COMUNICAÇÕES ORAIS CURTAS

- (OC-IR1)** PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DEL REFORMADO OXIDATIVO DE GAS NATURAL CON ALTO CONTENIDO DE CO₂
Santiago Veiga, Darío Segobia, Hernán Duarte, Carlos Apestegeúa, Juan Bussi 892
- (OC-IR2)** ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DE METANO SOBRE CATALIZADORES MONOLÍTICOS PREPARADOS UTILIZANDO RESIDUOS DE LA INDUSTRIA AVÍCOLA
Brenda Sollier, Leticia Gómez, Ramiro Serra, Silvia Irusta, Alicia Boix, Eduardo Miró 898
- (OC-IR3)** EFEITO DO NÍQUEL SUPORTADO NO ÓXIDO MISTO DO TIPO PEROVSKITA LaFeO₃ PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO
Auta Narjara de Brito Soares, Karina Tamião de Campos Roseno, Martin Schmal, Reinaldo Giudici..... 904
- (OC-IR4)** EFECTO DE LA ADICION DE CARGA DE Mo EN OXIDOS MIXTOS Ni-Mo-O PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO A ETILENO
Gino Picasso, Rosario Sun Kou, Renato Barba Encarnación 910
- (OC-IR5)** AVALIAÇÃO DO EFEITO DA INSERÇÃO DE NIÓBIA NA TIOTOLERÂNCIA DE CATALISADORES DE COBRE E PLATINA SUPORTADOS EM CÉRIA APLICADOS A REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA
Ludmila P. C. Silva, Marina M. Freitas, Luís Eduardo Terra, Ana Carla S. L. S. Coutinho, Fabio B. Passos..... 916
- (OC-IR6)** OPTIMIZACIÓN DEL PRETRATAMIENTO DE FUSIÓN ALCALINA EMPLEADO EN LA CONVERSIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES EN ZEOLITAS
Monzón J.D., Gonzalez M.R., Conconi M.S., Pereyra A.M., Basaldella E.I. 922
- (OC-IR7)** CATALISADORES MICRO/MESOPOROSOS BASEADOS NA TIPOLOGIA BEA PARA OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS
Andreia F. Silva, Auguste Fernandes, Patrícia Neves, Margarida M. Antunes, Sílvia M. Rocha, Maria F. Ribeiro, Carlos M. Silva, Anabela A. Valente 928
- (OC-IR8)** ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN HETEROGÉNEA DE LA TRANSFORMACIÓN DE CO₂ A CARBONATO CICLICO DE PROPILENO EN UN REACTOR POR LOTES
E. Meneses Ruiz, J.A. Muñoz Arroyo, A. Rodríguez Hernández, H. Díaz Velázquez, R. García de León..... 932
- (OC-IR9)** VALORIZACIÓN DE CLOROFORMO MEDIANTE HIDRODECLORACIÓN CON CATALIZADORES DE Pd SOPORTADO EN ZEOLITAS
C. Fernández-Ruiz, Jorge Bedia, L.A. Dosso, J.M. Grau, Elena García, J.J. Rodríguez, L.M. Gómez-Sainero 937
- (OC-IR10)** ACTIVIDAD CATALÍTICA EN HIDRODECLORACION DEL RECUBRIMIENTO NÍQUEL FOSFORADO SOPORTADO EN MONOLITOS METÁLICOS
Nelson Gomes, Susana Pinto-Castilla, Myloa Morgado, Paulino Betancourt, Joaquin L. Brito 943
- (OC-IR11)** PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA REFORMA A SECO DE METANO UTILIZANDO CATALISADORES DE NÍQUEL EM AEROGEL
Camilla Daniela Moura Nickel, Rosangela Lúcio Costa, Sandra Regina Salvador Ferreira, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Humberto Jorge José 949
- (OC-IR12)** EFECTO DE LAS CONDICIONES DE SINTESIS Y CRISTALIZACIÓN SOBRE LA ESTRUCTURA DE ZEOLITAS USY JERARQUICAS
Tania Chanaga, Aída Luz Villa, Luis Javier Hoyos 953

CATÁLISE INDUSTRIAL, REFINAÇÃO DE PETRÓLEO, CONVERSÃO DE GÁS NATURAL E PETROQUÍMICA

COMUNICAÇÕES EM POSTER

- (P-IR1)** EXPERIMENTAL DESIGN OPTIMIZATION OF THE ODS OF DBT USING VANADIUM OXIDE SUPPORTED ON MESOPOROUS Ga-SBA-15
 Lorena P. Rivoira, Jorgelina Cussa, Verónica A. Valles, María L. Martínez, Andrea R. Beltramone 959
- (P-IR2)** CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS DE NI SOPORTADO SOBRE Al-Ga- γ -Al₂O₃ PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO
 Gino Picasso, Rosario Sun Kou, Mario Hurtado Cotillo 965
- (P-IR3)** EFECTO DEL TIPO DE CARGA EN LA DISTRIBUCION DE PRODUCTOS EN LA EVALUACION DE CATALIZADORES DE EQUILIBRIO DEL PROCESO FCC A ESCALA BANCO Y PLANTA
 José Antonio Muñoz Arroyo, Andrea Rodríguez Hernández, Alberto A. Neri Gómez Roberto García de León 971
- (P-IR4)** HIDRODESULFURACIÓN DE LÍQUIDO DE PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO (STPO): CONDICIONES DE OPERACIÓN Y CINÉTICA
 Roberto Palos, Francisco J. Vela, Idoia Hita, Alazne Gutiérrez, Javier Bilbao, Jose M. Arandes 977
- (P-IR5)** ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE BIOGÁS SOBRE CATALIZADORES Ni/Zr. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE LANTANO
 F. Cazaña, E. Romeo, N.D. Charisiou, M.A. Goula, V. Sebastian, A. Monzón 983
- (P-IR6)** CATALIZADORES Ir/ZEOLITA BETA JERÁRQUICA ALTAMENTE EFICIENTES PARA LA MEJORA DEL ÍNDICE DE CETANO MEDIANTE LA APERTURA SELECTIVA DE ANILLOS NAFTÉNICOS
 Natalia Suárez, María A. Arribas, Andrés Moreno, Agustín Martínez 988
- (P-IR7)** DESARROLLO DE CATALIZADORES BASE Mo-V-Bi PARA LA OXIDACIÓN PARCIAL DE ETANO: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA
 J. V. Fuentes-Santiago, H. Armendáriz-Herrera, R. Quintana-Solórzano, Jaime S. Valente 994
- (P-IR8)** VERMICULITA MODIFICADA PARA EL HIDROCESAMIENTO DE BITUMEN DE ATABASCA
 Juan C. Cortés-García, Carlos E. Scott, Pedro Pereira-Almao, Rafael Molina, Sonia Moreno 999
- (P-IR9)** CONVERSÃO DE ETENO EM PROPENO E AROMÁTICOS USANDO ZSM-5 MODIFICADA COM METAIS
 Débora da Silva Fernandes, Cláudia de Oliveira Veloso, Cristiane Assumpção Henriques 1005
- (P-IR10)** AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM ÓXIDO DE NÍOBIO MODIFICADOS COM Mg, Ca OU Sr NA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO
 André R. Martins, João L.S.d. Sousa, Luciene S. Carvalho, Doris Ruiz, Karina T.d.C. Roseno 1011
- (P-IR11)** IRON-MODIFIED MESOPOROUS MATERIALS AS CATALYSTS FOR ODS OF SULFUR COMPOUNDS
 Lorena P. Rivoira, Juliana M. Juárez, María L. Martínez, Andrea R. Beltramone 1017
- (P-IR12)** ROL DEL PROPANO EN LA REACCIÓN DE DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO PARA PRODUCIR ETILENO
 R. Quintana-Solórzano a, H. Armendáriz-Herrera a, J. R. Montiel-López b, Jaime S. Valente 1023
- (P-IR13)** CARREGADORES DE OXIGÊNIO BASEADOS EM PEROVSKITA PARA APLICAÇÃO NA COMBUSTÃO DO METANO POR CICLO QUÍMICO
 Milena de S. Santos, Luciana Lisi, Stefano Cimino, Soraia Teixeira Brandão 1028
- (P-IR14)** DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE ÓXIDOS DE FERRO DOPADOS COM LANTÂNIO E COBRE PARA A REAÇÃO DE HTS
 Veronica Silveira de Andrade, Caio Luis Santos Silva, João Victor Alves Loiola, Maria do Carmo Rangel 1034

| | |
|---|------|
| (P-IR15) AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM PEROVSKITAS NA REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO Pedro Maia Araújo, Kevin Moulin da Costa, Fabio Barboza Passos..... | 1039 |
| (P-IR16) ADSORCIÓN DE CO₂ EN PROCESOS DE POST-COMBUSTIÓN DE GAS NATURAL MEDIANTE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITANIO Elizabeth Ayala Blanco, Álvaro Andrés Amaya Vesga, Henry Martínez Quiñonez, Carlos Eduardo García Sánchez, Fernando Martínez Ortega..... | 1044 |
| (P-IR17) AVALIAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS DO TIPO PEROVSKITA Nd_{0,95}FeO₃ E Nd_{0,95}CrO₃ NA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO Karina T de C Roseno, Rodrigo Brackmann, Rita M.B. Alves, Reinaldo Giudici, Martin Schmal | 1050 |
| (P-IR18) CATALIZADORES DE CRAQUEO CATALÍTICO BASADOS EN ZEOLITAS USY/ZSM-5 COCRISTALIZADAS EN CAOLÍN Yosra Ghrib, Najoua Frini-Srasra, Ezzeddine Srasra, Joaquín Martínez-Triguero, Avelino Corma | 1055 |
| (P-IR19) REFORMA TRIPLA DO METANO USANDO CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM ESPINÉLIO MgAl₂O₄: EFEITO DA ADIÇÃO DE X-ZrO₂ (X = Ce, La, Sm E Y) AO SUPORTE Ananda Vallezi Paladino Lino, Elisabete Moreira Assaf, José Mansur Assaf..... | 1059 |
| (P-IR20) CATALIZADORES DE Co SOPORTADOS EN SBA-15 UTILIZADOS EN LA REACCIÓN DE FISCHER-TROPSCH Berenice D.R. Carranza, Andrés A.F.M.d. Oca, Nancy N. Ordoñez, Pablo Torres-Mancera, Patricia R. Mayoral | 1065 |
| (P-IR21) HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO SOBRE CoMo/Al₂O₃-La SOL-GEL. EFECTO DEL CONTENIDO DE TIERRA RARA J. Escobar, M.C. Barrera, D.A. Solís-Casados, V. Santes, J. Sánchez-Valente, J.E. Terrazas | 1070 |
| (P-IR22) CONVERSÃO DE ÁLCOOIS C₁-C₂ EM HIDROCARBONETOS CATALISADA POR ZEÓLITAS Zilacleide S. B. Sousa, Cristiane A. Henriques, Victor Teixeira da Silva | 1076 |
| (P-IR23) MODIFICACIÓN DE LA FUNCIÓN METÁLICA DE CATALIZADORES Pt, Ir, Rh/SiO₂-Al₂O₃ EN APERTURA SELECTIVA DE DECALINA Santiago M. Rosas, Silvana A. D'Ippolito, María A. Vicerich, Carlos L. Pieck, Viviana M. Benitez..... | 1082 |
| (P-IR24) SINTESIS DE TiO₂ A PARTIR DE UN CATALIZADOR CLAUS AGOTADO A. Rodríguez-Hernández, R. Quintana-Solórzano, R. García de León | 1088 |
| (P-IR25) SINTESIS DIRECTA DE CMK-3 MODIFICADA CON Ti, COMO SOPORTE DE Ir APLICADO A REACCIONES DE HIDRODENITROGENACION Brenda C. Ledesma, Juliana M. Juárez and Andrea R. Beltramone | 1093 |
| (P-IR26) CATALIZADOR FCC MODIFICADO Blanca Lucía Medellin Rivera; Gonzalo Hernández Tapia; Rogelio Hernández Suárez; María del Rosario Luna Ramírez; Roberto García de León..... | 1099 |
| (P-IR27) PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE NÍQUEL-ACTINÍDEOS Ana C. Ferreira, Joaquim B. Branco..... | 1105 |
| (P-IR28) CATALISADORES DO TIPO Ni-Ga OBTIDOS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO ASSISTIDO POR SURFACTANTE APLICADO NA HIDROGENAÇÃO DO CO₂ A METANOL EM BAIXA PRESSÃO Letícia F. Rasteiro, Francielle C.F. Marcos, Elisabete M. Assaf..... | 1108 |
| (P-IR29) PREPARACION Y COMPORTAMIENTO DE UN CATALIZADOR CORE-SHELL CuO-ZnO-ZrO₂@SAPO-11 PARA LA SINTESIS DIRECTA DE DIMETIL ETER M. Sánchez-Contador, A. Ateka, P. Rodriguez-Vega, J. Bilbao, A. T. Aguayo..... | 1113 |
| (P-IR30) SÍNTESES DE ZEOLITA ZSM-5 A PARTIR DE DIATOMITA NATURAL Y SU APLICACIÓN COMO CATALIZADOR EN LA CONVERSIÓN DE METANOL A OLEFINAS (MTO) Ronald M. Lara Prado, Edgar Cardenas, Gustavo Garcia, Jorge Velasco, Saul Cabrera, Luis Lopez..... | 1119 |

| | |
|---|------|
| (P-IR31) IRIIDIUM-SUPPORTED SBA-15 MODIFIED WITH Ga AND Al AS A HIGHLY ACTIVE CATALYST IN THE HYDRODENITROGENATION OF QUINOLINE Brenda C. Ledesma, Verónica A. Valles, María L. Martínez , Andrea R Beltramone | 1123 |
| (P-IR32) ALUMINOSSILICATOS DO TIPO TUD-1 PARA OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS Andreia F. Silva, Auguste Fernandes, Margarida M. Antunes, Patrícia Neves, Sílvia M. Rocha, Maria F. Ribeiro, Martyn Pillinger, Jorge Ribeiro, Carlos M. Silva, Anabela A. Valente..... | 1129 |
| (P-IR33) EFEITOS DA RAZÃO MOLAR ÁCIDO CÍTRICO/Ni SOBRE A ATIVIDADE DE CATALISADORES Ni/Mo SINTETIZADOS POR PÓS TRATAMENTO NA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO Flávia A. Braggio, Matheus D. de Mello, Bruno C. Magalhães, José L. Zotin, Mônica A. P. da Silva | 1134 |
| (P-IR34) INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUPORTE SOBRE A ATIVIDADE DE CARBETO DE MOLIBDÊNIO PROMOVIDO POR NÍQUEL NA REAÇÃO DE REFORMA SECA DO METANO Camila G. Silva, Fábio B. Passos, Victor Teixeira | 1140 |
| (P-IR35) ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN DE CATALIZADORES Rh/C Y Ru/C PARA LA VALORIZACIÓN DE CLOROMETANOS POR HIDRODECLORACIÓN Maria Martin-Martinez, Carlos Fernández-Ruiz, Juan J. Rodriguez, Luisa M. Gómez-Sainero | 1146 |
| (P-IR36) CATALIZADORES ZEOLÍTICOS MODIFICADOS PARA LA TRANSFORMACIÓN DE METANOL EN AROMÁTICOS (MTA) Pablo Cabildo, Carlos Márquez-Álvarez, Enrique Sastre | 1151 |
| (P-IR37) EFECTO DEL V ₂ O ₅ DURANTE LA REACCIÓN INVERSA DE DESPLAZAMIENTO DE VAPOR DE AGUA (RWGS) CON CATALIZADORES DE FeO/CuO Nancy Navarro Ordoñez, José Luis Benítez Aguilar, Patricia Rayo Mayoral, Gloria Alicia del Ángel Montes | 1157 |
| (P-IR38) ESTUDIO CINÉTICO DEL REFORMADO SECO DE METANO Daniel Zambrano Juca, Jaime Soler, Javier Herguido, Miguel Menendez | 1163 |
| (P-IR39) OPTIMIZACION DE LA RELACION O ₂ /CH ₄ EN LA OXIDACION TOTAL DEL METANO CON CATALIZADORES Pt/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ Román Ramírez-López, Ignacio Elizalde, Fabián S. Mederos-Nieto, M. Carmen León-Ambrocio, Adriana Reyes-Serrano, Joel E. López-Alejo | 1169 |
| (P-IR40) REACTIVACION DE UN CATALIZADOR NiMo GASTADO EN PROCESO INDUSTRIAL DE HIDROTRATAMIENTO DE DIESEL Rosario Luna-Ramírez, Leonardo Díaz-García, Blanca Medellín-Rivera y Gonzalo Hernández-Tapia | 1174 |
| (P-IR41) ESTUDIO TERMODINAMICO DE LA FORMACION DE CARBON Y LA PRODUCCION DE HIDROGENO PARA EL REFORMADO DE ETANOL A BAJAS TEMPERATURAS Esteban Luis Fornero, Dante Luis Chiavassa, Miguel Angel Baltanás, Adrian Lionel Bonivardi | 1179 |
| (P-IR42) ESTUDO DA HIDRODESOXIGENAÇÃO DO FENOL SOBRE CATALISADORES DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO Débora G. B. Dionizio, Priscilla M. de Souza, Victor Teixeira da Silva, Cristiane A. Henriques | 1185 |

CONCEÇÃO, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

COMUNICAÇÕES ORAIS

| | |
|---|------|
| (O-PC1) ÓXIDOS W-Ti-O CON ESTRUCTURA H-WO ₃ : SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES CATALÍTICAS EN LA DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES Daniel Delgado, Segundo Zamora, María Dolores Soriano, Benjamín Solsona, Jose Manuel López Nieto | 1192 |
|---|------|

| | |
|--|------|
| (O-PC2) DESHIDRATACIÓN DE 2-PROPANOL CON CATALIZADORES DE Pd SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Al_2O_3-Ga_2O_3 | |
| A. Cruz-Taboada, M. E. Poisot, J. A. Díaz, G. Alonso-Nuñez, A. M. Venezia, S. Fuentes, J. N. Díaz de León | 1198 |
| (O-PC3) OXIDACIÓN PARCIAL DE ALCOHOLES SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN BRONCES DE VANADIO | |
| Lidia Ruiz-Rodríguez, William G. Cortés-Ortiz, Teresa Blasco, Jose M. López Nieto | 1204 |
| (O-PC4) EFECTO DE LA MOLIENDA A ALTA ENERGÍA SOBRE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL ÓXIDO DE TITANIO PARA SU USO COMO SOPORTE CATALÍTICO | |
| Matías Gastón Rinaudo, Sebastián Larrégola, Luis Eduardo Cadús, María Roxana Morales | 1209 |
| (O-PC5) MATERIAL CATALITICO CON ESTRUCTURA MESOPOROSA CONTENIENDO GALIO, ADSORCIÓN Y POLIMERIZACIÓN DE ANILINA | |
| María Laura Martínez, Lorena Paola Rivoira, Andrea Raquel Beltramone, Oscar Anunziata | 1215 |
| (O-PC6) INCORPORAÇÃO DE ALUMINIO NA ZEÓLITA STF OBTIDA COM O DIRECCIONADOR DE ESTRUTURA 123TE4MI | |
| Edgleuma C. Gonçalves, Paloma Vinaches, Alex Rojas, Enrique Rodriguez-Castellón, Sibele B.C. Pergher | 1221 |
| (O-PC7) NANOCATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADOS SOBRE UN SISTEMA PROTEÍNA DE CAPA-S/PARTÍCULAS POLIMÉRICAS: OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO EN LA REACCIÓN DE REDUCCCIÓN DE P-NITROFENOL | |
| Sofía Huggias, Patricia A. Bolla, María A.Serradell, Pablo J. Peruzzo, Mónica L. Casella | 1226 |
| (O-PC8) CATALIZADORES ZEOLÍTICOS NANOCRISTALINOS: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES CATALÍTICAS | |
| E.M. Gallego, C. Paris, M.R. Díaz-Rey, M.E. Martínez-Armero, J. Martínez-Triguero, C. Martínez, M. Moliner, A. Corma | 1232 |
| (O-PC9) DESHIDRATACIÓN DE GLICERINA SOBRE H-ZSM-5 MODIFICADA POR TRATAMIENTO ALCALINO CON Na_2CO_3 | |
| Camila Lago, Bruno Oscar Dalla Costa, Hernán Decolatti, Carlos A. Querini | 1236 |
| (O-PC10) NUEVA ZEOLITA FERRIERITA NANO-CRISTALINA: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN | |
| Vicente J. Margarit, M. Rocío Díaz-Rey, M. Teresa Navarro, Cristina Martínez, Avelino Corma | 1242 |
| (O-PC11) NUEVA CELDA DE REACCIÓN PARA CARACTERIZACIÓN XAS OPERANDO A ALTA TEMPERATURA: APLICACIÓN EN EL REFORMADO EN SECO DE METANO CON CATALIZADORES Ni/ZrO_2 | |
| Antonio Aguilar-Tapia, Samy Ould-Chikh, Eric Lahera, Alain Prat, William Delnet, Olivier Proux, Isabelle Kieffer, Jean-Marie Basset, Kazuhiro Takanabe, Jean-Louis Hazemann | 1248 |
| (O-PC12) VENTAJAS DEL USO DE CATALIZADORES YOLK@SHELL EN EL REFORMADO SECO DE METANO: $ZnO/Ni@M-SiO_2$ COMO SISTEMA MODELO | |
| Cameron Alexander Hurd Price, Laura Pastor-Perez, Tomás R. Reina, Jian Liu | 1252 |
| (O-PC13) ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE METANACIÓN DEL CO_2 EMPLEANDO CATALIZADORES SOPORTADOS DE Co Y Ni | |
| Vigni V. González-Rangulan, Ainara Moral, Inés Reyero, Fernando Bimbela, Luis M. Gandía | 1257 |
| (O-PC14) XAS STUDY: ENTENDIENDO LOS CATALIZADORES Pt-Cu PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO (PROX) | |
| R. Castillo, S. Ivanova, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, M. Daturi, J.A. Odriozola | 1262 |
| (O-PC15) NANOCATALIZADORES DE Pt CON ESTRUCTURA CORE@MULTI-SHELL PARA LA HIDROGENACIÓN DE CINAMALDEHÍDO | |
| Robinson Dinamarca, Cristian H. Campos, Gina Pecchi, Rodrigo Espinoza | 1267 |
| (O-PC16) NANOPARTÍCULAS DE PtNi SUPORTADAS EM CARVÃO ATIVADO SINTETIZADAS PELO MÉTODO DO POLIOL COM AQUECIMENTO POR MICROONDAS E SUA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL EM CONDIÇÕES BRANDAS | |
| Thalita Soares Galhardo, Maraisa Gonçalves, Wagner Alves Carvalho | 1273 |

| | |
|---|------|
| (O-PC17) MICRO-REACTOR BASADO EN PELÍCULAS DE CeO₂/CuO_x NANOESTRUCTURADO PARA LA OXIDACIÓN DE CO | |
| Ana Paula Cabello, Rocío Papurello, Claudia Neyertz, María Alicia Ulla, Juan Manuel Zamaro | 1279 |
| (O-PC18) BASES REACTIVAS DE SOPORTES CATALÍTICOS | |
| Susana Pérez-Ferreras, María V. Toledo, Miguel A. Bañares | 1285 |
| (O-PC19) HIDROISOMERIZAÇÃO DE <i>n</i>-DECANO COM CATALISADORES À BASE DE SAPO-11 MODIFICADOS POR MOAGEM MECÂNICA | |
| Luisa Ferreira, Filipa Ribeiro, Auguste Fernandes, Angela Martins | 1289 |
| (O-PC20) EFEITO DO TAMANHO E COMPOSIÇÃO EM NANOPARTÍCULAS DE Ni-Pd NA REAÇÃO REVERSA DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA | |
| Adriano H. Braga, Natália S. J. Costa, Karine Phillipot, Renato V. Gonçalves, Liane M. Rossi | 1295 |
| (O-PC21) SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EMPLEANDO ACEITES ESENCIALES Y SU INMOBILIZACIÓN SOBRE MATERIALES MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS. CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA | |
| Javier Agúndez, Luisa Adán, Ana Mato, Cristina Ares, Álvaro Mayoral, Joaquín Pérez-Pariente | 1300 |
| (O-PC22) SÍNTESIS DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE Ag₂Se/TiO₂/ ZnO | |
| Katherina Changanaqui Barrientos, Roberto Candal Vasquez, Hugo Alarcón Cavero | 1305 |
| (O-PC23) NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ MODIFICADAS CON UREA SOPORTADAS SOBRE QUITOSANO Y SU ACTIVIDAD EN EL FOTOBLANQUEAMIENTO DE MANCHAS DE VERDE DE MALAQUITA | |
| Juliana Perez-Obando, Adriana Pinotti, Diego A. Marin, Luis R. Pizzio, Julián A. Rengifo-Herrera, Paula Osorio-Vargas | 1310 |
| (O-PC24) ESTUDO DO EFEITO DA SONIFICAÇÃO POR ULTRASSOM NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE PARA A CONVERSÃO DO ISOPROPANOL | |
| William Menezes da Silva, Ana Karoline Gomes de Almeida, Yordy Enrique Licea Fonseca, Clarissa Perdomo Rodrigues | 1316 |
| (O-PC25) SÍNTESIS DE ZEOLITAS Y ALPOS MODIFICADOS CON ZINC Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE METANOL A AROMÁTICOS LIGEROS (MTA) | |
| Misael García Ruiz, Dora A. Solís Casados, Julia Aguilar Pliego, Carlos Márquez Álvarez, Manuel Sánchez Sánchez, Enrique Sastre | 1322 |
| (O-PC26) MECANISMOS EN LA COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE CARBONILLA CON CATALIZADORES DE CERIA CON ESTRUCTURA MACROPOROSA TRIDIMENSIONALMENTE ORDENADA (3DOM) | |
| Virginia Alcalde-Santiago, Arantxa Davó-Quiñonero, Dolores Lozano-Castelló, Agustín Bueno-López | 1328 |
| (O-PC27) EFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS EMPLEADO EN LA OBTENCIÓN DE PEROVSKITAS DE LaCoO₃ SUSTITUÍDAS CON Ce | |
| Acosta P. Héctor, López Carlos A., Cadus Luis E., Agüero N. Fabiola | 1334 |
| (O-PC28) SÍNTESE DE CARBETO DE SILÍCIO DE ELEVADA ÁREA ESPECÍFICA E SUA APLICAÇÃO COMO SUPORTE EM CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH | |
| Gisele Westphalen, Maria A.S. Baldanza, Antônio J. de Almeida, Mônica A.P. da Silva, Victor T. da Silva | 1340 |
| (O-PC29) HIDROGENÓLISE DO GLICEROL EM ETILENOGLICOL E 1,2 PROPANODIOL COM CATALISADORES Ru/C: EFEITO DO PRECURSOR E DE CARVÕES DE BIOMASSA | |
| Felipe J. L. Silveira, Izabela D. B. Grecy, João Carlos S. Soares, Alexandre B. Gaspar | 1346 |
| (O-PC30) ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO- SULFONADO COMO CATALIZADOR EN LA ETÉRIFICACIÓN DEL GLICEROL CON <i>tert</i>-BUTANOL | |
| Cristian Miranda, Julian Urresta, Alfonso Ramírez, Alexander Sasche, Ludovic Pinard, Yannick Pouilloux | 1352 |
| (O-PC31) EVIDENCIA DE DIFUSIÓN SUPERFICIAL EN MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS PARA LA HIDROCONVERSIÓN DE <i>n</i>-HEXADECANO | |
| Douglas Romero, Marcello Rigutto, Emiel Hensen | 1357 |

(O-PC32) COMPUESTOS DE HIERRO CON LIGANDO CARBENO FUNCIONALIZADOS: CATALIZADORES PARA LA REDUCCIÓN DE CETONAS POR TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO
 Rita Lopes, Sónia Barroso, Maria J. Romão, Paula Robalo, Mariette M. Pereira, Beatriz Royo 1362

CONCEÇÃO, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES **COMUNICAÇÕES ORAIS CURTAS**

(OC-PC1) SÍNTESE FOTOCATALÍTICA DE ANISALDEÍDO UTILIZANDO CATALISADORES ESTRUTURADOS DE $g\text{-C}_3\text{N}_4$
 Raquel A. Fernandes, Maria J. Sampaio, Joaquim L. Faria, Cláudia G. Silva 1368

(OC-PC2) INFLUÊNCIA DO TEOR DE COBALTO NA PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO USANDO CATALISADORES Co/NTC
 Laura M. Esteves, Yutao Xing, Hugo A. Oliveira, Fabio B. Passos 1371

(OC-PC3) INFLUENCIA DE LA DISPERSIÓN DEL PRECURSOR DE Mo EN LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES Mo₂C/CNF ALTAMENTE ACTIVOS EN LA HDO DE GUAYACOL
 Elba Ochoa, Daniel Torres, Elvira Aylón, José Luis Pinilla, Isabel Suelves 1377

(OC-PC4) MONOLITOS METÁLICOS COMO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO MEDIANTE LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO
 Paula Brussino, Juan P. Bortolozzi, Oihane Sanz, Mario Montes, María A. Ulla, Ezequiel D. Banús 1383

(OC-PC5) PRODUÇÃO DE INSUMOS QUÍMICOS A PARTIR DA CONVERSÃO DA GLICOSE SOBRE WO₃-TiO₂
 Marcos Antônio Costa Júnior, Mayara Pereira Figueiredo, Victoria Costa, Rusiene Monteiro de Almeida*, Simoni Margareti Plentz Meneghetti 1389

(OC-PC6) EFECTO EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LA REHIDRATACIÓN DE HDL FLUORADOS CON Ga COMO CATION TRIVALENTE
 Enrique Lima, Mariana Díaz 1394

(OC-PC7) EFEITO DO TRATAMENTO ÁCIDO DO SUPORTE DO CATALISADOR Co-Ru/SiO₂ APLICADO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH
 André T. S. Ribeiro, Rayana L. Silva, Victor V. L. Bezerra, Laísse C. A. Maranhão, Antônio O. S. Silva, Giovanna Machado, Luciano C. Almeida 1397

(OC-PC8) CARACTERIZAÇÃO FINA DE CATALISADORES Pt/ALUMINA-CI UTILIZADOS EM REFORMING CATALITICO
 Ana T. F. Batista, Anne-Lise Taleb, Ovidiu Ersen, Dorothea Wisser, David Gajan, Anne Lesage, Fabrice Diehl, Céline Chizallet, Anne-Sophie Gay, Mickael Rivallan, Pascal Raybaud 1403

(OC-PC9) ADSORCIÓN ELECTROSTÁTICA DE PLATINO SOBRE ÓXIDOS COMPUESTOS PARA LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO
 Carlos Navas-Cárdenas, Eduardo Wolf, Noelia Benito, Francisco Gracia 1407

(OC-PC10) SÍLICA MESOPOROSA FUNCIONALIZADA COMO SUPORTE PARA ENTREGA-SEQUESTRO DE COBRE NA REAÇÃO DE ACOPLAMENTO A³
 Júlio C. S. Terra, Audrey H. Moores, Flávia C. C. Moura 1413

(OC-PC11) STUDIO DE LA PREPARACION DE CARBUROS DE MOLIBDENO Y SU USO EN LA REACCION INVERSA DE DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA
 Xianyun Liu, Arturo Pajares, DJ Donn Calinao Matienzo, Pilar Ramirez de la Piscina, Narcis Homs 1416

(OC-PC12) EFECTO DE LAS FASES ACTIVAS Mo O W, Y PROMOTORES Co-Ni, SOPORTADOS EN VERMICULITA DELAMINADA EN LA HIDROCONVERSIÓN DE DECANO
 Jahaziel Amaya Bayona, Sonia Moreno, Rafael Molina 1422

CONCEÇÃO, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

COMUNICAÇÕES EM POSTER

- (P-PC1)** CATALIZADORES Ni/CeO₂-Al₂O₃ ALTAMENTE EFICIENTES PARA LA VALORIZACION DE CO₂ VIA “REVERSE WATER-GAS SHIFT”: EFECTO DE LOS METALES DE TRANSICIÓN SELECCIONADOS COMO PROMOTORES
L.Yanga, L. Pastor-Pérez, S. Gua, A. Sepúlveda-Escribano, T. R. Reina 1429
- (P-PC2)** ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA ZEOLITA ZSM-5 POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
Joaquín Martínez-Ortigosa, Jorge Simancas, Alejandro Vidal-Moya, Fernando Rey, Teresa Blasco, Bruno Alonso . 1434
- (P-PC3)** TRANSFORMAÇÃO 2D-3D-3D, PARTINDO DO MATERIAL LAMELAR Na-RUB-18, PARA OBTENÇÃO DE FERRIERITA E OMEGA E SUA AVALIAÇÃO CATALÍTICA
Heloise O. Pastore, Victor Abrao, Ramon K. S. Almeida 1440
- (P-PC4)** EFEITO DAS ÁGUAS MÃE NA SÍNTESE DO PRECURSOR ZEOLÍTICO (P)MCM-22
Paloma Vinaches, Mariele Iara Soares de Mello, Florian Meneau, Edson Morgado Jr, Sibebe B.C.Pergher 1444
- (P-PC5)** PROPIEDADES DA ZEÓLITA Y CONTENDO MESOPOROS FORMADOS POR AÇÃO DO SURFACTANTE CTA⁺
Juliana F. da Silva, Edilene D. Ferracine, Iago M. Zapelini, Dilson Cardoso 1449
- (P-PC6)** EFECTO DE LA CANTIDAD DE Co EN CATALIZADORES DE CoMo/Al₂O₃-TiO₂ EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE FENOL
J. A. Tavizón Pozos, J. A. de los Reyes Heredia 1455
- (P-PC7)** DESIDROGENAÇÃO DO ETANOL SOBRE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS EM ÓXIDOS DE Al-Mg POROSOS
Davi D. Petrolini, Wellington H. Cassinelli, Cristiane A. Pereira, E.A. Urquieta-González, Leandro Martins 1461
- (P-PC8)** INFLUÊNCIA DO COMPRIMENTO DA CAUDA DO SURFACTANTE C_nTA⁺ (n = 10 A 16) NAS PROPIEDADES DE SÍLICAS HÍBRIDAS
Laura Lorena da Silva, Iago William Zapelini, Dilson Cardoso 1467
- (P-PC9)** MODIFICACIÓN DE ZEOLITAS ZSM5 POR TRATAMIENTO ALCALINO. EFECTO DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS Y TEXTURALES EN LA REACCIÓN DE ACETILACIÓN DE GLICEROL
Bruno Dalla Costa, Hernán Decolatti, Lucas Tonutti, Carlos Querini 1473
- (P-PC10)** EFECTOS DE CONFINAMIENTO EN ZEOLITAS ÁCIDAS EN LA ETERIFICACIÓN DE GLICEROL CON ALCOHOL *tert*-BUTÍLICO
Cristian Miranda, Julian Urresta, Pierrick Gaudin, Jean Daou, Alfonso Ramírez, Alexander Sachse, Yannick Pouilloux, Ludovic Pinard 1479
- (P-PC11)** PROCESOS ESCALABLES: PRODUCCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO EN UN REACTOR EN LECHO FLUIDIZADO FBCCVD USANDO CATALIZADORES TIPO PEROVSKITA SINTETIZADOS EN LLAMA FSS
Andres Muñoz, Jhony Ramirez, Luisa Carvajal, Jaime Gallego 1484
- (P-PC12)** NANOPARTÍCULAS DE Rh ESTABLES Y DISPERSAS SOPORTADAS EN CaO-SiO₂ PARA EL REFORMADO SECO DE METANO EN REACTOR DE MEMBRANA
M. Camino Manjarrés, S.R.G. Carrazán, B. Faroldi, J. Múnera, L.M. Cornaglia, I. Rodríguez Ramos 1490
- (P-PC13)** CARACTERIZACION DE LA PELICULA DE CATALIZADOR DEPOSITADA POR WASHCOATING SOBRE MICROCANALES METALICOS
Pablo S. Belzunce, Luis E. Cadús, Flavia G. Durán 1494
- (P-PC14)** INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN EN LA INTERACCIÓN Ni-Mg-Al: EFECTO EN LA REACCIÓN DE REFORMADO DE METANO CON VAPOR DE AGUA
Lola Azancot, Luis F. Bobadilla, José M. Córdoba, Miguel A. Centeno, José A. Odriozola 1500

| | |
|---|------|
| (P-PC15) MODIFICACION EN MEDIO CONCENTRADO CON Al Y Al-Zr HACIA LA OBTENCIÓN DE SÓLIDOS ÁCIDOS | |
| Anderson Castro Carreño, Jahaziel Amaya, Andrés Moreno, Rafael Molina, Sonia Moreno | 1506 |
| (P-PC16) HIDROGENAÇÃO DO FURFURAL À ÁLCOOL FURFURÍLICO UTILIZANDO CATALISADOR DOPADO DE RUTÊNIO: EFEITO DO SUPORTE E SURFACTANTE | |
| Leandro D. Almeida, Ana Luiza A. Rocha, Patricia A. Robles-Azocar | 1512 |
| (P-PC17) EFECTO DEL DOBLE PROCESO DE DESPOLIMERIZACION-RECRISTALIZACION EN LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LA FAUJASITA | |
| H. Armendáriz Herrera, M.L Guzmán Castillo, Jaime S. Valente, A. Rodríguez Hernández, R. Islas Estévez | 1518 |
| (P-PC18) H₃PW₁₂O₄₀ INMOVILIZADO EN SÍLICE MESOPOROSA ORDENADA SINTETIZADA A PARTIR DE P123 Y AGAR COMO FORMADORES DE POROS, PARA LA SÍNTESIS DE 1,5-BENZODIAZEPINAS | |
| María Dolores Morales, Gustavo P. Romanelli, Luis R. Pizzio | 1524 |
| (P-PC19) CARVÃO ATIVADO DA BIOMASSA DE MARACUJÁ COMO SUPORTE PARA H₃PW₁₂O₄₀ | |
| Rômulo Pereira de Almeida, José Geraldo Andrade Pacheco, Ivoneide de Carvalho Lopes Barros | 1529 |
| (P-PC20) CATALIZADORES BASADOS EN XEROGELES DE CARBONO CON ALTA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REDUCCIÓN DE NO_x A BAJAS TEMPERATURAS | |
| Esther Bailón-García, Ewelina Drwal, Filipa Ribeiro, Carlos Henriques, Teresa Grzybek | 1535 |
| (P-PC21) MODIFICACIONES REDOX DE LA INTERFAZ ENTRE VANADIA Y CERIA | |
| A. Iglesias-Juez, M.V. Martínez-Huerta, E. Rojas-García, J.-M. Jehng, M.A. Bañares | 1541 |
| (P-PC22) CATALIZADORES Ni/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-Δ} PARA EL REFORMADO DE METANO CON VAPOR DE AGUA | |
| Fernando Mariño, Graciela Baronetti, Luis Alemany, Ignacio Iglesias | 1547 |
| (P-PC23) SELECTIVE CATALYTIC PRODUCTION OF VANILLIN FROM ISOEUGENOL USING A SEWAGE SLUDGE DERIVED BIOCHAR AS GREEN CATALYST | |
| Enrique Rodriguez-Castellón, Ana Franco, Paula F.P.do Nascimento, João F.do Souza, Luciane S. de Carvalho, Marcelo M. Pedroza, Rafael Luque | 1553 |
| (P-PC24) SÍNTESIS “VERDE” DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE PARA LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES | |
| Esteban G. Gioria, Antonella Giorello, Fernanda A. Marchesini, Laura B. Gutierrez | 1558 |
| (P-PC25) CATALIZADORES DE Fe/Cu/Zn PARA LA PRODUCCION DE METANO POR HIDROGENACION DE CO | |
| Macarena Pizarro, Paulina Melo, Ximena García | 1564 |
| (P-PC26) CATALIZADORES DE PRASEODIMIA CON ESTRUCTURA TRIDIMENSIONAL MACROPOROSA ORDENADA ALTAMENTE EFECTIVOS PARA LA COMBUSTIÓN DE CARBONILLA PROCEDENTES DE MOTORES DIESEL | |
| V. Alcalde-Santiago, E. Bailón-García, A. Davó-Quionero, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López | 1570 |
| (P-PC27) TITANIAS HÍBRIDAS ACTIVAS EN EL VISIBLE PARA SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS Y CELDAS SOLARES | |
| Erika O. Jardim, Elena Lalinde, Rubén Costa, Jesús R. Berenguer, J. García-Martínez, Elena Serrano | 1576 |
| (P-PC28) SÍNTESIS DE LA PEROVSKITA K₂TiO₃ DOPADA CON LANTANO Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN LA DEGRADACIÓN DE VERDE DE MALAQUITA | |
| Andrés Felipe Morales Vásquez, Jhonatan Corrales Jaramillo, Hoover Valencia-Sanchez | 1582 |
| (P-PC29) PREPARAÇÃO DE MICROESFERAS DE SnO₂ HIERÁRQUICAS COM TAMANHO CONTROLADO POR RESINAS DE TROCA IÔNICA | |
| Carlos Auibe Martins, Julio Lemos de Macedo, Lennine Rodrigues de Melo | 1586 |

- (P-PC30) SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE COBRE/ZINC/ALUMINIO A PARTIR DE COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA**
Andres Arturo Fragoso Montes de Oca*, José Antonio Toledo Antonio*, Carlos Ángeles Chávez, Jaime S. Valente 1592
- (P-PC31) SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES CoMo SOPORTADOS EN SISTEMAS ZEOLITA/SILICA MESOPOROSA PARA LA HIDRODESULFURACION DE DIBENZOTIOFENO**
R. I. Yocupicio-Gaxiola, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, T. A. Zepeda, J. N. Diaz de Leon, S. Fuentes 1598
- (P-PC32) PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBALTO ENCAPSULADAS EM SÍLICA PARA APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**
Juliana Lemos Smarzaró, Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, Antônio José de Almeida, Alexander Caytuero, Fabio Barboza Passos, Victor Teixeira da Silva 1604
- (P-PC33) INCORPORAÇÃO DE Zr(IV) EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES NiAl COM ALTO TEOR DE ALUMÍNIO**
Santiago Arias, Lenivaldo Valério de Sousa Junior, Antonio Osimar Sousa da Silva, José Geraldo A. Pacheco..... 1610
- (P-PC34) COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES DE HIERRO PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH A PARTIR DE BIOSINGÁS**
Nicolás Estefan, Mauricio Musso, Santiago Veiga, Dominique Momburú, Juan Bussi..... 1616
- (P-PC35) EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR EDTA/Ni EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Ni SOPORTADOS SOBRE MgAl₂O₄-CeO₂**
Alejandra C. Villagran Olivares, Manuel F. Gomez, Mariana N. Barroso, María C. Abello 1622
- (P-PC36) CATALIZADORES DE Pd Y PdAu SOPORTADOS EN ZnO: EFECTO DE LA MORFOLOGÍA DEL SOPORTE**
Eva Castillejos-López, Ana Iglesias-Juezc, Giovanni Agostinib, Belén Bachiller-Baeza 1628
- (P-PC37) AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM LÍQUIDO IONICO**
Katiúscia Nobre Borba, Letícia G. da Trindade, Aline B. Trench, Letícia Zanchet, Josiane Carneiro Souza, Maria H. Carvalho, Adilson J. A. de Oliveira, Ernesto C. Pereira, Tatiana M. Mazzo, Elson Longo 1634
- (P-PC38) EFECTO DEL CARBONO EN CATALIZADORES DE CoMoS/C**
Hernández Lima Roberto I., Alonso Núñez G., J. Noé Díaz de León, Sergio Fuentes Moyado 1638
- (P-PC39) REFORMA DO ETANOL COM CATALISADOR NiCu/Na₂O/Nb₂O₅ ADERIDO EM ESTRUTURA METÁLICA**
Luis Guilherme Zacharias Sindorski, Isabela Dancini-Pontes, Sérgio Henrique Bernardo de Faria, Marcos de Souza 1644
- (P-PC40) SBA-15 MODIFICADA CON FÓSFORO COMO SOPORTE CATALÍTICO PARA REACCIONES DE INTERÉS ENERGÉTICO**
J. C. Navarro, L. M. Martínez T, M. A. Centeno, J. A. Odriozola 1650
- (P-PC41) AVALIAÇÃO DO USO DE PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO MCM-41 IMPREGNADAS COM AMINAS PARA REMOÇÃO DE CO₂**
Juliana Soares de Sousaa, Meiry Gláucia Freire Rodriguesb, Genaro Zenaide Clericuzi..... 1656
- (P-PC42) EFECTO DEL AGUA DE REHIDRATACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS Mg(Al)O SINTETIZADOS POR COMBUSTIÓN Y SU INFLUENCIA CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE CIANOETILACIÓN DE ALCOHOLES**
Alejandra Santana-Cruz, Adrián Moran-Velázquez, Jorge Flores-Moreno, María de Jesús Martínez-Ortiz, Ariel Guzman-Vargas, Enrique Aduna-Espinosa 1662
- (P-PC43) PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA REFORMA A VAPOR DO ETANOL COM CATALISADORES Co/SiO₂: EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE LANTÂNIO**
M.G. B. Baldoino, J.M. Assaf 1667

- (P-PC44) GOLD SUPPORTED CATALYSTS IN SOLVENT FREE PEROXIDATIVE OXIDATION OF 1-PHENYLETHANOL UNDER MILD CONDITIONS**
Ekaterina Pakrieva, Ana P.C. Ribeiro, Ekaterina Kolobova, Luísa M.D.R.S. Martins, Sónia A.C. Carabineiro, Armando J.L. Pombeiro, Nina Bogdanchikova, A. Pestryakov..... 1671
- (P-PC45) NANOTUBOS DE TiO₂ CON DEPÓSITOS DE ÓXIDO DE TÁNTALO PARA LA PRODUCCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO CON UTILIZACIÓN DE GLICEROL COMO AGENTE DE SACRIFICIO**
Alexander Bervian, Eliane Coser, Cesar Aguzzoli, Juan Bussi, Andrea De León, Melisa O. Rohrer, Célia d.F. Malfatti. . 1675
- (P-PC46) MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS NO SILICOALUMINOFOSFATO SAPO-11 ATRAVÉS DE DIFERENTES METODOLOGIAS PARA OBTENÇÃO DE MESOPOROS**
Soraya Lira Alencar, Rosângela Pedrosa Carvalho, Maritza Montoya Urbina, Laryssa Plentz Gomes Vasconcelos, Antonio Osimar Sousa da Silva, Luciene Santos de Carvalho 1681
- (P-PC47) AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DE SÍNTESES NA ZEÓLITA ZSM-12 (MTW) UTILIZANDO CÁTIOS INORGÂNICOS DE COMPENSAÇÃO DA ESTRUTURA**
Soraya Lira Alencar, Antonio Osimar Sousa da Silva, Bruno José Barros da Silva, Julyane Rocha Santos, Lenivaldo Valério de Sousa Júnior, Maritza Montoya Urbina, Nehemias Rodrigues de Alencar Júnior 1687
- (P-PC48) CRISTALIZAÇÃO E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA ZSM-23 SINTETIZADA COM DIFERENTES COMPOSTOS ORGÂNICOS**
Nehemias Rodrigues de Alencar Júnior, Bruno José Barros da Silva, Lenivaldo Valério de Sousa Júnior, Lais Renise Ávila Sarmiento, Soraya Lira Alencar, Paulo Henrique Leite Quintela, Antonio Osimar Sousa da Silva 1693
- (P-PC49) CONVERSÃO DE ETANOL A PRODUTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO SOBRE ÓXIDOS DE NÍOBIO E ZIRCÔNIO MODIFICADOS**
Vitória Gonçalves Ferreira Pereira, Clarissa Perdomo Rodrigues, Fabio Souza Toniolo 1699
- (P-PC50) EFEITO DO TEOR E DO TIPO DE DOPANTE (Mg E Mn) NAS PROPRIEDADES DOS CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE FERRO DESTINADOS A WGRS**
Larissa S. Lima, Mariana S. Rodrigues, Rodrigo S. Ribeiro, Maurício d.A. Pereira, Maria L. Andrade 1705
- (P-PC51) EFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS DE OXALATO DE HIERRO(II) COMO PRECURSOR DE CATALIZADORES PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH**
Esteban Sepúlveda, Jhon Pérez, Andrés Moreno 1710
- (P-PC52) CATALISADOR MAGNÉTICO Fe₃O₄/g-C₃N₄ PARA A SÍNTESE FOTOCATALÍTICA DE BENZALDEÍDO**
Maria J. Lima, Adrián M.T. Silva, Cláudia G. Silva, Joaquim L. Faria 1716
- (P-PC53) INMOVILIZACIÓN DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN TIPO Pd-SALOPHEN EN POLÍMEROS POROSOS.**
Claudio Mella, Gina Pecci, Cristian H. Campos, Cyril Godard, Carmen Claver 1719
- (P-PC54) OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO POROSO ATRAVÉS DO USO DE SURFACTANTE**
Luiz G. Possato, Leandro Martins, Sandra H. Pulcinelli, Celso V. Santilli 1725
- (P-PC55) SÍNTESES Y CARACTERIZACIÓN DE H-ZSM5/SBA-15 MODIFICADOS CON MOLÉCULAS EXPANSORAS**
Andrés Arturo Fragoso Montes de Oca, Sergio Odín Flores Valle, Salvador Alfaro, Berenice Del Río Carranza, Hervej Gamaliel Chavarría Escamilla, Israel Pala Rosas, José Antonio Toledo Antonio..... 1731
- (P-PC56) EFECTO DE LOS CATIONES DE HIERRO EN EL SISTEMA AGMORDENITA**
P. Sánchez-López, Y. Kotolevich, F. Chávez-Rivas, S. Miridonov, S. Fuentes, V. Petranovskii 1737
- (P-PC57) SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO USANDO EXTRACTOS DE PLANTAS MEXICANAS**
Julia Aguilar-Pliego, Ramón Zárraga Nuñez, Javier Agundez, A. Mayoral, Joaquín Pérez- Pariente 1743

- (P-PC58) SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEOLITA ZSM-22: AVALIAÇÃO DA ACIDEZ E SELETIVIDADE NO CRAQUEAMENTO DE *n*-HEXANO**
Nehemias R.d. Alencar Júnior, Lenivaldo V.d. Sousa Júnior, Bruno J.B.d. Silva, Soraya L. Alencar, Paulo H.L. Quintela, Camila M. Teixeira, Celmy M.B.d.M. Barbosa, Jose G.A. Pacheco 1747
- (P-PC59) NÍOBIO SULFATADO E APLICAÇÃO EM REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO**
Natalia Rodrigues Marques Sturt, Sara Silveira Vieira, Flávia Cristina Camilo Moura 1753
- (P-PC60) DESARROLLO DE CATALIZADORES DE Rh Y DE Co PARA EL REFORMADO SECO Y COMBINADO DE BIOGÁS**
Andrea Navarro-Puyuelo, Inés Reyeró, Ainara Moral, Fernando Bimbela, Luis M. Gandía 1759
- (P-PC61) CATALIZADORES DE Ag E In DERIVADOS DEL Zr-MOF UIO-66 PARA LA OXIDACIÓN DE MONOXIDO DE CARBONO**
Luis A. Lozano, Maria A. Ulla, Juan M. Zamaro 1764
- (P-PC62) CATALIZADORES ESTRUCTURADOS PtCu EMPLEADOS EN PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO**
Leticia Gómez, Brenda Sollier, Eduardo Miró, Alicia Boix 1770
- (P-PC63) SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ACIDEZ DE SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS**
Mayara R. Alves, Mateus F. Paiva, Elon F. Freitas, Luis C.Cides da Silva, Marcia C.A. Fantini, José A. Dias 1775
- (P-PC64) MEMBRANAS CATALÍTICAS POLIMÉRICAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL - EFEITO DA ADIÇÃO DE K-CARRAGENANO EM MEMBRANAS DE PVA**
Rúbia Risso, Márcia Ventura, Claudia Duarte, Isabel Fonseca, Joaquim Vital 1781
- (P-PC65) EVALUACION DE LA SENSIBILIZACION CON COLORANTE DE TIO₂ MEDIANTE LOS METODOS IN SITU Y EX SITU**
J. Diaz-Angulo, A. Arce-Sarria, M. Mueses, F. Machuca-Martinez, Vitor J.P. Vilar 1787
- (P-PC66) PREPARAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES MCM-41: INFLUÊNCIA DA CALCINAÇÃO NA REMOÇÃO CORANTE REATIVO AZUL BF-5G**
Luana do N.R. de Paula, Gustavo M. de Paula, Genaro Z. Clericuzi, Meiry G.F. Rodrigues 1791
- (P-PC67) EFEITO DO TEOR DE NÍQUEL NAS PROPRIEDADES DOS CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE CÉRIO, DESTINADOS A DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO ETANO**
Larissa Soares Lima, Maria Luiza Andrade, Maria do Carmo Rangel 1797
- (P-PC68) UV-VIS *in situ* EN LA EPOXIDACIÓN CATALÍTICA DE PROPILENO CON CATALIZADORES DE ORO**
Jose P. Ruelas-Leyva, A. Talavera-Lopez, O.U.V. Martínez, José R.R. Cedillo, Gustavo A. Fuentes, Sergio A. Gómez..1803
- (P-PC69) SÍLICA PARA CONVERSÃO CATALÍTICA DE GLICERINA RESIDUAL DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UM MÉTODO SUSTENTÁVEL PARA OBTER ÁCIDO FÓRMICO**
P. Chagas, M.A. Thibau A., C.C. Oliveira, G.S. Caldeira, P.P. Souza, L.C.A. Oliveira 1808
- (P-PC70) CONVERSIÓN DE GLICEROL SOBRE ÓXIDOS DE HIERRO Y NÍQUEL SOPORTADOS**
Nancy Martin, Lourdes Rodríguez, Margarita Viniegra, Gilberto Córdoba 1814
- (P-PC71) ANÁLISIS MEDIANTE HRTEM DE NANOPARTÍCULAS DE Ni SOPORTADAS EN CAO-SiO₂ EN EL REFORMADO EN SECO DE METANO**
M. Camino Manjarrés, S.R.G. Carrazán, B. Faroldi, J. Múnera, L.M. Cornaglia, E. Gallegos, I. Rodríguez Ramos .. 1819
- (P-PC72) SÍNTESES Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO: EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE MANGANESO**
Magally Cruz, J. A. Toledo Antonio, Gustavo Marroquín 1824
- (P-PC73) ESTUDO DO EFEITO DA DOPAGEM DO ÓXIDO DE CÉRIO COM DIFERENTES TEORES DE PRASEODÍMIO NO DESEMPENHO DE CATALISADORES DE Pt DEPOSITADOS SOBRE ALUMINA NA REFORMA SECA DO BIOGÁS**
Israel R. Azevedo, Andressa A.A. da Silva, Fábio B. Noronha, Lisiane V. Mattos 1829

- (P-PC74) EFECTO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES Y ESTRUCTURALES EN γ -Al₂O₃ Y ZrO₂ SOL-GEL SOBRE La₂O₃**
Daniela Salinas, Néstor Escalona, Gina Pecchi 1835
- (P-PC75) SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA Al/Mg, Cr/Zn, Cr/Cu Y Cr/ZnCu**
Eri Joel Paz García, Silvia Patricia Paredes Carrera, Sergio Odín Flores Valle, Jorge Mendoza Pérez, Isis Scherazada Rodríguez Clavel 1841
- (P-PC76) DISEÑO DE CATALIZADORES MULTIFUNCIONALES PARA LA HIDRÓLISIS DE BORAZANO**
N. Linares, R. Gil-San Millán, A. Grau-Atienza, D. T. Johnson, E. Serrano, J. García-Martínez..... 1847
- (P-PC77) AVANCES EN LA SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE HIDROXIDOS LAMINARES Mg-Al PARA REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN**
Germán P. Benedicto, Bruno O. Dalla Costa, Roberto M. Sotelo, Elena I. Basaldella 1852
- (P-PC78) ENCAPSULADO DE Pt Y Au EN LA ZEOLITA NaA Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DEL GAS DE AGUA**
Yohana Martínez Galeano, Florencia Negri, M. Sergio Moreno, John Múnera, Laura Cornaglia, Ana Tarditi..... 1858

PROCESSOS SUSTENTÁVEIS E ENERGIAS LIMPAS

COMUNICAÇÕES ORAIS

- (O-SE1) OPTIMIZACIÓN DEL BIO-OIL DE PIRÓLISIS DE CÁSCARA DE MANÍ POR AGREGADO DE PLÁSTICOS Y/O ZEOLITAS**
Rocha M. Victoria, Fermanelli Carla S., Pierella Liliana B., Saux Clara, Renzini M. Soledad 1865
- (O-SE2) ESTUDO DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS IMPREGANDOS COM Co E Ni NA REAÇÃO DE HIDRODESOXIGENAÇÃO DO BIO-ÓLEO**
Karen A. Resende, Daniela Zanchet 1871
- (O-SE3) CATALYTIC CRACKING OF OLEIC ACID ADSORBED ON H- AND Na-TYPE ZEOLITES**
Jose F. Padilha, Jose G. A. Pacheco, Bianca L. Santos, Marília R. Santos, Luiz A. M. Pontes, Roger Fréty 1877
- (O-SE4) MELHORAMENTO DE BIO-ÓLEO SOBRE CATALISADORES DE Pd SUPORTADO EM NIÓBIA**
Camila A. Teles, Priscilla M. De-Souza, Raimundo C. Rabelo-Neto, Michael B. Griffin, Calvin Mukarakate, Kellene McKinney, Daniel Resasco, Fábio B. Noronha 1883
- (O-SE5) EMPLEO DE ÓXIDOS MIXTOS Co/Fe COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL**
Norma Leticia Gutiérrez Ortega, Esthela Ramos Ramírez, Alma Hortensia Serafín Muñoz, Julia Aguilar Pliego, Ramón Antonio Zárraga Nuñez, José de Jesús Monjaraz Vallejo..... 1889
- (O-SE6) CATALISADORES ÁCIDOS PROVENIENTES DE RESÍDUO DO BIODIESEL E SUA APLICAÇÃO NA CONVERSÃO DA FRUTOSE**
Michelle Mantovani, Dalmo Mandelli, Maraisa Gonçalves, Wagner Alves Carvalho 1895
- (O-SE7) DESARROLLO SUPERFICIAL DEL CeO₂ COMO SOPORTE REDOX EN CATALIZADORES Ru/CeO₂ PARA LA METANACIÓN DE CO₂**
Adrián Quindimil, Unai De-La-Torre, Beñat Pereda-Ayo, José A. González-Marcos, Virginia Alcalde-Santiago, Arantxa Davó-Quñonero, Dolores Lozano-Castelló, Agustín Bueno-López, Juan R. González-Velasco..... 1901
- (O-SE8) PRODUCCION DE ECODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE RICINO Y SU APLICACIÓN, EN FORMA DE MEZCLAS TRIPLES DIESEL/ECODIESEL/ALCOHOL, COMO BIOCOMBUSTIBLE EN MOTORES DE COMBUSTION**
Beatriz Hurtado, Alejandro Posadillo, Diego Luna, Rafael C. Estévez, Felipa M. Bautista, Carlos Luna, Juan Calero, Antonio A. Romero 1907

- (O-SE9)** REACTOR DE Rh EN MICROCANALES PARA LA OBTENCION DE GAS DE SÍNTESIS VIA REFORMADO DE BIOGÁS
Victoria Garcilaso, Miguel Á. Centeno, José A. Odriozola..... 1913
- (O-SE10)** DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA DE ÓLEO MODELO E GASÓLEO REAL CATALISADA POR COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE MOLIBDÉNIO
Diana Julião, Ana C. Gomes, Martyn Pillinger, Rita Valença, Jorge C. Ribeiro, Isabel S. Gonçalves, Salete S. Balula ..1919
- (O-SE11)** ELIMINACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO EN UNA CORRIENTE DE POST-REFORMADO CON CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Au-Cu
Bernay Cifuentes, Felipe Bustamante, Juan Conesa, Martha Cobo..... 1923
- (O-SE12)** PROCESO MTG (METHANOL TO GASOLINE): ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES Y CONFIGURACIONES DE REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO
Andrés Sanz, Javier Lasobras, Jaime Soler, Javier Herguido, Miguel Menéndez 1929
- (O-SE13)** SINTESIS DE MATERIALES COMPUESTOS ESTABLES PARA EL REFORMADO EN FASE ACUOSA DE DERIVADOS DE BIOMASA.
Hernán A. Duarte, María E. Sad, Carlos R. Apesteguía 1935
- (O-SE14)** ÓXIDOS MIXTOS DE ESTAÑO Y NIOBIO COMO CATALIZADORES ÁCIDOS DE LEWIS PARA LA CONDENSACIÓN DE DERIVADOS DE LA BIOMASA EN FASE ACUOSA
A. Fernández-Arroyo, M. E. Domine, José M. López-Nieto 1941
- (O-SE15)** CATALIZADORES NO SOPORTADOS Ni-Ce PARA PRODUCCIÓN DE CORRIENTES ENRIQUECIDAS EN HIDRÓGENO POR GASIFICACIÓN DE BIOMASA
R. G. Fernández, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany 1947
- (O-SE16)** OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO POR VIA FOTOCATALÍTICA A PARTIR DE ALCOHOLES PROVENIENTES DE LA BIOMASA
Jesús Hidalgo-Carrillo, Francisco J. López-Tenllado, Elena Sánchez-López, Juan Martín-Gómez, Alberto Marinas, Francisco J. Urbano 1953
- (O-SE17)** FOTO-REFORMADO DE GLICEROL SOBRE SISTEMAS METAL/TiO₂: INFLUENCIA DEL METAL DOPANTE Y EL MÉTODO DE INCORPORACIÓN
Julia Morales-Roldan, Jesús Hidalgo-Carrillo, Francisco J. López-Tenllado, Vicente Montes, Lucía Tobes, Alberto Marinas, Francisco J. Urbano 1958
- (O-SE18)** SISTEMAS ESTRUCTURADOS RECUBIERTOS CON Fe@C PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH
Ane Egaña, Oihane Sanz, Jorge Gascón, Freek Kapteijn, Mario Montes..... 1962
- (O-SE19)** DESACTIVACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE Cu-Mg-Al DURANTE LA SÍNTESIS DE COMBUSTIBLES DE SEGUNDA GENERACIÓN
Pablo J. Luggren, Carlos R. Apesteguía, J. Isabel Di Cosimo 1968
- (O-SE20)** PIRÓLISE RÁPIDA DE FIBRA DE SISAL NA PRESENÇA DE CATALISADOR MESOPOROSO
Félix, C. R. de O, Azevedo Júnior, A. F., Pires, C. A., Teixeira, V., Frety, R., Brandão, S. T..... 1974
- (O-SE21)** ESFERAS RUGOSAS DE SÍLICA HÍBRIDA DE DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULA APLICADAS NA TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA
Iago William Zapelini, Laura Lorena da Silva, Dilson Cardoso..... 1980
- (O-SE22)** OXIDOS DE ZINC Y COBALTO RECICLADOS DE PILAS Y BATERÍAS ION-Li COMO CATALIZADORES PARA LA DESPOLIMERIZACION DE PET
Cynthia Fuentes, Carla Marcoccia, María Gallegos, Darío Moyano, Guillermo López, Miguel A. Peluso, Jorge Sambeth. 1986
- (O-SE23)** SÍNTESE DE CATALISADOR DE SÍLICA TERMICAMENTE ATIVADA POTÁSSICA A PARTIR DE GARRAFAS PET PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO METÁLICA DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS
Lucas Rodrigues da Silva, Robert Newton da Silva Henriques Magalhães, Manuela Pedra Cardoso..... 1991

- (O-SE24)** SINTESIS DE METANOL POR HIDROGENACION DE CO₂ EN UN REACTOR DE MEMBRANA DE ZEOLITA
R. Raso, J. Lasobras, J. Herguido, I. Kumakiri, M. Menendez..... 1997
- (O-SE25)** CONCENTRACIÓN DE VAPOR DE AGUA EN POROS DE CATALIZADOR MESOPOROSO Rh/MCM-41 EN LA SÍNTESIS DE ETANOL A PARTIR DE SYNGAS
Luis Lopez, Jorge Velasco, Magali Boutonnet, Saul Cabrera 2001
- (O-SE26)** ESTUDIO ESTRUCTURAL Y PERFORMANCE CATALÍTICA DE ÓXIDOS MIXTOS DE La Y Sn COMO SOPORTES EN EL REFORMADO CATALÍTICO DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA. EFECTO DE LA RELACIÓN ATÓMICA Sn/La
Mauricio Musso, Juan Bussi, Mariano Romero, Ricardo Faccio..... 2007
- (O-SE27)** INFLUENCIA DEL LANTANO EN CATALIZADORES Co/La-Si PARA LA REACCIÓN REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR
Nicolás Ferreira, Agustina Dalla Fontana, Ana María Tarditi, Laura Cornaglia, John F. Múnera 2013
- (O-SE28)** ESTUDOS DA EFICIÊNCIA DOS ÓXIDOS MISTOS APLICADOS NA CONVERSÃO DA FRUTOSE: UM SISTEMA ROBUSTO E REUTILIZÁVEL
Thatiane V. dos Santos, Débora O. S. Avelino, Mario R. Meneghetti, Simoni M. P. Meneghetti 2019
- (O-SE29)** METANACIÓN DE CO₂ SOBRE CATALIZADORES DE Ni SOPORTADO EN SEPIOLITA NATURAL. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE Ni Y MECANISMO DE REACCIÓN.
C. Cerdá-Moreno, P. Concepción, A. Chica 2024
- (O-SE30)** ISOMERIZAÇÃO DA GLUCOSE A FRUTOSE UTILIZANDO ZEÓLITOS SÓDICOS IMPREGNADOS COM MAGNÉSIO
I. Graça, M.C. Bacariza, D. Chadwick 2030
- (O-SE31)** CATALIZADORES HÍBRIDOS BIFUNCIONALES PARA LA REACCION DE DESHIDRATACIÓN DE GLUCOSA/FRUCTOSA A HMF
C. Megías-Sayago, S. Ivanova, M. A. Centeno, J. A. Odriozola..... 2035
- (O-SE32)** ESTUDIO DE LA FOTOACTIVIDAD CATALÍTICA DE NANOTUBOS DE TiO₂ MODIFICADOS SUPERFICIALMENTE CON NÍQUEL
Joaquin Tirano, Hugo Zea 2041
- (O-SE33)** SÍNTESE DE BENZALDEÍDO COM PRODUÇÃO SIMULTÂNEA DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO FOTOCATALISADORES DE *g*-C₃N₄
Hélder F.V. Fontes, Raquel A. Fernandes, Maria J. Lima, Maria J. Sampaio, Joaquim L. Faria, Cláudia G. Silva..... 2047

PROCESSOS SUSTENTÁVEIS E ENERGIAS LIMPAS

COMUNICAÇÕES ORAIS CURTAS

- (OC-SE1)** VALORIZACIÓN DE BIO-GLICEROL PARA LA PRODUCCIÓN DE SOLKETAL EMPLEANDO UN CATALIZADOR DE BASE CARBONOSA (SO₃H-C)
V. Domínguez-Barroso, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany..... 2051
- (OC-SE3)** ESTRUCTURACIÓN DEL CATALIZADOR CuO/ZnO/Al₂O₃+HZSM-5 PARA LA SÍNTESIS DIRECTA DE DIMETIL ÉTER
Iñigo Pérez-Miqueo, Oihane Sanz, Iñigo Legorburu, Mario Montes 2057
- (OC-SE4)** CONVERSIÓN CATALÍTICA DE FENOL SOBRE EL SISTEMA TANDEM Ni RANEY / ZEOLITA ZSM-5
Alba María García-Minguillán, Laura Briones, Jose María Escola, Juan Ángel Botas, David P. Serrano..... 2063
- (OC-SE5)** EFECTO DEL TAMAÑO MEDIO DE CLÚSTER DE COBALTO SOBRE SU ACTIVIDAD PARA LA METANACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO
José Castillo, Luis E. Arteaga-Pérez, Alejandro Karelavic, Camila Fernández, Romel Jiménez..... 2067

| | |
|---|------|
| (OC-SE6) BARAJANDO DIFERENTES NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (Ru, Pd, Pd) SOPORTADAS SOBRE NANOFIBRAS DE CARBONO PARA LA HIDROGENACIÓN HIDROLÍTICA DE CELOBIOSA Esther Frecha, Álvaro Pueyo, Daniel Torres, Isabel Suelves, José Luis Pinilla | 2073 |
| (OC-SE7) DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO METANOL SOBRE CATALISADORES V-ITQ-1 ACOMPANHADO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X Thiago F. Chaves, Luiz G. Possato, Aline R. Passos, Valerie Briois, Sandra H. Pulcinelli, Leandro Martins, Celso V. Santilli, Joaquín Pérez-Pariente | 2078 |
| (OC-SE8) DESCOMPOSIÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO PARA A PRODUÇÃO DE HIDRÓGENIO USANDO CATALISADORES METÁLICOS SUPORTADOS Maria H. Brijaldo, Elias G. Oliveira, Alexander E. Caytuero, Harold R. Vergara, Hugo Rojas, Fabio B. Passos | 2084 |
| (OC-SE9) PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Ni/La-Al ₂ O ₃ PARA LA METANACIÓN DE CO ₂ Oihana Amorrortu, Nerea Sánchez, Mario Montes, Oihane Sanz | 2090 |
| (OC-SE10) ROL DE LOS COMPUESTOS INTERMETÁLICOS PdGa Y PdZn EN LA HIDROGENACIÓN DE CO ₂ A METANOL Raydel Manrique, Romel Jiménez, Jhonatan Rodríguez-Pereira, Víctor Baldovino Medrano, Alejandro Karelovic .. | 2096 |
| (OC-SE11) REFORMADO CON VAPOR DE ÁCIDO ACÉTICO USANDO CATALIZADORES TIPO Co/Ca/SBA-15: EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE PROMOTORES DE LA REDUCCIÓN A.J. Vizcaíno, P.J. Megía, J.A. Calles, A. Carrero | 2102 |
| (OC-SE12) ANÁLISIS POR MÉTODOS ISOCONVERSIONALES DEL REFORMADO SECO DE METANO Y STEAM-IRON PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOGÁS J. Lachén, J. Herguido, J.A. Peña | 2108 |
| (OC-SE13) EFECTO DE LA MODIFICACIÓN CON P O Zn DE CATALIZADORES DE ZEOLITA HZSM-5 EN LA CONVERSIÓN DE METANOL José Valecillos, Mónica Gamero, Andrés T. Aguayo, Pedro Castaño | 2114 |
| (OC-SE14) PIROLISIS CATALÍTICA SOBRE ZEOLITAS ZSM-5 Y BETA JERARQUIZADAS MODIFICADAS CON ÓXIDOS DE Mg Y Zn Héctor Hernando, Inés Moreno, Javier Feroso, Cristina Ochoa-Hernández, Patricia Pizarro, Juan M. Coronado, Jiří Čejka, David P. Serrano..... | 2120 |
| (OC-SE15) PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DA DESLIGNIFICAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EMPREGANDO O PROCESSO ORGANOSOLV CATALÍTICO Gleicielle T. Wurzler, Fábio B. Noronha, Débora A. Azevedo, Ayla S. da Silva, Victor Teixeira da Silva | 2126 |
| (OC-SE16) MODELAÇÃO DA CO-PIRÓLISE CATALÍTICA DE RESÍDUOS PLÁSTICOS E ÓLEO M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, E. Santos | 2132 |
| (OC-SE17) HIDRÓLISE CATALÍTICA DO ÓLEO DE SOJA SOBRE SÓLIDOS ÁCIDOS Camilo Aurélio Brandão Crisóstomo, Ricardo Reis Soares | 2138 |
| (OC-SE18) MATERIALES CARBONOSOS NANOESTRUCTURADOS PARA EL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO P. M. Carraro, N. I. Cuello, K. Sapag, M. I. Oliva, G. A. Eimer | 2143 |

PROCESSOS SUSTENTÁVEIS E ENERGIAS LIMPAS *COMUNICAÇÕES EM POSTER*

| | |
|---|------|
| (P-SE1) CONVERSÃO DIRETA DE CELULOSE EM ETILENOGLICOL UTILIZANDO CATALISADORES BIMETÁLICOS DE Ru-W SUPORTADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO Lucília S. Ribeiro, Joana Órfão, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira | 2149 |
| (P-SE2) PRODUCCION SELECTIVA DE BIO-BUTADIENO A PARTIR DE 1,3 BUTANODIOL Andrea C. Rodriguez, Maria E.Sad, Cristina L. Padro | 2154 |

| | |
|---|------|
| (P-SE3) CATALIZADORES MODELO PARA EL ANÁLISIS DEL MECANISMO DE LA PRODUCCIÓN DE BUTANOL MEDIANTE COUPLING DE ETANOL M. Pinzón-García, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany | 2160 |
| (P-SE4) CARBON ACTIVO FUNCIONALIZADO PARA LA REACCION DE DESHIDRATAACION DE FRUCTOSA EN 5-HIDROXIMETILFURFURAL (5-HMF) EN AUSENCIA DE DISOLVENTES ORGANICOS Charf Eddine Bounoukta, Fatima Ammari, Nuria Rendon, Svetlana Ivanova, Miguel Angel, Centeno José Antonio Odriozola | 2165 |
| (P-SE5) OBTENÇÃO DE ÁCIDO ADÍPICO A PARTIR DO CICLOEXENO UTILIZANDO POLIOXOMETALATOS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS João C. S. Soares, Luiz Felipe P. L. de Souza, Fátima M.Z. Zotin, Lucia R. Raddi de Araújo, Alexandre B. Gaspar | 2170 |
| (P-SE6) ETERIFICACIÓN-REDUCTIVA DE FURFURAL A ÉTERES FURÁNICOS EN UNA SOLA ETAPA CON CATALIZADORES DE Pd SOPORTADO Marvin Chávez-Sifontes, Marcelo E. Domine | 2176 |
| (P-SE7) EFECTO DE LAS CONDICIONES DE FERMENTACIÓN DE BIOMASA EN LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR DURANTE EL REFORMADO CON VAPOR DE BIOETANOL Néstor Sánchez, Ruth Ruiz, Bernay Cifuentes, Martha Cobo | 2182 |
| (P-SE8) INFLUENCIA DEL AGUA EN LA REACCIÓN DE FISCHER TROPSCH: ESTUDIO OPERANDO A PRESIONES MODERADAS Luis F. Bobadilla, Elena Jiménez Barrera, Francisca Romero-Sarria, José A. Odriozola | 2188 |
| (P-SE9) SILICE OBTENIDA A PARTIR DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES UTILIZADA COMO SOPORTE EN CATALIZADORES DE Ni-Ru PARA LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CO₂ M. Aneley Paviotti, Betina Faroldi, Laura Cornaglia | 2194 |
| (P-SE10) ROLE OF CeO₂ IN Pt/SiO₂ CATALYSTS FOR GLYCEROL STEAM REFORMING REACTION Tathiana Midori Kokumai, Daniela Zanchet | 2200 |
| (P-SE11) PRODUÇÃO DE γ-VALEROLACTONA VIA HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO EMPREGANDO CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM NANOTUBOS DE CARBONO Letícia Forrer S., Priscilla M. De Souza, Victor Teixeira da Silva | 2205 |
| (P-SE12) MEJORA EN LA ETERIFICACIÓN DE GLICEROL CON TERBUTANOL MEDIANTE LA ADICIÓN DE DIBUTIL ÉTER COMO DISOLVENTE Carmen M. Domínguez, Eva M. Alves, Arturo Romero, Aurora Santos | 2212 |
| (P-SE13) FLASH PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA DO ÁCIDO DODECANÓICO SOBRE CATALISADORES MICROPOROSO E MESOPOROSO Carolina C. Freitas, Marizania S. Pereira, Damari G. F. Souza, Noyala S. C. Fonseca, Emerson A. Sales, Roger Frety, Camila R. O. Félix, Aroldo F. de Azevedo Júnior, Soraia T. Brandão | 2218 |
| (P-SE14) CONVERSIÓN DE BIOETANOL EN FASE GAS SOBRE ZEOLITAS TIPO Na-Y, Na-X Y K-L INTERCAMBIADAS CON LITIO J. Alvarez-Rodríguez, A. Maroto-Valiente, A. Guerrero-Ruiz, A. Arcoya | 2224 |
| (P-SE15) USO DE ZEÓLITAS ÁCIDAS NA CONVERSÃO DO PROPILENOGLICOL COM O ETANOL Paula M. Veiga, Cláudia O. Veloso, Cristiane A. Henriques | 2229 |
| (P-SE16) ESTUDO DE CATALISADORES METÁLICOS SUPORTADOS NA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) Maria H. Brijaldo, Elias G. Oliveira, Alexander E. Caytuero, Hugo Rojas, José J. Martinez, Fabio B. Passos | 2235 |
| (P-SE17) GENERACIÓN DE SITIOS ACTIVOS MEDIANTE CONTROL TÉRMICO, PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL Edgar M. Sánchez Faba, Eliana G. Vaschetto, Joana M. Dias, Gabriel O. Ferrero, Griselda A. Eimer | 2242 |

| | |
|---|------|
| (P-SE18) EFECTO DE LA ADICIÓN DE Ce SOBRE EL RENDIMIENTO EN EL REFORMADO ACUOSO DE GLICEROL DE CATALIZADORES DE Ni Y Co OBTENIDOS A PARTIR DE SUS ALUMINATOS A. Morales-Marin, A.J. Reynoso, B. Molinuevo, J.L. Ayastuy, U. Iriarte, M.A. Gutiérrez-Ortiz | 2248 |
| (P-SE19) ESTUDOS DA DISPERSÃO E REATIVIDADE DE ESPÉCIES DE VANÁDIO IMPREGNADAS EM ZEÓLITAS LAMELARES DE ESTRUTURA FER PARA A CONDENSAÇÃO DO GLICEROL COM A ACETONA Luiz H. Vieira, Luiz G. Possato, Thiago F. Chaves, Sandra H. Pulcinelli, Celso V. Santilli, Leandro Martins..... | 2254 |
| (P-SE20) SÍNTESE E REGENERAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL PARA HIDROTRATAMENTO DE BIO-ÓLEOS DE PIRÓLISE RÁPIDA Caroline Carriel Schmitt, María Belén Gagliardi Reolon, Klaus Raffelt, Nicolaus Dahmen | 2261 |
| (P-SE21) MECANISMOS DE LA REACCIÓN WGS SOBRE Pr-CeO₂(111) Agustin Salcedo, Brian Milberg, Vanesa Tello, Beatriz Irigoyen | 2267 |
| (P-SE22) VALORIZACIÓN DE BIOMASA RESIDUAL AMAZÓNICA A TRAVÉS DE PIRÓLISIS CATALÍTICA Yanet Villasana, Andrea Navarro-Puyuelo, Sabino Armenise, Javier Ábrego, Fernando Bimbela, Luis M. Gandía .. | 2272 |
| (P-SE23) PRODUCCIÓN DE ALCOHOLES C₅ Y C₆ CON CATALIZADORES Ru/ZrO₂ SOPORTADOS EN MCM48 Soledad Aspromonte, Oihane Sanz, Alicia Boix, Mario Montes, Esther Alonso | 2276 |
| (P-SE24) ESTUDIO DE LA HIDRODEOXIGENACION SOBRE CATALIZADORES DE CARBUROS E. Blanco, C. Sepulveda, K. Cruces, J.L. García-Fierro, N. Escalona..... | 2282 |
| (P-SE25) ESTUDIO DE LA ACETILACIÓN DE GLICEROL CON ÁCIDO ACÉTICO. CINÉTICA Y SELECTIVIDAD CON DIFERENTES CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS Hernán Decolatti, Erika de Oliveira Jardim, Noemí Linares Pérez, Carlos Querini, Javier García Martínez | 2288 |
| (P-SE26) RECICLADO DEL METAL EN CATALIZADORES Ni/Al₂O₃ PARA REFORMADO SECO DE METANO MEDIANTE BIORRECUPERACIÓN DE NÍQUEL Maria Pilar Yeste, Samir Prioto, Martín Ramírez, Gema Cabrera, Denise Bevilaqua, Miguel Ángel Cauqui, Domingo Cantero, Hilario Vidal, Jose Manuel Gatica | 2295 |
| (P-SE27) DESARROLLO DE ZEOLITAS Sn-ZSM-11 PARA LA SÍNTESES DE LACTATOS DE ALQUILO Emilce Daniela Galarza, Eliana Diguilio, Liliana Beatriz Pierella, María Soledad Renzini | 2301 |
| (P-SE28) REFORMA A VAPOR DO BIOGÁS SIMULADO UTILIZANDO CATALISADORES DE Ni/Mg-La PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE Gustavo A. da Costa, Vannia C. dos Santos-Durndell, Emerson Léo Schultz, Itânia P. Soares..... | 2307 |
| (P-SE29) MEJORAMIENTO CATALITICO DE BIO-OIL SOBRE NIQUEL SOPORTADO EN AEROGEL DE CARBON Luis E. Arteaga-Pérez, Romel Jiménez, Nicolas Grob, Romina Romero..... | 2313 |
| (P-SE30) MATERIALES CON FUNCIÓN DUAL PARA EL ALMACENAMIENTO Y METANACIÓN DE CO₂. FORMULACIÓN ÓPTIMA DE LA FASE ADSORBENTE. A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J. A. González Marcos, J. R. González-Velasco | 2319 |
| (P-SE31) TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE RICINO CON BUTANOL EMPLEANDO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS Mg/Zn Marisa B. Navas, José F. Ruggera, Mónica L. Casella..... | 2325 |
| (P-SE32) INFLUENCE OF VANADIUM NANOCLUSTERS IN HYDROGEN UPTAKE USING HYBRID NANOSTRUCTURED MATERIALS Juliana M. Juárez, Jorgelina Cussa, Marcos B. Gómez Costa, Oscar A. Anunzaita | 2331 |
| (P-SE33) CATALISADORES MULTIFUNCIONAIS À BASE DE NÍQUEL NA PRODUÇÃO DE GREEN DIESEL Vannia C. dos Santos-Durndell, Gustavo A. da Costa, Emerson Léo Schultz, Diogo Keiji Nakai, Leonardo Fonseca Valadares, Itânia P. Soares | 2337 |

| | |
|---|------|
| (P-SE34) OXIDACIÓN SELECTIVA DE ALCANOLAS SOBRE CATALIZADORES DE ORO SOPORTADOS: EFECTO DE LA CARGA METÁLICA Y PRETRATAMIENTOS E. Pakrieva, E. Kolobova, A. Lilyavina, A. Pestryakov, L. Pascual, N. Bogdanchikova, V. Cortés Corberán | 2343 |
| (P-SE35) SINTESIS Y EVALUACION DE UN CATALIZADOR DE Ni-Co/Al₂O₃-SiO₂ PARA OBTENER HIDROGENO José L. Contreras, Jennipher Pérez, Beatriz Zeifert, Juan Navarrete, Tamara Vázquez, José Salmones, Manuel Jurado, Miguel Autie, Leticia Nuño | 2346 |
| (P-SE36) PRODUCCIÓN DE DIÉSEL VERDE A PARTIR DE ACEITE DE PALMA USANDO CATALIZADORES MESOPOROSOS Ni/ZrO₂-SiO₂ Hervey G. Chavarría Escamilla, Luis Cedeño Caero, Gustavo J. Marroquín Sánchez, Ma. A. Cortes Jácome, José A. Toledo Antonio | 2351 |
| (P-SE37) CATALIZADORES DE Rh SOPORTADOS USADOS EN EL REFORMADO DE ETANOL PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂: INFLUENCIA DEL SOPORTE Y LA CARGA DE Rh Asiel Hernández Martínez, Luis E. Cadús, Fabiola N. Agüero | 2357 |
| (P-SE38) METANACIÓN DE CO₂ EN LECHO FIJO DE CATALIZADOR Ni/Al₂O₃ PARA UPGRADING DE BIOGÁS: ANÁLISIS OPERATIVO Paúl Durán, Eva Francés, Javier Herguido, José Ángel Peña | 2363 |
| (P-SE39) INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS DE LAS HIDROTALCITAS EN LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA DEL FURFURAL CON ACETONA PARA PRODUCIR DIÉSEL Jesús Hidalgo-Carrillo, Daniel Cosano, Almudena Parejas, José Rafael Ruiz, Alberto Marinas, César, Jiménez-Sanchidrián, Francisco J. Urbano | 2369 |
| (P-SE40) REFORMADO DE METANO EN SECO USANDO CATALIZADORES DE Ni INCORPORADO EN SiO₂ Y HMS Eric Flores, Victor de la Cruz, Miguel Angel Gracia-Pinilla, Angel Martinez-Hernandez | 2374 |
| (P-SE41) HIDROGENAÇÃO DO FURFURAL A ÁLCOOL FURFURÍLICO EM FASE LÍQUIDA: EFEITOS DAS CONDIÇÕES REACIONAIS E DO MÉTODO DE REDUÇÃO SOBRE O DESEMPENHO DE CATALISADORES DE Pd/Al₂O₃ Izabela Lombardi Nascimento, Richard Landers, Raphael Soeiro Suppino | 2379 |
| (P-SE42) CATALIZADORES BIMETÁLICOS PARA REACCIONES DE REFORMADO DE ALCOHOLES Manuel F. Gomez, Esther M. Fixman, Agustín E. Galetti, María C. Abello, Mariana N. Barroso | 2385 |

QUÍMICA FINA

COMUNICAÇÕES ORAIS

| | |
|---|------|
| (O-QF1) SÍNTESIS VERDE DE M-MOF-74 Y SU APLICACIÓN CATALÍTICA EN LA OBTENCIÓN DE BENZALDEHÍDO POR OXIDACIÓN DE ESTIRENO Julia A. Pliego, Manuel Sánchez-Sánchez, José G. Flores-Aguilar, Manuel Díaz-García, Illich A. Ibarra | 2392 |
| (O-QF3) NANOCATALIZADORES DE Au SOPORTADOS EN OXIDOS MESOESTRUCTURADOS PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA DE 4-NITROFENOL CON NaBH₄ Tatiana M. Bustamante, Cristian H. Campos, Cecilia C. Torres, Barbara Pawelec | 2398 |
| (O-QF4) ESTUDO DAS CONDIÇÕES CATALÍTICAS PARA A OBTENÇÃO DE ÉSTERES BORÔNICOS NA PRESENÇA DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES Lorena C.L.L.F. Silva, Vinícius A. Neves, Rafael S.F. Silva, Luiz F.B. Malta, Jaqueline D. Senra | 2404 |
| (O-QF5) ESTUDO DA ZEÓLITA LTA EMBRIONÁRIA COMO CATALISADOR BÁSICO NA CONDENSACÃO DE KNOEVENAGEL Dilson Cardoso, João G. P. Vicente | 2410 |

| | |
|--|------|
| (O-QF6) METÁTESIS CRUZADA DE FAME'S CON ALDEHÍDOS INSATURADOS COMO ALTERNATIVA PARA LA VALORIZACIÓN DE ACEITES VEGETALES Pablo D. Nieres, Andrés F. Trasarti, Carlos R. Apesteeguía | 2416 |
| (O-QF7) OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE QUÍMICA FINA MEDIANTE ACILACIÓN DE GUAIACOL Cristina L. Padro, Maria E.Sad, Mardelly K. Montañez-Valencia | 2422 |
| (O-QF8) OXIDACION SELECTIVA DE LACTOSA EN FASE ACUOSA UTILIZANDO CATALIZADORES BIMETÁLICOS Ag-Au/Al₂O₃ Camilo I. Meyer, Silvina A Regenhardt, Juan Zelin, Victor Sebastian, Alberto J Marchi, Teresita F Garetto | 2428 |
| (O-QF9) SÍNTESIS DE HOMOLIMONENOL MEDIANTE LA REACCIÓN DE PRINS USANDO Sn-MCM-41 COMO CATALIZADOR Aída Luz Villa Holguín, Andrés Viloría, María José Hidalgo, Iván Aguas C., Edwin A. Alarcón..... | 2434 |
| (O-QF10) APLICACIÓN DE UN DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS DEL ALDEHÍDO CANFOLÉNICO A PARTIR DEL EPÓXIDO DE A-PINENO USANDO Fe O Cu SOPORTADO EN MCM-41 Aída Luz Villa Holguín, Julián Sánchez-Velandia, Marcelo Chaves-Restrepo..... | 2439 |

QUÍMICA FINA *COMUNICAÇÕES ORAIS*

| | |
|---|------|
| (O-QF1) SÍNTESIS VERDE DE M-MOF-74 Y SU APLICACIÓN CATALÍTICA EN LA OBTENCIÓN DE BENZALDEHÍDO POR OXIDACIÓN DE ESTIRENO José G. Flores-Aguilar, Manuel Díaz-García, Manuel Sánchez-Sánchez, Julia A. Pliego, Illich A. Ibarra | 2392 |
| (O-QF3) NANOCATALIZADORES DE Au SOPORTADOS EN OXIDOS MESOESTRUCTURADOS PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA DE 4-NITROFENOL CON NaBH₄ Cecilia C. Torres, Cristian H. Campos, Tatiana M. Bustamante, Barbara Pawelec..... | 2398 |
| (O-QF4) ESTUDO DAS CONDIÇÕES CATALÍTICAS PARA A OBTENÇÃO DE ÉSTERES BORÔNICOS NA PRESENÇA DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES Lorena C.L.L.F. Silva, Vinícius A. Neves, Rafael S.F. Silva, Luiz F.B. Malta, Jaqueline D. Senra..... | 2404 |
| (O-QF5) ESTUDO DA ZEÓLITA LTA EMBRIONÁRIA COMO CATALISADOR BÁSICO NA CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL João G.P. Vicente, Dilson Cardoso..... | 2410 |
| (O-QF6) METÁTESIS CRUZADA DE FAME'S CON ALDEHÍDOS INSATURADOS COMO ALTERNATIVA PARA LA VALORIZACIÓN DE ACEITES VEGETALES Pablo D. Nieres, Andrés F. Trasarti, Carlos R. Apesteeguía | 2416 |
| (O-QF7) OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE QUÍMICA FINA MEDIANTE ACILACIÓN DE GUAIACOL Mardelly K. Montañez-Valencia, Cristina L. Padro, Maria E. Sad | 2422 |
| (O-QF8) OXIDACION SELECTIVA DE LACTOSA EN FASE ACUOSA UTILIZANDO CATALIZADORES BIMETÁLICOS Ag-Au/Al₂O₃ Camilo I. Meyer, Silvina A. Regenhardt, Juan Zelin, Victor Sebastian, Alberto J. Marchi, Teresita F. Garetto | 2428 |
| (O-QF9) SÍNTESIS DE HOMOLIMONENOL MEDIANTE LA REACCIÓN DE PRINS USANDO Sn-MCM-41 COMO CATALIZADOR Andrés Viloría, María José Hidalgo, Iván Aguas C., Edwin A. Alarcón, Aída Luz Villa Holguín..... | 2434 |
| (O-QF10) APLICACIÓN DE UN DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS DEL ALDEHÍDO CANFOLÉNICO A PARTIR DEL EPÓXIDO DE A-PINENO USANDO Fe O Cu SOPORTADO EN MCM-41 Julián Sánchez-Velandia, Marcelo Chaves-Restrepo, Aída Luz Villa Holguín..... | 2439 |

QUÍMICA FINA

COMUNICAÇÕES ORAIS CURTAS

- (OC-QF1)** HIDROGENACIÓN SELECTIVA EN FASE LÍQUIDA DE FURFURAL UTILIZANDO UN CATALIZADOR TIPO CORE@SHELL DE COBALTO
Tatiana M. Bustamante, Cristian H. Campos, Gina Pecchi 2446
- (OC-QF3)** PREPARACIÓN DE SURFACTANTES NO IÓNICOS MEDIANTE UN PROCESO EN CASCADA A PARTIR DE MOLÉCULAS PLATAFORMA DERIVADAS DE LA BIOMASA UTILIZANDO ZEOLITA BETA COMO CATALIZADOR ÁCIDO HETEROGÉNEO
Andrea Garcia-Ortiz, Karen S. Arias, Maria J. Climent, Avelino Corma, Sara Iborra..... 2452
- (OC-QF4)** SÍLICES MESOORDENADAS BIFUNCIONALES PARA LA SÍNTESIS ECO-EFICIENTE Y ESTEREOSELECTIVA DE 2-AMINO-4H-CROMENOS
D. González-Rodal, I. Sobcza, M. Ziolk, R.M. Martín-Aranda, A.J. López-Peinado, E. Pérez-Mayoral 2457
- (OC-QF5)** OXIDACIÓN SELECTIVA DE MONOTERPENOS USANDO COMPLEJOS DE DIOXO-Mo(VI) ANCLADOS EN NANOTUBOS DE TiO₂
Henry Martinez Quiñonez, Edgar Páez-Mozo, Fernando Martínez O..... 2463
- (OC-QF6)** URJC-1: CATALIZADOR DE COBRE ALTAMENTE ESTABLE Y VERSÁTIL EN REACCIONES DE ACOPLAMIENTO C-HETEROÁTOMO
Pedro Leo, Antonio Muñoz, Gisela Orcajo, Fernando Martínez, Guillermo Calleja..... 2469

QUÍMICA FINA

COMUNICAÇÕES EM POSTER

- (P-QF1)** MATERIALES M-MOF-74 NANOCRISTALINOS COMO CATALIZADORES EFICIENTES EN LA REACCIÓN DE KNOEVENAGEL
David González-Palmero, Marta Iglesias, Manuel Sánchez-Sánchez 2474
- (P-QF2)** OBTENCIÓN DE MONÓMEROS A PARTIR DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL Y GLICERINA UTILIZANDO CATALIZADORES ÁCIDOS SÓLIDOS
Karen S. Arias, Andrea Garcia-Ortiz, Maria J. Climent, Avelino Corma, Sara Iborra..... 2480
- (P-QF3)** NANOCARBONS SUPPORTING COBALT NANOPARTICLES ACTING AS BIFUNCTIONAL CARBON-BASED CATALYSTS FOR THE FRIEDLÄNDER REACTION
M. Godino-Ojer, A.J. López Peinado, R.M. Martín Aranda, F.J. Maldonado-Hódar, E. Pérez Mayoral 2485
- (P-QF4)** PROCESOS “ONE-POT” CON TÁNDEM HIDROGENACIÓN/DESHIDRATACIÓN ASISTIDO PARA LA OBTENCIÓN DE INDENO DESDE 1-INDANONA
Nicolás Maximiliano Bertero, Carlos Rodolfo Apesteguía, Alberto Julio Marchi 2491
- (P-QF5)** ESTUDIO IN SILICO-EXPERIMENTAL DE LA REDUCCIÓN POR TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO DE CETONAS α,β -INSATURADAS ACÍCLICAS SOBRE MgO
Cristián Ferretti, Patricia Belelli, Silvia Fuente, Juana Isabel Di Cosimo 2497
- (P-QF6)** INFLUENCIA DE LA RELACIÓN Rh/Sn EN CATALIZADORES DE Rh-Sn-B/Al₂O₃ PARA LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDO OLEICO
Cristhian F. Benítez, María A. Sanchez, Francisco Passamonti, Viviana Benítez, Carlos L. Pieck, Vanina Mazzieri 2503
- (P-QF7)** EFEITO DO PRECURSOR DE CÉRIO NA SÍNTESE DE Ce-MCM-41 E EM SUA EFICIÊNCIA PARA OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO EM FASE LÍQUIDA
Carlos Martins Aiube, Julio Lemos de Macedo..... 2509
- (P-QF8)** H₂O₂ vs. TBHP: ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN LA OXIDACIÓN DE LIMONENO SOBRE Cu-MCM
Virginia M. Vaschetti, Analía L. Cánepa, Griselda A. Eimer, Sandra G. Casuscelli 2515

- (P-QF9) FUNCIONALIZACIÓN DE UNA ARCILLA NATURAL CON Ti Y V PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE ALCOHOL BENCÍLICO**
Ema V. Sabre, Analía L. Cánepa, Virginia M. Vaschetti, María G. Amaya, Sandra G. Casuscelli 2521
- (P-QF10) SISTEMAS CATALÍTICOS CONTENDO PALÁDIO E AMIDO PARA A OBTENÇÃO DE TIOURÉIAS COM POTENCIAL MEDICINAL**
Raquel V. Santos, Breno Guanabara, Luiz F.B. Malta, Jaqueline D. Senra 2527
- (P-QF11) SÍNTESES DE METIL-ESTER DE COLOFONIA MEDIANTE CATÁLISIS HETEROGÉNEA**
Duban García Navas, Edwin A. Alarcón, Felipe Bustamante, Aída Luz Villa..... 2533
- (P-QF12) OXIDAÇÃO SELETIVA DO VALENCENO EM SISTEMA “Pd-SOLO” HETEROGÊNEO**
Carla Nunes de Melo, Ícaro Cardoso, Patricia Robles-Azocar 2539
- (P-QF13) MATERIALES BIO-HÍBRIDOS A BASE DE ALGINATO E HIDRÓXIDO DOBLE LAMINAR MgAl COMO SISTEMA DE LIBERACIÓN DE CLOXACILINA**
A. Santana-Cruz, D. Ceron-Neyra, J.L. Flores-Moreno, M.J. Martínez-Ortiz, E. Aduna-Espinosa 2545
- (P-QF14) HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE α -DICETONAS SOBRE CATALIZADORES DE METALES DE TRANSICIÓN SOPORTADOS**
Nicolás Carrara, Juan Badano, Cecilia Lederhos, Carolina Betti, Carlos Vera, Mónica Quiroga 2551
- (P-QF15) HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 1-PENTINO CATALIZADA CON Pd SOPORTADO**
M.C. Arroyo, C. Betti, E. Cagnola, D. Liprandi, F. Coloma-Pascual, M. Quiroga, Cecilia Lederhos..... 2557
- (P-QF16) MATERIALES DE CARBÓN BIFUNCIONALES IMPLICADOS EN LA SÍNTESES DE 1,5-BENZODIACEPINAS**
Marina Godino-Ojer, L. Milla-Diez, Ines Matos, Carlos J. Durán-Valle, Isabel M. Fonseca, E. Pérez-Mayoral 2563
- (P-QF17) HIGHLY EFFICIENT AND SELECTIVE SYNTHESIS OF BENZODIACEPINES CATALYZED BY ACID CARBON MATERIALS**
Marina Godino-Ojer, Ines Matos, C.J. Durán-Valle, Isabel M. Fonseca, Elena Perez-Mayoral 2569
- (P-QF18) CATALIZADORES BIMETÁLICOS OBTENIDOS A PARTIR DE TITANATOS DE COBALTO DOPADOS CON PALADIO PARA HIDROGENACIÓN DE HALONITROARENOS DE INTERÉS FARMACÉUTICO**
Tatiana M. Bustamante, Robinson B. Dinamarca, Cecilia C. Torres, Gina Pecchi, Cristian H. Campos 2575
- (P-QF19) SINTESIS DE HIDROTALCITAS $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ Y SU EVALUACION FOTOCATALITICA EN EL ABATIMIENTO DE 2,4,6-TRICLOROFENOL**
S. Nieto-Zambrano, E. Ramos-Ramírez, F. Tzompantzi-Morales, N.L.G. Ortega, J.C. Márquez..... 2581

OUTROS TÓPICOS EM BIOCATÁLISE, CATÁLISE HOMOGÉNEA OU CATÁLISE HETEROGÉNEA

COMUNICAÇÕES ORAIS

- (O-OT1) DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES DE ESPINELA NiAl_2O_4 EN EL REFORMADO OXIDATIVO CON VAPOR (OSR) DE BIO-OIL**
Aitor Arandia, Beatriz Valle, Aingeru Remiro, Naiara García-Gómez, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo 2587
- (O-OT2) INTERCAMBIO ISOTÓPICO DE $^{18}\text{O}_2$ Y C^{18}O_2 SOBRE CATALIZADORES Pt/CePO₄: IMPLICACIONES MECANÍSTICAS EN LAS REACCIONES DE WGS/R-WGS**
S. Navarro-Jaén, N. Bion, M.A. Centeno, O.H. Laguna, J.A. Odriozola..... 2593
- (O-OT3) ESTUDIO CINÉTICO DE LA CONVERSIÓN DE TRIOSAS SOBRE CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS DE LEWIS Y DE BRØNSTED**
Eduardo A. Pighin, Juana Isabel Di Cosimo, Veronica K. Diez..... 2599

| | |
|---|------|
| (O-OT4) HIDROGENACIÓN SELECTIVA EN FASE LÍQUIDA DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL A 2,5-BIS(HIDROXIMETIL)FURANO SOBRE CATALIZADORES DE COBRE SOPORTADOS Juan Zelin, Camilo I. Meyer, Silvina A. Regenhardt, Victor Sebastian, Teresita F. Garetto, Alberto J. Marchi | 2605 |
| (O-OT5) HIDROPROCESSAMENTO DE 1,2:3,5-DI-O-ISOPROPILIDENO-α-D-XILOFURANOSE PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS SATURADOS USANDO CATALISADORES DE PALÁDIO SUPORTADO EM ZEÓLITAS Sérgio Castro Pereira, Alessandra Vieira, Laura M. Esteves, Nuno Batalha, Marcelo Maciel Pereira | 2611 |
| (O-OT6) CONVERSÃO DE COMPOSTOS FURÂNICOS DERIVADOS DA BIOMASSA USANDO CATALISADORES COM TOPOLOGIA MFI Margarida M. Antunes, Sergio Lima, Auguste Fernandes, Ana L Magalhães, Patrícia Neves, Carlos M. Silva, Maria F. Ribeiro, David Chadwick, Klaus Hellgardt, Martyn Pillinger, Anabela A. Valente | 2617 |
| (O-OT7) CATALISADORES DE NICKEL SUPORTADOS EM FIBRAS DE CARBONO PARA A DEPOLIMERIZAÇÃO DE LIGNINA KRAFT EM ÁGUA SUPERCRÍTICA: INFLUÊNCIA DE PROMOTORES REDOX Aderlano Cardoso, Tomas R. Reina, Isabel Suelves, José L. Pinilla, Marcos Millan, Klaus Hellgardt | 2621 |
| (O-OT8) PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL (FAEEs) A PARTIR DE MICROALGAS MEDIANTE CATÁLISIS ENZIMÁTICA HETEROGÉNEA Alejandra Sánchez-Bayo, Daniel López, Victoria Morales, Rosalía Rodríguez, Gemma Vicente, Luis F. Bautista.... | 2626 |
| (O-OT9) CATALISADORES DERIVADOS DE MACROCICLOS PIRRÓLICOS PARA ATIVAÇÃO DE OXIGÉNIO E DIÓXIDO DE CARBONO L.D. Dias, R.M.B. Carrilho, V.A. Tomé, C.S. Vinagreiro, M.J.F. Calvete, M.M. Pereira | 2632 |
| (O-OT10) SINTESIS MECANO-QUIMICA DE CATALIZADORES PMoV_x PARA UNA ESCISION AEROBICA MAS EFFICIENTE DE MODELOS DE LIGNINA Louay Al-Hussaini, Franck Launay, Maria Elena Galvez | 2637 |
| (O-OT11) OXIDACIÓN SELECTIVA DE ETANOL SOBRE CATALIZADORES V-MCM-41 Analía L. Cánepa, Virginia M. Vaschetti, Karen C. Pájaro, Sandra G. Casuscelli, Vicente Cortés Corberán | 2643 |
| (O-OT12) FORMAÇÃO DE ETILENO A PARTIR DE ETANOL CATALISADA POR Al- E Al₃V-MAGADIITE Heloise de Oliveira Pastore, Gizeuda L. Paz, Ramon K. S. Almeida | 2648 |
| (O-OT13) EMPLEO DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA EN LA REACCIÓN DE ACETALIZACIÓN DE LA GLICERINA CON ACETONA, PARA LA OBTENCIÓN DE SOLKETAL EN FASE LÍQUIDA Rafael Estevez, Ana Romero, Felipa M. Bautista, Diego Luna..... | 2654 |
| (O-OT14) NUEVA RUTA PARA LA REDUCCIÓN SELECTIVA DE NITROARENOS CON CATALIZADORES BASADOS EN METALES NO NOBLES Reisel Millan, Mercedes Boronat, Avelino Corma..... | 2660 |
| (O-OT15) DISEÑO DE REACTORES PARA LA REACCIÓN DE WATER GAS SHIFT CON CATALIZADORES ALTERNATIVOS A BASE DE CERIA Eduardo Poggio-Fraccari, Pablo Giunta, Luis Alemany, Fernando Mariño | 2665 |
| (O-OT16) REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO SUZUKI-MIYAUURA PARA LA OBTENCIÓN DE BIARILOS DE INTERÉS EN LA INDUSTRIA FARMACÉUTICA M.C. Hernández-Soto, U. Díaz, C. Segarra, A. Erigoni, F. Rey..... | 2671 |
| (O-OT17) ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE CATALIZADORES ESTRUCTURADOS BASADOS EN ÓXIDOS DE MANGANESO PARA LA ELIMINACIÓN DE NO_x MEDIANTE NH₃-SCR A. Serrano-Lotina, M. Monte, A. Iglesias-Juez, P. Pavón-Cadierno, R. Portela, P. Ávila | 2676 |
| (O-OT18) APLICACIÓN DE CATALIZADORES DE Pd SOPORTADO EN ORGANOSÍLICES PERIÓDICAS MESOPOROSAS FUNCIONALIZADAS CON GRUPOS TIOLES EN LA REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO CRUZADO DE SUZUKI M.I. López, D. Esquivel, J. Amaro-Gahete, D. Cosano, R. Klee, J.R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, P. Van Der Voort, F.J. Romero-Salguero | 2681 |

- (O-OT19)** AUTOCONDENSACIÓN DE ACETONA EN PRESENCIA DE H₂ SOBRE TiO₂ Y Pt/TiO₂: ACTIVIDAD, ESTABILIDAD, Y SELECTIVIDAD HACIA CETONAS SATURADAS
Salvador Ordóñez, Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz 2687
- (O-OT20)** METODOLOGIAS SUSTENTÁVEIS PARA O DESENVOLVIMENTO DE REAÇÕES CATALÍTICAS SEQUENCIAIS DE AMINOCARBONILAÇÃO/HIDROFORMILAÇÃO
L. Damas, R.M.B. Carrilho, M. Pineiro, M.M. Pereira 2692

OUTROS TÓPICOS EM BIOCATÁLISE, CATÁLISE HOMOGÉNEA OU CATÁLISE HETEROGÉNEA

COMUNICAÇÕES ORAIS CURTAS

- (OC-OT1)** INMOVILIZACIÓN DEL HETEROPOLIÁCIDO PREYSSLER EN ESTRUCTURAS NÚCLEO-CORAZA PARA LA SÍNTESIS DE 5,5'(OXI-BIS(METILENO) BIS-2-FURFURAL (OBMF)
Oscar H. Pardo, Hugo A. Rojas, Gustavo P. Romanelli, Jairo A. Cubillos, José Jobanny Martínez 2697
- (OC-OT2)** APLICAÇÃO DE MATERIAIS MCM-41 E SBA-15 COMO SINTETIZADOS E MODIFICADOS COM ÍONS NIQUEL E PRATA NA DESSULFURIZAÇÃO ADSORTIVA DE DIESEL
R.V. Sales, L.S. Carvalho, L.M.A. Campos, M.M. Urbina, A.B.F. Câmara, C. Longe, E. Rodriguez-Castellón 2703
- (OC-OT3)** METANACIÓN DE CO POR MEDIO DE CATALIZADORES DE Fe SOPORTADOS EN CARBÓN ACTIVADO
Paula Muñoz-Flores, Juan Matos, Ximena García, Romel Jiménez, Conchi O. Ania 2709
- (OC-OT4)** INMOVILIZACIÓN DE UN ORGANOCATALIZADOR POR ADSORCIÓN EN GELES DE ÁCIDO ALGÍNICO
Daniel A. Aguilera, Asja Pettignano, Lisa S.D. Sante, Luca Bernardi, Françoise Quignard, Nathalie Tanchoux 2710
- (OC-OT5)** DESEMPENHO DE UM (PRÉ)CATALISADOR TETRACARBONIL DE MOLIBDÉNIO PIRAZOLILPIRIDINA NA EPOXIDAÇÃO DE OLEFINAS E ALCOÓLISE DE EPÓXIDOS
Lucie S. Nogueira, Patrícia Neves, Ana C. Gomes, Anabela A. Valente, Martyn Pillinger, Isabel S. Gonçalves 2716
- (OC-OT6)** CATALIZADORES BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE Pd PARA LA SÍNTESIS DE PIPERAZINAS A PARTIR DE ACETOL
Jaime Mazarío, Zaher Raad, Marcelo E. Domine, 2720

OUTROS TÓPICOS EM BIOCATÁLISE, CATÁLISE HOMOGÉNEA OU CATÁLISE HETEROGÉNEA

COMUNICAÇÕES EM POSTER

- (P-OT1)** SINTESE DE TERC-BUTIL ÉTERES DO GLICEROL CATALISADA POR HETEROPOLISSAIS DE ESTANHO(II)
Armanda Aparecida Júlio, Márcio José da Silva, Fábio de Ávila Rodrigues, Nelson Contreras Coronel 2727
- (P-OT2)** AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TAMANHO DE POROS DA SBA-15 MODIFICADA COM ESTANHO NA IMOBILIZAÇÃO E NO DESEMPENHO CATALÍTICO DE LIPASES PARA SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS
Sílvio Miguel Parmegiani Marcucci, Gisella Maria Zanin, Pedro Augusto Arroyo 2732
- (P-OT3)** COMPOSITOS DE SAPO-34 Y ZSM-5 COMO CATALIZADORES EN LA CONVERSION DE DIMETIL ETER EN OLEFINAS
Tomás Cordero-Lanzac, Andrés T. Aguayo, Pedro Castaño, Javier Bilbao 2738

| | |
|---|------|
| (P-OT4) OXIDACIÓN DE 5-HIDROXIMETIL FURFURAL EN FASE ACUOSA Y A PRESIÓN ATMOSFÉRICA UTILIZANDO CATALIZADORES DE Au SOPORTADO Jonathan Mendez, Camilo Meyer, Silvina Regenhardt, Victor Sebastian, Teresita Garetto, Alberto Marchi | 2744 |
| (P-OT5) OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO VIA PROCESSO CVD A PARTIR DA DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO Felipe Fernandes Barbosa, Sibebe Berenice Castell Pergher, Tiago Pinheiro Braga | 2750 |
| (P-OT6) AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPLEXOS DE Sn(IV) EM GLICERÓLISE Mônica A. Silva, Anderson S.S. Santos, Antonio J.S. Neto, Simoni M.P. Meneghetti, Mario R. Meneghetti,..... | 2756 |
| (P-OT7) CATALIZADORES HÍBRIDOS ORGANOSILÍCEOS CON CENTROS BÁSICOS PARA LA FORMACIÓN DE ENLACES C-C M.C. Hernández-Soto, A. Erigoni, U. Díaz, F. Rey, C. Segarra..... | 2762 |
| (P-OT8) TRANSFORMACIÓN DE ÁCIDO FERÚLICO CON HONGOS AISLADOS DE BAGAZO DE CAÑA Miguel A. Jiménez, Myriam G.G. Rueda, Julia A. Pliego, María R.C. Colín, María T.C. Briones | 2768 |
| (P-OT9) CATALIZADORES BASADOS EN Ru-Cu SOPORTADOS SOBRE TITANIA PARA LA HIDROGENACIÓN DE PALMITATO DE METILO DERIVADO DEL ACEITE DE PALMA Gino Picasso, José Luis Cconislla, Rosario Sun Kou, Enrique Neira..... | 2773 |
| (P-OT10) NIQUEL SOPORTADO SOBRE OXIDOS MIXTOS TiO₂-Al₂O₃-ZrO₂ PARA EL REFORMADO DE BIOGAS A TEMPERATURA MODERADA Armando Izquierdo-Colorado, Adib S. Pavón, Gilberto Torres-Torres, Patrick da Costa, Maria E. Galvez | 2780 |
| (P-OT11) SÍNTESE DE ÓXIDOS MISTOS Mo-V MEDIADA POR SURFACTANTE APLICADOS NA CONVERSÃO DE GLICEROL EM ÁCIDO ACRÍLICO EM UMA ÚNICA ETAPA Letícia F. Rasteiro, Luiz H. Vieira, Celso V. Santilli, Leandro Martins..... | 2784 |
| (P-OT12) CONVERSÃO DE EPÓXIDOS NA PRESENÇA DE COMPLEXOS DE MOLIBDÊNIO COM O LIGANDO INDENILO Sofia M. Bruno, Isabel S. Gonçalves, Martyn Pillinger, Carlos C. Romão, Anabela A. Valente..... | 2790 |
| (P-OT13) CATALISADORES BIMETÁLICOS Ir-Mo PARA A REAÇÃO DE HIDROGENÓLISE DO GLICEROL Aracelis J. Pamphile-Adrian, Pedro P. Florez-Rodriguez, Laura M. Esteves, Fabio B. Passos | 2794 |
| (P-OT14) CONVERSÃO DO GLICEROL EM FASE LIQUIDA EM REATOR SEMI-BATELADA Pedro P. Florez-Rodriguez, Aracelis J. Pamphile-Adrian, Fabio B. Passos | 2800 |
| (P-OT15) PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN Ru-Co SOPORTADOS EN γ- Al₂O₃ Y TiO₂ PARA LA OBTENCIÓN SELECTIVA DE ALCOHOL CETÍLICO A PARTIR DEL PALMITATO DE METILO OBTENIDO DE LA PALMA ACEITERA (<i>Elaeis guineensis</i>) Gino Picasso, Rosario Sun Kou, Enrique Neira, Yenny Allcca Castillo | 2806 |
| (P-OT16) SÍNTESE BIOCATALÍTICA DE AMIDAS E AMIDAS-GRAXAS DERIVADAS DO (S)-MANDELATO DE ETILA: POTENCIAL PARA FUTURAS APLICAÇÕES COSMÉTICAS Rafaely Nascimento Lima, Charlene Souza dos Anjos, André Luiz Meleiro Porto | 2812 |
| (P-OT17) OXIDACIÓN DE ALCOHOL BENCÍLICO POR PERÓXIDO DE HIDRÓGENO CATALIZADA POR SALES DE POTASIO LACUNARES SUSTITUIDOS CON METALES Márcio José da Silva, Armanda Aparecida Júlio, Nelson Contreras Coronel..... | 2815 |
| (P-OT18) APLICACIÓN DE EXTRACTOS ENZIMÁTICOS DE LIPASAS MICROBIANAS EN LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES QUE INTEGRAN LA GLICERINA Carlos Luna, Diego Luna, Felipa M. Bautista, Juan Calero, Antonio A. Romero, Rafael C. Estevez, Alejandro Posadillo, Enrique D. Sancho, Beatriz Hurtado..... | 2821 |
| (P-OT19) UM ORGANOESTANHO VANADATO VERSÁTIL COMO CATALISADOR EM REACÇÕES DE OXIDAÇÃO M.M. Antunes, A.C. Gomes, M. Abrantes, A.A. Valente, F.A.A. Paz, M. Pillinger, I.S. Gonçalves | 2826 |



PLENÁRIAS



DISEÑO DE CATALIZADORES SÓLIDOS: DESDE EL CENTRO ACTIVO HASTA LA ESTABILIZACIÓN POR CONFINAMIENTO

Avelino Corma*

Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España

**E-mail: acorma@itq.upv.es*

Abstract

We will present concepts directing to prepare solid catalysts with well-defined active sites, going from hybrid organic-inorganic mesoporous materials to zeolites and to metals. We will show that besides the nature of the active sites, the presence of confined spaces introduces additional activity and selectivity's to the catalysts.

The presence of dispersion forces, within the confined space, further stabilize the reaction transition state, decreasing the activation enthalpy for the reaction.

We will also show how to prepare supported single metal atoms and subnanometric metal clusters correlating catalysts behaviour with the electronic properties.

Finally, it will be presented how the knowledge acquired has allowed us to design and prepare catalysts that are now operating industrially.

ESTUDIOS CINÉTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE MECANISMOS CATALÍTICOS: HIDRODESOXIGENACIÓN DE COMPUESTOS MODELO DE BIOMASA

S. Ted Oyama^{a,b*}

^a *Dpto. de Engenharia de Sistemas Químicos, Universidade de Tokio, Tokio, Japao*

^b *Dpto. de Engenharia Química, Virginia Tech, Blacksburg, Virginia, EEUU*

*E-mail: oyama@vt.edu

Resumo

La identificación de especies intermedias de una reacción mediante la medida de los productos de una transformación en función del tiempo de contacto permite el mapeo de la red de reacción, y es útil para determinar el mecanismo de reacción. Los intermediarios de reacción pueden ser primarios, secundarios, terciarios, etc., y a veces es difícil determinar el orden en que se producen. Este trabajo muestra cómo diferentes especies intermedias pueden distinguirse en base de la pendiente inicial o del máximo de su curva de producción. Se demuestra que la distinción entre los intermediarios se lleva a cabo mejor empleando selectividades más bien que concentraciones o rendimientos. Las conclusiones se aplican tal cual a reacciones homogéneas como a reacciones heterogéneas que envuelven intermediarios adsorbidos. Un análisis Delplot dio soporte para los hallazgos. El Delplot es un método en el que la selectividad se divide por la conversión elevada a varias potencias seguida de ploteo versus conversión. Estos tipos de análisis se pueden realizar para datos de reactores de flujo en función de tiempo de contacto o de reactores de lote en función de tiempo real. Ejemplos se proporcionan usando catalizadores de fosforo de níquel para la hidrodeoxygenación catalítica de guaiacol y γ -valerolactona, que son compuestos modelo de biomasa. En ambos casos las secuencias de reacción implican una red paralela-consecutiva combinada con intermediarios múltiples.

Palavras chave: red de reacción; especies intermedias; tiempo de contacto; fosforo de níquel; hidrodeoxygenación catalítica.

Abstract

Identification of reaction intermediates by measurement of the changes in products of a transformation as a function of contact time allows mapping of the reaction network, and is useful for determining the mechanism of a reaction. Reaction intermediates can be primary, secondary, tertiary, etc., and it is sometimes difficult to determine the order in which they are produced. This work shows how different intermediates can be distinguished based on the initial slope or the maximum of its production curve. It is shown that the distinction between intermediates is best conducted employing selectivity rather than concentrations or yields. The conclusions apply to both homogeneous reactions and heterogenous reactions involving adsorbed intermediates. A Delplot analysis gave support for the findings. The Delplot is a method in which selectivity is divided by conversion raised to several powers and is then plotted versus selectivity. The types of analysis described here can be carried out for data from flow reactors as a function of contact time or from batch reactors as a function of actual time. Case studies are provided using nickel phosphide catalysts for the catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol and γ -valerolactone, which are biomass model compounds. In both cases the reaction sequences involve a combined parallel-consecutive network with multiple intermediates.

Keywords: reaction sequences; adsorbed intermediates; contact time; nickel phosphide; catalytic hydrodeoxygenation.

1. Introdução

El estudio de secuencias de reacción proporciona información sobre los intermedios en reacciones catalíticas y es un aspecto esencial del estudio de los mecanismos de reacción. El tema se remonta a los primeros estudios de cinética y catálisis en el siglo XIX [1] y principios del siglo XX [2,3], donde se reconoció que la selectividad en función del tiempo de contacto (o conversión para sistemas por lotes) eran útiles para determinar redes de reacción simples. Se debe mencionar al principio que la determinación de una red de reacción es diferente que del establecimiento de un mecanismo, que requiere la determinación de todos los pasos elementales involucrados en una transformación. [4,5]. Esto ha sido posible solo en casos simples [6].

Secuencias simples se han estudiado extensamente en la literatura y en libros. Este trabajo considerará la siguiente secuencia.



Esta secuencia brinda la oportunidad de estudiar tres intermedios, B, C, y D, que es una situación que se encuentra a menudo. Este trabajo abordará la cuestión fundamental de cómo distinguir entre los productos intermedios, un tema que no se ha tratado extensamente. Se presentarán datos sobre la hidrodeshidrogenación (HDO) de guayacol, un ejemplo de un compuesto modelo que se encuentra en bioaceite.

El HDO de guayacol se utiliza como reacción modelo porque la transformación envuelve reacciones combinadas paralelas y consecutivas con múltiples intermedios, y proporciona un ejemplo apropiado para comprender situaciones en las que es necesario clasificar una multitud de productos intermedios. Se hace uso de un catalizador de fósforo de níquel soportado ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$) que muestra alta actividad para la reacción HDO de guayacol [7]. Los fósforos son bien conocidos como alternativas a los sulfuros en reacciones de hidrogenación y se han revelado como altamente activos para las reacciones de HDO, tal como se aborda en varias reviews. [8,9,10,11].

2. Experimental

El catalizador utilizado en este estudio, $\text{Ni}_2\text{P} / \text{SiO}_2$ se preparó usando un procedimiento de dos pasos [12], donde primero se impregnó un soporte de sílice mediante impregnación incipiente con nitrato de níquel y fosfato de amonio en una relación Ni: P de 1: 1. Luego la muestra se redujo mediante reducción a temperatura programada (RTP). El contenido de Ni se fijó en $1,6 \text{ mmol g}^{-1}$

(mmol por g de soporte).

Análisis de difracción de rayos X (XRD) de las muestras reducidas y pasivadas se llevó a cabo con un difractómetro (Rigaku RINT 2400) usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,14518 \text{ nm}$) generada a 40 kV y 100 mA. La medición de la quimisorción de CO se realizó utilizando una técnica de flujo de pulso.

El HDO de guayacol se realizó en un reactor de lecho fijo de flujo continuo construido de acero inoxidable (31 cm de largo x 7 mm i.d.). Guaiacol se suministró mediante un saturador de acero inoxidable a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (presión de vapor, 704 Pa, concentración 0,7%). Típicamente, se cargaron 100 mg de catalizador en el reactor y se pretrataron en H_2 (100 ml min^{-1}) a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Cuando la temperatura se estabilizó a la temperatura de reacción deseada ($300 \text{ }^\circ\text{C}$), el flujo de H_2 se cambió al saturador y se inició la reacción. Los productos en el efluente se analizaron mediante un cromatógrafo de gases en línea (GC) (Shimadzu, GC-2014), equipado con un detector FID y una columna capilar (60 m de longitud, DB-1).

3. Resultados e discussão

El patrón de difracción de rayos X (XRD) del fósforo de Ni preparado después de la pasivación coincidió con el de Ni_2P en los archivos de difracción de polvo. El tamaño de partícula, obtenido a partir del análisis de ensanchamiento de línea XRD usando la ecuación de Scherrer, fue de 7 nm. El área superficial BET fue de $185 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

La secuencia que se muestra en (1) se modeló como una serie de ecuaciones de primer orden y se obtuvieron gráficos de las concentraciones frente al tiempo (Figura 1). Las parcelas muestran que la concentración del reactivo A disminuye con el tiempo, que las de los intermediarios B, C, y D pasan por un máximo, y que el producto final E aumenta con el tiempo. El máximo de B, C, y D se mueve a tiempos más elevados proporcionando un medio para distinguirlos.

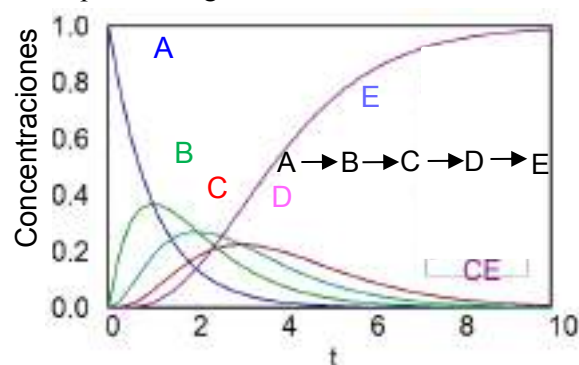


Figura 1. Concentraciones en función del tiempo

Los productos intermedios son difíciles de diferenciar porque tienen formas similares. Sin embargo, trazando la selectividad en función del tiempo en lugar de la concentración en función del tiempo, es posible identificar fácilmente el intermedio B porque comienza con una selectividad del 100% y luego baja (Fig. 2).

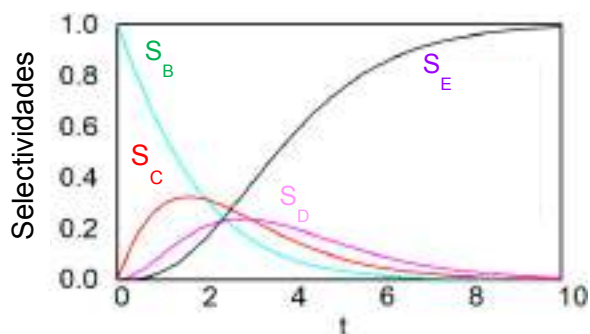


Figura 2. Selectividades en función del tiempo.

Aunque las redes de reacciones se han analizado en el pasado por cinética de primer orden, el papel de los adsorbatos no se ha considerado muy a menudo. Es posible repetir el análisis previo tomando en cuenta las especies adsorbidas (Fig. 3). Los resultados muestran que las curvas de concentración siguen las mismas tendencias que de la red más simple, por lo que se puede aceptar un análisis que no considere las especies de superficie. Una desventaja del análisis simple es que no proporciona información sobre las especies adsorbidas, y dicha información es crucial para comprender los mecanismos.

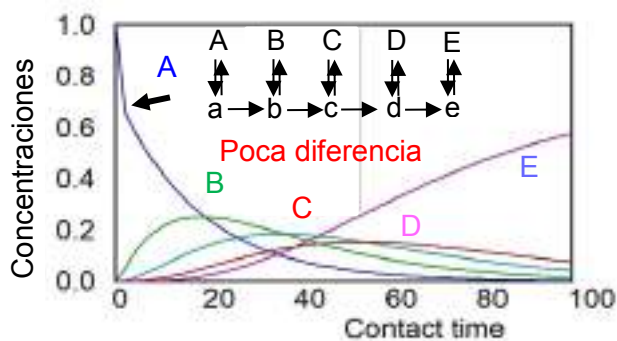


Figura 3. Concentraciones en función del tiempo considerando especies adsorbidas

Existe un método que permite distinguir entre productos primarios, secundarios, terciarios y superiores que se ha denominado análisis Delplot. [13,14]. El método consiste en trazar el rendimiento frente a la conversión. El rendimiento se divide de forma diversa por la conversión elevada a una potencia entera (1, 2, 3, ...) según el rango (primario, secundario, terciario, ...) del producto. Tal análisis se lleva a cabo para productos primarios (Fig. 4), donde se traza el

rendimiento / conversión = selectividad, y para productos secundarios (figura 5), donde se traza el rendimiento / (conversión)².

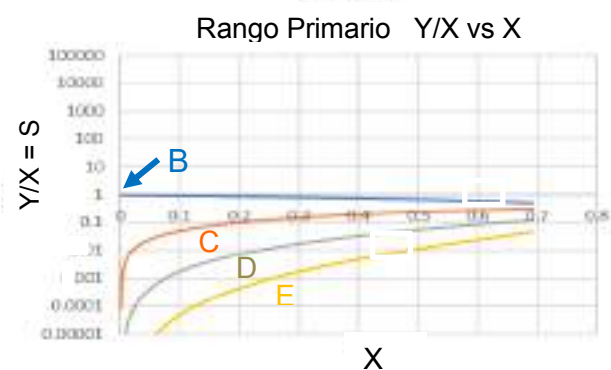


Figura 4. Metodo Delplot de rango primario (Cortesía de M.J. Klein)

El análisis de rango primario (Fig. 4) muestra que a baja conversión solo el producto primario (B) tiene una intercepción finita, y todos los demás productos de orden superior (C, D, E) tienden hacia cero. El intercepto va hacia 1.0 (100% de selectividad) como se esperaba para un producto primario.

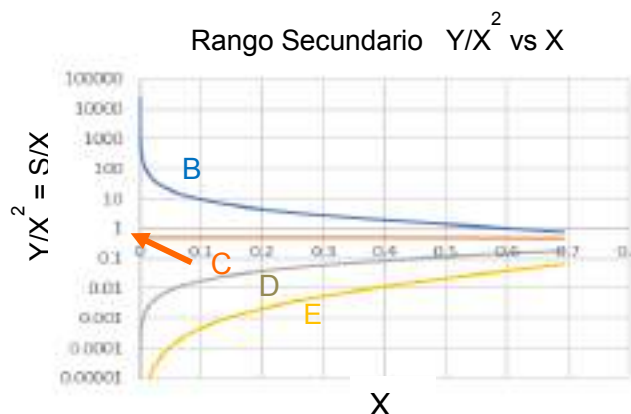


Figura 5. Metodo Delplot de rango secundario (Cortesía de M.J. Klein)

El análisis de rango secundario (Fig. 5) muestra que ahora solo el producto secundario (C) tiene una intercepción finita y que el producto de menor rango (B) va hacia el infinito mientras que los productos de mayor rango (D, E) van hacia cero. Tendencias similares se obtienen para el análisis de productos de mayor rango. Este método de análisis permite distinguir entre diferentes productos.

El análisis Delplot se aplica a la reacción HDO del guayacol (Fig. 6). La concentración del reactivo A disminuye linealmente con la conversión (figura 6a), que es una consecuencia de la definición de conversión. Las selectividades de benceno y ciclohexano aumentan monótonamente (Fig. 6b) lo

que indica que son productos finales. Las selectividades de fenol y catecol comienzan y bajan (Fig. 6c), indicando que son productos primarios. Extrapolando a conversión cero, la suma de las selectividades es 1 (100%), que es el resultado esperado para dos productos primarios. Las selectividades de ciclohexanona, ciclohexanol y anisol son muy bajas y parecen pasar por máximos.

Esto los identifica como productos secundarios. Se puede ver que, a excepción de los productos primarios, todos los demás productos se extrapolan a cero (Fig. 4), que concuerda con el método Delplot. A partir de los resultados del análisis anterior, se puede construir una red de reacción probable (Fig. 7).

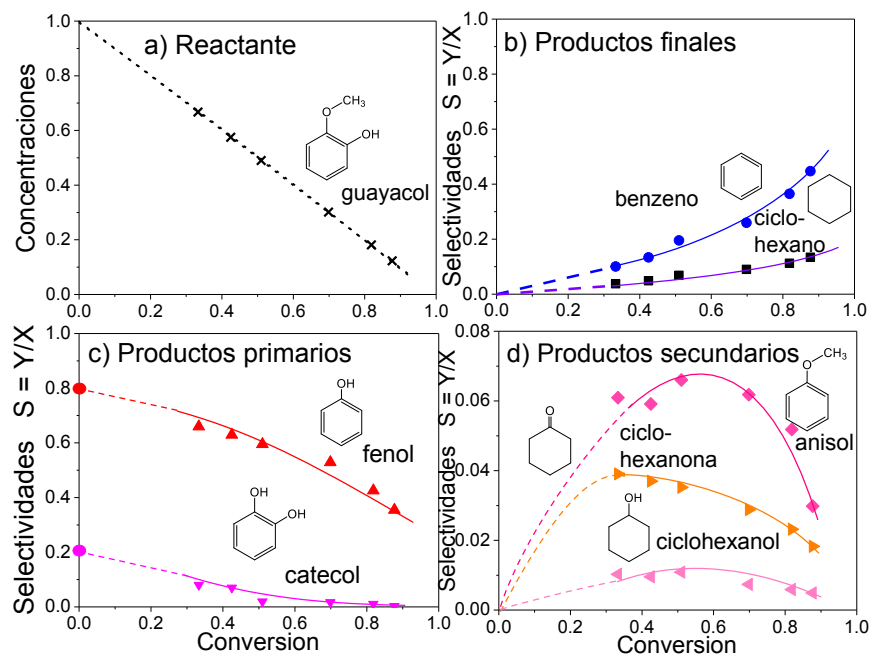


Figura 6. Selectividades en función de conversión (Análisis de Delplot)

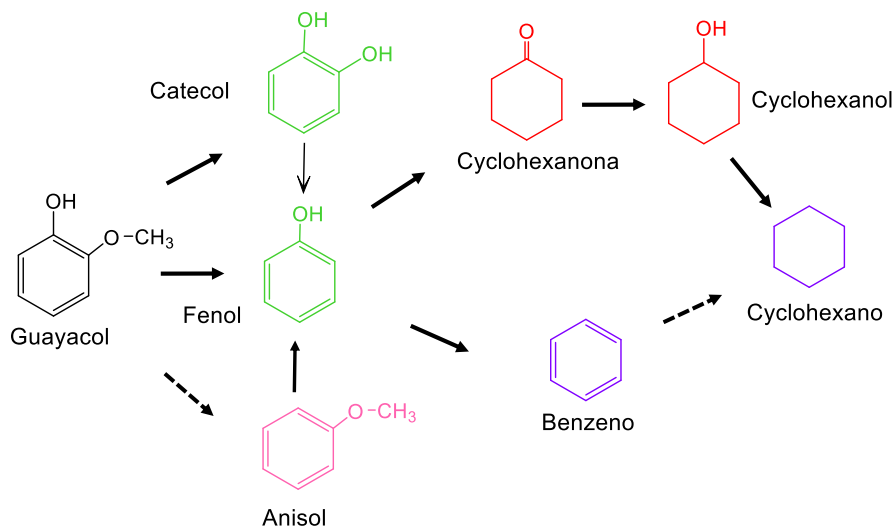


Figura 7. Red de reacción de HDO de guayacol

Evidencia de las redes de reacción puede ser proporcionada por mediciones espectroscópicas. Se da un ejemplo para el HDO de γ -valerolactona (GVL), otro compuesto modelo para biomasa. Aquí, se utiliza la espectroscopía de absorción de

rayos X in situ (XAS). Los datos de absorción se calibraron a coberturas mediante mediciones de la cinética de reacción. Los experimentos se llevaron a cabo con dos gases, He inerte y H₂ reactivo (Fig. 8).

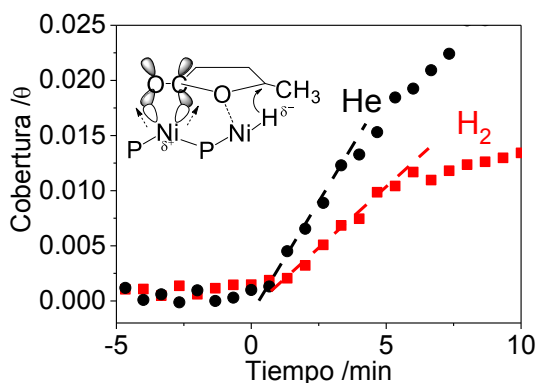


Figura 8. Coberturas de GVL a función de tiempo.

Los datos se pueden analizar mediante un método que hemos desarrollado conocido como Análisis de Cobertura Transitoria (ACT). En He, el cambio de cobertura con el tiempo representa la tasa de adsorción menos la tasa de desorción.

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{\text{He}} = r_{\text{ads}} - r_{\text{des}} = 0.23 \text{ s}^{-1} \quad (2)$$

En H₂, el cambio de cobertura en el tiempo tiene los mismos términos, excepto que la cobertura se reduce por la tasa de reacción (r_{rxn}).

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{\text{H}_2} = r_{\text{ads}} - r_{\text{des}} - r_{\text{rxn}} = 0.05 \text{ s}^{-1} \quad (3)$$

La velocidad de reacción se puede obtener tomando la diferencia en las pendientes de cobertura con el tiempo (Fig. 8).

$$r_{\text{rxn}} (\text{s}^{-1}) = \left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{\text{He}} - \left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{\text{H}_2} = 0.18 \text{ s}^{-1} \quad (4)$$

Esta velocidad se puede comparar con la

frecuencia de rotación (TOF = 0,17 s⁻¹) obtenida a partir de la conversión de GVL por métodos convencionales. El acuerdo entre las dos cantidades obtenidas de maneras completamente diferentes es prueba de que el intermediario observado es un intermediario de reacción real.

4. Conclusões

Los principales hallazgos de este trabajo se resumen a continuación.

- El análisis de secuencias es una herramienta importante para comprender los mecanismos de reacción.
- Estudios de tiempo de contacto dan los intermedios de la reacción.
- El análisis Delplot es efectivo pero requiere datos de baja conversión.
- Medidas de selectividad a función de tiempo dan la más información.
- Espectroscopia puede dar información adicional para respaldar una secuencia de reacción y sugerir un mecanismo.

5. Agradecimientos

El apoyo para este trabajo provino del Departamento de Energía de Estados Unidos Y CREST (Agencia de Ciencia y Tecnología de Japón)

6. Referências

- [1] A. Vernon Harcourt and W. Esson, On the Laws of Connexion between the conditions of a chemical change and its amount, *Proceedings of the Royal Society London* 14 (1865) 470-474.
- [2] T. M. Lowry, W. T. John, Studies of dynamic isomerism. Part XII. The equations for two consecutive unimolecular changes, *Journal of Chemical Transaction* 97 (1910) 2634.
- [3] J. W. Mellor, *Chemical Statics and Dynamics*, Longmans, Green & Company, London, 1904, 96-100.
- [4] J. Wei, C.D. Prater, *Advances in Catalysis* 13 (1962) 206.
- [5] J. Happel, Analysis of the possible mechanisms for a catalytic reaction system, *Advances in Catalysis* 32 (1983) 273-323.
- [6] W. Li, G. V. Gibbs, S. T. Oyama, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 9041.
- [7] H.Y. Zhao, D. Li, P. Bui, S.T. Oyama, *Applied Catalysis A: General* 391 (2011) 305-310.
- [8] S.T. Oyama, *Journal of Catalysis* 216 (2012) 343-352.
- [9] A.-M. Alexander and J. S. J. Hargreaves, *Chemical Society Reviews* 2010, 39, 4388-4401.
- [10] R. Prins, M.E. Bussell, *Catalysis Letters* 2012, 142, 1413-1436.
- [11] S.T. Oyama, T. Gott, H.Y. Zhao, Y.K. Lee, *Catalysis Today* 143 (2009) 94-107.
- [12] X.Wang, P. Clark, S. T. Oyama, *Journal of Catalysis* 208 (2002) 321-331.
- 13 N. A. Bhore, M.T. Klein, K.B. Bischoff, The Delplot technique: A new pathway for reaction pathway analysis, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 29 (1990) 313-316.
- 14 N. A. Bhore, M.T. Klein, K.B. Bischoff, Application of Delplot analysis, *Chemical Engineering Science* 45 (1990) 2109-2116.

PRÉMIO FISOCAT SÉNIOR

CARBOCATÁLISE: NANOESTRUTURAS À MEDIDA

José Luís Figueiredo*

Laboratório de Catálise e Materiais, Laboratório Associado LSRE-LCM, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

**E-mail: jlfig@fe.up.pt*

Resumo

Apresenta-se uma breve resenha dos métodos de síntese de materiais de carbono nanoestruturados, focando em particular os processos *sol-gel* e a utilização de moldes (*templates*), bem como as metodologias que permitem modificar de forma controlada a sua química superficial. Finalmente, descrevem-se algumas aplicações relevantes em catálise e electrocatálise.

Palavras chave: Materiais de carbono nanoestruturados, Propriedades texturais, Química superficial, Catálise sem metais, Electrocatálise.

Abstract

The synthesis of nanostructured carbon materials is briefly reviewed, focusing in particular on sol-gel and templating procedures, as well as on the methods used for the controlled modification of their surface chemistry. Finally, some relevant applications in catalysis and electrocatalysis are described.

Keywords: Nanostructured carbon materials, Textural properties, Surface chemistry, Metal-free catalysis, Electrocatalysis.

1. Introdução

Os materiais de carbono podem apresentar actividade catalítica significativa em reacções típicas das três classes de catalisadores (metais, óxidos e ácidos). Esta versatilidade foi reconhecida há quase 50 anos, num trabalho de revisão em que o comportamento catalítico destes materiais foi interpretado em termos da sua estrutura, propriedades electrónicas e química superficial [1]. O assunto voltou a ser objecto de revisão no final da década de 90 do séc. XX [2,3]; aí se constatava que os materiais de carbono eram usados sobretudo como suportes de fases activas, particularmente de metais nobres, sendo a sua utilização como catalisador industrial praticamente restringida à síntese do fósforo e processos análogos. Além do grafite, os materiais de carbono tradicionalmente usados em aplicações industriais são os carvões activados e os negros de carbono (*carbon blacks*).

O advento dos nanomateriais de carbono veio alterar significativamente este panorama, tendo-se verificado um crescimento exponencial da investigação nesta área, de que a série de Simpósios Internacionais *Carbocat – Carbon for Catalysis*, iniciada em 2004 (Lausanne) e que vai já na sua 8ª edição (Porto, 2018), é exemplo comprovativo. A relevância do tema originou também a publicação de livros dedicados [4,5] e de números especiais de revistas de catálise [6,7].

Neste contexto, entendemos como nanomateriais de carbono não só os materiais de dimensões nanométricas, nomeadamente os nanotubos de carbono (CNT) e os materiais derivados do grafeno (óxido de grafeno, GO, e óxido de grafeno reduzido, rGO), mas também os materiais porosos nanoestruturados, cuja estrutura e textura são controladas à escala nanométrica [8,9]. Incluem-se aqui os materiais de carbono obtidos pelo processo *sol-gel* ou pela utilização de “moldes” (*templates*), cuja estrutura e propriedades podem ser facilmente afinadas controlando adequadamente as condições de síntese. Por outro lado, a estrutura grafénica destes materiais permite igualmente a modificação da sua química superficial, seja pela dopagem com heteroátomos (N, S, B,...) nos planos basais, ou pela incorporação de grupos funcionais nas extremidades das camadas grafénicas e/ou defeitos estruturais [10,11]. A possibilidade de ajustar as propriedades texturais (área específica e distribuição de tamanhos de poros) e a química superficial permitem o desenvolvimento de “materiais à medida”, tendo em vista as aplicações pretendidas.

Neste trabalho vamos apresentar uma breve resenha dos métodos de síntese de materiais de carbono nanoestruturados e algumas das aplicações

dos nanomateriais de carbono, focando sobretudo a “catálise sem metais” (*metal-free catalysis*), tendo em vista a substituição de metais nobres e outros materiais potencialmente nocivos para o ambiente que são tradicionalmente usados como catalisadores.

2. Materiais de carbono nanoestruturados

Os materiais de carbono nanoestruturados podem ser obtidos por duas vias distintas, nomeadamente o processo *sol-gel* e a síntese com *templates*.

No processo *sol-gel*, obtêm-se géis orgânicos por polimerização de hidroxibenzenos (por ex^o, resorcinol) e formaldeído, que são seguidamente carbonizados [12]. De acordo com o método de secagem, os materiais são designados por aerogéis, xerogéis ou criogéis (secagem supercrítica, convencional ou liofilização, respectivamente). As propriedades texturais podem ser controladas ajustando as condições de síntese, nomeadamente o pH e a razão de diluição (razão molar entre solventes e reagentes) [13, 14]. Podem assim obter-se materiais com estruturas hierárquicas micro-mesoporosas, em que a dimensão dos mesoporos pode ser variada numa larga gama de tamanhos.

A utilização de *templates* permite controlar não só a dimensão dos poros, mas também a estrutura tridimensional do material. O método pode envolver a utilização de um molde externo (*exotemplating*, *hard-templating*, *nanocasting*) em que os poros do molde são preenchidos com um precursor carbonoso; alternativamente, os precursores carbonosos organizam-se por auto-montagem (*self-assembly*) em torno do molde, que neste caso é constituído por estruturas supramoleculares, nomeadamente micelas (*endotemplating*, *soft-templating*) [15]. Após remoção do molde e carbonização obtêm-se materiais de carbono mesoporosos ordenados, sendo o tamanho dos poros determinado pelo tamanho dos poros do molde (*exotemplating*) ou pelas dimensões das micelas (*endotemplating*), que por sua vez dependem das condições de síntese.

Tendo em vista a simplificação e sustentabilidade dos processos, e a utilização de reagentes menos perigosos, têm-se assistido à implementação de métodos de síntese baseados na biomassa, por via hidrotérmica [16]. Estes métodos têm a vantagem de permitir a incorporação de nanomateriais de carbono, como os nanotubos ou o grafeno, que funcionam como *templates*, obtendo-se materiais híbridos com novas propriedades [17].

A química superficial dos materiais de carbono é determinante para as suas aplicações, particularmente em catálise. Uma vez que estes

materiais apresentam geralmente uma estrutura grafitica, os átomos de carbono insaturados nas extremidades das camadas grafénicas, ou em defeitos dos planos basais, podem reagir facilmente com oxigénio, água ou outros compostos, originando diferentes tipos de grupos funcionais. Estes grupos podem funcionar como centros activos em catálise, ou podem servir para ancorar complexos metálicos ou precursores, no caso de catalisadores suportados [10].

A natureza e a concentração dos grupos funcionais na superfície dos materiais de carbono podem ser modificadas por meio de tratamentos químicos ou térmicos, ou durante a própria síntese do material. Podem incorporar-se grupos oxigenados por meio de agentes oxidantes, tanto em fase líquida como gasosa [18,19]. Materiais com azoto ou boro podem ser obtidos incorporando precursores adequados durante o processo de síntese [20,21], ou por meio de tratamentos posteriores [22], enquanto a funcionalização com grupos ácido sulfónico se consegue geralmente por tratamento com ácido sulfúrico [23]. Tratamentos térmicos controlados podem então ser aplicados para afinar a química superficial removendo selectivamente grupos indesejados, ou para preparar amostras com diferentes concentrações dos grupos pretendidos. A dessorção térmica programada (TPD) e a espectroscopia de fotoelectrões de raios-X (XPS) são os métodos mais adequados para a análise quantitativa dos grupos funcionais na superfície dos materiais de carbono [10,18,24].

3. Nanomateriais de carbono: Catálise sem metais

Como já referimos, os materiais de carbono são capazes de catalisar uma grande variedade de reacções, tanto em fase líquida como em fase gasosa. Em artigos de revisão anteriores [10,25-27] foram identificados os seguintes processos: a) em fase gasosa: desidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos; desidratação e desidrogenação de álcoois; redução selectiva de NO_x; oxidação de NO, SO₂ e H₂S; desidrohalogenação; b) em fase líquida: processos avançados de oxidação; esterificação, alquilação, acetalização, acilação, abertura do anel em epóxidos, hidrólise, eterificação; condensação aldólica/Knoevenagel, transesterificação; redução electroquímica de oxigénio (ORR).

O desempenho do catalisador depende do conjunto das suas propriedades. Neste contexto, a química superficial dos materiais de carbono desempenha um papel primordial, fornecendo

centros activos capazes de adsorver quimicamente os reagentes e de formar intermediários na superfície com uma força de ligação adequada. Por seu lado, as propriedades texturais são também relevantes, já que podem condicionar a concentração dos centros activos e a sua acessibilidade. Em particular, estas propriedades determinam as eventuais limitações difusionais, bem como os fenómenos de desactivação, nomeadamente os que dependem da formação de depósitos carbonados (“coke”). É aqui que os nanomateriais de carbono proporcionam vantagens relativamente aos materiais convencionais, uma vez que as suas propriedades texturais permitem minimizar limitações difusionais e fenómenos de desactivação. Além disso, essas propriedades são facilmente afinadas durante o processo de síntese. São igualmente relevantes outros efeitos específicos, como os que resultam da curvatura das camadas grafénicas, confinamento, presença de heteroátomos e melhor transferência electrónica. Como se compreende, a identificação dos centros activos e a sua quantificação é essencial para que se possam estabelecer correlações entre a actividade dos catalisadores e a concentração dos centros activos, permitindo determinar as velocidades específicas (*turnover frequencies, TOF*) e comparar os novos catalisadores com os catalisadores tradicionais. Estes princípios serão discutidos em face de alguns exemplos seleccionados do nosso trabalho mais recente, nomeadamente com xerogéis e nanotubos de carbono, envolvendo reacções de catálise ácida [23], desidrogenação oxidativa de alcanos [28], oxidação de poluentes por via húmida [29] e redução electrocatalítica de oxigénio [30,31].

4. Agradecimentos

Projectos: Laboratório Associado LSRE-LCM (POCI-01-0145-FEDER-006984), AIProcMat@N2020 (NORTE-01-0145-FEDER-000006), UniRCcell (POCI-01-0145-FEDER-016422), financiados pelo NORTE 2020 através do FEDER, COMPETE2020 (POCI), e fundos nacionais pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT).

5. Referências

- [1] R.W. Coughlin, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 8 (1969) 12.
- [2] L.R. Radovic, F. Rodríguez-Reinoso, in: *Chemistry and Physics of Carbon*, (P.A. Thrower, Ed.). Marcel Dekker, Inc., New York. 1997, Vol. 25, 243.
- [3] F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* 36 (1998) 159
- [4] *Carbon Materials for Catalysis* (P. Serp, J.L. Figueiredo, Eds.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ. 2009.
- [5] *Nanostructured Carbon materials for Catalysis* P. Serp, B.F. Machado, RSC, 2015.
- [6] D. Su, *Chin. J. Catal.* 35 (2014) 777.
- [7] A-H. Lu, X. Bao, *ChemCatChem* 7 (2015) 2724.
- [8] M. Inagaki, L.R. Radovic, *Carbon* 40 (2002) 2279.
- [9] M. Inagaki, K. Kaneko, T. Nishizawa, *Carbon* 42 (2004) 1401.
- [10] J.L. Figueiredo, *J. Materials Chemistry A* 1 (2013) 9351.
- [11] M. Enterría, J.L. Figueiredo, *Carbon* 108 (2016) 79.
- [12] R.W. Pekala, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3221.
- [13] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.P. Pirard, *Carbon* 42 (2004) 619.
- [14] N. Rey-Raap, J.A. Menéndez, A. Arenillas, *Microporous and Mesoporous Materials* 223 (2016) 89.
- [15] C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew: Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 3696.
- [16] M.M. Titirici, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 103.
- [17] F.J. Martín-Jimeno, F. Suárez-García, J.I. Paredes, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *Carbon* 81 (2015) 137.
- [18] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Carbon* 37 (1999) 1379.
- [19] N. Mahata, M.F.R. Pereira, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, J.L. Figueiredo, *J. Colloid and Interface Science* 324 (2008) 150.
- [20] H.F. Gorgulho, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Carbon* 47 (2009) 2032.
- [21] M. Enterría, M.F.R. Pereira, J.I. Martins, J.L. Figueiredo. *Carbon* 95 (2015) 72.
- [22] O.S.G. Soares, R.P. Rocha, A.G. Gonçalves, J.L. Figueiredo, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Carbon* 91 (2015) 114.
- [23] R.P. Rocha, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Catal. Today* 218-219 (2013) 51.
- [24] R.P. Rocha, O.S.G.P. Soares, J.L. Figueiredo, M.F. R. Pereira, *C*, 2 (2016) 17; (18 pp).
- [25] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, in: *Carbon Materials for Catalysis* (P. Serp, J.L. Figueiredo, eds.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ. 2009, 177.
- [26] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, *Catal. Today* 150 (2010) 2.
- [27] J.L. Figueiredo, in: *Nanotechnology in Catalysis: Applications in the Chemical Industry, Energy Development, and Environment Protection* (M. Van de Voorde, B.F. Sels, eds.) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. Vol.1, 37.
- [28] I. Pelech, O.S.G.P. Soares, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Catal. Today* 249 (2015) 176.
- [29] R.P. Rocha, A.M.T. Silva, S.M.M. Romero, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 314.
- [30] I.M. Rocha, O.S.G.P. Soares, D.M. Fernandes, C. Freire, J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira. *ChemistrySelect*, 1 (2016) 2522.
- [31] I.M. Rocha, O.S.G.P. Soares, C. Freire, J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 1868.

Observação: o autor escreve de acordo com a antiga ortografia.

AVANCES EN EL DISEÑO DE CATALIZADORES PARA OXIDACIÓN DE COVS A PARTIR DE HIDROTALCITAS

Sonia Moreno*, Rafael Molina, Maria Haidy Castaño

Estado Sólido y Catálisis Ambiental/Departamento de Química/Facultad de Ciencias/Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

**E-mail: smorenog@unal.edu.co*

Resumen

En el marco del actual y futuro escenario de retos a la ciencia para encontrar soluciones estructurales a los diversos problemas ambientales que afectan el planeta, el presente manuscrito registra y analiza una compilación de los avances más significativos para dar solución a la presencia de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en el aire.

En particular, se hace énfasis en los procesos de oxidación catalítica asumiendo como estrategia el diseño y síntesis con propiedades controladas de óxidos mixtos compuestos de metales de transición (Mn, Co y Mn-Co). Se presenta un análisis comparativo de los dos métodos más promisorios para la obtención de dichos óxidos como eficientes catalizadores para la oxidación de COVs: la autocombustión y la preparación de hidrotalcitas (HT) como precursores. Un conjunto de técnicas de caracterización permiten establecer dependencias entre los parámetros de síntesis y las propiedades de los catalizadores, lo cual facilita la comprensión del desempeño frente a la oxidación catalítica de dos COVs de reactividad diferente (tolueno y acetato de etilo).

Los principales resultados revelan que óxidos mixtos que contienen Mn generan más especies de oxígeno lábiles y disponibles para participar en las reacciones de oxidación que aquellos que contienen sólo Co, mientras que éstos últimos exhiben una mejor movilidad de oxígeno. No obstante, un balance entre la capacidad de almacenamiento de oxígeno y una óptima movilidad es requerida en la oxidación de los COVs.

Palabras clave: Autocombustión, Co-precipitación, COVs, Óxidos Mixtos, Oxidación catalítica

Abstract

Within the framework of the current and future scenario of challenges to science to find structural solutions to the various environmental problems affecting the planet, this manuscript records and analyzes a compilation of the most significant advances in resolving the problem regarding the presence of volatile organic compounds (VOCs) in the air.

In particular, emphasis is placed on catalytic oxidation processes, assuming the design and synthesis with controlled properties of mixed oxides composed of transition metals (Mn, Co and Mn-Co) as a strategy. A comparative analysis is presented of the two most promising methods for obtaining these oxides as efficient catalysts for the oxidation of VOCs: self-combustion and the preparation of hydrotalcites (HT) as precursors. A set of characterization techniques permit establishing dependencies between the synthesis parameters and the properties of the catalysts, which facilitates the understanding of the performance in comparison with the catalytic oxidation of two VOCs of different reactivity (toluene and ethyl acetate).

The main results reveal that mixed oxides containing Mn generate more labile and available oxygen species to participate in oxidation reactions than those containing only Co, while the latter exhibit better oxygen mobility. Nevertheless, a balance between oxygen storage capacity and optimal mobility is required in the oxidation of VOCs.

Keywords: self-combustion, Co-precipitation, VOCs, Mixed Oxides, Catalytic Oxidation

1. Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) forman parte de los agentes más contaminantes de la atmósfera debido al impacto negativo que generan sobre la salud humana, animal y el ambiente [1].

En efecto, estos compuestos participan en la formación del “smog fotoquímico” con ayuda de la radiación solar generando contaminantes como el ozono, aldehídos y nitratos de peroxoacilo. Adicionalmente, algunos COVs son tóxicos, carcinogénicos o teratogénicos por lo que afectan directamente la salud humana y adicionalmente, algunos absorben la radiación infrarroja emitida por la tierra y participan en el efecto invernadero [2, 3]

Una contribución de 98Tg/año global de emisiones de COVs de fuentes antropogénicas fue estimada durante los años 90's la cual, lamentablemente, ha ido en aumento en razón al amplio desarrollo industrial. Actualmente se reporta una producción global aproximada de 1150Tg C/año de COVs [4]

La manera más común de tratar corrientes gaseosas de COVs es a través de la oxidación térmica y la oxidación catalítica debido a su elevada eficiencia de remoción (alrededor del 99%). La oxidación térmica suele ocurrir a elevadas temperaturas por lo que puede producir altos niveles de óxidos de nitrógeno (NOx) que requerirían de un tratamiento posterior de la corriente. La oxidación catalítica por su parte, disminuye las temperaturas de oxidación por lo que genera menor cantidad de NOx, convirtiéndose en una tecnología óptima para reducir drásticamente las emisiones de COVs en el aire. Sin embargo, la formulación catalítica no es fácil debido a la gran variedad de moléculas de COVs y a la naturaleza complicada de las mezclas de los mismos, lo que mantiene el interés en la búsqueda de nuevos materiales catalíticos que logren una mayor eficiencia en la eliminación de estos compuestos contaminantes.

Existen fundamentalmente dos grandes grupos de catalizadores empleados para la oxidación de COVs: sistemas basados en metales nobles como Pd, Pt y Au y sistemas que utilizan óxidos de metales de transición como el Fe, Co, Cu, Mn y Ni [5, 6]

Los catalizadores a base de metales nobles (Pt, Pd y Au) suelen estar soportados sobre óxidos del tipo γ -Al₂O₃ o SiO₂. Aunque cualquiera de estos metales puede ser empleado como catalizador, el Pt y el Pd son los más utilizados en razón a que

presentan las más bajas temperaturas de conversión (Light-off) en la oxidación de hidrocarburos y otras sustancias orgánicas. A nivel industrial, estos catalizadores son depositados en sistemas estructurados como monolitos o sistemas “honeycombs” que presentan ventajas como pequeñas pérdidas de carga, gran superficie geométrica por unidad de peso o volumen y un flujo de gas uniforme [7-8].

De otro lado, en comparación con los metales nobles, los óxidos de metales de transición son generalmente menos activos y requieren mayor temperatura para alcanzar la misma conversión. No obstante tienen las ventajas de: *i*) ser más económicos y disponibles, *ii*) ser más resistentes al envenenamiento y en consecuencia más resistentes a la desactivación y *iii*) registran una mayor movilidad electrónica. Una característica común de los óxidos metálicos en la oxidación de COVs es la presencia de múltiples estados de oxidación que permiten la formación de ciclos redox en donde el metal es reducido por el COV y reoxidado por el oxígeno de la corriente [9].

Los óxidos de manganeso son considerados como uno de los catalizadores más activos en la oxidación de COVs [10], lo cual se explica por: *a*) la existencia del par Mn³⁺- Mn⁴⁺ *b*) la baja cristalinidad de los óxidos y *c*) la generación de grupos OH por vacancias de Mn⁴⁺ [11]. La mezcla de MnOx con otros óxidos conduce a cambios estructurales que pueden estabilizar la fase más activa, además de aumentar su capacidad redox.

Numerosos métodos de síntesis han sido empleados para la preparación de óxidos metálicos [15-17] siendo la co-precipitación uno de los métodos más utilizados para la generación de hidrotalcitas (HT) como precursores de óxidos mixtos por las características únicas que presentan [18-19]. En términos generales, elevadas áreas superficiales, interdispersión homogénea de los elementos, dispersión de la fase activa, efectos sinérgicos y carácter básico asociado a la presencia de pares ácido-base (O²⁻-M⁺) y oxígeno terminales O²⁻, son algunas de las propiedades más interesantes de los óxidos mixtos logrados con el empleo de precursores tipo hidrotalcita [20-22]

Otro de los métodos de síntesis de óxidos mixtos de uso más reciente es la autocombustión planteada como una alternativa atractiva, sencilla y versátil que permite la obtención de sólidos con pureza elevada en tiempos cortos y a bajos costos. Además, el material obtenido tiene mayor resistencia a la sinterización, generación de porosidad y mayor acceso a los sitios activos [23-

26].

Los catalizadores reportados como más promisorios para la oxidación de COVs suelen ser caracterizados utilizando las técnicas tradicionales. No obstante, éstas técnicas son restringidas y limitan la interpretación del comportamiento catalítico. Solo pocos reportes han empleado técnicas más específicas para caracterizar catalizadores de oxidación identificando los tipos de oxígenos presentes en el sólido, diferenciando su reactividad y, adicionalmente, determinando las propiedades redox en conjunto con la capacidad de almacenamiento y la movilidad de oxígeno, aportando así elementos importantes en la comprensión de la reactividad de los óxidos mixtos.

En el contexto descrito, en este trabajo se describen los avances más promisorios para lograr un adecuado sistema catalítico para la oxidación de COVs, haciendo énfasis en las ventajas y desventajas de las distintas vías exploradas para obtener catalizadores con propiedades controladas desde el diseño y la síntesis del mismo. Para ello, se profundiza en la exhaustiva caracterización de los catalizadores y la correlación entre parámetros de síntesis, propiedades fisicoquímicas y su desempeño catalítico.

2. Síntesis de catalizadores.

Es de amplio conocimiento que todos y cada uno de los parámetros de síntesis tienen, en alguna medida, impacto en las propiedades finales de un catalizador. Esto hace que en cada sistema estudiado se cuente con un diseño adecuado que permita establecer la correlación de los parámetros de síntesis con las propiedades específicas que debe tener el sólido para la reacción catalítica para la cual se ha diseñado. Bajo esta premisa, a continuación se presentan dos procesos muy utilizados y avanzados para la síntesis de catalizadores para COVs y los más prominentes efectos de las principales variables utilizadas en cada método de preparación.

En particular, los avances se ilustrarán principalmente con óxidos mixtos de manganeso, cobalto y la mezcla de los mismos, obtenidos por dos vías: *i*) generación de óxidos mixtos por calcinación a partir de HT sintetizada por el método de co-precipitación, con algunos ajustes diseñados para lograr propiedades específicas del óxido final y *ii*) autocombustión con distintas variables. En ambas metodologías, se registran los reportes más importantes y se incluyen algunas de

las contribuciones de nuestro grupo de investigación [27- 36].

2.1. Hidrotalcitas como precursores de óxidos mixtos.

Diversas aproximaciones se han reportado orientadas a obtener un mejor conocimiento del efecto de las distintas vías y variables que permitan generar HT con propiedades adecuadas para la obtención del óxido final. Aquí se registran algunas de ellas : *i*) microemulsión, *ii*) co-precipitación variando los metales constituyentes *iii*) co-precipitación para obtener un óxido que puede ser reconstruido hasta nuevamente la HT original para incluir promotores.

El empleo de la metodología de microemulsiones en la síntesis de compuestos tipo HT podría conducir a materiales con un rango estrecho de tamaño de partícula. Permitiría, en principio, ejercer un control sobre las propiedades del sólido a nivel molecular, ya que las gotas de agua actuarían como nanoreactores facilitando que las reacciones que ocurren al interior sean más controladas [37-38].

La obtención de HT a partir de la microemulsión inversa en la cual el dodecilsulfato de sodio actúa como tensoactivo, el 1-butanol como co-tensoactivo y el iso-octano como fase oleosa en una relación molar igual a 0.133/0.008/0.034/1 respectivamente, producen materiales nanoestructurados de MnMgAlO, MnCuMgAlO y MnCoMgAlO potencialmente activos para la oxidación. No obstante, los catalizadores sintetizados mediante dicha metodología generan la formación de una fase hidrotalcita contaminada y provoca fases segregadas. Estas características afectan la dispersión y la actividad final de los sólidos [22]

De otro lado, se ha reportado un estudio comparativo del efecto de la generación del óxido mixto CuCoMgAlO obtenido de un lado, a partir de HT sintetizadas por el método tradicional de co-precipitación y, de otro lado, a partir de impregnación y calcinación de sales de Cu-Co soportadas sobre minerales arcillosos pilarizados y delaminados (esmeclitas) [28-30]. En éste estudio se evaluó también el aporte que podrían dar conocidos acumuladores de oxígeno como el Ce y el Pr para lo cual, se siguió el método de reconstrucción de la fase HT.

Se determinó que una relación Co:Cu de 1:1 en una síntesis por coprecipitación propicia la obtención de los sistemas catalíticos más activos. Comparando este sistema con una mezcla

mecánica de Co y Cu con las mismas proporciones, se verificó que la síntesis del óxido mixto a través del precursor HT genera interacciones más íntimas entre los metales y aumenta la dispersión.

Igualmente se estableció que en ambos sistemas (HT y arcillas), el Ce y el Pr permiten obtener catalizadores con propiedades reductoras mejoradas (menores T de reducción y mayor consumo de H₂). Los óxidos mixtos obtenidos a partir de HT presentan en general, mayores áreas superficiales y menores temperaturas de reducción que los sólidos preparados a partir de esmectitas.

2.2. Autocombustión

Otro método que ha generado gran interés es la síntesis de óxidos mixtos de MnMgAlO y MnCoMgAlO por autocombustión el cual consiste en la reacción entre un combustible y un oxidante que, tras un impulso energético, genera in situ el óxido final. Trabajos recientes [31-36] han establecido que una relación equimolar entre el combustible y el oxidante en dicha síntesis, produce sistemas catalíticos muy activos en reacciones de oxidación de diversos COVs.

La inclusión de Co en la red de sólidos de Mn obtenidos por ésta metodología implica que los efectos de dispersión y homogeneidad evitarían la necesidad de adicionar promotores u otras fases activas. De manera similar, el uso de Ce, contrario a la co-precipitación antes mencionada, también registra una limitada contribución en el desempeño catalítico lo cual, como se analizará más adelante, se debe al tipo de fases activas que se derivan en cada metodología de síntesis.

3. Caracterización de catalizadores

La comprensión del efecto de las metodologías de síntesis en las propiedades físicas y químicas de los catalizadores pasa necesariamente por un conjunto de caracterizaciones que permitan establecer posibles correlaciones entre parámetros de síntesis, propiedades generadas en el sólido y su desempeño catalítico. En dicho contexto y con el fin de ilustrar las principales características de los catalizadores involucrados en los procesos de oxidación de COVs, a continuación se ilustrarán propiedades estructurales, texturales, redox, capacidad de almacenamiento y movilidad de oxígeno de óxidos mixtos MxMgAlO (Mx= Mn, Co o MnCo) que han sido reportados como muy promisorios catalizadores para la oxidación del tolueno y del acetato de etilo como moléculas representativas de COVs.

3.1. Caracterización Estructural y textural

La difracción de rayos X (DRX) se convierte en una primera fuente de la evidencia del efecto de la metodología de síntesis en la estructura de los catalizadores.

Las HT obtenidas a partir de la microemulsión inversa, si bien ha sido reportada para producir materiales nanoestructurados donde se favorece la homogeneidad del tamaño de partícula [37], genera catalizadores caracterizados por una fase hidrotalcita contaminada con fases segregadas, lo cual afecta la dispersión y en consecuencia, la actividad final de los sólidos.

En los óxidos mixtos obtenidos a partir de HT sintetizadas por co-precipitación, la presencia de Mn genera la segregación de nuevas fases correspondientes a especies espinelicas de manganeso como la hausmanita Mn₃O₄, MnAl₂O₄ y Mg₂MnO₄ junto con la fase MgO. Para los óxidos mixtos que contienen Co se pueden encontrar estructuras espinela del tipo CoAl₂O₄, Co₂AlO₄ y Co₃O₄. En los óxidos mixtos con Mn y Co, se verifica la formación de la fase hausmanita (Mn₃O₄) con la sustitución isomorfica de Mn por Co dentro de la estructura para formar una solución sólida del tipo Mn_{3-x}Co_xO₄.

En los óxidos obtenidos por autocombustión se determinó el efecto de la presencia de Mg y Al en la red [31]. Los DRX permiten concluir que el Mg y el Al presentan un efecto estabilizante de la fase Mn₃O₄, una estructura que favorece los ciclos redox que se presentan en los procesos de oxidación catalítica.

La formación de la solución sólida MgAlO tipo periclase, demuestra la efectividad de la autocombustión para obtener óxidos mixtos con las mismas fases obtenidas cuando se emplean métodos tradicionales de síntesis como la co-precipitación de HT.

De otro lado, las propiedades texturales de los óxidos obtenidos a partir de HT revelan isoterma tipo II característica de materiales macroporosos. La presencia de un bucle de histéresis H1 evidencia la presencia de poros con tamaños y formas uniformes en los materiales.

Los óxidos sintetizados por autocombustión registran isoterma tipo IV con un bucle de histéresis H3 correspondiente a materiales principalmente mesoporosos. Al igual que el área específica, la distribución del tamaño de poro no se ve afectada por la carga de Mn presente en el óxido, conservando las propiedades texturales del material de partida. En el caso de óxidos con Co y

Co-Mn se verifica una disminución del área específica.

3.2. Caracterización de propiedades redox

La caracterización rigurosa de las propiedades redox de un catalizador para oxidación de COVs es esencial dada su directa relación con la actividad catalítica, como se demuestra en el numeral 5 del presente manuscrito.

El método de síntesis elegido para la obtención del óxido (co-precipitación para obtención de HT y posterior calcinación vs. autocombustión) tienen un efecto determinante en las propiedades redox de los óxidos mixtos de Mn y Mn-Co. Los óxidos mixtos de Co, por el contrario, tienen propiedades similares cuando se emplean las dos rutas de síntesis.

Igualmente, existe un efecto cooperativo entre los óxidos de Co y Mn sintetizados por co-precipitación debido a la formación de una solución sólida que potencia tanto las propiedades redox del material como la movilidad de oxígeno. Este efecto no se manifiesta en el óxido mixto de CoMn obtenido por autocombustión.

3.3. Movilidad de O₂:

La determinación de la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) y de la capacidad de almacenamiento de oxígeno completa OSCC, son empleadas para evaluar la reactividad del oxígeno superficial y del bulk, lo que se relaciona directamente con la movilidad de oxígeno y las propiedades redox. La OSC es calculada por el O₂ consumido tras el pulso de H₂ y este valor corresponde a las especies de oxígeno más activas y más disponibles para la reacción. Por su parte, la OSCC corresponde a la cantidad total de especies de oxígeno reactivas (superficie más bulk) la cual es evaluada por la cantidad total de oxígeno consumido después de una serie de pulsos de H₂ hasta reducción completa de los materiales. Adicionalmente, estos análisis brindan información acerca de la capacidad de re-oxidación del material empleando el oxígeno de la fase gaseosa, la cual es una propiedad determinante para evitar la pérdida de actividad del catalizador.

A pesar de la importancia de este tipo de caracterizaciones, en óxidos mixtos obtenidos a través del empleo de precursores tipo HT y en óxidos preparados por el método de auto combustión, curiosamente existen escasos estudios respecto a su habilidad de almacenamiento de oxígeno, capacidad de re

oxidación, movilidad de oxígeno y la relación existente entre estas propiedades con su desempeño catalítico.

En primer lugar, los resultados indican que el método de síntesis puede o no incidir en la movilidad de oxígeno de los óxidos y, muy posiblemente, esta característica tiene que ver fundamentalmente con las fases que se forman. Así, el comportamiento en el intercambio isotópico de ¹⁸O/¹⁶O de los óxidos con solo Co, son muy similares entre ellos, demostrando que el método de síntesis no influye en la movilidad de oxígeno en tales óxidos. Por el contrario, cuando se tiene la mezcla de fases activas Co y Mn, se observa que el método de co-precipitación favorece la movilidad de oxígeno posiblemente por la disminución de la fuerza del enlace Mn-O causada por la presencia de Co dentro de la estructura. Por su parte, el método de la auto combustión produce óxidos en los que la movilidad de oxígeno es similar al del sólido que sólo contiene Mn, sugiriendo que este óxido mantiene las características propias del óxido de mayor proporción (Mn) sin que se dé un efecto cooperativo entre las fases.

Con el fin de establecer el catalizador que presenta la mejor capacidad de almacenamiento de oxígeno en condiciones dinámicas, los valores de OSC a 400°C fueron comparados, obteniendo la misma tendencia que la hallada a partir de los resultados por TPR-H₂. Este resultado revela que la autocombustión incrementa las propiedades redox y catalíticas sobre óxidos de Mn pero no tiene efecto sobre los óxidos mixtos de Co. Por el contrario, la co-precipitación manifiesta un efecto cooperativo entre el Mn y el Co, lo cual se evidenció en las caracterizaciones redox y es coherente con los resultados de OSC.

De otro lado, la OSCC permite estudiar la cantidad total de especies de oxígeno disponibles en los óxidos (superficie más bulk) que actúan como banco de reserva y que contribuyen a la re-oxidación del catalizador para continuar con el ciclo redox aunque se encuentre ausente el oxígeno gaseoso en la corriente de reacción.

Los resultados de la OSCC revelan que, contrario a los resultados obtenidos por OSC, los óxidos de Co exhiben valores más elevados, lo cual está de acuerdo con los resultados de movilidad de oxígeno evaluados a través del intercambio isotópico de ¹⁶O₂. Esto permite asumir que existe una correlación entre estos dos parámetros, donde la OSCC proporciona una medida de la movilidad de oxígeno presente en el material.

Los óxidos mixtos de MnCo obtenidos por auto combustión y co-precipitación presentan una gran diferencia. Los obtenidos a través de la estructura HT tienen una OSCC superior debido a que registran una mayor cantidad de oxígenos de red con mayor disponibilidad para participar en el proceso catalítico, comparado con el óxido obtenido por autocombustión que presenta una OSCC más baja. Estos resultados verifican el efecto cooperativo existente entre el Mn y el Co cuando se emplea el método de co-precipitación, en donde la capacidad de almacenar oxígeno y, por tanto, la movilidad de este, se potencia con la formación de una solución sólida entre estos dos óxidos.

De otro lado, se ha confirmado el efecto benéfico de la adición de Mg y Al a los óxidos mixtos puesto que por las dos metodologías de síntesis, se mejora la capacidad de almacenar/liberar el oxígeno y por tanto, se incrementa la movilidad del mismo en los materiales.

4. Desempeño Catalítico

Con el fin de evaluar las posibles relaciones de los métodos de síntesis con las propiedades de los catalizadores y su desempeño en la oxidación de COVs, se ha seleccionado la oxidación de tolueno y la de acetato de etilo como moléculas representativas.

Una jerarquización de los catalizadores estudiados frente a la conversión catalítica de los COVs indica el siguiente orden: óxidos soportados sobre la esmectita pilarizada < óxidos soportados sobre la esmectita delaminada < OM (HT- Microemulsión reversa) < OM (HT) < OM(auto combustión)

5. Posibles correlaciones

Un sistemático estudio para los óxidos de Mn y Co permite correlacionar el desempeño catalítico con la participación conjunta de las especies de oxígeno adsorbidas en la superficie (O_2^- y O^-) y los oxígenos de red (O^{2-}) de los óxidos. En particular, se establece una relación directa entre la actividad catalítica y las propiedades redox de dichos materiales, en donde el mayor consumo de H_2 y las menores temperaturas de reducción conducen a la mayor actividad catalítica. En el mismo sentido, los análisis de desorción de O_2 indican que los catalizadores que presentan las menores T de desorción de O_2 , exhiben el mayor desempeño catalítico en la oxidación de varios COVs.

Relacionando, *i*) la actividad catalítica en la oxidación de COVs con la OSC, *ii*) el porcentaje de intercambio de la especie $^{18}O_2$, *iii*) la cantidad de especies de oxígeno desorbidas a temperaturas menores de $400^\circ C$, se podría afirmar que el comportamiento catalítico de los óxidos muestra que las propiedades redox y la movilidad de oxígeno son dos características complementarias y necesarias para la oxidación de COVs.

6. Conclusiones

El efecto cooperativo entre los óxidos de Co y Mn presente en los óxidos sintetizados a través del precursor tipo hidrotalcita, mejora la movilidad de oxígeno y las propiedades redox del material. Este efecto no se manifiesta en el óxido mixto de Co y Mn obtenido por autocombustión.

El método de síntesis afecta la movilidad de oxígeno de los óxidos mixtos de Mn y los de Mn-Co.

La participación conjunta de los oxígenos adsorbidos en la superficie y los oxígenos de red de los óxidos, es la responsable de la oxidación catalítica del tolueno y del acetato de etilo en los óxidos mixtos de Mn, Co y Co-Mn.

Un balance entre la capacidad de almacenamiento de oxígeno y una óptima movilidad del mismo, son los requerimientos fundamentales para llevar a cabo de forma eficiente la oxidación de COVs.

7. Referencias

- [1] Jia C., Batterman S., Godwin C., Atmospheric Environment, 42, 2083, 2008.
- [2] Koppmann, R., Chemistry of Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, in Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology, K. Timmis, Editor. 2010, Springer Berlin Heidelberg. p. 267-277
- [3] Environmental Protection Agency (EPA). Volatile Organic Compounds (VOCs). Disponible en: <http://www.epa.gov/iaq/voc2.html>
- [4] Ivanova, S., A. Pérez, M.Á. Centeno, and J.A. Odriozola, Chapter 9, S.L. Suib, Editor. 2013, Elsevier: Amsterdam. p. 233256.
- [5] Spivey, J.J., Industrial & Engineering Chemistry Research, 1987. 26(11): p. 2165-2180.
- [6] Li, W.B., J.X. Wang, and H. Gong, Catalysis Today, 2009. 148(1-2): p. 81-87.
- [7] Liotta, L.F., Applied Catalysis B: Environmental, 2010. 100(3-4): p. 403-412.
- [8] Godoy M., Banús E., Sanz O., Montes M., Miró E. and Milt G., Catalysts, 2018, 8, 16

- [9] Fierro, J.L.G., Chemistry and Applications. CRC Press: New York., 2006.
- [10] Bastos, S.S.T., S.A.C. Carabineiro, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.J. Delgado, and J.L. Figueiredo, *Catalysis Today*, 2012. 180(1): p. 148-154.
- [11] Lamaita, L., M.A. Peluso, J.E. Sambeth, H. Thomas, G. Mineli, and P. Porta, *Catalysis Today*, 2005. 107-108: p. 133-138.
- [12] Kovanda, F., T. Rojka, J. Dobesová, V. Machovic, P. Bezdicka, L. Obalová, K. JirátoVá, and T. Grygar, *Journal of Solid State Chemistry*, 2006. 179(3): p. 812-823.
- [13] Lamonier, J-F., A.-B. Boutoundou, C. Gennequin, M. Pérez-Zurita, S. Siffert, and A. Aboukais, *Catalysis Letters*, 2007. 118(3): p. 165-172.
- [14] Brunel J., et al., *Catalysts*, 2018, 8, 64
- [15] Li, P., C. He, J. Cheng, C.Y. Ma, B.J. Dou, and Z.P. Hao. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. 101(3-4): p. 570-579.
- [16] A.V. Nakhate, G.D. Yadav, *Molecular Catalysis* (2018).
- [17] K. Urasaki, S. Kado, A. Kiryu, K.-i. Imagawa, K. Tomishige, R. Horn, O. Korup, Y. Suehiro, *Catalysis Today* 299 (2018) 219.
- [18] F. Zhang, Y. Zhang, L. Yuan, K.A.M. Gasem, J. Chen, F. Chiang, Y. Wang, M. Fan, *Molecular Catalysis* 441 (2017) 190.
- [19] A. Afshar Taromi, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis A: General* 558 (2018) 140.
- [20] Daza, C.E., S. Moreno, and R. Molina. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. 36(6): p. 3886-3894.
- [21] Di Cosimo, J.I., V .K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, and C. R . Apesteguia, *Journal of Catalysis*, 1998. 178(2): p. 499-510.
- [22] Aguilera D., Pérez A., Molina R. and Moreno S, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 104, 144–150
- [23] Daza, C.E., S. Moreno, and R. Molina, *Catalysis Communications*, 2010. 12(3): p. 173-179.
- [24] Ianos, R. and P. Barvinschi, *Journal of Solid State Chemistry*, 2010. 183(3): p. 491-496.
- [25] Guo, X., D. Mao, G. Lu, S. Wang, and G. Wu, *Journal of Catalysis*, 2010. 271(2): p. 178-185.
- [26] Sharma, S.K., S.S. Pitale, M. Manzar Malik, R.N. Dubey, M.S. Qureshi, and S. Ojha, *Physica B: Condensed Matter*, 2010. 405(3): p. 866-874.
- [27] Castaño M., Molina R. and Moreno S., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 370 167– 174
- [28] Perez A., Lamonier J.F., Giradoun J.M, Molina R. and Moreno S., *Catalysis Today*, 176, 2011, 286-291
- [29] Perez A., Montes M., Molina R. and Moreno S., *Applied Catalysis A. General*, 408, 2011, 96-104
- [30] Perez A., Molina R. and Moreno S., *Applied Catalysis A, General*, 477, 2014, 109-116
- [31] Castaño M., Molina R. and Moreno S., *Molecular Catalysis*, 443, 2017 117-124
- [32] Perdomo C., Perez A., Molina R. and Moreno S., *Applied Surface Science*, 383, 2016, 42–48
- [33] Castaño M., Molina R. and Moreno S., *CT&F –Ciencia, Tecnología y Futuro Journal of oil, gas and alternative energy sources*. Vol. 6 Num. 2 , 2015, 45 - 56
- [34] Castaño M., Molina R. and Moreno S., *Catalysts*, 2015, 5, 905-925
- [35] Castaño M., Molina R. and Moreno S., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 398, 2015, 358–367
- [36] Castaño M., Molina R. and Moreno S *Applied Catalysis A- General*, 492, 2015, 48-59
- [37] S. Liu, D. Chen, K. Zhanga, J. Li and N. Zhao, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3736
- [38] M.E. Pérez-Bernal, R.J. Ruano-Casero, F. Benito and V. Rives, *J. Solid State Chem.*, 182 (2009) 1593.

ASPECTOS DA HIDROGENÓLISE DO GLICEROL SOBRE CATALISADORES METÁLICOS

Aracelis J. Pamphile-Adrián, Joyce B. Salazar, André V.H. Soares, Fabio B. Passos*

Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise (RECAT)/Departamento de Engenharia Química e de Petróleo/Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil

*E-mail: fabiopassos@id.uff.br

Resumo

A hidrogenólise do glicerol é uma alternativa importante para a utilização da glicerina proveniente da produção do biodiesel. Os produtos mais importantes desta reação são o 1,2 propanodiol (1,2-PDO) e o 1,3 propanodiol (1,3-PDO) pois eles são matérias-primas de alto valor industrial. Atualmente 1,2-PDO é produzido por uma rota petroquímica que inicia com a síntese de óxido de propeno a partir do propeno, mas esse processo é considerado menos sustentável. Neste sentido, diversos estudos foram realizados na busca por processos catalíticos que forneçam altas conversões e seletividades para este importante produto. Neste trabalho, apresentamos os principais resultados de nosso grupo na hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de rutênio, platina, paládio e irídio. São tratadas as diferenças entre estes metais com relação à quebra de ligações C-C e C-O. Adicionalmente, demonstra-se como diferentes suportes afetam a atividade seletividade. É também apresentada como a adição de promotores tais como níquel, irídio e ferro modifica os catalisadores devido a fatores eletrônicos, geométricos e de tamanho de partícula. Os resultados permitiram um melhor entendimento das consequências catalíticas da modificação dos sítios metálicos nesta reação. As similaridades com a reforma em fase aquosa (APR) serão também discutidas.

Palavras chave: glicerol, hidrogenólise, 1,2 propanodiol, 1,3 propanodiol, catalisadores metálicos.

Abstract

Hydrogenolysis of glycerol is an important alternative for the use of glycerol obtained as a byproduct in the production of biodiesel. The more important products of this reaction are 1,2-propanediol (1,2-PDO) and 1,3-propanediol (1,3-PDO) as they are raw materials of great industrial value. Nowadays, 1,2-PDO is produced by a petrochemical route that starts from the synthesis of propylene oxide from propylene, but this process is considered less sustainable. In this sense, several studies have been carried out in the search for catalytic processes that provide high conversions and selectivities for this important product. In this work, we present the main results of our group on the hydrogenolysis of glycerol over ruthenium, platinum, palladium and iridium catalysts. We address the differences between these metals in regard to C-C and C-O cleavage. Additionally, we show how different supports affect the activity and product selectivity. We also present how the addition of promoters such as nickel, iron and copper modify the catalysts by geometric, electronic and particle size factors. The results allowed to a better understanding of the catalytic consequences of the modification of the metal sites for this reaction. The similarities with aqueous phase reforming (APR) will also be discussed.

Keywords: glycerol, hydrogenolysis, 1,2 propanodiol, 1,3 propanodiol, metal catalysts.

1. Introdução

A produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais levou a um aumento da produção de glicerina bruta, uma vez que o glicerol é um sub-produto da reação de transesterificação de triglicerídeos com monoálcoois. No processo de produção do biodiesel, para cada 9 kg de biodiesel produzido, cerca de 1 kg de glicerol é formado como subproduto [1], o que levou a uma necessidade de desenvolvimento de processos de conversão do glicerol a produtos de maior valor agregado. No Brasil em particular, de acordo com a Lei nº 13.623/2016, há previsão para o aumento da porcentagem de biodiesel no diesel de 8% em 2017 para 10% em 2019. Projeções da FAPESP para 2020 indicam que a produção brasileira de biodiesel deve alcançar 14,3 milhões de m³, e por consequência a de glicerina chegue a 1,4 milhões de m³.

Diversas rotas foram investigadas para o uso do glicerol tais como a hidrogenólise para produzir 1,2- ou 1,3-propanodiol, a reforma em fase aquosa e gasosa para formar CO e H₂, a carboxilação para formação de carbonato de glicerol, a desidratação a acroleína, a reação de eterificação para formar poligliceróis; e oxidação seletiva para produzir cetonas, ácidos e aldeídos [2,3].

A hidrogenólise catalítica do glicerol para a produção de 1,2-propanodiol (1,2-PDO) e 1,3-propanodiol (1,3-PDO) é uma rota interessante do ponto de vista econômico e ambiental. O 1,2-PDO é um produto químico com alto valor agregado e extensivamente utilizado em resinas de poliéster, anti-congelantes, fármacos e cosméticos. O 1,3-PDO é principalmente empregado para obtenção de fibras de poliéster especiais, filmes e recobrimentos [4].

A atual produção do 1,2-PDO em escala industrial é realizada via hidratação do óxido de propeno, enquanto o 1,3-PDO é obtido a partir de óxido de eteno ou acroleína [4]. Todos esses processos envolvem derivados petroquímicos, sendo portanto considerados inadequados do ponto de vista da sustentabilidade ambiental.

A produção de 1,2-PDO via rota alternativa com o uso do glicerol, matéria-prima bio-renovável e subproduto de biocombustível, será ambiental e economicamente viável por produzir 1,2-PDO através de matéria-prima de baixo custo e de procedência renovável.

A reação de hidrogenólise do glicerol produz como principais compostos, 1,2-PDO, 1,3-PDO e etilenoglicol. O rendimento a 1,2-PDO ou 1,3-PDO depende da clivagem seletiva da ligação C-O em detrimento da ligação C-C, que levaria a produtos

de degradação, etilenoglicol e metano, por exemplo.

Estudos conduzidos por diversos grupos de pesquisa têm mostrado que metais de transição atuam como componentes ativos na reação de hidrogenólise do glicerol. A reação de hidrogenólise do glicerol via catálise heterogênea ocorre principalmente em fase líquida sob pressão de H₂ variando de 0,5 a 10 MPa e sob temperaturas moderadas (120 - 260 °C) na presença de catalisadores heterogêneos ativos para essa reação, tal como metais de transição: Pd, Pt, Ru, Rh, Cu, Ni, Ir [5,6].

Neste trabalho, apresentamos os principais resultados de nosso grupo na hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de rutênio, platina, paládio e irídio. São tratadas as diferenças entre estes metais com relação à quebra de ligações C-C e C-O. Adicionalmente, demonstra-se como diferentes suportes afetam a atividade seletividade. É também apresentada como a adição de promotores tais como níquel, irídio e ferro modifica os catalisadores devido a fatores eletrônicos, geométricos e de tamanho de partícula. As similaridades com a reforma em fase aquosa (APR) serão também discutidas.

2. Experimental

2.1. Preparação de catalisadores

2.1.1. Catalisadores Ir-Ni/Al₂O₃

O suporte utilizado foi γ -Al₂O₃ comercial HP-14/150 SASOL PURALOX, previamente calcinada em mufla a 600 °C durante 4 h (10°C/min). Foram preparados catalisadores monometálicos Ir/ γ -Al₂O₃ e Ni/ γ -Al₂O₃ e catalisadores bimetálicos IrNi_x/ γ -Al₂O₃, onde x=razão molar Ni/Ir (x=0,5, 1,0 ou 2,0). Todos os catalisadores foram preparados por impregnação seca. Foram utilizados H₂IrCl₆·xH₂O (Sigma-Aldrich), e Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich) como precursores. Os catalisadores bimetálicos foram preparados por impregnação sucessiva mantendo o teor de Ir em 2% m/m e a quantidade de Ni necessária para obtenção das razões molares especificadas anteriormente. Os precursores obtidos foram secos em estufa a 100 °C por 12 h e calcinados em mufla a 500 °C durante 4 h (5°C/min). Desta forma foram obtidos os sólidos IrNi_{0,5}/ γ -Al₂O₃, IrNi/ γ -Al₂O₃ e IrNi₂/ γ -Al₂O₃. Antes de cada reação catalítica, os catalisadores foram reduzidos em H₂ (30 mL/min), a 500 °C por 2 h, e passivados com uma mistura 5% O₂/He na temperatura do N₂ líquido (196 °C). Maiores detalhes podem ser obtidos na ref. [7].

2.1.2. Catalisadores Ru-Cu/TiO₂

Os catalisadores Ru-Cu/TiO₂ foram preparados por impregnação seca sucessiva de Ru seguido de Cu. TiO₂ (Evonik-Degussa, GmbH-P25) foi usado sem calcinação prévia. Catalisadores suportados em TiO₂ com diferentes razão de peso entre Cu:Ru (1:2, 1:1, 2:1 and 4:1) foram preparados, bem como seus homólogos monometálicos, 2,5% Ru e 2,5% Cu. Os precursores usados para rutênio e cobre foram Ru(NO)(NO₃)₃ diluído em ácido nítrico (Sigma-Aldrich) e Cu(NO₃)₂·3H₂O (Alfa Aesar) respectivamente. Após a saturação dos poros o material foi seco a 120 °C por 2h. Após a etapa de secagem, os catalisadores foram ativados diretamente sem passar por processo de calcinação, para evitar o fenômeno de sinterização e/ou possível perda de Ru na forma de RuO₄, que é um estado de oxidação volátil desse metal [22].

A etapa de redução ocorreu em H₂ numa vazão de 100 mL min⁻¹ a 300 °C por 4h com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Os catalisadores suportados em TiO₂ foram identificados por sua percentagem em peso do metal, tais como: 2,5Ru/TiO₂, 5Ru-2,5Cu/TiO₂, 2,5Ru-2,5Cu/TiO₂, 2,5Ru-5Cu/TiO₂, 2,5Ru-10Cu/TiO₂ e 2,5Cu/TiO₂. Maiores detalhes estão descritos na ref. [8].

2.1.3- Catalisadores Pt-Fe/Al₂O₃

Os catalisadores Pt-Fe/Al₂O₃ foram preparados pelo método da impregnação seca, utilizando H₂PtCl₆·6H₂O e Fe(NO₃)₃·9H₂O como precursores para Pt e Fe, respectivamente, ambos fornecidos pela Sigma Aldrich. Gama alumina (γ-Al₂O₃) da Sasol foi utilizada como suporte, calcinada a 550 °C. Foram preparados, dois catalisadores monometálicos (Pt/Al₂O₃ e Fe/Al₂O₃) e três catalisadores bimetálicos (Pt₂-Fe/Al₂O₃; Pt-Fe/Al₂O₃; Pt-Fe₂/Al₂O₃). Os catalisadores contendo platina foram preparados usando teor nominal fixo de 2,5% (g/g) de Pt e variando-se o teor de Fe para se obterem diferentes razões atômicas Pt:Fe. Os catalisadores bimetálicos foram co-impregnados e todos os catalisadores foram calcinados a 480 °C por 4 h, utilizando-se taxa de aquecimento de 5 °C /min. Mais informações sobre a preparação destes catalisadores podem ser obtidos na referência [8].

2.2. Caracterização de catalisadores.

Os diversos catalisadores preparados foram analisados por XRD, TPR, XPS, FT-IR, MET, fisissorção de N₂ e quimissorção de H₂. Maiores detalhes podem ser obtidos nas referências [7-9].

2.3. Testes catalíticos

A reação de hidrogenólise do glicerol foi

realizada em um reator autoclave de aço inoxidável com capacidade de 300 mL equipado com agitador magnético, termopar e um controlador digital de pressão, temperatura e agitação. O reator foi carregado com 50 mL de solução aquosa de glicerol (20 wt%) e 1 g de catalisador previamente reduzido. O reator foi selado e purgado com H₂, foi pressurizado até 360 psi de H₂ e, em seguida, aquecido até a temperatura reacional (10 °C/min). Após 12 h, o reator foi resfriado à temperatura ambiente. Os produtos líquidos foram analisados em um cromatógrafo gasoso equipado com um detector de massas (GC-MS QP2010Plus) e uma coluna capilar (Rtx-Wax).

Os experimentos de reforma de glicerol em fase aquosa (APR) foram realizados utilizando-se apenas N₂ como gás inerte a uma pressão inicial de 165 psi, sem qualquer adição externa de H₂ ao sistema reacional. O procedimento reacional e as condições foram similares à previamente descritas, à temperatura de 240 °C para cada teste.

3. Resultados e discussão

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos na reação de hidrogenólise do glicerol. Em primeiro lugar, a reação com o catalisador monometálico Ni/Al₂O₃, realizada como reação de controle, mostrou uma conversão de apenas 2,3% e um rendimento para 1,2-PDO de 70,9%. Para os catalisadores bimetálicos foi obtido um aumento na conversão de glicerol desde 7% (Ir/Al₂O₃) para 24,4% (IrNi_{0,5}/Al₂O₃), 27,6% (IrNi/γ-Al₂O₃) e 29,5% (IrNi₂/γ-Al₂O₃). Este aumento na atividade do catalisador com a adição de Ni era esperado, já que de forma similar, Pt foi adicionado a catalisadores de Ni para reações de reforma de glicerol em fase aquosa, obtendo-se aumento na atividade e estabilidade dos catalisadores atribuída ao efeito sinérgico entre o Ir e o Ni promovido pela possível formação de uma liga [7].

Por outro lado, o aumento na conversão de glicerol também levou a uma leve diminuição no rendimento para 1,2-PDO, que diminuiu de 89,9% (Ir/Al₂O₃) para 83,2% (IrNi₂/Al₂O₃). Mas este efeito pode ser considerado pouco significativo devido à compensação encontrada entre conversão e rendimento.

O efeito produzido pelos catalisadores bimetálicos pode ser devido a efeitos em termos de número de átomos disponíveis para a reação (que é maiormente observado quando um metal é adicionado para dissociar aglomerados formados por outro metal) ou devido a efeitos ocasionados por interações eletrônicas entre os componentes do catalisador bimetálico, o que tem influência na força de adsorção dos diferentes reagentes e

produtos na superfície dos metais. Assim, observando os resultados de conversão e taxa de reação obtidos com os diferentes catalisadores bimetalicos e com o catalisador monometalico Ni/Al₂O₃, observa-se que a elevada atividade dos catalisadores bimetalicos de Ni não é devida ao primeiro efeito, e sim ao efeito produzido pelas interações eletrônicas entre ambos os metais, as quais pode ser dadas em forma de ligação química, transferência de carga ou efeito de polarização.

Provavelmente, com esta interação Ir-Ni, existe uma alteração na adsorção do glicerol no catalisador que tem como consequência uma maior reatividade. Assim, a adição de Ni ao catalisador monometalico de Ir mostrou-se como uma alternativa promissória para otimização da reação de hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de irídio.

Tabela 1. Resultados de conversão e seletividade dos produtos para a reação de hidrogenólise do glicerol em catalisadores de Ir.

| Catalisador | Conv. (%) | (-r _A) ₀ (mol/s/g) *10 ⁷ | 1,2-PDO | Outros ^b |
|---|-----------|--|---------|---------------------|
| Ir/Al ₂ O ₃ | 7,0 | 2,7 | 89,9 | 10,1 |
| Ni/Al ₂ O ₃ | 2,3 | 1,9 | 70,9 | 29,1 |
| IrNi _{0,5} /Al ₂ O ₃ | 24,4 | 5,0 | 88,9 | 11,1 |
| IrNi/Al ₂ O ₃ | 27,6 | 5,7 | 87,3 | 12,7 |
| IrNi ₂ /Al ₂ O ₃ | 29,5 | 6,0 | 83,2 | 16,8 |

^aCondições de reação: sol. glicerol 20% m/m; P=360 psi; T=200 °C; Ir/Gli=0,0014; treação= 12 h; Agitação=500 RPM.

^bIncluindo 1,3-PDO, Etilenoglicol, Acetol e álcoois leves como metanol, etanol e propanol.

As tabelas 2 e 3 mostram os resultados do desempenho dos catalisadores Ru-Cu/TiO₂, a baixa conversão, para todos os catalisadores testados. O balanço de carbono foi baseado na quantidade total de carbono na fase líquida. Para reação com o puro suporte TiO₂, não foi observado nenhuma conversão de glicerol. A presença de um catalisador metálico foi requerida para catalisar a reação de hidrogenólise a esta temperatura (200 °C). A adição de metal cobre em catalisadores a base de Ru contribuiu fortemente para o aumento da seletividade a 1,2- PDO, apesar do sutil decréscimo na atividade comparada ao catalisador de Ru monometalico.

Tabela 2. Hidrogenólise do glicerol sobre Ru-Cu/TiO₂.

| Catalisador | Tempo (h) | Conversão ^a (%) | TOF (s ⁻¹) ^b | TOF (s ⁻¹) ^c |
|--|-----------|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Branco | 12 | 0,00 | - | - |
| TiO ₂ | 12 | < 1,0 | - | - |
| 2,5Ru/TiO ₂ | 1 | 19 | 0,14 | 0,13 |
| 5Ru-2,5Cu/TiO ₂ | 1 | 11 | 0,048 | 0,034 |
| 2,5Ru-2,5Cu/TiO ₂ | 1 | 10 | 0,11 | 0,027 |
| 2,5Ru-5Cu/TiO ₂ | 1 | 8,6 | 0,091 | 0,015 |
| 2,5Ru-10Cu/TiO ₂ | 2 | 8,4 | 0,081 | 0,0050 |
| 2,5Cu/TiO ₂ | 12 | 13 | - | 0,0027 |
| 2,5Ru/TiO ₂ +2,5Cu/TiO ₂ | 1 | 15 | 0,055 | 0,056 |

* Condição Reação: 20% p/p sol. Glicerol; T: 200°C; PH₂ = 2,5 MPa.; 0,6g catalisador. Todos os catalisadores foram reduzidos a 300 °C antes da reação. Todas os balanços de carbono foram entre 95 e 103%. ^a Baseado em produtos líquidos totais. ^b Baseado em produtos líquidos totais e quimissorção de H₂ para catalisadores de Ru. ^c Baseado em tamanho de partícula por média da superfície por MEVT

Tabela 3. Seletividade na hidrogenólise do glicerol sobre Ru-Cu/TiO₂.

| Catalisador | Tempo (h) | Seletividade produtos líquidos (%) | | | |
|--|-----------|------------------------------------|----|---------|---------------------|
| | | 1,2-PDO | EG | 1,3-PDO | Outros ^d |
| Branco | 12 | - | - | - | - |
| TiO ₂ | 12 | - | - | - | - |
| 2,5Ru/TiO ₂ | 1 | 48 | 41 | 3 | 9 |
| 5Ru-2,5Cu/TiO ₂ | 1 | 64 | 24 | 4 | 8 |
| 2,5Ru-2,5Cu/TiO ₂ | 1 | 69 | 25 | 0 | 6 |
| 2,5Ru-5Cu/TiO ₂ | 1 | 74 | 21 | 0 | 6 |
| 2,5Ru-10Cu/TiO ₂ | 2 | 96 | 3 | 0 | 2 |
| 2,5Cu/TiO ₂ | 12 | 97 | 2 | 0 | 1 |
| 2,5Ru/TiO ₂ +2,5Cu/TiO ₂ | 58 | 30 | 5 | 7 | |

A atividade dos catalisadores na hidrogenólise do glicerol foi mensurada pelo cálculo da frequência de reação (TOF), para baixa conversão e pelo cálculo de produtividade por sítio (STY) para alta conversão, porém a formula do cálculo é a mesma para ambos. Adicionalmente, os cálculos de atividade foram baseados em dois diferentes métodos usados para estimar o tamanho de partículas. Através da técnica de quimissorção de H₂ foi estimado o número total de átomos metálicos de Ru na superfície do catalisador. Pela técnica de MET, o número total de átomos metálicos na superfície do catalisador levou em consideração o

somatório das partículas de Ru e de C, assumindo que a partícula da superfície havia o mesmo teor nominal Cu/Ru que no bulk do catalisador.

A taxa de hidrogenólise do glicerol baseada no número total de átomos da superfície decresceu substancialmente com o aumento da razão Cu/Ru. Esse resultado pode ser atribuído à baixa atividade apresentada pelas partículas isoladas de Cu presentes em catalisadores bimetalicos Ru-Cu com alta razão Cu/Ru.

O catalisador de Cu monometálico foi o menos ativo para a reação, como esperado. Em contrapartida, a frequência de reação de hidrogenólise do glicerol baseada no número total de H₂ quimissorvido não se alterou substancialmente com o aumento da razão Cu/Ru (Tabela 2), consistente com a conclusão de que alto teor de Cu não bloqueia efetivamente os sítios de Ru. A única exceção nessa tendência foi o catalisador 5Ru-2,5Cu/TiO₂. Os resultados também mostram que quando a razão Cu/Ru aumentou, a seletividade a 1,2-PDO aumentou de 48% no caso de catalisador de Ru monometálico para 97% para o catalisador 2,5Ru-10Cu/TiO₂ inibindo a produção de etileno glicol. Deve ser notado também que o catalisador 2,5Ru-10Cu/TiO₂ tem aproximadamente a mesma seletividade do produto desejado da reação que o catalisador monometálico de Cu.

Esses resultados apresentados sugerem que o papel do Cu dentro das partículas bimetalicas é diluir os aglomerados de partículas grandes de Ru que são requeridas para a clivagem da ligação C-C, que levaria à produção de etileno glicol, produto indesejável na reação.

Entretanto, a adição de cobre não parece decrescer substancialmente a habilidade do Ru em catalisar a clivagem da ligação C-O, o que leva à produção seletiva de 1,2-PDO nesses sítios catalíticos. Partículas menores ou talvez um único átomo de Ru são necessários para catalisar a ligação C-O. Esse resultado também sugere que Ru e Cu precisam estar automaticamente juntos dentro de um mesmo catalisador na ordem de aumentar a seletividade a 1,2-PDO. A baixa seletividade a 1,2-PDO foi observada quando catalisadores monometálicos de Cu e Ru foram fisicamente misturados e aplicados à reação (Tabela 3).

A Figura 1 ilustra a conversão e seletividade a 1,2-PDO após 12h de reação para todos os catalisadores preparados. O catalisador 2,5Ru-2,5Cu/TiO₂ exibiu a melhor performance na hidrogenólise do glicerol com 53,9% de conversão, 93,2% de seletividade a 1,2-PDO e com um balanço de carbono de 95% após 12h. Além disso, entre todos os catalisadores bimetalicos, o catalisador 2,5Ru-2,5Cu/TiO₂ exibiu a maior taxa

de reação (TOF) para a reação como reportado na Tabela 2.

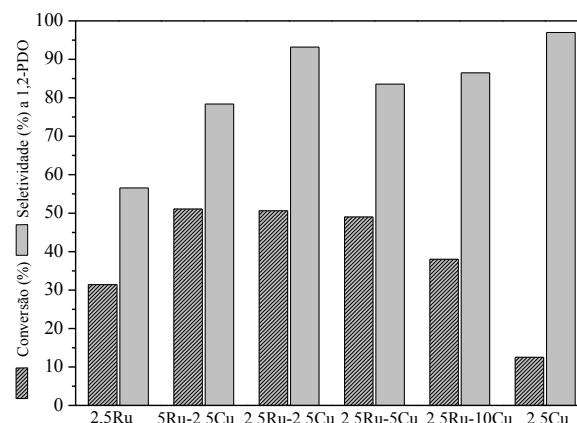


Figura 1. Comparação de conversão, com base em produtos em fase líquida e seletividade à 1,2-PDO na reação de hidrogenólise do glicerol a 200 °C após 12h de reação sob catalisadores de Ru, Cu e Ru-Cu com diferentes razões Cu/Ru.

Para temperaturas em torno de 220 °C, a frequência inicial de reação aumenta linearmente com a fração de ferro contida nas partículas bimetalicas de Pt-Fe, mas temperaturas mais altas levam a relações não lineares entre TOF₀ e o teor de ferro. Uma seletividade alta na produção de 1,2-PD pode ser atingida ao se utilizar temperaturas relativamente brandas. Para altas temperaturas, a produção de 1-PrOH é da mesma magnitude que 1,2-PDO. Enquanto Fe/Al₂O₃ não apresentou qualquer atividade, todos os catalisadores bimetalicos foram mais ativos e mais seletivos na produção de 1,2-PDO e 1-PrOH do que Pt/Al₂O₃. Isso pode ser explicado por um efeito de ensemble, uma vez que Fe e Pt podem se combinar para formar ligas.

Nos experimentos de APR, o catalisador monometálico de Pt mostrou a melhor seletividade para a produção de 1-PrOH, maior do que a apresentada pela reação de hidrogenólise. O principal objetivo ao se realizarem experimentos de APR foi de verificar se parte do hidrogênio responsável pela hidrogenólise do glicerol poderia ser gerada in situ, a partir das etapas de desidrogenação e/ou outras reações ocorrentes, como, por exemplo, a reação de deslocamento (WGS). A detecção de quantidades consideráveis de H₂ na fase gasosa, indica que 1,2-PDO e 1-PrOH são também produzidos a temperaturas acima de 493 K, sem o uso de H₂ vindo de uma fonte externa. Em comparação com os resultados da hidrogenólise, houve uma queda considerável na seletividade de 1,3-PDO, um aumento na de etanol e uma presença marcante de acetol nos resultados

do processo APR. A seletividade de 1-PrOH é claramente inversamente proporcional ao conteúdo de ferro no catalisador na reação de APR de glicerol, a partir do que é possível se inferir que a reação é sensível à estrutura do catalisador. hidrogênio é levemente diminuída com o aumento do teor de ferro. Assim, portanto, frações ótimas de Fe no catalisador para a produção de hidrogênio gasoso parecem ser baixas.

Os comportamentos dos processos de hidrogenólise e da APR são bastante diferentes. Enquanto na hidrogenólise há o consumo do H₂ alimentado de uma fonte externa e uma consequente diminuição da pressão do sistema ao longo da batelada, na APR há um aumento significativo da pressão. Em todos os experimentos de APR a pressão final foi em torno de 318 psi à temperatura ambiente, contrastando com os 165 psi iniciais de N₂ que foram alimentados ao sistema. Na fase gasosa foram detectados CO₂, H₂, CH₄, C₂H₆ e traços de outros produtos.

4. Conclusões

Foi estudado o efeito da adição de Ni a um catalisador de Ir/Al₂O₃ na reação de hidrogenólise do glicerol. Foi observada, mediante a caracterização dos catalisadores, uma interação entre as fases metálicas existentes, que provavelmente foi responsável pelo aumento da atividade catalítica dos catalisadores bimetálicos Ir-Ni/ γ -Al₂O₃ em relação ao catalisador monometálico Ir/ γ -Al₂O₃. Estas interações, de natureza eletrônica, podem ter ocasionado modificações em parâmetros reacionais como a adsorção do glicerol no catalisador, aumentando assim a reatividade do mesmo.

A adição de Cu a catalisadores de Ru melhorou intensamente a seletividade a 1,2-PDO. A taxa de hidrogenólise do glicerol para catalisadores bimetálicos de Ru-Cu, baseada no total de átomos metálicos, foi no mínimo uma ordem de magnitude menor que para o catalisador monometálico de Ru, onde a taxa da reação baseada em quimissorção de H₂ somente levemente menor. O papel do Cu nessas partículas bimetálicas é diluir grandes aglomerados de Ru que são requeridos na clivagem da ligação C-C a qual leva à formação de etileno glicol ao invés do produto desejado, 1,2-PDO.

Os catalisadores bimetálicos Pt_x-Fe_y/Al₂O₃ apresentados neste trabalho se mostram materiais viáveis para as reações, com maior performance na produção de 1,2-PDO e 1-PrOH do que Pt/Al₂O₃ para a hidrogenólise de glicerol, enquanto a situação é inversa para a APR. A interação metálica

entre Pt e Fe é evidente e reputa-se como causa da melhor atividade dos catalisadores bimetálicos a formação de camadas de Fe sobre partículas de Pt. Teores ótimos de Fe parecem ser baixos, dentro da faixa estudada.

5. Agradecimentos

FBP agradece a alunos, ex-alunos e diversos pesquisadores com o qual colaborou nos últimos tempos no tema da hidrogenólise do glicerol. Os trabalhos realizados foram financiados pela CAPES, CNPq e FAPERJ.

6. Referências

- [1] C. H. Zhou, J. N. Beltramini, Y. X. Fan, G. Q. Lu, *Chemical Society Reviews*, 3 (2008) 527.
- [2] A. Brandner, K. Lehnert, A. Bienholz, M. Lucas, P. Claus, *Topics in Catalysis*, 52 (2009) 4.
- [3] E. Farnetti, J. Kašpar, C.A. Crotti, *Green Chemistry*, 11 (2009) 704.
- [4] A. Marinas, P. Bruijninx, J. Ftouni, F.J. Urbano, C. Pinel. *Catalysis Today* 239 (2015) 31.
- [5] A. Martin, U. Armbruster, I. Gandarias, P. L. Arias, *European Journal of Lipid Science and Technology* 115 (2013) 9.
- [6] Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catalysis Science and Technology*, 1 (2011) 179.
- [7] A. Pamphile-Adrián, P.P. Florez-Rodriguez, M. H. Pires, G. Perez, F. B. Passos, *Catalysis Today*, 289 (2017) 302.
- [8] J. B. Salazar, D. Falcone, H. Pham, A.K. Datye F.B.Passos, R. J. Davis *Applied Catalysis A: General*, 482 (2014) 137.
- [9] A. V. H. Soares. G. Perez, F. B. Passos, *Applied Catalysis B: Environmental*, 185 (2016) 77.



LIÇÃO HISTÓRICA

CICAT 2018
50º Aniversario



APUNTES HISTÓRICOS SOBRE LOS SIMPOSIOS (CONGRESOS) IBEROAMERICANOS DE CATÁLISIS EN SU 50 ANIVERSARIO (1968-2018)

Joaquín Pérez Pariente^{a*}

^a *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC, Madrid, España.*

*E-mail: jperez@icp.csic.es

Resumen

El primer simposio Iberoamericano de catálisis tuvo lugar en Madrid (España) en el año 1968, y desde entonces han venido celebrándose ininterrumpidamente con carácter bienal y rotativo en diversos países del área, con un incremento continuado del número de investigadores inscritos y de trabajos presentados. Con motivo de su 50 aniversario, en este trabajo se presentan aspectos de carácter histórico sobre el desarrollo de estas reuniones científicas. Su organización se debió a la iniciativa del Dr. Juan Francisco García de la Banda, jefe del Departamento de Catálisis del Instituto de Química Física “Gregorio Rocasolano” del CSIC. El grado de participación de los distintos países ha reflejado históricamente en buena medida su nivel de desarrollo en lo que a la catálisis se refiere, constatándose que los congresos han actuado en muchos casos de catalizador para la constitución de sociedades científicas nacionales consagradas a esta rama de la ciencia. Han servido también para fomentar la colaboración científica internacional, un proceso que culminó con la puesta en marcha en 1985 del subprograma V “Catálisis y Adsorbentes para el Medio Ambiente y Calidad de Vida” dentro del Programa CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo).

Palabras clave: Simposios Iberoamericanos, catálisis, historia, CYTED

Abstract

The first Iberoamerican meeting on catalysis took place in Madrid, Spain, in 1968, and from then on these biennial meetings have been organized in different Iberoamerican countries with a great success of attendees and contributions. In their 50 anniversary, this work reviews some of their key historical aspects. They started at the initiative and leadership of Dr. Juan Francisco García de la Banda, director of the Catalysis Department of the Instituto de Química Física “Gregorio Rocasolano” of CSIC. The participation degree of the several countries of the area often reflected their development level in catalysis, and it can be noticed that these meetings have in some cases helped the constitution of national catalysis societies. They have also promoted the Iberoamerican scientific cooperation, a process that reached its best with the launching in 1985 of subprogram V “Catalysis and Adsorbents for Environment and Life Quality” within the Iberoamerican Science and Technology Program for Development (CYTED).

Keywords: Iberoamerican Congresses, catalysis, history, CYTED.

1. Introducción: los orígenes

El primer simposio iberoamericano de catálisis, eventos que posteriormente pasaron a denominarse congresos, tuvo lugar en el año 1968 en Madrid, a iniciativa del Dr. Juan Francisco García de la Banda (Figura 1), a la sazón director del Departamento de Catálisis del Instituto de Química Física “Gregorio Rocasolano” (IQFR) del CSIC, en las instalaciones del propio instituto. Fueron al menos dos las circunstancias que propiciaron esa reunión. Desde 1967 comenzaron a llegar al departamento becarios provenientes de Argentina, Chile, México y Venezuela, lo que marcó el inicio de un proceso de acercamiento hacia el área, que no dejó de incrementarse en años posteriores. En esa situación, el Dr. García de la Banda tuvo la idea de reunir a los científicos iberoamericanos que de paso por Europa iban a asistir al IV Congreso Internacional de Catálisis que se celebraba ese año en Moscú [1]. La invitación, formulada también a colegas portugueses y brasileños, tuvo éxito, reuniendo a 44 participantes (Figura 2). La mayoría de ellos eran españoles, pero 9 procedían de otros tres países iberoamericanos, entre los que destacaba Venezuela con 7 participantes, mientras que Argentina estuvo representada por el Dr. J. M. Parera y Portugal por Artur Lopes [2]. Esa reunión se consideró como el 1^{er} Simposio Iberoamericano de Catálisis, y en el mismo se acordó constituir la Sociedad Iberoamericana de Catálisis, cuyo primer presidente fue el Dr. Gojko Kremenec, del Departamento de Catálisis, que también lo fue del comité Organizador, actuando como secretario el Dr. Paulino Andreu, de la Universal Central de Venezuela (UCV).

2. Anatomía de un simposio

El congreso internacional de catálisis de Moscú supuso sin duda una excelente oportunidad para organizar la reunión de Madrid, pero ese hecho por sí solo no explica ni sus características y menos aún que se celebrase. Para ello tuvo que existir además, por un lado, una masa crítica suficiente de investigadores iberoamericanos en el área de la catálisis y, por otro, liderazgo y capacidad de organización para llevarla a cabo. En 1968, el Departamento de Catálisis, proveniente del Laboratorio de Catálisis fundado en 1953 por el Dr. García de la Banda tras su regreso de su estancia postdoctoral en Bristol, contaba con 37 miembros y ya tenía tras de sí una exitosa labor científica, con una extensa y sólida red de cooperación con el Reino Unido y sobre todo, Estados Unidos. A ello se añadía una importante colaboración con la industria química, algo

completamente inusual en la España de la época [3], que se produjo al calor de la expansión económica e industrial que tuvo lugar en el país a comienzos de los años sesenta. En 1964, con motivo del 25 aniversario de la fundación del CSIC, el Dr. García de la Banda organizó en el IQFR una reunión internacional sobre el tema Química Física de Procesos en Superficies de Sólidos, a la que asistieron algunos de los especialistas mundiales más destacados del área. El Departamento tenía por lo tanto la capacidad, experiencia e iniciativa para organizar con éxito aquella primera reunión [4].



Figura 1. Juan Francisco García de la Banda en uno de los laboratorios del Departamento de Catálisis.



Figura 2. Asistentes al 1^{er} Simposio Iberoamericano de Catálisis en 1968.

El simposio de Madrid tuvo algunas características que se mantendrán aunque de

manera desigual en los siguientes, que pasarán en todo caso a constituir una seña de identidad de los mismos. La más destacada es el elevado número de participantes de empresas relacionadas con la catálisis. Fueron 14 en el primero, y el mismo número en el segundo, celebrado en 1970 en Santa Fe, Argentina [5]. En este último caso hay que resaltar el patrocinio y la participación de Yacimientos Petrolíferos Fiscales (YPF), que desempeñó un papel clave en el desarrollo de la catálisis en ese país. Los simposios siempre han estado abiertos a la participación de investigadores no iberoamericanos, y aunque su presencia fue modesta al comienzo, con el transcurso del tiempo pasaron a constituir un aspecto clave de esas reuniones, que, como se comentará más adelante, se convirtieron en un foro privilegiado para establecer contactos y estrechar lazos con las comunidades catalíticas de países de fuera del área.

3. Los simposios iberoamericanos, espejo de la catálisis a escala nacional

La participación de los distintos países del área en los sucesivos simposios ha constituido un reflejo de su respectivo grado de desarrollo en lo que a la catálisis se refiere. Como hemos visto, en el de 1968 estuvieron presentes solo tres países, además de España, y este hecho, así como la ausencia de otros que más tarde se incorporaron a estos eventos, puede explicarse en buena medida atendiendo a ese factor. Los orígenes de la catálisis en Venezuela, al menos a nivel académico, se remontan a 1964, con la firma de un acuerdo de cooperación entre la Universidad de Múnich y la UCV, gracias al cual los Drs. Paulino Andreu y Heinrich Nöller, que habían realizado estudios de postgrado en esa universidad alemana, se incorporan a la UCV [1,6]. Dos años más tarde, se crea un grupo de investigación en catálisis en la universidad de Carabobo. De esa manera, una entusiasta y joven generación de catalíticos venezolanos hizo su entrada en la escena internacional con su participación en ese primer congreso y en el de Moscú el mismo año, una escena que ya nunca abandonaría a pesar de las dificultades que han surgido en el camino. En el caso de Argentina, los primeros grupos de investigación sobre catálisis surgieron a finales de los años 1950 y comienzos de los 1960, promovidos inicialmente por el Dr. Jorge Ronco y el Laboratorio de Investigación de YPF. Esas actividades cristalizaron en el grupo de la Universidad Nacional de La Plata, dirigido por Ronco; en el de la Universidad Nacional del Litoral (UNL), organizado por el Dr. Parera en 1961, y un tercero en la Universidad de Buenos

Aires [7,8]. Con esos antecedentes, fue bastante lógico que Argentina se postulase como sede del 2º Simposio de Catálisis en 1970, y que el tercero tuviese lugar en Caracas dos años después, siendo este el primero en el que participaron investigadores mexicanos. El primer grupo de catálisis en México se formó en el seno del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), fundado en 1966, a iniciativa de su Subdirección de Investigación Científica Aplicada. El grupo comenzó su actividad en 1971, y ese mismo año se le unieron investigadores de la UNAM. En reconocimiento a los logros alcanzados por ese núcleo pionero, el IV Simposio tuvo lugar en las instalaciones del IMP en ciudad de México [9]. El V y el VI tendrían lugar, respectivamente, en Portugal y Brasil. Los seis países mencionados organizarían los simposios de manera alternada hasta que Chile organizó el de 1994, y Colombia el de 1998, aunque hay que mencionar que Chile ya participó en el de 1970. A la fecha de publicación de este escrito, Uruguay ha sido el último país en incorporarse a la organización de los simposios, encargándose del que se celebró en 2016.

4. El desarrollo de la catálisis en Iberoamérica a través de los simposios

Como se ha señalado [10], los simposios/congresos iberoamericanos se han configurado a lo largo de su existencia como un espacio privilegiado en el que compartir experiencias científicas y promover la cooperación transnacional. Las comunicaciones presentadas a lo largo de los años representan en buena medida la propia evolución de este campo de conocimiento en los países del área que más contribuyen al mismo. Un análisis pormenorizado de los primeros 30 años de simposios ya muestra una tendencia fuertemente ascendente tanto en el número de participantes como de contribuciones [10,11], que se ha mantenido desde entonces. Las 25 contribuciones del año 1968 se han multiplicado por más de veinte medio siglo después, y los participantes por al menos diez.

5. Catalizar la catálisis, o los simposios como promotores de la cooperación científica

Los simposios no han sido un espejo pasivo que ha reflejado el grado de desarrollo de la catálisis en Iberoamérica a lo largo de su historia, sino que, por el contrario, han actuado como elemento dinamizador de la cooperación científica en este ámbito, tanto a escala local como internacional, y ello tanto dentro como fuera de la región. Ese carácter dinamizador se ha manifestado de formas diversas. Ya en los años anteriores a la

organización de la primera reunión, se produjeron contactos bilaterales entre grupos de investigación emergentes de Argentina y Venezuela con el Departamento de Catálisis que facilitaron la participación de ambos países. Buena muestra de ello es la invitación cursada por el Dr. Ronco a García de la Banda para que éste impartiese cursos avanzados de catálisis en Argentina, que cristalizó con la organización en 1961 de las Primeras Jornadas de Operaciones y Procesos de la Ingeniería y Tecnología Química de la Plata [7]. La Sociedad Mexicana de Catálisis se constituyó como consecuencia de la elección de ese país como sede del IV simposio [9], y lo propio sucedió con la Sociedade Brasileira de Catálise a raíz del VI simposio celebrado en Río de Janeiro en 1978, aunque no se constituyó formalmente hasta veinte años después [12]. Ese congreso contribuyó decisivamente a la formación de un colectivo de investigadores brasileños que pronto impulsaron la puesta en marcha de seminarios de catálisis nacionales, el primero en 1981, para cuya organización se creó la Subcomisión de Catálisis en el Instituto Brasileiro de Petróleo [13].

En lo que se refiere a la capacidad de los simposios de impulsar la cooperación en catálisis a gran escala entre países iberoamericanos y otros de fuera del área, un buen ejemplo lo constituye la que ha existido entre Francia y Venezuela. Comenzada hacia finales de los años 1960 y 1970, inicialmente y sobre todo a través de la Universidad de Poitiers, las reuniones de trabajo celebradas en 1976 durante el V simposio de Lisboa, cristalizaron en 1983 en el 1^{er} Simposio Franco-Venezolano de Catálisis. La cooperación entre ambos países ha sido excepcional por lo que se refiere al gran número de investigadores participantes en los diversos programas de cooperación, y su prolongada duración [14,15]. Para varias generaciones de catalíticos iberoamericanos, era casi imposible encontrar un colega venezolano que no se hubiese formado en la escuela francesa, incluyendo la de Lovaina del Prof. Delmon.

6. El programa CYTED como ejemplo

El Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED) constituye el mejor ejemplo de cooperación científica a gran escala entre los países iberoamericano con el fin de desarrollar y fortalecer sus capacidades científicas y tecnológicas. Este programa se creó en 1984 a iniciativa del gobierno español, mediante un acuerdo marco suscrito por los 21 países que forman la comunidad iberoamericana, con el

objetivo de producir innovaciones y desarrollos tecnológicos que tuviesen un impacto positivo en los sistemas productivos y sociales de los países signatarios [6, 16]. En 1993 participaban en él alrededor de 3000 investigadores y disponía de una financiación considerable, de unos 30 M de dólares anuales [17]. El programa se articuló en 18 subprogramas, de los cuales el V, denominado “catalizadores y adsorbentes”, tuvo como objetivo desarrollar catalizadores y adsorbentes para mejorar la calidad de vida y el medioambiente. En su seno se realizaban dos tipos de actividades, proyectos de investigación y redes temáticas. Uno de los proyectos más ambiciosos de este subprograma se desarrolló entre 1985 y 1992, y tuvo como objetivo el desarrollo de un catalizador comercial de craqueo en lecho fluidizado, llevado a cabo con éxito con la participación de 8 grupos de investigación de 5 países del área. No obstante, el catalizador no fue finalmente comercializado. No hay ninguna duda de que el éxito del subprograma V se debió en buena medida a la existencia de los simposios, que propiciaron contactos profesionales y favorecieron la creación y consolidación de una verdadera comunidad iberoamericana de investigadores en catálisis. A su vez, el subprograma estimuló y multiplicó esos contactos, y gracias a la realización de talleres temáticos sirvió además para que numerosos jóvenes iniciaran o completaran su formación en esta área del conocimiento. El programa CYTED sigue vigente.

7. Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a todos los colegas iberoamericanos que a lo largo de los años han contribuido a la creación de nuestra comunidad catalítica. También agradezco al Dr. Enrique Sastre y a los organizadores del congreso por su invitación para impartir esta conferencia.

8. Referencias

- [1] *El Amanecer de la Catálisis en Iberoamérica*. J. M. Domínguez (Coord.), México, Instituto Mexicano del Petróleo, 2004.
- [2] VV. AA. 1^{er} Simposio Iberoamericano de Catálisis. *Anales de Química*, 65 (1969) 841.
- [3] J. Pérez-Pariente, J. Soria Ruiz, J. F. García de la Banda, *Catalysis Today*, 259 (2015) 3.
- [4] P. Bosch Giral, J. F. García de la Banda, J. Pérez Pariente, M. Toural Quiroga, *Protagonistas de la química en España: los orígenes de la catálisis*, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 2010.
- [5] VV. AA. 2^o Simposio Iberoamericano de Catálisis. *Anales de Química*, 67 (1971) 907.

- [6] A. Y. Monsalve García, L. F. Marcano González, *Revista Espacios*, 33 (2012) 31.
- [7] G. A. Matharan, *VII Jornadas de Sociología de la Universidad Nacional de La Plata*, (2012) <http://jornadassociologia.fahce.unlp.edu.ar/vii-jornadas-2012/actas/Matharan.pdf>. Acceso 14/02/2018.
- [8] G. A. Matharan, *Ciencia, Docencia y Tecnología*, 25 (2014) 23.
- [9] C. Maldonado Mendoza, en *El Amanecer de la Catálisis en Iberoamérica*, J. M. Domínguez (Coord.), México, Instituto Mexicano del Petróleo, 2004, 175.
- [10] H. Vessuri, M. V. Canino, *Science, Technology and Society*, 7 (2002) 339.
- [11] M. M. Ramírez-Corredores, *Applied Catalysis A*, 197 (2000) 3.
- [12] Sociedade Brasileira de Catálise, <http://portal.sbcat.org/index.php/a-sbcat/historia-do-sbcat>. Acceso 14/02/2018.
- [13] M. Schmal, en *El Amanecer de la Catálisis en Iberoamérica*, J. M. Domínguez (Coord.), México, Instituto Mexicano del Petróleo, 2004, 58.
- [14] R. Arvanitis, H. Vessuri, *International Social Science Journal*, 53 (2001) 201.
- [15] M. Goldwasser, I de la Vega, J. Requena, *Chemistry Today*, 26 (2008) 60.
- [16] P. Andreu, C. Bolívar, M. Rosa-Brussin, en *El Amanecer de la Catálisis en Iberoamérica*, J. M. Domínguez (Coord.), México, Instituto Mexicano del Petróleo, 2004, 305.
- [17] P. Andreu, *Catalysis. Letters*, 22 (1993) 135.



KEYNOTES



**CATALIZADORES PARA EL DESARROLLO SOSTENIBLE: CATALISIS HOMOGENA
y NANOCATALISIS****PART 1: CO₂ CONVERSION WITH HOMOGENEOUS CATALYSIS**

Elisabet Mercadé^b, Mónica Viciano^a, Bianca K. Muñoz^a, Cyril Godard^b, Sergio Castellón^c, Manuel L. Reyes^d, Mónica García-Ruiz,^d Carmen Claver^{a,b}

^a Centre Tecnològic de la Química de Catalunya, 43007, Tarragona, Spain

^b Department de Química Física i Inorgànica, Facultat de Química Universitat Rovira i Virgili Carrer Marcel·lí Domingo s/n 43007 Tarragona, Spain

^c Department de Química Analítica i Orgànica, Facultat de Química, Universitat Rovira i Virgili, Carrer Marcel·lí Domingo s/n 43007 Tarragona, Spain

^d Repsol Technology Center C/Agustín de Betancourt, s/n 28935 Móstoles (Madrid)

*E-mail: carmen.claver@urv.cat

Resumen

Esta investigación (que constituye la primera parte de la conferencia) está dedicada a la transformación de CO₂ en carbonatos cíclicos y policarbonatos. Se sintetizaron nuevos complejos de zinc con ligandos que contienen pirrolidina que presentan una excelente actividad y selectividad como catalizadores en la formación de carbonatos cíclicos. El sistema catalítico más activo proporciona TON de hasta 1840 para oxido de propileno, con 0.2 mol%, de catalizador, T=80°C, P_{CO₂} =30 bar y utilizando TBAI como catalizador.

Por otra parte, se describe también la síntesis de nuevos catalizadores de *salcy*-naftaleno de Co (III) orto-sustituídos para la producción de policarbonatos, mediante la reacción de copolimerización entre CO₂ y óxido de propileno. Los mejores resultados se han obtenido utilizando el cloruro de imino bis (trifenilfosfina), PPNCl, como cocatalizador con 0.05 mol% de catalizador, T = 40°C, 30 bar, obteniendo selectivamente pesos moleculares superiores a 130.000. La introducción de grupos metilo en posición *orto* de ligandos *salcy*-naftaleno y la cantidad de catalizador en presencia de hexano como co-disolvente fueron cruciales para mejorar el rendimiento catalítico en la producción de policarbonatos de alto peso molecular.

Palabras clave: Transformaciones de CO₂, Carbonato cíclico, polipropilencarbonato, catálisis homogénea, efectos de ligando.

Abstract

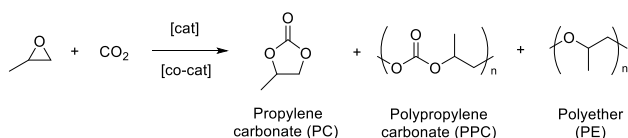
New zinc catalysts bearing ligands that contain a pyrrolidine scaffold were synthesized and tested successfully in the coupling of CO₂ with terminal and internal epoxides. These catalysts provide excellent activity and total selectivity to the corresponding cyclic carbonates. The most active catalytic system shows turnover numbers of up to 1840 for propylene oxide using 0.2 mol% catalyst, T=80°C, P_{CO₂} =30 bar and TBAI, tetrabutyl ammonium iodide, as catalyst. The robustness of the catalyst was shown by the recycling of this catalytic system performed up to five times without relevant loss of activity using this substrate.

High molecular weight polypropylene carbonates were prepared by CO₂/propylene oxide copolymerization catalyzed by synthesized *salcy*-naphthalene cobalt complexes. Using PPNCl as a cocatalyst the best results provide selectively with 0.05 mol% of catalyst, T = 40°C, 30 bar, molecular weights greater than 130,000. The introduction of methyl groups in *ortho* position of naphthalene-based *salcy* ligands and the catalyst loading in the presence of hexane as a co-solvent were crucial to enhance the catalytic performance for the production of polycarbonates of high molecular weight.

Keywords: CO₂ transformations, cyclic carbonate high molecular weight, polypropylenecarbonate, homogeneous catalysis, ligand effects.

1. Introducción

El CO₂ constituye una importante fuente de carbono renovable, al ser abundante, económico y no tóxico. Sin embargo, su uso para la producción de productos químicos se ve obstaculizado debido a su estabilidad termodinámica. Este problema puede ser superado por el uso de catalizadores y / mediante la reacción productos altamente reactivos como epóxidos o oxetanos. La reacción del dióxido de carbono con epóxidos se ha estudiado ampliamente como una ruta para obtener carbonatos y policarbonatos cíclicos (Esquema 1). En este proceso, los carbonatos cíclicos suelen ser los principales productos, ya que se favorecen termodinámicamente. [1] También se pueden obtener otros subproductos tales como poliéteres. Los avances realizados en este proceso en las últimas décadas y una propuesta de ciclo catalítico se recogen en una revisión reciente. [2]



Esquema 1. Reacción del óxido de propileno con CO₂ catalizada por un compuesto organometálico y un co-catalizador

En lo que concierne a policarbonatos, durante las últimas décadas aparecieron varias patentes y artículos para la producción de policarbonatos mediante el acoplamiento de epóxidos con CO₂ en presencia de sistemas catalíticos homogéneos, tales como catalizadores basados en Co(III) -salen. [3]

2. Experimental

Todas las preparaciones y manipulaciones se realizaron bajo una atmósfera de N₂ libre de oxígeno usando técnicas convencionales de Schlenk. Los reactivos se compraron de Sigma-Aldrich. Los solventes se purificaron usando un sistema Braun MB SPS-800 y se almacenaron bajo N₂. Se utilizó CO₂ (SCF Grade, 99.999%, Air Products) al introducir una trampa de oxígeno / humedad en la línea (Agilent). Los espectros de RMN 1H y 13C se registraron usando un Varian Mercury VX 400 (400 y 100.6 MHz, respectivamente). Los valores de desplazamiento químico para 1H y 13C se remitieron a SiMe₄ interno (0,0 ppm). Los pesos moleculares y el índice de polidispersidad (M_w / M_n) se determinaron frente a patrones de PS mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el CTR usando un Bruker 3800 equipado con un

detector de RI de deflexión.

Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron usando un reactor Berghoff de 100 ml o reactor Parr de 25 ml, que se mantienen previamente al vacío durante 2 h. Una solución que contiene el catalizador, el sustrato epóxido y el co-catalizador se inyectaron en el reactor bajo una atmósfera inerte. El autoclave se presurizó con CO₂ y se calentó a la temperatura adecuada. Después de la reacción, el sistema se enfrió con un baño de hielo y se despresurizó lentamente a través de una trampa de diclorometano.

3. Resultados y discusión

Complejos de Zn con ligandos derivados de pirrolidina como catalizadores para la síntesis de carbonatos cíclicos.

Los ligandos se sintetizaron mediante la condensación de 3,4-diamino-1-bencilpirrolidina con dos equivalentes del aldehído apropiado para producir los compuestos correspondientes en rendimientos moderados a buenos (Figura 1).

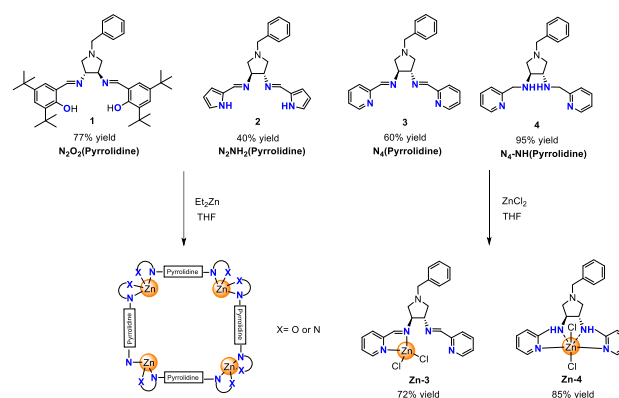


Figura 1. Ligandos y complejos de Zn utilizados en este trabajo

El ligando **1** N₂O₂ (pirrolidina) se sintetizó modificando un procedimiento previamente descrito. [4] Los ligandos **2-4** se caracterizaron por espectroscopia RMN, IR, HRMS y análisis elemental. Se sintetizaron los complejos de Zn II estables al aire por reacción con Et₂Zn (para Zn-1 y Zn-2) o ZnCl₂ / THF (para Zn-3 y Zn-4; Esquema 2). En el espectro 1H NMR de Zn-1 y Zn-2, las resonancias detectadas indican la formación de compuesto simétrico. La difracción de Rayos X demostró que se trata de compuestos tetranucleares. Para los compuestos Zn-3 y Zn-4 el estudio de RMN a diferentes temperaturas demostró que se trataba de compuesto tricoordinados en los que tiene lugar un rápido intercambio entre los dos

brazos del ligando. La estructura de estos complejos fue ratificada por difracción de Rayos-X.

Estos complejos fueron utilizados como catalizadores en el acoplamiento de CO₂ con epóxidos terminales e internos con yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) como co-catalizador con una excelente actividad y selectividad total a los carbonatos cíclicos correspondientes. El sistema catalítico Zn-3 / TBAI fue el más activo de la serie obteniéndose un TOF de hasta 2359 con 1,2-epoxihexano como el sustrato. Los epóxidos terminales se convirtieron en los carbonatos cíclicos correspondientes de bueno a alto rendimientos (67-89%) e incluso para el óxido de estireno, que generalmente es un sustrato desafiante, el sistema catalítico Zn-3 / TBAI proporcionado un alto rendimiento (78%).

Para evaluar la robustez del sistema catalítico, se llevó a cabo el reciclaje con óxido de propileno como sustrato con sistema Zn-3 / TBAI (condiciones de reacción: CO₂, 16 h, cinco ciclos consecutivos). Después del experimento el catalizador se recuperó por destilación de los volátiles a sequedad y reutilizado para una nueva reacción por lotes en condiciones idénticas. (Figura 2)

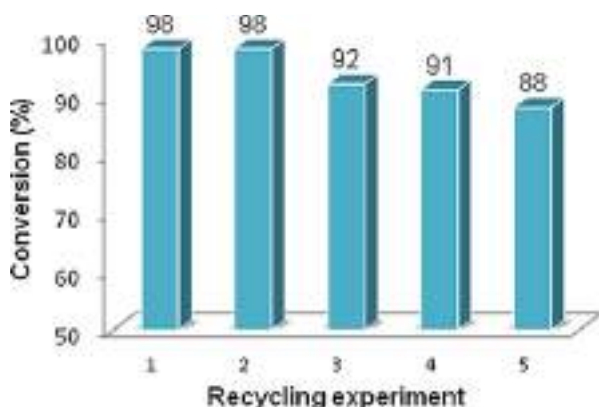


Figura 2. Reciclaje del catalizador Zn-3/TBAI

La pérdida mínima del catalizador observada se compensó por ajuste de la cantidad de óxido de propileno utilizado para mantener la relación epóxido / catalizador sin cambios (1000: 1). [5]

Complejos de cobalto con ligandos salcy-naftaleno como catalizadores para la síntesis de polipropilencarbonato

Los ligandos L se obtuvieron por condensación a partir de los correspondientes fragmentos de salicil aldehído.

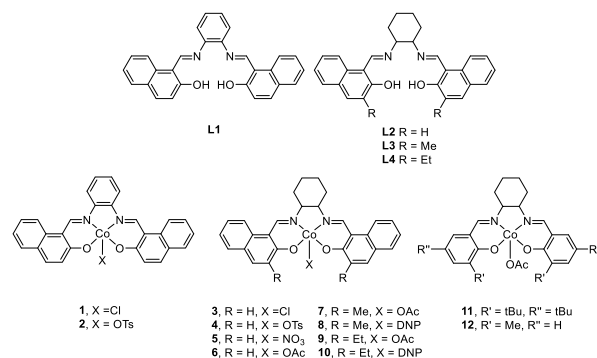


Figura 3. Ligandos y complejos de Co utilizados en este estudio

Los complejos de cobalto Co(L)X se prepararon por reacción de estos ligandos con acetato de cobalto (II) seguido de oxidación del centro metálico en presencia de un ácido (Figura 4).

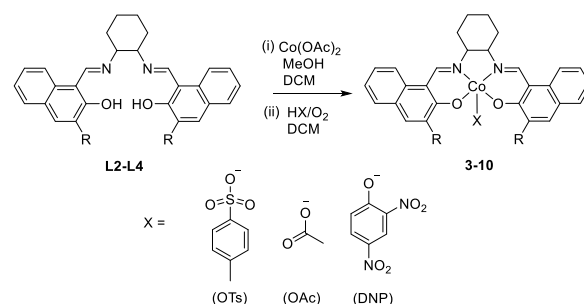
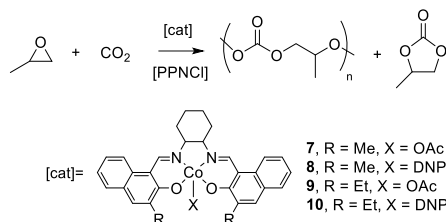


Figura 4. Síntesis de los compuestos Co(salcy)X

Todos los complejos se obtuvieron con altos rendimientos y se aislaron como sólidos marrones o verdes. Los complejos de cobalto sintetizados 1-6 (Figura 3 y 4) se probaron primero en la copolimerización de dióxido de carbono y óxido de propileno a temperatura ambiente y en presencia de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) como cocatalizador. Es interesante notar que la selectividad es dependiente del grupo X coordinado al centro Co. Cuando X = Cl (3) o NO₂ (5) el producto principal es el carbonato cíclico, mientras que para X = tosilato o acetato la selectividad cambia a favor del carbonato de polipropileno.

Se ha publicado que el uso de bromuro o yoduro favorece la selectividad hacia los carbonatos cíclicos. [6] Sin embargo el cloruro de iminio bis(trifenilfosfina) (PPNCl) se mejora la selectividad a PPC, aunque en nuestro caso solo se detectó un ligero aumento en la selectividad. El hecho decisivo para obtener alta selectividad y elevados pesos moleculares en este proceso fue la introducción de un grupo metilo en posición orto en el anillo de naftaleno.

Tabla 1. Efecto del sustituyente en posición *orto* y de la naturaleza del ligando axial (X) en la copolimerización de CO₂/óxido de propileno ^[a]



| Entry | Cat. | %Yield | TON ^[b] | selectivity ^[c] | M _n (g mol ⁻¹) | M _w (g mol ⁻¹) | PDI |
|-------|------|--------|--------------------|----------------------------|--|--|------|
| 1 | 7 | 63 | 3150 | 95 | 72700 | 104000 | 1.43 |
| 2 | 8 | 72 | 3600 | 96 | 84900 | 106100 | 1.25 |
| 3 | 9 | 51 | 2451 | 85 | 38600 | 46300 | 1.20 |
| 4 | 10 | 8 | 793 | 17 | n.d. | n.d. | n.d. |

a) [PPNCl]:[Co] = 1:1; 2 mL PO (28.6 mmol), 40°C, 30 bar, 16 h [b] Selectivity for the polycarbonate over the cyclic carbonate in unit of % determined by 1H NMR spectroscopy of the crude product [c] Calculated as (mol Product)/(mol Catalyst)

Se ha publicado que el uso de bromuro o yoduro favorece la selectividad hacia los carbonatos cíclicos. [6] sin embargo se conoce que utilizando el cloruro de iminio bis (trifenilfosfina) (PPNCl) se mejora la selectividad a PPC, aunque en nuestro caso solo se detectó un ligero aumento en la selectividad. El hecho decisivo para obtener alta selectividad y elevados pesos moleculares en este proceso fue la introducción de un grupo metilo en posición *orto* en el anillo de naftaleno. [7]

Optimizando las condiciones de reacción, en particular, la cantidad de catalizador y la utilización de hexano como co-disolvente se mejora el rendimiento catalítico en la producción de policarbonatos de alto peso molecular.

4. Conclusiones

Nuevos complejos de zinc que conteniendo ligandos derivados de pirrolidina son catalizadores eficaces en el acoplamiento de CO₂ con epóxidos terminales e internos con yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) como cocatalizador, proporcionando excelente actividad y selectividad total a los carbonatos cíclicos correspondientes. Los epóxidos terminales se convirtieron en los carbonatos cíclicos correspondientes en rendimientos buenos a altos (67% a 89%) e incluso para el óxido de estireno, que generalmente es un sustrato más difícil, se obtuvo alto rendimiento (78%). Además, la robustez del catalizador se demostró con el reciclaje de este sistema catalítico hasta 5 veces sin pérdida de actividad relevante utilizando este sustrato.

Se han sintetizado nuevos catalizadores de naftaleno Co (III) *orto*-sustituidos activos como catalizadores en la reacción de copolimerización entre CO₂ y óxido de propileno. En presencia de cloruro de imino bis (trifenilfosfina), PPNCl proporcionaron altas actividades para la copolimerización de CO₂ / óxido de propileno y selectivamente produjeron copolímeros de muy alto peso molecular. El efecto de los *orto*-sustituyentes se racionalizó mediante la desestabilización de los intermedios de metal-carbonato que produce inserciones PO / CO₂ rápidas y sucesivas. Su actividad catalítica se incrementó al reducir la carga de catalizador y diluir el sistema con hexano, lo que los hace de interés para la industria en la que se requieren bajos costos de catalizador y bajos residuos en el polímero con fines comerciales.

5. Agradecimientos

Este proyecto fue financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2016-75016-R), y el Centro para el Desarrollo de Tecnología Industrial (CDTI) a través del proyecto "Nuevos materiales poliméricos de subproductos de las refinerías, NEOSPOL (IDI-2014-0116). Se agradece también a la REDC (red Intecat) y la Generalitat de Catalunya (2014SGR670) por el apoyo financiero. La parte relativa a policarbonatos se realizó en proyectos colaborativos entre Repsol y CTQC.

6. Referencias

- [1] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* 114 (2014) 1709–1742.
- [2] C. Martin, G. Fiorani, A. W. Kleij, *ACS Catal.* 5 (2015) 1353–1370.
- [3] a) X.-B. Lu, D. J. Darensbourg, *Chem. Soc. Rev.*, 41(2012)1462–1484. b) M. Hatazawa, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, K. Nozaki; *Chem. Eur. J.*, 22 (2016) 13677–13681.
- [4] W. Lv, Q. Cheng, D. Xu, S. Wang, C. Xia, W. Sun, *Eur. J. Org. Chem.* (2011)3407–3411.
- [5] E. Mercade, E. Zangrando, C. Claver, C. Godard, *ChemCatChem* 8, (2016) 234 – 243.
- [6] F. Castro-Gomez, G. Salassa, A.W. Kleij, C. Bo, *Chem. Eur. J.* 19 (2013)6289–6298,
- [7] M. Viciano, B. K. Muñoz, C. Godard, S. Castellón, M.L. Reyes, M. García-Ruiz, C. Claver, *ChemCatChem* (2017) 9, 1 – 9.

**CATALIZADORES PARA EL DESARROLLO SOSTENIBLE: CATÁLISIS
HOMOGÉNEA y NANOCATÁLISIS
PARTE 2: NANOPARTICULAS DE Ni ESTABILIZADAS CON CARBENOS.
APLICACIÓN CATALÍTICA EN HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ALQUINOS**

Miriam Díaz de los Bernardos^a Sara Pérez-Rodríguez^a Aitor Gual^a Cyril Godard^b Carmen Claver^{a,b}

^a *Centre Tecnològic de la Química de Catalunya, 43007, Tarragona, Spain*

^b *Department de Química Física i Inorgànica, Facultat de Química Universitat Rovira i Virgili Carrer Marcel·lí Domingo s/n 43007 Tarragona, Spain*

**E-mail: carmen.claver@urv.cat*

Resumen

Esta investigación (que constituye la segunda parte de la conferencia) describe la síntesis de nanopartículas de Ni bien definidas (NiNP) estabilizadas con carbenos N-heterocíclicos (NHCs) que se preparan a través de una nueva metodología que implica la decarboxilación de un aducto *zwitterionico* de CO₂. Su actividad catalítica se probó en la hidrogenación parcial de alquinos en (Z) -alquenos bajo condiciones de reacción muy suaves (50°Cy 5 bares de presión de H₂), proporcionando excelentes actividades y selectividades

Palabras clave: Nanopartículas, níquel, carbenos, decarboxilación, hidrogenación de alquinos, selectividad, reutilización.

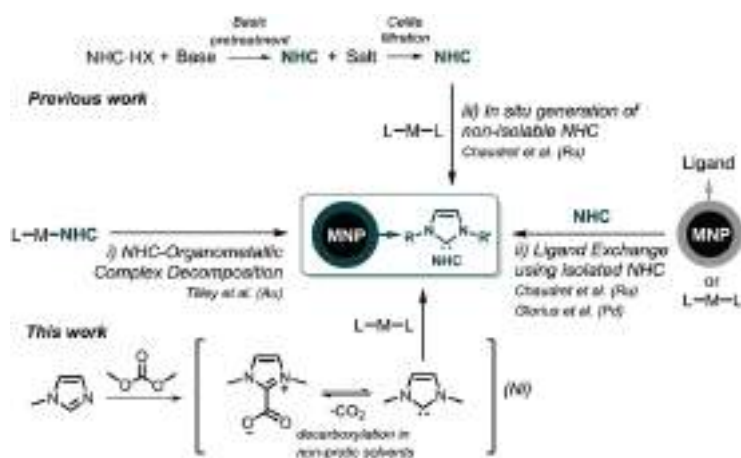
Abstract

Well defined Ni nanoparticles (NiNPs) stabilized with N-heterocyclic carbenes (NHCs) have been synthesized through a new methodology involving the decarboxylation of a zwitterionic CO₂ adduct. Their catalytic performance was tested in the partial hydrogenation of alkynes into (Z)-alkenes under very mild reaction conditions (50°C and 5 bar H₂ pressure), providing excellent activities and selectivities.

Keywords: Nanoparticles, Ni, N-heterocyclic carbenes, synthetic methodology, supported nanoparticles, hydrogenation, alkynes, selectivity and recovery

1. Introducción

Las nanopartículas metálicas (MNP) muestran propiedades físicas y químicas que les confieren un alto potencial para aplicaciones en diversas áreas, como la medicina y la catálisis. En catálisis, se consideran en la frontera entre catalizadores homogéneos y heterogéneos ya que combinan las ventajas de ambos, alta actividad/selectividad y recuperación y reutilización. Los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) son reconocidos como una de las familias de compuestos más versátiles en la química moderna y se emplean en importantes transformaciones catalíticas. Aunque estos ligandos sean utilizados para la preparación de nanopartículas de Au, [1] Pd, [2] Ir [3] y Ru [4], por lo que conocemos, solo hay una publicación sobre el uso de NHC para la estabilización de las NP de Ni.[5] Las NPs metálicas estabilizadas por NHC se han obtenido mediante tres metodologías principales: i) mediante reducción directa de complejos organometálicos de NHC, [1] ii) mediante procedimientos que utilizan el carbeno libre aislado (ya sea por intercambio de ligandos o por el enfoque organometálico desarrollado por Chaudret) [4a], y iii) a través de la generación *in situ* de los carbenos libres [4b], (Esquema 1).



Esquema 1. Metodologías de síntesis MNPs-NHC

En todos los casos previamente publicados, se requiere un pretratamiento básico de un precursor de sal de imidazolio, ya sea para el aislamiento del carbeno libre o para su generación *in-situ*. Por otro lado, Crabtree et al. publicaron la utilización de 1,3-dialquilimidazolio-2-carboxilato (R_2Im-CO_2) como un precursor de carbeno eficiente para la síntesis de complejos organometálicos basados en NHC.[6] Estas especies de carboxilato de imidazolio son estables en agua, sintéticamente disponibles y transfieren de manera eficiente el correspondiente ligando NHC por decarboxilación en solvente no polar. [7] Por lo tanto, se pensó que el uso de dicho precursor de NHC podría aplicarse

en la síntesis de MNPs no siendo necesarios la filtración de sales inorgánicas ni el aislamiento del carbeno. La hidrogenación de alquinos para producir selectivamente alquenos (E) - o (Z) es una herramienta sintética útil para la producción de compuestos de alto valor añadido. Prechtl y colaboradores han publicado el uso de NiNP estabilizados con líquidos iónicos para la hidrogenación selectiva de alquinos a los alquenos (Z) correspondientes. [8]

En este trabajo se presenta una nueva metodología para preparar nanopartículas de níquel estabilizadas por NHC, pequeñas y bien definidas, evitando el pretratamiento básico. Esta nueva estrategia sintética se empleó con éxito para preparar nanopartículas de níquel coloidal y para obtener catalizadores soportados de nanotubos de carbono (CNT) utilizando un procedimiento simple de una sola etapa. [9]

2. Experimental

Todas las síntesis se realizaron usando técnicas estándar de Schlenck en atmósfera de N_2 o Ar. Los productos químicos se compraron de Aldrich Chemical Co y Stream. Todos los disolventes se destilaron, secaron y se desoxigenaron antes del uso. La síntesis de las nanopartículas se realizó con Fisher Porter y se presurizó en una línea de alta presión.

Síntesis y caracterización de Ni NPs

El precursor organometálico utilizado Ni(COD) $_2$ (COD= ciclooctadieno) se redujo en THF a 3 bar de hidrógeno y 60 °C en presencia de cantidades subestequiométricas de Me_2Im-CO_2 (Esquema 2). La cantidad de ligando basado en NHC usado durante la síntesis se varió usando 0,1, 0,2, 0,5 y 1 equivalente por Ni. Las NPs metálicas se caracterizaron mediante técnicas TEM, XRD, XPS, TGA e ICP. Los experimentos de microscopía electrónica de transmisión (TEM-SCAN) se realizaron con un microscopio electrónico Zeiss 10 CA, 100 kV. Los experimentos de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) se realizaron en un instrumento Tecnai F30 (300 kV). Las mediciones de difracción de rayos X (XRD) se realizaron con un difractor Siemens D5000 (geometría parafocusing Bragg-Brentano y goniómetro vertical fitted- θ). Se realizaron análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) en un sistema ESCAPlus OMICRON equipado con un analizador de energía de

electrones hemisférico. El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo utilizando una microbalanza Mettler Toledo TGA / DSC. La espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) se realizó con el fin de obtener la cantidad de metal en nanopartículas.

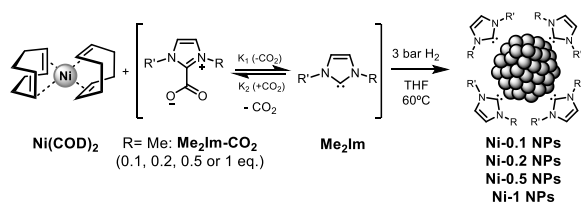
Ensayos catalíticos para la hidrogenación parcial de alquinos a (Z) -alquenos

Para las reacciones de hidrogenación se utilizó un reactor autoclave Par 477 equipado con temperatura de control PID. En un experimento típico, el autoclave se cargó en una caja de guantes con Ni-NPs @ CNT (17 mg, 3 mmol% de Ni; la concentración de catalizador se calculó en base al 10% de Ni inmovilizado en los CNT) y el sustrato (1 mmol) en 10 ml de THF. El hidrógeno molecular se introdujo a 5 bares de presión. La reacción se agitó a 50 ° C. El autoclave se despresurizó y la solución resultante se filtró sobre Celite Los productos de reacción se analizan mediante espectrometría GC-MS, HP 6890A, con una columna HP-5 aquiral (0,25 nm x 30 mx 0,25 μm).

3. Resultados y discusión

Metodología sintética para la preparación de Ni-NP estabilizadas por NHC usando Me₂Im-CO₂ como precursor del estabilizador

Para evaluar Me₂Im-CO₂ como precursor de ligando para la estabilización de Ni-NP, el precursor organometálico Ni(COD)₂ (COD = ciclooctadieno) se redujo en THF en presencia de cantidades subestequiométricas de Me₂Im-CO₂ (Esquema 2). La cantidad de ligando usado durante la síntesis se varió usando 0,1, 0,2, 0,5 y 1 equivalente por Ni.



Esquema 2. Preparación de Ni-NP estabilizadas por NHC usando Me₂Im-CO₂ como precursor.

En presencia de 0,1 equivalentes de ligando, las paredes del reactor se cubrieron con una película metálica, lo que indica que las partículas de níquel no se estabilizaron eficientemente en estas condiciones. Cuando se aumentó la cantidad de ligando, se formaron las NP Ni-0.2, Ni-0.5 y Ni-1 y pudieron aislarse. Las imágenes TEM de estas partículas se muestran en la Figura 1.

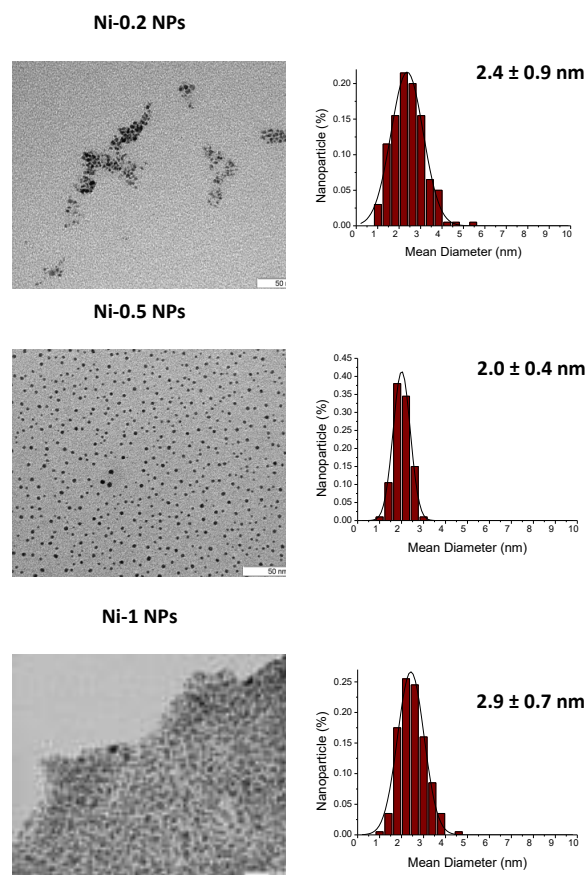


Figura 1. TEM y distribuciones de tamaño de nanopartículas Ni-0.2, Ni-0.5 y Ni-1.

Se observó que se formaron NP más pequeñas al aumentar la cantidad del ligando de 0,2 a 0,5 equivalentes. De hecho, en la muestra Ni-0.2, las NP tienen un diámetro medio de aprox. 2.4 ± 0.9 nm, mientras que para Ni-0.5 tienen un tamaño medio de ca. 2.0 ± 0.4 nm. En estas condiciones, las partículas se separaron bien y no se detectó aglomeración ni coalescencia lo que indica que el ligando NHC está fuertemente coordinado sobre la superficie de Ni. Sin embargo, para las NPs Ni-1 se midió un diámetro medio de ca. 2.9 ± 0.7 nm. Estos resultados indican que el aumento de la concentración de ligando influye positivamente en el diámetro medio de las NPs hasta un cierto límite ya que se observó una estabilización menos eficiente de las partículas de Ni usando más de 0,5 equivalentes del ligando basado en NHC.

Esta nueva ruta se validó primero comparando dos lotes de NiNP estabilizados con 1,3-dimetimidazol-2-ilideno (Me₂Im), preparados por i) la metodología publicada anteriormente y ii) por la metodología de generación *in situ* que se emplea aquí para la preparación de nanopartículas de Ni. De acuerdo con la metodología previamente publicada [4b] se desprotonó Me₂Im HCl (0.5

molar equiv / Ni) mediante la adición de un ligero exceso de KOtBu en THF, y la suspensión de carbeno libre resultante (Me_2Im) se filtró a través de Celite antes de su transferencia a una solución de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ en THF. La mezcla de reacción se presurizó a continuación con 3 bar de H_2 , lo que condujo a una solución coloidal de NP de níquel con un tamaño medio de $2,0 \pm 0,5$ nm. En comparación con los datos TEM obtenidos por la nueva metodología, se reveló claramente una dispersión similar de las partículas en la red y el tamaño ($2,0 \pm 0,4$ nm). Además, los espectros IR registrados de los dos lotes de Ni- Me_2Im NP fueron similares. No se detectó el compuesto $\text{Me}_2\text{Im-CO}_2$, lo que confirma que esta especie no participa en la estabilización de las NPs (Fig. 2).

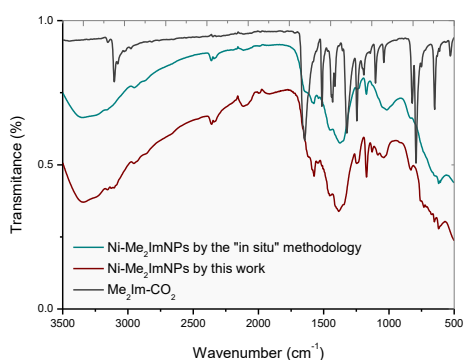


Figura 2. Espectros IR de Ni- Me_2Im NPs preparados por desprotonación de una sal de imidazolio con KOtBu (azul), Ni- Me_2Im NPs preparados por descarboxilación in situ de $\text{Me}_2\text{Im-CO}_2$ (rojo) y de la sal de carboxilato de imidazolio Me_2ImCO_2 (gris).

Basándose en estos resultados, se concluyó que ambos procedimientos sintéticos producen nanopartículas de Ni muy similares, y así evidencian que la nueva metodología desarrollada en este trabajo permite un acceso rápido a las nanopartículas estabilizadas por NHC sin la necesidad de un pretratamiento básico. Los nanocatalizadores de Ni soportados se sintetizaron siguiendo la misma metodología en presencia de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). La cantidad de ligando NHC usado durante la síntesis se varió usando 0,2, 0,5 y 1 equivalente por Ni. El análisis TEM del material híbrido resultante se muestra en la Figura 3.

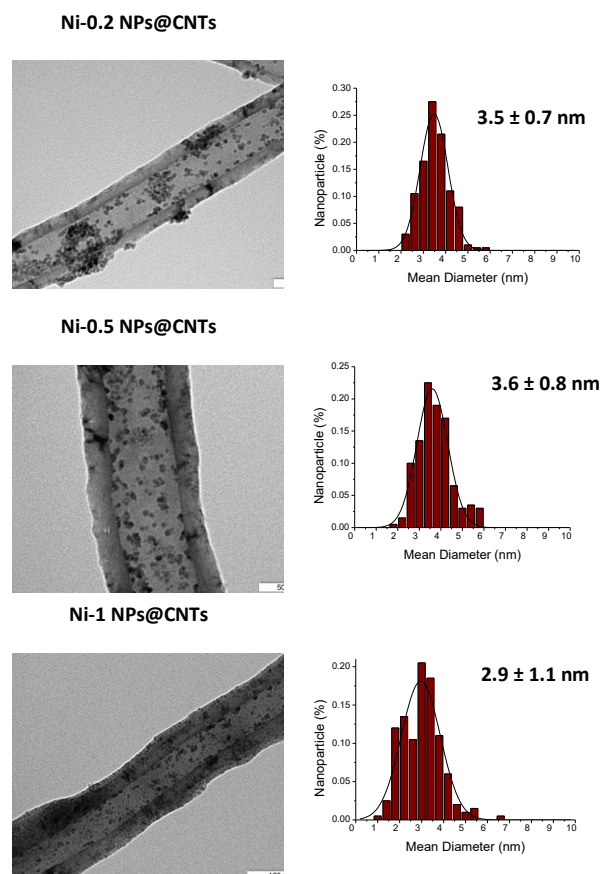


Figura 3 Micrografías TEM y distribuciones de tamaño de Ni-0.2, Ni-0.5 y Ni-1 NPs @ CNT de nanopartículas soportadas

Curiosamente, las micrografías TEM de Ni-0.2 NPs @ CNTs y Ni-0.5 NPs @ CNT revelaron la formación de nanopartículas muy similares sin diferencias significativas en tamaño, forma y distribución ya que estos dos sistemas aparecen con un diámetro de aprox. 3.6 ± 0.8 nm. Se observó un aumento del tamaño medio de partícula en comparación con el sistema coloidal, lo que indica una estabilización menos eficiente de las partículas en presencia de MWCNT. Sin embargo, aumentar el estabilizador basado en NHC a 1 equivalente (Ni-1 NPs @ CNT) reveló una distribución más amplia sin diferencia significativa en el tamaño con respecto al sistema coloidal. Bajo estas condiciones, las nanopartículas de Ni se depositan principalmente en la cavidad interna de los CNT como se observó por STEM (Figura 4). Las nanopartículas soportadas se caracterizaron por análisis de XRD, lo que confirma la presencia de sistemas cristalinos de Ni con empaquetamiento fcc. Los experimentos de XPS revelaron un alto contenido de NiO en la superficie (82,9% atómico) debido a la fuerte sensibilidad al oxígeno de las nanopartículas incluso después de la inmovilización en CNT. Sin embargo, después del tratamiento con Ar el contenido de metal aumentó

(72.7 at.%). Finalmente, TGA e ICP revelaron que Ni-Me²Im @ CNT exhibía un contenido de níquel similar a la carga nominal (10% en peso) con valores de 10.0% en peso y 8.8% en peso, respectivamente. [10]

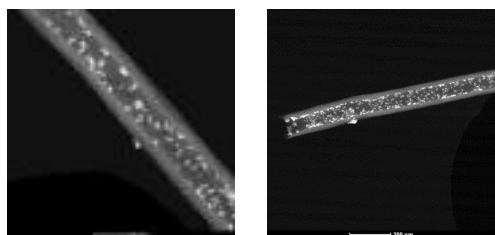


Figura 4 STEM micrographs de Ni-0.5 NPs@CNTs.

Catalytic experiments: Hydrogenation selective of alkynes

A continuación, se evaluó la actividad catalítica de las NPs de Ni en la semihidrogenación de alquinos internos. Los resultados se resumen en la Tabla 1. Primero, se comparó la actividad catalítica de Ni-0.2NPs@CNTs, Ni-0.5NPs@CNTs y Ni-1NPs @ CNT usando difenilacetileno como sustrato modelo usando 3% molar de Ni a 50 ° C y con 5 bar de H₂. Después de 16 h, se logró la conversión completa para 0.2NPs@CNTs y Ni-0.5NPs@CNTs mientras que se observó un valor más bajo usando Ni-1NPs @ CNT (Tabla 1, Entradas 1-3). Esto indicó que la gran cantidad de NHC utilizada durante la síntesis de este último nanocatalizador podría dificultar la coordinación del sustrato en su superficie.

casi cuantitativo (Tabla 1, entrada 2). Por el contrario, usando Ni-1NPs @ CNTs, se detectó una disminución en la selectividad.

En vista de estos resultados, se repitió la reacción usando Ni-0, 5NPs@CNTs como sistema catalítico y se controló a lo largo del tiempo (Figura 5). La conversión total del sustrato se observó después de un tiempo de reacción de 7 horas con selectividad total para el correspondiente (Z) -alqueno. De manera interesante, no se observó sobrehidrogenación del sustrato en el alcano correspondiente incluso después de 24 horas de reacción,

La solución que se recoge después de la reacción catalítica se analizó mediante plasma acoplado inductivamente (ICP) revelando un contenido de níquel de 0,008% en solución. Además, no se observó evolución de la reacción cuando se ensayó la semihidrogenación de difenilacetileno usando la solución restante de una prueba catalítica después de la filtración del catalizador heterogéneo. Estos resultados indicaron que no se había producido una lixiviación relevante bajo las condiciones de reacción.

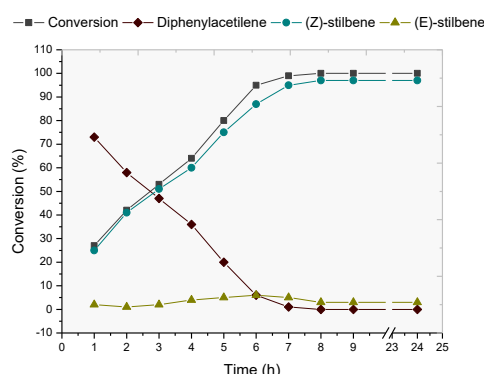


Figure 5 Evolución con el tiempo de la semi hidrogenación de difenilacetileno en presencia de NiMe₂Im-0.5 NPs@CNTs at 50°C, 5 bar H₂, 24h.

| Table 1 Catalytic semi-hydrogenation of internal alkynes using NiMe ₂ ImNPs@CNTs ^a | | | | | | |
|---|------------|---|---|--------------------|------------------|-----------------|
| $\text{R}_1\text{C}\equiv\text{CR}_2 \xrightarrow[\text{THF (100mM), 50}^\circ\text{C, 16h}]{\text{5 bars H}_2, \text{NiMe}_2\text{ImNPs@CNTs (3 mmol\% Ni)}} \text{R}_1\text{C}=\text{CR}_2 + \text{R}_1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_2 + \text{R}_1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_2$ | | | | | | |
| E | NiNPs@CNT | R ₁ | R ₂ | Conv. ^b | B/C ^b | %D ^b |
| 1 | Ni-0.2@CNT | Ph | Ph | 100 | 94/6 | 0 |
| 2 | Ni-0.5@CNT | Ph | Ph | 100 | 97/3 | 0 |
| 3 | Ni-1@CNT | Ph | Ph | 78 | 78/22 | 0 |
| 4 | Ni-0.5@CNT | (CH ₂) ₂ CH ₃ | (CH ₂) ₂ CH ₃ | 100 | 99/1 | 0 |
| 5 | Ni-0.5@CNT | CH ₃ | (CH ₂) ₄ CH ₃ | 81 | 98/2 | 10 |
| 6 | Ni-0.5@CNT | CH ₂ CH ₃ | Ph | 100 | 93/7 | 20 |
| 7 | Ni-0.5@CNT | CH ₂ OH | Ph | 62 | 100/0 | 10 |

En ningún caso se detectó producto de sobrehidrogenación. En cuanto a la estereoselectividad, usando 0.2NPs@CNTs, se observó una selectividad excelente (94%) al Z-alqueno mientras que usando Ni-0.5NPs@CNTs como sistema catalítico, el difenilacetileno se convirtió selectivamente a (Z) -estilbeno con rendimiento

A continuación, examinamos la aplicación del sistema catalítico optimizado para un mayor número de alquinos internos (Tabla 1, entradas 4-7). Cuando se ensayó 4-octino como sustrato (entrada 4), se obtuvo nuevamente el alqueno (Z) correspondiente en rendimiento cuantitativo. Sin embargo, cuando se usó 2-octino (Entrada 5), se midió el 81% de conversión y se observó una mezcla de alqueno y alcano. La relación Z / E se mantuvo en ca. 98%. En el caso del sustrato 1-fenil-1-butino, se obtuvo una mayor cantidad de alcano (20%) al 100% de conversión y la selectividad Z/E fue ligeramente menor (aproximadamente 92%) (Entrada 6). Cuando se probó la hidrogenación de 3-fenil-2-propin-1-ol; se

observó la formación selectiva del alqueno (Z), pero se detectó un 10% del producto sobrehidrogenado a 62% de conv. (Entrada 7).

Para evaluar la robustez de estos catalizadores, el sistema NiMe₂Im-0.5 NPs @ CNTs se recicló varias veces en la hidrogenación de difenilacetileno como sustrato modelo (Fig. 6.). No se observó pérdida de actividad relevante durante 4 series, aunque se observó una ligera disminución en la selectividad en el último ensayo.

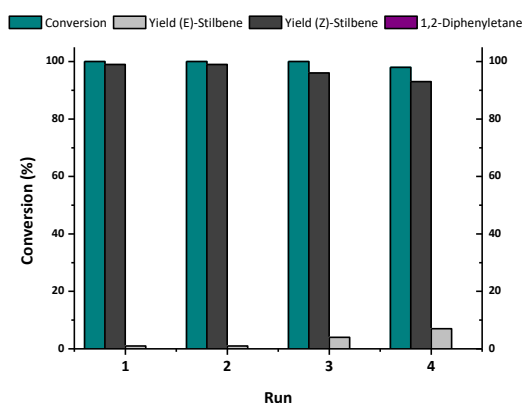


Figura 6. Reciclaje de catalizador NiMe₂Im-0.5 NPs@CNTs en la hidrogenación de difenilacetileno

4. Conclusiones

En conclusión, se ha desarrollado un nuevo procedimiento para sintetizar NiNP estabilizados por NHC, pequeñas y bien definidos, basado en la decarboxilación de la sal *zwitteriónica* del imidazolio carboxilato correspondiente. Esta metodología se empleó para la síntesis de NiNPs coloidales y para la inmovilización de NiNPs sobre nanotubos de carbono mediante un procedimiento simple de "un solo recipiente" sin modificación de la superficie. Estas NPs se caracterizaron completamente y las NP soportadas revelaron catalizadores heterogéneos eficientes en la hidrogenación selectiva de alquinos terminales en los alquenos (Z) correspondientes en condiciones de reacción muy suaves. Además, estos catalizadores heterogéneos pueden recuperarse fácilmente mediante filtración simple y reutilizarse cuatro veces sin una disminución relevante de la actividad.

5. Agradecimientos

Esta investigación fue financiada por el programa de investigación e innovación *Horizon 2020* de la Unión Europea (referencia 677471), el Ministerio de Economía y Competitividad y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional FEDER (CTQ2016-75016-R, AEI / FEDER, UE (CTQ2016-75016-R, AEI /

FEDER, UE y (2014SGR670) Generalitat de Catalunya.

6. Referencias

- [1] a) D. Canseco-Gonzalez, A. Petronilho, H. Mueller-Bunz, K. Ohmatsu, T. Ooi and M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 13193-13203. b) J. Vignolle and T. D. Tilley, *Chem. Commun.* 2009, DOI: 10.1039/b913884f, 7230-7232.
- [2] A. Ferry, K. Schaepe, P. Tegeder, C. Richter, K. M. Chepiga, B. J. Ravoo and F. Glorius, *ACS Catal.*, 2015, 5, 5414-5420.
- [3] L. S. Ott, M. L. Cline, M. Deetlefs, K. R. Seddon and R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 5758-5759.
- [4] a) P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, R. Poteau, K. Philippot and B. Chaudret, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, 50, 12080-12084, b) M. Martinez-Prieto, A. Ferry, P. Lara, C. Richter, K. Philippot, F. Glorius and B. Chaudret, *Chem. - Eur. J.*, 2015, 21, 17495-17502.
- [5] J.-F. Soule, H. Miyamura and S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 10602-10605.
- [6] A. M. Voutchkova, L. N. Appelhans, A. R. Chianese and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 17624-17625.
- [7] D. M. Denning and D. E. Falvey, *J. Org. Chem.*, 2014, 79, 4293-4299.
- [8] H. Konnerth and M. H. G. Prechtel, *Chem. Commun.* 2016, 52, 9129-9132.
- [9] E. J. Garcia-Suarez, A. M. Balu, M. Tristany, A. B. Garcia, K. Philippot and R. Luque, *Green Chem.*, 2012, 14, 1434-1439.
- [10] I.M. Díaz, S. Pérez-Rodríguez, A. Gual, C. Godard, C. Claver, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 7894

CATALIZADORES ESTRUCTURADOS EN BASE A FIBRAS NANO Y MICROMÉTRICAS

Viviana G. Milt, Eduardo E. Miró*

Laboratorio de Fisicoquímica, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral – CONICET. Santa Fe, Argentina.

**E-mail: emiro@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

En las últimas décadas, los materiales fibrosos han sido utilizados como soportes estructurados de catalizadores aplicados a diferentes tipos de reacciones que van desde el control de contaminantes hasta la obtención de productos de la industria petroquímica, mostrando ventajas significativas en cuanto a transferencia de masa y calor, caída de presión y productividad. En el presente trabajo se describe el desarrollo de diferentes tipos de estructuras: papeles cerámicos catalíticos sintetizados a partir de fibras de sílice-alúmina, cartuchos catalíticos construidos con fibras metálicas, microfiltros monolíticos extruidos a partir de fibras de sepiolita y fibras de carbón activado conformadas en forma de fieltros. Se presentan, además, el desarrollo de nanofibras de ceria, y nanorods de circonia y aplicaciones de las estructuras desarrolladas en nuestro laboratorio tanto para reacciones en fase gas como en fase líquida. Las aplicaciones mostradas son la depuración de gases de escape de motores de combustión, la eliminación de nitratos y nitritos en aguas para consumo, y la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno.

Abstract

In recent decades, fibrous materials have been used as structured supports of catalysts applied to different types of reactions ranging from the control of pollutants to the production of products from the petrochemical industry, showing significant advantages in terms of mass and heat transfer, pressure drop and productivity. In the present work, the development of different types of structures is described: catalytic ceramic papers synthesized from silica-alumina fibers, catalytic cartridges constructed with metallic fibers, extruded monolithic microfilters from sepiolite fibers and activated carbon fibers formed in felt form. The development of cerium nanofibers and zirconia nanorods and applications of the structures developed in our laboratory for both gas phase and liquid phase reactions are also presented. The applications shown are the purification of exhaust gases from combustion engines, the elimination of nitrates and nitrites in drinking water, and the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene.

Keywords: Ceramic and metallic fibers, structured catalysts, nano and microfibers, catalytic papers, environmental and industrial applications.

1. Introducción

Un gran número de las tecnologías aplicadas a la mejora del medio ambiente y al aumento de la eficiencia energética se basan en procesos catalíticos, en los cuales la actividad y la selectividad son factores fundamentales a la hora de incrementar la eficiencia. Estos factores se pueden mejorar utilizando distintas formulaciones de catalizadores o variando la dispersión de las especies activas, es decir, modificando aspectos fisicoquímicos de los mismos, y también a través de un correcto diseño del reactor. Como ejemplo de esto último, en aplicaciones ambientales, es usual la utilización de reactores monolíticos que poseen indudables ventajas para el tratamiento de elevados flujos de gases. El uso de monolitos en convertidores para automóviles representa el sistema catalítico más difundido en la actualidad.

El diseño de diferentes tipos de estructuras catalíticas (monolitos, esponjas y fibras estructuradas como mallas y telas) permite incrementar notablemente la eficiencia de muchos procesos en los que es necesario tratar altos caudales en presencia de partículas en suspensión y aquellos en que la transferencia de masa y calor pueden imponer severas limitaciones [1,2].

La generación de catalizadores estructurados en base a fibras es una forma de intensificación de procesos que en esta última década ha ido ganando popularidad. Entre los beneficios de estos sistemas cabe citar la alta relación entre superficie y volumen y la elevada porosidad que es posible obtener. Además, mientras que las estructuras tradicionales (monolitos y espumas) se pueden obtener comercialmente en geometrías y materiales estándar, las fibras pueden ser estructuradas y adaptadas a diferentes geometrías, según la reacción a aplicar, inclusive utilizando fibras de biomateriales como plantillas (“templates”) o como sistemas aplicables a baja temperatura. También exhiben menores costos y mejores condiciones para depositar capas catalíticas delgadas que los microrreactores convencionales [3]. Por otro lado, la utilización de fibras metálicas, altamente conductoras del calor, permite operar y mantener uniforme la temperatura en procesos altamente exotérmicos, como es el caso de las reacciones de Fischer-Tropsch aplicadas a procesos de conversión gas-a-líquido (GTL) [4].

En este marco, el objetivo de este trabajo es mostrar las ventajas de utilizar fibras de diferentes materiales y morfologías para el desarrollo de estructuras catalíticas. Se busca así optimizar tecnologías de eliminación de contaminantes

ambientales e incrementar la eficiencia de procesos productivos. A tal fin, se presentan ejemplos desarrollados en nuestro grupo, utilizando tanto fibras naturales como sintetizadas, las cuales son estructuradas en forma de papeles cerámicos flexibles, monolitos de fibras naturales, monolitos de mallas apiladas, o telas. Se muestra cómo la deposición de películas catalíticas delgadas sobre estos soportes a través de técnicas adecuadas permite obtener catalizadores estructurados versátiles y de potencial aplicación tecnológica.

2. Presentación de resultados obtenidos en nuestro laboratorio

Nuestro grupo viene desarrollando una importante trayectoria en el estudio de catalizadores estructurados basados en fibras tanto para la eliminación de contaminantes de la atmósfera y del agua, como para la obtención de olefinas. En lo siguiente se realiza una descripción de los avances realizados.

2.1 Eliminación del hollín emanado por motores de combustión

Los principales contaminantes presentes en los gases de escape de motores de combustión son los hidrocarburos no quemados, el monóxido de carbono, las partículas de hollín y los óxidos de nitrógeno. De ellos, la mayor dificultad se halla en la eliminación de las partículas carbonosas que constituyen el hollín. Éstas son altamente tóxicas debido a los residuos de la combustión que llevan adsorbidos. La organización mundial de la salud, en el año 2012, las ha declarado de peligrosidad grado uno en cuanto a probable actividad carcinogénica. Si bien las normas actuales sólo legislan sobre las partículas presentes en los escapes de motores diésel, se prevé que será necesario también hacerlo con los motores ciclo Otto, por lo cual en ambos casos es necesario eliminar un buen porcentaje de este material particulado. La combinación de filtros con catalizadores de oxidación se acepta como la vía más eficiente para la eliminación de partículas de hollín

2.1.1 Fibras cerámicas como precursoras de papeles catalíticos

El empleo de diferentes tipos de fibras, de distintos materiales, y en distintas conformaciones, resulta promisorio para el desarrollo de filtros catalíticos. Una alternativa consiste en el desarrollo de una matriz fibrosa, flexible y altamente porosa, a partir del método de fabricación de papel. Para ello se ha desarrollado

una metodología empleando fibras cerámicas ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ó ZrO_2) y celulósicas. La formación de una mata de fibras cerámicas se logró a través del empleo de polielectrolitos. La ruta de síntesis permitió, luego de una etapa de calcinación, la obtención de papeles resistentes a altas temperaturas y fácilmente adaptables a diferentes conformaciones y geometrías. Para lograr buenas propiedades mecánicas (índice de tracción y módulo de elasticidad) de modo que las estructuras resultaran manipulables y resistentes, fue necesaria la incorporación de un ligante (binder). Para ello hemos empleado tanto suspensiones coloidales comerciales (Nyacol) como productos naturales (boratos extraídos de una cantera del norte de Argentina y purificados). Dentro de las suspensiones coloidales comerciales empleadas se encuentran aquellas de Al_2O_3 , SiO_2 o CeO_2 y dentro de los boratos estudiados se pueden mencionar ulexita, nobleita, colemanita e hidroborecita.

Como elementos activos, se estudió el efecto del agregado de potasio, cobalto, bario, lantano y/o ceria, por diferentes métodos (spray, impregnación por goteo, Atomic Layer Deposition), observándose una muy buena actividad catalítica para la combustión de hollín diesel con máximos en la velocidad de reacción a temperaturas tan bajas como 360°C [5-9]. También se estudió, como otra aplicación relacionada con la eliminación de contaminantes en gases de escape de motores, la incorporación de zeolita Y a papeles cerámicos que se ensayaron y resultaron buenos para la adsorción de tolueno [10,11].

En la Figura 1.a se muestra una fotografía de las fibras empleadas y en la Figura 1.b, los papeles catalíticos resultantes y los mismos soportados en una carcasa metálica para experiencias escala banco.

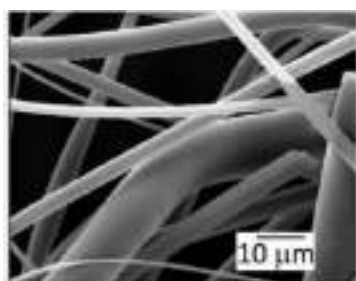


Figura 1.a. Microfibras de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ empleadas en la preparación de papeles cerámicos.



Figura 1.b. Papel cerámico y filtro antes después de ser utilizado en banco de pruebas (motor diésel).

2.1.2 Fibras de sepiolita para la conformación de filtros cerámicos catalíticos (wall-flow)

La sepiolita es una arcilla natural fibrosa (silicato de magnesio hidratado). Su morfología está constituida por haces de fibras micrométricas con una longitud característica de $2\text{-}10\ \mu\text{m}$ [12], donde la fibra elemental de sepiolita tiene un diámetro de alrededor de $10\text{-}12\ \text{nm}$. Mediante métodos de liofilización, ultrasonido y ataque ácido se puede lograr la disgregación de las fibras nanométricas. A partir de la arcilla natural se prepararon monolitos de sepiolita que se extrudaron en forma de panal de abeja, en los cuales se reguló la porosidad mediante el agregado de distintos agentes generadores de poros (partículas de carbón, celulosa o polímeros) y se adicionaron Co, Ba y K como elementos catalíticos para la combustión de hollín diesel [13]. En la Figura 2 se muestra una fotografía de un monolito así obtenido.



Figura 2. Estructura monolítica “wall-flow” para el filtrado y combustión de partículas de hollín.

Se muestra además el tapado alternado de los extremos de los canales de los monolitos desarrollados de modo de obtener filtros de partículas (tipo wall-flow, o de pared permeable) para retener el hollín diesel. Se estudiaron diferentes materiales para lograr el sellado adecuado (la misma sepiolita o SiC, “vidrio líquido” o diferentes tipos de cementos). Además, a partir de la incorporación de SiC a la pasta se

logró disminuir el espesor de las paredes de los monolitos preparados y así mejorar las propiedades de permeación.

2.1.3 Fibras metálicas para cartuchos de mallas apiladas

Se investigó el empleo de monolitos de mallas metálicas apiladas como soportes del catalizador Pt/CeO₂ para la oxidación simultánea del hollín y COVs (acetato de etilo, tolueno, hexano) provenientes del empleo de vehículos Diesel. Se prepararon cartuchos de mallas metálicas apiladas de acero inoxidable AISI 304 de distinta luz de malla y diámetro de alambre, los cuales se calcinaron a 900°C con el fin de generar una capa oxidica rugosa que permitiera el anclaje del catalizador (Figura 3).



Figura 3. Cartuchos de mallas metálicas.

Sobre los mismos se depositó una película de CeO₂ por washcoating a partir de una suspensión conteniendo nanopartículas de CeO₂ y posteriormente se incorporó Pt. La película de CeO₂ generada por washcoating resultó bien adherida y la posterior incorporación de Pt produjo monolitos catalíticos activos tanto para la combustión de hollín como para el quemado de COVs [14].

2.1.4 Estructuras fibrosas de ceria y circonia

Se sintetizaron fibras cerámicas de diferentes materiales y a partir de diferentes métodos. Por un lado se obtuvieron nanorods de ZrO₂ por síntesis hidrotermal. En la Figura 4 se muestran imágenes SEM de las estructuras de circonia obtenidas luego de diferentes tiempos de síntesis.

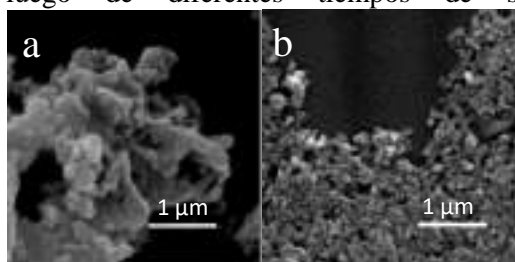


Figura 4. Imágenes SEM de las muestras ZrO₂ a diferentes tiempos de síntesis: a) ZrO₂ (3h), b) ZrO₂ (72h).

También se obtuvieron microfibras de ceria mediante síntesis hidrotermal y nanofibras de ceria por electrospinning, para luego impregnar cobalto a estas estructuras. En la Figura 5 se muestran las estructuras de ceria obtenidas luego de diferentes tiempos de síntesis hidrotermal y las obtenidas por electrospinning. Para el empleo de esta última técnica se utilizó un equipo 2.2.D-500 YFlow electrospinner, y Ce(NO₃)₃ + PVP (polivinilpirrolidona) en una mezcla de etanol/agua (10/2). La solución viscosa resultante se cargó en una jeringa, utilizándose etanol como solución externa. La punta de la jeringa se colocó a 25 cm de la placa colectora, conectando la placa colectora a un voltaje de -2 kV y la aguja metálica a un voltaje positivo.

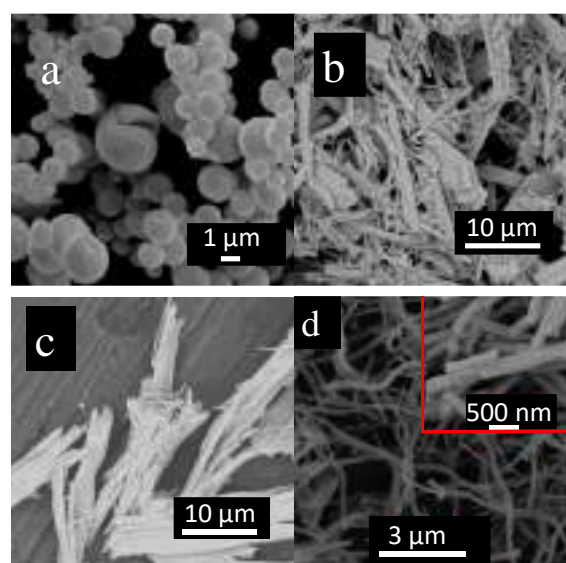


Figura 5. Imágenes SEM de las muestras CeO₂: a) CeO₂ (6h), b) CeO₂ (12h), c) CeO₂ (24h) y d) CeO₂ (spin).

Hasta la actualidad se ha reportado una gran variedad de catalizadores en polvo para la combustión de hollín, pero en particular con la morfología de fibras se obtiene mejor contacto entre las partículas y el catalizador, dando como resultado mayor actividad catalítica. Los soportes de ceria obtenidos por síntesis hidrotermal resultaron activos (máxima velocidad de combustión a T_M=420°C), mientras que las fibras obtenidas por electrospinning resultaron aún más activas (T_M=380°C). El agregado de 2%p Co al soporte de ceria mejoró la actividad catalítica, pero no se observaron diferencias en la actividad al incrementar el contenido de Co hasta 12%p. En cambio, las nanoestructuras de circonia con 12%p Co mostraron mejor actividad catalítica (T_M=360°C) que aquellas conteniendo 2%p Co. Mediante STEM se estudió la distribución del cobalto sobre las diferentes estructuras. La muy

buena actividad catalítica observada para ambos sistemas con Co alienta el estudio de deposición de estos catalizadores soportados sobre estructuras para su aplicación en filtros catalíticos de partículas.

2.2 Tratamiento de agua

Entre la gran variedad de contaminantes del agua, la presencia de nitratos y compuestos orgánicos presenta una problemática central. El empleo de filtros de distintos materiales (vidrio, carbón activado, cuarzo) como soportes de metales activos para reacciones de oxidación y reducción resulta una alternativa promisoría.

2.2.1 Fibras de carbón activado

Estas fibras, conformadas en fieltros o telas, constituyen una interesante alternativa para la eliminación de contaminantes en agua. El desarrollo de una delgada capa de partículas de Pd(1,8%p)In(0,25%p) mediante electroless plating resultó en un sistema eficiente para la eliminación de nitratos utilizando diferentes agentes reductores (hidrógeno, ácido fórmico, y otras moléculas orgánicas). Mediante dicha técnica fue posible generar una estructura consistente en una delgada capa de cristales de Pd encima de los cuales se ubican las partículas de In. De esta manera se lograron obtener catalizadores de buena actividad para la reducción de nitratos, con bajas selectividades hacia los productos no deseados: amonio y nitrito [15]. En la Figura 6 se muestran imágenes de catalizadores de Pd y Pd,In utilizados en la eliminación de nitratos y nitritos.

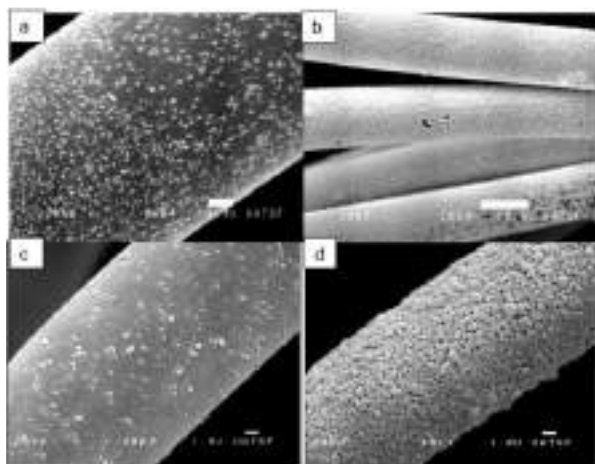


Figura 6. Imágenes SEM de (a) Pd (0,8%p), (b) Pd(1,8%p), (c) Pd(1,8%p)In(0,25%p) fresco, (d) Pd(1,8%p)In(0,25%p) usado.

2.3 Deshidrogenación oxidativa de etano

La deshidrogenación oxidativa de etano (DOE) mediante un catalizador es una ruta atractiva para la producción de etileno debido a que, por el carácter exotérmico de las reacciones involucradas, se pueden emplear menores temperaturas de operación con respecto a los procesos tradicionales, permitiendo un balance energético global más conveniente.

2.3.1 Papeles catalíticos en base a fibras de sílice-alúmina y circonia

Se estudió el desarrollo de sistemas catalíticos basados en papeles cerámicos aplicados a la reacción DOE. Para la síntesis de los papeles se utilizaron fibras cerámicas de sílice-alúmina y óxido de circonio coloidal como ligante. Se investigó la incorporación de un 10%p de fibras de circonia (Figura 7). A la estructura formada se agregaron los elementos activos (Ni,Zr,Ce), utilizando dos concentraciones diferentes de soluciones precursoras de níquel.

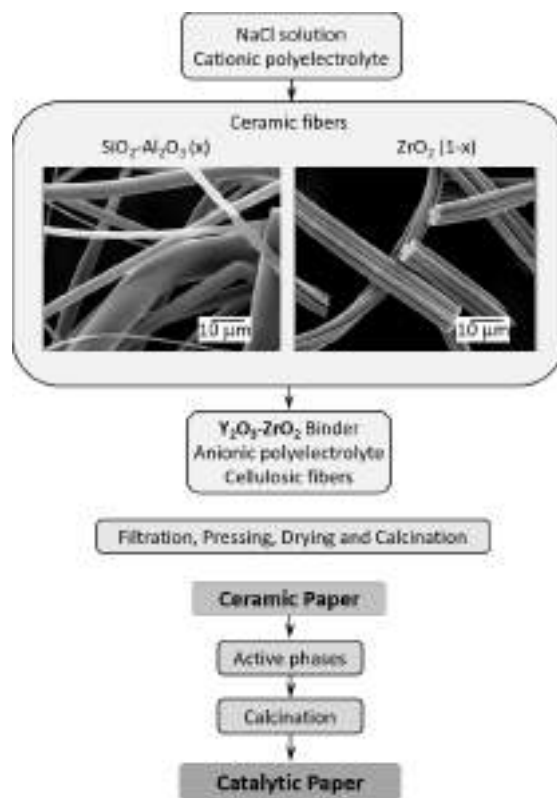


Figura 7. Etapas de la preparación de papeles cerámicos catalíticos a partir de fibras mixtas de sílice-alúmina y circonia [16].

Las modificaciones propuestas en la formulación del papel catalítico se realizaron con el objeto de mejorar las propiedades catalíticas de los sistemas de modo de maximizar el rendimiento hacia el producto de interés. Los catalizadores mostraron actividad en la reacción con óxido de níquel como fase activa.

El agregado de circonio como promotor produjo alteraciones en la actividad catalítica de los sistemas con una notable mejora en la selectividad, debido a modificaciones en la estructura del NiO. Asimismo, la concentración de la solución de precursores y el agregado de fibras de ZrO₂ influenciaron el desempeño catalítico.

3. Conclusiones

En el presente trabajo se han descripto diferentes estructuras desarrolladas a partir de fibras - papeles cerámicos sintetizados a partir de fibras de sílice-alúmina, cartuchos catalíticos construidos con fibras metálicas, microfiltros monolíticos extruidos a partir de fibras de sepiolita y fibras de carbón activado conformadas en forma de fieltros -. Para ello se han utilizado tanto fibras comerciales como fibras desarrolladas en el grupo, entre ellas, nanofibras de ceria, y nanorods de circonia. A modo de ejemplo, en este trabajo se han mostrado aplicaciones concretadas en nuestro laboratorio tanto para reacciones en fase gas como en fase líquida, empleando los sistemas conformados en la depuración de gases de escape de motores de combustión, en la eliminación de nitratos y nitritos en aguas para consumo y en la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno. Se ha demostrado que los materiales fibrosos constituyen novedosos sistemas catalíticos que abren un importante espectro de posibles aplicaciones en procesos que demanden altas velocidades de transferencia de calor y masa, y bajas pérdidas de carga.

4. Agradecimientos

Se agradece a CONICET, ANPCyT, UNL y SECTEI Santa Fe por el financiamiento recibido.

5. Referencias

[1] G. Kolb, V. Hessel, *Chemical Engineering Journal* 98 (2004) 1-38.
[2] M. Boutonnet, S. Logdberg, E. Svensson, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 13 (2008) 270-286.
[3] E. Reichelt, M. Heddrich, M. Jahn, A. Michaelis, *Applied Catalysis A: General* 476 (2014) 78-90.
[4] X. Cheng, H. Yang, B.J. Tatarchuk, *Catalysis Today* 273 (2016) 62-71.
[5] E. Banús, M. Ulla, M. Galván, M. Zanuttini, V. Milt, E. Miró, *Catalysis Communications* 12 (1) (2010) 46-49.

[6] F. Tuler, E. Banús, M. Zanuttini, E. Miró, *Chemical Engineering Journal* 246 (2014) 287-298.
[7] F.E. Tuler, E.M. Gaigneaux, E.E. Miró, V.G. Milt, D.P. Debecker, *Catalysis Communications* 72 (2015) 116-120.
[8] S.A. Leonardi, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, *Chemical Engineering Journal* 317 (2017) 394-403
[9] J.P. Cecchini, E.D. Banús, S.A. Leonardi, M.A. Zanuttini, M.A. Ulla, V.G. Milt, *Journal of Materials Science* 50 (2) (2014) 755-768.
[10] J.P. Cecchini, R.M. Serra, C.M. Barrientos, M.A. Ulla, M.V. Galván, V.G. Milt, *Microporous and Mesoporous Materials* 145(1-3) (2011) 51-58.
[11] J.P. Cecchini, R.M. Serra, M.A. Ulla, M.A. Zanuttini, V.G. Milt, *BioResources* 8 (1) (2013) 313-326.
[12] F.E. Tuler, R. Portela, P. Ávila, E.D. Banús, E.E. Miró, V.G. Milt, *Applied Catalysis A: General* 498 (2015) 41-53.
[13] F.E. Tuler, R. Portela, P. Ávila, J.P. Bortolozzi, E.E. Miró, V.G. Milt, *Microporous and Mesoporous Materials* 230 (2016) 11-19.
[14] M.L. Godoy, E.D. Banús, O. Sanz, M. Montes, E.E. Miró, V.G. Milt, *Catalysts* 8 (1) (2018) 1-16.
[15] F.M. Zoppas, F.A. Marchesini, A. Devard, A.M. Bernardes, E.E. Miró, *Catalysis Communications* 78 (2016) 59-63.
[16] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, N.L. Courtalón, M.A. Ulla, V.G. Milt, E.E. Miró, *Catalysis Today* 273 (2016) 252-258.

O CONCEITO DE BIORREFINARIA INTEGRADA: PRINCIPAIS DESAFIOS CATALÍTICOS NA SÍNTESE DE PROPENO A PARTIR DE ETANOL

Caio R. V. Matheus^{a,b}, Luciano H. Chagas^a, Guilherme G. Gonzalez^{a,c}, Eduardo Falabella S. Aguiar^{b*}, Lucia G. Appel^a

^a Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise e Processos Químicos, Laboratório de Catálise, Rio de Janeiro, RJ, 20081-312, Brazil

^b Escola de Química, Centro de Tecnologia, UFRJ, Rio de Janeiro, Rj, 21941-972, Brazil

^c Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e Petróleo, Laboratório de Catálise, Processos e Meio Ambiente Rio de Janeiro, RJ, 20550-900, Brazil

*E-mail: efalabella@eq.ufrj.br

Resumo

Misturas físicas contendo AgCeO_2 e $t\text{-ZrO}_2$ ou MgO foram usadas para gerar propeno partindo de etanol/água. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, adsorção de N_2 , reações modelo de isopropanol e MPV, TPD- NH_3 , TPD- CO_2 e TPD-etanol seguido de DRIFTS e MS. Sítios ácidos e básicos, propriedades redox e capacidade de dissociar água e realizar a redução via MPV são características importantes para essa reação. Água é o agente oxidante e afeta a acidez dos óxidos. A mistura física de AgCeO_2 com $t\text{-ZrO}_2$ é ativa para a produção de propeno a partir de etanol, seguindo as etapas: oxidação do etanol a acetaldeído, oxidação deste a espécies de acetato, que condensam a acetona. Essa cetona reage com etanol (MPV) para produzir isopropanol, o qual desidrata a propeno, e acetaldeído. A baixas temperaturas ($\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$), a formação de acetona parece ser a etapa limitante da reação, enquanto em maiores ($>450\text{ }^\circ\text{C}$), a redução via MPV torna-se limitante. Nessas altas temperaturas, a desidratação a eteno predomina. A síntese de acetaldeído via MPV e sua participação na reação torna essa uma reação em cascata mais complexa. Esse artigo apresenta uma melhor perspectiva para a geração de propeno partindo de etanol, esclarecendo o mecanismo reacional.

Palavras chave: propeno, etanol, MPV, acetona, CeO_2 .

Abstract

Physical mixtures containing AgCeO_2 and $t\text{-ZrO}_2$ or MgO were employed for the generation of propene from ethanol/water. The catalysts were characterized by XRD, N_2 adsorption, isopropanol and MPV model reactions, NH_3 -TPD, CO_2 -TPD and ethanol-TPD followed by DRIFTS and MS. Acid and basic sites, redox properties and the capacity to conduct water dissociation and MPV reduction are important characteristics for this reaction. Water is the oxidant agent; however, it may also affect the acidity of the oxides. The physical mixture of $t\text{-ZrO}_2$ and AgCeO_2 is active in the ethanol conversion to propene, presenting the following steps: ethanol oxidation to acetaldehyde; which is oxidized to acetate species, which condensate producing acetone. This ketone reacts with ethanol (MPV) generating isopropanol, which is dehydrated to propene, and acetaldehyde. At low temperatures ($\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$), generation of acetone is the rate determining step of the reaction, while at higher temperatures ($>450\text{ }^\circ\text{C}$), MPV becomes the determining step. At these high temperatures, dehydration predominates. The acetaldehyde synthesis via MPV and its participation in the reaction makes propene synthesis a special cascade reaction. This paper presents a new perspective for the propene generation from ethanol, shedding light on the mechanism of this rather complex process.

Keywords: propene; ethanol; MPV; acetone; CeO_2 .

NANOCERIA: EFECTO DE LA MORFOLOGÍA EN LA REACTIVIDAD DEL METANOL ADSORBIDO EN CATALIZADORES Cu/CeO₂

Gabriela Díaz*, Daniel G. Araiza, Antonio Gómez-Cortés

Laboratorio de Catálisis/Depto. Física Química/Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México

**E-mail: diaz@fisica.unam.mx*

Resumen

En los últimos años se ha puesto mucho interés en el efecto que la morfología de la ceria tiene en las propiedades de sistemas catalíticos constituidos por nano partículas de metales depositadas en su superficie. Desde un punto de vista básico, la exposición de planos cristalográficos de la nano ceria (CeO₂) con diferente reactividad química, resulta en un comportamiento catalítico dependiente de la morfología, el cual se extiende a sistemas soportados. En este trabajo se mostrará dicho efecto para el sistema constituido por partículas de cobre soportado en ceria nano estructurada, poliedro, barras y cubos. Como sonda para caracterizar las propiedades de la superficie se utiliza al metanol; en las reacciones de oxidación parcial y descomposición. El seguimiento de su transformación en la superficie del catalizador nos permite una comprensión a nivel molecular de las especies involucradas en función de la morfología del soporte.

Palabras clave: Nanoceria, Morfología, Cu/CeO₂, Metanol

Abstract

In recent years a lot of interest on the morphology effects of nano ceria on the catalytic properties of supported metals has emerged. From a basic standpoint, exposure of planes with different chemical reactivity, results in morphology-dependent behavior of ceria, which extends to supported catalysts. In this work CeO₂ with different morphologies, polyhedra, rods and cubes, was used as support of copper particles. To characterize the reactivity properties of supports and catalysts, methanol is used as probe molecule; on one hand in the partial oxidation of methanol, and on the other, in the methanol decomposition reaction. The evolution of its transformation on the surface of the catalysts allows an understanding of the species involved as a function of the support morphology.

Keywords: Nanoceria, Morphology, Cu/CeO₂, Methanol

1. Introducción

Las propiedades químicas superficiales de la ceria (CeO_2) pueden modularse controlando el tamaño, la forma y las caras expuestas a nivel nano-métrico. La capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) depende de la morfología y del tamaño de cristal, así como de la naturaleza de la interfaz metal-ceria en el caso de catalizadores soportados [1]. La OSC involucra al par Redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ y se acompaña de la formación de vacancias de oxígeno. Es por ello que el diseño de estrategias para mejorar la OSC es un punto clave en el desarrollo de procesos catalíticos de interés actual. Desde el punto de vista básico esto se logra dopando la ceria o modificarla para que exponga superficies donde la generación de vacancias sea más favorable. Recientemente reportamos [2] la implementación simultánea de ambas estrategias, sintetizando ceria unidimensional (barras) dopada con níquel. La presencia de planos (110) y (100), aunado a la incorporación de Ni en la estructura de la ceria dio lugar a un mejoramiento significativo de las propiedades fisicoquímicas, corroborando los efectos sinérgicos entre el dopado y la morfología unidimensional. La exposición de planos con diferente facilidad para formar vacancias de oxígeno resulta en un comportamiento catalítico dependiente de la morfología [3]. Estas propiedades se extienden a sistemas soportados como, por ejemplo, Au/CeO_2 y Cu/CeO_2 [4-6].

Los catalizadores a base de cobre han sido ampliamente utilizados en reacciones donde se involucra al metanol. La interacción de esta molécula con superficies de CeO_2 con diferente morfología ha sido ampliamente estudiada [7-8], no así la interacción del metanol con la superficie de catalizadores nano-estructurados, Cu/CeO_2 .

El objetivo de este trabajo es mostrar el comportamiento de catalizadores de cobre soportado en poliedros, barras y cubos de nano ceria usando al metanol como sonda. El efecto de la morfología del soporte en las propiedades catalíticas es analizado [9,10].

2. Experimental

La síntesis de los soportes CeO_2 con diferente morfología (poliedros, barras y cubos) se llevó a cabo por vía hidrotermal (HT). Se utilizaron como reactivos $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NaOH y el proceso HT tuvo una duración de 24h a presión autógena y diferentes temperaturas. La morfología de la ceria depende tanto de la concentración de la disolución de NaOH usada como precipitante/mineralizador

(0.3 M para poliedros y 9 M para barras y cubos), así como de la temperatura del proceso HT (100, 120 y 160°C para poliedros, barras y cubos, respectivamente). Los óxidos secos fueron calcinados en atmósfera estática a 400°C durante 4h. La fase activa cobre (5% en peso nominal) fue depositada mediante una impregnación clásica usando $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ como precursor. El soporte impregnado se calcinó en flujo de aire a 400°C durante 3h.

Los soportes y catalizadores fueron caracterizados mediante técnicas físicas (XRD, HRTEM/SEM/EDS, Adsorción física de N_2 y Espectroscopia Raman) y técnicas químicas (TPR, CO-OSC, Quimisorción de N_2O y adsorción de CO seguida por DRIFTS). La reactividad de los materiales se estudió usando al metanol como molécula sonda. Primero en la reacción de oxidación parcial de metanol (POM) y en segunda instancia por TPD (MeOH -TPD) monitoreando los productos desorbidos por espectrometría de masas y la evolución de las especies adsorbidas por espectroscopia infrarroja en su modalidad de reflectancia difusa, DRIFTS.

Los soportes son identificados como Ce-M y los catalizadores como $\text{Cu}/\text{Ce-M}$ donde, en ambos casos la M está relacionada con la morfología del CeO_2 ; M = P para poliedros, R para barras y C para cubos.

3. Resultados y discusión

El contenido de cobre determinado por EDS es muy cercano al nominal y semejante en los tres catalizadores (4.9 ± 0.1 %), las muestras $\text{Cu}/\text{Ce-P}$, $\text{Cu}/\text{Ce-R}$ y $\text{Cu}/\text{Ce-C}$ presentan un área específica de 84, 74 y 18 m^2/g , respectivamente. La morfología de los materiales se verificó por microscopía electrónica de transmisión- En la Figura 1 se puede observar una imagen TEM de las barras de ceria.

Por HRTEM se determinaron los planos expuestos por la ceria; $\{111\}$ y $\{100\}$ en los poliedros, $\{111\}$, $\{100\}$ y $\{110\}$ en las barras y $\{100\}$ en los cubos. En los patrones XRD de soportes y catalizadores se identifica la estructura tipo fluorita del CeO_2 , sin embargo, únicamente en el catalizador $\text{Cu}/\text{Ce-C}$ se observaron pequeños picos de difracción correspondientes al CuO en los catalizadores calcinados y a Cu metálico en los reducidos, indicando que el tamaño de cristalito en este caso es mayor comparado con las otras dos muestras.

El análisis Rietveld de $\text{Cu}/\text{Ce-P}$ y $\text{Cu}/\text{Ce-R}$ mostró una disminución en el tamaño del retículo

de la ceria que se puede interpretar como una incorporación de cationes Cu^{2+} en la red cristalina del CeO_2 en estas muestras. La perturbación del retículo por la presencia del cobre en los catalizadores fue confirmada por espectroscopía Raman.

La dispersión del cobre medida utilizando la quimisorción de N_2O sigue el orden $\text{Cu/Ce-P} \approx \text{Cu/Ce-R} > \text{Cu/Ce-C}$. Estos resultados están en línea con las observaciones por XRD.

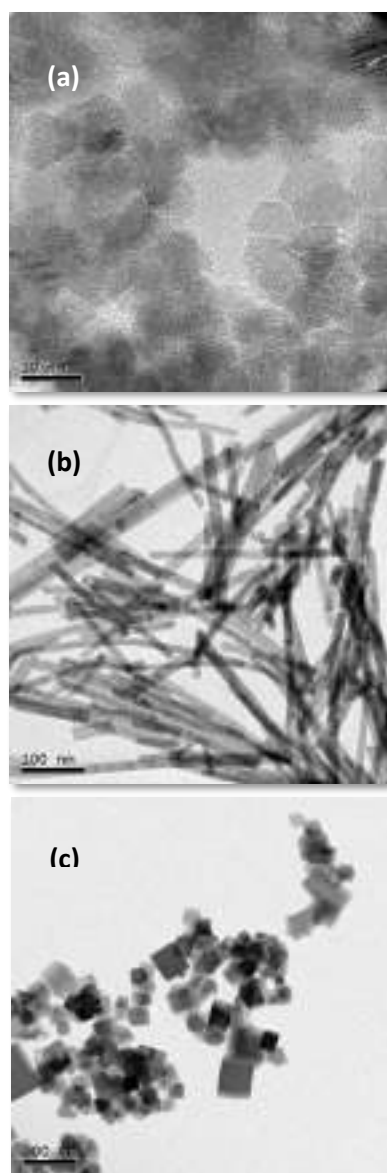


Figura 1. Morfología típica de (a) poliedros, (b) barras y (c) cubos de nano ceria preparadas por vía hidrotermal.

La reactividad de la superficie de soportes y catalizadores fue estudiada utilizando la oxidación parcial de metanol en condiciones sub-estequiométricas, $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 0.3$ como reacción prueba en catalizadores reducidos *in-situ* a 300°C [9]. Los catalizadores Cu/Ce-P y Cu/Ce-R

presentaron una mayor estabilidad, así como un mejor rendimiento en H_2 ; ambos resultados están probablemente relacionados con el hecho de que estos catalizadores presentan una mayor área específica y una mejor dispersión de cobre. La diferencia principal entre estos dos catalizadores es la selectividad hacia el CO , menor en el caso de las muestras Cu/Ce-P y Cu/Ce-C , Figura 2.

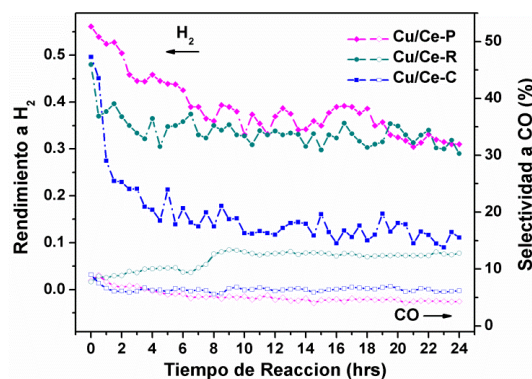


Figura 2. Comportamiento catalítico de Cu/Ce-X a 265°C vs. tiempo de reacción en la oxidación parcial de metanol.

El incremento en la producción de CO en la muestra Cu/Ce-R , puede estar ligada a la presencia de una mayor cantidad de especies cobre parcialmente oxidadas (Cu^{1+}); esto debido a la fuerte interacción entre el cobre y la nanocería en barras, así como a la presencia de planos $\{110\}$ los cuales propician la estabilización de estas especies a través del siguiente mecanismo: $\text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^0 \leftrightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^{1+}$.

Los perfiles de desorción termo-programada de metanol adsorbido (MeOH-TPD) en la ceria nanoestructurada mostraron como productos principales H_2 y CO , y en menor proporción, H_2O , HCOH y Metanol. Mientras los picos de desorción de los productos principales se observan alrededor de los 280°C en Ce-P y Ce-R , estos aparecen a 320°C en el soporte Ce-C .

En los catalizadores Cu/Ce-X , los perfiles MeOH-TPD mostraron claramente el efecto del cobre; el producto principal es claramente el H_2 en los tres catalizadores cuya desorción se observa a menor temperatura, sobre todo en Cu/Ce-C , comparada con la de los correspondientes soportes.

En la Figura 3, se muestran los perfiles de desorción correspondientes a los catalizadores Cu/Ce-P y Cu/Ce-C . Mientras el catalizador Cu/Ce-P desorbe CO y CO_2 , solo este último compuesto se observa en el Cu/Ce-C . El catalizador Cu/Ce-R presentó un comportamiento

semejante al Cu/Ce-P. Trazas de MeOH y HCOH se observan en las tres muestras.

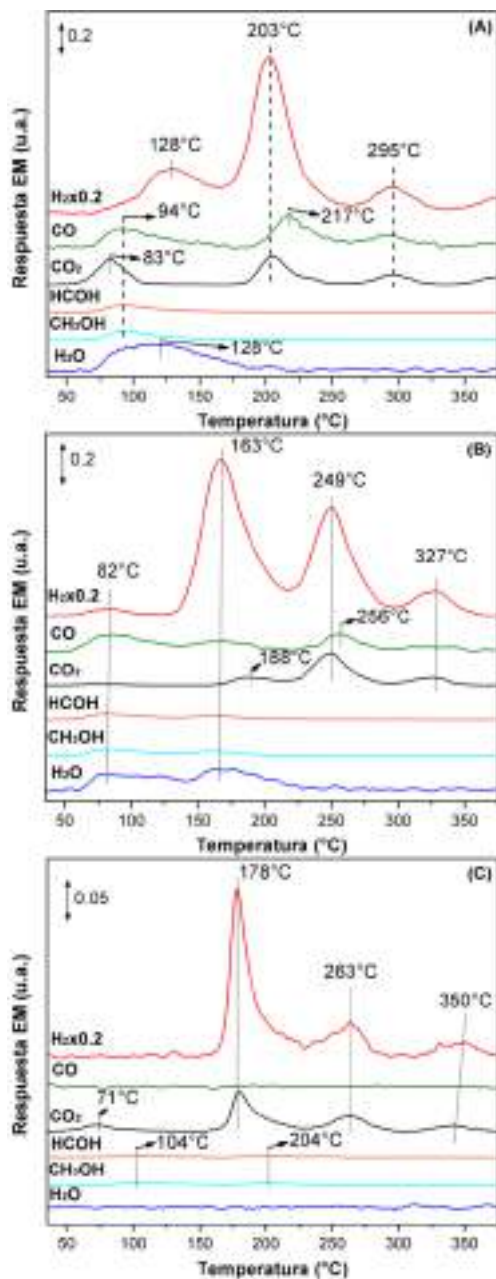


Figura 3. Perfiles MeOH-TPD de Cu/Ce-X reducidos. (A) Cu/Ce-P, (B) Cu/Ce-R y (C) Cu/Ce-C.

La evolución de las especies adsorbidas durante los experimentos MeOH-TPD fue monitoreada mediante DRIFTS. En los soportes se observa, desde temperatura ambiente, la aparición de bandas asociadas a especies metoxi, características de la adsorción de metanol, sin embargo, dependiendo de la morfología de la ceria, diferencias tanto en las intensidades de estas bandas así como la estructura del intermediario (lineal o bidentado) son observadas. Al aumentar la temperatura, las bandas asociadas a las especies

metoxi desaparecen, en simultaneo con la aparición de bandas asociadas a especies formiato.

En la Figura 4 se presentan los espectros del metanol adsorbido en la superficie de los catalizadores Cu/Ce-P y Cu/Ce-R y su evolución con la temperatura.

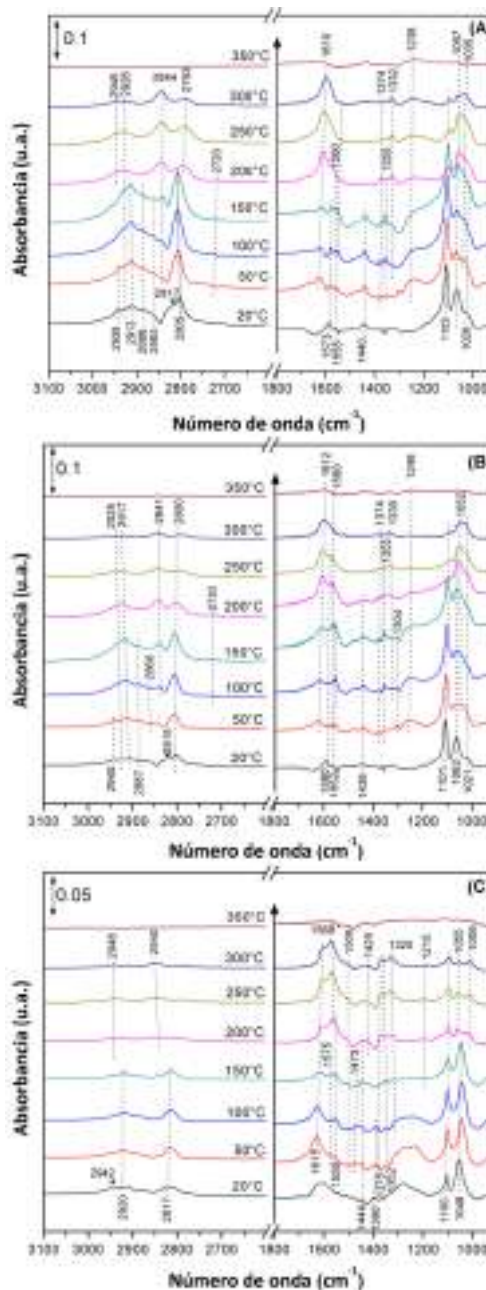


Figura 4. DRIFTS de metanol adsorbido a 20°C en función de la temperatura de desorción. A) Cu/Ce-P, (B) Cu/Ce-R y (C) Cu/Ce-C.

Las bandas relacionadas con las especies adsorbidas observadas en cada uno de los soportes están presentes en los catalizadores; como en los soportes, los metoxi lineales predominan en Cu/Ce-P y Cu/Ce-R mientras los bidentados son característicos de la muestra Cu/Ce-C. El comportamiento de la muestra Cu/Ce-R es similar

al de la muestra Cu/Ce-P. La presencia del cobre incrementa la reactividad de las especies metoxi, pues las bandas asociadas a estas desaparecen a menores temperaturas, transformándose en especies formiato. Las especies metoxi pueden, sea oxidarse a especies formiato utilizando oxígeno del retículo o deshidrogenarse para dar H₂ y CO.

4. Conclusiones

La caracterización de catalizadores Cu/CeO₂ mostró propiedades estructurales, texturales y químicas dependientes de la morfología de la ceria. La interacción del cobre con los diferentes planos expuestos condujo a especies cobre de baja y alta dispersión así como su incorporación en el retículo de la ceria.

Los experimentos catalíticos usando al metanol como molécula sonda (reacciones de oxidación parcial y de descomposición) mostraron también efectos de la morfología del soporte en las propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad, así como tipo de especies adsorbidas y su evolución). La selectividad hacia CO desplegada en la reacción de oxidación parcial del metanol fue correlacionada con especies cobre parcialmente oxidadas interaccionando con los planos expuestos de la ceria.

Dependiendo de la morfología del soporte, se observan especies metoxi lineales o puenteadas resultantes de la adsorción del metanol que se transforman en formiatos adsorbidos mono o bidentados al incrementarse la temperatura. La presencia de cobre incrementa la reactividad de los metoxi adsorbidos.

5. Agradecimientos

Al CONACyT por financiamiento (Proyecto 176509) y la beca de doctorado de DGA Nr. 308329; al LCM-IF (S. Tehuacanero-Cuapa, R. Hernández, J. Canetas) por experimentos TEM/SEM/EDS; C. Zorrilla por análisis Raman y A. Morales por difractogramas, XRD.

6. Referencias

- [1] A. Trovarelli, *Catalysis Reviews* 38 (1996) 439.
- [2] A. Romero-Núñez, G. Díaz *RSC Advances*, 5(2015) 54571.
- [3] Z. Wu, M. Li, S. H. Overbury, *Journal of Catalysis* 285 (2012) 61.
- [4] R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 2884.
- [5] M. Zabilskiy, P. Djinović, E. Tchernychova, O. P. Tkachenko, L. M. Kustov, A. Pintar, *ACS Catalysis* 5 (2015) 5357.
- [6] D. Gamarra, A. López-Cámara, M. Monte, S. B. Rasmussen, L. E. Chinchilla, A. B. Hungría, G. Munuera, N. Gyorffy, Z. Schay, V. Cortés-Corberán, J. C. Conesa, A. Martínez-Arias, *Applied Catalysis B* 130 (2013) 224.
- [7] Z. Wu, M. Li, D. R. Mullins, S. H. Overbury, *ACS Catalysis* 2 (2012) 2224.
- [8] P. G. Lustemberg, M. V. Bosco, A. Bonivardi, H. F. Busnengo, M. V. Ganduglia-Pirovano, *Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 21452.
- [9] D. G. Araiza, A. Gómez-Cortés, G. Díaz *Catalysis Today* 282 (2017) 185.
- [10] D. G. Araiza, A. Gómez-Cortés, G. Díaz *Catalysis Science and Technology* 7 (2017) 5224.



PRÉMIO FISOCAT JÚNIOR

**SILICAS MESOPOROSAS COMO SOPORTES PARA EL
DESARROLLO DE CATALIZADORES**

Trino Armando Zepeda*

Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, México

**E-mail: trino@cny.n.unam.mx*

AVALIAÇÃO E MONITORIZAÇÃO DE CATALISADORES DE HIDROPROCESSAMENTO

Ana Filipa Mimoso^a, Marta Farracho^b, Hugo Carabineiro^{a,*}

^a*Tecnologia e Conceção da Refinação, Direção Operacional de Refinação, Galp*

^b*Departamento de Engenharia Biológica e Química, Instituto Superior Técnico*

*E-mail: hugo.carabineiro@galp.com

Resumo

Poucos produtos refinados de petróleo não terão contactado, a dado momento, com um processo catalítico, no decorrer do processo de refinação do crude. A escolha dos catalisadores, e a correta avaliação da sua condição a cada momento, são aspectos essenciais na gestão dos ciclos catalíticos, na criação de valor e na programação das paragens para substituição dos catalisadores. Este trabalho centra-se nos aspectos práticos e metodologias, do ponto de vista do refinador, para a selecção, definição de estratégia de operação e monitorização da condição de catalisadores de hidrotreatamento e hidrocrackeamento, em diferentes serviços. Ilustramos os aspectos técnico-económicos a ter em consideração aquando da selecção de catalisadores. Desenvolvemos metodologias, com recurso a leis cinéticas semi-empíricas, para normalização das condições operatórias e avaliação da condição dos catalisadores de tratamento em operação comercial, incluindo projecção de vida restante. Discutimos diferentes estratégias de condução de uma unidade de dessulfuração de gasóleo de vácuo para carga a uma unidade de *Fluid Catalytic Cracking*, numa perspectiva integrada.

Palavras chave: hidrotreatamento, selecção catalisadores, monitorização desempenho catalítico, refinação de petróleo.

Abstract

In the crude oil refining process, only few products will not have contacted, at some stage, a catalytic process. Catalysts selection, proper evaluation of its performance at any given moment, are key to effectively manage catalyst cycles, extract more value and plan turnarounds for catalysts replacement. The present work is focused on the practical aspects and methodologies, from a refiner standpoint, for selecting, defining operating strategies and monitor the performance of hydroprocessing and hydrocracking catalysts in different services. The technical and economic aspects behind catalyst selection are illustrated. Methodologies were developed to normalize operating conditions for catalysts in hydroprocessing units, by using semi-empirical kinetics to assess catalytic performance, including remaining cycle length projection. Different strategies for conducting an FCC feed pretreating unit are discussed from an integrated viewpoint.

Keywords: hydrotreating, catalyst selection, catalyst performance monitoring, oil refining

ESPECTROSCOPIA DURANTE CATÁLISIS: LA METODOLOGÍA *OPERANDO* COMO HERRAMIENTA PARA ENTENDER DE LA RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDAD CATALÍTICA

Miguel A. Bañares*

ICP-CSIC, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, España

**E-mail: miguel.banares@csic.es*

Resumen

La metodología *operando* analiza ambos, la estructura del catalizador y su actividad/selectividad simultáneamente en una celda que es adecuada para espectroscopia y que funciona como un reactor catalítico. Proporciona una herramienta para entender los estados y cambios de estado del catalizador mientras trabaja (“opera”) y cómo estos se corresponden con cambios en el comportamiento catalítico. Varios trabajos representativos ilustrarán esto.

Palabras clave: *operando*, *in situ*, Raman, infrarrojos, DFT, oxido soportado

Abstract

The *operando* methodology analyzes both, the catalyst structure and its activity/selectivity simultaneously in a cell that is fit for *in situ* spectroscopy and performs like a catalytic reactor. It provides a tool to understand the actual state of the catalyst, its transformations during reaction and how these correlates with changes in catalytic performance. Some representative works illustrate this.

Keywords: *operando*, *in situ*, Raman, infrared, DFT, supported oxide

1. Introducción

Julio Casado Linarejos decía “*En el ámbito de la Ciencia ocurre con frecuencia que la invención de una “herramienta” de observación abre el intelecto a nuevas formas de pensamiento*” [1]; la Catalisis no puede entenderse sin espectroscopia ya que esta proporciona información de la estructura del catalizador. Los estudios *in situ* dan una visión del estado en condiciones reactivas, sin embargo no permite conectar los datos de actividad con los de estructura durante reacción de forma directa. Es por ello por lo que la metodología *operando* busca llevar la medida espectroscópica al reactor catalítico. De este modo se puede determinar de manera simultánea la actividad de un catalizador con la estructura que posee en ese mismo instante. Esto es la metodología *operando*.

2. Experimental

Para la metodología *operando* la celda espectroscópica ha de ser diseñada no tanto como una celda donde se simule reacción química, sino como un reactor que permita la realización de medidas de caracterización de manera simultánea [2-4].

El objetivo último de la metodología *operando* es reproducir la realidad del reactor catalítico, por lo que se ha de considerar el conformado final que posea el catalizador, p. ej., extruido como un monolito o en forma de macarrones o anillos Raschig [5,6]. Todo esto supone, a su vez, la posibilidad de estudiar los catalizadores durante reacción y caracterizar los gradientes existentes a lo largo del lecho del catalizador. En muchos casos, la metodología *operando* no se centra en un punto concreto sino a lo largo del catalizador, a fin de estudiar perfiles en estado químico, perfiles en concentración, perfiles en reactividad [5,6].

El apoyo de química computacional permite complementar y consolidar la naturaleza última del centro activo en los catalizadores.

3. Resultados y discusión

Se ilustrarán casos de cómo la metodología *operando* permite entender los estados de los catalizadores en condiciones de reacción, así como la evolución de sus estados durante reacción.

La utilización de estudios *operando* y estudios *in situ*, así como la combinación de técnicas complementarias permite profundizar en varios aspectos fundamentales para entender la catálisis:

- El estado del catalizador durante reacción
- El estado de los reactivos en superficie
- La interacción entre estos

- La actividad a lo largo del lecho del catalizador
- La interconexión de todas estas variables.

Gracias a estudios *operando* complementados con estudios *in situ* y análisis de química computacional.

4. Conclusiones

La metodología *operando*, en combinación con estudios de química computacional permiten el entendimiento de la naturaleza del acto químico, del proceso catalítico. Esto proporciona información no sólo para entender la relación estructura-actividad de los catalizadores, sino que sirve también para habilitar metodologías de control en tiempo real de los catalizadores y optimizar su diseño.

5. Agradecimientos

Este trabajo está financiado por la Comisión Europea, BIORIMA (GA 760928) y el Ministerio, proyecto RIEN2O, CTM2017-82335-R.

Esta contribución está dedicada al Profesor Julio Casado Linarejos, Catedrático de la Universidad de Salamanca, tristemente fallecido este año. Un gran maestro, una gran persona y un gran visionario.

6. Referencias

- [1] J. Casado Linarejos, Discurso de Investidura como Doctor Honoris Causa, Universidad de Vigo, 2015.
- [2] M. A. Bañares, G. Mestl, G. “*Chapter 2 Structural Characterization of Operating Catalysts by Raman Spectroscopy*”; 2009; Adv. Catal. Vol. 52
- [3] M. A. Bañares, “*In Situ to Operando Spectroscopy: From Proof of Concept to Industrial Application*”. Top. Catal. 2009, 52 (100).
- [4] Chakrabarti, A.; Ford, M. E.; Gregory, D.; Hu, R.; Keturakis, C. J.; Lwin, S.; Tang, Y.; Yang, Z.; Zhu, M.; Banares, M. A.; et al. “*A Decade+ of Operando Spectroscopy Studies*”. Catal. Today 2017, 283, 27–53
- [5] V. Calvino-Casilda, V., M. A. Bañares, (2012) “*Recent advances in imaging and monitoring of heterogeneous catalysts with Raman spectroscopy*” RSC Catalysis, 24, 1–47.
- [6] R. Portela, S. Perez-Ferreras, A. Serrano-Lotina, M. A. Bañares “*Engineering operando methodology: Understanding catalysis in time and space*” (2018) Frontiers Chem. Eng. Sci. (in press) online <http://doi.org/10.1007/s11705>

CATALISADORES HIDROFÓBICOS DE HIDRODESOXIGENAÇÃO APLICADOS À VALORIZAÇÃO DE FLUXOS DERIVADOS DE LIGNINAS

Roberto Rinaldi^{a,*}, Inês Graça^a, Michael Dierks^b, Zhengwen Cao^b

^a *Department of Chemical Engineering, Imperial College London, Exhibition Road, London SW7 2AZ, UK*

^b *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, Germany*

*E-mail: rrinaldi@ic.ac.uk

Resumo

O emergir dos processos eficientes de desconstrução e valorização total da biomassa lignocelulósica só foi possível graças ao uso de catalisadores heterogêneos. Surgiram, assim, os métodos denominados lignin-first biorefining, a partir dos quais óleos derivados da lignina e polpas ricas em holocelulose, passíveis de serem transformados, são produzidos. Neste contexto, é, pois, crucial o desenvolvimento de catalisadores com características apropriadas, para as seguintes etapas do processo. Neste trabalho, catalisadores ‘fosfetados’ de Ni/SiO₂ com superfícies hidrofóbicas foram propostos para as etapas de hidrodessoxigenação (HDO). Numa primeira fase, a estabilidade destes catalisadores na presença de água durante o HDO de moléculas modelo (guaiacol e difenil éter) foi confirmada. Numa segunda linha de pesquisa, a fosfetação de Ni/SiO₂ com trioctilfosfina em fase líquida produziu catalisadores que se revelaram capazes de proceder ao upgrading catalítico dos óleos derivados da lignina, produzindo-se hidrocarbonetos com características semelhantes aos dos derivados do petróleo, sendo possível adaptar o processo à produção de compostos aromáticos ou alifáticos alterando as condições operatórias. O elevado consumo de H₂ no processo poderá ser suprido com êxito através da solução integrada de produção de H₂ a partir da gaseificação das polpas. Desta forma, constatou-se que este conceito de biorefinaria visando o aproveitamento total da lignocelulose poderá ser uma opção viável para a produção de biocombustíveis, dada a similaridade com uma refinaria convencional.

Palavras chave: Biorefino de lignocelulose, catalisadores hidrofóbicos, hidrodessoxigenação, produção de H₂, biocombustíveis.

Abstract

The scope of heterogeneous catalysis has recently expanded to offer innovative solutions for the deconstruction and valorisation of lignocellulose in its fullest. Such solutions are referred to as lignin-first biorefining, in which lignin streams and holocellulosic pulps able to be further transformed are obtained. Therefore, the development of suitable catalysts for the subsequent steps of the process is crucial. In this work, phosphidated Ni/SiO₂ materials with hydrophobic surfaces were proposed as catalysts for the hydrodeoxygenation (HDO). The stability of the catalysts during the HDO of biomass-derived molecules was firstly proved by using model molecules (guaiacol and diphenyl ether), being very resistant to the presence of water. In a second study, phosphidated Ni/SiO₂ catalysts prepared in the liquid phase using trioctylphosphine revealed able to catalytically upgrade lignin derived-oils, producing high-quality hydrocarbons similar to those of the traditional petroleum cuts. Besides, selectivity of the process towards aromatic or aliphatic compounds can be adjusted by changing the operating conditions. For such a H₂ demanding process, an integrated H₂-supply approach was envisaged, with the H₂ being successfully supplied through the pulp gasification. Overall, it is shown that deep converting lignin-first biorefinery seems to be conceptually scalable and readily integrated into existing refineries, for the production of drop-in high-energy-density biofuels.

Keywords: lignin-first biorefinery, hydrophobic catalysts, hydrodeoxygenation, H₂ production, biofuels.

1. Introdução

A valorização da biomassa lignocelulósica, com vista à produção sustentável de produtos químicos e combustíveis, tem-se revelado como uma alternativa bastante promissora aos tradicionais recursos fósseis altamente poluentes [1]. Assim sendo, a implementação do conceito de biorefinaria tem de passar pelo uso eficiente e integrado dos vários componentes da biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina), de forma a tirar o máximo aproveitamento desta matéria-prima.

Uma das vias mais exploradas nos últimos anos tem sido a conversão da biomassa lignocelulósica em bioetanol através da fermentação dos seus açúcares estruturais [2]. No entanto, cerca de um terço da composição da biomassa tem vindo a ser desperdiçada, uma vez que a lignina é degradada durante o processo e apenas utilizada como combustível sólido de baixo poder calorífico. Outras opções passam pela transformação termoquímica da biomassa, através da gaseificação seguida de Fischer-Tropsch ou da pirólise rápida seguida de hidredesoxigenação (HDO) [3]. Contudo, também estes processos apresentam desvantagens, tais como o elevado consumo energético e o uso de hidrogénio, o qual é ainda na sua maioria proveniente de recursos não-renováveis. Desta forma, para o estabelecimento de uma biorefinaria que se assemelhe em termos de complexidade às refinarias atuais, é preciso suplantar algumas barreiras, tais como (i) o não aproveitamento da lignina e (ii) a necessidade de H_2 para as etapas de HDO.

Algumas destas dificuldades já foram sendo desmistificadas na literatura, tendo surgido o “Catalytic Upstream Biorefining” (CUB) ou “Early-Stage Catalytic Conversion of Lignin” (ECCL), no qual a lignina é extraída da biomassa na presença de um catalisador de hidrogenação, produzindo-se um óleo derivado da lignina constituído por compostos parcialmente hidrogenados e de baixo peso molecular, passível de ser posteriormente transformado cataliticamente em hidrocarbonetos e produtos químicos [4]. No nosso grupo, o CUB é realizado na presença de Raney Ni utilizando 2-propanol como dador de hidrogénio e solvente para a extração da lignina [5]. Simultaneamente, uma polpa (holocelulose) de elevada qualidade é também produzida, a qual pode ser hidrolisada para obtenção de açúcares ou ainda utilizada para a produção de H_2 via gaseificação/reforming para as subseqüentes etapas de HDO, com vista à obtenção de combustíveis líquidos [6].

No entanto, é necessário ter em especial atenção que associado aos processos de HDO está a produção de quantidades apreciáveis de água, a qual é responsável pela desativação dos catalisadores à base de metais (Ni, Co), tipicamente empregues neste processo [7]. A oxidação parcial dos centros ativos, sensíveis à presença de água, nos catalisadores de HDO poderá, contudo, ser evitada através do controlo da hidrofobicidade da superfície do catalisador, assim como tem sido demonstrado na literatura para várias reações. Neste contexto, o uso de grupos alquila ancorados em sílicas tem-se revelado bastante promissor [8,9].

Nesta keynote, pretende-se demonstrar a relevância do uso de catalisadores hidrofóbicos nas etapas de HDO durante a valorização dos óleos derivados da biomassa. Materiais contendo Ni suportado em sílica foram escolhidos como catalisadores. Numa primeira fase, foram preparados catalisadores com diferentes graus de polaridade da superfície, através da incorporação de diferentes organosilanos. Estes catalisadores foram testados para o HDO do guaiacol e difenil éter (moléculas modelo de alguns fragmentos lignina), tendo-se avaliado a influência deste parâmetro sobre a atividade e estabilidade do catalisador. Em seguida, o efeito da fosfetação na estabilidade dos catalisadores Ni/SiO₂ foi investigada, utilizando mais uma vez como reação modelo o HDO do guaiacol. Por fim, estes catalisadores foram aplicados a um contexto mais real, o HDO de óleos derivados da lignina, com vista à obtenção de uma mistura de hidrocarbonetos com características semelhantes às dos tradicionais combustíveis derivados do petróleo. Verificou-se também a viabilidade de utilizar a polpa para produzir hidrogénio. Este trabalho apresenta, portanto, especial importância para a otimização dos catalisadores de HDO, com implicações para o aumento da eficiência de toda a cadeia da valorização da biomassa.

2. Experimental

2.1 Preparação e caracterização dos catalisadores

Para a primeira parte do estudo, os catalisadores foram preparados com recurso a um método sol-gel modificado, durante o qual a polaridade da superfície do catalisador foi alterada por copolimerização de tetraetil ortosilicato com diferentes tipos e quantidades de organosilanos, na presença de nitrato de Ni e ácido cítrico [10]. Todos os catalisadores foram preparados com uma composição nominal de 33% de Ni. Após tratamento térmico com argón, os catalisadores

foram fosfetados a 300°C por 1h usando NaH₂PO₂. Os catalisadores foram caracterizados por: adsorção/desorção de N₂, espectroscopia de infravermelho, difração de Raios X, microscopia de transmissão eletrônica e cromatografia gasosa em fase inversa.

Na segunda e terceira partes do estudo, um catalisador comercial da Strem Chemicals com 64% de Ni foi utilizado, o qual foi fosfetado com trioctilfosfina em fase líquida [6].

2.2 HDO do guaiacol e difenil éter

As reações foram realizadas numa autoclave de 45 mL com uma pressão de H₂ de 5MPa e a 295°C, por 1 ou 3h para o guaiacol e 6h para o difenil éter. Ao reagente (5 mmol de guaiacol ou 2.5 mmol de difenil éter) foi adicionado n-octano como solvente (9.5 mL), n-hexadecano como padrão interno (100 mg) e 50 ou 100 mg de catalisador. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa (GC) e identificados por espectroscopia de massa (MS).

2.3 HDO dos óleos derivados da lignina

Os óleos derivados da lignina foram primariamente obtidos seguindo o método tradicionalmente utilizado no nosso grupo [5]. Foram utilizados dois tipos de biomassa: abeto e choupou.

Para as reações de HDO, a 100 mg de catalisador foram adicionados 200 mg de óleo e 5 mL de n-hexano. Os testes catalíticos foram realizados numa autoclave de 45 mL na presença de 0.5 ou 5 MPa de H₂, a 300 ou 350°C por 20h. Os produtos foram analisados por GCxGC-MS-FID.

3. Resultados e discussão

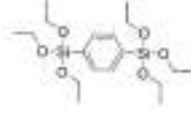
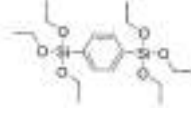


3.1. Benefícios da sílica hidrofóbica para o HDO

3.1.1. Caracterização dos catalisadores

Materiais com as características desejadas foram obtidos através do procedimento de síntese utilizado [10]. Diferentes organosilanos, contendo grupos alquilo ou grupos fenólicos, foram usados na preparação destes catalisadores (Tabela 1), dando origem a materiais de natureza essencialmente mesoporosa, com tamanho e distribuição de partículas de Ni semelhantes. No entanto, um aumento mais significativo da área superficial foi observado aquando do uso de organosilanos com grupos fenólicos, enquanto que silanos funcionalizados com grupos alquilo parecem dar origem a materiais com áreas

superficiais mais próximas da do material sintetizado na ausência de organosilano (material de referência). Para além disso, de uma forma geral, a introdução do organosilado leva a uma diminuição do tamanho e volume dos poros, comparativamente ao catalisador de referência. Verificou-se, ainda, que é possível obter um catalisador com propriedades texturais bastante mais vantajosas através da adição de uma quantidade mais elevada de um organosilano alquilo. Concluiu-se, portanto, que a incorporação de 50 mol% de metiltrietoxissilano leva a alterações estruturais significativas no material, devido às diferentes possibilidades de ligações que o organosilano pode estabelecer.

Tabela 1. Organosilano utilizado e razão função orgânica/sílica.

| Catalisador | Organosilano | R:Si |
|---|---|------|
| Ni ₂ P/SiO ₂ -TEOS | - | - |
| Ni ₂ P/SiO ₂ -20BTBSB |  | 0.2 |
| Ni ₂ P/SiO ₂ -50BTBSB |  | 0.5 |
| Ni ₂ P/SiO ₂ -20MTES |  | 0.2 |
| Ni ₂ P/SiO ₂ -50MTES |  | 0.5 |

3.1.2 Efeito da polaridade da superfície na atividade e estabilidade do catalisador

O carácter hidrofóbico dos catalisadores foi analisado utilizando a técnica de cromatografia gasosa de fase inversa, através do cálculo da energia de adsorção para o metanol (devido à impossibilidade de deteção da água por FID) e da energia dispersiva de superfície (Tabela 2).

Maior hidrofobicidade é obtida aquando do uso de silanos funcionalizados com grupos fenólicos, conforme o demonstrado pela mais elevada energia dispersiva de superfície. Assim sendo, uma perda substancial de atividade relativamente ao catalisador de referência é observada durante o HDO do guaiacol para os catalisadores contendo grupos alquilo, enquanto que a conversão se mantém praticamente constante na presença de grupos fenólicos (Figura 1). Por outro lado, catalisadores contendo grupos fenólicos levam a um aumento da conversão relativamente aos catalisadores de referência e com grupos alquilo, durante o HDO do difenil éter (Figura 1). Isto demonstra claramente que a presença de grupos fenólicos não só aumenta a afinidade do catalisador

para os compostos polares presentes na biomassa, como intensifica a interação com moléculas menos polares.

Tabela 2. Energia de adsorção para o metanol e energia dispersiva de superfície.

| Catalisador | $-\Delta G_{ads}$ MeOH (kJ mol ⁻¹) | γ_s^D (mJ m ⁻²) |
|---|--|---------------------------------------|
| Ni ₂ P/SiO ₂ -TEOS | 15.0 | 47 |
| Ni ₂ P/SiO ₂ -20BTBSB | 17.8 | 80 |
| Ni ₂ P/SiO ₂ -50BTBSB | 13.9 | 82 |
| Ni ₂ P/SiO ₂ -20MTES | 13.0 | 51 |
| Ni ₂ P/SiO ₂ -50MTES | 10.5 | 50 |

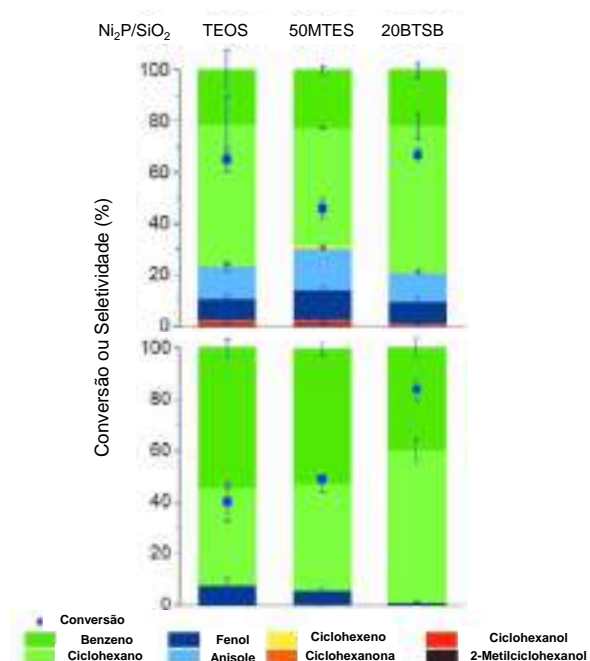


Figura 1. HDO do guaiacol (acima) e do difenil éter (abaixo).

Contudo, aquando da realização de testes de reciclagem, foi possível verificar que o catalisador com a maior quantidade de grupos alquila é o mais resistente à desativação (Figura 2), o que foi também confirmado por difração de Raios X dos catalisadores após reação. Este resultado correlaciona-se com a sua bastante menor energia de adsorção para o metanol, quando comparado com os restantes catalisadores (Tabela 2).

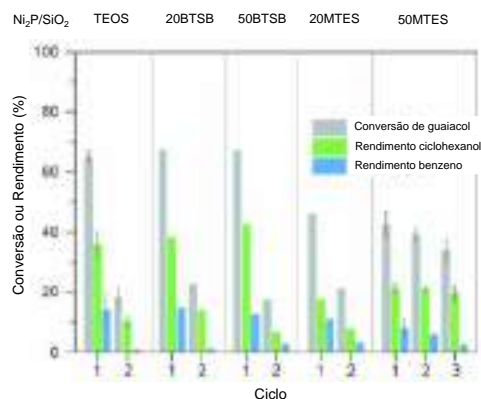


Figura 2. Testes de reciclagem para o guaiacol.

3.2 Benefícios da fosfetação com trioctilfosfina para o HDO

Para este estudo, preparou-se um catalisador Ni/SiO₂ fosfetado, a partir de um catalisador comercial Ni/SiO₂ [6]. Na etapa de fosfetação, foi utilizada trioctilfosfina, a qual foi adicionada ao catalisador comercial. Numa primeira fase, a suspensão foi mantida sob agitação durante 30 min, à temperatura ambiente, sendo que a temperatura foi posteriormente aumentada para 300°C por 6h.

Ambos os catalisadores de Ni/SiO₂, fosfetado e não fosfetado, foram sujeitos a testes de reciclagem durante o HDO do guaiacol. Ao contrário do observado para o catalisador não fosfetado, para o qual a conversão diminui de 98 para 27% do primeiro para o segundo teste, a conversão na presença do catalisador fosfetado aumenta gradualmente com a reciclagem, estabilizando após 5/6 ciclos reacionais (Figura 3).

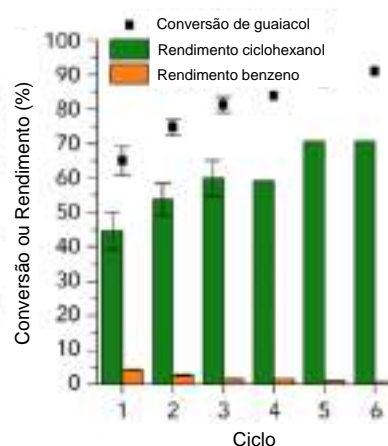


Figura 3. HDO do guaiacol para o catalisador fosfetado.

Este aumento de conversão é acompanhado por uma diminuição da quantidade de carbono presente no catalisador, principalmente do primeiro para o

segundo ciclo. Isto sugere a remoção parcial dos compostos de fósforo da superfície do catalisador, a qual se pensa estar na origem do aumento de conversão.

Para além disso, verificou-se por difração de Raios X que ocorre uma transformação da fase Ni₂P inicial, assim como um aumento do tamanho das cristalites do Ni.

No entanto, pôde-se concluir que, apesar da fase Ni₂P inicial não ser completamente estável, a fase resultante ainda apresenta elevada atividade, bem como que os grupos fosfeto ainda presentes na superfície do catalisador continuam a ser efetivos contra a desativação.

3.3 Aplicação de catalisadores fosfetados Ni/SiO₂ ao HDO dos óleos derivados da lignina

Óleos derivados da extração da lignina foram sujeitos a HDO na presença de um catalisador fosfetado Ni/SiO₂, tendo sido aplicadas diferentes condições operatórias. Foram utilizadas duas formas de biomassa, choupo e abeto, de forma a alterar o conteúdo de lignina. Observou-se por 2D GCxGC que em qualquer dos casos a desoxigenação total destes óleos é alcançada. No entanto, a modificação simultânea da pressão e temperatura altera significativamente a composição do produto final. Enquanto pressões de H₂ elevadas e baixas temperaturas resultam na obtenção de um produto maioritariamente constituído por hidrocarbonetos alifáticos cíclicos, baixas pressões de H₂ e altas temperaturas aumentam o conteúdo aromático. Isto demonstra que é possível adaptar a distribuição de produtos às exigências de mercado, através da simples alteração das condições operatórias. No caso do processo direcionado à produção de compostos aromáticos, consegue-se poupar em 30% o consumo de hidrogénio.

Mais ainda, foi possível identificar hidrocarbonetos de C₆ a C₂₉. Contudo, a sua distribuição não é uniforme. Prevaecem os compostos de C₆ a C₁₀, seguidos do grupo C₁₄-C₂₀. Compostos alifáticos nestas gamas podem ser diretamente aplicados como gasolina e querosene/gasóleo, respetivamente. A predominância de espécies C₉ pode ser atribuída à elevada concentração de espécies derivadas do 4-propilfenol. Hidrocarbonetos C₁₄-C₂₀ poderão ser o resultado do HDO dos dímeros da lignina com ligações C-C. A formação de grupos de hidrocarbonetos distintos indica que a alquilação de hidrocarbonetos de baixo peso molecular não ocorre de forma significativa nos centros ácidos

dos catalisadores fosfetados. Apenas uma muito pequena percentagem de compostos C₂₁⁺ é observada. A formação de gamas distintas de hidrocarbonetos permite assim a sua fácil separação por destilação, como acontece nas tradicionais refinarias de petróleo. A distribuição de produtos obtida com este processo é ainda mais vantajosa que, por exemplo, a que se obtém aquando da gaseificação da biomassa seguida de Fischer-Tropsch (Figura 4).

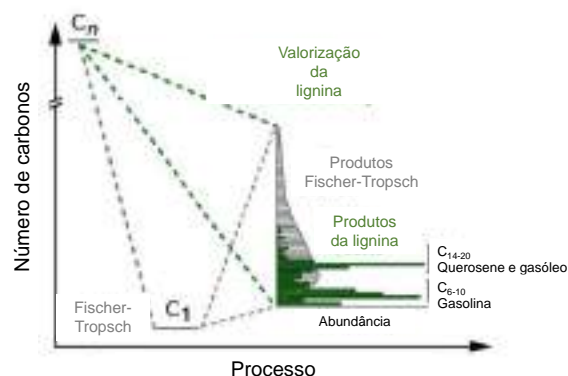


Figura 4. Comparação da distribuição de produtos a partir da valorização da lignina (verde) e da gaseificação da biomassa seguida de Fischer-Tropsch (cinzento).

A estabilidade deste catalisador foi também analisada, quer para o HDO direcionado para a produção de alifáticos, quer de aromáticos. Observou-se que em ambos os casos o catalisador consegue manter de uma forma geral o nível de performance, quando sujeito a três testes consecutivos.

A necessidade de H₂ para o processo de HDO é outra das questões essenciais, no que respeita à viabilização do uso da biomassa. Afinal, não nos podemos esquecer que as refinarias atuais são auto-suficientes relativamente à produção de H₂ para os vários processos de refinação. Por outro lado, no caso da biomassa, um balanço de hidrogénio neutro, significaria ter um processo isento de emissões de CO₂, uma vez que não seria necessário recorrer a nenhuma outra fonte não-renovável para produzir H₂. Assim sendo, considera-se especialmente importante tentar encontrar uma solução para este problema. Uma opção interessante seria a gaseificação da polpa de holocelulose produzida aquando da extração da lignina, para a produção de H₂. Contudo, é necessário verificar a viabilidade deste cenário. Foram realizados balanços de hidrogénio, considerando os vários casos e tendo em conta que o H₂ produzido tem de ser suficiente para a

despolimerização da lignina via ECCL, hidrogenação da acetona a 2-propanol e para o HDO (Figura 5). Constatou-se que o H₂ produzido é suficiente para a produção de hidrocarbonetos alifáticos, a partir da biomassa com menor quantidade de lignina. No entanto, quando a lignina se encontra em maior quantidade na planta, será preciso uma fonte externa, a qual poderá ser uma fonte de energia limpa. No caso do processo direcionado à produção de aromáticos, o H₂ obtido é suficiente, podendo esta ser uma opção mais vantajosa. Em ambos os casos, o processo apresenta-se como uma alternativa promissora, qualquer que seja a direção que se pretende tomar.

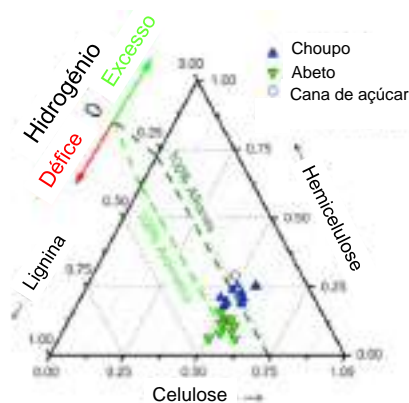


Figura 5. Balanço de hidrogénio para vários cenários.

4. Conclusões

Com este trabalho, demonstrou-se que é possível melhorar a estabilidade dos catalisadores de HDO, principalmente no que respeita à presença de água no meio reacional, através da manipulação apropriada das suas propriedades superficiais. Estes catalisadores com propriedades hidrofóbicas revelaram-se eficazes e robustos quando cargas mais próximas das reais (óleos derivados da lignina) foram utilizadas, havendo a possibilidade de direcionar o processo para a produção de compostos aromáticos ou alifáticos, apenas através da alteração das condições operatórias. Isto não só corrobora a aplicabilidade destes catalisadores na cadeia de valorização de biomassa, como demonstra a sua flexibilidade se ocorrerem alterações de mercado. Para além disso, constatou-se que todo o processo pode ser auto-suficiente relativamente à produção de H₂, sendo este obtido a partir da gaseificação da holocelulose gerada durante a extração da lignina. Toda esta informação é de extrema importância se o objetivo é tirar o máximo partido do valor que a biomassa lignocelulósica tem para oferecer.

5. Agradecimentos

Agradece-se o apoio financeiro do ERC consolidator grant LIGNINFIRST (725762) e do projeto europeu CASCATBEL (604307).

6. Referências

- [1] S.K. Maity, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 43 (2015) 1427.
- [2] L. Wang, M. Sharifzadeh, R. Templer, R.J. Murphy, *Applied Energy*, 111 (2013) 1172.
- [3] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chemical Reviews*, 106 (2006) 4044.
- [4] R. Rinaldi, R. Jastrzebski, M.T. Clough, J. Ralph, M. Kennema, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, *Angewandte Chemie International Edition*, 55 (2016) 8164.
- [5] P. Ferrini, R. Rinaldi, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 8634.
- [6] Z. Cao, M. Dierks, M.T. Clough, I.B.D. Castro, R. Rinaldi, *Joule*, 2 (2018) 1-16.
- [7] E. Laurent, B. Delmon, *Journal of Catalysis*, 146 (1994) 281.
- [8] C. Pirez, A.F. Lee, C. Jones, K. Wilson, *Catalysis Today*, 234 (2014) 167.
- [9] A. Mobaraki, B. Movassagh, B. Karimi, *Applied Catalysis A: General*, 472 (2014) 123.
- [10] M. Dierks, Z. Cao, J.C. Manayil, J. Akilavasan, K. Wilson, F. Schüth, R. Rinaldi, *ChemCatChem*, 10 (2018) 1-14.



PRÉMIO

RAMÔA RIBEIRO



DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS COMPÓSITOS COM BASE EM POLIOXOMETALATOS: UMA RETROSPECTIVA

Carlos M. Granadeiro*

LAQV-REQUIMTE/Departamento de Química e Bioquímica/Faculdade de Ciências/Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, s/n, 4169-007 Porto, Portugal

**E-mail: cgranadeiro@fc.up.pt*

Resumo

Os polioxometalatos (POMs) são agregados moleculares com base em ligações metal-oxigénio cuja elevada diversidade elementar e estrutural conduziu à sua aplicação numa vasta gama de áreas como a medicina, magnetismo, eletroquímica, fotoluminescência e catálise. Esta comunicação pretende dar uma retrospectiva da experiência do autor no desenvolvimento de materiais multifuncionais com base em polioxometalatos, em particular para aplicações de luminescência e de catálise heterogénea. A preparação e caracterização de novos materiais compósitos através da utilização de suportes inorgânicos porosos, nomeadamente redes metalo-orgânicas (MOFs) e sílica mesoporosa, será apresentada. Será dada ênfase à aplicação destes compósitos como catalisadores eficientes e recicláveis no desenvolvimento de sistemas sustentáveis de dessulfurização de combustíveis.

Palavras chave: polioxometalatos, catálise heterogénea, dessulfurização oxidativa, materiais porosos.

Abstract

Polyoxometalates (POMs) are molecular clusters based on metal-oxygen bonds whose high elemental and structural diversity has led to its application in a vast array of areas such as medicine, magnetism, electrochemistry, photoluminescence and catalysis. This communication intends to provide a retrospective of the author's experience in the development of multifunctional materials based on polyoxometalates, in particular for luminescence and heterogeneous catalysis applications. The preparation and characterization of novel composite materials through the use of porous inorganic supports, namely metal-organic frameworks (MOFs) and mesoporous silica, will be described. Emphasis will be put on the application of these composites as efficient and recyclable catalysts in the development of sustainable desulfurization systems for fuels.

Keywords: polyoxometalates, heterogeneous catalysis, oxidative desulfurization, porous materials.

Na Figura 2 é apresentado, como exemplo, o desempenho catalítico de três compósitos com base num POM lacunar do tipo Keggin [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ (PW₁₁). Foram utilizados SBA-15, uma organosílica mesoporosa periódica (PMO) e uma rede metalo-orgânica (MOF, MIL-101(Cr)) como suportes.

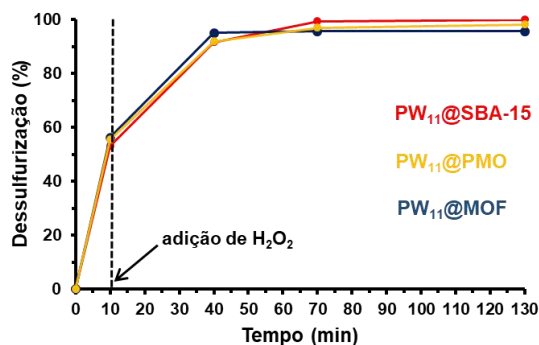


Figura 2. Dessulfurização de um óleo modelo (2000 ppm) usando diferentes compósitos com base no PW₁₁ num sistema bifásico óleo/acetoneitrilo.

Os sistemas de dessulfurização propostos conjugam um passo de extração inicial e, após a adição do oxidante, um passo de oxidação catalítica. Todos os compósitos apresentaram uma elevada eficiência no processo de dessulfurização (>95%) após apenas 70 minutos. O melhor desempenho foi atingido com o catalisador PW₁₁@SBA-15 que permitiu a dessulfurização completa do óleo modelo nesse período de tempo.

A capacidade de reciclagem do PW₁₁@SBA-15 foi avaliada, recuperando o catalisador no final de cada ciclo e reutilizando-o num novo ciclo catalítico sob as mesmas condições experimentais. O compósito demonstrou ser um catalisador altamente reciclável, mantendo a sua atividade em, pelo menos, 10 ciclos consecutivos (Figura 3).

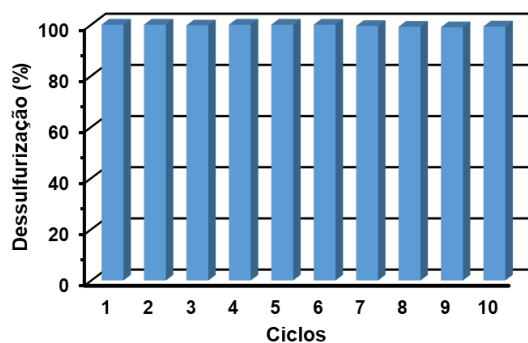


Figura 3. Resultados obtidos para dez ciclos consecutivos usando PW₁₁@SBA-15 como catalisador após 70 min de reação.

Foram realizados diversos testes catalíticos (branco, lixiviação) que indicam que o POM é a espécie ativa e confirmam o caráter heterogêneo do catalisador.

4. Conclusões

A preparação de materiais compósitos com base em polioxometalatos possibilitou a preparação de novos catalisadores heterogêneos de elevada eficiência e robustez. A utilização de materiais porosos adequados na imobilização de POMs permitiu a recuperação e posterior reutilização destas espécies sem comprometer o seu desempenho catalítico. Em particular, estes catalisadores têm vindo a ser utilizados no desenvolvimento de sistemas de dessulfurização de combustíveis simulados e reais. Os sistemas foram desenvolvidos sob os princípios da Química Verde através da utilização de solventes/oxidantes sustentáveis e reutilização de fases de extração. Os sistemas de dessulfurização apresentaram uma notável eficiência na remoção de compostos de enxofre aliada a uma elevada capacidade de reciclagem em ciclos catalíticos consecutivos.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi parcialmente financiado pela UE, FEDER – Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional através do PT2020 e por fundos nacionais através da FCT/MCTES – Fundação para a Ciência e a Tecnologia / Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior para o REQUIMTE-LAUV (UID/QUI/50006/2013). Agradece-se à FCT e UE pela bolsa de pós-doutoramento de referência SFRH/BPD/109253/2015 e ao REQUIMTE pelo projeto “Advanced Multifunctional Mesoporous Silica Nanoparticles Containing Polyoxometalate-Based ionic Liquids”. Agradece-se também aos membros dos grupos de investigação da Dra. Salette Balula e Dr. Martyn Pillinger.

6. Referências

- [1] C.M. Granadeiro, R.A.S. Ferreira, P.C.R. Soares-Santos, L.D. Carlos, T. Trindade, H.I.S. Nogueira, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 3313-3318.
- [2] C.M. Granadeiro, L.S. Nogueira, D. Julião, F. Mirante, D. Ananias, S.S. Balula, L. Cunha-Silva, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 1515-1522.
- [3] C.M. Granadeiro, B. de Castro, S.S. Balula, L. Cunha-Silva, *Polyhedron*, 52 (2013) 10-24.

- [4] C.M. Granadeiro, S.O. Ribeiro, A.M. Kaczmarek, L. Cunha-Silva, P.L. Almeida, S. Gago, R. Van Deun, B. de Castro, S.S. Balula, *Microporous and Mesoporous Materials*, 234 (2016) 248-256.
- [5] C.M. Granadeiro, S.O. Ribeiro, M. Karmaoui, R. Valença, J.C. Ribeiro, B. de Castro, L. Cunha-Silva, S.S. Balula, *Chemical Communications*, 51 (2015) 13818-13821.
- [6] S.O. Ribeiro, L.S. Nogueira, S. Gago, P.L. Almeida, M.C. Corvo, B. de Castro, C.M. Granadeiro, S.S. Balula, *Applied Catalysis A: General*, 542 (2017) 359-367.
- [7] C.M. Granadeiro, A.D.S. Barbosa, S. Ribeiro, I.C.M.S. Santos, B. de Castro, L. Cunha-Silva, S.S. Balula, *Catalysis Science & Technology*, 4 (2014) 1416-1425.
- [8] C.M. Granadeiro, P. Silva, V.K. Saini, F.A.A. Paz, J. Pires, L. Cunha-Silva, S.S. Balula, *Catalysis Today*, 218-219 (2013) 35-42.
- [9] C.M. Granadeiro, A.D.S. Barbosa, P. Silva, F.A.A. Paz, V.K. Saini, J. Pires, B. de Castro, S.S. Balula, L. Cunha-Silva, *Applied Catalysis A: General*, 453 (2013) 316-326.
- [10] L.S. Nogueira, S. Ribeiro, C. M. Granadeiro, E. Pereira, G. Feio, L. Cunha-Silva, S.S. Balula, *Dalton Transactions*, 43 (2014) 9518-9528.



PRÉMIOS

JOVEM INVESTIGADOR FISoCat



CARACTERIZACIÓN CINÉTICA Y FÍSICOQUÍMICA DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE CuPd/TiO₂ PROMOVIDOS POR Na PARA LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE GLICEROL EN FASE LÍQUIDA A 1,2-PDO

Alba N. Ardila A.^{a,b}, Gustavo A. Fuentes^{b*}

^a Facultad de Ciencias Básicas, Sociales y Humanas, Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, Medellín, Colombia.

^b Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, Ciudad de México, México

*E-mail: gfuentes@xanum.uam.mx, anardila@elpoli.edu.co

Resumen

Se sintetizaron catalizadores bimetálico de Cu-Pd/TiO₂ para la HDO de glicerol en fase líquida acuosa. La actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos promovidos por Na fue significativamente mayor que la de los monometálicos de Cu. Los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador CuPd/TiO₂-Na. El TOF basado en sitios de Cu+Pd fue 0.14 s⁻¹ a 220 °C y 0.7 MPa de H₂, obteniendo una selectividad máxima a 1,2-PDO de 85%. La caracterización de los catalizadores reveló la formación de nanopartículas aleadas de CuPd con un enriquecimiento parcial de Cu, lo que permite explicar la alta selectividad a 1,2-PDO en los catalizadores bimetálicos. El incremento en la actividad de los catalizadores bimetálicos de CuPd se debe a la formación de pequeñas partículas aleadas de CuPd con un diámetro promedio mucho menor que las partículas observadas en los catalizadores monometálicos de Cu o Pd. Por otra parte, el Pd en la estructura de las partículas a nivel superficial promovió en parte la HDO de glicerol mediante la activación del reformado de glicerol en fase líquida acuosa para producir H₂ a nivel superficial. El Cu se estabilizó en las muestras bimetálicas por la formación de la aleación con Pd y por la presencia de Na en el catalizador. Como resultado, CuPd / TiO₂-Na se puede reutilizar mientras se mantiene una alta actividad estable y 1,2-PDO selectividad. La reacción HDO procede a través de la formación de 1-hidroxi-2-propanona (acetol), seguido de su hidrogenación para formar 1,2 PDO.

Palabras clave: hidrodeseoxigenación de glicerol, 1,2-PDO, catalizadores bimetálicos de CuPd, titania, partículas aleadas de CuPd.

Abstract

CuPd/TiO₂ bimetallic catalysts were developed for the aqueous phase HDO of glycerol. Na-promoted bimetallic catalysts had higher activity than monometallic catalysts while maintaining high 1,2-PDO selectivity (76-93%) characteristic of Cu catalysts. The best results were obtained with CuPd/TiO₂-Na. At 220 °C and 0.7 MPa H₂ the TOF based on Cu+Pd sites was 0.14 s⁻¹; the selectivity to 1,2-PDO reached 85 %. Catalyst characterization showed the formation of CuPd alloy nanoparticles with their surface enriched in Cu, hence explaining the high selectivity to 1,2-PDO of the bimetallics. The increased activity of the CuPd bimetallic catalysts stems from the significantly smaller average diameter of the CuPd alloy nanoparticles when compared with the Cu or Pd nanoparticles of the monometallic catalysts. Besides the effect upon the nanoparticle structure, Pd promoted HDO in part by the activation of glycerol aqueous phase reforming to produce H₂ at the surface level. Cu was stabilized in the bimetallic samples by the formation of the alloy with Pd and by the presence of Na in the catalyst. As a result, CuPd/TiO₂-Na can be reused while maintaining high stable activity and 1,2-PDO selectivity. The HDO reaction proceeds through the formation of 1-hydroxy-2-propanone (acetol), followed by its hydrogenation to form 1,2 PDO.

Keywords: Glycerol hydrodeoxygenation, 1,2-propanediol, CuPd bimetallic catalysts, Titania, CuPd alloy nanoparticles.

1. Introducción

El glicerol es considerado como uno de los mejores 12 potenciales químicos derivados de la biomasa ya que una amplia variedad de productos e intermediarios químicos utilizados en la industria puede ser obtenida a partir de dicha sustancia, en lugar de su incineración [1-3]. Entre los compuestos derivados del glicerol por HDO, el 1,2-PDO es considerado un compuesto químico de interés debido a sus aplicaciones a nivel industrial [1, 3-6]. La actividad y el perfil de los productos en la HDO catalítica de glicerol a 1,2-PDO, depende fuertemente del catalizador, los promotores y las condiciones de reacción, entre otros. Así, desde las primeras investigaciones, se han realizado muchos intentos por mejorar la actividad y selectividad del proceso, ya que se requiere de la incisión selectiva de los enlaces C-O sin atacar los enlaces C-C en la molécula de glicerol. Por lo tanto, numerosos catalizadores mono y bimetalicos de metales de transición soportados como Ru, Pt, Re, Au y Rh entre otros, se han investigado para este fin [1-6]. Desafortunadamente, estos catalizadores suelen promover rompimiento excesivo de los enlaces C-C, dando lugar a una baja selectividad a 1,2-PDO.

Como una alternativa más viable, están los catalizadores basados en Cu, los cuales se han investigado extensamente y han mostrado una selectividad superior a 1,2-PDO en esta reacción debido a su pobre actividad para la incisión de los enlaces C-C y alta eficiencia para la hidro-desoxigenación de los enlaces C-O [1, 3]. Sin embargo, estos materiales sufren rápida desactivación lo que conlleva a la re-oxidación, sinterización y/o lixiviación de la fase activa [2-6]. Tratando de dar solución a las desventajas que presentan estos materiales, diferentes estudios reportados recientemente en la literatura han demostrado que el mejoramiento en la actividad y estabilidad de los mismos depende fuertemente de si el cobre se combina con otro metal. No obstante, existe un número muy limitado de investigaciones en las que se han reportado catalizadores bimetalicos de Cu activos y estables para la HDO de glicerol a 1,2-PDO en medio acuoso.

En el presente trabajo se llevó a cabo la caracterización cinética y fisicoquímica de los materiales de Cu-Pd/TiO₂-Na con diferente relación Cu/Pd mediante diferentes pruebas catalíticas y el uso de una amplia gama de técnicas de caracterización que permitieron dilucidar claramente las relaciones fundamentales entre estructura, reactividad y estabilidad asociadas a esta clase de materiales y determinar

la naturaleza química, composición y distribución de las especies para entender los fenómenos de aleación y segregación superficial de ambos metales dentro de las nanopartículas bimetalicas individuales. Los resultados obtenidos en este estudio servirán como un sistema modelo para mejorar el entendimiento de la conversión selectiva de los catalizadores bimetalicos basados en cobre promovidos por sodio.

2. Experimental

2.1. Síntesis y caracterización de catalizadores

Se sintetizaron por impregnación húmeda secuencial del polvo TiO₂ comercial (Degussa P-25) catalizadores mono y bimetalicos y Cu y Pd promovidos y no promovidos por Na. Por otro lado, se prepararon por impregnación húmeda sucesiva una serie de catalizadores bimetalicos de CuPd con diferente contenido metálico soportados sobre TiO₂-5%Na. Se seleccionaron 5, 10 y 15% por peso como contenidos de Cu y 0.5, 1.5 y 5% por peso para el Pd.

Diferentes catalizadores mono y bimetalicos frescos y usados se caracterizaron por una amplia gama de técnicas instrumentales como AAS, XRD, fisisorción de N₂, DRS-UV-Vis, quimisorción de H₂ y CO, oxidación de N₂O seguida por titulación de H₂, desorción de NH₃ a temperatura programada, adsorción de CO y de piridina por espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier, XPS, HRTEM, EDS/TEM y STEM/HAADF.

2.2. Evaluación catalítica

HDO de glicerol en un reactor por lotes

Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo durante 6 h en un reactor Parr Instruments con 50 mL de solución al 20% en peso de glicerol a 220 °C y 0.7 MPa de H₂ y 300 mg de cada catalizador previamente reducido. Las muestras líquidas se analizaron con un CG (Agilent 6850), un FID y una columna capilar HP-INNOWAX. Para la cuantificación del H₂ se usó un CG Shimadzu GC-12A equipado con una columna empacada Porapak Q, mientras CO y CO₂ se cuantificaron usando un CG HP 5890 equipado con una columna capilar HP-PLOT Q.

HDO de glicerol en un reactor de flujo

La HDO glicerol también se evaluó en un reactor de flujo pistón de lecho empacado. Se usaron como reactores tubos de cuarzo (10 mm x 6 mm x 200 mm, DE x DI x L). Las reacciones se llevaron a cabo isotérmicamente a 220 °C y 32

bar, con una solución acuosa de glicerol al 20% en peso. La carga de catalizador se varió entre 80 y 213 mg. Las velocidades de flujo de alimentación de la solución de glicerol se variaron entre 0.01 mL/min y 0.6 mL/min, correspondientes a velocidades espaciales horarias por peso (WHSV, gramos de glicerol/(gramos de catalizador x h)) entre 0.5 y 93 h⁻¹ para controlar la conversión de glicerol. En todas las reacciones se usó un flujo de hidrógeno constante de 14.0 cm³/min. Los productos gaseosos se analizaron en dos CG Agilent 6890 y 7890 equipados con columnas empacadas (Carboxen-1000) y TCDs. Las muestras líquidas se analizaron fuera de línea usando un Agilent 7890 con una columna capilar (DB-WAX).

3. Resultados y discusión

3.1. Conversión de glicerol en ausencia de hidrógeno

En todas las pruebas catalíticas llevadas a cabo en atmósfera de N₂ utilizando diferentes catalizadores bajo las mismas condiciones de reacción, la conversión de glicerol y los TONs fueron superiores con los catalizadores promovidos por Na. Además, la actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos fue significativamente mayor que la de los monometalicos de Cu. Similarmente, los TON finales para la generación de H₂ fueron mayores con los catalizadores bimetalicos que con los monometalicos Cu. En resumen, la adición de Pd y Na a catalizadores de Cu causó un aumento en los TONs finales para la producción de H₂ y CO₂, indicando un efecto de promocional de cada elemento en las reacciones acopladas de reformado-HDO de glicerol.

3.2. Conversión de glicerol a presión moderada de H₂

Al emplear H₂ a una presión de 0.7 MPa, la conversión de glicerol incrementó con todos los materiales. El uso de la mezcla física de los catalizadores monometalicos resultó en una combinación lineal de sus actividades. Interesantemente cuando se evaluaron los catalizadores bimetalicos se obtuvo una conversión significativamente más alta tanto con los catalizadores promovidos como no promovidos por Na. Esto demuestra un efecto promocional del Pd en los catalizadores basados en Cu. La sinergia entre Pd y Cu cuando ambos metales están combinados en el mismo material se ha reportado en la literatura [3-6].

Nuestros resultados muestran inequívocamente que la combinación del Cu con el Pd en el mismo material produce catalizadores activos y selectivos para la HDO de glicerol en fase acuosa para la obtención selectiva de 1,2-PDO. Además, parece que la buena actividad y selectividad de estos catalizadores implica un efecto sinérgico entre los diferentes componentes metálicos, es decir, la actividad de los catalizadores bimetalicos es más grande que la suma de los efectos de los dos catalizadores monometalicos por separado.

La impregnación del TiO₂ con NaOH incrementó la actividad en todos los materiales en comparación con los catalizadores no promovidos por Na, esto se comprueba al comparar tanto la conversión de glicerol como los TOFs iniciales para cada caso. Por otro lado, la presencia de Na en el soporte también favoreció positivamente la selectividad a los principales productos de reacción. Además, al igual que con los catalizadores no promovidos por Na, la mayor conversión de glicerol (65%) y selectividad a 1,2-PDO (85%) se obtuvo con el catalizador bimetalico (5Cu5Pd5Na). Los resultados obtenidos demuestran que, en todos los casos los catalizadores promovidos por Na presentan mejores actividades y selectividades catalíticas que los no promovidos por Na.

Los catalizadores promovidos por Na presentan mejor actividad, selectividad y estabilidad catalítica. Esto puede deberse a contribuciones en la fase líquida y en la estructura del catalizador. Así, este efecto promocional está relacionado con el incremento del pH inicial de la solución de glicerol, en el cual los OH⁻ liberados cuando la base reacciona con el agua, pueden catalizar rutas adicionales como reacciones de condensación aldólica y tautomerismo ceto-enólico de intermediarios como aldehídos y cetonas que conlleva al incremento de la selectividad a 1,2-PDO y por lo tanto al mejoramiento de la conversión global de glicerol y de algunos intermediarios. Además, la hidrólisis de algunos compuestos formados por Na liberan grupos hidroxilos que incrementan el pH inicial del medio de la reacción favoreciendo la conversión global de glicerol.

Por otro lado, el rol de la base también se puede relacionar con el suministro de grupos OH próximos a los sitios metálicos, lo cual permitirá la generación de sitios metálicos cargados positivamente. Mientras que, al parecer el efecto positivo del Na en la estabilidad de los catalizadores bimetalicos de CuPd, puede deberse a un cubrimiento parcial de las partículas de CuPd por especies de NaOx, que lleva a la formación de

fuertes interacciones del tipo Na-O-Cu que estabilizan las partículas bimetalicas, previniendo su sinterización y la lixiviación del componente metálico.

3.3. Efecto del contenido de Cu y Pd en la actividad catalítica a presión moderada de H₂

En las tres series de catalizadores bimetalicos con cantidades fijas de Cu, se observa que al aumentar la carga de Pd, incrementa la conversión de glicerol sin afectar significativamente la selectividad total a los principales productos de reacción mayoritarios (1,2-PDO y acetol), manteniéndose en un intervalo entre 91.1-99.2 %, esto indica que el Pd en los catalizadores bimetalicos favorece la hidrogenólisis de los enlaces C-O sin afectar significativamente el rompimiento de los enlaces C-C. No obstante, una comparación de los valores obtenidos para la selectividad de CO₂, revela que la misma incrementa con el aumento en el contenido de Pd cuando se mantiene fija la cantidad de Cu en las tres series de catalizadores. Además, las mayores selectividades se obtuvieron con los catalizadores 15Cu5Pd5Na y 5Cu5Pd5Na-F, los que mostraron los mayores TOF. Estos resultados sugieren que una de las razones por las cuales la actividad catalítica es mejorada, es el incremento en el contenido de Pd, que puede aumentar la producción de H₂ *in situ* en el sistema y a su vez incrementar la disponibilidad del mismo para la etapa de hidrogenación.

Similarmente, en las tres series de catalizadores con cantidades fijas de Pd, se observa que la conversión de glicerol incrementa con el aumento en la carga de Cu sin variación notable de la selectividad de los mismos productos de reacción. De esta manera, la mayor conversión de glicerol (80.1 %) se obtuvo con el catalizador con los mayores contenidos de Cu y Pd (15Cu5Pd5Na). Los resultados obtenidos para la conversión de glicerol y selectividad a 1,2-PDO con diferentes contenidos de Cu y Pd, muestran que ambos metales afectan significativamente la actividad catalítica, lo que confirma que efectivamente existe un efecto sinérgico entre Cu y Pd, en el cual probablemente cada metal juega un papel importante que conduce a un efecto combinado mejorado.

Por otro lado, se observó un comportamiento similar en el TOF para el consumo de glicerol en las tres series de catalizadores bimetalicos con cantidades fijas de Cu, así en los tres casos al aumentar la carga de Pd, incrementó el TOF inicial para el consumo de glicerol. Sin embargo,

no se observó un comportamiento similar al comparar la actividad catalítica de las tres series de catalizadores con cantidades fijas de Pd y diferentes contenidos de Cu, por ejemplo, en la serie de catalizadores con 5 % Pd en peso, el valor para el TOF del glicerol disminuyó de $10.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $8.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ al disminuir el contenido de Cu de 15 a 10 % en peso y posteriormente incrementó a $14.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ al disminuir el contenido de Cu a 5 %. Por otro lado, para la serie con 0.5 % Pd, el TOF para el glicerol disminuyó ligeramente de $5.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ hasta $4.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ con la disminución de la carga de Cu de 15 a 5 % en peso. Interesantemente, el mayor TOF inicial para el consumo de glicerol se obtuvo con el catalizador 5Cu5Pd5Na-F, el cual contiene la mayor carga de Pd y la menor de Cu, lo que sugiere que altas cantidades de Pd mejoran la actividad catalítica, mientras que altos contenidos de Cu la afectan negativamente.

La relación entre el TOF para el consumo de glicerol a presión moderada de H₂ en función de la relación atómica Cu/Pd en los catalizadores bimetalicos promovidos por Na, muestra que el TOF para el consumo de glicerol disminuye con el incremento en la relación atómica Cu/Pd. Dichos resultados sugieren que es necesario optimizar la cantidad de ambos metales presente en el catalizador, además, al parecer cada metal puede tener un efecto positivo o adverso en la actividad catalítica dependiendo del contenido utilizado en cada caso. En resumen, los mejores resultados para la conversión y TOF de glicerol y selectividad a 1,2-PDO corresponden al catalizador 5Cu5Pd5Na-F.

3.4. Estudio cinético

Se encontró que el incremento en la concentración de H₂ en la fase líquida (en un intervalo de 50-200 psi) afecta positivamente la rapidez inicial de reacción de glicerol y formación del 1,2-PDO, mientras disminuye la rapidez de formación de acetol. Por otro lado, el incremento en la temperatura de reacción (180-220 °C) afectó positivamente la rapidez de reacción inicial de glicerol y de formación tanto del 1,2-PDO como del acetol. Además, el incremento en la concentración inicial de glicerol (20-40 % en peso) resultó en un aumento de la rapidez de reacción inicial del mismo y de formación de acetol y 1,2-PDO. Adicionalmente, los datos se adaptaron con éxito a un modelo cinético de ley de potencias simple aplicado al consumo global de glicerol y a la formación global de acetol y 1,2-PDO.

Tabla 1. Conversión de glicerol, selectividad al carbono, TOF del glicerol y balance de carbono después de 6 horas de reacción.

| Catalizador | Conversión de glicerol (%) | Selectividad al carbono (%) | | | | | Balance de carbono (%) | TOF Glicerol /10 ⁻² (s ⁻¹) |
|--------------|----------------------------|-----------------------------|--------|-----------------|-----|--------|------------------------|---|
| | | 1,2-PDO | Acetol | CO ₂ | CO | Otros* | | |
| 5Cu5Pd5Na | 65.0 | 85.1 | 8.3 | 1.4 | 0.1 | 5.1 | 94.0 | 11.1 |
| 5Cu1.5Pd5Na | 27.3 | 74.6 | 20.0 | 1.0 | 0.2 | 4.2 | 97.0 | 7.1 |
| 5Cu0.5Pd5Na | 24.2 | 76.2 | 23.0 | 0.6 | 0.2 | 0 | 99.0 | 4.5 |
| 10Cu5Pd5Na | 76.2 | 79.7 | 13.0 | 2.2 | 0.1 | 5.0 | 92.4 | 8.7 |
| 10Cu1.5Pd5Na | 45.8 | 73.0 | 19.4 | 0.7 | 0.2 | 6.7 | 90.2 | 6.0 |
| 10Cu0.5Pd5Na | 39.8 | 74.0 | 17.1 | 0.4 | 0.2 | 8.3 | 92.0 | 5.0 |
| 15Cu5Pd5Na | 80.1 | 83.2 | 10.8 | 3.6 | 0.1 | 2.3 | 93.0 | 10.3 |
| 15Cu1.5Pd5Na | 51.0 | 81.2 | 12.8 | 0.3 | 0.1 | 5.6 | 91.8 | 6.1 |
| 15Cu0.5Pd5Na | 45.6 | 80.7 | 11.7 | 0.1 | 0.1 | 7.4 | 95.6 | 5.9 |

La rapidez de consumo global de glicerol mostró una dependencia cercana de orden uno con respecto a la concentración inicial de glicerol y casi de orden cero con respecto a la concentración inicial de H₂. Por otra parte, la rapidez de formación global del 1,2-PDO no dependió significativamente de la concentración inicial tanto de glicerol como de H₂, mientras que la rapidez de formación global del acetol mostró una dependencia con un orden de reacción aparente cercano a uno con respecto a la concentración inicial de glicerol y un orden de reacción negativo con respecto al H₂. La energía de activación calculada para el consumo global del glicerol (72.5 kJ/mol) y la formación global del 1,2-PDO y acetol (50.6 y 84.8 kJ/mol, respectivamente), demuestra la formación selectiva del 1,2-PDO en comparación con el acetol.

3.5. Caracterización fisicoquímica de los materiales catalíticos

Mediante el uso de XPS, SAED, EELS y HAADF/STEM/EDS se observó que el Cu y Pd forman mayoritariamente nanopartículas bimetalicas de CuPd con tamaños ≤ 6 nm con un enriquecimiento superficial de Cu significativamente alto (entre el 76-90 %), en las que se estabiliza el Cu manteniéndolo en su mayoría en estados de oxidación Cu¹⁺ y Cu⁰. El tamaño de las partículas monometálicas de Pd se encuentra en el intervalo de 2-4 nm, mientras que las partículas monometálicas de Cu tienen tamaños superiores a 8 nm. Además, se encontró que partículas con tamaños menores a 7 nm están constituidas básicamente por Cu⁰-Pd⁰ y Cu¹⁺-Pd⁰, mientras que las partículas con tamaños superiores a 7 nm están constituidas mayoritariamente por Cu²⁺ y Cu²⁺-Pd²⁺. Estos resultados indican que la distribución de estados de oxidación del Cu y Pd no es uniforme y depende del tamaño de las partículas.

Para todos los materiales se identificaron algunas partículas constituidas únicamente por Cu o por Pd, sin embargo, los porcentajes son relativamente bajos (≤ 13 %). Se evidenció una

distribución no uniforme de ambos elementos en las nanopartículas bimetalicas de CuPd, generalmente con predominio de Cu (entre el 76-90 % del área total analizada para cada partícula) y por lo tanto, la existencia de una pequeña fracción de Pd en la superficie de las mismas.

Las nanopartículas adoptan principalmente 5 estructuras diferentes de acuerdo en cómo los átomos de Cu y Pd se coordinan entre ellos: Cu solamente, Pd solamente, Pd encapsulado en el núcleo con un caparazón de Cu, un núcleo de CuPd cubierto por Cu y una aleación de CuPd bien mezclada. Para la mayoría de catalizadores bimetalicos existe un número significativo de partículas con una estructura tipo aleación CuPd bien mezclada (45-61 %) y Cu caparazón/ CuPd núcleo (15-23 %), mientras que, existe un número menor de partículas formadas por Cu en la superficie y Pd en el núcleo (10-15 %). Además, el porcentaje de partículas formadas únicamente por Pd (4-7 %) o Cu (8-13 %) es mínimo.

La mayoría de nanopartículas bimetalicas tienen tamaños ≤ 6 nm, el tamaño de las nanopartículas monometálicas de Pd se encuentra en el intervalo de 2-4 nm, mientras que las nanopartículas monometálicas de Cu tienen tamaños superiores a 8 nm. Nanopartículas con tamaños menores a 7 nm están constituidas básicamente por Cu⁰-Pd⁰ y Cu¹⁺-Pd⁰, mientras que las nanopartículas con tamaños superiores a 7 nm están constituidas mayoritariamente por Cu²⁺ y Cu²⁺-Pd²⁺. Estos resultados indican que la distribución de estados de oxidación del Cu y Pd no es uniforme y depende del tamaño de las partículas.

Por otro lado, el efecto positivo del Na estructural (0.5% en peso) en los catalizadores bimetalicos de CuPd podría deberse a un cubrimiento parcial de las nanopartículas bimetalicas de CuPd por especies de NaOx, que lleva a la formación de fuertes interacciones cobre superficial-promotor del tipo Na-O-Cu que estabilizan las partículas bimetalicas previniendo su sinterización y la lixiviación del componente metálico.

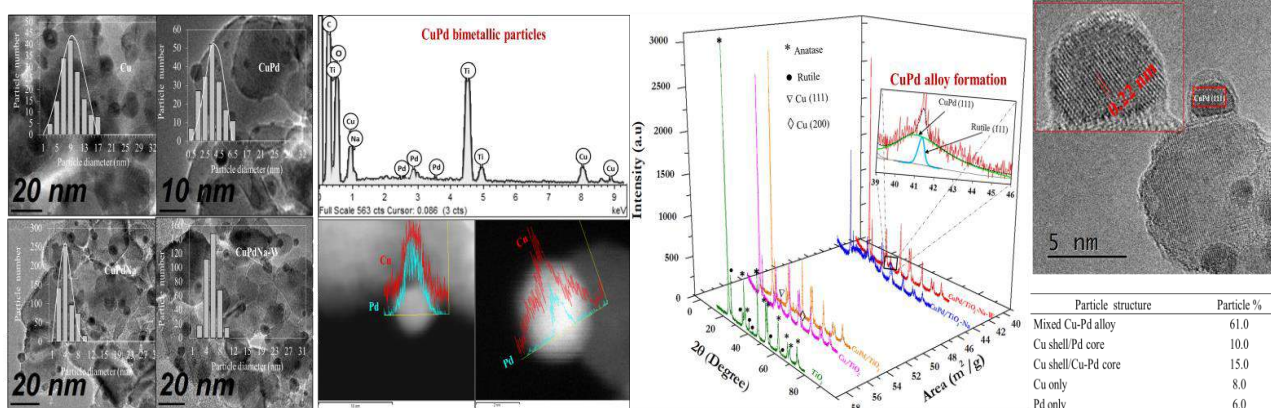


Figura 1. Caracterización estructural y composicional del catalizador 5Cu5Pd5Na.

Además, en los catalizadores usados se identificó Na en forma de Na_2CO_3 , la persistencia de dichas especies, incluso en el catalizador reciclado por tercera vez, demuestra la gran estabilidad de las mismas en la superficie del material.

4. Conclusiones

- La combinación de Pd con Cu en el mismo material produce catalizadores tan selectivos como los monometálicos de Cu, pero con actividad y estabilidad catalítica significativamente mayores. Esto se debe principalmente al incremento de la dispersión metálico mediante la formación de nanopartículas bimetalicas de CuPd homogéneamente dispersas con enriquecimiento superficial de Cu, en las que se estabiliza el Cu manteniéndolo en su mayoría en estados de oxidación Cu^{1+} y Cu^0 , debido a que el Pd puede proveer alta concentración de hidrógeno activo susceptible de usarse en la reducción de iones Cu^{2+} . Por otra parte, el Pd puede favorecer la generación adicional de H_2 *in situ* y a su vez incrementar la disponibilidad del mismo para la hidrogenación de intermediarios. Por otro lado, se observó que al incrementar la carga de Pd se favorece la reducción de las especies de Cu y también su dispersión.
- Los resultados de actividad, selectividad y estabilidad catalítica obtenidos para el mejor material en el sistema de flujo continuo son coherentes con lo observado en el reactor por lotes, lo que confirma que existe un buen nivel de predicción del desempeño catalítico en dos sistemas diferentes.
- El uso combinado de técnicas de caracterización a escala atómica permitió demostrar que la actividad y estabilidad catalítica de los catalizadores basados en Cu

depende fuertemente de si éste se encuentra o no combinado con otro metal. Esto puede ser atribuido principalmente a cambios significativos en la estructura y las propiedades electrónicas del Cu. Además, se dilucidó cómo el Pd y Na afectan la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores bimetalicos basados en Cu, un aspecto de la química de superficie que no había sido esclarecido y comprobado en la HDO de glicerol. Así, nuestros hallazgos servirán como un sistema modelo para mejorar el entendimiento de la conversión selectiva de glicerol a 1,2-PDO sobre catalizadores bimetalicos basados en Cu.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a todas las instituciones y personas que hicieron posible que la presente investigación se llevará a cabo, pero agradecen especialmente a la UAMI por el apoyo financiero. ANA agradece el Premio a la Mejor Tesis Doctoral 2017 y apoyo recibidos de la Academia de Catálisis (México).

6. Referencias

- [1] Ardila, M. A. Sánchez-Castillo, T. A. Zepeda, A. L. Villa, G. A. Fuentes, *Applied Catalysis B: Environmental*, (2017).
- [2] X. Zhu, M. Shen, L. L. Lobban, R. G. Mallinson, *Journal of Catalysis*, 278 (2011) 123.
- [3] Xia, Z. Yuan, L. Wang, P. Chen, Z. Hou. *Applied Catalysis A: General*, 403 (2011)173.
- [4] Elise B. Fox, Subramani Velua, Mark H. Engelhard, Ya-Huei Chin, Jeffrey T. Miller, Jeremy Kropf, Chunshan Song, *Journal of Catalysis*, 260 (2008) 358.
- [5] J. Batista, A. Pintar, J. Padežnik Gomilšek, A. Kodre, F. Bornette, *Applied Catalysis A: General*, 217 (2001) 55.
- [6] Z. Huang, F. Cui, J. Xue, J. Zuo, J.Chen, C. Xia, *Catalysis Today*, 183 (2012) 42.

DISEÑO DE UNA CELDA/MICRO-REACTOR DE DRIFT PARA ESTUDIOS ESPECTRO-CINÉTICOS DE MECANISMOS DE REACCIÓN SUPERFICIALES

Alejo Aguirre*, Sebastián E. Collins

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Universidad Nacional del Litoral, CONICET. Güemes 3450, S3000GLN, Santa Fe, Argentina

**E-mail: aaguirre@santafe-conicet.gov.ar*

Resumen

En este trabajo se desarrolla y caracteriza una nueva celda/micro-reactor para realizar experimentos de espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier en modo reflexión difusa (DRIFTS) para investigar reacciones catalíticas superficiales. La configuración experimental permite la adquisición simultánea de espectros infrarrojos de alta calidad resueltos en el tiempo y la cuantificación de la fase gaseosa mediante un espectrómetro de masas conectado a la salida de la celda. La celda se comporta como un micro-reactor de flujo pistón, permitiendo que la radiación infrarroja detecte la parte lateral del lecho catalítico. Esta geometría innovadora permite una mejor correlación entre la evolución de las señales de infrarrojo de las especies superficiales y la concentración del gas a la salida de la celda (*Operando*). Los fenómenos de transporte de masa y calor se estudiaron utilizando criterios ya establecidos para determinar los límites operativos en estado estacionario y en experimentos transitorios rápidos, *e.g.* espectroscopia de excitación modulada en concentración (c-MES). El desempeño de la celda se validó mediante el estudio de la oxidación de CO sobre un catalizador de Au/CeO₂. Se obtuvieron señales detalladas de las especies superficiales activas en condiciones de reacción combinando experimentos de modulación con el análisis de detección sensible a la fase (PSD).

Palabras clave: DRIFT, micro-reactores espectroscópicos, MES-PSD, oxidación CO, oro

Abstract

A novel cell/microreactor is developed and fully characterized to perform diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) experiments to investigate heterogeneously catalyzed surface reactions. The experimental setup allows the simultaneous acquisition of time-resolved infrared spectra at high quality and the gas phase quantification by a mass spectrometer connected at the outlet of the cell. The cell behaves as a true plug-flow microreactor while allows the infrared radiation to sense the lateral part of the catalyst bed. This innovative geometry allows a better correlation between the evolution of infrared signals from surface species and the gas concentration at the exit of the cell, that is, for strict *Operando* experimentation. The mass and heat transport phenomena were characterized using well established criteria to determine the operative limitations under steady state and fast transient experiments, *e.g.* during concentration-modulation excitation spectroscopy (c-MES). The performance of the cell is validated by studying the CO oxidation on a Au/CeO₂ catalyst. Detailed signals of active surface species under reaction conditions are obtained combining modulation approach with phase sensitive detection (PSD) analysis.

Keywords: DRIFT, spectroscopic microreactores, MES-PSD, CO oxidation, gold

1. Introducción

El estudio y la comprensión de los mecanismos de reacción y las relaciones estructura-actividad en condiciones reales de reacción -*Operando*- es de vital importancia para realizar un diseño racional de nuevos sistemas catalíticos. En la literatura, se han desarrollado y empleado en gran medida celdas/micro-reactores espectroscópicos para estudiar las reacciones en la interfaz gas/sólido. Por ejemplo, celdas de Raman [1], UV-vis [2], XAS [3] (espectroscopia de absorción de rayos X), UV-vis/Raman [4], FTIR de transmisión [5] y DRIFT [6],[7]. Sin embargo, solo unos pocos trabajos han reportado una caracterización sistemática del sistema usando los diferentes criterios desarrollados para la ingeniería de reactores [8].

Para la identificación y el seguimiento de los intermediarios superficiales, la espectroscopia IR ofrece una amplia gama de ventajas. Las técnicas de IR de transmisión, que utilizan pastillas de catalizador prensadas, son el modo tradicional para la caracterización de catalizadores, particularmente, porque proporcionan una alta sensibilidad. Sin embargo, las limitaciones de transferencia de masa en las pastillas prensadas pueden dificultar la observación del catalizador en condiciones reales de reacción [9]. La técnica DRIFTS ofrece la ventaja de que permite recoger espectros IR del catalizador en forma de polvo mientras los gases fluyen a través del lecho de catalizador. Además, las celdas de DRIFT son fáciles de acoplar con técnicas analíticas tales como cromatografía de gases o espectrometría de masas.

En los últimos años, además de los requisitos de *Operando* (en estado estacionario) para las celdas de reacción, las nuevas metodologías para investigaciones en estado transitorio (cuantitativas) imponen requisitos más rigurosos para el buen desempeño de las celdas. Por ejemplo, cambios periódicos en la composición de alimentación (espectroscopia de excitación modulada, MES) [10], conmutación rápida de pulsos de reactivos y perturbaciones de pulsos de adsorción son de particular interés para la determinación de mecanismos de reacción y para discriminar entre especies activas y espectadoras. En cualquier caso, se requiere un diseño instrumental muy exigente para la correcta interpretación de la información espectral medida. Para este objetivo, el correcto diseño de celdas/micro-reactores que permita la adquisición simultánea de datos cinéticos y espectroscópicos es de central importancia. El diseño y la prueba de

las celdas espectroscópicas *operando* para investigar reacciones catalíticas heterogéneas fueron revisados por Meunier [8]. Se analizó el efecto de la radiación incidente, el control de la temperatura y los gradientes en las celdas, los patrones de flujo de gas y el *by-pass* del lecho catalítico sobre pastillas y polvos. Más tarde, se abordó la cuestión específica de los gradientes de temperatura en las celdas DRIFTS y en el lecho catalítico [11]. Por lo tanto, los principales requisitos necesarios para realizar análisis cinéticos en DRIFT se pueden resumir de la siguiente manera: (i) volumen de celda pequeño para permitir el intercambio rápido de reactivos (ii) sin volumen muerto (iii) mínima caída de presión, (iv) sin gradiente de temperatura en el lecho catalítico, (v) geometría optimizada de la celda para funcionar como un micro-reactor de flujo pistón, y (vi) gran superficie de la muestra expuesta a la radiación IR para evitar la atenuación excesiva del haz. Además, la resolución en el tiempo y espacial también pueden ser convenientes [7].

En este trabajo, se describe el diseño y la caracterización rigurosa de una celda DRIFT que se asemeja a un micro-reactor de flujo pistón, acoplada con espectrometría de masas para realizar estudios *Operando* y transitorios de manera cuantitativa. Como prueba de concepto, la celda se usó para estudiar la oxidación de CO sobre un catalizador de Au/CeO₂ mediante DRIFT+MS.

2. Experimental

La celda-micro-reactor de DRIFT se diseñó y fabricó íntegramente en el lugar de trabajo. Esta celda de DRIFT fue montada en un sistema óptico para reflectancia difusa "Praying Mantis" (Harrick) en el compartimiento de muestras de un espectrofotómetro FTIR Nicolet 8700 (Thermo) equipado con un detector de MCT criogénico. El sistema óptico del espectrofotómetro fue purgado continuamente mediante aire seco (Parker Balston) para eliminar las contribuciones de CO₂ y vapor de agua de los espectros. Se registraron espectros de DRIFT resueltos en el tiempo en modo cinético y rapid-scan con una resolución de 4 cm⁻¹, alcanzando una velocidad de adquisición de hasta 1 espectro/0,39 s. La salida de la celda se conectó a un espectrómetro de masas Prisma QMG220 (Pfeiffer) a través de un capilar de muestreo. La entrada de los gases de reacción a la celda se controló mediante una válvula microelectrónica de flujo pasante (Vici-Valco) sincronizada con el FTIR. Los caudales de los

casos se regularon mediante controladores de flujo másico (Cole-Parmer), En la Figura 1 se muestra un esquema del sistema experimental utilizado.

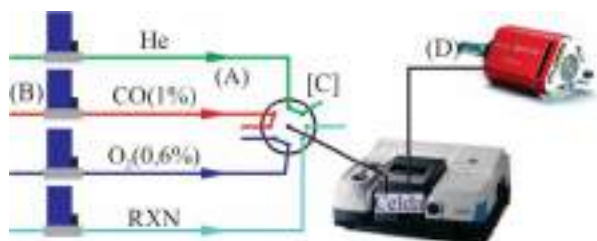


Figura 1. Esquema simplificado del sistema experimental utilizado: (A) líneas de acero inoxidable de pequeño volumen; (B) controladores de flujo másico; (C) válvula actuada electrónicamente de 10 vías; (D) espectrómetro de masas.

Se estudió la oxidación de CO sobre un catalizador de Au(1,87%)/CeO₂ previamente caracterizado [12]. La masa de catalizador empleada fue de 48,1 mg y se colocaron 200 mg de cuarzo molido previo al lecho catalítico. Previo a la experiencias se realizó un tratamiento de calcinación *in-situ* bajo flujo de O₂(5%)/He a 423 K (5 K/min, 1h, 50 mL/min), seguido por una purga bajo flujo de He (1h, 50 mL/min) y enfriamiento bajo flujo de He hasta 303 K. Se realizó una curva de *light-off* desde 303 a 423 K (5 K/min), manteniendo la temperatura a 423 K durante 10 min y luego enfriado hasta la temperatura inicial. La composición de la mezcla de reacción fue CO(1%)+O₂(0,6%) balanceado con He (caudal total = 50 mL/min). Posteriormente se realizaron los experimentos transitorios y modulados de MES. Los detalles de la operatoria para las mediciones moduladas y el procesamiento de datos con el algoritmo de PSD pueden consultarse en la referencia [10].

3. Resultados y discusión

Diseño y caracterización de la celda/micro-reactor de DRIFT

Las celdas de DRIFT mayormente utilizadas presentan algunos importantes problemas de diseño que impiden realizar un análisis cinético cuantitativo de los datos obtenidos [6]. Algunos de los principales problemas son: (i) gradiente de temperatura en el lecho catalítico, (ii) *by-pass* de los gases alimentados, (iii) gran volumen muerto, y (iv) posibles gradientes axiales de concentración. Sobre la base del análisis crítico de las características de la celda comercial, se diseñó una nueva celda de DRIFT en la cual se

consideraron todos los aspectos que permitan optimizar su funcionamiento a fin de obtener correlaciones entre la cinética de las especies superficiales observadas por DRIFT con la concentración de la fase gas determinada por MS. En las Figuras 2 y 3 se presenta un esquema y una fotografía de la nueva celda de DRIFT desarrollada.

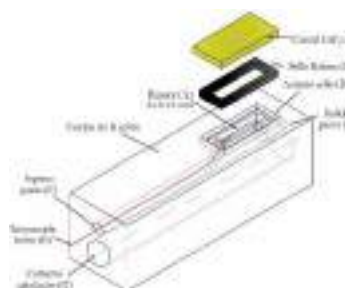


Figura 2: Esquema de la celda de DRIFT.



Figura 3: Fotografía de la celda de DRIFT.

La celda consta de un cuerpo de acero inoxidable 316L con un largo de 65 mm y una sección de 25x25 mm². En la parte superior se caló una ranura (A) de 2 mm de profundidad, 3 mm de ancho y 15 mm de largo, en la cual se deposita el catalizador. El cierre superior del lecho se realiza mediante un cristal de CaF₂ que se ajusta al cuerpo de la celda generando un sello con una junta de Kalrez® [polifluorelastómero que puede ser calentado hasta 673 K] posicionada en un asiento fresado en el cuerpo de la celda (D). Las entrada y salida de gases se realiza a través de orificios de ingreso de (o.d.) 1/8" (E) y salida de 1/16" (F) a los cuales se soldaron tubos de acero inoxidable de los mismos diámetros. La calefacción de la celda se logra mediante un cartucho calefactor eléctrico de 200 W colocado en un orificio, longitudinal al eje de la celda. El tubo de ingreso se llena con cuarzo molido (60 mesh) para pre-calentar los gases antes de que entren en contacto con el lecho, evitando la generación de gradientes térmicos dentro del lecho. El control de temperatura se realiza por medio dos termocuplas tipo J (diam. 0,25 mm), una inserta -a través del tubo de entrada- dentro del lecho de catalizador y otra ubicada en un orificio dentro del cuerpo de la celda entre el cartucho calefactor y el lecho catalítico.

A fin de verificar experimentalmente la ausencia de gradientes de temperatura dentro del lecho se realizaron una serie de medias variando el caudal, empleando gases con diferentes conductividades térmicas y variando la posición de la termocupla en el lecho: entrada y salida. Se utilizó un lecho conformado por 60 mg de alúmina, entre dos capas de 200 mg de arena de cuarzo molida (60 mesh). Se compararon las lecturas de ambas termocuplas para las condiciones detalladas anteriormente en el rango de 293-473 K (Figura 4). Se observó que no existen gradientes térmicos significativos entre las lecturas de ambas termocuplas (diferencia máxima de ± 2 K). Estos resultados muestran que la disposición utilizada y el relleno con arena de cuarzo previo al lecho, son efectivos para realizar el pre-calentamiento de los gases y evitar gradientes de temperatura.

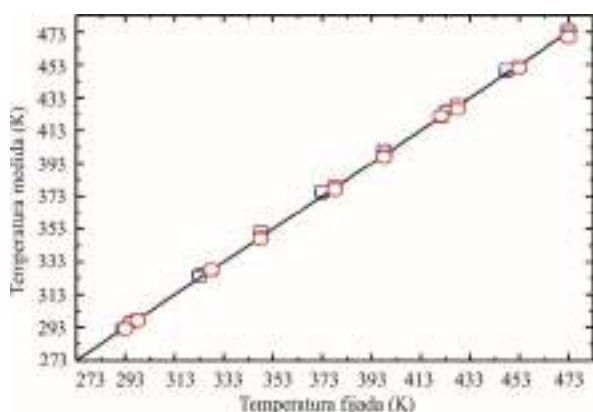


Figura 4. Correlación entre la temperatura en el lecho del catalizador y la temperatura medida por la termocupla de control (temperatura establecida). Los colores representan los gases: Ar (rojo) y He (azul); los símbolos la velocidad de flujo: 100 mL/min (cuadrados) y 20 mL/min (círculos).

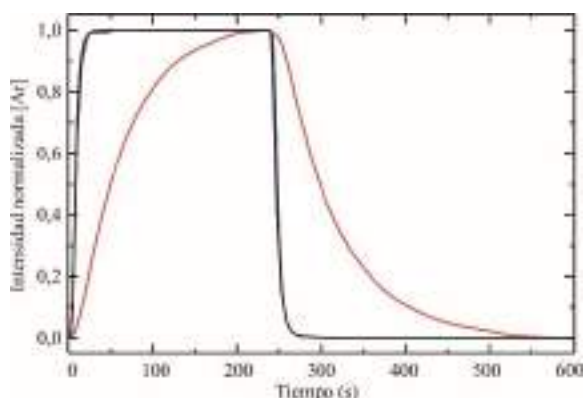


Figure 5: Evolución de la señal normalizada de Ar durante un experimento escalón para un caudal de 10 mL/min utilizando la celda comercial (roja) y la celda desarrollada (azul). La línea negra es el experimento blanco.

Por otro lado, en la celda desarrollada se eliminó el volumen muerto presente en las celdas comerciales. La ausencia de volumen muerto en el diseño optimizado de la celda de DRIFT permite realizar un cambio rápido de reactivos, lo cual es indispensable para estudiar reacciones rápidas por medio de experimentos transitorios. Esto fue verificado mediante experimentos modulados con un trazador cuantificado por MS (Figura 5).

Oxidación de CO sobre un catalizador de Au/CeO₂

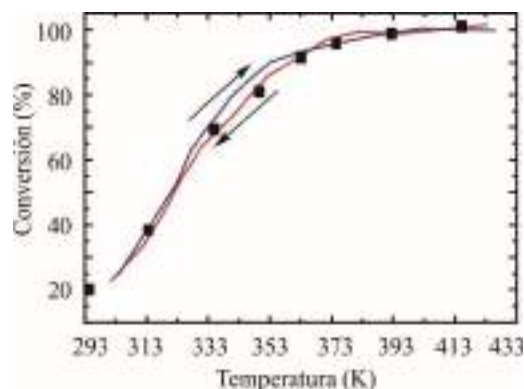


Figura 6. Curva de *light-off* para la oxidación de CO, haciendo fluir CO(1%)+O₂(0,6%)/He (50 mL/min, 48,9 mg Au/CeO₂). La curva roja es aumentando la temperatura (5 °C/min) y la azul es enfriando. Los puntos en la figura representan las conversiones medidas empleando un micro-reactor convencional de flujo pasante.

A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio de la reacción de oxidación de CO sobre un catalizador de oro soportado en óxido de cerio [12]. En la Figura 6 se muestra la curva de *light-off* de calentamiento y enfriamiento del catalizador activado de Au/CeO₂ durante la oxidación de CO estudiado simultáneamente por DRIFT y MS. Se observa que a 303 K la conversión es del 22%, aumentando progresivamente hasta llegar al 100% de conversión a 378 K. La temperatura para el 50% de conversión (T₅₀) fue 322 K. Durante el enfriamiento no se observó desactivación del catalizador. Los puntos en la figura representan las conversiones medidas empleando un micro-reactor tubular de 1/4" de diámetro, reportado previamente [12]. Se observa un excelente acuerdo entre ambas mediciones independientes, lo cual verifica que la celda se comporta como un micro-reactor convencional de flujo pasante. Adicionalmente, se realizó un análisis de la transferencia de masa y energía, extra e intra-partícula, para la reacción en estudio y se determinó que la reacción se encuentra en condiciones de control químico (resultados no

mostrados).

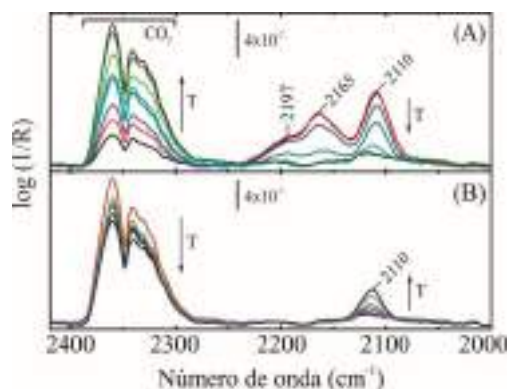


Figura 7. Espectros de DRIFT tomados durante la oxidación de CO, haciendo fluir CO(1%)+O₂(0,6%)/He (50 mL/min). Los espectros fueron tomados durante (A) el calentamiento de 303 a 423 K (5 °C/min) y (B) durante el enfriamiento de 423 a 303 K

En la Figura 7 A y B se muestran los espectros IR en la zona de 2400 a 2000 cm⁻¹ obtenidos durante las curvas de reacción. Durante la rampa de calentamiento se observó el aumento de la señal de CO₂ en la fase gas a medida que aumenta la temperatura. En la zona de CO adsorbido se registraron señales a 2165 cm⁻¹ asignada a CO adsorbido sobre sitios oro catiónico (Au⁺-CO) y a 2110 cm⁻¹ correspondiente a CO adsorbido sobre oro neutro (Au⁰-CO). Adicionalmente se registró una señal a 2197 cm⁻¹ que podría asignarse a CO sobre sitios oro oxidados (Au³⁺-CO) generados durante el proceso de activación bajo oxígeno. Estas señales disminuyeron su intensidad a medida que aumentaba la temperatura. En la rampa de enfriamiento se registró el crecimiento de la señal a 2100 cm⁻¹ de Au-CO y un hombro a ca. 2125 cm⁻¹ que puede asignarse a especies O-Au⁰-CO [13]. En el caso de Au³⁺-CO, la señal no se vuelve a observar luego del enfriamiento.

Como se mencionara en la introducción, los experimentos modulados -MES-PSD- permiten obtener información detallada sobre el rol de los intermediarios de reacción observados por IR. De esta forma, se llevaron a cabo medidas de MES intercambiando entre una corriente de CO(1%)/He a CO(1%)+O₂(0,6%)/He, es decir modulando la concentración de O₂ y manteniendo constante la de CO. En la Figura 8 se presentan los espectros resueltos en tiempo, durante un ciclo completo ($\omega = 16,67$ mHz), y resueltos en fase, respectivamente. Como puede observarse, los cambios en las señales IR resueltos en el tiempo son relativamente pequeños. Luego de aplicar el algoritmo de PSD se distinguen claramente las señales que son afectadas por el estímulo a: 2200, 2176, 2155, 2130 y 2100 cm⁻¹ (Figura 7B).

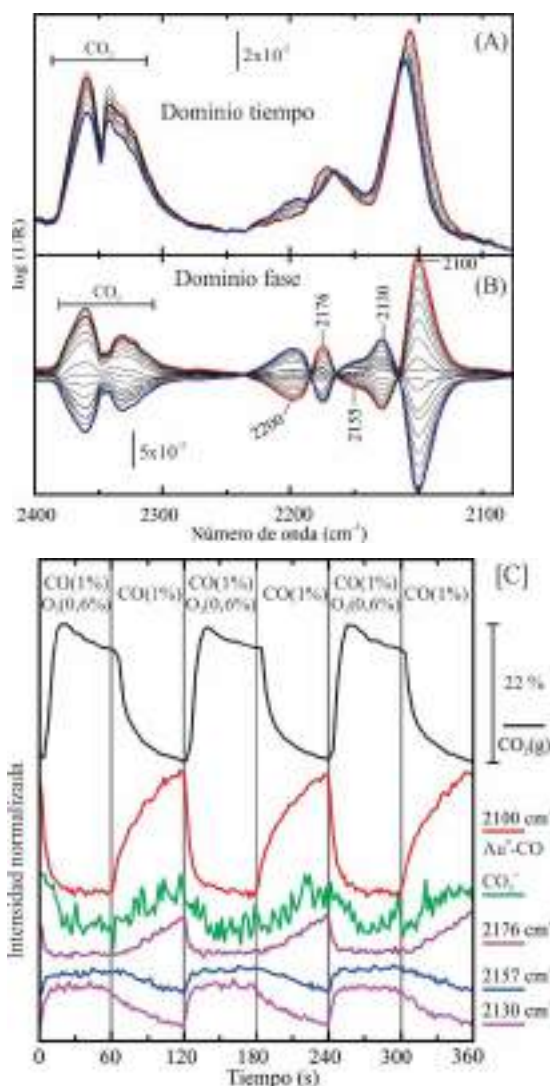


Figura 8: Espectros en función del tiempo (A) y en función de la fase (B) durante el cambio de CO(1%) a CO(1%)+O₂(0,6%) ($\omega = 16,67$ mHz; Q = 50 mL/min; T = 30°C).

Las señales a 2176 y 2100 cm⁻¹ se encuentran en fase con la presencia de CO solo dentro de la celda (sin oxígeno) en acuerdo con la asignación previa. Por otra parte, el CO₂(g) y las señales a 2200, 2155 y 2130 cm⁻¹ están en fase con la mezcla de reacción. La señal a 2130 cm⁻¹ se asigna a la interacción entre CO y O_{ads} sobre las partículas de oro, especies 'O-Au-CO' [13][14]. La señal a 2155 cm⁻¹ se asigna, tentativamente a especies Au⁺-CO. Mientras que la banda a 2200 cm⁻¹ no ha podido ser identificada por el momento.

En la Figura 8C se presenta las evoluciones simultáneas del CO₂ producido (señal m/e = 44) y de las intensidades integradas de las bandas IR de especies superficiales antes asignadas. Se observa luego del cambio de CO a mezcla de reacción CO+O₂, que la producción de CO₂ aumenta, pasando por un máximo y luego se estabiliza. Un

comportamiento similar fue reportado anteriormente por alguno de nosotros [14]. Este efecto fue atribuido a la inhibición por productos, debido a la adsorción de CO₂ sobre sitios oxígeno en la interfase metal-soporte. Durante la reacción se registra el incremento de las señales asignadas a especies O-Au⁰-CO, las cuales decrecen cuando se elimina el O₂ de la corriente, a la vez que se incrementa la señal de Au⁰-CO.

4. Conclusiones

En este trabajo se presenta el diseño optimizado de una celda/micro-reactor de DRIFT con detección simultánea por espectrometría de masas para realizar medidas espectrocinéticas cuantitativas de reacciones en la interfaz gas/sólido. Esta celda fue construida y caracterizada experimental y teóricamente y se demostró que se asemeja a un reactor flujo pistón, no posee volúmenes muertos -permitiendo el intercambio rápido de reactivos- y no presenta gradientes de temperatura dentro del lecho catalítico. Se caracterizaron los fenómenos de transporte de masa y energía, y se cumplieron los criterios de ingeniería química para realizar la adquisición de datos cinéticos en condiciones de control químico.

La reacción de oxidación de CO sobre un catalizador Au/CeO₂ se usó como reacción de prueba para validar la performance de la nueva celda. Las curvas de *light-off* fueron idénticas a las obtenidas usando un reactor convencional de flujo pistón. Además, los experimentos de c-MES, combinados con el análisis espectral de PSD, permitieron seguir la evolución de las especies superficiales durante la reacción.

Se espera que la celda DRIFT aquí presentada permita el desarrollo de análisis espectro-cinético cuantitativo de reacciones superficiales bajo la metodología de verdadero operando.

5. Agradecimientos

Se agradece el financiamiento del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) PIP-2014-11220130100086CO y la Agencia Nacional para la Promoción de la Ciencia y Tecnología of Argentina (ANPCyT) PICT-2014-0497. A.A. agradece al CONICET por la beca recibida para llevar a cabo este trabajo y a la organización del CICAT 2018 por la invitación y el apoyo recibidos.

6. Referencias

- [1] M.V. Martínez-Huerta, G.G. Deo, J. L. Fierro, M.A. Bañares, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 11441
- [2] S.J. Tinnemans J.G. Mesu, K. Kervinen, T. Visser, T.A. Nijhuis, A.M. Beale, D.E. Keller, A. M.J. van der Eerden, B.M. Weckhuysen, *Catal. Today*, 113 (2006) 3
- [3] G.L. Chiarello, M. Nachtegall, V. Marchionni, L. Quaroni, D. Ferri, *Rev. Sci. Instrum.* 85 (2014) 074102
- [4] A. Brückner, E. Kondratenko, *Catal. Today*, 113 (2006) 16
- [5] J. Ryczkowski, *Catal. Today*, 68 (2001) 263
- [6] F.C. Meunier, A. Goguet, S. Shekhtman, D. Rooney, H. Daly, *Appl. Catal. A.*, 340 (2008) 196
- [7] A. Urakawa, N. Maeda, A. Baiker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 9256
- [8] F.C. Meunier, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4602.
- [9] S.B. Rasmussen, S. Perez-Ferreras, M.A. Bañares, P. Bazin, M. Daturi, *ACS Catal.* 3 (2013) 86
- [10] A. Aguirre, S.E. Collins. *Catal. Today*, 205 (2013) 34
- [11] H. Li, M. Rivallan, F. Thibault-Starzyk, A. Travert, F.C. Meunier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 7321
- [12] J. Vecchiotti, S.E. Collins, J.J. Delgado, M. Małecka, E. del Rio, X. Chen, S. Bernal, A.L. Bonivardi. *Top. Catal.* 54 (2011) 201.
- [13] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, M. Haruta, *J. Catal.* 202 (2001) 256
- [14] E. del Río, S.E. Collins, A. Aguirre, X. Chen, J.J. Delgado, J.J. Calvino, S. Bernal. *J. Catal.* 316 (2014) 210

VALORIZAÇÃO CATALÍTICA DE BIOMASSA LENHOCELULÓSICA POR HIDROGENAÇÃO HIDROLÍTICA

Lucília S. Ribeiro*

Laboratório de Processos de Separação e Reação – Laboratório de Catálise e Materiais, Laboratório Associado LSRE-LCM, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

**E-mail: lucilia@fe.up.pt*

Resumo

Diferentes catalisadores metálicos suportados em diversos materiais foram preparados, caracterizados e avaliados na conversão direta de celulose e hemiceluloses (xilano) por hidrogenação hidrolítica. O melhor sistema catalítico permitiu atingir rendimentos de sorbitol e de xilitol próximos de 80 %. Estes resultados encontram-se entre os melhores alguma vez obtidos para a conversão catalítica de celulose e de xilano através de um processo amigo do ambiente para a produção destes compostos de elevado interesse. O sorbitol e o xilitol são dois dos poliálcoois mais importantes, estando no TOP-12 dos produtos de elevado valor acrescentado que podem ser obtidos a partir da biomassa. Além disso, obtiveram-se ainda rendimentos de sorbitol consideráveis (50 %) a partir da conversão direta de materiais celulósicos que podem ser normalmente encarados como resíduos (e.g. papel e algodão). A metodologia utilizada é inovadora e muito promissora uma vez que permite a intensificação do processo, reduzindo os custos, minimizando os resíduos gerados e o consumo de energia e maximizando a produtividade.

Palavras-chave: biomassa lenhocelulósica, hidrogenação hidrolítica, Ru/CNT, sorbitol, xilitol.

Abstract

Different metal catalysts supported on various materials were synthesized, characterized and tested for the direct conversion of cellulose and hemicelluloses (xylan) by hydrolytic hydrogenation. The best catalytic system enabled reaching sorbitol and xylitol yields close to 80 %. These results are among the best ever obtained for cellulose and xylan catalytic conversion by an environmentally friendly process for the production of those compounds of high practical interest. Sorbitol and xylitol are two of the most important sugar alcohols, both being on the TOP-12 of high added-value products that can be obtained from biomass. In addition, considerable yields of sorbitol (50 %) were also attained from the direct conversion of cellulosic materials that are generally considered as residues (e.g. cotton and paper). The methodology used is innovative and very promising because it allows the intensification of the process, reducing costs, minimizing waste generated and energy expenditure and maximizing productivity.

Keywords: lignocellulosic biomass, hydrolytic hydrogenation, Ru/CNT, sorbitol, xylitol.

1. Introdução

A valorização da biomassa lenhocelulósica é de extrema importância no sentido de contribuir para a substituição dos combustíveis fósseis e para a produção sustentável de compostos com elevado valor acrescentado [1,2]. A biomassa lenhocelulósica é habitualmente constituída por celulose (38-50 %), hemiceluloses (23-32 %) e lenhina (15-25 %) [3]. Um dos processos mais atrativos para a sua transformação é a hidrogenação hidrolítica na presença de um catalisador heterogéneo apropriado, que permite converter diretamente a celulose/hemiceluloses em compostos de elevado interesse, como o sorbitol e o xilitol (Figura 1). Estes são compostos muito importantes, estando no TOP-12 dos produtos de elevado valor acrescentado que podem ser obtidos a partir da biomassa, e têm inúmeras aplicações nas indústrias farmacêutica e alimentar [2,4].

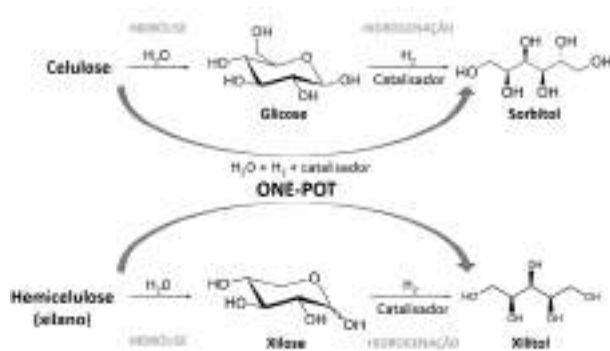


Figura 1. Conversão catalítica direta da celulose e das hemiceluloses (xilano).

No entanto, ao contrário das hemiceluloses, a celulose tem uma rígida estrutura cristalina, o que a torna extremamente resistente à hidrólise [5]. Desta forma, esta tem de ser submetida a um pré-tratamento a fim de facilitar a sua conversão. Diferentes métodos de pré-tratamento têm sido desenvolvidos para quebrar a estrutura lenhocelulósica [6,7]. Entre eles, os tratamentos mecânicos (e.g. moagem) são métodos amigos do ambiente (em oposição à habitual utilização de ácidos) e bastante eficazes na destruição da estrutura cristalina [8].

Neste trabalho, o método de pré-tratamento usado foi a moagem num moinho de bolas, cujas condições (frequência e duração) foram devidamente otimizadas. Além disso, foram ainda otimizadas as diferentes condições reacionais e catalíticas para a transformação de cada substrato no composto desejado.

2. Experimental

A celulose microcristalina comercial e os materiais celulósicos (lenços de papel, algodão e tecido de algodão) foram previamente moídos num moinho de bolas durante 4 h a uma frequência de 20 vibrações/s, de forma a reduzir o seu grau de cristalinidade e, por consequência, facilitar a sua transformação.

Foram preparados diferentes catalisadores monometálicos (Ru, Pt, Pd, Rh, Ir, Ni) pela impregnação incipiente dos respetivos precursores metálicos em diversos materiais (nanotubos de carbono (CNT), carvão ativado (AC), grafite (GIT), grafeno (GEN), xerogéis de carbono (XG), negro de carbono (P80), alumina (Al₂O₃) e zeólito HY (HY)). Após a impregnação, os diferentes materiais foram tratados termicamente (3 h em N₂) e reduzidos (3 h em H₂) num forno. A temperatura de redução apropriada (250 °C para Ru, Pd, Pt, Rh e Ir e 500 °C para Ni) foi determinada por redução a temperatura programada (TPR). Também foram preparados catalisadores bimetálicos de Ru-Ni pela impregnação incipiente de soluções aquosas de RuCl₃ nos catalisadores monometálicos de Ni previamente preparados (tratados termicamente e reduzidos a 500 °C). Estes catalisadores bimetálicos foram posteriormente tratados termicamente e reduzidos a 250 °C. Os diferentes substratos e catalisadores preparados foram caracterizados por diferentes técnicas, como microscopia eletrónica de transmissão (TEM) e de varrimento (SEM), termogravimetria (TG), técnicas de temperatura programada (TPR, TPD), difração de raios-X (XRD), análise elementar, viscosimetria e adsorção de N₂, entre outras.

Os testes catalíticos foram realizados num reator Parr de aço inoxidável (1000 mL). Num ensaio típico foram introduzidos no reator 300 mL de água, 750 mg de substrato e 300 mg de catalisador. A reação foi efetuada sob agitação constante (150 rpm) a 50 bar de H₂ e 170 ou 205 °C no caso da conversão do xilano ou da celulose, respetivamente. A reação prosseguiu durante 5 h, tempo ao fim do qual o catalisador foi separado da mistura reacional por filtração. No caso da conversão simultânea de celulose e xilano a temperatura programada, introduziram-se 750 mg de cada substrato no reator e a reação decorreu a 170 °C durante 2 h, ao fim das quais o sistema foi aquecido até 205 °C e a reação mantida durante mais 6 h. Durante cada reação foram-se recolhendo amostras em tempos determinados, que foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) num cromatógrafo equipado com detetores de ultravioleta (210 nm) e índice de refração. A conversão de celulose foi determinada

pela análise do carbono orgânico total em solução (TOC) após a reação.

3. Resultados e discussão

Começou-se por otimizar as diferentes condições reacionais para a conversão da celulose, nomeadamente a pressão de H₂, a temperatura de reação, a razão H₂O/substrato, a velocidade de agitação, a quantidade de catalisador e a natureza e o teor da fase metálica [9]. Para este estudo inicial prepararam-se diferentes catalisadores metálicos (Ru, Pt, Pd, Ir, Rh) suportados em carvão ativado (AC). O catalisador de Ru mostrou ser o mais ativo e seletivo para a conversão direta de celulose em sorbitol. Além disso, as condições ótimas de operação encontradas foram 205 °C, 50 bar de H₂, 150 rpm, 300 mg de Ru/AC (teor metálico de 0,4 %), 300 mL de H₂O e 750 mg de celulose.

Após selecionadas as condições reacionais ótimas estudou-se o pré-tratamento da celulose, nomeadamente a sua moagem num moinho de bolas [10]. A moagem provocou um decréscimo quer do tamanho das cristalites quer do grau de cristalinidade da celulose, o que originou uma melhoria tanto da conversão como do rendimento de sorbitol (Figura 2). Num teste adicional moeu-se a celulose juntamente com o catalisador (*mix-milling*), o que resultou num aumento significativo da velocidade de reação, tendo ainda sido possível aumentar o rendimento de sorbitol de 26 para 60 % após 1 h (Figura 2).

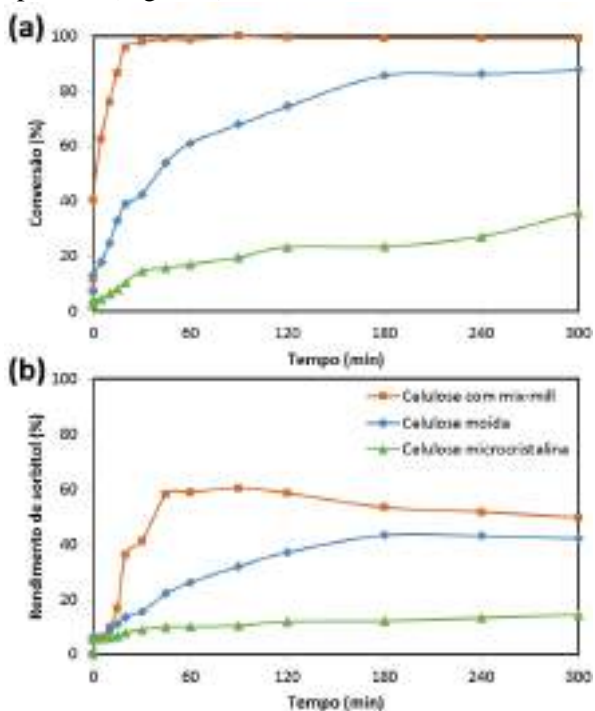


Figura 2. Efeito da moagem na conversão da celulose (a) e no rendimento de sorbitol (b).

Prepararam-se de seguida catalisadores de Ru suportados nos diferentes materiais (CNT, AC, GEN, GIT, XG, P80, HY e Al₂O₃) [11]. Estes foram avaliados na conversão de celulose e mostraram-se no geral bastante eficientes, permitindo conversões acima de 75 % após 5 h (Figura 3a). No entanto, o catalisador de Ru/CNT foi o que permitiu atingir um maior rendimento de sorbitol (> 50 % após 5 h) (Figura 3b). Além disso, o seu *mix-milling* com a celulose permitiu atingir um rendimento de 61 % em apenas 1 h, com uma conversão de celulose de 100 % (Figura 3). Contudo, apesar das diferentes características dos materiais selecionados, não foi possível identificar nenhuma relação entre a atividade/seletividade e as propriedades dos diferentes suportes.

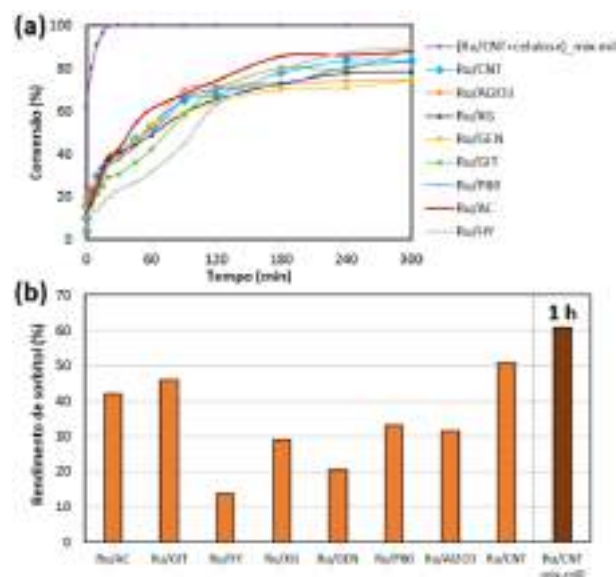


Figura 3. Efeito do suporte catalítico na conversão da celulose (a) e no rendimento de sorbitol após 5 h (b).

Tendo-se revelado o suporte mais seletivo, os nanotubos de carbono foram submetidos a tratamentos químicos em fase líquida com HNO₃ e subsequentemente a tratamentos térmicos em fase gasosa, a fim de obter materiais com diferentes conjuntos de grupos oxigenados na superfície [12]. Apesar de menos ativo, o catalisador de Ru suportado nos nanotubos de carbono originais foi o catalisador mais seletivo para a conversão direta de celulose a sorbitol. De seguida, prepararam-se catalisadores bimetálicos de Ru-Ni suportados nos nanotubos de carbono originais [13]. Verificou-se um efeito promotor pela adição de Ni ao catalisador Ru/CNT, associado a um aumento tanto da conversão como do rendimento de sorbitol (Figura 4), devido à interação entre os dois metais. Atingiu-se assim um rendimento de sorbitol de 61 % após 5 h. No entanto, o *mix-milling* da celulose com Ru-Ni/CNT resultou num aumento do

rendimento de sorbitol para 71 % após apenas 1 h (Figura 4).

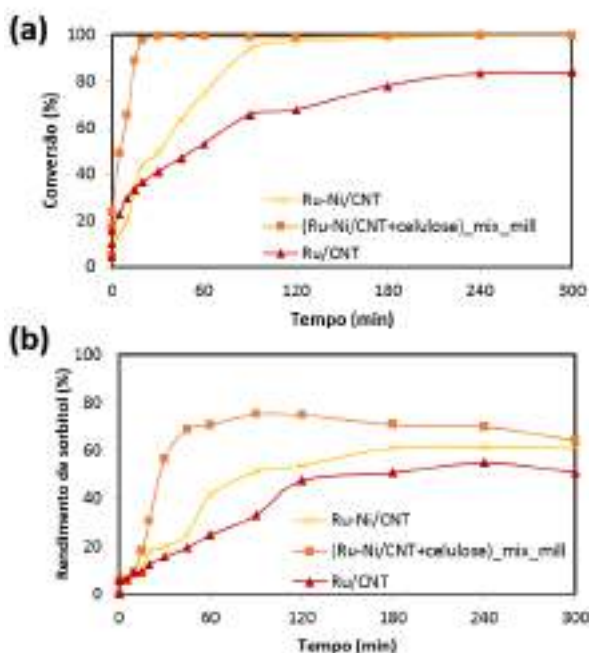


Figura 4. Efeito do Ni e do *mix-milling* na conversão da celulose (a) e no rendimento de sorbitol (b).

À semelhança do estudo realizado para a celulose, desenvolveu-se um sistema eficiente para a conversão direta de hemiceluloses (xilano) em xilitol. Tal como se fez no caso da celulose, começou-se por otimizar as condições reacionais [14]. Prepararam-se catalisadores metálicos (Ru, Pt, Pd, Ir, Rh) em diferentes suportes (CNT, AC, GIT, HY). O catalisador de Ru/CNT mostrou ser o mais ativo e seletivo para a conversão direta de xilano em xilitol. As condições ótimas de operação encontradas neste caso foram 170 °C, 50 bar de H₂, 150 rpm, 300 mg de Ru/CNT (teor metálico de 0,4 %), 300 mL de H₂O e 750 mg de xilano, que permitiram obter um rendimento de xilitol de 80 % após 2 h [14].

Adicionalmente, testou-se o efeito da presença de celulose na conversão de xilano [15,16]. A conversão simultânea a temperatura programada dos dois substratos permitiu aumentar tanto o rendimento de xilitol como o de sorbitol comparativamente com o obtido na conversão separada de cada um dos substratos nas mesmas condições (Figura 5). Este método apresenta um grande potencial para a otimização da produção de xilitol e sorbitol, uma vez que o resultado obtido foi um dos melhores resultados publicados até à data para a conversão direta de celulose e hemiceluloses usando um processo amigável do

ambiente.

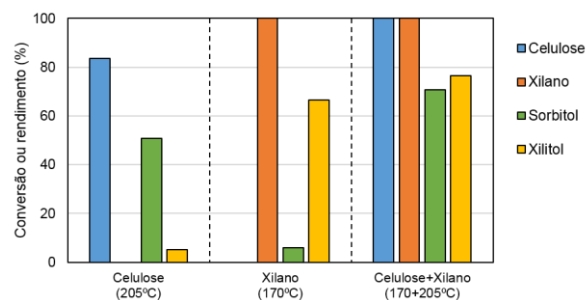


Figura 5. Resultados obtidos para a conversão separada e simultânea de celulose e xilano e rendimentos de sorbitol e xilitol após 5 h de reação.

Por último, foi também considerada a valorização de materiais celulósicos que são normalmente encarados como resíduos, nomeadamente algodão, tecido de algodão e lenços de papel [17]. Estes materiais foram direta e eficientemente convertidos em sorbitol com rendimentos próximos de 50 % ao fim de 2 h (Figura 6), após *mix-milling* com Ru/CNT, na presença de H₂ e usando apenas água como solvente, sem quaisquer ácidos.

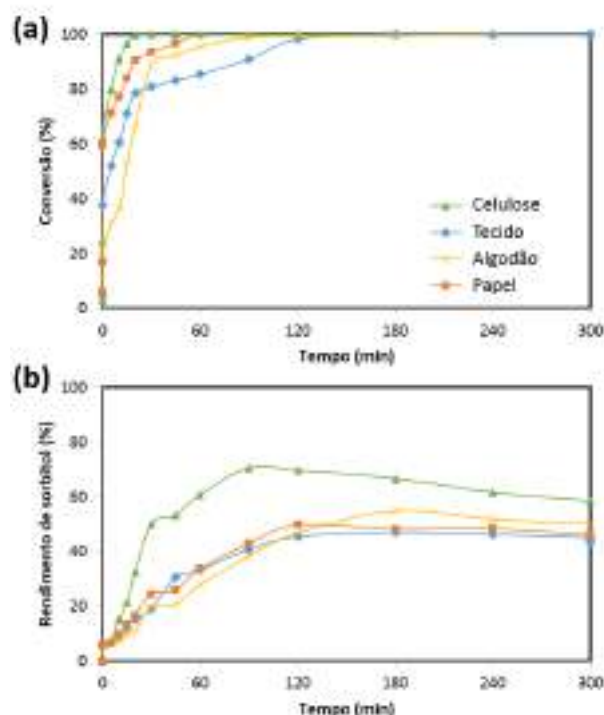


Figura 6. Evolução da conversão dos diferentes materiais celulósicos (a) e do rendimento de sorbitol (b) com o tempo de reação.

Para terminar, a desativação dos melhores catalisadores foi testada em cada caso. Não se observou nenhum decréscimo significativo quer na conversão dos substratos quer no rendimento dos

produtos de interesse, demonstrando-se assim que os catalisadores preparados são estáveis e reutilizáveis nas condições experimentais usadas.

4. Conclusões

A moagem da celulose revelou ser um método de pré-tratamento eficiente e sustentável capaz de diminuir consideravelmente o seu grau de cristalinidade e, por consequência, facilitar a sua conversão. Foram eficientemente sintetizados catalisadores para a conversão direta de celulose e de xilano por hidrogenação hidrolítica, tendo-se obtido rendimentos de sorbitol e de xilitol próximos de 80 %, sendo estes valores dos melhores resultados alguma vez obtidos para a conversão catalítica direta de celulose e hemiceluloses por um processo amigável do ambiente. O catalisador desenvolvido permitiu também produzir sorbitol com rendimentos próximos de 50 % após apenas 2 h a partir de materiais ricos em celulose, como algodão, tecido de algodão e lenços de papel.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “AIProcMat@N2020 - Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020”, com referência NORTE-01-0145-FEDER-000006, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) e do Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo FEDER, através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT). L.S. Ribeiro agradece à FCT pela Bolsa de Doutoramento SFRH/BD/86580/2012 e aos orientadores da tese Dr. Manuel Fernando R. Pereira e Dr. José J. Melo Órfão.

6. Referências

[1] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1493.
[2] A.M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 2564.
[3] C.H. Zhou, X. Xia, C.X. Lin, D.S. Tong, J. Beltramini, *Chemical Society Reviews*, 40 (2011) 5588.

[4] L.V. Rao, J.K. Goli, J. Gentela, S. Koti, *Bioresource Technology*, 213 (2016) 299.
[5] D.Y. Murzin, B. Kusema, E.V. Murzina, A. Aho, A. Tokarev, A.S. Boymirzaev, J. Wärna, P.Y. Dapsens, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, T. Salmi, *Journal of Catalysis*, 330 (2015) 93.
[6] P. Kumar, D.M. Barrett, M.J. Delwiche, P. Stroeve, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 3713.
[7] G. Brodeur, E. Yau, K. Badal, J. Collier, K.B. Ramachandran, S. Ramakrishnan, *Enzyme Research*, 2011 (2011) 1.
[8] A. Cabiac, E. Guillon, F. Chambon, C. Pinel, F. Rataboul, N. Essayem, *Applied Catalysis A - General*, 402 (2011) 1.
[9] L.S. Ribeiro, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Green Process & Synthesis*, 4 (2015) 71.
[10] L.S. Ribeiro, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Green Chemistry*, 17 (2015) 2973.
[11] L.S. Ribeiro, J.J. Delgado, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Catalysis Today*, 279 (2017) 244.
[12] L.S. Ribeiro, J.J. Delgado, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *ChemCatChem*, 9 (2017) 888.
[13] L.S. Ribeiro, J.J. Delgado, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Applied Catalysis B-Environmental*, 217 (2017) 265.
[14] L.S. Ribeiro, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Green Process & Synthesis*, 6 (2017) 265.
[15] L.S. Ribeiro, J.J. Delgado, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *RSC Advances*, 6 (2016) 95320.
[16] L.S. Ribeiro, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Bioresource Technology*, 244 (2017) 1173.
[17] L.S. Ribeiro, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Bioresource Technology*, 232 (2017) 152.

DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DO GLICEROL A ÁCIDO ACRÍLICO EM UMA ÚNICA ETAPA EMPREGANDO-SE CATALISADORES BIFUNCIONAIS

Luiz G. Possato^{a,*}, Wellington H. Cassinelli^{a,b}, Mauro D. Acevedo^c, Cristina L. Padró^d, Valerie Briois^e, Sandra H. Pulcinelli^a, Celso V. Santilli^a, Leandro Martins^a

^a Instituto de Química, UNESP - Univ. Estadual Paulista, Rua Prof. Francisco Degni 55, 14800-060 Araraquara, SP, Brasil

^b IFSP - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Avenida Professor Celso Ferreira da Silva 1333, 18707-150 Avaré, SP, Brasil

^c Universidad Nacional del Chaco Austral, Comandante Fernández 755, CP 3700, Pcia. Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina.

^d Catalysis Science and Engineering Research Group (GICIC)-INCAPE-(UNL-CONICET) Predio CCT Conicet, Paraje El Pozo, (3000) Santa Fe, Argentina

^e Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, BP48, Saint Aubin, 91192 Gif-sur Yvette, França

*E-mail: luizgustavo@iq.unesp.br

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo *in situ* por difração e absorção de raios X em síncrotron da formação da fase de óxido misto MoV_2O_8 , através da impregnação de precursores NH_4VO_3 e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ na razão $\text{V}/(\text{Mo}+\text{V}) = 0,6$ na zeólita ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$). A fase MoV_2O_8 mostra-se com potencial para a reação de desidratação oxidativa do glicerol em fase gasosa cujo produto principal é o ácido acrílico. Entretanto, sua baixa área superficial é um dos fatores que podem levar à desativação catalítica e que a sua dispersão em um suporte resultou em um catalisador com maior estabilidade. A amostra Mo-V-ZSM-5 apresentou maior seletividade ao ácido acrílico em comparação às amostras V-ZSM-5 e Mo-ZSM-5 e desativação de 6% após 8 h de atividade catalítica, enquanto que o óxido misto Mo-V-O (bulk) diminuiu sua atividade em quase 20% no mesmo período de reação e a zeólita ZSM-5, 31%.

Palavras chave: desidratação oxidativa do glicerol, óxido misto, molibdênio e vanádio, ácido acrílico, desativação.

Abstract

This paper presents an *in situ* of mixed oxide phase MoV_2O_8 formation study performed X-ray diffraction and absorption in synchrotron by impregnation of NH_4VO_3 and $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ precursors in the ratio $\text{V}/(\text{Mo}+\text{V}) = 0,6$ in the zeolite ZSM5 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$). The MoV_2O_8 phase is highlighted for gas phase glycerol oxidehydration which acrylic acid as main product acrylic acid. However, its low surface area is one of the factors that lead to the catalytic deactivation and that its dispersion in a support results in a catalyst with higher stability. The Mo-V-ZSM-5 sample showed the highest acrylic acid selectivity in comparison to VZSM-5 and Mo-ZSM-5, 6% deactivation after 8 h of catalytic activity, while Mo-V-O mixed oxide (bulk) decreased its activity by almost 20% in the same reaction period and ZSM-5 zeolite, 31%.

Keywords: glycerol oxidehydration, mixed oxide, molybdenum and vanadium, acrylic acid, deactivation.

1. Introdução

A possibilidade de redução ou término das reservas energéticas não renováveis, além do impacto ambiental causada por elas, tem motivado buscas por outras rotas de obtenção de compostos associados à indústria petroquímica. Como exemplo, o aumento da oferta mundial do glicerol através da sua coprodução pela síntese do biodiesel está levando o desenvolvimento de processos para a obtenção de compostos como a acroleína e o ácido acrílico [1]. A reação de desidratação oxidativa do glicerol para a formação do ácido acrílico ocorre em duas etapas em que o primeiro passo envolve a dupla desidratação do glicerol em sítios ácidos, com o 3-hidroxiopropanal como o primeiro intermediário e a acroleína como produto e, na segunda etapa, a oxidação da acroleína ao ácido acrílico. Para a reação acontecer em uma única etapa, há a necessidade do uso de catalisadores bifuncionais com propriedades ácidas e oxidantes [2]. Catalisadores suportados com vanádio em matriz ácida como zeólita são aplicados [3], além de catalisadores de óxidos mistos que possuam tanto a característica ácida quanto a oxidante [4]. O uso de óxidos mistos de vanádio e molibdênio tem tomado destaque nesta reação devido a versatilidade de formação de fases cristalinas dinâmicas com as condições da reação. Neste contexto, as características desejadas para o catalisador são: 1) que apresentem sítios ácidos de Brønsted, pois são os sítios responsáveis pela desidratação do glicerol e formação da acroleína; 2) que o ciclo redox da fase ativa para a oxidação (MoV_2O_8) seja efetivo; 3) e que as propriedades ácidas e oxidantes ocorram simultaneamente para que o catalisador seja ao mesmo tempo estável e seletivo ao ácido acrílico. Entretanto, a desativação das fases responsáveis pelas características ácidas e oxidantes de modo isolado está presente tanto na desidratação do glicerol quanto na oxidação da acroleína devido: 1) a zeólita ZSM-5, responsável pela desidratação do glicerol, desativa principalmente pela formação de coque; 2) devido à sua baixa área superficial, a reoxidação do óxido misto MoV_2O_8 durante a atividade catalítica é lenta, levando à formação de compostos reduzidos como $\text{Mo}_4\text{V}_6\text{O}_{25}$ que apresentam menor seletividade ao ácido acrílico [5]. Portanto, este trabalho aborta o estudo *in situ* de difração e absorção de raios X da formação da fase MoV_2O_8 dispersa sobre a zeólita ZSM-5 os efeitos das atividades conjuntas das fases ácida e oxidante na desidratação oxidativa do glicerol.

2. Experimental

2.1 Preparação dos catalisadores

A zeólita ZSM-5 estudada foi fornecida pela empresa Zeolyst CBV 8014 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$, amoniacal), os sais precursores (NH_4VO_3 , Sigma-Aldrich, 99%) e paramolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, Synth, 99%), assim como os óxidos dos padrões (V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 , MoO_3 e MoO_2 - Sigma-Aldrich). O catalisador Mo-V-ZSM-5 foi obtido pela impregnação por via úmida em soluções aquosas de NH_4VO_3 e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (0,05 mol/L), na proporção nominal $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{V})$ igual a 0,6 [5]. As misturas foram agitadas em temperatura ambiente, seguido pela remoção da água através de um rotaevaporador e a calcinação do material resultante ocorreu a 500°C por 2 h, sob fluxo de ar, resultando em um catalisador de óxido misto suportados ZSM-5. O volume para as soluções salinas foi calculado com a intenção de manter a relação entre mols ($\text{Mo}+\text{V}/\text{Al}$) igual a 5,50. Amostras somente com vanádio e com molibdênio, V-ZSM-5 e Mo-ZSM-5, respectivamente, também foram utilizadas na razão (Metal/Al) igual a 5,50 para comparação, além do óxido misto Mo-V-O não suportado.

2.2 Caracterização dos catalisadores

As fases cristalinas das amostras calcinadas foram analisadas por difração de raios X, por um difratômetro Siemens D5000, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ selecionada por um monocromador curvo de grafite. Os dados foram coletados na região 7 a 60° em 2θ , com passo de $0,01^\circ$ com tempo de contagem de 4 s. A difração de raios X *in situ* foi realizada durante o aquecimento dos precursores do catalisador Mo-V-ZSM-5 sob fluxo de He/O_2 (80:20) na linha de luz XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na cidade de Campinas/SP, Brasil [6]. O tratamento térmico foi realizado a partir da temperatura ambiente até 500°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. As medidas de difração de raios X *in situ* foram feitas no modo de reflexão com um intervalo de 2θ de 20° a 30° (passo de $0,05^\circ$), usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ com uma resolução de 4,3 eV, calibrado com um monocromador Si (111). Os espectros de RMN ^{27}Al foram adquiridos em um espectrômetro Varian INOVA 500 equipado com uma sonda de 7 mm e velocidade de rotação de 4,5 kHz. Os deslocamentos químicos de ^{27}Al foram referentes a uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1,0 mol/L. As condições experimentais foram frequência de operação de 78,2 MHz, tempo de aquisição de 15,4 ms, largura de pulso de 2,4 μs , reciclo delay de 0,1 s. Para cada espectro foram adquiridas 256 varreduras. Os resultados de espectroscopia de absorção de raios X na borda K de absorção do vanádio e do molibdênio foram medidos simultaneamente durante a calcinação dos precursores dos

catalisadores operando no modo de QuickEXAFS. As análises foram realizadas na linha de luz ROCK no Sincrotron Soleil, Paris (França). Os experimentos consistiram na decomposição *in situ* dos precursores de vanádio e molibdênio suportados durante a programação de aquecimento a 10 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 500 °C e sob o fluxo gasoso de He/O₂ na proporção 20/80 de cada gás, respectivamente. As análises dos espectros de absorção foram feitas com a interface gráfica do software Athena. A especiação dos compostos de vanádio e molibdênio foi realizada através da combinação linear dos espectros de absorção de raios X (de -20 até 120 eV em relação à borda de absorção) através das referências comerciais de NH₄VO₃, V₂O₄, V₂O₅, (NH₄)₆Mo₇O₂₄, MoO₂ e MoO₃ e as respectivas folhas metálicas de vanádio e molibdênio.

2.3 Avaliação catalítica

A desidratação oxidativa do glicerol foi realizada em fase gás a 350 °C, sob pressão atmosférica, em um reator de leito fixo de vidro e fluxo contínuo. Antes da reação, 100 mg do catalisador foi aquecida até a temperatura da reação sob fluxo de nitrogênio/oxigênio (24 e 6 mL/min, respectivamente) e mantida a essa temperatura durante 15 min antes de iniciar a reação. O glicerol (Sigma-Aldrich - 99%) foi usado em uma solução cuja composição de glicerol foi de 10% (m/m) de glicerol em água, e o fluxo da solução foi controlado a 0,05 mL/min utilizando uma bomba seringa de fluxo contínuo. Os produtos condensáveis a 1 °C que saíram do reator foram recolhidos em separador líquido-gás mantido a 1 °C e analisados usando um cromatógrafo de fase gasosa (Shimadzu GC-2014) equipado com uma coluna capilar (Rtx-1, 30 m, 0,32 mm, 1 μm) e um detector de FID. As análises foram realizadas em triplicata. Os tempos de retenção foram comparados com os dos compostos autênticos. A quantificação de todos os produtos foi realizada de acordo com as equações estabelecidas no artigo [3].

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos catalisadores

Os difratogramas de raios X da amostra ZSM-5 e catalisadores bifuncionais estão apresentados na Figura 1(a). Notoriamente, as principais reflexões da zeólita são mantidas após a impregnação com os óxidos. Em destaque estão os picos de maior intensidade referentes aos planos cristalográficos (001), (200) e (051). A amostra impregnada Mo-ZSM-5 apresentou uma reflexão adicional às da zeólita ZSM-5 relacionada ao plano (040) do óxido de molibdênio MoO₃.

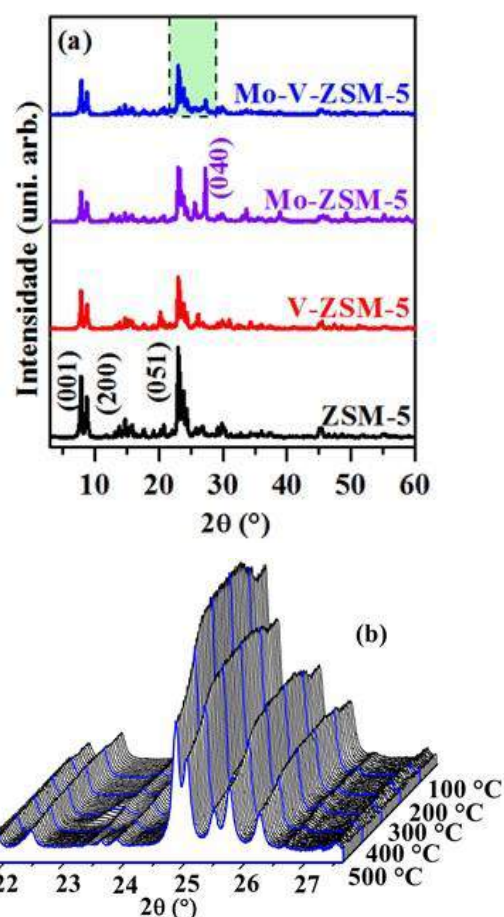


Figura 1. Padrões de difração de raios X da zeólita ZSM-5 e catalisadores bifuncionais e difração de raios X *in situ* de alta resolução durante a calcinação da amostra Mo-V-ZSM-5.

As demais amostras impregnadas não apresentaram reflexões significativas dos óxidos impregnados utilizando um difratômetro convencional. Uma tentativa para verificar a formação dos óxidos foi feita aplicando a difração de raios X em alta resolução durante o tratamento térmico para a preparação da amostra Mo-V-ZSM-5 (Figura 1(b)). As principais reflexões da fase do óxido misto MoV₂O₈ relacionadas aos planos cristalográficos (001), (021) e (600) estão presentes na região de 2θ de 21 a 28° (em destaque na Figura 1(a)), entretanto nenhum plano relacionado à formação do óxido aparece durante o tratamento térmico. Isso sugere que, se há a formação do óxido misto, sua dispersão pela zeólita ZSM-5 é elevada. Outro aspecto observado na difração de raios X em alta resolução foi a diminuição da cristalinidade da estrutura zeolítica através do decréscimo da intensidade das reflexões dos planos da estrutura cristalina.

Com o objetivo de avaliar se a cristalinidade da zeólita fosse diminuída durante a calcinação, as amostras pós tratamento térmico foram avaliadas por RMN de ²⁷Al (Figura 2). Os átomos de

alumínio referentes à estrutura cristalina possuem geometria tetraédrica, a qual apresenta o sinal de maior intensidade a 54 ppm no espectro de RMN de ^{27}Al . Na região de 10 a -10 ppm, refere-se aos átomos de alumínio extra rede (octaédricos). No caso da amostra ZSM-5, esse pico é de baixa intensidade, demonstrando que a grande maioria dos átomos de alumínio estão presentes nas amostras compõem a estrutura cristalina. Entretanto, para as amostras com metais impregnados, houve o aumento no sinal referente ao alumínio extra rede, sugerindo que a estrutura cristalina do suporte foi afetada com a decomposição térmica dos sais impregnados.

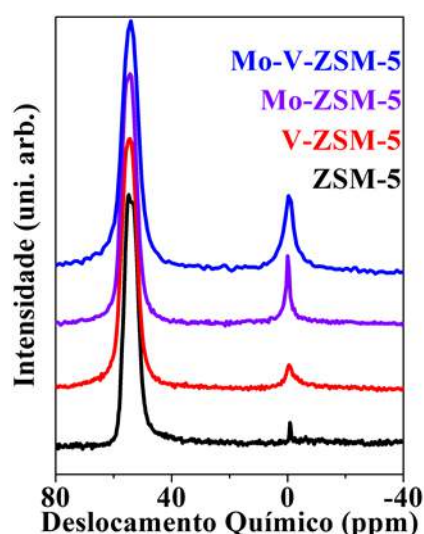


Figura 2. Espectros de RMN de ^{27}Al da zeólita ZSM-5 e catalisadores bifuncionais.

Os espectros de absorção de raios X nas bordas K de absorção do vanádio e do molibdênio (não apresentados) medidos durante o tratamento térmico das amostras juntamente às respectivas combinações lineares (Figura 3) contribuíram para a essa hipótese de formação do óxido misto MoV_2O_8 no catalisador Mo-V-ZSM-5. A combinação linear para dos espectros durante a calcinação do sal precursor NH_4VO_3 (bulk - Fig. 3(a)) sugere que a de composição do sal inicia-se próximo a 100 °C, com término a 200 °C. A zeólita ZSM-5 impregnada com o sal de vanádio (V-ZSM-5, Fig. 3(b)) apresentou uma faixa de decomposição maior em relação ao sal bulk, com menor formação de espécies reduzidas V^{4+} e a total formação (100%) de V^{5+} após a calcinação. Todas essas diferenças podem ser relacionadas à dispersão do óxido pela matriz zeolítica pelo fato de que o aumento da faixa da temperatura ser associada ao sal no interior dos poros do catalisador e a dispersão dos átomos de vanádio pode não contribuir para a exposição contínua à NH_3 , desfavorecendo sua redução. A combinação linear para dos espectros durante a calcinação do

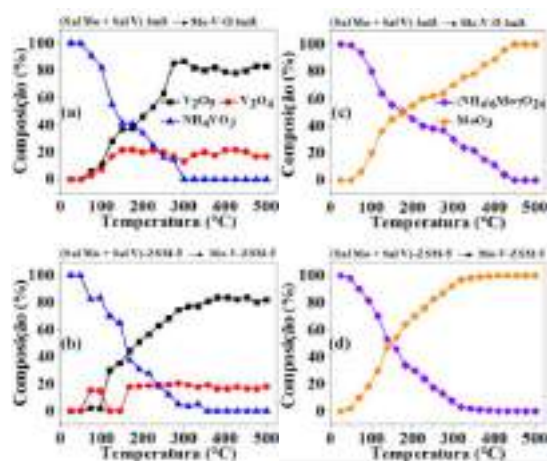


Figura 4. Combinação linear dos espectros de absorção de raios X na borda K do vanádio durante a calcinação das amostras (a) óxido misto Mo-V-O *bulk* e (b) Mo-V-ZSM-5 e combinação linear dos espectros de absorção de raios X na borda K do molibdênio durante a calcinação das amostras (c) óxido misto Mo-V-O *bulk* e (d) Mo-V-ZSM-5.

sal precursor $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (bulk - Fig. 3(c)) mostra que a decomposição do sal inicia-se após a 200 °C, com término próximo a 350 °C com a formação de MoO_3 . A presença de molibdênio reduzido (na forma de MoO_2) foi verificada, mas não detectada. A ZSM-5 impregnada com o sal de molibdênio (Mo-ZSM-5, Fig. 3(d)) apresentou uma faixa de decomposição similar em relação ao sal bulk, com um aumento sutil da temperatura ao término da decomposição. Assim como explicado para a amostra V-ZSM-5, a dispersão do sal pela matriz zeolítica pôde favorecer o aumento da faixa da temperatura pela entrada do sal no interior dos poros do catalisador, impedindo que a decomposição ocorra com a mesma taxa do sal bulk. Outra amostra avaliada na borda K de absorção do vanádio foi o precursor do óxido misto Mo-V-O (bulk - Fig. 4(a)) e constatou-se que o perfil de decomposição foi o similar à do sal precursor. Entretanto, ao final da calcinação, a concentração de V^{4+} sendo representado para o sal foi de 16%. A formação de espécies reduzidas pode ocorrer pela decomposição de NH_3 , reduzindo o óxido e formando N_2 e H_2O [5]. Além disso, a presença de molibdênio também afeta a estrutura eletrônica do vanádio, auxiliando em sua redução de V^{5+} para V^{4+} . A amostra Mo-V-ZSM-5 (Fig. 4(b)) apresentou o perfil de decomposição na mesma faixa do óxido *bulk*. Além disso, ao final da decomposição, 17% de V^{4+} foi verificado na amostra Mo-V-ZSM-5. Essa quantidade formada de V^{4+} sugere a formação do óxido misto na amostra Mo-V-ZSM-5, assim como ocorre na amostra Mo-V-O. Analisando o a

combinação linear dos espectros para a borda K de absorção do molibdênio na amostra Mo-V-O (Fig. 4(c)) a decomposição do sal de molibdênio iniciou-se próximo 100 °C, ou seja, diminuindo em 100 °C a temperatura de decomposição do sal de molibdênio. Isso aconteceu pelo fato de que há a formação de uma mistura eutética entre os dois sais responsável pela redução da temperatura de fusão dos respectivos sais [5]. O mesmo perfil de decomposição foi verificado para a amostra Mo-V-ZSM-5 (Fig. 4(d)). Portanto, a diminuição da temperatura de decomposição do sal de molibdênio é outro indicativo de que a fase de óxido misto foi formada.

Os espectros de XANES na borda K de absorção do molibdênio estão presentes na Figura 5(a). O espectro do óxido MoO₃ *bulk* exibe o pico da pré-borda, o qual é formado através da transição eletrônica entre os orbitais 1s-4d¹. Além disso, a presença do pico de pré-borda indica a presença do octaedro distorcido MoO₆, o qual é a unidade base para a formação da estrutura cristalina e é constituído da interação dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio com os orbitais 5p e 4d do molibdênio.

A transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da borda K de absorção do molibdênio (Fig. 5(b)) também estão de acordo com os resultados mostrados anteriormente. Primeiro, a estrutura cristalina do MoO₃ é formada por unidades octaédricas distorcidas MoO₆, as quais apresentam a distância de ligação Mo-O na faixa de 1,67 a 2,33 Å, representando a primeira esfera de coordenação do composto. Após isso, duas contribuições Mo-Mo formam a segunda esfera de coordenação, localizadas a 3,438 e 3,696 Å do átomo absorvedor 1. Dessa forma, transformada de Fourier para o MoO₃ *bulk* (linha preta na Figura 5) apresenta claramente contribuições mencionadas acima. Por outro lado, a amostra Mo-ZSM-5 apresenta as contribuições da segunda esfera de coordenação com menor intensidade em comparação à amostra MoO₃,

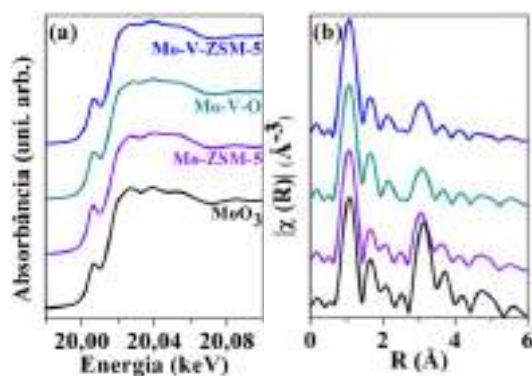


Figura 5. Espectros de absorção de raios X na região de XANES na borda K de absorção do molibdênio após a calcinação dos precursores (a) e transformada de Fourier do espectro de EXAFS (b).

Tabela 1. Volume de microporos, quantidade total de sítios ácidos e relação Brønsted/Lewis obtido por quimissorção de piridina.

| Amostra | Volume mic. (cm ³ /g) | Sítios ácidos μmol NH ₃ /g | Brønsted / Lewis |
|-------------|----------------------------------|---------------------------------------|------------------|
| ZSM-5 | 0,33 | 349 | 3,3 |
| V- ZSM-5 | 0,16 | 489 | 1,8 |
| Mo- ZSM-5 | 0,07 | 325 | 2,0 |
| Mo-V- ZSM-5 | 0,11 | 417 | 0,9 |

sugerindo que a impregnação permitiu a dispersão do óxido de molibdênio pela matriz zeolítica. As amostras Mo-V-O e Mo-V-ZSM-5 também apresentam menores contribuições nessa mesma região, sugerindo que, apesar de disperso, os átomos de molibdênio mantêm interações com a segunda esfera de coordenação.

3.2 Avaliação catalítica

Após 1 h de atividade catalítica, a zeólita ZSM-5 apresentou como produto principal a acroleína (25%), como esperado por conter apenas sítios ácidos (Figura 6(a)). A amostra Mo-ZSM-5 diminuiu a seletividade à acroleína com uma pequena formação de ácido acrílico (10%). Uma seletividade maior em relação ao ácido acrílico (18%) foi verificada na amostra V-ZSM-5 uma vez que tem-se um catalisador bifuncional com o V₂O₅ impregnado sendo o responsável pela etapa da oxidação e a matriz ácida ativa para a etapa da desidratação. Entretanto, esses três catalisadores possuem em comum baixa seletividade aos produtos líquidos (soma da seletividade dos produtos condensados a 1 °C) em aproximadamente 30% sendo que os outros produtos são compostos indesejáveis como CO_x e coque.

Por outro lado, a amostra Mo-V-ZSM-5 apresentou maiores seletividades ao ácido acrílico (19%) como também à acroleína (28%). A formação da fase cristalina MoV₂O₈ auxilia a formação do ácido acrílico e o aumento da seletividade à acroleína em comparação às amostras anteriores deve-se à diminuição da quantidade de sítios ácidos de Brønsted (Tabela 1) que, apesar de serem os responsáveis pela formação da acroleína, também são responsáveis por sua quebra e consequente formação de CO_x e coque. Esses dois fatores combinados elevaram seletividade aos produtos líquidos para quase 60% no catalisador Mo-V-ZSM-5, ou seja, o dobro em comparação aos catalisadores anteriores.

Como comparação, o catalisador contendo o óxido misto Mo-V-O (*bulk*) também foi avaliado. Após 1 h de atividade catalítica, a seletividade ao ácido acrílico foi de 32% com conversão de 100% extrapolando para o tempo zero de reação.

Entretanto, a desativação catalítica desse catalisador é de 19,0% após 8h de reação (Figura 6(c)) em comparação a 6,3% no catalisador Mo-V-ZSM-5. De maneira geral, a baixa área superficial de óxidos aplicados em reações redox prejudica a dinâmica de reoxidação levando à desativação catalítica. No caso da fase MoV_2O_8 , a fase mais reduzida $\text{Mo}_4\text{V}_6\text{O}_{25}$ é formada e a conversão de glicerol é diminuída, assim como a seletividade ao ácido acrílico. Além disso, o catalisador ácido ZSM-5 desativou em 31,0% no mesmo período de reação.

Foi estimado a formação de ácido acrílico por mol de metal nos catalisadores *bulk* e impregnado. Após 1 h de atividade catalítica, a taxa de formação (mol Ac. Acr./(Mo+V)) de ácido acrílico par ao ca-

talisador Mo-V-O foi de $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, enquanto que para o catalisador Mo-V-ZSM-5 foi calculado em $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Após 8 h de atividade, a taxa foi de $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ do sólido *bulk* e $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ do catalisador impregnado. Ou seja, a produtividade do ácido acrílico em relação à quantidade de molibdênio e vanádio foi maior na amostra Mo-V-O independentemente do tempo de reação avaliado.

4. Conclusões

Foi possível a verificação da fase ativa para reação de desidratação oxidativa MoV_2O_8 através da espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES e EXAFS na amostra Mo-V-ZSM-5. Os testes catalíticos indicaram menor desativação do catalisador Mo-V-ZSM-5 (6,3%) em comparação a óxido misto *bulk* Mo-V-O (19,0) e à zeólita ZSM-5 (31,0%), além da maior produtividade de ácido acrílico em comparação ao óxido misto *bulk* Mo-V-O.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento FAPESP, CNPq e CAPES e às propostas realizadas nas linhas de luz XPD e ROCK do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (BR) e Synchrotron Soleil (FR), respectivamente.

6. Referências

- [1] B. Katryniok; S. Paul; F. Dumeignil, *ACS Catal.* **2013**, 3 1819-1834.
- [2] M. Dolores Soriano; P. Concepcion; J.M. Lopez Nieto; F. Cavani; S. Guidetti; C. Trevisanut, *Green Chem.* **2011**, 13, 2954-2962.
- [3] L.G. Possato; W.H. Cassinelli; T. Garetto; S.H. Pulcinelli; C.V. Santilli; L. Martins, *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, 492, 151-160.
- [4] A. Chieregato; J.M.L. Nieto; F. Cavani, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 301-302, 2-23.
- [5] L.G. Possato; C.I. Meyer; W.H. Cassinelli; T. Garetto; S.H. Pulcinelli; C.V. Santilli; L. Martins, *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, 532, 1-11.
- [6] H. Canova; A. Fontoura; R.T. Neuenschwander; B. Diaz; C.B. Rodella, *J. Phys. Conf. Ser.*, **2014**, 493, 1-4.

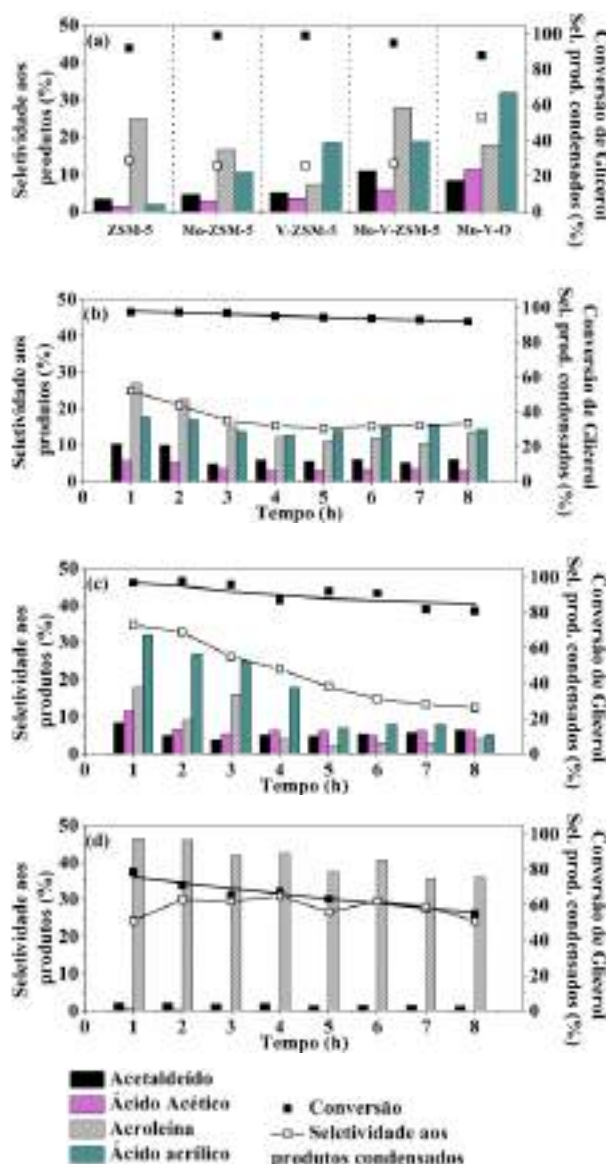


Figura 6. Conversão do glicerol e seletividade aos produtos após 1 h de desidratação oxidativa para (a) a zeólita ZSM-5, catalisadores com metais impregnados e óxido misto Mo-V-O (b) teste de estabilidade para o catalisador Mo-V-ZSM-5, (c) teste de estabilidade para o óxido misto Mo-V-O e (d) para a zeólita ZSM-5.

CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS DE Ni-Co SOPORTADOS SOBRE γ -Al₂O₃ PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO

Gino Picasso^a, Rosario Sun Kou^b, Mario Hurtado Cotillo^{a*}

^a *Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú.*

^b *Departamento de Ciencias-Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801-Lima 32*

*E-mail: mhurtadocotillo@gmail.com

Resumen

Los catalizadores basados en óxidos de Ni-Co soportados sobre γ -Al₂O₃ (NiCo-y/ γ -Al₂O₃, y=0.00; 0.05; 0.10; 0.20) fueron sintetizados por precipitación y deposición sobre el soporte para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno. Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), sorción de N₂ (método BET), reducción a temperatura programada (TPR-H₂), espectroscopia Láser Raman (LRS) y análisis termogravimétrico (TGA-O₂). Los catalizadores mixtos soportados resultaron ser mesoporosos con áreas superficiales relativamente altas lo que permitió una mejor dispersión de la fase activa. Los perfiles de TPR-H₂ evidenciaron efectos de interacción entre el óxido metálico y el soporte. Con los catalizadores preparados se obtuvieron conversiones de etano de 26.7 a 38.7 % y la selectividad de 70.2 a 77.6 % a 450 °C, considerando la relación W/F constante de 0.48 g.s/mL. Cuando se varió la relación W/F de 0.3-1.9 g.s/mL se obtuvieron selectividades a etileno alrededor de 70 a 84 % con un rendimiento a etileno de 19.5 a 28.6 %, siendo el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ el que presentó el mejor rendimiento selectivo a etileno, probablemente debido a una mayor interacción fase activa-soporte y una señal más intensa del desplazamiento Raman.

Palabras clave: ODH de etano, etileno, Ni-Co sobre γ -Al₂O₃.

Abstract

The catalysts based on Ni-Co oxides supported on γ -Al₂O₃ have been synthesized by precipitation and deposition over the support for oxidative dehydrogenation of ethane (ODH). Furthermore, the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), sorption of N₂ (BET method), temperature-programmed-reduction (TPR-H₂), laser Raman spectroscopy (LRS) and thermogravimetric analysis (TGA-O₂). The mixed catalysts presented mesoporosity with surface areas relatively high that allowed a better dispersion of active phase and the TPR-H₂ profiles revealed effects of metal oxide-support interactions. The ethane conversion of catalysts resulted around of 26.7 to 38.7 % and the ethylene selectivity of 70.2 to 77.6 % at 450 °C and constant W/F equal to 0.48 g.s/mL. Moreover, when the W/F was modified from 0.3 to 1.9 g.s/mL, the ethylene selectivity increased around 70-84 % and the ethylene yield was around 19.5 to 28.6 % with a better ethylene selective yield of sample NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃, probably due to a higher active phase-support interaction observed by more intense Raman shift.

Keywords: ethane ODH, ethylene, Ni-Co supported on γ -Al₂O₃.

1. Introducción

El gas de Camisea (proveniente de Cuzco-Perú) es una de las reservas de gas natural más importantes de Latinoamérica, desde su comercialización en el año 2004. El volumen de dicha reserva es de aproximadamente 4,2 trillones de pies cúbicos [1] con un 10% de etano. Por otro lado, una de las alternativas catalíticas más eficientes para la producción de etileno, a partir del gas natural de Camisea, es la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano usando catalizadores; en cambio la obtención de etileno mediante el craqueo de nafta presenta una serie de desventajas por limitaciones termodinámicas y formación de coque [2-3].

El etileno forma productos de alto valor económico y tiene un mayor precio respecto al etano. Es ampliamente utilizado como materia prima para numerosos procesos químicos, como por ejemplo, la industria petroquímica [2]. Son muchos los productos que se obtienen a partir del etileno entre los que podemos mencionar, polímeros sintéticos, estireno, óxido de etileno, monómeros de acetato de cloruro de vinil y acetato de vinil, dicloroetano, etilbenceno, acetaldehído, etano y muchos otros productos básicos e intermedios [4].

Los trabajos relacionados con la deshidrogenación oxidativa de etano usando diferentes precursores basados en óxidos mixtos de Ni-Me (Me=Li, Mg, Al, Ga, Ti, Nb y Ta) han demostrado que se obtiene conversiones en el rango de 2% (catalizadores de Ni-Ti-O) hasta 66% (catalizadores de Ni-Nb-O) a 400°C donde el Ni-Nb-O presenta una selectividad de 90% a etileno [5]. Por otro lado, los catalizadores basados en hierro soportados sobre alúmina, preparados por deposición en fase vapor, han presentado una buena eficiencia para la deshidrogenación oxidativa del etano [6]. Los sistemas a base de óxidos mixtos de Ni-Me, respecto a las muestras simples, mostraron mejores actividades debido a la presencia de una mayor área superficial y la selectividad a etileno se atribuyó a la formación de especies de espinela y sitios ácidos superficiales [5-6].

En este trabajo se muestran los resultados de ODH del etano utilizando los catalizadores de Ni-Co soportados en γ -Al₂O₃ usando un reactor de lecho fijo. La actividad y selectividad a etileno se evaluaron a diferentes condiciones y en el rango de temperatura de 250 hasta 450°C con una relación W/F = 0,48 g.s/mL constante. Además, se estudió la selectividad a etileno como función de la conversión para una relación variable de 0.30-1.92 g.s/mL a una temperatura constante de 400°C con el objeto de encontrar la máxima relación

conversión-selectividad para cada catalizador.

2. Experimental

2.1. Síntesis de los catalizadores

Los reactivos utilizados fueron nitrato de níquel (II) hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) MERCK, nitrato de cobalto (II) hexahidratado (Co(NO₃)₂·6H₂O) MERCK y γ -alúmina MERCK. Los catalizadores soportados NiCo-y/ γ -Al₂O₃ donde y =Co/(Ni+Co) (y =0.00, 0.05, 0.10, 0.20 y 1.00) fueron sintetizados por el método de precipitación utilizando como agente precipitante amoníaco (1M) y deposición. Primero, se mezclaron las sales disueltas en el soporte durante 1h, se calentó la solución a 85 °C y se adicionó NH_{3(ac)} 1M gota a gota, el sólido resultante se secó a 90°C durante 12h. Por último, las muestras se calcinaron a 500°C durante 4h, empleando una rampa de calentamiento de 5°C/min.

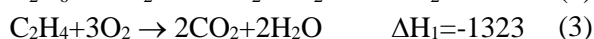
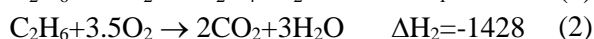
2.2. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de: difracción de rayos X (D2 phaser, Bruker diffractometer) para la identificación de las fases cristalinas en el rango de 5° a 90° con una velocidad de 0,04°/seg, sorción de N₂ (método BET) para la determinación de la superficie específica, usando un equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t y N₂ como gas de análisis (N_{2(g)}, 99%, LINDE). Los ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo Micromeritics ChemiSorb 2720 en un rango entre 25°C hasta 800°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min y con un flujo de 25 mL/min de una mezcla gaseosa 10% H₂/N₂. El análisis termogravimétrico (TGA) fue realizado utilizando un equipo Perkin Elmer modelo STA6000, para el cual se utilizó una masa de 15 mg de catalizador en el rango de temperaturas de 25 a 900°C, utilizando una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera oxidante. Todos los equipos mencionados se encuentran ubicados en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Los espectros Raman se realizaron en un equipo XPLORA modelo Horiba Yvon con una cámara CCD como un detector usando 50X objective, 1800 l/mm de grating, un hole de 500 μ m, un slit de 100 μ m s y un filtro D1. Se utilizó un Laser con una longitud de onda de 532 nm sobre un rango de 200-800 cm⁻¹. La potencia del láser fue de 10mW. Este equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada de la Universidad Nacional de Ingeniería.

2.3. Actividad de los catalizadores

Para la conversión de etileno a partir del etano mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa se utilizó un reactor de lecho fijo (diámetro interno de 13 mm y 40 cm de longitud), que tiene incorporado un termopar tipo K para el seguimiento térmico de la reacción. Se usó una masa de 400 mg de catalizador, mezclado con 800 mg de cuarzo en polvo para evitar los puntos calientes. Todos los catalizadores de NiCo-y/ γ -Al₂O₃ se tamizaron para obtener el mismo tamaño de las partículas del cuarzo (150 μ m). Las concentraciones de los gases de alimentación fueron: 90 % He UHP, 5% O₂ y 5% C₂H₆. El flujo total de alimentación de los gases fue 50 mL/min a una relación W/F = 0.48 g.s/mL (W: masa del catalizador y F: flujo total del sistema). El rango de temperaturas ensayado en el reactor fue de 250°C hasta 450°C. En la deshidrogenación oxidativa del etano se llevan a cabo las siguientes reacciones [7]:



Las unidades de las entalpías son kJ/mol.

Los productos obtenidos fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases VARIAN-450 dotado con una columna empacada Carboxen B con dos detectores FID (para la detección de etano y etileno) y TCD (para la detección de CO₂). Para evitar la formación de CO y coque se trabajó con un exceso de O₂ en la primera reacción y una relación etano/O₂ de 1/1. Se trabajó además con una trampa condensadora ubicada después del reactor para atrapar el vapor de agua formado en la reacción.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

Los difractogramas XRD de las muestras soportadas revelaron la formación de los óxidos de NiO, Co₃O₄ y el soporte. Además, la intensidad de los planos (400) y (440) del soporte presentan una disminución con la deposición de NiCo-y (Figura 1). Las propiedades texturales de los catalizadores de NiCo-y/ γ -Al₂O₃ se pueden observar en la Tabla 1. Los catalizadores presentan la formación de isothermas tipo IV que corresponde a superficies micro-mesoporosas con preponderancia mesoporosa (Tabla 1). La histéresis observada en los catalizadores es del tipo H3 que corresponde a poros laminares que se atribuyen a sólidos mesoporosos como la γ -Al₂O₃.

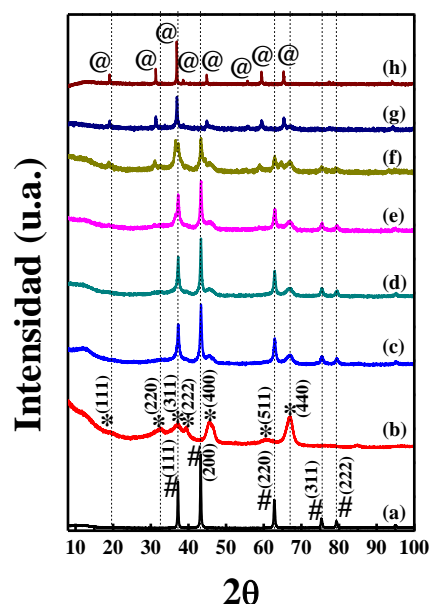


Figura 1. Patrones de difracción de los catalizadores NiCo-y/ γ -Al₂O₃ (a) NiCo-0.00, (b) γ -Al₂O₃, (c) NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃, (d) NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃, (e) NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃, (f) NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃, (g) NiCo-1.00/ γ -Al₂O₃ y (h) NiCo-1.00. (# NiO, * γ -Al₂O₃ y @ Co₃O₄)

En la Tabla 1 se presenta el área superficial de los catalizadores NiCo-y/ γ -Al₂O₃, la superficie mesoporosa y el tamaño de poro de cada catalizador estudiado. Por la menor área superficial observada, la fase activa ocupa probablemente la zona mesoporosa del soporte.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores NiCo-y/ γ -Al₂O₃.

| Catalizador | S _{BET} | S _{MESO} | d(nm) ^a |
|---|------------------|-------------------|--------------------|
| NiCo-0.00 | 6 | 6 | 9 |
| NiCo-0.00/ γ -Al ₂ O ₃ | 115 | 106 | 12 |
| NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ | 110 | 98 | 11 |
| NiCo-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ | 103 | 91 | 10 |
| NiCo-0.20/ γ -Al ₂ O ₃ | 108 | 96 | 10 |
| NiCo-1.00/ γ -Al ₂ O ₃ | 109 | 100 | 10 |
| γ -Al ₂ O ₃ | 197 | 174 | 11 |

^aTamaño de poro determinado por el método BJH.

Los catalizadores presentan un tamaño de poro (determinado por el método BJH) similar respecto al soporte, por lo que posiblemente sea debido a la formación de aglomeraciones bien dispersas que no han afectado el tamaño de los poros de la superficie del soporte [8].

Por otro lado, las propiedades reductoras de los catalizadores se pueden observar en la Figura 2.

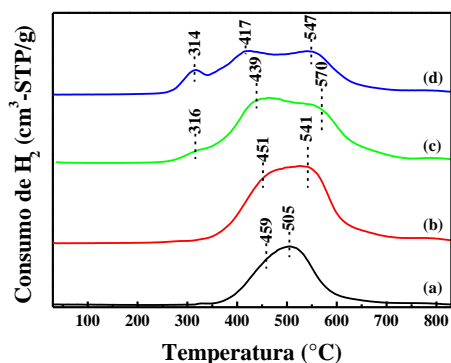
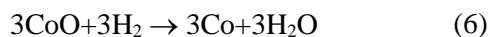
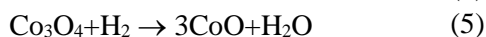
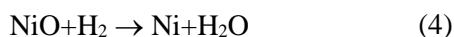


Figura 2. Perfiles de TPR-H₂ de los catalizadores NiCo-y/γ-Al₂O₃ (a) NiCo-0.00/γ-Al₂O₃, (b) NiCo-0.05/γ-Al₂O₃, (c) NiCo-0.10/γ-Al₂O₃, y (d) NiCo-0.20/γ-Al₂O₃.

Las reacciones de reducción involucradas para los óxidos de níquel y cobalto son:



De los resultados obtenidos se puede observar un corrimiento en los perfiles de TPR-H₂ de las muestras mixtas soportadas hacia mayores temperaturas en relación a la muestra simple de óxido de Ni soportada, revelando una interacción entre los óxidos de Ni-Co y el soporte.

El catalizador NiCo-0.05/γ-Al₂O₃ presenta dos picos a 451 y 541 °C, el primero atribuido a la reducción a la especie mixta y el segundo, a interacción de la especie mixta con el soporte. Los demás catalizadores soportados presentan picos más pequeños a bajas temperaturas que posiblemente sean debido a la reducción de especies de oxígeno [9].

En la Figura 3 se presentan los espectros Raman. La banda característica del NiO a 515 cm⁻¹ es atribuida al modo estiramiento del Ni-O, además se puede observar que en las muestras soportadas hay un ligero desplazamiento respecto al NiO y que la banda a 719 cm⁻¹, correspondiente al modo vibracional de los oxígenos, es prácticamente imperceptible en las muestras soportadas [10], debido posiblemente a una doble interacción intermetálica con el soporte que mitigó las vibraciones tensionales del Ni con el oxígeno.

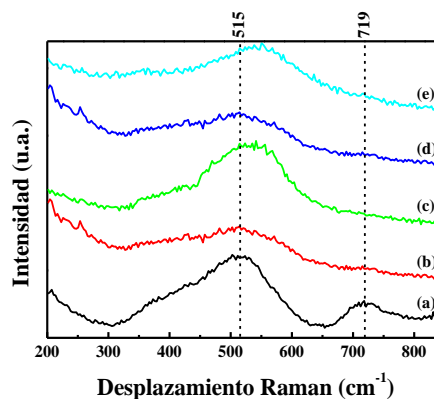


Figura 3. Espectros Láser Raman de los catalizadores (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/γ-Al₂O₃, (c) NiCo-0.05/γ-Al₂O₃, (d) NiCo-0.10/γ-Al₂O₃ y (e) NiCo-0.20/γ-Al₂O₃.

En la Figura 4 se presentan los termogramas TGA-O₂, que revelan que los catalizadores se han oxidado utilizando O₂ puro. Las pérdidas de masas ocasionadas por el cambio de fase a la forma oxidada se pueden apreciar en las siguientes reacciones:

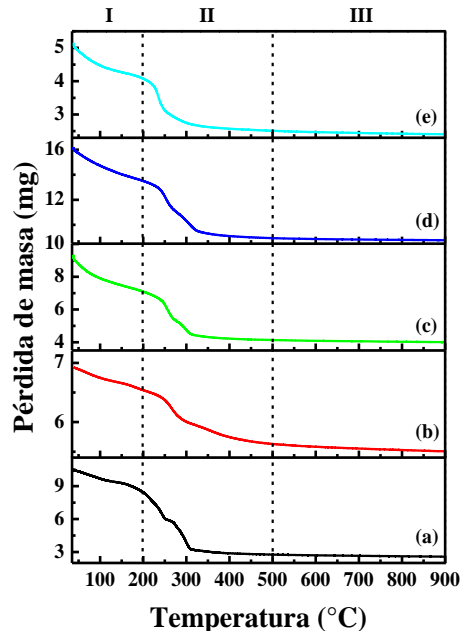
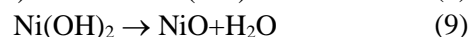
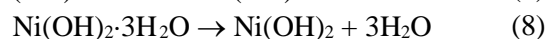


Figura 4. Termogramas de TGA-O₂ de los catalizadores (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/γ-Al₂O₃, (c) NiCo-0.05/γ-Al₂O₃, (d) NiCo-0.10/γ-Al₂O₃ y (e) NiCo-0.20/γ-Al₂O₃.

Los termogramas fueron divididos en tres zonas I, II y III donde la primera corresponde a la liberación de moléculas de agua, la segunda

corresponde a la formación del óxido y la última se puede atribuir a la estabilidad del óxido en medio oxidante. Además, todos los termogramas presentan estabilidad a partir de los 500 °C por lo que los catalizadores se calcinaron a 500 °C para obtener la fase oxidante más estable.

3.2. Actividad catalítica

En la Figura 5 se observa que los catalizadores de NiCo-y/ γ -Al₂O₃ presentan la siguiente relación decreciente en conversión: NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃, donde el catalizador másico NiCo-0.00 fue el más activo. El óxido de Ni es bien conocido por su alta actividad en la reacción ODH por la mayor concentración de centros activos a través de ciclos oxidación-reducción. El catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ presentó una mejor conversión respecto a los demás catalizadores soportados debido posiblemente a que la fase mixta de Ni-Co está más dispersa en el soporte, formado pequeñas aglomeraciones en la superficie favoreciendo la conversión del etano.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la actividad y selectividad a etileno de los catalizadores a 400°C y 450°C. Al aumentar la temperatura, la conversión se incrementó manteniendo aproximadamente la selectividad a etileno. Para el caso del NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ a 450°C, la actividad aumentó en mayor magnitud de 17 a 38.7% con una selectividad de 74%, mientras que el óxido simple soportado aumentó la selectividad a 78% con menor actividad. La diferencia es más notoria cuando se determinó el rendimiento a etileno (Tabla 3) a diferentes temperaturas, entre 400 °C y 450 °C. De todos los catalizadores analizados, incluyendo el catalizador másico Ni-Co-0.0 y Ni-Co-0.0/ γ -Al₂O₃, el catalizador Ni-Co-0.50/ γ -Al₂O₃ presentó el más alto rendimiento a etileno, 28.6% a 450 °C, que posiblemente se deba a la introducción del Co³⁺ en la red del óxido de níquel permitiendo que el Ni²⁺ ocupe posiciones tetragonales en la especie mixta formada NiCo₂O₄, donde la red del óxido de níquel se ha distorsionado con la presencia del Co, verificado por el corrimiento de los picos Raman de la muestra Ni-Co-0.50/ γ -Al₂O₃ respecto al del NiO puro.

La selectividad a etileno en función de la conversión se puede observar en la Figura 6. Las pendientes de las curvas de la selectividad a etileno son bastante pequeñas, indicado una buena selectividad a etileno en todos los catalizadores másicos soportados analizados.

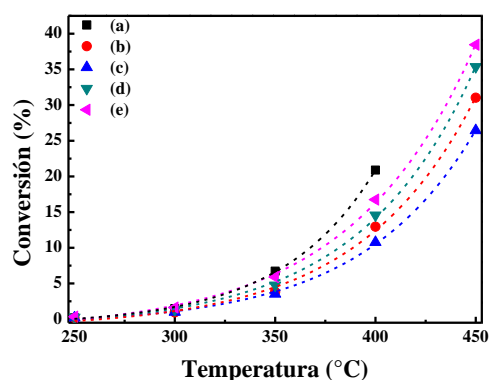


Figura 5. Conversión en función de la temperatura de los catalizadores de NiCo-y/ γ -Al₂O₃ (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃, (c) NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃ (d) NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃ y (e) NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃, (Condiciones: W/F=0.48 g.s/mL, W=400 mg, F=50 mL/min y rango de T=250-450 °C).

Tabla 2. Comportamiento de los catalizadores en función de la temperatura. Condiciones de reacción: T=variable, W/F=0.48 g.s/mL, C₂H₆/O₂=1/1.

| Catalizador | 400 °C | | 450 °C | |
|---|-----------------------|-----------------------|----------------|----------|
| | X ^a (%) | S ^b (%) | X (%) | S (%) |
| NiCo-0.00 | 21.2 | 17.3 | - ^c | - |
| NiCo-0.00/ γ -Al ₂ O ₃ | 13.2 | 80.1 | 31.3 | 77.6 |
| NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ | 17.0 | 74.6 | 38.7 | 73.9 |
| NiCo-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ | 14.8 | 70.4 | 35.6 | 70.2 |
| NiCo-0.20/ γ -Al ₂ O ₃ | 11.0 | 73.4 | 26.7 | 73.2 |

^a Conversión del etano, ^b Selectividad a etileno

Por otro lado, se calculó la energía de activación aparente de los catalizadores NiCo-y/ γ -Al₂O₃ (Tabla 4) considerando la siguiente aproximación:

$$\ln r = \ln A - E_a/R(1/T) \quad (10)$$

Donde r es la velocidad de reacción, A es una constante cinética y E_a es la energía de activación.

Tabla 3. Rendimiento a etileno de los catalizadores en función de la temperatura. Condiciones de reacción: T=variable, W/F=0.48 g.s/mL, C₂H₆/O₂=1/1.

| Catalizador | 400 °C | 450 °C |
|---|--------------------|--------|
| | Y ^a (%) | |
| NiCo-0.00 | 3.7 | --- |
| NiCo-0.00/ γ -Al ₂ O ₃ | 10.6 | 24.2 |
| NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ | 12.7 | 28.6 |
| NiCo-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ | 10.4 | 25.0 |
| NiCo-0.20/ γ -Al ₂ O ₃ | 8.1 | 19.5 |

^a Rendimiento a etileno.

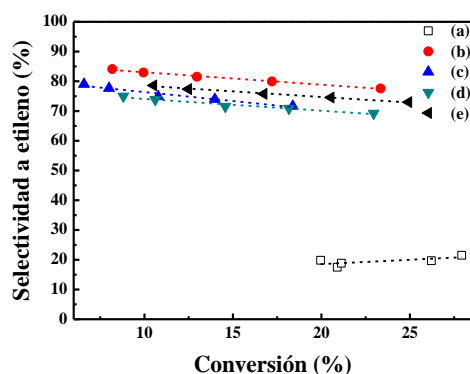


Figura 6. Selectividad a etileno en función de la conversión de los catalizadores de NiCo-y/ γ -Al₂O₃ (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃, (c) NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ (d) NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃ y (e) NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃. (Condiciones: T=400 °C constante y rango de W/F = 0.3 – 1.9 g.s/mL)

Tabla 4. Resultados de la energía de activación aparente de los catalizadores NiCo-y/ γ -Al₂O₃.

| Catalizador | Energía de activación aparente (kJ/mol) |
|---|---|
| NiCo-0.00 | 87.9 |
| NiCo-0.00/ γ -Al ₂ O ₃ | 81.9 |
| NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ | 72.8 |
| NiCo-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ | 75.4 |
| NiCo-0.20/ γ -Al ₂ O ₃ | 76.0 |

4. Conclusiones

Se ha logrado sintetizar catalizadores de Ni-Co soportados sobre γ -Al₂O₃ por los métodos de precipitación y deposición sobre el soporte. La técnica XRD reveló la formación de los óxidos de NiO, Co₃O₄ y el soporte permitiendo su deposición de la fase activa en los planos (400) y (440). La textura de los catalizadores másicos fue micro-mesoporosa con alta superficie mesoporosa. Los perfiles TPR mostraron un desplazamiento de los

picos hacia altas temperaturas respecto al del óxido simple NiO soportado, revelando la presencia de interacciones metal-soporte. El catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ presentó una menor energía de activación aparente logrando un mejor rendimiento a etileno debido posiblemente a una mejor interacción fase activa - soporte además de presentar un fuerte desplazamiento Raman respecto al óxido másico NiO, con una señal más intensa.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a Cienciactiva - CONCYTEC por el programa de Doctorado en Química por el financiamiento del trabajo (Convenio n°237) y al Proyecto de investigación aplicada-INNOVATEPERU 2013 (Convenio n° 229).

6. Referencias

- [1] L. Leung, G. P. Jenkis, *Energy Policy*, 74 (2014) 643.
- [2] B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J. López. *Catalysis Today*, 180 (2012) 51.
- [3] J.P. Bortolozzi., T. Weiss, L.B. Gutierrez, M.A. Ulla. *Chemical Engineering Journal*, 246 (2014) 343.
- [4] C.A. Gärtner, A.C. Van Veen, J.A. Lercher, *ChemCatChem*, 5 (2013) 1.
- [5] E. Heracleous, A.A. Lemonidou. *Journal of Catalysis*, 270 (2010) 67.
- [6] L- Xu, X. Lin, Y. Xi, *Material Research Bulletin* 59 (2014) 254.
- [7] B. Solsona, P. Concepción, B. Demicol, S. Hernández, J.J. Delgado, J.J. Calvino, J.M. López Nieto. *Journal of Catalysis* 295 (2012) 104.
- [8] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today* 41 (1998) 207.
- [9] S. Roberston, B. McNicol, J. De Baas, S. Kloet, *Journal of Catalysis*, 37 (1975) 424.
- [10] S. Chan, I. Wachs, *Journal of Catalysis*, 103 (1987) 224.



CATÁLISE AMBIENTAL

ORAIS



“Supercatalizador” de Ni estabilizado para conversión de CO₂ en gas de síntesis

E. le Saché^a, L. Pastor-Pérez^{a,b}, D. Watson^c, A. Sepulveda-Escribano^b, T. R. Reina^{a,*}

^a *Department of Chemical and Process Engineering , Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Surrey, Guildford, GU2 7XH, United Kingdom.*

^b *Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica - Instituto Universitario de Materiales de Alicante Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080 Alicante, Spain.*

^c *Department of Chemistry, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Surrey, Guildford, GU2 7XH, United Kingdom.*

*E-mail: t.ramirezreina@surrey.ac.uk

Abstract

CO₂ utilisation is becoming a dominant trend in catalysis science due to the urgent need to deal with greenhouse gases (GHG) emissions. Herein, the dry reforming of methane (DRM) represents a viable route to convert CO₂ and CH₄ (two of the major GHG) into syngas, a highly valuable intermediate in chemical synthesis. Nickel based catalysts are economically viable materials for this reaction, however they show inevitable signs of deactivation. In this work stabilisation of Nickel in a pyrochlore-spinel structure is reported as viable method to prevent fast deactivation. Substitution of Zr for Ni at various loadings in the lanthanum zirconate pyrochlore La₂Zr₂O₇ is investigated in terms of reactant conversions under various reaction conditions (temperature and space velocity). XRD analysis of the calcined and reduced catalysts showed the formation of crystalline phases corresponding to the pyrochlore structure La₂Zr_{2-x}Ni_xO_{7-δ} and an additional La₂NiO₄ spinel phase at high Ni loadings. The catalyst containing 10wt.% Ni was highly active for DRM at temperatures as low as 600 °C and displayed great stability over a 350 hours test, an outstanding result for a Ni based catalyst.

Keywords: Pyrochlore, CO₂ conversion, Dry Reforming of Methane, Nickel catalysts

1. Introdução

La conversión de CO₂ en combustibles y productos químicos de alto valor añadido es una ruta promisoría para la producción de energía renovable. Al mismo tiempo, la conversión de CO₂ en productos valiosos es la forma más eficiente de reducir las emisiones CO₂ que contribuyen enormemente al calentamiento global. Sin embargo, el CO₂ es una molécula altamente estable, casi químicamente inerte lo que dificulta su conversión en condiciones normales. Entre las alternativas viables, el reformado seco de metano, RSM (CH₄ + CO₂ ↔ 2H₂ + 2CO, ΔH°₂₉₈ = 247.3 kJ.mol⁻¹) es una ruta eficiente para convertir CO₂ en gas de síntesis, un producto muy versátil en la industria química que puede transformarse por ejemplo en metanol, dimetil éter o hidrocarburos de cadena larga.

Catalizadores basados en metales nobles como Rh, Ru, Pt y Pd muestran una gran actividad catalítica para RSM, destacando su buena resistencia a la desactivación por formación de depósitos carbonosos. Sin embargo su coste y limitada disponibilidad dificulta su aplicación comercial y abre vías de investigación en metales de transición como Ni, Fe o Co [1]

Termodinámicamente, el RSM requiere altas temperaturas de reacción para lograr conversiones altas de CH₄/CO₂. A temperaturas tan elevadas, los catalizadores de metal soportados son propensos a la desactivación por sinterización de la fase metálica. Además, la deposición de carbono ocurre inevitablemente debido a numerosas reacciones secundarias, como la reacción de Boudouard y la descomposición de CH₄ [1-3]

Por lo tanto, es necesario desarrollar catalizadores térmicamente estables que resistan la desactivación por carbón y a la sinterización de la fase metálica.

En este sentido, el uso de dopantes alcalinos, la aplicación de soportes con características básicas, la adición de pequeñas cantidades de metales nobles o el desarrollo de catalizadores de Ni altamente dispersos son alternativas que han demostrado aumentar el rendimiento de los catalizadores de Ni [4]. Otro enfoque es el uso de óxidos cristalinos tales como perovskitas, pirocloros, fluoritas y hexaaluminatos. En estos materiales, el metal activo se introduce en la estructura inorgánica, produciendo un catalizador que es térmicamente estable a altas temperaturas. La sustitución de metales activos en la red cristalina puede mejorar la movilidad del oxígeno

inherente y así prevenir la deposición de carbono y la sinterización de la fase activa [5].

En este contexto hemos desarrollado catalizadores avanzados basados en estructuras mixtas pirocloro-espínela usando Ni como fase activa para su aplicación en reformado seco de metano. En concreto hemos diseñado circonatos de lantano tipo La₂Zr₂O₇ donde distantes cargas de Ni se han insertado en las posiciones del Zr lo que conduce a una nueva generación de catalizadores altamente activos para el reciclaje químico del CO₂.

2. Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se prepararon usando una versión modificada del método del citrato. Los precursores metálicos (nitratos, Sigma Aldrich) se disolvieron en agua usando una relación adecuada ácido cítrico:metal [6]. El gel resultante se secó y las muestras se calcinaron de acuerdo al programa descrito en la referencia [6]. Las muestras que contienen 0; 2; 5 y 10% en peso de Ni se designarán como LZ, LN22, LN25 y LN210 respectivamente.

2.2. Caracterización de los catalizadores

Los sólidos se estudiaron aplicando múltiples técnicas de caracterización físico-química (como por ejemplo DRX, TEM, SEM, XPS, etc.) pre y post reacción para entender los cambios químicos y estructurales durante el reformado.

2.3. Actividad Catalítica

La actividad catalítica se estudió en un reactor continuo de lecho fijo (Microactivity reference) usando las condiciones de reacción descritas en la referencia [6]. Brevemente, los catalizadores se activaron en H₂ (10% vol. balanceado en He) a 700 °C durante una hora. Las reacciones se llevaron a cabo a presiones atmosféricas usando velocidades espaciales de 30 L.g⁻¹.h⁻¹ y una relación CH₄:CO₂ = 1:1. Productos y reactivos se analizaron in-situ usando un cromatografo de gases (Agilent Technologies) equipado con TCD y FID.

3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización

La difracción de rayos X permitió identificar la formación de la estructura tipo pirocloro A₂B₂O₇ ya que todas las muestras presentaron los planos de difracción característicos de la fase La₂Zr₂O₇ (JCPDS Card No. 01-73-0444) como se muestra en la **Figura 1**.

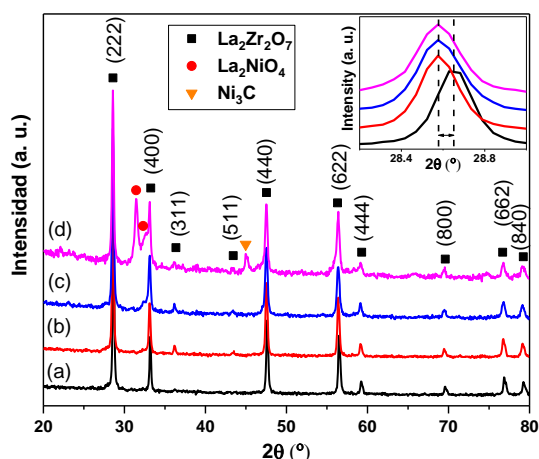


Figura 1. DRX las muestras calcinadas. (a) LZ, (b) LNZ2, (c) LNZ5 and (d) LNZ10.

No se observaron reflexiones correspondientes a La_2O_3 o ZrO_2 lo que indica que no hay segregación de estos óxidos. Por otro lado, la presencia de los planos (311) y (551) prueba la formación de la estructura pirocloro en lugar de la fluorita que es también una fase habitual en este tipo de sistemas [7-9]

La inclusión de Ni en la formulación de los catalizadores no afecta a la estructura cristalina hasta una carga del 5 % en peso. Por encima de esta carga se forma la espinela La_2NiO_4 dando lugar a los picos de difracción a 31.5 y 32.3°. Además de observa un pequeño desplazamiento de los picos de difracción con respecto al pirocloro puro (sin Ni) para los sistemas dopados con Ni, indicando perturbaciones en la red cristalina cuando el Ni pasa a formar parte de la estructura del pirocloro. Los sistemas dopados con más de 5% de Ni superan el límite de solubilidad en la red dando lugar a la separación de fases y la formación de la espinela tal y como se había observado en trabajos anteriores [5, 10, 11].

3.1. Actividad Catalítica

La Figura 2 muestra los resultados de actividad catalítica con respecto al tiempo a 650 °C. El Sistema sin dopar y el sistema con un 2% de Ni son prácticamente inactivos. Los catalizadores dopados con 5 y 10% mostraron buena actividad catalítica siendo el sistema con 10% de Ni el más activo alcanzando conversiones próximas al equilibrio termodinámico sin desactivación alguna en 30 horas de reacción. Es interesante destacar que los sistemas que mostraron actividad son aquellos que presentan la fase pirocloro y la fase espinela.

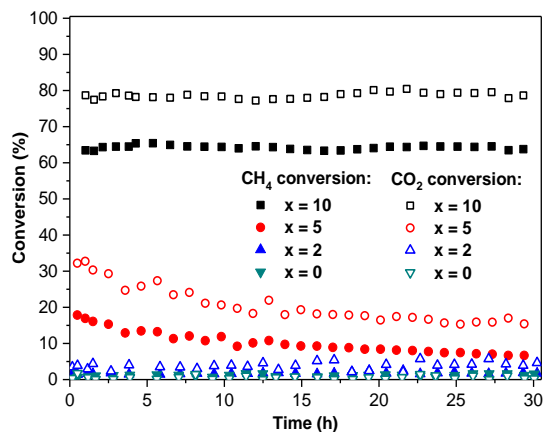


Figura 2. Actividad catalítica de los catalizadores preparados con distintas cargas de Ni ($x = 0; 2; 5; 10\%$ en peso de Ni). Condiciones de reacción: 1 atm, 650 °C, 30 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$

Debido a los resultados promisorios obtenidos con la muestra dopada con 10% de Ni, se realizó un test de estabilidad de larga duración por más de dos semanas en operación continua. La Figura 3 muestra los resultados de ese test. El catalizador muestra un excelente rendimiento comenzado con valores de conversión del 87% en CO_2 y CH_4 y disminuyendo ligeramente hasta 82 y 77.8% en CO_2 y CH_4 respectivamente después de 360 horas de operación. Esto corresponde a una velocidad de desactivación de $0.0138\% \text{ h}^{-1}$ para la conversión de CO_2 y de $0.0225\% \text{ h}^{-1}$ para la de CH_4 . Es importante resaltar además que los resultados muestran una adecuada producción de gas de síntesis con las relaciones $\text{H}_2:\text{CO}$ próximas a 1 que es el máximo nivel impuesto por la naturaleza de la reacción.

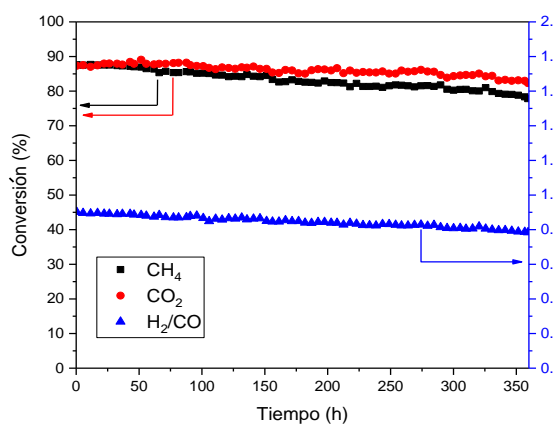


Figura 3. Test de Estabilidad. Condiciones de reacción: 1 atm, 700 °C, 30 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$

La pequeña pérdida de actividad puede deberse bien a la formación de depósitos carbonosos o a cambios estructurales en el catalizador y las fases activas (por ejemplo sinterización). Por ello estudiamos los catalizadores post-reacción tal y como muestran las Figuras 4 y 5. En la **Figura 4** se observa claramente que la estructura cristalina se mantiene después de la reacción. En realidad no hay diferencias apreciables en los patrones de difracción del catalizador fresco, reducido (pre-reacción) y el gastado en el test de 30h. Sin embargo, tras 360 h de test catalítico aparecen cambios sutiles que indican la posible formación de carburo de Ni, el cual es un típico precursor de especies estructurados de carbón. Además hay una salida del Ni de la red del pirocloro y/o una leve sinterización que da lugar a un pico de Ni metálico tal y como muestra la imagen ampliada de la Figura 4.

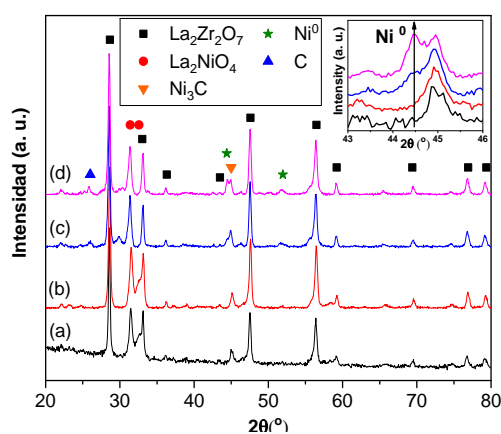


Figura 4. Patrones de DRX de la muestra LNZ10: (a) calcinada, (b) reducida, (c) tras 30 h de reacción (d) tras 360 h de reacción.

Las imágenes de TEM de la **Figura 5** comparan la muestra fresca y la muestra tras el test de estabilidad de 360 horas. Los resultados apoyan la discusión de la difracción de rayos X. Las muestras frescas son cristales de pirocloros sustituidos con Ni. Tras el test de estabilidad no hay un cambio en el tamaño de particular de los clústeres de pirocloro (es decir, no hay una grave sinterización ni segregación de fases) pero sí que se observa claramente la formación de depósitos carbonosos. Lo más interesante es que la formación de estructuras carbonosas que son tipo nanotubos de carbón de pared múltiple de un espesor de unos 11nm. La formación de estos nanotubos no es homogénea y sólo está localizada en algunas zonas (posiblemente las

XXVI Congreso Ibero-Americano de Catálise

zonas donde los cristales de Ni metálico han salido de la estructura, de acuerdo al DRX y constituyen puntos de nucleación de carbón). Estos depósitos de carbón explican la leve desactivación observada.

En cualquier caso, las imágenes de TEM revelan que la mayor parte de las partículas del catalizador están libres de carbón y por tanto la superficie reactiva sigue estando disponible para reaccionar lo que genera la gran estabilidad de estos sistemas.

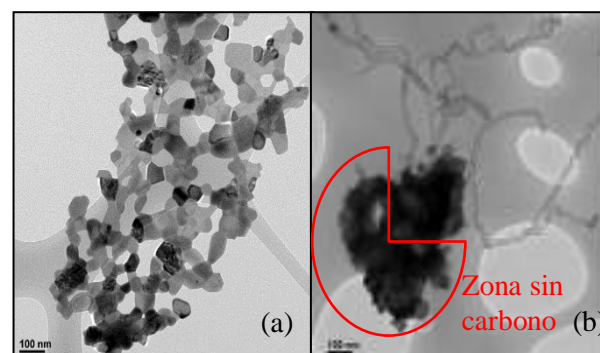


Figura 5. Imágenes TEM del catalizador LNZ10: (a) reducido; (b) tras 360 h de reacción a 700 °C.

5. Conclusiones

En este trabajo se ha desarrollado una nueva familia de catalizadores avanzados para la conversión de CO₂ a gas de síntesis mediante reformado seco de metano. La innovación en el diseño catalítico consiste en estabilizar distintas cargas de Ni en una estructura tipo pirocloro (La₂Zr₂O₇). Cuando se emplean cargas de Ni superiores al 5% en peso además del pirocloro se forma una segunda fase (espinela La₂NiO₄). La combinación de ambas fases da lugar a una elevada actividad catalítica y unos niveles excelentes de estabilidad de tal manera que el catalizador dopado con 10% de Ni puede trabajar más de dos semanas en operación continua sin apenas mostrar pérdida de actividad.

La sutil desactivación que se observa en el test de estabilidad de larga duración se debe a la formación de nanotubos de carbón que curiosamente solo cubren parcialmente a las partículas de catalizador dejando libre la mayoría de los sitios activos lo que explica que estos sistemas sean robustos en operaciones continuas.

Aunque la estrategia del diseño catalítico aún admite mejoras, los resultados obtenidos y patentados hasta el momento indican que estamos ante una nueva generación de “supercatalizadores” para la conversión de CO₂ en fase gas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Department of Chemical and Process Engineering de la University of Surrey y el proyecto EPSRC Global Challenge Research Fund (grant no EP/J020184/2). Los autores agradecen además al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad of Spain (Project MAT2013-45008-P).

4. Referencias

- [1] D. Pakhare, J. Spivey, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 7813-7837.
- [2] M.-S. Fan, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, *ChemCatChem*, 1 (2009) 192-208.
- [3] V.R. Choudhary, K.C. Mondal, A.S. Mamman, U.A. Joshi, *Catal. Lett.*, 100 (2005) 271.
- [4] C.-j. Liu, J. Ye, J. Jiang, Y. Pan, *ChemCatChem*, 3 (2011) 529-541.
- [5] S. Gaur, D.J. Haynes, J.J. Spivey, *Appl. Catal. A*, 403 (2011) 142-151.
- [6] T.R. Reina, E. Le Sache, L. Pastor-Perez, D. Watson, A. Sepulveda, S. Gu "Catalysts for the reforming of gaseous mixtures" UK patent Ref. P241035GB
- [7] C. Wan, W. Zhang, Y. Wang, Z. Qu, A. Du, R. Wu, W. Pan, *Acta Mater.*, 58 (2010) 6166-6172.
- [8] H. Chen, Y. Gao, Y. Liu, H. Luo, *J. Alloys Compd.*, 480 (2009) 843-848.
- [9] K. Holliday, S. Finkeldei, S. Neumeier, C. Walther, D. Bosbach, T. Stumpf, *J. Nucl. Mater.*, 433 (2013) 479-485.
- [10] D. Pakhare, H. Wu, S. Narendra, V. Abdelsayed, D. Haynes, D. Shekhawat, D. Berry, J. Spivey, *Appl. Petrochem. Res.*, 3 (2013) 117-129.
- [11] D.J. Haynes, D.A. Berry, D. Shekhawat, J.J. Spivey, *Catal. Today*, 136 (2008) 206-213.

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS PRIORITÁRIOS EM ÁGUA SALINA COM TiO₂

Milena Marlim C. Souza^{a*}, Luiz Carlos L. Santos^b, Antonio Fernando de S. Queiroz^c, Leonardo Sena G. Teixeira^d

^a *Laboratório de Estudos do Petróleo/ Instituto de Geociências/ Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil.*

^b *Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil*

^c *Laboratório de Estudos do Petróleo/ Instituto de Geociências/ Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil.*

^d *Laboratório de Química Inorgânica/ Instituto de Química/ Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil.*
*E-mail: milena.eq@gmail.com

Resumo

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são considerados poluentes prioritários e seu estudo se deve à sua toxicidade e persistência no meio ambiente. Como forma de mitigar os danos ambientais, sociais e econômicos, causados por uma contaminação, acentuados pelo tempo de residência desses compostos orgânicos no meio aquático, tem-se investido em técnicas viáveis de descontaminação. Utilizando a fotocatalise heterogênea é possível oxidar o poluente orgânico em meio aquoso por meio da irradiação de luz UV-A em presença de um catalisador, formando assim radicais hidroxilas, oxidando o poluente e seus compostos intermediários, total ou parcialmente. Esse trabalho consiste em um planejamento experimental fatorial 2⁴, para degradação dos HPAs prioritários em água salina, com uma lâmpada UV-A de 6 watts e estudando os seguintes parâmetros: Salinidade, concentração de TiO₂, tempo e temperatura, obtendo assim uma resposta em porcentagem de degradação dos HPAs. Os resultados indicaram 84,17 % de degradação de HPAs em água salina, por meio da fotocatalise heterogênea em 30 minutos. A partir da análise estatística utilizando ANOVA, o processo obteve dois fatores influentes para degradação de HPAs em água salina, que foram: Concentração de catalisador e tempo.

Palavras chave: Fotocatálise Heterogênea, HPAs, Água salina, dióxido de titânio, planejamento experimental fatorial.

Abstract

According to the US Environmental Protection Agency (USEPA), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are considered priority pollutants and their study is due to their toxicity and persistence in the environment. As a way to mitigate the environmental, social and economic damages caused by contamination, accentuated by the residence time of these organic compounds in the aquatic environment, we have invested in viable decontamination techniques. Using heterogeneous photocatalysis it is possible to oxidize the organic pollutant in aqueous environment with UV-A light irradiation in the presence of a catalyst, thus forming hydroxyl radicals, oxidizing the pollutant and its intermediates, totally or partially. This work consists of a factorial experimental design 2⁴ for degradation of the primary PAHs in saline water with a 6 watt UV-A lamp and studying the following parameters: Salinity, TiO₂ concentration, time and temperature, thus obtaining a percentage response degradation of PAHs. The results indicated 84.17% degradation of PAHs in saline water by heterogeneous photocatalysis in 30 minutes. From the statistical analysis using ANOVA, the process obtained two influential factors for the degradation of PAHs in saline water, which were: Concentration of catalyst and time.

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis, PAHs, Saline water, Titanium dioxide, Factorial experimental design.

1. Introdução

Com o aumento da demanda de combustíveis, tem-se elevado a exploração e produção de petróleo, bem como seu refino e distribuição. A queima de combustíveis fósseis, emissões veiculares, acidentes que possam gerar vazamentos de petróleo e seus derivados, bem como água de produção de petróleo, promovem a inserção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no solo, água e ar em diferentes concentrações [1].

O petróleo é uma mistura complexa de inúmeros compostos e os hidrocarbonetos compõe a maior fração da mistura como: alcanos saturados, alcanos insaturados de cadeia linear (metano, etano, propano), compostos orgânicos aromáticos como os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP) e os hidrocarbonetos aromáticos, que em sua fórmula possuem nitrogênio e enxofre [2].

Os HPAs são compostos orgânicos e compõem uma fração do petróleo, possuem em sua estrutura apenas hidrogênio e carbono podendo ter dois ou mais anéis aromáticos condensados, com características polares e semivoláteis. [1,3-7]

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) existem aproximadamente 100 HPAs, sendo 16 dessa lista considerados poluentes prioritários e são estudados devido à sua toxicidade, persistência e predominância no meio ambiente [8]. São também estudados com atenção, uma vez que os mesmos estão associados ao aumento de incidência de diversos tipos de cânceres no homem [3,9-12].

No Brasil, a Legislação Ambiental Federal pertinente é regida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), e nesse caso especificamente pela Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Essa Resolução dispõe sobre a classificação de corpos de água e diretrizes ambientais e sobre o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões do lançamento de efluentes e de outras providências [13]. A Resolução do Conama 357/2005 procura controlar os níveis de poluentes no meio ambiente, como forma de minimizar a inserção destes em níveis nocivos que possam gerar perigo para o ser humano e outras formas de vida. Ainda de acordo com essa legislação, as águas salinas de classe I são destinadas a pesca ou ao cultivo de organismos, ou seja para fins de consumo intenso, e, por isso, devem atender a padrões estabelecidos. As águas salinas classe I abrangem também a recreação de contato primário, como natação e mergulho, e portanto insere a ação do banhista ingerir água. As águas salinas de classe II são destinadas a pesca amadora e recreação de

contato secundário, e, portanto, são águas que possuem baixa probabilidade de serem ingeridas por alguém. Por fim, ainda na legislação, águas salinas de classe III, que são águas destinadas a navegação e harmonia paisagística. Dessa forma, é demonstrado que as águas salinas formam um meio importante a ser estudado, por possuírem contato direto e indireto com o ser humano.[14,15]

Os HPAs se distribuem pelo sistema aquático e nos sedimentos marinhos e por sua persistência, permanecem no meio, se bioacumulando nos seres vivos, como peixes marinhos e crustáceos. Desse modo, são transferidos por toda cadeia alimentar até os seres humanos, elevando-se a ameaça à saúde humana, bem como interferindo no equilíbrio ambiental por ocasionar problemas no desenvolvimento e na reprodução da biota [16,17].

A contaminação de ambientes como solo, ar e água tem se elevado, bem como estudos de alternativas de remediação de locais contaminados. Um método que tem sido largamente estudado é a fotocatalise heterogênea. Por ser um Processo Oxidativo Avançado (POA), a fotocatalise é uma tecnologia capaz de degradar compostos orgânicos de relevância ambiental, até sua completa mineralização, obtendo o oxigênio necessário para sua reação da atmosfera, podendo ocorrer a temperatura ambiente, tendo a alternativa de utilizar um catalisador barato e assim também tratar contaminantes perigosos que podem estar em uma mistura complexa de outros compostos orgânicos [3,9,18]. O objetivo principal do POA, é de ser um tratamento fotoquímico que gerará mudanças na estrutura do poluente, além de promover a descontaminação, completa ou parcial, das substâncias orgânicas gerando CO₂ e ácidos minerais [19].

O catalisador dióxido de titânio (TiO₂) tem sido largamente estudado para aplicação na técnica da fotocatalise heterogênea, devido à sua elevada habilidade de oxidação de contaminantes orgânicos. Esse catalisador possui uma elevada área superficial, bem como volume de poro. Assim, a taxa de massa de adsorção de poluentes orgânicos se eleva, resultando numa maior degradação fotocatalítica, uma vez que, possibilitará mais reações [20].

Apesar de ser uma técnica em ascensão, existem pouquíssimos trabalhos de fotocatalise heterogênea de HPAs em água salina, bem como uma quantidade menor ainda de trabalhos que utilizam dióxido de titânio e que realizam planejamento experimental fatorial com os fatores variáveis: concentração de TiO₂; tempo; temperatura; e salinidade [8,10].

Dessa forma, o presente artigo se propõe a discutir sobre a técnica de Fotocatálise Heterogênea destinada a degradação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água salina, bem como sobre a influência de alguns fatores no processo degradativo fotocatalítico como: catalisador, tempo, temperatura e salinidade.

2. Experimental

2.1 Padrões

A solução padrão dos 16 HPAs prioritários adquiridos da ACCUSTANDARD®, contendo Naftaleno, Acenaftileno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Criseno, Benzo(a)antraceno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Benzo(g,h,i)perileno e Dibenzo(a,h)antraceno. O catalisador, dióxido de titânio (AEROXIDE P25), doado gentilmente pela EVONIK®, Os solventes foram: Metanol, Hexano, Diclorometano todos da MERCK®. O sal (Sea Salt) da marca TROPIC MARIN®. E por fim, Sulfato de sódio da MERCK®.

2.2 Fotoreator

O fotoreator foi construído para dispor um reator de lâmpadas UV-A e UV-C da BOITTON INSTRUMENTOS®. Utilizou-se a lâmpada UV-A com comprimento de onda de 365 nm e potência de 6 watts. Essa lâmpada se encaixa na parte superior da caixa, incidindo assim sua luz diretamente na amostra (Figura 1).

Fez-se necessário o design de uma caixa para dispor a vidraria em seu interior (Figura 2), impedindo assim, que a luz ambiente possa interferir no meio reacional, a partir do pressuposto que pode ocorrer uma fotodegradação natural no HPA.

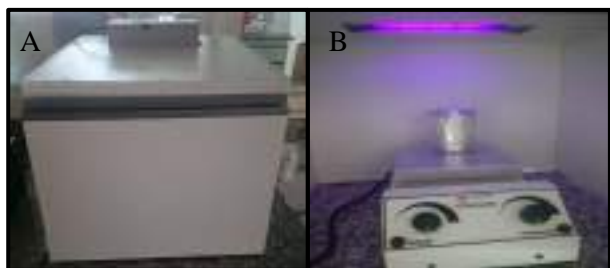


Figura 1. A. Imagem da caixa onde se encontra o fotoreator. B. Imagem do interior da caixa durante o processo fotocatalítico.

2.3 Planejamento Experimental Fatorial

Os passos para se seguir num planejamento experimental realizados nesse artigo, foram respectivamente: seleção dos fatores envolvidos no processo; definição criteriosa do domínio experimental dos fatores; avaliação preliminar dos

fatores no processo e por fim a validação do método. O planejamento experimental gerado foi de forma aleatória com o objetivo de evitar efeitos de fatores que pudessem influenciar nos resultados, dispostos na Tabela 2. [21].

Os experimentos foram realizados seguindo-se um planejamento experimental fatorial de 2^4 , variando-se os seguintes fatores: salinidade da amostra; concentração do catalisador (TiO_2); tempo de incidência de luz UV-A sobre a amostra; e temperatura da amostra (Tabela 1). Foram realizados 20 experimentos dentro do planejamento sendo 4 destes experimentos referentes aos pontos centrais.

Tabela 1. Demonstração do domínio dos fatores

| Níveis | A | B | C | D |
|--------|----|----|-----|-----|
| (-1) | 30 | 20 | 0,1 | 30 |
| (0) | 34 | 24 | 0,2 | 75 |
| (+1) | 38 | 28 | 0,3 | 120 |

A=Salinidade; B=Temperatura ($^{\circ}\text{C}$); C=Concentração de catalisador(g/L); D=Tempo(min)

Os valores de salinidade e temperatura selecionados para o planejamento seguiram uma tendência dos valores relacionados as águas marinhas brasileiras (Tabela 1). A concentração do catalisador foi selecionada a partir da literatura, sendo no entanto adaptada de acordo com os procedimentos analíticos empregados no LEPETRO / NEA / IGEO / UFBA.

Tabela 2. Disposição dos experimentos como foram realizados em laboratório

| Experimentos | A | B | C | D |
|--------------|----|----|----|----|
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 12 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 19 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 14 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 20 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 1 | -1 | 0 | -1 | -1 |

A=Salinidade; B=Temperatura ($^{\circ}\text{C}$); C=Concentração de catalisador(g/L); D=Tempo(min)

2.4 Preparação da água salina

Para o preparo das 20 amostras de água salina utilizadas nos experimentos, pesou-se 3 quantidades diferentes referentes a 3 salinidades distintas, respectivamente: 30, 34 e 38. Para amostras com salinidade 30, pesou-se 1,5 g de sal. Para amostras com salinidade 34, pesou-se 1,7 g de sal. Por fim, para as amostras com salinidade 38, pesou-se 1,9 g de sal. Para cada amostra, fez-se a mistura do sal com 50 mL de água mili-Q, posteriormente encaminhados para um agitador magnético com o objetivo de uma completa dissolução dos sais, que se deu através de uma agitação com um auxílio de uma bagueta magnética presente na amostra.

2.5 Preparação do padrão

A partir de um padrão de mistura de 16 HPAs, de concentração $2,0 \times 10^6$ µg/L, fez-se um outro padrão de 40.000 µg/L em metanol. Esse padrão foi preparado em metanol para facilitar a dissolução dos HPAs na água, uma vez que possui natureza hidrofóbica. Para o preparo dos experimentos, uma alíquota de 125 µL desse segundo padrão foi transferida para um béquer contendo um volume de 50 mL de água salina (meio reacional), para se obter uma concentração de 100 µg/L total na amostra desejada de HPA, em água salina.

2.6 Teste de recuperação de HPAs para extração líquido-líquido de amostras salinas

Foram realizados 3 testes de recuperação de extração líquido-líquido (ELL). Em 50 mL de água salina, se inseriu 20 µL do padrão de mistura de HPAs, 40.000 µg/L, preparado previamente. Dessa forma, na amostra contaminada de água salina, o objetivo foi obter uma concentração de 16 µg/L total da amostra representativa do meio reacional. Esse valor de concentração de HPAs selecionado, foi mais baixo do que a concentração de 100 µg/L, trabalhada nos experimentos, uma vez que o objetivo foi apenas otimizar o processo, gerar menos descartes e ter conhecimento do quanto seria recuperado nesse processo.

Durante esses testes, foi realizado 1 branco, seguindo a norma do laboratório de fazer uma média de 10% de brancos para os experimentos realizados. Essas amostras não passaram pelo processo de degradação com luz UV-A e não tiveram contato com o catalisador, dióxido de titânio. Foram usadas apenas para representar o grau de recuperação do processo. De acordo com o que foi trabalhado no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA, a faixa de recuperação de HPAs desejável é de 60-110%.

Cada béquer com água contaminada foi totalmente envolto por papel alumínio, para minimizar

volatilizações, bem como oxidações pela luz ambiente.

2.7 Método de Análise

As amostras foram analisadas no Cromatógrafo Gasoso Agilent Technologies 7890B, acoplado com amostrador automático 7693, e detector de massas 5977A. O volume de injeção foi de 1µL modo splitless. Uma rampa de temperatura se iniciando por 55°C por 1 minuto, subindo 27°C/min até atingir 300°C, se mantendo por 6 minutos, foi utilizada.

3. Resultados e discussão

A partir dos testes de recuperação de HPAs, durante os processos de extração, se obteve uma perda de 13,46 %, concluindo que a taxa de recuperação é de 86,54 %.

As amostras de água salina foram contaminadas com os HPAs, obtendo uma concentração de 100 µg/L e por último era adicionado ao meio reacional o catalisador (TiO₂) de acordo com as condições pré-estabelecidas para cada experimento (Tabela 1). Após ser submetido ao processo de fotocatalise, a amostra era direcionada para a extração líquido-líquido e a amostra final concentrada (HPA e Diclorometano) era assim encaminhada para análise no cromatógrafo.

Na Tabela 3 são demonstrados os resultados obtidos dos experimentos de fotodegradação catalítica, obtidos a partir da cromatografia gasosa com espectrômetro de massa, referente à degradação fotocatalítica, após a recuperação da ELL.

Para a análise estatística, os resultados foram inseridos no Statística 6[®] e no Excel. Se obteve inicialmente a Tabela com os resultados da Análise de variância (ANOVA). A partir desse resultado (Tabela 4), os fatores que influenciaram o processo de degradação dos HPAs foram: Concentração do catalisador e tempo. Analisando esses mesmos resultados não foi demonstrado influência da interação dos fatores no processo fotodegradativo de HPA em água salina.

Tabela 3. Percentual de degradação dos HPAs em água salina, decorrente do processo de fotocatalise heterogênea com TiO₂

| Exp. | A | B | C | D | Degradação (%) |
|------|----|----|----|----|----------------|
| 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 83,91 |
| 2 | 1 | 1 | -1 | 1 | 84,14 |
| 3 | 1 | -1 | 1 | -1 | 84,15 |
| 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 84,15 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 | 84,16 |
| 6 | 1 | 1 | 1 | 1 | 84,16 |
| 7 | 1 | -1 | 1 | 1 | 84,16 |
| 8 | 1 | -1 | -1 | -1 | 84,16 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 84,16 |
| 10 | -1 | 1 | 1 | 1 | 84,17 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | -1 | 84,16 |
| 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | 84,17 |
| 13 | 1 | 1 | 1 | -1 | 84,17 |
| 14 | -1 | -1 | -1 | 1 | 84,17 |
| 15 | -1 | 1 | 1 | -1 | 84,17 |
| 16 | 1 | 1 | -1 | -1 | 84,17 |
| 17 | -1 | -1 | 1 | 1 | 84,16 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 0 | 84,16 |
| 19 | 1 | -1 | 1 | 1 | 84,16 |
| 20 | -1 | 0 | -1 | -1 | 84,16 |

A=Salinidade; B=Temperatura (°C); C=Concentração de catalisador(g/L); D=Tempo(min)

Tabela 4. Resultados estatísticos ANOVA gerados pelo Action do programa (Excel), com os fatores mais influentes destacados.

| Fatores | G.L. | SQ | QM | E. F | p-valor |
|---------|------|-------|-------|-------|---------|
| A | 1 | 0,004 | 0,004 | 1,890 | 0,202 |
| B | 1 | 0,005 | 0,005 | 2,258 | 0,167 |
| C | 1 | 0,008 | 0,008 | 3,451 | 0,096 |
| D | 1 | 0,010 | 0,010 | 4,022 | 0,075 |
| A:B | 1 | 0,004 | 0,004 | 1,731 | 0,220 |
| A:C | 1 | 0,005 | 0,005 | 2,000 | 0,190 |
| A:D | 1 | 0,004 | 0,004 | 1,603 | 0,237 |
| B:C | 1 | 0,005 | 0,005 | 1,972 | 0,193 |
| B:D | 1 | 0,004 | 0,004 | 1,783 | 0,214 |
| C:D | 1 | 0,007 | 0,007 | 2,923 | 0,121 |
| Res. | 9 | 0,023 | 0,002 | | |

A=Salinidade; B=Temperatura; C=Concentração de catalisador; D=Tempo; Res = resíduos; SQ=Soma dos Quadrados; QM=Quadrado médio

Salinidade e temperatura, por essa análise não

apresentaram influência na degradação. O resultado obtido para salinidade corrobora com resultado de outros autores, que pode ser justificado pela presença dos íons carbonatos que podem inibir a adsorção de alguns HPAs no dióxido de titânio, como por exemplo o naftaleno, não sendo assim significativamente positivo no processo de degradação [22].

Essas variáveis foram estatisticamente significativas, com 90% de confiança, ou seja, possuem um p-valor ou probabilidade de significância menor que 0,1. É completamente aceitável, sendo considerada significativa, análises estatísticas que possuam parâmetros com p-valores menores que 10% (p<0,1). Para processos que possuam grande variabilidade inerentes e em uma seleção de variáveis, é melhor aceitar o valor de p menor 0,1, a ter que deixar algum fator importante fora da análise [23].

Com os resultados obtidos foi possível gerar o gráfico de Pareto, no qual percebeu-se que os fatores tempo e massa apresentaram um efeito negativo. Isso significa que a resposta aumenta quando o fator diminui do nível superior para o nível inferior. (Figura 2).

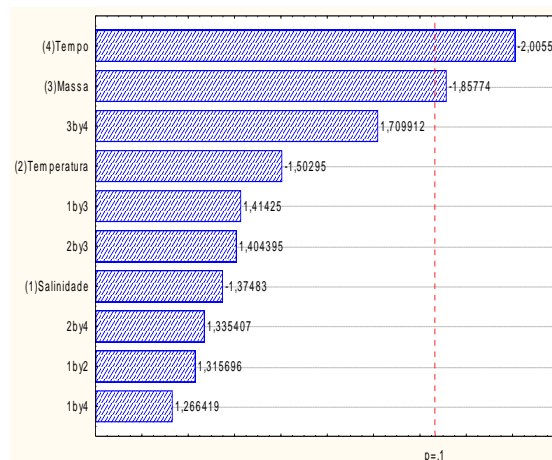


Figura 2. Gráfico de Pareto para os efeitos para a fotodegradação dos HPAs prioritários em água salina.

O tempo foi o fator mais influente, como é possível ver no gráfico, porém sua influência foi maior no nível menor do domínio, o que indica que o tempo influenciou na degradação até o tempo de 30 minutos, depois sua influência se mantém constante no processo degradativo.

A partir do gráfico de Pareto e dos resultados de degradação (Tabela 3) é possível analisar que os parâmetros Concentração de Catalisador e tempo, são mais significativos, corroborando com os resultados da ANOVA, para degradação no nível (-1), ou seja, nos seus menores valores, sendo

interessante para experimentos futuros, realizar um planejamento experimental fatorial modificando os domínios dos parâmetros, abrangendo assim uma faixa em que os valores máximos (+1) de Concentração de catalisador e tempo sejam os valores que foram utilizados nesse planejamento de (-1), ou seja, no seu menor nível.

4. Conclusões

A partir dos experimentos realizados foi possível verificar que a fotocatalise heterogênea de HPAs em água do mar, se portou como uma técnica de remediação muito eficiente, pois em um tempo estabelecido de 30 minutos, conseguiu degradar 84,17% do contaminante.

Assim por meio análise de variância (ANOVA) e gráfico de Pareto pode-se verificar a significância dos fatores estudados para o planejamento fatorial completo 2⁴. O gráfico de Pareto demonstrou que tanto concentração do catalisador quanto tempo, foram variáveis que influenciaram no processo, para uma análise com intervalo de confiança de 90%. E dentre as variáveis influenciadoras, o tempo demonstrou ter maior interação com os resultados, sendo o mais influente na degradação de HPAs.

5. Agradecimentos

Agradeço à fundação CAPES por todo o apoio financeiro. A empresa EVONIK pela doação do Dióxido de Titânio (AEROXIDE P25). Ao laboratório LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA, pelo suporte.

6. Referências

- [1] Rocha O. R. S., *Avaliação de diferentes processos oxidativos avançados no tratamento de resíduo de petróleo*. (2010)
- [2] J. A. Andrade, F. Augusto, I. Jardim, *Eclética Química*, 3 (2010) 35.
- [3] A. Rubio-Clemente, R. A. Torres-Palma, G. A. Peñuela, *Science of the Total Environment*, (2014) 478.
- [4] H. Shemer, K. Linden, *Water Research*, 4 (2007) 41.
- [5] Petrobras; Atividade de perfuração marítima no Bloco BM-P-02, Bacia de Pelotas: Estudo ambiental de perfuração. Pg 1-44. 2012.
- [6] Y. Gong, J. Fu, S.E. O'reilly, D. Zhao, *Journal of Hazardous Materials*, 287 (2015).
- [7] J. Muff; E. G. Sogaard, *Journal of Hazardous Materials*. 186 (2010) 2-3.
- [8] EPA. IRIS Toxicological Review of Benzo[a]pyrene (External Review Draft). U.S.

Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/635/R-14/312a-b, 2014.

- [9] J. Liang, B. Chen, B. Zhang, J. Zheng, B. Liu, *Marine Pollution Bulletin*, 1 (2014) 81
- [10] J. Liang, B. Chen, B. Zhang, P. Li, *Water Research*, (2015) 8
- [11] L. Zhang, L. P. Zhangli, Z. Gong, X. Li, *Journal of Hazardous Materials*, 2-3 (2008) 158.
- [12] A. D. P. Pereira Netto, J. C. Moreira, A. E. X. O. Dias, G. Arbilla, L. F. V. Ferreira, A. S. Oliveira, J. Barck, *Química Nova*, 6 (2000) 23.
- [13] Brasil. Resolução do CONAMA nº 357, de 17 de Março de 2005. **Diário Oficial da União**, nº 53, p. 58-63, 2005.
- [14] Brasil. Resolução do CONAMA nº 410, de 4 de Maio de 2009. **Diário Oficial da União**, nº 83, p. 106, 2009.
- [15] Brasil. Resolução do CONAMA nº 430, de 13 de Maio de 2011. **Diário Oficial da União**, nº 92, p. 89, 2011.
- [16] A. Zhang, S. Zhao, L. Whong, X. Yang, Q. Zhao, J. Fan, X. Yuan, *Marine Pollution Bulletin*, 1-2 (2016) 113.
- [17] W. Bruyn, C. D. Clark, K. Otelle, P. Aiona, *Marine Pollution Bulletin*, 3 (2012) 64.
- [18] M. D'auria, L. Emanuele, R. Racioppi, V. Velluzzi, *Journal of Hazardous Materials*, 1(2009)164.
- [19] N. Vela, M. Martínez-Menchón, G. Navarro, G. Pérez-Lucas, V.S. Navarro, *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, (2012) 232.
- [20] K. Nakata, A. Fujishima, *Journal of Photochemistry and Photobiology. C: Photochemistry Review*, 3 (2012) 13.
- [21] Introdução às técnicas de planejamento de experimentos. Sérgio L.C. Ferreira, 1^a ed., Vento Leste, 2015, 01-64.
- [22] A Lair; C. Ferronato; J. Chovelon; J. Herrman, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193 (2008) 2-3, 2008.
- [23] Planejamento de experimentos e otimização de processos. Rodrigues, M. I.; Lemma, A. F. 2^aed. Casa do espírito amigo, fraternidade, fé e amor, 2009, 135-232.

CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE SILICATOS DE LITIO PREPARADOS A PARTIR DE BIO-SÍLICE PROVENIENTE DE CÁSCARA DE ARROZ

Luis Alfonso Salazar, Betina M. C. Faroldi, Laura M. Cornaglia*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional Del Litoral, Santiago del Estero 2829-3000, Santa Fe, Argentina.

**E-mail: lmcornag@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

Se sintetizaron silicatos de litio a partir de sílice (92% de pureza) obtenida del quemado controlado de cáscaras de arroz. La relación molar Li/Si y el método de síntesis afectaron la proporción de fases de silicatos de litio de las muestras y la capacidad de captura, siendo mejor la muestra preparada por impregnación húmeda con relación molar de 4,1 con un valor de 0,17 mgCO₂ mgMat⁻¹ para 1 hora de captura a 500 °C. Se realizaron capturas isotérmicas a 500, 550 y 590 °C por 2h, donde las muestras Li/Si = 4,1H y Li/Si = 3S alcanzaron su capacidad teórica de captura a 590°C con valores de 0,297 y 0,213 mgCO₂ MgMat⁻¹, respectivamente. La muestra Li/Si = 4,1H se seleccionó para evaluar el efecto del tiempo de captura y la adición de K como dopante, revelando una relación proporcional entre el tiempo y la capacidad de captura del material. Al realizar el dopaje con K se modificaron las proporciones de las fases de silicato de litio y se formó una nueva fase (KLi₃SiO₄). La presencia de dicha fase produjo un aumento de la velocidad inicial de captura de 2,7 veces. Las muestras mostraron buenas propiedades de estabilidad durante varios ciclos de captura/desorción.

Palabras clave: Captura de CO₂, dopaje con potasio, sorbentes basados en Li₄SiO₄, estabilidad de los materiales.

Abstract

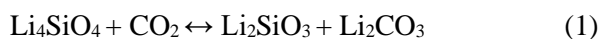
Lithium silicates were synthesized from silica (92% purity) obtained from the controlled burning of rice husks. The Li/Si molar ratio and the synthesis method affected the lithium silicates phase proportion of the samples and the capture capacity; being better sample prepared by wet impregnation with a molar ratio of 4.1 with a value of 0.17 mgCO₂ mgMat⁻¹ for 1 hour of capture at 500 °C. Isothermal CO₂ captures were tested at 500, 550 and 590 °C for 2h, where samples Li/Si = 4.1H and Li/Si = 3S reached their theoretical capture capacity at 590 °C with values of 0.297 and 0.213 mgCO₂ mgMat⁻¹, respectively. The sample Li/Si = 4.1H was selected to evaluate the effect of capture time and the addition of K as a dopant, revealing a proportional correlation between time and CO₂ capture capacity. When carrying out the doping with K, the proportions of the lithium silicate phases were modified and a new phase was formed (KLi₃SiO₄). The presence of this phase in the material produced an increase in the initial capture rate of 2.7 times. The samples showed good stability properties during several capture/desorption cycles.

Keywords: CO₂ capture, potassium doping, Li₄SiO₄ based sorbents, materials' stability.

1. Introducción

Las diferentes problemáticas ambientales son temas que han tomado gran importancia en la actualidad, específicamente lo relacionado con las emisiones de CO₂, la acumulación de éste en la atmósfera está asociada a problemas tales como el efecto invernadero y el incremento de la temperatura global [1]. Debido a esto muchas actividades de investigación se han dedicado a estudiar diferentes posibilidades de capturar este gas con el fin de mitigar las emisiones, principalmente en centrales eléctricas y plantas que son alimentadas con combustibles fósiles. Dentro de las tecnologías más aplicadas para controlar dichas emisiones se encuentra la adsorción húmeda utilizando soluciones de aminas, sin embargo en este proceso se necesitan grandes cantidades de energía para la regeneración del solvente y éste a su vez es bastante costoso. Por esta razón, se ha propuesto como alternativa por aplicar las reacciones gas-sólido en procesos de captura con materiales regenerables a alta temperatura, debido a la facilidad de aplicarlo a gran escala y su bajo costo.

Diversos materiales como el CaO, cerámicos alcalinos e hidrotalcitas han sido estudiados en estos procesos, sin embargo los silicatos de litio han sido reconocidos como un sorbente prometedor debido a su alta capacidad de captura y estabilidad en la regenerabilidad de los materiales mediante la siguiente reacción [2]:



Esta reacción ocurre de manera general en dos etapas, una etapa rápida controlada por la velocidad de reacción y una lenta controlada por la difusión de las especies en el material, la cual aumenta su influencia con bajas áreas superficiales y tamaño de poro. En este sentido diferentes autores muestran que el dopaje con metales como el potasio y pequeños aumentos en la temperatura pueden significar un incremento en la capacidad de captura de un material.

La cáscara de arroz es una forma de biomasa agrícola que proporciona energía térmica de alta eficiencia y posee una gran proporción de SiO₂, por lo cual el objetivo de este trabajo es obtener sílice a partir del quemado controlado de cáscara de arroz, con el fin de que pueda ser utilizado como precursor de silicatos de litio para la captura de CO₂. En este sentido, el estudio de diferentes métodos de síntesis, variación en las relaciones molares Li/Si, la caracterización y optimización de las condiciones del proceso abordadas en este trabajo son de gran importancia ya que posibilitan la obtención de materiales estables y

potencialmente aplicables en este proceso.

2. Experimental

2.1. Preparación de sorbentes

El SiO₂ usado en la preparación de los sorbentes fue obtenido a partir de cáscaras de arroz, las cuales fueron provistas por una empresa regional de la provincia de Santa Fe en Argentina. Para eliminar impurezas del material se realizó un lavado con agua en agitación y a temperatura constante de 100°C durante 1h. Posteriormente el material fue secado y quemado a 550°C por 2h obteniendo sílice (SiO₂-W) en forma de agujas.

Los silicatos de litio se sintetizaron mediante dos métodos, impregnaciones sucesivas a humedad incipiente (denotadas con S) e impregnación húmeda (denotada con H) usando como precursores LiNO₃ y la sílice SiO₂-W. Por impregnación a humedad incipiente se prepararon 2 muestras variando la relación molar Li/Si de 3 y 4, por impregnación húmeda se preparó una muestra con relación molar Li/Si =4,1. Después de esto los materiales se secaron y calcinaron en flujo de aire a 650°C durante 6 h. Con el fin de analizar el efecto del dopaje con potasio, se realizaron impregnaciones a la muestra Li/Si = 4,1H con diferentes porcentajes en peso de potasio (2,07%, 4,14% y 8,28%). El método utilizado fue el de humedad incipiente mencionado anteriormente siguiendo las mismas condiciones de secado y calcinación y utilizando K₂CO₃ como precursor. La nomenclatura de los silicatos de litio se definió Li/Si=X-S o X-H, donde X es la relación molar nominal y S o H si el método de síntesis fue impregnaciones sucesivas o impregnación húmeda, respectivamente.

Posterior a la preparación, todas las muestras fueron tamizadas utilizando un tamaño de partícula correspondiente a MESH 40-70 (ϕ 0,3mm), el cual fue optimizado en estudios previos como el diámetro óptimo para este proceso.

2.2. Captura de CO₂

Medidas de captura de CO₂ en sistema lecho fijo

Este sistema consta principalmente de un detector FID y 2 reactores. En el primer reactor, se realiza inicialmente un tratamiento térmico de la muestra a 700°C en flujo de nitrógeno, con el fin de eliminar especies carbonato del material. Luego, se descende la temperatura hasta 500°C y se mantiene constante por 1h, durante este tiempo se alimenta una mezcla de 40% CO₂ en N₂ a un flujo total de 60 mLmin⁻¹. Posteriormente se lleva a cabo la etapa de desorción mediante calentamiento hasta

700°C en flujo de N₂. La corriente de salida se alimenta a un segundo reactor (metanador) que opera a 400°C con un catalizador comercial de Ni. En éste el CO₂ desorbido es convertido a metano y cuantificado mediante el detector FID.

Después de cada experimento, se mide un factor de calibración para determinar el estado del catalizador de metanación, para esto se preparan mezclas de diferentes concentraciones de CO₂ y se alimentan pulsos al metanador y el detector FID. Luego se obtiene una relación entre moles de CO₂ y el área obtenida de la señal cromatográfica, el promedio de estos valores es el factor de calibración que es utilizado para calcular la cantidad de CO₂ capturado mediante la siguiente expresión:

$$\text{Capacidad de captura} = \frac{A * F * MW_{CO_2}}{SW} \quad (2)$$

Donde A es el área obtenida por cromatografía durante la etapa de desorción, F es el factor de calibración hallado, MW_{CO_2} es el peso molecular del CO₂ y SW el peso de la muestra.

Medidas de captura en TGA

Mediante análisis termogravimétrico se siguió la variación de peso del material en el tiempo, los tratamientos térmicos fueron iguales a los utilizados en el equipo de lecho fijo con un flujo de 50 mL min⁻¹ de N₂ para las etapas de pretratamiento y desorción, mientras que en la etapa de carbonatación se usó un flujo de 50 mL min⁻¹ de CO₂ al 50% en Helio. En ésta última etapa el aumento de peso está asociado directamente con la cantidad de CO₂ capturado como es indicado en la reacción 1.

Mediante este procedimiento se evaluaron todas las muestras de silicatos de litio. La temperatura y tiempo de la etapa de captura fueron 500 °C y 2 horas respectivamente. Además se modificaron las temperaturas de captura a 550 y 590 °C para las muestras Li/Si = 3S, 4,1H y 4,1H-(K4,14).

2.3. Caracterización

El análisis de composición química se realizó mediante Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, por dispersión en energía (Modelo EDX-720, marca Shimadzu). La estructura cristalina de las muestras fue examinada por Difracción de Rayos-X (DRX) usando un equipo marca Shimadzu XD-D1 con una fuente de radiación Cu K α , el voltaje y la corriente aplicada fueron de 30kV y 40 mA respectivamente, todas las muestras fueron escaneadas en modo continuo en un rango

de 2 θ de 10°-70° con una velocidad de barrido de 1°/min; la posición de los picos y la pureza de las fases fueron identificados con datos de patrones de difracción (JCPDS). La composición química superficial se analizó mediante un sistema multitécnica (SPECS) equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS 150. El análisis termogravimétrico se realizó utilizando un equipo Mettler Toledo Star, con módulo TGA/SDTA 851.

3. Resultados y discusión

3.1 Efecto del contenido de Li

Mediante FRX se determinó la composición del material después del quemado controlado de las cáscaras de arroz, encontrando que éste está conformado principalmente por SiO₂ con un 92% de pureza, el 8% restante está compuesto principalmente por K, Ca, Al y algunas trazas de Mn, Mg, Fe, Zn, Cu, Sr y S. El área superficial del material es de 249 m²/g, lo cual muestra que es posible obtener sílice con un buen grado de pureza de este residuo industrial y con un porcentaje másico de recuperación del 17,3%.

La Figura 1 muestra los difractogramas de la sílice y los materiales preparados con litio. El sólido SiO₂-W posee un difractograma característico de la sílice amorfa, mientras que en los materiales con litio es posible diferenciar dos fases de silicatos de litio, Li₂SiO₃ (JCPDS 72-1140) y Li₄SiO₄ (JCPDS 37-1472). La muestra Li/Si=4S únicamente presenta los picos característicos de la fase Li₄SiO₄ (Ortosilicato), mientras que las muestras Li/Si=3S y Li/Si=4,1H muestran picos característicos de ambas fases.

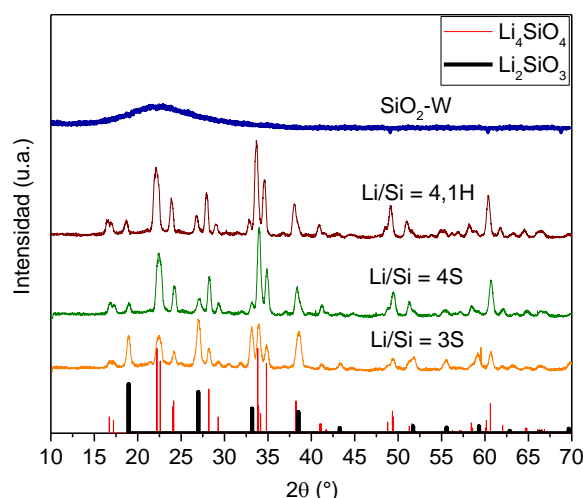


Figura 1. DRX de SiO₂-W y de silicatos de litio calcinados

Asumiendo que la intensidad de los picos es proporcional a la cantidad de cada fase en la muestra [3], los 4 principales picos de ambas fases fueron analizados para estimar la proporción de éstas. La intensidad de cada pico fue calculada como el producto de la altura por el ancho a la altura media y la siguiente expresión fue empleada para realizar la estimación de la proporción de cada fase en las muestras:

$$\%P_j = \frac{\sum_{i=1}^4 FMHW_{ij} * H_{ij}}{\sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^4 FMHW_{ij} * H_{ij}} \quad (2)$$

Donde j representa las dos fases de silicato presenta, %Pj es el porcentaje de la fase j en la muestra, i denota los principales picos de cada fase, H es la altura del pico y FMHW el ancho a la altura media del pico.

En la Tabla 1 se muestran los porcentajes de cada fase calculados para las muestras de silicatos. Las proporciones de la fase Li_4SiO_4 fueron de 58%, 81% and 100% para las muestras Li/Si = 3-S, Li/Si = 4.1-H y Li/Si = 4-S, respectivamente. También se muestra las relaciones Li/Si calculadas mediante DRX, las cuales son similares a la relación nominal utilizada para la síntesis.

Tabla 1. Cuantificación de proporciones de fases de silicatos de litio mediante DRX

| Material | %Li ₂ SiO ₃ | %Li ₄ SiO ₄ | Li/Si |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|
| Li/Si=3-S | 42 | 58 | 3.2 |
| Li/Si=4-S | - | 100 | 4.0 |
| Li/Si=4.1-H | 19 | 81 | 3.6 |

Diferentes autores reportan en sus investigaciones que el ortosilicato es la fase activa para la captura de CO₂ a alta temperatura [3,4], proceso que se lleva a cabo mediante la reacción (1). La Figura 2 muestra comparativamente las curvas de TGA durante la etapa de captura de CO₂ de los materiales preparados, obteniendo valores finales de captura de 0,13 y 0,12 y 0,17 mgCO₂/mgMat para las muestras Li/Si = 3S, Li/Si = 4S y Li/Si = 4,1H respectivamente. Es posible observar que la muestra Li/Si = 4S posee una capacidad de captura inferior a los otros sólidos, siendo ésta la que posee un 100% de la fase ortosilicato. En base a estos resultados se infiere que la presencia de la fase Li₂SiO₃ influye en la difusión de las especies y los mejores resultados se obtienen a mayor proporción de ortosilicato siempre y cuando estén presentes las dos fases. De esta manera, se puede justificar las diferencias en

capacidad de captura entre las muestras Li/Si = 3S y Li/Si = 4,1H, ya que la más reactiva es la 4,1H y ésta presenta mayor proporción de la fase ortosilicato.

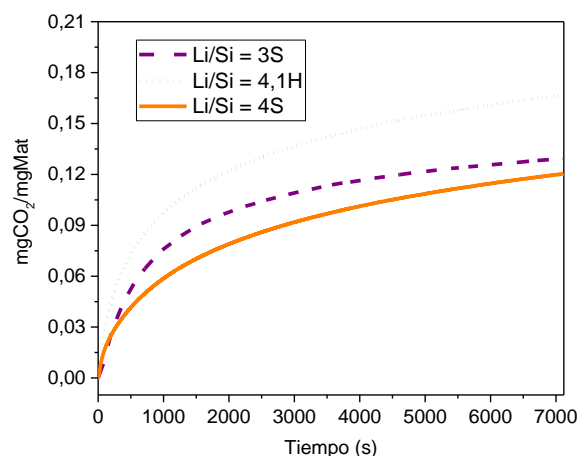


Figura 2. Captura de CO₂ a 500°C durante 2h.

Las muestras Li/Si = 3S y Li/Si = 4,1H fueron evaluadas a diferentes temperaturas (Figura 3), donde se observa que la capacidad de captura de ambos materiales se ve altamente favorecida con el aumento de la temperatura.

Para una muestra compuesta 100% por fase ortosilicato la captura teórica es de 0,367 mgCO₂/mgMat⁻¹, teniendo en cuenta este valor y las proporciones de fases para las muestras en estudio, la capacidad teórica sería de 0,297 y 0,213 mgCO₂/mgMat⁻¹ para las muestras Li/Si = 4,1H y Li/Si = 3S respectivamente. En la Figura 3 se observa que cuando se evalúan los materiales a 590 °C por 2 horas de captura, ambas muestras alcanzan su capacidad máxima. Esto posiblemente puede ser explicado debido que a temperaturas bajas (<590°C) de captura de CO₂ la formación de compuestos eutécticos que mejoran la difusión de las especies no está termodinámicamente favorecida [5].

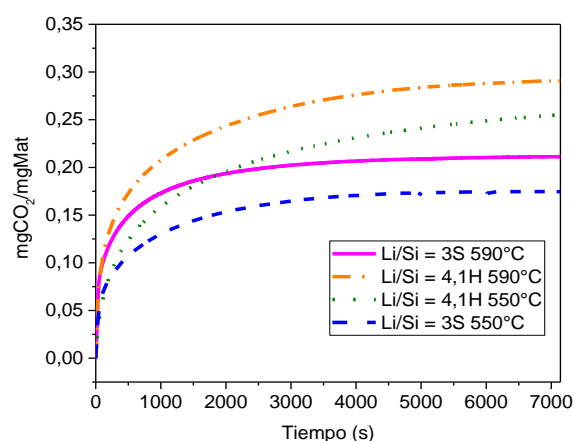


Figura 3. Efecto de la temperatura en la captura de CO₂ para las muestras LiSi=3S y LiSi=4,1H

Debido a que la muestra Li/Si =4,1H, es la muestra que mostró mejor desempeño, fue seleccionada para evaluar el efecto del tiempo de captura y el dopaje con K.

3.2 Efecto del tiempo de captura de CO₂

El efecto del tiempo de la etapa de captura isotérmica de CO₂ fue estudiado para 1, 2 y 3 h (Tabla 2). Se puede observar que el aumento en el tiempo de captura es proporcional a la capacidad de la muestra Li/Si=4,1H. Siendo el mejor resultado 0,167 mgCO₂/mgMat, lo cual corresponde a un 56% de la capacidad de captura teórica para esta muestra.

Tabla 2. Captura de CO₂ (Li/Si = 4,1H)^a

| Análisis | Condiciones | mgCO ₂ /mg Mat |
|-----------|-------------|---------------------------|
| Tiempo de | 1 hora | 0,084 |
| | 2 horas | 0,115 |
| captura | 3 horas | 0,167 |

^aTemperatura=500°C-TPD

3.3 Efecto del promotor

Este efecto se evaluó con 3 proporciones en peso de potasio de 2,07%, 4,14% y 8,28% sobre la muestra Li/Si=4,1H ya preparada.

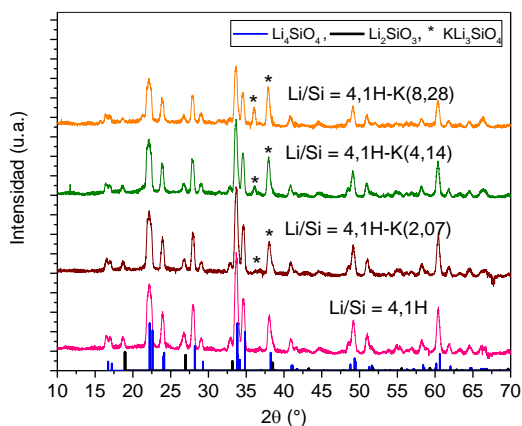


Figura 4. DRX de muestras dopadas con potasio

La Figura 4 compara los DRX de las muestras con dopaje de potasio. En éstos se pueden observar los picos característicos de las fases cristalinas de silicatos de lito que componen la muestra sin dopar y además, la presencia de la fase KLi₃SiO₄ identificada mediante el patrón (38-15 JCPDS ICDD).

Tabla 3. Cuantificación de fases mediante DRX

| Material | %Li ₂ SiO ₃ | %Li ₄ SiO ₄ | %KLi ₃ SiO ₄ |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| K= 2,07 % | 10,4 | 89,5 | 0,1 |
| K= 4,14 % | 8,3 | 76,0 | 5,7 |
| K= 8,28 % | 4,8 | 78,2 | 17 |

*Muestra dopada (Li/Si = 4,1H)

En la Tabla 3 se muestran las proporciones de fases presentes de los sólidos dopados con K. El silicato mixto de K y Li aumenta con la carga de K en el sólido. La captura de CO₂ para las muestra dopadas, se sintetizan en la Tabla 4, la adición de K tiene un efecto positivo en el proceso de captura. El mejor desempeño con un valor de 0,24 mgCO₂/mgMat, se obtuvo para la muestra Li/Si = 4,1H con 4,14% en peso de promotor, valor que corresponde al 86,4% de su capacidad máxima. Diferentes autores, reportan que la mejora en la capacidad de captura está relacionada con la formación de la fase KLi₃SiO₄, la cual confiere estabilidad estructural a la muestra incluso después de someterlo a varios ciclos de captura desorción y además, promueve la formación de fases eutécticas de carbonatos que facilitan la difusión del CO₂ a través del material, mejorando así el contacto entre las especies [2].

Tabla 4. Capacidad de captura de CO₂ para las muestras dopadas con potasio (Li/Si = 4,1H)

| Análisis | Condiciones | mgCO ₂ /mg Mat |
|--------------|-------------|---------------------------|
| Adición de K | K= 2,07 % | 0,160 |
| | K= 4,14 % | 0,241 |
| | K= 8,28 % | 0,236 |

*Temperatura=500°C-TPD, 1 hora de captura

La Figura 5 muestra las curvas de captura de CO₂ a diferentes temperaturas para la mejor muestra dopada con potasio.

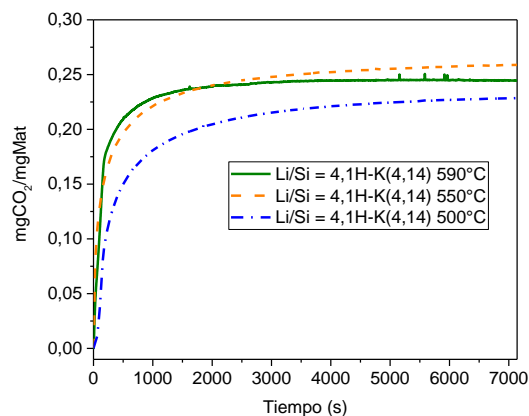


Figura 5. Captura de CO₂ a diferentes temperaturas

Se observa un cambio notable en la cinética inicial de captura ya que la estabilidad de la medida se alcanza en un tiempo significativamente menor en comparación con la muestra sin dopar (Figuras 3 y 5). Con el fin de cuantificar esta diferencia, se calcularon las velocidades de reacción inicial (Tabla 5), a partir de la pendiente de la curva de conversión en función del tiempo ($\Delta(\text{conversión})/\Delta(\text{tiempo})$) para conversiones menores al 10%, de acuerdo con la metodología presentada por Jiménez et al. [6].

Tabla 4. Velocidad inicial a partir de las curvas de TGA.

| Muestra | T (°C) | Velocidad inicial (s ⁻¹) |
|----------------------|--------|--------------------------------------|
| Li/Si = 4,1H | 500 | 0,20 |
| | 550 | 0,46 |
| | 590 | 1,04 |
| Li/Si = 4,1H-K(4,14) | 500 | 0,55 |
| | 550 | 1,26 |
| | 590 | 0,69 |

Los cálculos realizados muestran que para temperaturas de 500 °C y 550 °C el aumento de la velocidad inicial es de 2,7 veces mientras que para 590 °C es 0,7 veces menor. Esto es congruente con lo encontrado por Seggiani et al [7]. Ellos encontraron que a temperaturas superiores a 580 °C ocurre la reacción reversa de la carbonatación, que se ve favorecida por la presencia de carbonatos eutécticos de K-Li.

3.4 Medidas de estabilidad

La estabilidad luego de varios ciclos es fundamental en este tipo de materiales. Se evaluó esta propiedad realizando 9 ciclos de captura/desorción de la muestra Li/Si=4,1H y Li/Si=4,1H-K(4,14), mostrando que ambos materiales son estables.

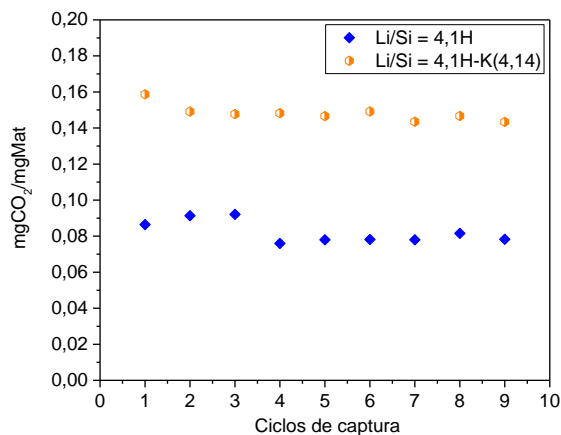


Figura 6. Estabilidad a 9 ciclos de Captura/desorción

4. Conclusiones

Mediante un método simple de lavado se obtuvo sílice con un porcentaje de pureza del 92% y un área superficial de 249 m²/g. El método de síntesis empleado afecta la proporción de fases silicato de litio obtenida y a su vez la capacidad de captura de los materiales. Los resultados sugieren que a mayor porcentaje de ortosilicato es más alta la capacidad de captura si además está presente la fase Li₂SiO₃ en el material.

La temperatura tiene un efecto positivo sobre el desempeño en captura de CO₂ de los materiales, alcanzando la capacidad teórica a una temperatura de 590 °C.

El tiempo de captura de CO₂ isotérmica, para la muestra Li/Si = 4,1H, es proporcional a la capacidad del material, alcanzado un 56% de la carbonatación teórica para 3 horas de sorción.

El dopaje con potasio afecta la cinética de captura de CO₂ debido a la formación de carbonatos eutécticos que favorecen la difusión del gas a través del material sólido. El mejor valor de captura se obtuvo para la muestra con un 4.14% en peso de K, aumentando en 2.7 veces la velocidad inicial de captura respecto a la muestra sin dopar.

Los materiales sintetizados tienen excelentes capacidades de regenerabilidad, ya que son estables a 9 ciclos de captura/desorción, en el caso de la muestra Li/Si=4,1H-K(4,14), el potasio confiere además propiedades de estabilidad estructural.

5. Referencias

- [1] A. Yamasaki, Journal of Chemical Engineering of Japan, 36 (2003), 361–375.
- [2] Sai Zhang, Muhammad B.I. Chowdhury, Qi Zhang, and Hugo I. de Lasa, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49 (2016) 12507-12692.
- [3] A. Choudhary, B.S. Sahu, R. Mazumder, S. Bhattacharyya, P. Chaudhuri; Journal of Alloys and Compounds, 590 (2014) 440–445.
- [4] Ke Wang, Pengfei Zhao, XinGuo, YiminLi, Dongtai Han, Yang Chao, Energy Conversion and Management, 81 (2014) 447–454.
- [5] Sai Zhang, Qi Zhang, Haiyan Wang, Yanhui Ni, Zibin Zhu, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 17913-17920.
- [6] D. Barraza Jiménez, M.A. Escobedo Bretado, D. Lardizábal Gutiérrez, J.M. Salinas Gutiérrez, A. López Ortiz, V. Collins-Martínez, International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013) 2557-2564.

OZONACIÓN CATALÍTICA DE CAFEÍNA UTILIZANDO TiO_2 INMOVILIZADO SOBRE TRES DIFERENTES SOPORTES ESTRUCTURADOS EN UN REACTOR DE LECHO PERCOLADOR

Alonso Hurtado Bolaños, Bárbara Miranda Morales, Esteban Durán Herrera*

Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica

**E-mail: esteban.duranherrera@ucr.ac.cr*

Resumen

Esta investigación tuvo como fin comparar la eficacia de tres soportes estructurados (espumas cerámicas, honeycombs y pellets esféricos) recubiertos con dióxido de titanio en la degradación de cafeína mediante ozonación catalítica en un reactor de lecho percolador. Para la comparación de los soportes se realizó un análisis de varianza (ANOVA) manteniendo condiciones constantes de flujos, concentración de cafeína, pH y concentración de ozono en la fase gaseosa. Se concluyó que las espumas fueron el mejor soporte estructural puesto que permitieron una conversión promedio de $(53.8 \pm 6.0) \%$ utilizando un factor de cobertura de 2. Asimismo, se desarrollaron dos diseños robustos con el fin de encontrar las mejores condiciones de operación para el reactor. Se demostró que las variables significativas para los ámbitos de trabajo escogidos son el soporte dentro del reactor y el flujo de líquido, obteniéndose mejores resultados cuando se trabaja con espumas y un flujo de 1 L/min. Las variables de concentración de cafeína, concentración de ozono y nivel de acidez no fueron significativas para las condiciones de estudio.

Palabras clave: cafeína, espumas cerámicas, honeycombs, ozonación, reactor de lecho percolador

Abstract

This research aimed to compare the efficacy of three structured supports (ceramic foams, honeycombs and spherical pellets) coated with titanium dioxide in the removal of caffeine using catalytic ozonation in a trickle bed reactor. The comparison of the supports was done by analysis of variance (ANOVA), keeping flow rates, caffeine concentration, pH, and ozone gas phase concentration constant. It was concluded that ceramic foams were the best structured support, achieving an average conversion of $(53.8 \pm 6.0) \%$, using a coverage factor of 2. Also, in this investigation, two robust experimental designs were applied in order to find the best operating conditions of the reactor. It was demonstrated that the type of support inside the reactor and the liquid flow rate were significant, obtaining better results when ceramic foams and 1 L/min were used. Caffeine concentration, ozone concentration, and pH resulted not significant variables.

Keywords: caffeine, ceramic foams, honeycombs, ozonation, trickle bed reactor

1. Introducción

Una de las principales preocupaciones de las sociedades actuales es la conservación del recurso hídrico es por ello que se han desarrollado diferentes técnicas y tecnologías para el tratamiento de aguas residuales tanto de procesos industriales como domésticas; sin embargo, se ha demostrado que algunos contaminantes tóxicos y difícilmente biodegradables no se eliminan por completo, por lo que los mismos continúan produciendo un efecto negativo sobre los ecosistemas y en la salud de las personas [1].

La cafeína es uno de los compuestos emergentes que se encuentra con mayor frecuencia en cuerpos de aguas receptores, y es utilizado como un indicador de contaminación antropogénica. Esta sustancia es empleada como estimulante y se encuentra en el café, té, chocolate y bebidas gaseosas. Asimismo, es el componente de gran cantidad de medicamentos con función analgésica, por todo esto, la cafeína es frecuentemente introducida de manera antropogénica en las aguas que se descargan o se van a tratar. Este compuesto es altamente persistente, debido a su alta solubilidad de 21.7 g/L y mínima volatilidad. La mineralización completa de la cafeína produce sustancias como CO_2 y NH_3 ; sin embargo, dependiendo del sistema oxidativo que se utilice puede conllevar a la formación de intermediarios orgánicos persistentes que pueden no ser eliminados tan eficientemente, por lo que es posible que, aunque los porcentajes de degradación de la cafeína sean altos, el TOC puede no disminuir considerablemente [2].

Cualquier reacción de oxidación para el tratamiento de compuestos orgánicos en el cual la especie dominante son los radicales hidroxilos es categorizada como un proceso de oxidación avanzada (POA). Estos radicales tienen un potencial de oxidación estándar alto (2.80 V) y exhiben velocidades de reacción altas en comparación con otros oxidantes como el peróxido de hidrógeno (1.78 V) o el permanganato de potasio (1.70 V), lo que les permite reaccionar con compuestos orgánicos difíciles de tratar [3]. El ozono es utilizado en un POA para el tratamiento de agua debido a su alto poder oxidativo; sin embargo, se ha reportado que por sí solo no puede degradar por completo los compuestos orgánicos y puede producir intermediarios tóxicos [4].

Ante esta desventaja, los catalizadores heterogéneos al tener alta estabilidad y menores pérdidas han permitido aumentar la eficiencia de la descomposición del ozono, además de poder ser reciclados y reutilizados en otros tipos de tratamiento, por lo anterior el interés en los procesos de ozonación catalítica heterogénea como un proceso de oxidación avanzada ha aumentado debido a su potencial para degradar y mineralizar contaminantes emergentes,

además de disminuir los efectos negativos sobre la calidad del agua. La eficiencia de este método depende mayoritariamente de las propiedades de superficie del catalizador y del pH de la disolución [5].

Un catalizador que suele usarse en procesos de oxidación avanzada es el dióxido de titanio. Este óxido es no tóxico, insoluble, y mucho más barato que otros catalizadores metálicos. En procesos de ozonación catalítica heterogénea, donde el agua es ozonada utilizando este catalizador, se ha logrado altos niveles de oxidación de material orgánico, sin ocasionar que el dióxido de titanio se disuelva en el agua tratada por ozonación [6]. Este compuesto tiene la capacidad de adsorber oxígeno en forma de iones superóxidos (O_2^-), una especie rica en electrones que promueve la descomposición del ozono en radicales libre [7].

La línea de investigación a la cual pertenece este proyecto ha demostrado que en los procesos heterogéneos de ozonación catalítica, el utilizar catalíticos como hierro o cobre soportados en materiales como por ejemplo la diatomita, permiten la eliminación de agentes contaminantes poco biodegradables; sin embargo, se presenta el inconveniente de que estos catalizadores son sólidos finos que no pueden ser colocados fácilmente en los reactores de flujo continuo, por lo que surge la necesidad de evaluar diferentes opciones de inmovilización, logrando buenas conversiones y manteniendo los costos bajos. Asimismo, resulta importante la operación de reactores en flujo continuo, con el fin de tratar en un menor tiempo, una mayor cantidad de efluentes líquidos

Los reactores catalíticos pueden organizarse de forma aleatorias o estructuradas. En los primeros, las partículas del catalizador se encuentran de forma caótica en la zona de reacción, por lo que se presentan flujos menos uniformes que en los segundos. Por otro lado, en los reactores estructurados el catalizador tiene una distribución espacial bien definida y uniforme, permitiendo un acceso adecuado de los reactivos [8]. Existe una gran cantidad de soportes estructurados que buscan lograr un flujo lo más uniforme posible; por ejemplo, los monolitos, las fibras catalíticas y las espumas cerámicas. En la Tabla 1 se comparan características generales de tres tipos de soportes comunes utilizados en procesos catalíticos, y que a su vez fueron los seleccionados para el desarrollo de la investigación.

Tabla 1. Comparación de las propiedades de diferentes estructuras para la catálisis heterogénea

| Soporte estructural | Pellets | Honeycombs | Espumas |
|------------------------------|----------|------------|-----------|
| Flujo másico radial | Adecuado | No | Muy bueno |
| Intercambio de calor radial | Adecuado | No | Muy bueno |
| Tortuosidad del flujo de gas | Sí | No | Sí |
| Caída de presión | Alta | Mediana | Baja |
| Porcentaje de macroporosidad | 35-40 % | 70-90 % | 60-95 % |

De manera general, esta investigación buscó preparar, caracterizar y comparar tres diferentes soportes estructurados (espumas cerámicas, honeycomb y pellets esféricos) con dióxido de titanio en un reactor de lecho percolador, para la eliminación de la cafeína en efluentes líquidos en un proceso de ozonación catalítica heterogénea.

2. Experimental

2.1 Preparación de los soportes estructurados

Las espumas cerámicas de alúmina (120 mm de diámetro, 22 mm de altura, 10 ppi y un área específica estimada de $629 \text{ m}^2/\text{m}^3$), y los pellets esféricos de alúmina (13 mm, área específica de $283 \text{ m}^2/\text{m}^3$) fueron obtenidos de la empresa KOHS Advanced Ceramics, mientras que los honeycombs (OD 118 mm, altura 154 mm, 100 cps y área específica de $1240 \text{ m}^2/\text{m}^3$) fueron adquiridos de TOHO Ceramic Technology Co. Cada uno de los soportes se lavó durante 1 h con agua jabonosa para eliminar grasa y polvo que se podían encontrar en los mismos, posteriormente, fueron lavados utilizando una disolución de ácido nítrico al 10 % m/m para la pasivación de la superficie de los mismos durante 2 h; luego fueron enjuagados con agua destilada para eliminar restos de ácido en los mismo (1 h), y por último se les aplicó aire comprimido para arrastrar el agua restante. Tras este proceso de pretratamiento, los mismos fueron puestos en la estufa durante 2 h a una temperatura de $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2 Preparación de la suspensión de dióxido de titanio

Se preparó una disolución de metanol en agua al 35 % v/v. Por cada 60 mL de disolución se agregó 3 g de dióxido de titanio. Con el fin de garantizar que el TiO_2 se suspendiera y no se formaran grumos del mismo; la suspensión se colocó durante 30 min en un baño ultrasónico. Por último, el pH de la disolución se ajustó a un valor aproximado de 3.00

utilizando una disolución de ácido nítrico 0.1 N. El dióxido de titanio utilizado se caracteriza por tener un tamaño de partícula de 21 nm y una pureza del 99.5 %, y fue obtenido de SIGMA-ALDRICH (CAS 13463-67-7).

2.3 Recubrimiento de dióxido de titanio sobre los soportes

Primeramente, las espumas fueron introducidas en un tubo de PVC, y se agregó la suspensión de dióxido de titanio anteriormente sonificada, asegurándose que la llave de salida del tubo estuviera cerrada. Mediante inspecciones visuales previas a este paso se garantizó que en la suspensión no hubiera sedimentación apreciable del TiO_2 en ningún momento antes de ser utilizada. Después de cinco minutos de contacto entre el soporte y la suspensión, esta última fue descargada a una velocidad de 1 cm/min con el fin de que se creara un cubrimiento lo suficientemente uniforme. Cuando toda la suspensión se había descargado, los soportes se dejaron escurrir por aproximadamente 10 min, y luego fueron trasladados a la estufa donde se secaron en la misma durante 2 h a una temperatura de $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se colocaron en un horno para la calcinación utilizando una temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. El proceso de recubrimiento fue aplicado dos veces con lo que se obtuvo una impregnación aproximada de 6.6 g de TiO_2/m^2 . El procedimiento se repitió para los honeycombs y para los pellets esféricos.

2.4 Caracterización de los soportes

Con el fin de determinar algunas propiedades físicas y químicas del catalizador soportado, al mismo se le realizaron ensayos de difracción de rayos X (PANalytical- Empyrean) y microscopía electrónica de barrido con análisis EDX (Hitachi HT7700)

2.5 Cuantificación de la cafeína

Para la cuantificación de la cafeína se utilizó un método espectrofotométrico ultravioleta-visible (BioMate 3) utilizando una longitud de onda de 274 nm.

2.6 Corridas en el reactor de lecho percolador

Como reactor de lecho percolador se utilizó el *Octopus Reef Reactor* con varias modificaciones. Previamente, a cada uno de los viales donde se tomaron las muestras líquidas se le agregaron cinco gotas del tiosulfato de sodio (0.1 mol/L) con el fin de que se pudiera detener la reacción de oxidación al tomar la muestra. El soporte respectivo para la corrida era colocado en el mismo manteniendo siempre una altura equivalente entre ellos (30 cm),

con el fin de hacer las corridas comparables por soporte. Por otro lado, se debió ozonizar el sistema de reacción durante 5 min con el fin de eliminar cualquier carga orgánica presente en el sistema de reacción.

Posteriormente, la disolución de cafeína a la cual se le ajustó el pH según la corrida utilizando ácido nítrico o hidróxido de sodio previamente, se alimentó al reactor por medio de una bomba sumergible de manera simultánea con la corriente de gas que lleva el ozono generado, y se dejó correr el sistema durante aproximadamente 5 min. Durante el

tiempo que duró la reacción se tomaron muestras líquidas al menos cada minuto y se les midió la absorbancia.

Por otro lado, la concentración de ozono en el gas de salida se monitoreó a través del equipo Model 452 Ozone Monitor, Teledyne Instruments y para la determinación de la concentración de ozono disuelto en el efluente se utilizó el método índigo a través de ampollas, siguiendo el procedimiento indicado del Pocket Colorimeter II de la compañía HACH. En la Figura 1 se muestra un diagrama del equipo experimental.

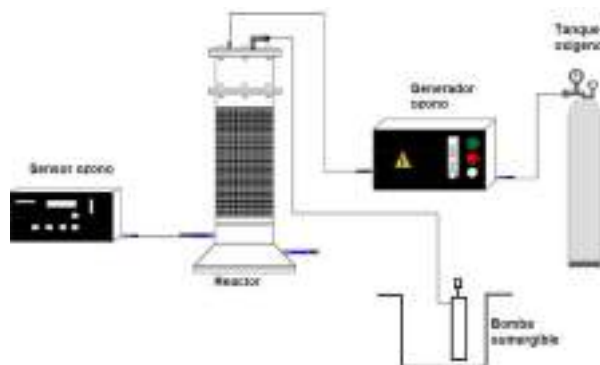


Figura 1. Diagrama experimental del reactor de lecho percolador, el sistema de generación y medición de ozono

3. Resultados y discusión

Para evaluar el proceso de recubrimiento de los soportes estructurados con dióxido de titanio, a los mismos se les realizó microscopia electrónica de barrido. Para el caso de las espumas cerámicas el resultado del análisis se observa en la Figura 2, y se puede evidenciar fácilmente la presencia de la inmovilización del dióxido de titanio sobre la superficie tortuosa del soporte, la capa de TiO_2 se presenta bastante homogénea y de forma lisa sobre toda la muestra analizada. No se evidencian defectos importantes en la capa sobre la superficie ni

tampoco acumulación del óxido en zonas de la muestra. Por otro lado el análisis EDX de la muestra para la zona señalada muestra un porcentaje importante de titanio (50.1 %), oxígeno (33.0%) y aluminio (7.0%). Por medio de este análisis y el resultado obtenido se demostró que en la superficie del soporte lo que se encuentra principalmente es el catalizador. El mismo análisis fue realizado a los honeycombs y a los pellets y también se obtuvieron resultados parecidos que permitían demostrar el proceso de soportado del titanio en la superficie.

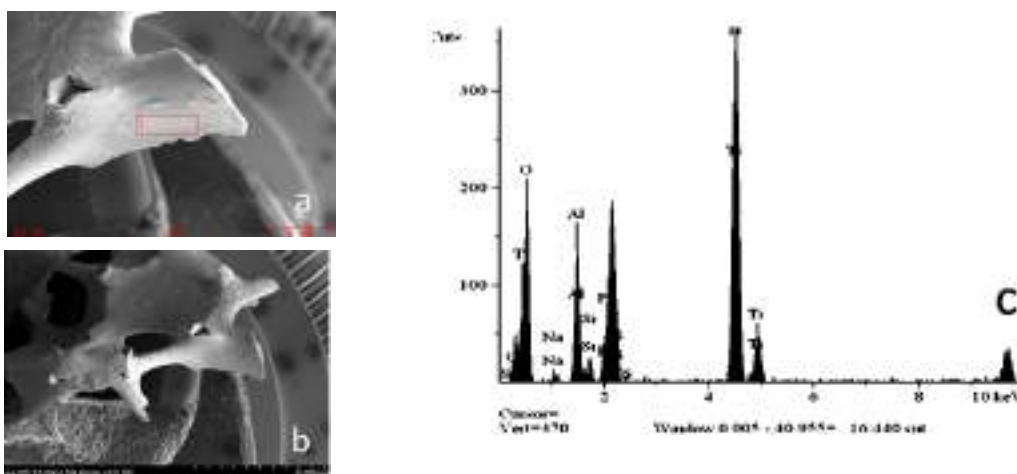


Figura 2. (a, b) Fotografías de la microscopia electrónica de barrido y (c) análisis EDX para las espumas cerámicas con dióxido de titanio.

En el análisis XRD se identificaron picos muy intensos en 35.128 y 43.328 que son característicos del óxido de aluminio por ser el material que se encuentra en mayor proporción en la muestra. Por otro lado, se reconocieron los picos de 27.398, 36.083, 41.244 y 54.338 que son característicos de la fase cristalográfica rutilo del dióxido de titanio, lo que permite evidenciar que el proceso de calcinación a temperatura de 700 °C permitió favorecer la transformación del mismo en esta fase, que según la teoría esta permite favorecer los procesos de ozonación catalítica heterogénea

Con el fin de determinar cuál de los tres soportes estructurados con recubrimiento de titanio era el mejor, cada uno de ellos fue sometido a cinco ciclos de reacción utilizando un pH de 3.00, flujo de líquido de 1 L/min, flujo de oxígeno 4 L/min y una concentración de ozono de 15 g/Nm³. Los resultados de estas corridas pueden apreciarse en la Figura 3.

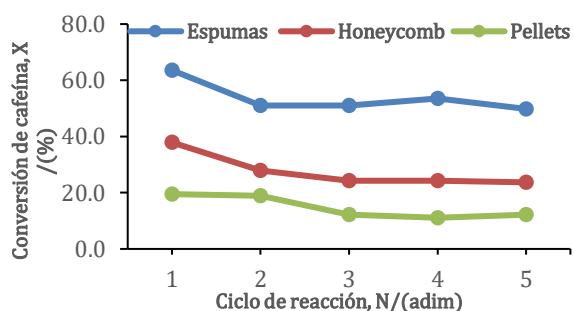


Figura 3. Eficacia en la remoción de cafeína según soportes estructurados con dióxido de titanio

De las corridas experimentales que se discutieron con anterioridad, se realizó un ANOVA de un solo factor con el fin de detectar si se puede considerar que el soporte estructural es significativo estadísticamente para la reacción de ozonación que se está llevando a cabo. Se obtuvo un valor p de 0.001 por lo que se verifica que este factor si es estadísticamente significativo, y que no hay igualdad entre las medias de ninguno de los tratamientos. Según este análisis se evidencia que para las condiciones utilizadas las espumas cerámicas son la mejor opción para el proceso puesto tienen un rendimiento muy superior en comparación a los otros dos soportes

Se considera que las espumas producen una mayor conversión de cafeína porque presentan propiedades estructurales que favorecen los procesos de transferencia de masa, los cuales son fundamentales en este tipo de reacciones. Las espumas promueven tanto un flujo másico axial como radial durante la reacción debido a la tortuosidad de su estructura. Lo anterior ocasiona un nivel de turbulencia adecuado en el sistema y a su vez un mayor contacto entre las fases; por lo tanto, el ozono (estado gaseoso), el agua con cafeína (estado líquido)

y el catalizador (estado sólido) presentan mayores interacciones moleculares y choques efectivos entre especies, lo que en última instancia favorece la reacción deseada. Es importante resaltar que este aspecto termina siendo más importante que el área específica, ya que aunque las espumas tienen una menor área específica que los honeycombs (629 m²/m³ contra 1200 m²/m³), estas presentaron una mayor conversión. En los canales que conforman la estructura honeycomb, el mezclado radial no se presenta, desfavoreciendo en última instancia el contacto íntimo entre las fases. Por otro lado, en el caso de los pellets esféricos la conversión es aún menor debido a su pequeña área específica, poca porosidad y flujo radial pequeño.

Con el fin de determinar si efectivamente el dióxido de titanio permite mejorar la remoción de la cafeína se comparó los resultados obtenidos y su respectiva incertidumbre con la conversión que permite el soporte estructurado puro para cada uno de los soportes. El caso de las espumas cerámicas se muestra en la Figura 4, y en la misma se evidencia que el intervalo donde se puede encontrar el valor verdadero de la conversión del analito estudiado, en todo momento es superior al valor de conversión obtenido de este soporte sin el catalizador, por lo que se puede concluir que el inmovilizar dióxido de titanio sí permite mejorar considerablemente el proceso reactivo de la ozonación catalítica heterogénea de la cafeína.

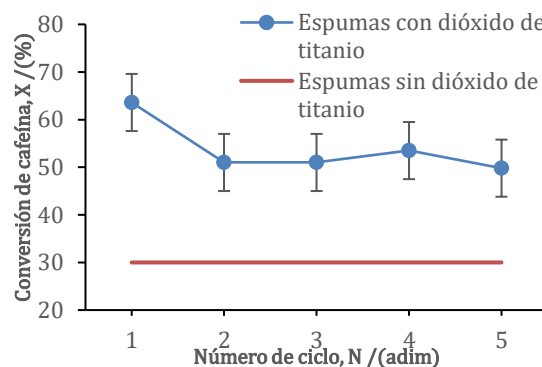


Figura 4. Análisis de la mejora del soporte con y sin el catalizador para el caso de las espumas cerámicas mostrando una incertidumbre expandida para la conversión de cafeína con un factor de cobertura de 2

El balance de masa de ozono para el caso de las espumas cerámicas se muestra en la Tabla 2. En el mismo puede evidenciarse que la concentración de ozono a la salida del líquido es baja, por lo que se podría sospechar que gran parte del ozono que se está logrando transferir a la fase líquida está reaccionando. Sin embargo, el proceso de transferencia del ozono de la fase líquida a la gaseosa podría es-

tar limitando la reacción impidiendo obtener valores de conversión más alto, ya que como puede verse en el cuadro anterior la concentración de ozono a la salida del gas es bastante alta. Si se quisieran mayores conversiones del contaminante escogido resultaría necesario mejorar la transferencia gas-líquido en el sistema, lo que se podría hacer trabajando a flujos bajos, o aumentando las dimensiones del reactor

Tabla 2. Balance de masa para espumas cerámicas

| Ozono a la entrada (g/min) | Ozono a la salida (g/min) | Ozono a la salida del líquido (mg/L) | Ozono que reaccionó (g/min) |
|----------------------------|---------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| 0.0754 | 0.0633 | 0.17 | 0.219 |
| 0.0754 | 0.0613 | 0.02 | 0.256 |
| 0.0754 | 0.0586 | 0.06 | 0.311 |
| 0.0703 | 0.0578 | 0.06 | 0.228 |
| 0.0734 | 0.0578 | 0.06 | 0.283 |

Para estudiar el efecto de las condiciones de operación en el reactor se decidió realizar un diseño robusto (Taguchi) L_9 abarcando las variables: soporte estructural, concentración de ozono, concentración de cafeína y el nivel de acidez. Se obtuvieron los gráficos de medias que se muestran en la Figura 5. Al realizar el ANOVA el único efecto significativo es el soporte estructural, mientras que el nivel de acidez y la concentración de ozono no son significativas, por lo que se puede concluir que las mejores condiciones de trabajo para el reactor es usar las espumas cerámicas, trabajar a una concentración de ozono de 15 g/Nm^3 , ya que al ser una variable no significativa, se busca el nivel más económico (menor consumo eléctrico). Y en cuanto a las otras dos variables que se estudiaron, el hecho de que no sean significativas le otorga flexibilidad al sistema para tratar diferentes tipos de aguas que se puedan presentar.

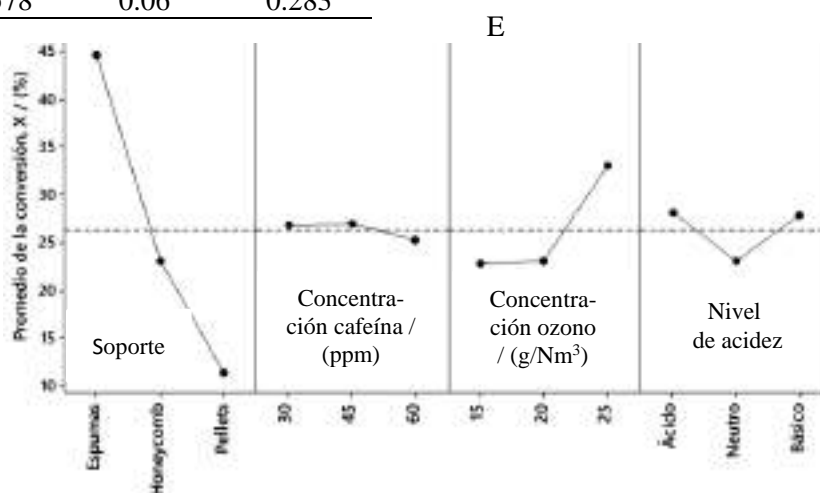


Figura 5. Gráficos de efectos para la media de las conversiones de cafeína obtenidas para el diseño Taguchi L_9

Asimismo, se realizó otro diseño experimental el cual consistió en un Taguchi con un arreglo ortogonal L_4 para este caso se decidió estudiar la concentración de ozono, el nivel de acidez y el flujo de líquido como variables, y se dejó el soporte estructural fijo (esponjas). El factor que afecta mayoritariamente la conversión de la cafeína como puede evidenciarse en la Figura 6 es el flujo de líquido que se utilice. De manera general, se espera que, por la morfología de este soporte y la cantidad de

espacio vacío en las mismas, un aumento en la velocidad o el flujo de líquido va a ocasionar una mayor dispersión axial, este aumento en el sistema puede llevar a favorecer los procesos de transferencia de masa, mejorando la eliminación del contaminante modelo. No obstante, un aumento muy grande en los flujos de líquido significaría menores tiempos de residencia en el reactor lo cual impide un contacto íntimo entre la fase gaseosa y la fase líquida provocando un efecto negativo en el rendimiento del reactor.

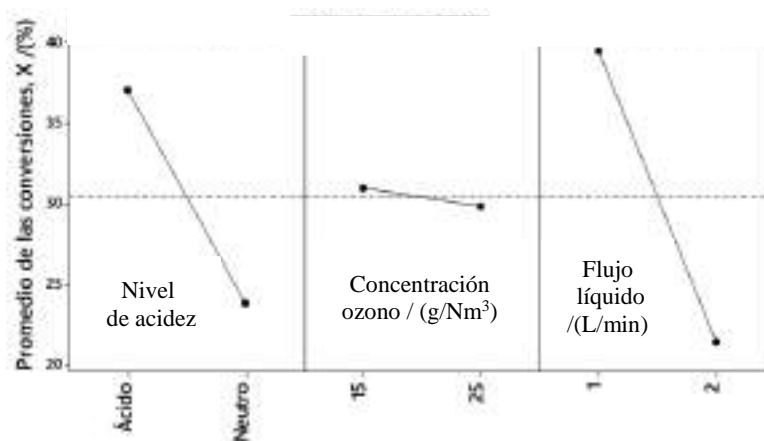


Figura 6. Gráficas de efectos para las medias del diseño Taguchi L₄ para espumas cerámicas

4. Conclusiones

A través de los resultados obtenidos en el análisis de varianza (ANOVA) al cambiar únicamente el soporte se concluye que el tipo de soporte que se coloca en el reactor de tipo lecho percolador afecta de manera significativa el resultado de porcentaje de conversión de la cafeína en las condiciones establecidas. Se demostró que las espumas de cerámica poseen un porcentaje de conversión mayor (53,8 %) que los pellets de alúmina (14,9 %) y los soportes tipo honeycomb (27,6 %), debido a que su estructura favorece los procesos de transferencia de masa hacia el catalizador.

De los diseños de experimentos desarrollados, el soporte y el flujo de líquido fueron los únicos factores significativos identificados, estos deben ser escogidos en el nivel de espumas cerámicas y un flujo de líquido de 1 L/min. El nivel de acidez y la concentración de cafeína pueden trabajarse en cualquier valor del intervalo propuesto, otorgándole gran flexibilidad al sistema

5. Referencias

- [1] *Advanced oxidation processes for water and waste treatment*. S. Parsons, London, IWA Publishing, 2004.
- [2] I. Damalzio, L. Santos, R. López, M. Ebrelin, R. Augusti, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 16.
- [3] *Wastewater treatment. Advance processes and technologies*. A. Rakshit, K. Anil, B. Punjabi, A. Suresh, Boca Raton, CRC Press, 2012.
- [4] Y. Guo, L. Yang, X. Cheng, X. Wang, *J Environ Anal Toxicol*, 2 (2012) 150.
- [5] R. Hunter, *Sci. Chem*, 50 (2001) 2.
- [6] R. García, S. Cortés, J. Sarasa, P. Ormad, J. Ovelleiro, *Proc of Ozone World Congress*, Kyoto, 1997.
- [7] *The Handbook of Environmental Chemistry: Quality and Treatment of Drinking Water (Part II)*. J. Hoigne, Berlin, Springer, 1998.
- [8] *Novel Concepts in Catalysis and Chemical Reactors*. A. Cybulski, J. Moulijn, A. Stankiewicz, Weinheim, Wiley-VCH, 2010.

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE CATALIZADORES DE Ni-(Mg,Ce) SOPORTADOS EN CARBÓN DERIVADO DE CELULOSA EN LA HIDROGENACIÓN DE CO₂

A. Monzón*, P. Tarifa, F. Cazaña, V. Sebastián, N. Latorre, E. Romeo, C. Royo

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, C/ Mariano Esquillor, 50018, Zaragoza, España.

*E-mail: amonzon@unizar.es

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de hidrogenación de CO₂ con catalizadores de Ni dopados con Mg y/o Ce, soportados en Carbón Derivado de Celulosa. Los catalizadores se prepararon, en una única etapa, por descomposición térmica en atmósfera reductora, de celulosa previamente impregnada con los precursores metálicos. Los catalizadores sintetizados contienen nanopartículas de Ni⁰ dispersas sobre óxidos de Mg y/o Ce, que se han formado sobre el soporte carbonoso, el cual tiene una estructura microporosa.

Los resultados de reacción indican que el catalizador Ni(3,5)/Mg es más estable, en términos de actividad (64%), y de selectividad (81%), que los catalizadores con Ce aunque con el Ni(3,5)/Mg-Ce se obtiene el mayor rendimiento inicial a CH₄, 57%. En cuanto al efecto del % Ni, el catalizador Ni(1,75)/Mg, muestra una selectividad superior al 82% y una conversión del 44%, lo que da rendimientos a CH₄ superiores al 35%. En términos de productividad a CH₄, el catalizador de Ni(0,875)/Mg alcanza inicialmente 310 mol CH₄/gNi-min, aunque se desactiva durante la reacción.

Estos resultados son consecuencia de la desactivación del Ni, causada por la sinterización, la cual se ve promovida por la presencia de CO, y por la posible re-oxidación del Ni en presencia de especies CeO_x.

Palabras clave: Metanación, metano, Ni-Mg, Ni-Ce.

Abstract

In this work, we present results of hydrogenation of carbon dioxide to methane using Ni based catalysts doped with Mg and/or Ce, and supported on cellulose-derived carbon. The catalysts were prepared, in one-step, by thermal decomposition under a reductive atmosphere of the cellulose previously impregnated with the metallic precursors. The catalysts contain Ni⁰ nanoparticles dispersed over the Mg and Ce oxides formed over the carbonaceous support.

The results of reaction show that Ni(3,5)/Mg is more stable, in terms of activity (64%) and selectivity (81%) than Ce-doped catalysts, which show loss of the activity and of the selectivity during reaction. In spite of this, with Ni(3,5)/Mg-Ce it was obtained the higher yield to CH₄, reaching up 57%.

Regarding the effect of % Ni, the catalyst Ni(1,75)/Mg, shows a selectivity higher than 82%, and a conversion of around 44%, which gives CH₄ yields greater than 35%.

In terms of methane productivity, the sample Ni(0,875)/Mg, initially reaches a value of 310 mol CH₄/gNi-min, although it is deactivated during the reaction.

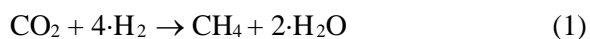
These results are consequence of the deactivation of Ni, caused by sintering, which is promoted by the presence of CO, and by the possible re-oxidation of Ni in the presence of CeO_x species.

Keywords: Methanation, methane, Ni-Mg, Ni-Ce.

1. Introducción

El cambio climático es un problema que preocupa a países de todo el mundo. Uno de los factores que probablemente afecta a este cambio es el aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera. Por ello, el control de sus emisiones se ha convertido en un desafío global [1,2]. Para reducir el CO₂ atmosférico se están planteando fundamentalmente dos estrategias, una basada en su captura y almacenamiento, y otra en utilizarlo como reactivo [3]. Esta segunda vía es la que tiene un mayor interés ya que el CO₂ es una materia prima de carbono de origen renovable, fácilmente accesible y altamente funcionalizable [4-9]. Su conversión es más atractiva si, además, se logran obtener de forma rentable económicamente productos de gran tonelaje. Actualmente, la utilización de CO₂ como materia prima se limita a unos pocos procesos: síntesis de urea (para fertilizantes nitrogenados y plásticos), ácido salicílico (un ingrediente farmacéutico) y policarbonatos (para plásticos) [10]. Por ello, se está estudiando su utilización como reactivo en reacciones de síntesis de combustibles lo que puede resultar una alternativa más eficiente para reducir el CO₂ en la atmósfera [11]. En definitiva, el reciclaje de CO₂ para obtener productos químicos y combustibles supone un uso más sostenible de los recursos, un menor consumo de fuentes de fósiles, y todo ello sin introducir más CO₂ en el sistema global. Por ello la hidrogenación catalítica para obtener combustibles es una ruta prometedora debido a su elevado impacto potencial en muchas áreas fundamentales como catálisis, biotecnología o las ciencias ambientales [12,13].

En particular, la hidrogenación de CO₂ a CH₄ (Ec.1) es una alternativa interesante ya que este compuesto es una excelente fuente de energía, con una densidad energética 32,8MJ/m³, superior a los 9,7 MJ/m³ que tiene el hidrógeno [14].



Esta reacción es termodinámicamente favorable ya que es exotérmica ($\Delta H_r = -252,9$ kJ/mol) y espontánea ($\Delta G = -130,8$ kJ/mol), sin embargo, la reducción del CO₂ a CH₄ es un proceso que involucra 8 electrones que está cinéticamente limitado. Por ello, para alcanzar conversiones y selectividades aceptables se requiere de un catalizador adecuado [15]. Vannice y cols. [16], encontraron que la actividad de metanación del CO aumenta en el siguiente orden: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt, Ir. Los catalizadores basados en Ni han sido ampliamente utilizados en la metanación de CO y CO₂ debido a su elevada actividad y su relativamente bajo precio. Sin embargo, estos catalizadores pueden desactivarse por deposición

de coque y/o sinterización de las partículas metálicas. Además, la actividad del catalizador depende del método de síntesis empleado y del tipo de soporte [17], ya que éste puede estabilizar los centros activos y mejorar la adsorción del H₂ y/o del CO₂. Así, la elevada actividad y/o estabilidad que presentan catalizadores soportados en MgO, ZrO₂ o CeO₂ se ha atribuido a la disminución en el tamaño de las partículas metálicas [18] debido a la mayor interacción de las nanopartículas de Ni con el soporte. Esto redundará además en una mayor resistencia a la desactivación por formación de coque o por sinterización [19, 20]. A este respecto, los soportes obtenidos de materias primas derivadas biomasa lignocelulósica, además de ser de origen renovable, presentan buenas propiedades texturales. La biomasa está formada por estructuras jerarquizadas complejas que, utilizándolas como bioplantilla, permiten obtener soportes con una gran variedad morfológica [21]. Mediante técnicas de mineralización biomórfica. En particular, mediante descomposición térmica en atmósfera reductora de materiales lignocelulósicos se obtienen materiales carbonosos que retienen parcialmente la estructura del material de partida. Modificando las condiciones a las que se lleva a cabo la descomposición térmica (e.g. temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo de descomposición, tipo de atmósfera, etc) pueden obtenerse soportes con un amplio rango de propiedades estructurales [22]. Además, si previo a la etapa de descomposición térmica, el material original es impregnado con los precursores metálicos, se obtiene, en una sola etapa, un catalizador constituido por un soporte carbonoso con las nanopartículas de metal dispersas en su superficie [23]. En este trabajo se presentan los resultados actividad selectividad y estabilidad de catalizadores de Ni (Mg, Ce) y soportados en carbón derivado de celulosa (CDC) durante hidrogenación de CO₂.

2. Experimental

Los catalizadores de Ni-Me/CDC, siendo Me: Mg y/o Ce, se prepararon mediante impregnación a humedad incipiente de la celulosa con una disolución acuosa de los nitratos metálicos. Se sintetizaron una serie de catalizadores con 3,5% wt. de Ni sobre la celulosa de partida, relación molar Ni/Me=1/1 y relación molar Me = Mg/Ce = 1/0; 0,5/0,5 y 0/1 (Ni(3,5)/Mg, Ni(3,5)/Mg-Ce y Ni(3,5)/Ce) y otra serie manteniendo constante la relación molar de Ni/Mg=1/1 y variando el contenido de Ni = 3,5; 1,75 y 0,875% wt. (Ni(3,5)/Mg, Ni(1,75)/Mg, Ni(0,875)/Mg). Tras una etapa de secado a 80°C durante 12h, la celulosa impregnada se descompuso térmicamente a 500°C,

con una velocidad de calentamiento de 50°C/min, durante 3h y en atmósfera reductora (50% H₂, 50% N₂). Por último, para pasivar los catalizadores, éstos se mantuvieron en atmósfera inerte durante 2h. Tras la síntesis, los catalizadores se caracterizaron mediante TGA, adsorción de N₂, difracción de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión.

La hidrogenación de CO₂ se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo y tras condensación del agua producida en la reacción, la corriente de salida se analiza mediante cromatografía de gases. Previo a la reacción, el catalizador se reduce a 500°C durante 10 min (200mL/min H₂ y 200mL/min N₂). Durante la reacción se utilizan 100 mg de catalizador, un caudal total de 700 mL/min, una relación H₂/CO₂=4 y una velocidad espacial de 0,0446 mol CO₂/gcat·min. La conversión CO₂ e H₂, y la selectividad, rendimiento y productividad a CH₄ se calculan mediante las siguientes expresiones:

$$\text{Conversión } CO_2 = \frac{n_{CO_2,e} - n_{CO_2,s}}{n_{CO_2,e}} \quad (2)$$

$$\text{Conversión } H_2 = \frac{n_{H_2,e} - n_{H_2,s}}{n_{H_2,e}} \quad (3)$$

$$\text{Selectividad } CH_4 = \frac{n_{CH_4,s}}{(n_{CO_2,e} - n_{CO_2,s})} \quad (4)$$

$$\text{Rendimiento a } CH_4 = X_{CO_2} \cdot S_{CH_4} \quad (5)$$

$$\text{Productividad } CH_4 = \frac{n_{CH_4,s}}{m_{Ni} \cdot \text{min}} \quad (6)$$

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran las curvas termogravimétricas realizadas en atmósfera oxidante. Se observa que hasta 230°C en el caso del Ni(3,5)/Ce y los 315°C en el Ni(0,875)/Mg, los catalizadores tienen pérdida de peso aproximadamente del 10% asociada con la pérdida del agua y a la oxidación de las partículas que no se hayan pasivado durante la síntesis. A continuación, la mayor disminución del peso tiene lugar entre los 288 y los 488°C y se debe a la combustión del soporte carbonoso que está catalizada por los metales presentes. El catalizador más estable en este proceso es el Ni(0,875)/Mg ya que la combustión ocurre a más alta temperatura, unos 407°C. Al aumentar el contenido en Ni los catalizadores comienzan a reaccionar antes debido a que en la muestra de Ni(0,875)/Mg las partículas metálicas aunque son más pequeñas, están encapsuladas dentro de los microporos del soporte carbonoso [24], lo que retarda su combustión. Entre los catalizadores dopados con Ce, la estabilidad aumenta al disminuir su contenido en Ce debido a que el tamaño de partícula es menor y por ello aumenta la reactividad.

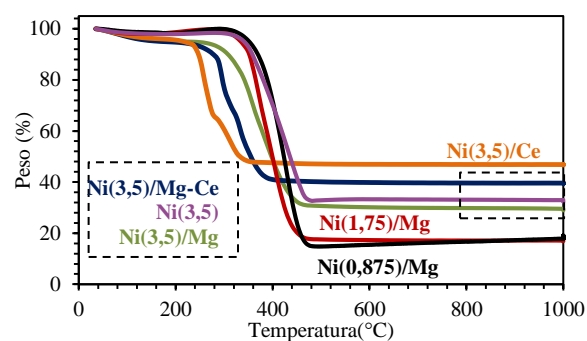


Figura 1. TGA en aire obtenidas de los catalizadores desarrollados.

En la Tabla 1 se muestran los porcentajes de peso nominales y experimentales de los diferentes metales contenidos en los catalizadores tras la etapa de preparación. Dado que durante la síntesis del catalizador buena parte de la masa de la celulosa original se pierde, los contenidos finales de metal son muy elevados. Para una carga nominal inicial dada, el contenido metálico final puede controlarse con la duración y la temperatura final de la etapa de descomposición térmica.

Tabla 1. Relación atómica y porcentajes en peso de Ni, Mg, Ce y soporte (CDC) de los catalizadores sintetizados.

| Cataliz. | Ni/Mg/Ce %Ni nominal | % Ni exp. | % Mg exp | % Ce exp | % CDC |
|-------------------|----------------------------|--------------|-------------|----------------|----------|
| Ni(3,5) /Ce | 1/0/1 3,5% | 17 | - | 41 | 42 |
| Ni(3,5) /Mg-Ce | 1/0,5/0,5 3,5% | 17 | 4 | 21 | 58 |
| Ni(3,5) /Mg | 1/1/0 3,5% | 19 | 8 | - | 73 |
| Ni(1,75) /Mg | 1/1/0 1,75% | 10 | 4 | - | 86 |
| Ni(0,875) /Mg | 1/1/0 0,875% | 6 | 2 | - | 92 |
| Ni(3,5) | 1/0/0 3,5% | 25 | - | - | 75 |

Se ha encontrado que ni la velocidad de calentamiento ni el tipo de atmósfera (reductora o inerte) afecta al contenido final de metal [24]. De esta forma, en los catalizadores con 3,5% wt. de Ni sobre la celulosa se obtiene un 17% wt. en el catalizador final. En el catalizador de Ni(1,75)/Mg se obtiene un 10% wt. y en el Ni(0,875)/Mg un 6% wt. En cuanto a los metales con Mg o Ce su contenido está en relación atómica con el Ni, tal como se muestra en la Tabla 1.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de área BET, volumen total de poros y porcentaje de microporosidad, calculados a partir de las isotermas de adsorción de N₂. Estos resultados

indican que la adición de Mg y/o Ce durante la preparación modifica notablemente las propiedades texturales del soporte. Así, para los catalizadores con un 3,5% de Ni, la presencia de ambos metales disminuye el área BET, el volumen de poros y el porcentaje de microporosidad. Este efecto es más acusado para el Ce que para el Mg. Probablemente, el Ce taponaría en mayor medida los poros formados durante la síntesis del catalizador disminuyendo el número de microporos accesibles y por ende el área y volumen total. En cuanto al efecto del contenido metálico total, al disminuir la carga de Ni, y por tanto de Mg (ver Tabla 1), aumentan el área BET, el volumen de poros y el porcentaje de microporos, alcanzando un área de 344 m²/g y un volumen de poros de 0,168 cm³/g para el catalizador Ni(0,875)/Mg. No obstante, en todos los casos, el soporte carbonoso de los catalizadores presenta una estructura principalmente microporosa.

Tabla 2. Resultados de adsorción de N₂ de los catalizadores sintetizados.

| Catalizador | S. BET (m ² /g) | Vol. Poros (cm ³ /g) | % μ poros |
|----------------|----------------------------|---------------------------------|---------------|
| Ni(3,5) | 283 | 0,170 | 79 |
| Ni(3,5)/ Ce | 159 | 0,109 | 65 |
| Ni(3,5)/ Mg-Ce | 174 | 0,116 | 66 |
| Ni(3,5) /Mg | 230 | 0,134 | 77 |
| Ni(1,75)/Mg | 308 | 0,166 | 80 |
| Ni(0,875)/ Mg | 344 | 0,168 | 87 |

En cuanto a los resultados de difracción de rayos X, en la Figura 2, se observa que en los catalizadores dopados se forman nanopartículas de Ni de diámetro muy pequeño, junto con los correspondientes óxidos de Mg y Ce. Comparando los catalizadores con 3,5% wt de Ni, se observa que la presencia de Mg y/o Ce mejora notablemente la dispersión metálica, disminuyendo el tamaño de partícula medio del Ni. Por otra parte, el óxido de Ce forma partículas de mucho mayor tamaño que la del MgO debido a que el MgO y el NiO forman fácilmente una solución sólida [20] con tamaños de partícula prácticamente indetectables por XRD (Figura 2). Este hecho se ve agudizado si se disminuye la carga de Ni (y de Mg) y para el catalizador Ni(0,875) los picos son mucho más anchos que en el resto. Por el contrario, dado el tamaño atómico del Ce, se van a formar especies segregadas de CeO_x que van a sinterizar más fácilmente durante la preparación.

Finalmente, en estos catalizadores se observa también un pico muy ancho a ca. 26° que corresponde al soporte carbonoso de CDC, el cual, dada la baja temperatura de síntesis tiene un

carácter muy poco cristalino.

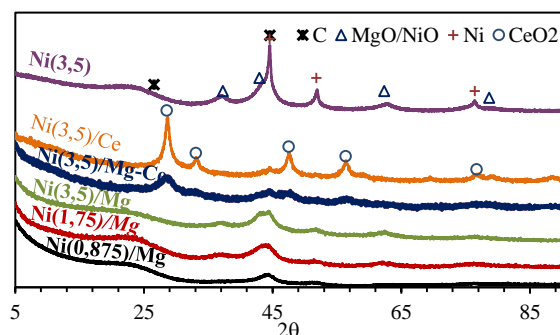


Figura 2. Resultados de difracción de Rayos X de los catalizadores tras la síntesis.

En la Figura 3 se muestran las imágenes TEM obtenidas con el catalizador Ni(3,5)/Mg. En ellas se observa que las nanopartículas están muy bien dispersas sobre el soporte carbonoso, con un tamaño de partícula de ~5nm. Los resultados de dispersión metálica obtenidos con los demás catalizadores (no mostrados aquí) son similares, lo cual están en consonancia con lo obtenido mediante XRD.

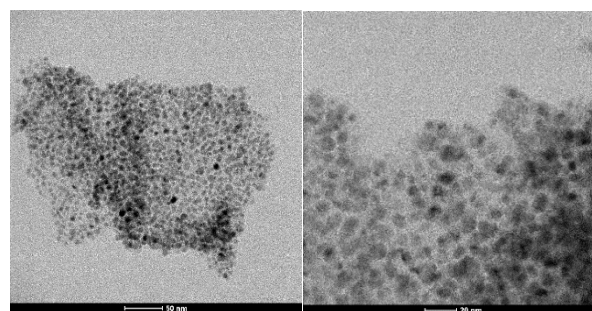


Figura 3. Imágenes TEM del catalizador Ni(3,5)/Mg. Barra de la escala: Izda. = 50nm; Dcha. = 20nm.

En cuanto a los estudios de actividad catalítica, en la Figura 4 se presenta la evolución durante 2 horas de reacción de la conversión de CO₂ para los catalizadores con 3,5% de Ni. Estos resultados preliminares indican que la adición del promotor, Mg o Ce, aumenta notablemente la actividad del catalizador [15,18,19]. A pesar de que la presencia de estos metales provoca una pérdida de propiedades estructurales del catalizador, ver Tabla 2, su efecto beneficioso en cuanto al aumento de actividad y selectividad se debe a la promoción de la adsorción y conversión del CO₂.

Así, con el catalizador de Ni(3,5) se obtiene una conversión de CO₂ muy baja, alrededor del 3,5%, mientras que con los catalizadores de Ni(3,5)/Mg y Ni(3,5)/Ce se obtienen un 64% y un 62%, respectivamente. En cuanto a la selectividad a CH₄, ésta muestra un incremento del 33% al 80% con el Ni(3,5)/Mg, y al 86% con el Ni(3,5)/Ce. Estos resultados confirman el efecto favorable de la

adición de Mg o Ce.

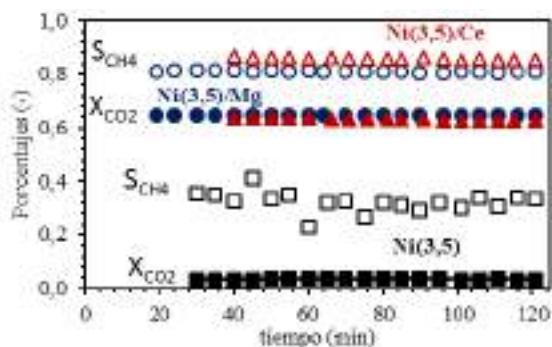


Figura 4. Evolución de la conversión de CO₂ y la selectividad a CH₄ a 325 °C. Catalizadores con 3,5% de Ni.

Para analizar también la estabilidad de estos catalizadores se realizaron ensayos de 8 horas de duración. Así, en la Figura 5 se presentan los resultados conjuntos de la presencia de Mg y/o Ce. Independientemente de la cantidad o del tipo de promotor, en todos los casos se observa un aumento notable de la conversión, respecto del catalizador sin dopar.

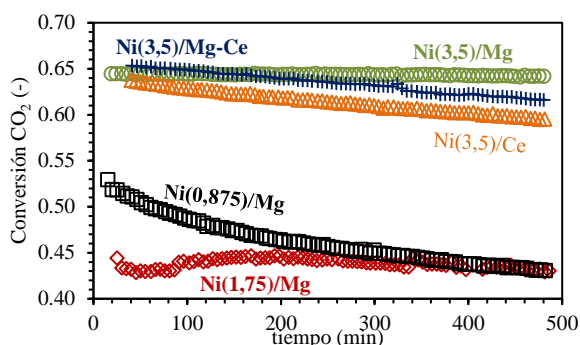


Figura 5. Evolución de la conversión de CO₂. Efecto de la carga de Ni y de la composición.

Comparando los resultados de las muestras con 3,5% de Ni, se observa que el catalizador Ni(3,5)/Mg es el más estable a lo largo del tiempo, manteniendo un 64% de X_{CO_2} . La sustitución total, o parcial, del Mg por Ce, origina que los catalizadores obtenidos sean menos estables, aunque algo más activos inicialmente. Así, en ambos casos se alcanza una conversión inicial del 66%, pero la conversión final cae hasta el 60% para el Ni(3,5)/Ce. El catalizador mixto de Ni(3,5)/Mg-Ce se desactiva en menor medida, indicando que la presencia de Ce está muy relacionada con este efecto. La caída de actividad de estos catalizadores puede deberse a la sinterización del CeO_x a las altas temperaturas alcanzadas inicialmente en los ensayos catalíticos [18]. Además, es conocido que en las especies de tipo CeO_x la movilidad de los átomos de oxígeno es muy elevada [24], lo que también puede oxidar parcialmente las partículas de Ni en su vecindad y transformarla en una fase

inactiva.

En cuanto al efecto del contenido en Ni, en la Figura 5 se observa que la disminución de la carga metálica afecta drásticamente a la actividad y a la estabilidad. Así, el catalizador con el menor contenido de Ni (0,875%), es más activo que el Ni(1,75)/Mg, aunque es menos estable, de manera que al cabo de 8 horas se alcanza la misma conversión en ambos casos. No obstante, en términos de productividad a CH₄, medida en mol CH₄/g. Ni.min, el catalizador de Ni(0,875)/Mg presenta valores entre 310 (al comienzo de la reacción) y 245 (al cabo de 8 h), y con los catalizadores Ni(1,75)/Mg y Ni(3,5)/Mg se obtienen productividades de 165 y 120 mol CH₄/g.Ni.min respectivamente. La mayor productividad, por masa de Ni, obtenida con el catalizador Ni(0,875)/Mg, es debida a la mayor dispersión metálica alcanzada en este caso, ver Figura 2, pero esta ventaja se ve compensada negativamente por la sinterización asociada a su alta dispersión [18]. Además, este catalizador tiene un menor contenido en Mg, por lo que la estabilización de las nanopartículas de Ni será menor, favoreciéndose la sinterización. Además, y dado que la adsorción de CO promueve la movilidad de las nanopartículas de Ni [18, 20], considerando que este catalizador es el más selectivo hacia la formación de CO, este factor también promueve el proceso de sinterización. La productividad final de los catalizadores con Ce no se ve modificada alcanzando valores de 130 mol CH₄/g.Ni.min.

Como resumen, en la Figura 6 se muestran los datos de selectividad vs. conversión, junto con las curvas de iso-rendimiento a CH₄.

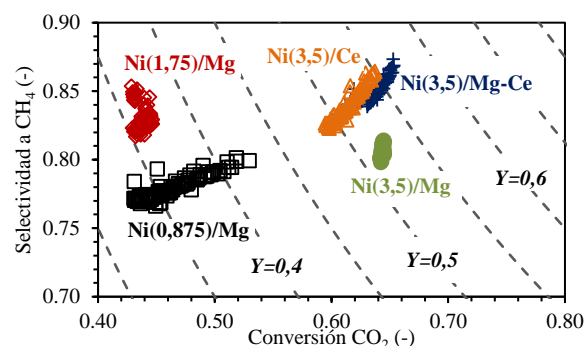


Figura 6. Comparación de la conversión, selectividad y rendimiento a metano obtenidos.

De estos resultados se observa que las muestras con Ce alcanzan una mayor selectividad a CH₄, aunque durante la reacción pierden tanto actividad como selectividad a CH₄. Como ya se ha comentado en presencia de especies CeO_x, las nanopartículas de Ni, que inicialmente son activas y selectivas, pierden capacidad para convertir el

CO₂ a CO, y para hidrogenar luego el CO hasta CH₄, lo puede deberse a la re-oxidación parcial del Ni por parte de las especies CeO_x, [24].

En cuanto a los catalizadores de Ni-Mg, el Ni(1,75)/Mg es el más selectivo, aunque la selectividad disminuye ligeramente con el tiempo, alcanzando rendimientos a CH₄ que van del 35 al 37%. El catalizador Ni(0,875)/Mg muestra una fuerte disminución del rendimiento a CH₄ desde el 43% al 33%, lo que implica una pérdida de actividad para convertir el CO₂ a CO, y éste hasta CH₄, como consecuencia de la sinterización de las cristalitas de Ni. Con el catalizador de Ni(3,5)/Mg se obtienen los mayores rendimientos a CH₄, ca. 53%, aunque muestra una menor selectividad que el catalizador Ni(3,5)/Mg.

4. Conclusiones

El método de preparación utilizado, permite obtener, en una sola etapa de descomposición térmica catalizadores de Ni-Me(Mg,Ce)/CDC activos en la reacción de metanación de CO₂.

Estos catalizadores muestran una estructura microporosa en la que las nanopartículas de Ni están muy dispersas sobre el soporte carbonoso.

Entre los catalizadores estudiados, los dopados con Mg y/o Ce mostraron ser los más activos y selectivos hacia la formación de CH₄.

De los catalizadores con un 3,5%wt. de Ni, el Ni(3,5)/Mg es el que presenta mayor estabilidad durante la reacción, mientras que los que contienen Ce, Ni(3,5)/Mg-Ce y Ni(3,5)/Ce, son los más selectivos con valores muy similares entre ellos. No obstante, estos catalizadores sufren una pérdida de actividad y selectividad con el tiempo.

Por otra parte, los catalizadores de Ni(3,5)/Mg y Ni(1,75)/Mg ofrecen una gran estabilidad en términos de conversión de CO₂. Sin embargo, la selectividad a CH₄ disminuye, en mayor o menor medida, durante la reacción. Concretamente, el catalizador de Ni(3,5)/Mg presenta mayor conversión (64%) mientras que el Ni(1,75)/Mg muestra mayor selectividad (superior al 82%). Finalmente, en términos de productividad a CH₄ por masa de Ni, el catalizador de Ni(0,875)/Mg es el más productivo inicialmente, 310 mol CH₄/gNi·min, aunque se desactiva fuertemente durante la reacción.

Estos resultados son consecuencia de la desactivación del Ni, causada por la sinterización de las partículas de Ni, la cual se ve promovida por la presencia de CO y por la posible re-oxidación de Ni en presencia de especies CeO_x.

5. Referencias

- [1] Schwartz, S. E., *Energy Environment Science* 1 (2008) 430–453.
- [2] Song, C., *Catalysis Today* 115 (2006) 2–32.
- [3] Kondratenko, E. V.; Mul, G.; Baltrusaitis, J.; Larrazabal, G. O.; Perez-Ramirez, J., *Energy Environment Sciences* 6 (2013) 3112–3135.
- [4] H. Arakawa, et al., *Chemical Reviews* 101 (2001) 953–996.
- [5] P. G. Jessop, F. Joo, C. C. Tai, *Coordination Chemistry Reviews* 248 (2004) 2425–2442.
- [6] I I. Omae, *Catalysis Today*, 115 (2006) 33–52.
- [7] T. Sakakura, J. C. Choi, H. Yasuda, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2365–2387
- [8] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Transactions* (2007) 2975–2992
- [9] T. Sakakura, K. Kohno, *Chemical Communications* (2009) 1312–1330.
- [10] G. Centi, S. Perathoner, *Catalysis Today* 148 (2009) 191–205.
- [11] R. W. Dorner, D. R. Hardy, F. W. Williams, H. D. Willauer, *Energy and Environmental Science*, 3 (2010) 884–890.
- [12] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 3703–3727.
- [13] G. Centi, E. A. Quadrelli, S. Perathoner, *Energy and Environmental Sciences* 6 (2013) 1711–1731.
- [14] N. Bette, J. Thielemann, M. Schreiner, F. [15] J-N. Park, E. McFarland, *Journal of Catalysis*, 266 (2009) 92-97.
- [16] M. A. Vannice, *Journal of Catalysis*, 37 (1975) 462-473.
- [17] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, *Green Chemistry*, 17 (2015) 2647-2663.
- [18] T. A. Le, M.S. Kim, S.H. Lee, T. W. Kim, E. D. Park, *Catalysis Today*, 293-294 (2017) 89-96.
- [19] Y. Yan, Y. Dai, H. He, Y. Yu, Y. Yang, *Applied Catalysis B*, 196 (2016) 108-116.
- [20] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P-L. Antonucci, *Catalysts*, 7 (2017) 59.
- [21] B. Matovic, D. Nikolic, N. Labus, S. Ilic, V. Maksimovic, J. Lukovic, D. Bucevac, *Ceramics International*, 39 (2013) 9645-9649.
- [22] M. Singh, B. Yee, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 209-217.
- [23] F. Cazaña, A. Galetti, C. Meyer, V. Sebastián, M.A. Centeno, E. Romeo, A. Monzón, *Catalysis Today*, 301 (2018) 226-238.
- [24] A. K. Sinha, K. Suzuki, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 1708-1714.

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

Paulina Melo^{a,*}, Claudia Ulloa^b, Romel Jiménez^a, Ximena García^a.

^a *Laboratorio de Carbono y Catálisis / Departamento de Ingeniería Química / Universidad de Concepción, Concepción, Chile.*

^b *Departamento de Ingeniería Ambiental / Facultad de Ciencias Ambientales / Universidad de Concepción, Concepción, Chile.*

*E-mail: paulinamelo@udec.cl

Resumen

Se estudió la síntesis de metano a partir de la hidrogenación de CO, evaluando la actividad de un residuo siderúrgico rico en Fe (BFS) sometido a etapas de lixiviaciones sucesivas. La reacción de metanación se llevó a cabo a 320°C y 1 bar con razón CO:H₂=1:20. La actividad catalítica y selectividad a metano fueron evaluadas y comparadas con un catalizador FeCuZn/SiO₂ y con un mineral de Fe comercial. Previo a los ensayos catalíticos, las muestras fueron activadas en H₂ durante 2 horas a 500°C. Todas las muestras fueron caracterizadas por FRX, AAS, DRX, BET, TG-MS. El BFS-2 (lixiviado en dos etapas), presentó mayor actividad catalítica y selectividad a metano (49,5% y 39,2 μmolCH₄/m²·h respectivamente) en comparación al catalizador FeCuZn (36,0% y 1,77 μmolCH₄/m²·h). Todas las muestras resultaron estables bajo las condiciones estudiadas. Con el lodo de alto horno activado y lixiviado en dos etapas, se ajustó una ley de velocidad tipo Langmuir-Hinshelwood en el rango de temperaturas de 320-380°C demostrando que la hidrogenación de CO, utilizando el catalizador BFS-2, es con asistencia de hidrógeno para la síntesis de CH₄.

Palabras clave: Lodos de alto horno, metanación de CO, catalizador de Fe.

Abstract

The synthesis of methane in the CO hydrogenation was studied, evaluating the activity of a Fe-rich steel industrial waste: a blast furnace sludge (BFS) subjected to successive leaching stages. The methanation reaction was carried out at 320°C and 1 bar with a ratio CO:H₂=1:20. The catalytic and methane selectivity were evaluated and compared with a FeCuZn/SiO₂ catalyst and with a commercial Fe mineral. Prior to catalytic tests, the samples BFS were activated during 2 h using H₂ at 500°C. All samples were characterized by XRF, AAS, XRD, BET, TG-MS. The BFS-2 (leached in two steps) showed higher catalytic activities and selectivity to methane (49,5% and 39,2 μmolCH₄/m²·h respectively) compared to the FeCuZn catalyst (36,0% and 1,77 μmolCH₄/m²·h). All samples were stable under the studied conditions. With the blast furnace sludge activated and leached in two steps, a Langmuir-Hinshelwood rate law was adjusted in the 320-380°C temperature range proving that the CO methanation, using BFS-2 as a catalyst, is assisted by hydrogen for the CH₄ synthesis.

Keywords: Blast furnace sludges, CO methanation, Fe catalyst.

1. Introducción

Transformar residuos industriales en materiales con valor agregado puede contribuir al uso de recursos minerales y a la protección del medio ambiente. La industria siderúrgica, por ejemplo, genera importantes cantidades de residuos sólidos peligrosos (lodos y escorias) que son generalmente descartados al ambiente. El lodo de alto horno (BFS por "Blast Furnace Sludge") es el menos reciclado debido a su gran contenido de metales. Por otro lado, el metano es un portador de energía de gran importancia para la economía mundial, especialmente en sectores industriales, energéticos y de transporte [1]. El metano puede producirse a través de la hidrogenación de CO ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$).

Debido a su bajo costo, estabilidad, alta actividad y selectividad a metano, los catalizadores en base a Ni son usados a escala comercial [2]. Sin embargo, estudios han demostrado su baja resistencia al envenenamiento por sulfuros y cloruros, aumentando los costos de operación del proceso [3].

En la Síntesis de Fischer-Tropsch (FTS) son utilizados catalizadores en base a Fe debido a su alta actividad y resistencia al envenenamiento por azufre [4], los cuales pueden mejorar su actividad y selectividad a hidrocarburos livianos usando promotores (Cu, Zn, Mn) en ciertos rangos de concentración [5,6,]. Estos catalizadores han demostrado una adecuada actividad y buena selectividad a CH_4 , en la metanación, que corresponde a la primera etapa de la FTS.

El objetivo de este trabajo fue demostrar la factibilidad de activar BFS para sintetizar catalizadores efectivos, en base a Fe, para su uso en la reacción de metanación de CO. Realizando etapas de lixiviaciones extractivas se seleccionó la mejor muestra de BFS para comparar desempeño catalítico con mineral de Fe comercial y con un catalizador FeCuZn/SiO_2 sintetizado en laboratorio, el cual ha mostrado estabilidad y alta selectividad a metano durante la reacción de metanación.

Como objetivo adicional para el diseño y escalamiento futuro, se determina una ley de velocidad tipo Langmuir-Hinshelwood del catalizador producido a partir del BFL en el rango de temperaturas de 320 a 380°C.

2. Experimental

La muestra de BFS y el mineral de Fe (Fe-M) fueron provenientes de la Compañía Siderúrgica

Huachipato.

2.1. Pretratamiento ácido del BFS

La muestra BFS se sometió a tres etapas de lixiviaciones sucesivas para extraer el Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ en la primera, Mn^{2+} en la segunda y óxidos de Fe amorfos en la tercera. Primero se trató con acetato de amonio 1.0M (a pH=4.5), luego con clorhidrato de hidroxilamina 0.1M en 0.01M de ácido nítrico (a pH=2) y finalmente en la tercera etapa se utilizó oxalato de amonio 0.175M en 0.1M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (a pH=3.3). Las muestras de BFS lixiviadas se denominaron BFS-1, BFS-2 y BFS-3 según la etapa de lixiviación sucesiva realizada. Se ha demostrado que existen efectos negativos de estos metales a extraer (Ca, Mg, K) en la selectividad a metano y en la estabilidad de catalizadores, en base a Fe, utilizados en la FTS [7,8,9].

2.2. Síntesis del catalizador FeCuZn/SiO_2

El catalizador de referencia, 12.5%Fe-0.5%Zn-2%Cu soportado en SiO_2 , fue preparado por impregnación a humedad incipiente utilizando nitrato de Fe noahidratado (MERCK; 99.0%), nitrato de Cu trihidratado (MERCK; 99.5%), nitrato de zinc hexahidratado (MERCK; 98.0%) y SiO_2 comercial Saint-Gobain Nor-Pro. Posterior a la impregnación, la muestra fue calcinada en aire a 40°C durante 48 horas.

2.3. Caracterización

Para determinar el contenido de elementos inorgánicos mayoritarios, la muestra madre BFS fue caracterizada por Fluorescencia de Rayos X (FRX) utilizando un espectrómetro RIGAKU, Primus II. Para corroborar el contenido de Fe medido por FRX, las muestras de BFS y lixiviadas fueron sometidas a análisis por espectrometría de absorción atómica (AAS) utilizando un espectrómetro modelo Agilent 280FS. El análisis elemental se realizó en un Analizador LECO TrueSpecCHN. Las fases cristalinas presentes en las muestras se identificaron por difracción de rayos X (DRX) en un equipo D4 ENDEAVOR, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ en el intervalo $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ y paso $2\theta = 0.02^\circ$. El área superficial BET fue determinada por adsorción de N_2 a 77K en el equipo Micromeritics Gemini VII 2390t. Todas las muestras fueron previamente desgasificadas a 300°C en atmósfera inerte (N_2) a 300°C.

2.4 Test catalíticos

Se llevaron a cabo ensayos cinéticos a 320°C y 1 bar en un reactor de lecho fijo de cuarzo cargado con 300 mg de muestra y utilizando 100ml/min de

alimentación con razón $H_2:CO=20:1$. El sistema está compuesto con controladores de flujo másico BROOKS 5850E y un cromatógrafo de gases Perkin Elmer modelo Clarus 580 equipado con una columna Porapak Q y detector de ionización de llama (FID) que opera a $350^\circ C$. Previa a los test catalíticos, 200 mg de Fe-min, 300 mg de BFS (muestra madre y lixiviadas) y el catalizador FeCuZn/SiO₂ fueron reducidos en 40 ml/min de H₂ durante 2 horas a $500^\circ C$. La temperatura de reducción fue seleccionada en base a estudios de termogravimetría (TGA-MS) y reducción térmica programada (TPR).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización BFS

La Tabla 1, muestra el análisis FRX, el cual demuestra que el BFS está formado mayoritariamente por Fe, Ca y C.

Tabla 1. Concentración promedio de los elementos mayoritarios en la muestras BFS sin tratar.

| Componente | BFS [%p/p] |
|--------------------------------|------------|
| Fe ₂ O ₃ | 65,66 |
| S | 0,26 |
| K ₂ O | 0,24 |
| ZnO | 0,64 |
| PbO | 0,06 |
| CaO | 8,85 |
| SiO ₂ | 5,22 |
| Al ₂ O ₃ | 2,04 |
| MgO | 0,74 |
| P ₂ O ₅ | 0,49 |
| MnO | 0,18 |
| TiO ₂ | 0,41 |
| CuO | - |
| Fe ₂ O ₃ | 65,66 |
| S | 0,26 |

La Figura 2 muestra en análisis termogravimétrico (acoplado a espectroscopía de masas) realizado al BFS. El pico en el rango $300-400^\circ C$ está relacionado con la reducción de la hematita a magnetita ($3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4$), y el Segundo pico entre 400 y $600^\circ C$ representa la reducción de magnetita a hierro metálico ($2Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow 6Fe$).

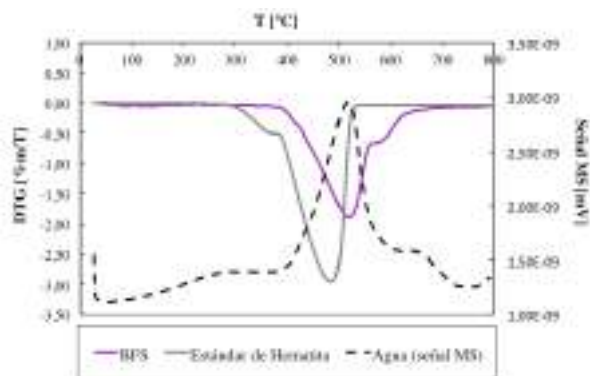


Figura 1. Análisis termogravimétrico de la muestra BFS en atmósfera de H₂.

Los patrones DRX del BFS y lixiviadas, (Figura 2) demuestran que el Fe está principalmente en forma de hematita (Fe₂O₃) en la muestra sin tratar. Además, antes y después de la activación con H₂ se detecta la presencia CaCO₃ y C, ambos materiales alimentados al alto horno como parte del proceso de formación del arrabio. Como se ha mencionado, con el objetivo de estudiar el efecto aislado del Fe en la reacción de metanación, las muestras de BFS lixiviada 1, 2 y 3 fueron caracterizadas luego de su reducción con H₂, detectándose magnetita (Fe₃O₄) y Fe en su composición.

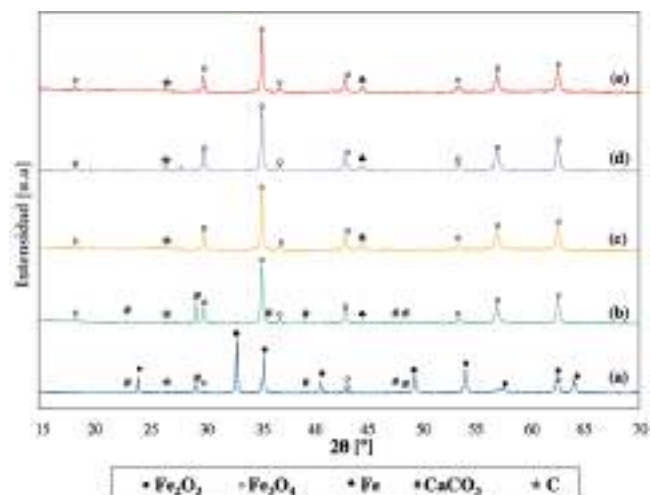


Figura 2. DRX de la muestra BFS antes y después de las lixiviaciones sucesivas sometidas a activación con H₂ (40ml/min, $500^\circ C$ 2h).

El contenido de Fe (por AAS), superficie BET y tamaño de partículas (DRX) de todas muestras activadas se presentan en la Tabla 2. Todos los residuos presentaron mayor contenido de Fe y un área específica considerablemente menor en comparación al catalizador FeCuZn.

Tabla 2. Propiedades de los residuos, FeCuZn y Fe-M activados.

| Muestra | %Fe | S _{BET} [m ² /g] | dp _{DRX} [nm] |
|---------|------|--------------------------------------|------------------------|
| BFS-R | 47,1 | 4,1 | 24,8 |
| BFS-1 | 50,2 | 4,0 | 34,4 |
| BFS-2 | 51,7 | 4,0 | 29,0 |
| BFS-3 | 49,6 | 4,4 | 40,7 |
| FeCuZn | 10,1 | 180,9 | 14,8 |
| Fe-M | 98,0 | 4,5 | -- ^a |

^a DRX del mineral de Fe en desarrollo.

3.2. Test catalíticos BFS

En la Tabla 3 se presentan los resultados de TOF (expresada por área superficial BET) y selectividad a CH₄. La muestra sin reducir presenta una TOF inferior a las demás muestras favoreciendo la formación de CO₂ (reacción WGS, secundaria) por sobre la metanación. Luego, se demuestra la importancia del pretratamiento reductivo con H₂. La muestra BFS sin lixiviar presentó las TOF, sin embargo, la selectividad a metano es inferior a las muestras lixiviadas. Cabe señalar que se observaron otros elementos en los cromatogramas (hidrocarburos de cadena larga) y no se descarta el depósito de carbono en el material mediante la reacción de Boudouard.

Tabla 3. Resultados de actividad y selectividad y actividad a CH₄.

| Muestra | %SCH ₄ | TOF CH ₄ [μmolCH ₄ /m ² ·h] |
|---------|-------------------|--|
| BFS | 15,8 | 10,5 |
| BFS-R | 23,9 | 45,5 |
| BFS-1 | 34,8 | 32,5 |
| BFS-2 | 49,5 | 39,2 |
| BFS-3 | 33,5 | 30,7 |

Por otro lado, se realizaron ensayos catalíticos para las muestras lixiviadas, resaltando BFS-2 como la mejor muestra que garantiza una mayor selectividad a metano por sobre la WGS y la reacción de Boudouard. La mayor selectividad a metano podría explicarse por la mayor dispersión de la muestra luego de la segunda etapa de extracción secuencial (demostrado por DRX), o bien, por el efecto de los elementos que acompañan al Fe en el BFS, los cuales fueron removidos por los tratamientos ácidos. En todos los ensayos realizados, se demostró estabilidad de los materiales en las condiciones de reacción estudiadas (12 horas).

En la próxima sección, se realiza la comparación del rendimiento catalítico del mejor catalizador sintetizado a partir del BFS, es decir BFS-2, con el catalizador FeCuZn y Fe-M.

3.3. Test catalíticos BFS-2, FeCuZn y Fe-M

La Figura 3 muestra que el catalizador BFS-2 es estable y activa en las condiciones de reacción estudiadas (39,2 μmolCH₄/m²·h), siendo considerablemente mayor a la observada con el catalizador FeCuZn (1,77 μmolCH₄/m²·h), atribuido principalmente a las diferencias en el área superficial.

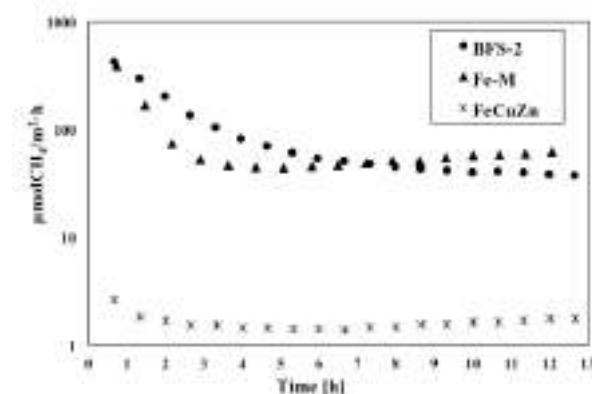


Figura 3. Velocidad de formación de CH₄ en función del tiempo de reacción durante la metanación de CO. Condiciones de reacción: 320°C, 100ml/min CO:H₂=20:1.

También se observa que la actividad medida en la muestra de Fe comercial es del mismo orden que la del residuo activado (57,7 μmolCH₄/m²·h). Sin embargo, se realizaron ensayos de reactivación y la muestra Fe-M perdía rendimiento catalítico en un 20% hacia la formación de metano.

Es importante destacar que el residuo activado es más selectivo a metano en comparación al catalizador FeCuZn, con valores de 49,5% y 36% respectivamente. Debido al alto contenido de Fe, el mineral de Fe presenta una selectividad del 65%. Lo anteriormente señalado se muestra en la Figura 4.

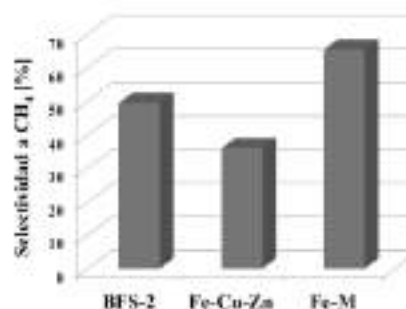


Figura 4. Selectividad a CH₄ (%) durante la metanación de CO.

3.4. Modelo cinético BFS-2

Según el estudio de Ojeda et al. [10] el mecanismo de formación de hidrocarburos en catalizadores de Fe consiste en una serie de pasos elementales (Figura 5) en donde ocurre la adsorción de CO asistida y subsecuente adición de hidrógeno adsorbido para formar monómeros CH* y agua, junto a la formación de CO₂ mediante la adición de O* a una molécula de CO*.

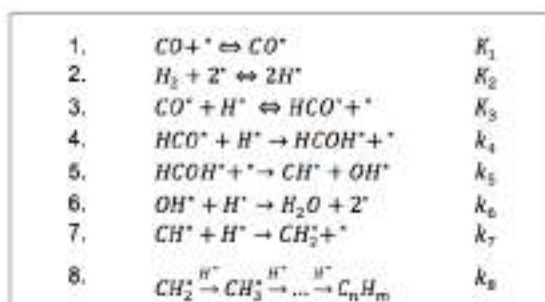


Figura 5. Pasos elementales para la SFT en catalizadores de Fe que involucra la disociación de CO* asistida con H* [10].

El resultado es una expresión tipo Langmuir-Hinshelwood que considera el paso cinéticamente relevante la segunda adición de H* al intermediario HCO*, y al CO* como especie predominante en superficie, tal como se muestra en la Ecuación (1):

$$r_{CH_4} = k' P_{H_2} P_{CO} / (1 + K_{CO} P_{CO})^2 \quad (1)$$

donde k' es la constante cinética aparente de la reacción de metanación:

$$k' = k_4 K_1 K_2 K_3 \quad (2)$$

Cabe destacar que los pasos elementales 1, 2 y 3 de la Figura 5 se consideraron cuasi-equilibrados.

El ajuste de la data cinética a 320°C, 350°C y 380°C se presenta en la Figura 6.

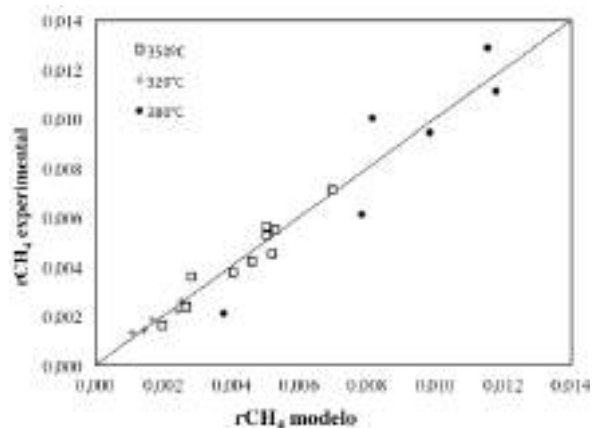


Figura 6. Parity plot de la metanación de CO en el catalizador BFS-2 a 320-350-380°C según modelo descrito en Ecuación (1).

Se seleccionaron presiones parciales de alimentación de CO en el rango de 0,5 a 3,0 kPa y de H₂ de 10 a 50 kPa. Es importante destacar que luego de 15 días en condiciones de reacción se volvió a la primera razón de estudio y no se observó desactivación del BFS-2.

Como se observa en la Figura 6, es posible ajustar la data cinética al modelo planteado por Ojeda et al. para la reacción en estudio. Además, los parámetros ajustados k' y K_{CO} (K₂) poseen sentido físico, tal como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados de actividad y selectividad y actividad a CH₄.

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

Para verificar la precisión de la predicción del modelo en función de la data experimental se realizó el cálculo del residuo estadístico absoluto (MARR), el cual se define según la ecuación 3:

$$MARR (\%) = \sum_{i=1}^{N_{exp}} \left| \frac{r_{exp} - r_{cal}}{r_{exp}} \right| \times \frac{1}{N_{exp}} \times 100 \quad (3) \text{ (ec. 5.6)}$$

Adicionalmente, se calculó la energía de activación de la metanación de CO en la muestra de BFS-2, obteniendo un valor de 93,2 kJ/mol (Figura 6). Este resultado, el cual se encuentra en el rango de lo reportado en literatura para la reacción de estudio, brinda una mayor confiabilidad en los test catalíticos desarrollados.

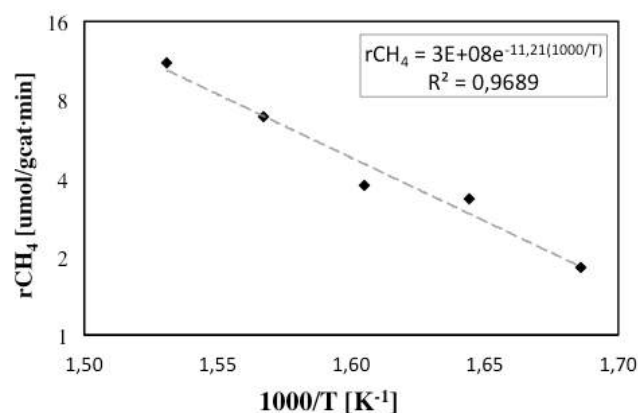


Figura 6. Cálculo de la energía de activación en la muestra BFS-2 en el rango de temperaturas de 320-380°C.

4. Conclusiones

Se ha demostrado que es posible activar un residuo siderúrgico rico en Fe para su uso como catalizador en la metanación de CO. Realizando un pretratamiento de dos etapas de lixiviaciones sucesivas, seguido de activación de la fase activa con H₂ es posible sintetizar un material con actividad, selectividad y estabilidad superior a un catalizador FeCuZn, siendo además comparable con un mineral de Fe comercial.

El desarrollo de un modelo cinético a partir de la data cinética en el rango de 320-380°C permitirá escalar el proceso en etapas posteriores, lo cual está actualmente en desarrollo con la Compañía Siderúrgica Huachipato.

5. Agradecimientos

Se agradece al apoyo económico del programa FONDEF de CONICYT (Chile) mediante el proyecto ID15I10247. Los autores agradecen a la Compañía Siderúrgica Huachipato por proveer el residuo industrial y a la Ingeniera Química Ángela Carvajal por sintetizar el catalizador FeCuZn/SiO₂.

6. Referencias

- [1] S. Rönsch, J. Schneider, M. Götz, *Fuel*, 166 (2016) 276-296.
- [2] A. Mills, *Catalysis Review*, 8, (1973) 159-210.
- [3] Methanation and methane synthesis. W. Boll, G. Hochgesand, W-D. Müller (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co), Weinheim, Wiley, 2006.
- [4] M. Andersson, T. Bligaard, A. Kustov, *Journal of Catalysis*, 239, (2006) 501-506.
- [5] S. Li, et al., *Catalysis Letters*, 77, (2001) 197-205.
- [6] F. Morales, et al., *Journal of Catalysis*, 246, (2007) 91-99
- [7] H. Wan, B. Wu, C. Zhang, *Journal of Molecular Catalysis*, 283, (2008) 33-42.
- [8] A. N. Pour, S.M.K. Shahri, H.R. Bozorgzadeh, *Applied Catalysis*. 348, (2008) 201-208.
- [9] C. Das, N. Das, D. Choudhury, *Applied Catalysis*, (2008), 119-132.
- [10] M. Ojeda, R. Nabar, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, 272, (2010) 287-297.

CATALIZADORES HONEYCOMB DE Ni/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ SOPORTADOS SOBRE CORDIERITAS CON ALTA ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD EN EL REFORMADO SECO DE METANO

Fazia Agueniou, José Manuel Gatica, María Pilar Yeste, Juan Carlos Hernández-Garrido, Miguel Ángel Cauqui, Jose Juan Calvino, Hilario Vidal*

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Puerto Real, España

*E-mail: hilario.vidal@uca.es

Resumen

Se prepararon por impregnación a humedad incipiente catalizadores de níquel soportado sobre un óxido mixto de Ce-Zr (de relación molar 15/85 y rico superficialmente en cerio) con un 4.5% en peso de Ni, que se depositaron después por *washcoating* sobre *honeycombs* de cordierita de 230 celdas/pulgada². Los catalizadores, en polvo y monolitos, se caracterizaron por ICP-AES, micro-FRX, fisisorción de N₂, granulometría laser, SEM-XEDS y DRX. Se estudió su comportamiento químico mediante adsorción volumétrica de oxígeno, quimisorción de H₂ y TPR, y su comportamiento catalítico en el reformado seco de metano entre 700 y 900 °C, utilizando una alimentación CH₄:CO₂ 1:1 a presión atmosférica, y con alta velocidad espacial (115-346 Lg⁻¹h⁻¹). Los catalizadores estructurados mostraron mejores resultados que el mismo catalizador en forma de polvo, alcanzando valores termodinámicos de conversión de los reactivos, y de relación H₂/CO en el gas producido, desde 750 °C, sin desactivación en experimentos de hasta 48 h de duración. Esto se relacionó con la alta eficiencia del catalizador depositado sobre la cordierita (bien disperso, con baja carga específica y fuerte interacción metal-soporte), y con las ventajas intrínsecas del reactor monolítico que, frente a lechos de polvo empaquetado, minimiza la desactivación debida a depósitos de carbón.

Palabras clave: níquel, ceria-zirconia, reformado seco de metano, honeycomb, cordierita.

Abstract

Supported nickel catalysts (4.5 wt%) were prepared by incipient wetness impregnation of a ceria-zirconia mixed oxide (with 15/85 molar ratio and ceria-rich in the surface), being further deposited through washcoating technique over cordierite honeycombs with 230 cpsi as cell density. The resulting catalysts were characterized by ICP-AES, X-Ray micro-fluorescence N₂ physisorption, laser granulometry, SEM-XEDS and XRD. The chemical behaviour was studied by means of oxygen volumetric adsorption, H₂ chemisorption and TPR. Additionally, their catalytic performance was evaluated in the dry reforming of methane reaction in the temperature range 700-900 °C, using a CH₄:CO₂ 1:1 gas feed at atmospheric pressure, and high gas hourly space velocities (115-346 Lg⁻¹h⁻¹). The structured honeycomb catalysts exhibited better behaviour than the same catalyst but in the form of powder, reaching thermodynamic values of reactants conversion and H₂/CO ratio in the produced gas, from 750 °C, without deactivation in prolonged experiments up to 48 hours. These results have been related both, to the high efficiency of the catalyst deposited on the cordierite (well dispersed, with low specific load and a strong metal-support interaction), and to the intrinsic advantages of the monolithic reactor that, compared to packed powder beds, minimizes the deactivation effects related to carbon accumulation.

Keywords: nickel, ceria-zirconia, dry reforming of methane, honeycomb, cordierite.

1. Introducción

El reformado seco de metano (DRM, *Dry Reforming of Methane*) es probablemente una de las reacciones que más ha atraído la atención durante la última década en el campo de la catálisis heterogénea. A esto contribuye de un lado el creciente interés por los procesos de generación de gas de síntesis [1], y por otro el enorme atractivo que representa la eliminación simultánea de dos de los gases que más contribuyen al efecto invernadero como son el CO₂ y el CH₄ [2].

Aunque también se han empleado metales nobles [3], sin lugar a dudas los catalizadores a base de níquel se han convertido con diferencia en la principal elección para esta reacción por su menor coste, pero manteniendo altas prestaciones [4]. Sin embargo, es bien sabida la tendencia del Ni a sufrir desactivación debida a los depósitos carbonosos que se originan en el curso de la reacción y que se depositan sobre el metal. Para aumentar la estabilidad de estos catalizadores, el níquel se ha soportado sobre óxidos mixtos de Ce-Zr y Ce-Pr, correlacionando las propiedades redox de estos materiales con su capacidad para eliminar, oxidando, el carbón acumulado sobre el metal [5,6].

En la mayoría de los trabajos publicados hasta el momento sobre DRM, los catalizadores se emplearon en forma de polvo, particulado o *pellets* [7], siendo todavía muy escasas las referencias en las que se emplearon catalizadores estructurados [8]. Esto resulta doblemente llamativo si se tienen en cuenta las reconocidas ventajas de tal diseño [9] y que ya existen precedentes del empleo tanto de monolitos *honeycomb* como de esponjas para reacciones de reformado de hidrocarburos [10].

En un reciente estudio de nuestro grupo preparamos catalizadores de níquel soportado sobre óxidos a base de Ce y Zr que fueron sometidos a distintos pretratamientos antes de la incorporación del níquel para mejorar sus propiedades redox. Algunos de ellos mostraron una gran actividad y estabilidad en el reformado seco de metano incluso en las condiciones más severas de operación [11]. El objetivo del presente trabajo es dar un paso adelante al depositar este tipo de sistemas sobre monolitos *honeycomb* de cordierita y ensayarlos en la misma reacción.

2. Experimental

2.1 Catalizador en polvo

El soporte de cerio-zirconio se preparó a partir de un óxido de zirconio comercial (78 m²/g,

Tecnan-Nanommat S.L) impregnado a humedad incipiente con una disolución acuosa de Ce(NO₃)₃·6H₂O (99.99%, Sigma Aldrich) para obtener un óxido mixto de composición molar nominal 15%Ce-85%Zr. Tras la etapa de secado al aire (110 °C, 12 h) y molido hasta un máximo de 75 μm, la muestra se calcinó (500 °C, 1 h). El óxido resultante, denominado CZ, se activó utilizando un protocolo de envejecimiento redox denominado SRMO (*Severe Reduction-Mild Oxidation*) propuesto por nuestro laboratorio [12] consistente en un tratamiento de reducción (H₂(5%)/Ar, 950 °C, 2 h), seguido de evacuación (He, 950 °C, 1 h) y oxidación final con pulsos de O₂(5%)/He a temperatura ambiente y calentamiento hasta 500 °C (1 h). El catalizador de níquel soportado, denominado NiCZ, se preparó mediante impregnación a humedad incipiente a partir de una disolución acuosa de Ni(NO₃)₂·6H₂O (99.99%, Sigma Aldrich) con el objetivo de una carga metálica nominal del 5% p/p. El precursor catalítico se secó (110 °C, 12 h), se calcinó (400 °C, 1 h) y finalmente se molió hasta un tamaño de grano máximo de 75 μm.

2.2 Catalizadores monolíticos

Los bloques de cordierita (Corning) con una densidad de celda de 36 celdas/cm² (230 cpsi) y 0.18 mm (7 mil) de espesor de pared, se cortaron para obtener piezas cilíndricas con un diámetro de 13 mm, 47 mm de longitud y un peso aproximado de 2 g. Los catalizadores monolíticos se prepararon mediante *washcoating* a partir de una suspensión (estabilizada a pH = 4.0 mediante ácido acético) conteniendo el catalizador NiCZ o el óxido soporte CZ (19.1% p/p), alcohol polivinílico PVOH (1.7% p/p), alúmina coloidal Nyacol AL 20 (4.2% p/p) y agua. Las piezas de cordierita se sumergieron (3 cm/min) en la suspensión manteniéndose 90 s, los primeros 15 s aplicando ultra-sonicación. Posteriormente, se retiraron a la misma velocidad y el exceso de suspensión se eliminó aplicando un flujo de aire comprimido. Las piezas se secaron a 120 °C (30 min) y se sometieron a uno o dos nuevos ciclos de recubrimiento/secado hasta alcanzar la carga nominal final deseada (0.3-0.4 mg/cm²). Finalmente, todos los monolitos se calcinaron (5 °C/min) a 450 °C (1 h). La carga específica en fase activa alcanzada se estimó determinando la ganancia de peso tras la calcinación final, y su adherencia, expresada como porcentaje, a partir de la pérdida de peso registrada para muestras sumergidas en éter de petróleo y sometidas a ultrasonidos (30 min). Los monolitos de este estudio se nombrarán como H230 de acuerdo con la densidad de celda de la cordierita, seguido de

CZ o NiCZ según hayan sido recubiertos con el óxido soporte sólo o con el catalizador de níquel. Las suspensiones sobrantes conteniendo CZ o NiCZ se secaron y sometieron a calcinación a 450 °C (1 h) para obtener las muestras en polvo de referencia CZ-S y NiCZ-S.

Los catalizadores preparados se caracterizaron mediante análisis ICP-AES utilizando un equipo Thermo Elemental Iris Intrepid. Se realizaron análisis composicionales complementarios de micro-fluorescencia de rayos X (espectrómetro Bruker S4 Pioneer). La distribución granulométrica de los materiales en polvo dispersos en agua a pH = 5.8 se obtuvo utilizando un equipo de difracción laser Malvern Mastersizer 2000. La caracterización textural (área superficial específica BET y volumen de poro) se realizó utilizando un equipo Autosorb IQ de Quantachrome sobre las muestras previamente evacuadas a 200 °C (2 h). Los difractogramas de RX se registraron para las muestras en polvo utilizando un difractómetro Bruker usando la radiación Cu K α . Las muestras se inspeccionaron mediante microscopía electrónica de barrido SEM y análisis composicional XEDS (microscopio FEG Nova NanoSEM 450 operando a 30 kV). Se registraron isoterms volumétricas de quimisorción (Micromeritics ASAP 2020C) de H₂ y de O₂ (50 °C) sobre muestras previamente reducidas con H₂(5%)/Ar a 600 °C (2 h) y evacuadas a 600 °C (1 h). Se registraron diagramas de reducción térmica programada TPR en un equipo Autochem II 2920 con detector de conductividad térmica y perfiles de reacción a temperatura programada utilizando un espectrómetro de masas Pfeiffer QSM-200.

Asimismo, se evaluó el comportamiento catalítico tanto de las muestras en polvo como en forma de monolitos en la reacción de reformado seco de metano. Se utilizaron reactores de cuarzo operando a presión atmosférica con una alimentación de CH₄ y CO₂ puros en proporción 1:1. Para las muestras en polvo, se utilizaron 26 mg de muestra diluida en 52 mg de SiC y un flujo total de reactivos de 50 mL/min. En el caso de los monolitos, se ensayaron piezas de unos 21 mm de longitud conteniendo 13 mg de catalizador disperso y un flujo de alimentación total de 25 mL/min (en cabecera, se incluyeron trozos de cuarzo para generar flujo turbulento). El intervalo de velocidades espaciales GHSV (*Gas Hourly Space Velocity*) estudiado, expresadas como la relación entre el flujo de reactivos y la cantidad de muestra, fue de 115-346 Lg⁻¹h⁻¹; y los tiempos de ensayos TOS (*Time on Stream*) comprendidos entre 24 y 48 horas. En todos los casos, los

catalizadores se sometieron a un pretratamiento de reducción con 60 mL/min de 5%H₂/Ar a 600 °C (2 h). El análisis de las corrientes de entrada y salida del reactor se realizó mediante cromatografía de gases (Bruker 450-GC). Los datos de conversión de CH₄ (y CO₂) se calcularon a partir de los flujos (F) de entrada y salida mediante:

$$\text{Conversión CH}_4(\%) = \frac{F \text{ CH}_4 \text{ entrada} - F \text{ CH}_4 \text{ salida}}{F \text{ CH}_4 \text{ entrada}} \times 100$$

3. Resultados y discusión

El contenido de níquel del catalizador en polvo NiCZ (Tabla 1) fue cercano al valor nominal, disminuyendo proporcionalmente por la presencia de alúmina en la muestra NiCZ-S. La alúmina en las muestras CZ-S y NiCZ-S proviene del aditivo utilizado para preparar suspensiones estables de fases activas con que se recubren las cordieritas. Precisamente, esta alúmina elevó los valores iniciales de área superficial específica y volumen de poro del óxido mixto soporte y catalizador. Todas las muestras estudiadas resultaron ser mesoporosas.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de las muestras en polvo

| | CZ | CZ-S | NiCZ | NiCZ-S |
|--|-------|-------|-------|--------|
| Ni (% p/p) | n.a. | n.a. | 4.5 | 3.9 |
| S_{BET} (m²/g) | 13.3 | 23.0 | 15.6 | 20.7 |
| V_P (cm³/g) | 0.051 | 0.074 | 0.048 | 0.064 |
| H/Ni^a | n.a. | n.a. | - | 0.02 |
| O/Ni^a | n.a. | n.a. | - | 0.22 |

^a Datos obtenidos para muestras activadas con H₂(5%)/Ar a 600 °C.

El análisis mediante DRX del soporte reveló la presencia de las fases de zirconia cúbica (JCPDS 27-0997) y/o tetragonal (JCPDS 80-0965), y en menor medida monoclinica (JCPDS 37-1484). La ausencia de picos relativos a la ceria pura indica que, tras el tratamiento SRMO, el Ce se integra en la estructura superficial del soporte de zirconia, previsiblemente en forma de estructura pirocloro (Ce₂Zr₂O₈) [12]. En el caso de los catalizadores de níquel, adicionalmente, se detectaron picos relativamente poco intensos atribuibles a los planos (200) y (111) del monóxido de níquel cúbico. El tamaño de cristalito de NiO estimado mediante la fórmula de Debye-Scherrer resultó ser de 17 nm y 15 nm para los catalizadores NiCZ y NiCZ-S resultantes de la preparación, respectivamente. En relación con las muestras que contienen alúmina, el análisis fino de la posición

de los picos de difracción ha puesto de manifiesto una ligera modificación estructural (aumento de los parámetros de red) de las diferentes fases detectadas para el soporte.

Los resultados de TPR (Figura 1) indican que la reducción del cerio, en la muestra CZ, se inicia a los 300 °C; alcanzando máximos a los 480 y 520 °C. El perfil de la muestra NiCZ se caracteriza por un máximo intenso a 325 °C con un hombro a menor temperatura que deben corresponder a la reducción de las especies oxidadas de níquel. En este catalizador, la presencia de metal mejora la reducibilidad del cerio en el óxido mixto (ocurre a partir de 100 °C y con máximo a 360 °C), efecto ya descrito en [11] para este tipo de catalizadores. En el caso de las muestras que contienen alúmina, CZ-S y NiCZ-S, mejores referencias de las fases depositadas en los catalizadores monolíticos, los perfiles de TPR registrados sugieren, además de lo indicado anteriormente, cierto grado de interacción entre el níquel y el óxido mixto con la alúmina, al presentar máximos de reducción a mayores temperaturas (365 °C y 580 °C para metal y soporte, respectivamente). El análisis cuantitativo de las señales (Figura 1) es consistente con la reducción total del cerio y del níquel en todas las muestras, inicialmente en forma de Ce(IV) y Ni(II), una vez se alcanzan temperaturas de 400-450 °C y 600-650 °C, para muestras de catalizador y soporte, respectivamente. Estos resultados permitieron establecer la temperatura de activación de las muestras en 600 °C. Estudios previos también indican la necesidad de reducir los catalizadores de níquel soportado a temperaturas relativamente altas para garantizar la total reducción del metal [13].

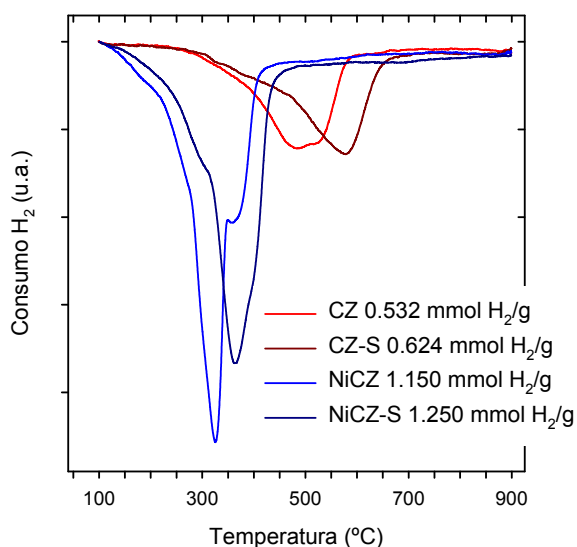


Figura 1. Resultados de TPR para las muestras en polvo

El catalizador NiCZ-S activado a 600 °C quimisorbe una cantidad de hidrógeno muy baja, $H/Ni = 0.02$ (Tabla 1). Resultados similares que podrían indicar una pobre dispersión metálica, han sido relacionados, por el contrario, con la existencia de fenómenos de interacción fuerte metal-soporte tipo SMSI en catalizadores similares al nuestro cuando se someten a tratamientos de reducción a 600 °C [10]. De hecho, estos efectos están bien documentados para catalizadores de níquel soportado sobre alúmina, sílice y titanía [14]. Utilizando O_2 como molécula sonda (Tabla 1), la dispersión del catalizador NiCZ-S resultó ser del 11%, valor que conduce a un tamaño promedio de cristalito de Ni en torno a 9 nm [14].

Para detectar las condiciones de operación en la reacción DRM para nuestros catalizadores, se registraron perfiles semi-cuantitativos de la evolución de CO_2 , CH_4 , CO , H_2 y H_2O mediante espectrometría de masas (Figura 2). La reacción se activa de forma abrupta en torno a 560 °C, temperatura a partir de la cual se detecta consumo de CH_4 y CO_2 con la producción en paralelo de CO e H_2 . De acuerdo con los perfiles registrados, se pueden delimitar tres intervalos de temperatura en que la conversión de los reactivos aumenta con la temperatura (560-700 °C), se estabiliza (700-800 °C), y vuelve a aumentar con la temperatura (800-900 °C). En todo el intervalo con actividad en DRM se ha detectado la presencia de H_2O indicando que la reacción *Reverse Water Gas Shift* (RWGS) ocurre en paralelo, intensificándose al aumentar la temperatura. De hecho, la conversión de CO_2 es siempre mayor que la del CH_4 , y la relación H_2/CO en el gas producido es siempre menor que 1.

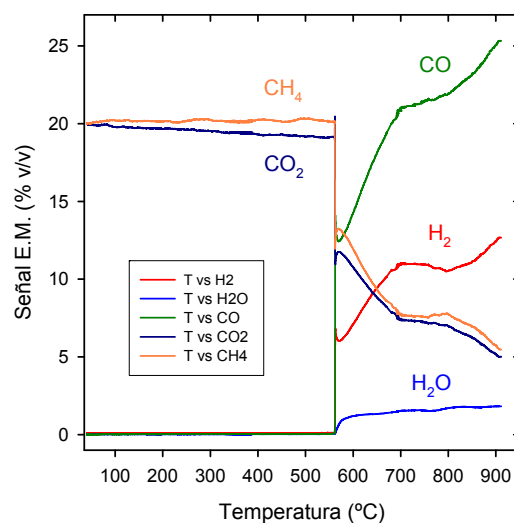


Figura 2. Evolución de las especies indicadas para NiCZ-S sometido a calentamiento (5°C/min) en flujo de $CH_4(20\%)/CO_2(20\%)/He$

El catalizador NiCZ se depositó sobre cordieritas *honeycomb* mediante *washcoating* obteniéndose una carga específica de fase activa relativamente baja: 0.33 y 0.36 mg/cm², y una excepcional adherencia: 99.8 y 99.9%, en ambos casos, para las muestras H230CZ y H230NiCZ, respectivamente.

El uso de la microscopía de barrido con análisis composicional XEDS permitió detectar las fases activas depositadas sobre las cordieritas. A modo ilustrativo, en la Figura 3A se presenta una zona de 150 x 125 μm² de una pared del monolito H230NiCZ en la que puede observarse la presencia de Ni, Ce y Zr. (Figura 3A). Asimismo, los datos de micro-FRX (Figura 3B) ponen de manifiesto un cubrimiento parcial de la cordierita por la fase activa, de acuerdo con la baja carga específica de los monolitos preparados, y sugieren una adecuada interacción Ni-Ce-Zr en las zonas en las que se encuentra el catalizador disperso.

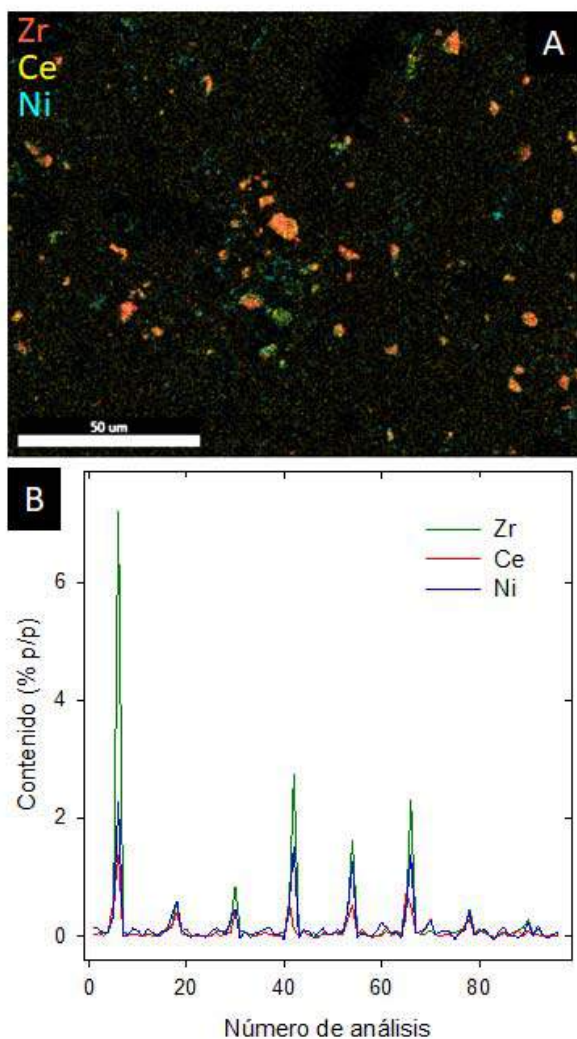


Figura 3. *Mapping* composicional SEM-XEDS (A) y análisis de micro-FRX (B) representativos de la superficie de las paredes del catalizador H230NiCZ

La Tabla 2 resume los resultados más significativos del estudio de la actividad catalítica de algunos de nuestros catalizadores en la reacción DRM. En las condiciones experimentales estudiadas, incluso a la temperatura más alta de las estudiadas, 900 °C, la cordierita utilizada como soporte monolítico es inactiva, y el óxido mixto CZ-S presenta conversiones de reactivo inferiores al 10%. Por el contrario, el catalizador monolítico H230NiCZ presenta actividad en el intervalo 700-900 °C, aumentando la conversión de los reactivos con la temperatura. A partir de 750 °C, las conversiones medidas de CO₂ y CH₄ son similares o ligeramente superiores a los valores termodinámicos obtenidos para la reacción DRM cuando ocurre, en paralelo, con reacciones de reformado y/o descomposición de metano, y RWGS con consumo de dióxido de carbono [15].

Tabla 2. Resultados de actividad catalítica en la reacción DRM utilizando una mezcla CO₂:CH₄ 1:1 y tras 24 h de reacción

| Muestra | GHSV (Lg ⁻¹ h ⁻¹) | T (°C) | C _{CO2} (%) | C _{CH4} (%) |
|-----------------------|--|--------|----------------------|----------------------|
| CZ-S | 115 | 900 | 10 | 8 |
| NiCZ ^a | 115 | 750 | 20 | 11 |
| NiCZ-S | 115 | 750 | 54 | 41 |
| H230 ^b | n.a. | 900 | 2 | 0 |
| H230NiCZ | 115 | 700 | 84 | 77 |
| H230NiCZ ^c | 115 | 750 | 93 | 89 |
| H230NiCZ ^d | 231 | 750 | 94 | 90 |
| H230NiCZ | 346 | 750 | 90 | 85 |
| H230NiCZ | 115 | 800 | 93 | 89 |
| H230NiCZ | 115 | 900 | 95 | 94 |

^a Datos tras 18 h de reacción. ^b Datos obtenidos sobre una pieza completa de cordierita (1.9 g). ^c Datos tras 43 h de reacción. ^d Datos tras 48 h de reacción.

Es reseñable que el catalizador H230NiCZ presenta conversiones sensiblemente mayores que las muestras en polvo de referencia NiCZ y NiCZ-S, a igualdad de temperatura y GHSV, sugiriendo que el diseño monolítico permite evitar el control cinético que opera en las muestras en polvo bajo el exigente (uso de reactivos no diluidos) régimen estudiado [16]. La ventaja de los catalizadores monolíticos se mantiene incluso para elevadas relaciones flujo/cantidad de catalizador, GHSV = 346 Lg⁻¹h⁻¹ (Tabla 3), condiciones experimentales que no suelen ensayarse [17]. Igualmente, reseñable, nuestros catalizadores son muy competitivos tanto en conversión como en la relación H₂/CO producida cuando se comparan con catalizadores en polvo de níquel con soportes optimizados, Ni/CeYZrO_x [11], así como con

otros catalizadores en polvo de Ni/MgO-ZrO₂ incorporando promotores (Co, Ca, K, Ba, Ka, Ce) [18], e incluso con metales nobles como Pt o Ru soportados [17].

Por último, en relación con la estabilidad de las muestras en condiciones de reacción, los perfiles que recoge la Figura 4 son representativos del total de catalizadores monolíticos; caracterizándose por un periodo inicial de activación y conversiones estables tras periodos TOS de 24 y hasta 48 h. Teniendo en cuenta que en el caso del catalizador en polvo NiCZ sí se observaron fenómenos de desactivación a 750 °C que redujeron la conversión hasta un 70% del valor inicial tras 18 h TOS, el diseño monolítico también permitiría limitar los fenómenos de deposición y acumulación progresiva de carbón favorecidos con el aumento de presión [15] en lechos empaquetados.

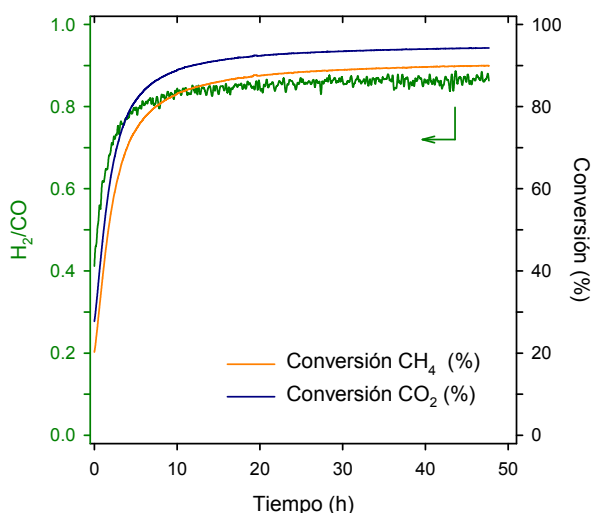


Figura 4. Conversión de los reactivos y relación H₂/CO en los productos del catalizador H230NiCZ en la reacción DRM a 750 °C, CH₄:CO₂ = 1:1 y 231 Lg⁻¹h⁻¹

4. Conclusiones

Se han preparado catalizadores monolíticos tipo *honeycomb* de níquel soportado sobre un óxido mixto Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ mediante *washcoating*, empleando cordieritas de 230 cpsi, para ser ensayados en la reacción de reformado seco de metano. Se alcanzaron los límites termodinámicos para ambos, la conversión de los reactivos puros y la relación H₂/CO producida, a una temperatura relativamente baja de 750 °C y con GHSV tan elevadas como 346 Lg⁻¹h⁻¹. Además, la actividad catalítica se mantuvo estable durante ensayos prolongados de 24-48 h de TOS.

Los resultados de caracterización sugieren que el catalizador de Ni/CeZrO_x cubre sólo parcialmente

la cordierita, pero muestra una alta eficiencia en la reacción estudiada, probablemente por la fuerte interacción entre metal y soporte que se produce durante la etapa de activación previa a 600 °C en hidrógeno diluido. Este efecto, y el mismo diseño monolítico, prevendrían de la aparición de efectos de desactivación por formación y acumulación progresiva de carbón.

5. Agradecimientos

MINECO/FEDER (Proyecto MAT2013-40823-R) y Junta de Andalucía (grupos FQM-110 y FQM-334). SC-ICyT de la Universidad de Cádiz.

6. Referencias

- [1] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat, *Chemical Engineering Journal*, 112 (2005) 13.
- [2] C. Fukuhara, K. Hayakawa, Y. Suzuki *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 532 (2017) 12.
- [3] A. Vita, G. Cristiano, C. Italiano *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 162 (2015) 551.
- [4] J.W. Han, J.S. Park, M.S. Choi *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 203 (2017) 625.
- [5] A. Wolfbeisser, O. Sophephun, J. Bernardi *et al.*, *Catalysis Today*, 277 (2016) 234.
- [6] M.A. Vasiliades, P. Djinić, L.F. Davlyatova *et al.*, *Catalysis Today*, 299 (2018) 201.
- [7] S. Sangsorn, M. Phongakorn, S. Tungkamani *et al.*, *Energy Procedia*, 79 (2015) 137.
- [8] S.O. Soloviev, A.Y. Kapran, S.N. Orlyk *et al.*, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20 (2011) 184.
- [9] *Structured Catalysts and Reactors*, A. Cybulski, J.A. Moulijn (Eds.), New York, USA, Marcel Dekker, Inc., 1998.
- [10] T. Giroux, S. Hwang, Y. Liu *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005) 95.
- [11] M.A. Muñoz, J.J. Calvino, J.M. Rodríguez-Izquierdo *et al.*, *Applied Surface Science*, 426 (2017) 864.
- [12] M.P. Yeste, J.C. Hernandez-Garrido, D.C. Arias *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 4836.
- [13] S. Narayanan, K. Uma, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 81 (1985) 2733.
- [14] C. Hoang-Van, Y. Kachaya, S.J. Teichner *et al.*, *Applied Catalysis* 46 (1989) 281.
- [15] M.K. Nikoo, N.A.S. Amin, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 678.
- [16] A. Serrano-Lotina, L. Daza, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 4089.
- [17] J.M. Lavoie, *Frontiers in Chemistry* 2(81) (2014) 1.
- [18] M.S. Fan, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, *ChemSusChem* 4 (2011) 1643.

REFORMADO SECO DE METANO EN CATALIZADORES Ni-Pt/CeO₂: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN METÁLICA EN LA ESTABILIDAD CATALÍTICA

Antonio Gómez-Cortés, Diana G. Arcos, Daniel G. Araiza, Gabriela Díaz

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad de México, México.

**E-mail: gomez@fisica.unam.mx*

Resumen

El CO₂ y el CH₄ son responsables del calentamiento global del planeta. Su concentración puede disminuirse mediante la reacción de reformado seco de metano. Debido a la naturaleza endotérmica de la reacción se requiere de temperaturas > 700 °C; en estas condiciones los catalizadores presentan desactivación debido a la sinterización o bien al bloqueo de sitios catalíticos por depósitos de carbón. En este trabajo se realiza un estudio del efecto de la composición metálica de catalizadores Ni-Pt/CeO₂ en sus propiedades catalíticas, en particular se explora su efecto en la desactivación del catalizador. El uso de CeO₂ como soporte catalítico se debe a sus propiedades redox que influyen en la eliminación del carbón que desactiva al catalizador. Se preparó una serie de catalizadores Ni-Pt a diferentes concentraciones atómicas, soportada en CeO₂. Se caracterizaron utilizando diversas técnicas de análisis. Se determinó la actividad catalítica en función de la temperatura y del tiempo de reacción, así como, la relación molar H₂/CO. Se observa un buen desempeño de los catalizadores Ni-Pt/CeO₂. En particular se observa una marcada resistencia a la desactivación de los catalizadores bimetálicos Pt₅₀Ni₅₀ y el Pt₂₅Ni₇₅ así como una mayor relación H₂/CO durante 24 horas de reacción.

Palabras clave: Reformado seco de metano, Catalizadores bimetálicos, Ni-Pt/CeO₂, Formación de carbón.

Abstract

CO₂ and CH₄ cause global warming of the planet. The concentration of these can be decreased by the dry methane reforming reaction. Due to its endothermic nature, temperatures > 700 °C are required. Under these conditions, the catalysts exhibit deactivation due to sintering or to the blocking of catalytic sites by carbon deposits. In this work, a study of the effect of the metallic composition of Ni-Pt/CeO₂ catalysts on their catalytic properties is carried out, in particular its effect on the deactivation of the catalyst is explored. The use of CeO₂ as catalytic support is due to its redox properties that influence the elimination of the carbon that deactivates the catalyst. In this work, a series of Ni-Pt catalysts supported in CeO₂ at different atomic concentrations was prepared. They were characterized using various analysis techniques. The catalytic activity is determined as a function of the temperature and the reaction time, as well as the molar ratio H₂/CO. A good performance of the Ni-Pt/CeO₂ catalysts is observed. In particular, a marked resistance to the deactivation of bimetallic catalysts Pt₅₀Ni₅₀ and Pt₂₅Ni₇₅ is observed as well as a higher H₂/CO ratio during 24 hours of reaction.

Keywords: Dry reforming of CH₄, Bimetallic catalysts, Ni-Pt/CeO₂, Carbon deposition.

1. Introducción

Los gases con efecto invernadero, entre los que se encuentran el CO_2 y el CH_4 son causantes del calentamiento global. El control de las emisiones de estos gases se puede llevar a cabo mediante la reacción catalítica conocida como reformado seco de metano, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, lo que permite su transformación simultánea dando como producto gas de síntesis (H_2/CO), útil para la síntesis de alcoholes y aldehídos de cadena larga (hidroformilación) y la síntesis Fischer-Tropsch [1]. Por otra parte con esta reacción se puede obtener H_2 a gran escala. El uso de CeO_2 como soporte de catalizadores se debe a sus propiedades redox que influyen en la formación y/o eliminación de los residuos de carbón que desactivan al catalizador. Las propiedades de los catalizadores bimetálicos pueden desviarse de un simple comportamiento aditivo de las propiedades de los metales constituyentes conduciendo a modificaciones importantes en la actividad, selectividad y/o estabilidad del catalizador [2,3]. Reportes recientes sobre el catalizador Ni/ CeO_2 en la reacción de reformado seco de metano, consideran interesante explorar el efecto de la adición de un segundo metal, para mejorar su desempeño catalítico [4-6]. En el presente trabajo se examina el efecto de la composición metálica de catalizadores Ni-Pt/ CeO_2 , en términos de su estabilidad catalítica.

2. Desarrollo experimental

Se utilizó el método de precipitación para la síntesis de CeO_2 , el precursor de cerio fue el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se utilizó NaOH como agente precipitante. El precipitado obtenido se sometió a un tratamiento de secado por 12 horas, para su posterior calcinación a 600°C por 4 horas en un horno tubular en flujo de aire (30 mlmin^{-1}). Los precursores metálicos utilizados fueron NiCl_2 y H_2PtCl_6 . La incorporación de la fase activa Pt y Ni se realizó por el método de impregnación y co-impregnación, seguido por un proceso de secado, calcinación a 500°C por 2 horas en flujo de aire y finalmente reducidos a 600°C por 2 horas en flujo de H_2 . El contenido de metal tanto de los catalizadores monometálicos como de los bimetálicos a diferentes composiciones (Pt/Pt+Ni) fue de 2% en peso. Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), adsorción física de N_2 , reducción a temperatura programada (TPR), adsorción de CO seguida por espectroscopia infrarroja (DRIFT) y microscopía electrónica en un equipo JEM 2010 FEG. El estudio de las propiedades catalíticas en la reacción

de reformado seco de metano se realizó en un reactor de cuarzo de 10 mm de diámetro a presión atmosférica. Se trabajó con una alimentación del 66% de gases de reacción (CH_4 , CO_2) balance N_2 con una relación molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$ y un flujo total de 90 mLmin^{-1} . Pevio a la reacción, el catalizador fue activado in-situ en flujo H_2 a 600°C . Se realizaron estudios de actividad y estabilidad catalítica, respectivamente en función de la temperatura y el tiempo de reacción. Los experimentos de estabilidad se realizaron a temperatura constante de 650°C por 24 horas. El código de identificación del soporte (CeO_2) es Ce y el correspondiente de los catalizadores bimetálicos es PtXNiYCe, donde X o Y representan el contenido en % atómico del metal en la muestra.

3. Resultados y discusión

El área específica BET del soporte CeO_2 fue de $74 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, el de los catalizadores reducidos varía entre 70 y $66 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La incorporación de los metales al soporte da lugar a una disminución de área de alrededor del 10%. En la Figura 1, se presentan patrones de DRX de los catalizadores reducidos, donde se observan los picos de la fase cerianita del CeO_2 .

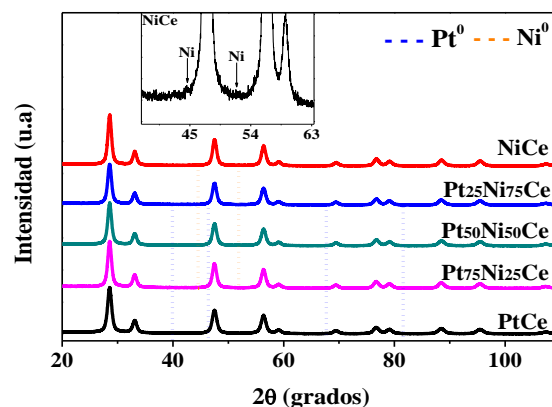


Figura 1. Patrones de rayos X. Las líneas verticales muestran la posición de las líneas de difracción de Pt y Ni.

No se detectaron señales correspondientes a platino o a níquel en los catalizadores bimetálicos ni en el monometálico PtCe, lo que indica que las partículas metálicas son muy pequeñas o que el contenido metálico es bajo para ser detectado por DRX. En la amplificación que se presenta como inserto en la Figura 1, se observan incipientes picos de difracción correspondientes a la fase Ni del catalizador NiCe. Este resultado indicaría que el catalizador de Pt y los bimetálicos están mejor

dispersos que el NiCe. Por otra parte, las imágenes de microscopía electrónica presentadas en la Figura 2, indican que los catalizadores que contienen platino presentan un tamaño de partícula entre 1.3 a 2.7 nm, mientras que en el catalizador NiCe se observaron partículas de Ni de alrededor de 5 nm. Estos resultados están en buen acuerdo por los obtenidos con DRX.

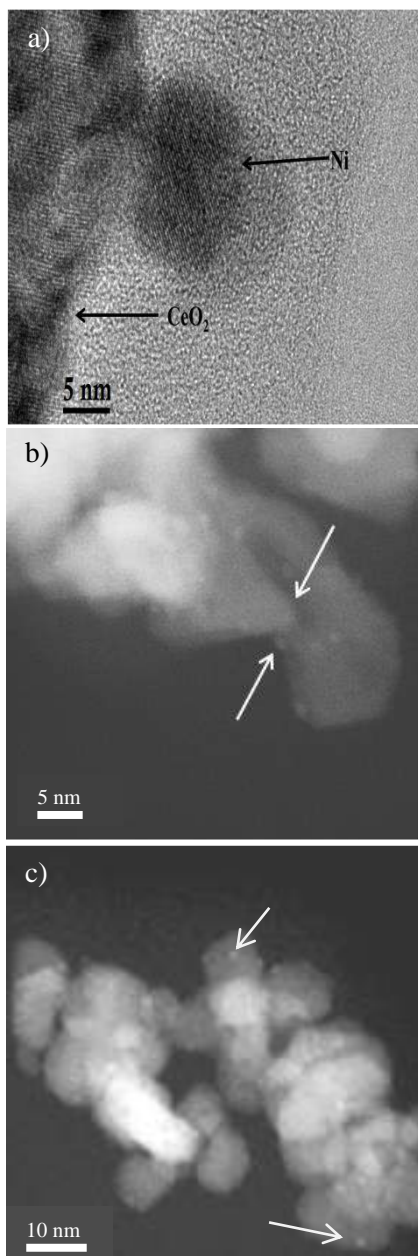


Figura 2. Imágenes TEM de catalizadores. a) NiCe en alta resolución, b) y c) Imágenes por contraste Z representativas respectivamente de los catalizadores Pt75Ni25Ce y PtCe. Las flechas señalan las partículas metálicas.

En la Figura 3 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores previamente calcinados. Se observa

un pico de reducción a 324 °C que corresponde a la reducción del NiO del catalizador NiCe y un pico a 74 °C en el catalizador de PtCe. Los catalizadores bimetalicos presentan picos de reducción a una temperatura inferior a 80 °C, observándose en los catalizadores bimetalicos un efecto promotor de platino en la reducción de níquel.

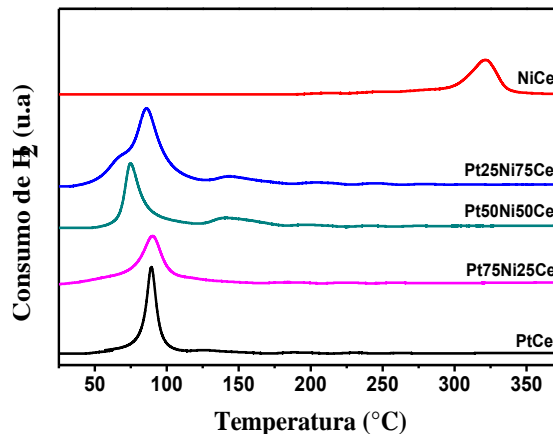


Figura 3. Perfiles TPR de catalizadores calcinados en función de la composición del catalizador.

Los resultados de caracterización mediante adsorción de CO a 20°C en la superficie de los catalizadores seguida por espectroscopia infrarroja se muestran en la Figura 4.

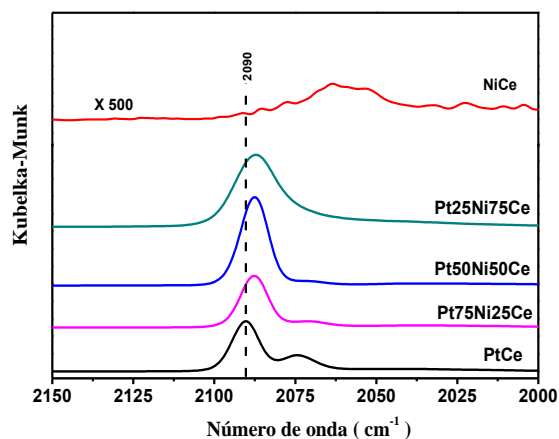


Figura 4. Adsorción de CO seguida por DRIFT

La Figura 4 muestra la región espectral donde se ubica la banda de absorción del CO adsorbido linealmente sobre los sitios metálicos. Se observa para el PtCe una banda centrada en 2090 cm^{-1} correspondiente a la vibración de CO linealmente enlazado a átomos de platino metálico así como una pequeña banda alrededor de 2075 cm^{-1} . Para el catalizador NiCe se observa una banda de muy baja intensidad cercana a 2060 cm^{-1} . En el caso de los catalizadores bimetalicos se observan cambios en

la intensidad y anchura de la banda, así como corrimiento hacia menores número de onda a medida que el contenido de Ni se incrementa. Este comportamiento puede deberse a la interacción cercana entre átomos de Pt y de Ni al formar partículas bimetalicas. Por otra parte, la intensidad de la banda es un reflejo del número de sitios de adsorción o dicho de otra manera de la dispersión, se puede inferir entonces que los catalizadores bimetalicos y el de platino presentan una mayor dispersión comparados con el catalizador de níquel. Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos mediante DRX y microscopía electrónica.

En los estudios de actividad catalítica en función de la temperatura de reacción se utilizaron 0.050 g de catalizador una alimentación de 66% de gases de reacción (CH_4 y CO_2) balance N_2 con una relación molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$ y un flujo total de 90 mlmin^{-1} . En estos estudios se evaluó la conversión de CH_4 y CO_2 y se determinó la relación H_2/CO en el intervalo de temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados indican que los catalizadores son activos a partir de $500 \text{ }^\circ\text{C}$; se observa que el catalizador monometálico NiCe es menos activo que su homólogo PtCe para convertir el CH_4 y CO_2 en todo el intervalo de temperatura. A $700 \text{ }^\circ\text{C}$ la conversión del CH_4 y CO_2 es de alrededor de 45% en el catalizador NiCe y de 65% en el PtCe, este resultado muestra la diferencia en la actividad intrínseca entre los dos metales. En lo que respecta a los catalizadores bimetalicos si se toma como referencia al Pt, la adición de Ni no conduce a un cambio significativo en el comportamiento del PtCe para las composiciones Pt75Ni25 y Pt25Ni75; para la composición Pt50Ni50 se observa una ligera disminución en la conversión de metano a temperaturas $<600 \text{ }^\circ\text{C}$. En cuanto a la relación H_2/CO se observó que esta aumenta de manera significativa con la temperatura, a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ se alcanza un valor de 0.9 para los catalizadores bimetalicos Pt25Ni75Ce y Pt75Ni75Ce, de 0.85 para los catalizadores Pt50Ni50Ce y PtCe. En el caso del catalizador NiCe el valor de la relación $\text{H}_2/\text{CO}=0.68$.

Los experimentos para determinar la estabilidad catalítica se realizaron a temperatura constante de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 de reacción. La alimentación de reactivos fue la misma que la utilizada en el caso del estudio en función de la temperatura. La masa utilizada de catalizado para los catalizadores de PtCe y NiCe fue de 0.05 g y en el caso de los catalizadores bimetalicos ésta se ajustó para mantener la cantidad de mol de Pt constante en la muestra. Esta metodología permitió visualizar con mayor detalle las diferencias entre los

catalizadores. En la Figura 5, se muestra la evolución de la conversión de CH_4 a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas de reacción. En estas condiciones se observa que el catalizador NiCe presenta una clara tendencia a la desactivación desde el inicio de la reacción. En cambio los catalizadores que contienen platino muestran mayor actividad con un periodo de activación al inicio de la reacción. Analizando con mayor detalle la Figura 5, se observa que el catalizador PtCe inicia la disminución de la conversión de CH_4 después de las 10 horas de reacción. Tomando este catalizador como referencia se puede ver que la muestra de composición Pt75Ni25 es menos activa que el PtCe, pero después de 15 horas de reacción ambos catalizadores muestran una conversión de CH_4 muy cercana. Al aumentar el contenido de Ni (composiciones Pt50Ni50 y Pt25Ni75) la conversión de metano se incrementa y la estabilidad también. Estos resultados indican que los catalizadores bimetalicos son más estables que el catalizador de platino y los de composición Pt50Ni50 y Pt25Ni75 son los que muestran los valores más altos de conversión de metano.

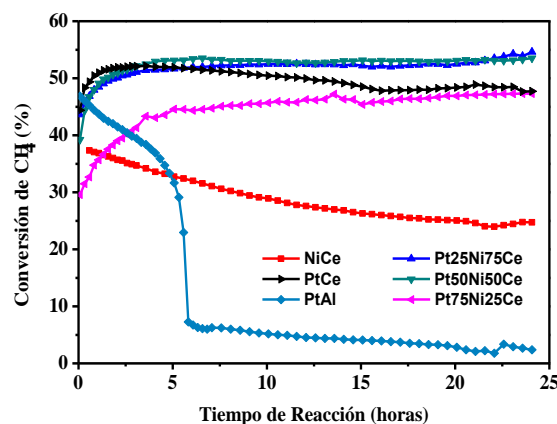


Figura 5. Estabilidad catalítica en función del tiempo de reacción a $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Con la finalidad de evaluar el efecto del soporte en la reacción de reformado seco de metano se prepararon catalizadores de platino y níquel soportado en alúmina (PtAl, NiAl); los precursores de las fases activas y el contenido metálico fueron los mismos que se utilizaron en la preparación de los catalizadores soportados en ceria. Los catalizadores se probaron en los experimentos de estabilidad catalítica bajo las mismas condiciones de reacción descritas previamente. Como se puede observar en la Figura 5, el catalizador PtAl desde el inicio de la reacción presenta una notoria tendencia a la desactivación, disminuyendo abruptamente la conversión de metano a un valor

de cercano a 8 %; este comportamiento se observó alrededor de 5 horas después de iniciar la reacción. El catalizador de NiAl mostro un comportamiento de desactivación similar al de PtAl pero con una conversión inicial de metano menor.

En la figura 6 se presentan los valores de la relación molar H_2/CO mostrada por los catalizadores a 650 °C y en función del tiempo de reacción. Valores menores a 1 indican que puede ocurrir la reacción $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ (RWGS) lo cual implica una menor producción de H_2 . Los catalizadores con valores más altos de la relación H_2/CO y en consecuencia más H_2 son los catalizadores bimetalicos, en cambio, los catalizadores PtCe y NiCe muestran los valores menores y además disminuyen progresivamente con el tiempo de reacción.

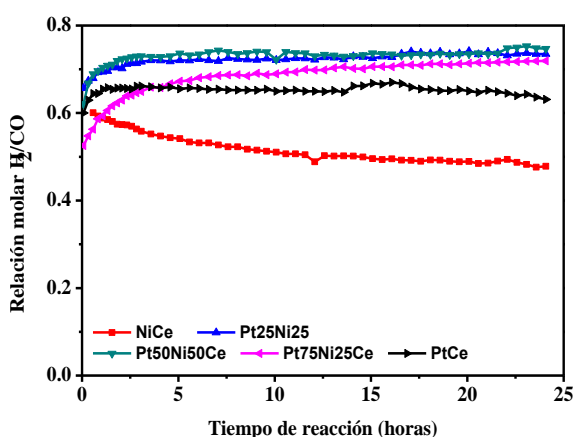


Figura 6. Relación molar H_2/CO en función del tiempo de reacción a 650 °C.

Estudios sobre la desactivación de catalizadores utilizados en la reacción de reformado seco de metano muestran que una de las principales causas de la pérdida de actividad y estabilidad de los catalizadores se debe a la formación de las estructuras de carbonosas sobre los sitios activos del catalizador. La caracterización por medio de la oxidación a temperatura programada (TPO) de los catalizadores permite comparar de manera cualitativa y cuantitativa, el carbón depositado en los catalizadores después de 24 horas en condiciones de reacción.

En la Figura 7, se presentan resultados de experimentos de TPO de los catalizadores después de reacción. El área bajo la curva de cada perfil es directamente proporcional a la cantidad de CO_2 producido durante el experimento como resultado de la reacción entre el carbón depositado en el catalizador y el oxígeno que se introdujo en el experimento TPO.

De los catalizadores mostrados en la Figura 7, se observa que el catalizador que produce mayor cantidad de CO_2 es el catalizador de NiCe mostrando el mayor pico de formación de CO_2 a alta temperatura (635 °C). A medida que la concentración de Ni disminuye en la composición del catalizador la cantidad de CO_2 al igual que el pico de alta temperatura disminuye.

Los resultados de TPO de los catalizadores PtAl y NiAl después de reacción mostrados en la Tabla 1 indican que los catalizadores soportados en alúmina producen mucho más carbón que sus correspondientes soportados en CeO_2 . Además, se observa que el catalizador NiAl solo produce carbón que se gasifica a alta temperatura.

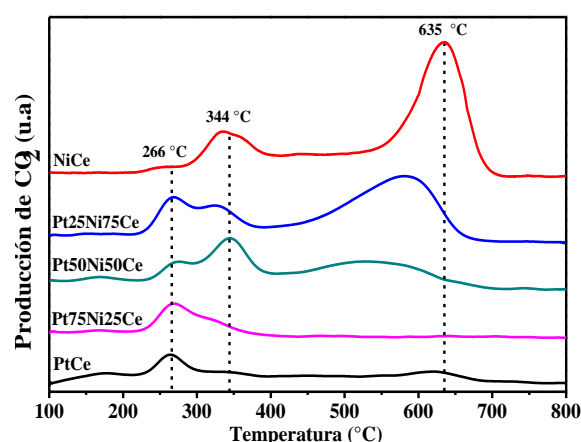


Figura 7. Experimento de TPO de catalizadores después de reacción.

En la literatura se han realizado estudios del carbón depositado en catalizadores de Ni soportados en alúmina en la reacción del reformado seco de metano, determinando tres tipos de carbón designados como C_α , C_β y C_γ con una reactividad para su combustión entre 150-200 °C, 530-600 °C y > 650 °C, respectivamente. La especie C_α , es la más reactiva y la responsable de la formación de CO durante la reacción de reformado seco de metano, mientras que las especies C_β y C_γ son menos reactivas y las responsables de la desactivación del catalizador [7-8].

Tabla 1. Carbón depositado en los catalizadores después de 24 horas de reacción.

| Catalizador | T _{100-450°C} (mol) | T _{450-800°C} (mol) | Total (mol) |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------|
| NiCe | 3.62E-09 | 9.57E-09 | 1.32E-08 |
| Pt25Ni75Ce | 2.93E-09 | 6.13E-09 | 9.02E-09 |
| Pt50Ni50Ce | 3.04E-09 | 2.24E-09 | 5.27E-09 |
| Pt75Ni25Ce | 2.09E-09 | 7.49E-11 | 2.17E-09 |
| PtCe | 9.33E-10 | 4.83E-10 | 1.42E-09 |
| PtAl ₂ O ₃ | 6.09E-09 | 6.34E-09 | 1.25E-08 |
| NiAl ₂ O ₃ | 0 | 7.20E-07 | 7.20E-07 |

4. Conclusiones

Se obtuvieron catalizadores Pt-Ni/CeO₂ con buena dispersión de la fase metálica. Los estudios de TPR indican un efecto promotor de Pt en la reducción de Ni en los catalizadores bimetalicos, además de observar el efecto de la fase metálica en la reducción del soporte. Los estudios de estabilidad catalítica muestran una mayor resistencia a la desactivación en los catalizadores que contienen Pt (mono y bimetalicos) comparados con NiCe, que presenta una desactivación pronunciada. Este comportamiento puede ser explicado en parte a la sinterización de la fase activa y debido a la formación de especies C_β y C_γ durante la reacción de reformado seco de metano. Se observa una cierta dependencia de la composición en los catalizadores bimetalicos en las pruebas de resistencia a la desactivación, siendo las mejores composiciones la Pt50Ni50 y la Pt25Ni75. Adicionalmente, los catalizadores bimetalicos presentan la relación H₂/CO más elevada después de 24 horas de reacción. Se presenta un marcado efecto del soporte en el desempeño catalítico, los catalizadores soportados en alúmina presentan una pronunciada pérdida de actividad catalítica a corto tiempo, lo cual puede explicarse debido a la extensa formación de especies C_β y C_γ en la superficie de los catalizadores, lo que no ocurre en el mismo grado en los catalizadores soportados en CeO₂.

5. Agradecimientos

Se agradece al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa, al Físico Roberto Hernández y al M. en C. Manuel Aguilar del LCMIF por las imágenes TEM y SEM; al LAREC por los patrones DRX; al CONACYT por el financiamiento mediante el proyecto 176509.

6. Referencias

- [1] M. Usman, W. M. A. Wan Daud, H. F. Abbas, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45 (2015) 710.
- [2] P. Djinovic, A. Pintar, *Applied Catalysis B: Environmental*, 206 (2017) 675.
- [3] E. Akbari, S. M. Alavi, M. Rezaei, *Fuel*, 194 (2017) 171.
- [4] D. Pakhare, J. Spivey, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 7813.
- [5] M. García-Diéguez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, *Journal of Catalysis*, 270 (2010) 136.
- [6] A. Gómez-Cortés, D. G. Araiza, J. Arenas-Alatorre y G. Díaz, *XIV Congreso Mexicano de Catálisis, Valle de Bravo, México 2015*.
- [7] Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Catalysis Today*, 21 (1994) 589.
- [8] Q. Zhang, T. Wu, P. Zhang et al. *RSC Advances* 4 (2014) 51184.

NANOFIBRAS BIMETÁLICAS DE LANTANÍDEOS - NÍQUEL PARA A METANAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO

Ana C. Ferreira, Joaquim B. Branco

Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Campus Tecnológico e Nuclear, Estrada Nacional 10, ao km 139.7 2695-066 Bobadela, Portugal.

**E-mail: acferreira@ctn.tecnico.ulisboa.pt*

Resumo

Nas últimas décadas, vários têm sido os estudos visando o desenvolvimento de processos eficientes e a diminuição das emissões dos gases de efeito estufa através da eliminação e recuperação de poluentes gasosos (CO₂, CH₄, N₂O etc.). A sua utilização como matéria-prima para a produção de produtos químicos de alto valor acrescentado (por exemplo, hidrocarbonetos e álcoois) contribui não só para minimizar as mudanças climáticas globais como proporciona um desafio relacionado com o desenvolvimento/exploração de novos sistemas catalíticos. Neste trabalho, descrevemos o estudo da metanação do CO₂ usando como catalisadores óxidos bimetálicos do tipo lantanídeo – níquel (Ln=La, Ce, Sm, Dy e Yb). Os resultados obtidos mostram que eles são ativos e seletivos e que em particular o catalisador de disprósio é mais ativo que o catalisador comercial de ródio (5% Rh/Al₂O₃), um dos melhores catalisadores para esta reação.

Palavras chave: Dióxido de carbono, metanação, óxidos bimetálicos, elementos 4f

Abstract

In the last decades, a significant number of studies have been focused on the development of efficient processes able to decrease the emissions of greenhouse gases through the removal and recovery the gaseous pollutant (e.g. CO₂, CH₄ and N₂O). Their use as feedstock for producing value-added chemicals (e.g. hydrocarbons and alcohols) minimizes not only global climate change but address also the challenge related to the development / exploitation of new catalytic systems. In this work, we describe the study of CO₂ methanation using bimetallic oxides of the lanthanide - nickel type (Ln = La, Ce, Sm, Dy and Yb) as catalysts. The results show that they are active and selective, in particular, the dysprosium-based catalyst is more active than a commercial rhodium catalyst (5% Rh / Al₂O₃), one of the best catalysts for this reaction.

Keywords: Carbon dioxide, methanation, bimetallic oxides, 4f block elements

1. Introdução

A concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera continua a aumentar e são vários os efeitos ambientais negativos, tais como o aumento das temperaturas globais médias (aquecimento global) devido ao "efeito de estufa" e à acidificação do oceano [1-4]. Uma maneira para estabilizar os níveis atmosféricos de CO₂ é usa-lo como fonte de carbono e potencial matéria-prima em processos catalíticos para produzir produtos químicos e combustíveis de alto valor comercial.

Um dos principais alvos é o metano, sendo o desenvolvimento de catalisadores ativos e seletivos a baixas temperaturas para a metanação do CO₂ um objetivo importante [5]. Em particular, os catalisadores à base de níquel que têm demonstrado possuir uma alta atividade e seletividade em metano sendo uma alternativa credível aos catalisadores baseados em metais nobres, por exemplo, catalisadores baseados em Ru ou Rh, mas muito mais caros [6]. Por outro lado, é conhecido que a adição de elementos do bloco *f* aos catalisadores de níquel resulta no aumento da sua atividade para a hidrogenação do CO₂ e CO [7-9].

Assim sendo, o objetivo deste trabalho foi o de preparar óxidos bimetálicos de lantanídeos - níquel (4NiO.LaNiO₃, 10NiO.CeO₂ e 10NiO.M₂O₃, M = Sm, Dy, Yb) e o estudo do seu comportamento na reação de metanação de dióxido de carbono. Os precursores foram obtidos por electrofiação e os óxidos bimetálicos obtidos após uma oxidação controlada. A sua caracterização envolveu difração de raios X (pós) e microscopia eletrônica (SEM, TEM).

2. Experimental

Para a síntese dos óxidos bimetálicos através da técnica de electrofiação foram preparadas soluções precursoras de nitratos dos metais utilizando como matriz o polímero polivinilpirrolidona (PVP) Mw: 40000, e como solvente o etanol absoluto (≈ 43 wt. % de PVP em etanol absoluto). Os nitratos dos dois metais foram usados na estequiometria adequada do composto intermetálico a preparar ou seja, na estequiometria 1:5. A solução sol-gel assim preparada foi colocada numa seringa (fluxo de 0,8 mL/h) e aplicada uma voltagem DC de 16-18 kV entre a ponta da agulha e um alvo metálico, distantes de 10 cm. As nanofibras coletadas foram posteriormente calcinadas a 800 °C durante 3h a duas velocidades de aquecimento muito distintas, 1 °C/min e 10 °C/min.

Os estudos catalíticos foram feitos à pressão atmosférica num reator de quartzo em U, em contínuo. O reator foi colocado num forno tubular

e a temperatura controlada por um termopar colocado junto ao "leito" catalítico. Foram usados debitômetros mássicos para controlar os fluxos dos gases. As condições experimentais foram as seguintes: uma mistura gasosa de CO₂ (10%), H₂ (40%) e He (50%); reação foi estudada a uma GHSV de 15000 mL/g.h, e usadas aproximadamente 15 mg de catalisador em cada ensaio. A composição do gás à saída foi analisada on-line por cromatografia gasosa utilizando uma coluna Restek ShinCarbon ST (L=2.0 m, φ=1/8 in., ID=1mm, 100/200 mesh) e um cromatógrafo gasoso da marca Agilent 4890D com um detetor de condutividade térmica (TDC) e uma válvula de 6 portas com um loop de 0.250 µL.

Os difractogramas de XRD foram obtidos no difractómetro PANalytical X'Pert Pro, radiação monocromática de Cu, (k = 1.5406 Å). Os parâmetros operacionais foram os seguintes: voltagem = 40 kV; corrente = 35 mA; 2θ = 19–81° com um "step size" de 0.03° a uma velocidade de 0,003s.

O tamanho médio das partículas foi calculado com o auxílio da equação de Scherrer (1) onde *d* é o tamanho do cristal; λ é o comprimento de onda do raios-X (radiação CuKα, λ = 0.15418 nm); β é largura a meia altura do pico, θ é ângulo de Bragg e *K* é a constante de Scherrer que pode variar tipicamente entre 0,8 e 1,39 e que para partículas esféricas é aproximadamente 0,9.

$$d = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (1)$$

A morfologia e a composição superficial dos materiais sintetizados, foram analisadas/medidas por SEM/EDS no Microlab no Instituto Superior Técnico usando um microscópio eletrónico de varrimento FE-SEM JEOL JSM-6500F, operando entre 15-20 keV e 80 µA. A este equipamento está acoplado um sistema de dispersão de energia (EDS), tendo-se assim analisado a composição química dos compostos (análise pontual em vários locais da amostra).

3. Resultados e discussão

Independentemente da velocidade de aquecimento usada no processo de calcinação, as fases observadas em XRD para cada composto são as fases correspondentes ao óxido de níquel (fase cúbica) e ao óxido de lantanídeo (LaNiO₃, CeO₂, Sm₂O₃ e Dy₂O₃). A partir da risca de difração mais intensa foram calculados os tamanhos das partículas (*crystalites*) para cada fase, tendo-se obtido para NiO 21±1 nm e para LaNiO₃ 14±1 nm no caso do óxido bimetálico de Ni-La; para o óxido bimetálico de Ni-Sm, NiO 19±1 nm e para Sm₂O₃

16±1 nm; E por fim para o óxido bimetálico de Ni-Dy, NiO 16±1 nm e para Dy₂O₃ 14±1 nm.

As amostras foram também caracterizadas por SEM-EDS, onde foi possível observar que dependendo da velocidade de aquecimento podemos obter nanofibras (1 °C /min) ou nanopartículas (10 °C /min), figura 1.

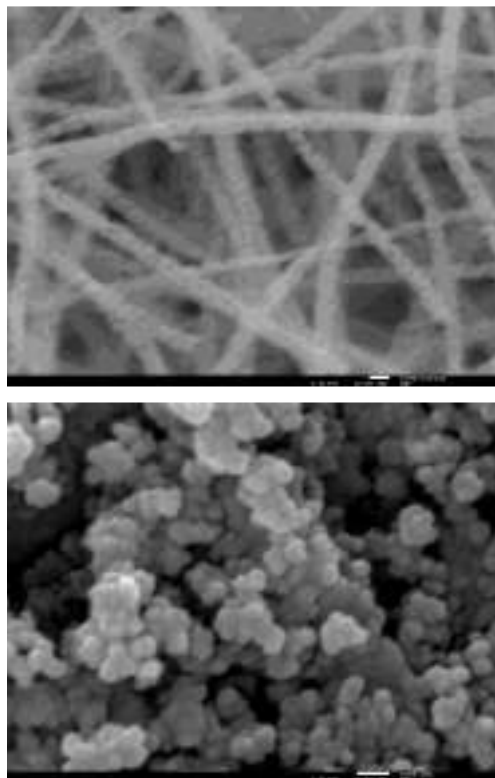


Figura 1. Imagem de SEM das nanofibras e nanopartículas de Dy-Ni.

Na reação de hidrogenação do CO₂, foram testados os seguintes óxidos de lantanídeos: NiO.LaNiO₃, NiO.CeO₂, NiO.Sm₂O₃ e NiO.Dy₂O₃. Para termos de comparação, a reação foi também estudada sob um catalisador comercial de 5% wt. Rh/Al₂O₃, tido como uma das referências da literatura.

Na Figura 2 apresenta e compara os resultados catalíticos para os diferentes catalisadores a 350 °C. Como pode ser verificado a seletividade em metano é sempre muito elevada (≥ 97%) e a atividade independente de usarmos nanopartículas ou nanofibras. O catalisador mais ativo é o Dy-Ni com uma conversão de dióxido de carbono próxima dos 53% sendo o catalisador mais competitivo e com atividade superior ao catalisador comercial.

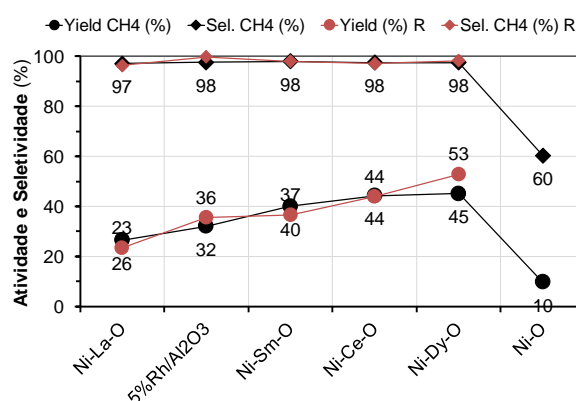


Figura 2. Resultados catalíticos das nanofibras de óxidos bimetálicos obtidos por electrofiação para a hidrogenação do CO₂ (H₂/CO₂=4) a 350 °C com e sem pré-redução.

4. Conclusões

Os óxidos bimetálicos de lantanídeos –níquel são ativos e seletivos para a metanação de CO₂. Em particular, o catalisador de disprósio é mais ativo que um catalisador comercial de ródio (5% Rh/Al₂O₃), um dos melhores catalisadores para esta reação, o que os confirma como uma boa alternativa aos catalisadores de metais nobre.

5. Agradecimentos

Os autores do C²TN/IST agradecem à FCT pelo suporte financeiro (projeto UID/Multi/04349/2013).

6. Referências

- [1] B. Hu, C. Guild, S. Suib, *J. CO₂ Utilization* 1 (2013) 18-27.
- [2] A. Bansode, A. Urakawa, *J. Catal.* 309 (2014) 66-70.
- [3] X. Xiaoding, J.A. Xu Moulijn, *Energy Fuels* 10 (1996) 305–325.
- [4] J. Sa and A. Urakawa, "CO₂ to Fuels," in *Fuel Production with heterogeneous Catalysis*, CRC Press, 2014, 93-122.
- [5] S. Ronsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schluter, M. Gotz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, *Fuel*, 166 (2016) 276.
- [6] J. A. Rodriguez, Jonathan C. Hanson, A. I. Frenkel, Jae Y. Kim, M. Pérez, *J. Am. Chem.Soc.*, 124 (2001) 346.
- [7] T. Inui, M. Funabiki, M. Suehiro, T. Sezume, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 75(1978) 787
- [8] T. Inui, M. Funabiki, Y. Takegami, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19 (1980) 385.
- [9] E. Ruckenstein, Y.H. Hu, *J. Catal.*, 161 (1996) 55.

FIBRAS POLIMERICAS COMO SOPORTES PARA LA REDUCCION CATALITICA DE NITRATOS Y NITRITOS PRESENTES EN AGUA

F. Albana Marchesini^a, Vanina S. Aghemo^a, Iván Moreno^b, Nuria Navascués^b, Silvia Irusta^b, Laura B. Gutierrez^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, (3000) Santa Fe (Argentina)

^b Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna 12, Zaragoza (España)

*E-mail: albana@fiq.unl.edu.ar

Resumen

El objetivo de este trabajo fue evaluar la eficiencia de los catalizadores bimetalicos de baja carga metálica (Pd 1% p/p, In 0,25% p/p) preparados con fibras poliméricas (PMMA), obtenidos por el método de electrospinning para eliminar nitratos y nitritos presentes en agua. Se estudió el empleo de dos solventes, acetona y dimetilformamida, para la disolución del polímero y las sales precursoras. El catalizador preparado con la mezcla de los solventes (Acetona: Dimetilformamida, 50:50), PdInDA, fue el que resultó más activo y selectivo, alcanzando una conversión de alrededor del 50% del nitrato inicial (C^0 : 100 ppm N Nitrato) y una producción de amonio menor a 0,1 ppm N Amonio. Los catalizadores fueron caracterizados por DRX, XPS, TEM y EDX. Los resultados indican que en el catalizador más eficiente presenta partículas metálicas y oxidadas de Pd e In, siendo las de mayor tamaño ricas en Pd y las de menor tamaño ricas en In. Este catalizador al final de la reacción conserva la relación atómica inicial In y Pd. Esto sugiere que durante la reacción no se produce el lixiviado de las especies activas. Esto convierte al catalizador en uno muy conveniente para la conversión de nitratos con baja producción de amonio.

Palabras clave: nitratos, nitritos, catalizadores soportados en fibras, acetona, DMF

Abstract

The objective of this work was to evaluate the efficiency of low loading catalyst (Pd 1%P/P, In 0,25%P/P) supported on polymeric fibers (PMMA), for to eliminate nitrites and nitrates presents in water. Catalysts were obtained by the electrospun method using a solution of polymer and precursor salts dissolved in two different solvents: dimetylformamide (PdInD) and dimetylformamide: acetone (50:50) (PdInDA). Catalyst prepared with the solvent mixture (PdInDA) results more active and selective reaching 50% of conversion and producing less than 0,1 ppm N of ammonia. Catalysts were characterized by XRD, XPS, TEM and EDX. Results indicated that in the most efficient catalyst (PdInDA) oxidized and reduced Pd and In particles in its surface were observed and there were two kind of particle sizes: the Pd biggest one and the In little one. One remarkable thing in PdInDA catalyst is that the atomic relationship remains constant after the reduction and after the reaction, indicating that there are no leaching effects on the catalyst surface. Those factors make this catalyst very convenient for the nitrate elimination with low selectivity to ammonia.

Keywords: nitrates, nitrites, electrospun fibrous supported catalyst, acetone, DMF.

1. Introducción

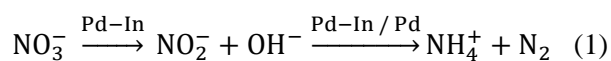
La contaminación de las fuentes de agua subterránea y superficial, con nitratos y nitritos, es una realidad tangible de nuestro tiempo. Este problema, tiene su origen en el uso intensivo de fertilizantes que se filtran por escorrentía en las aguas subterráneas, el descarte de aguas residuales industriales y, en menor medida, el vertido de aguas negras domiciliarias en diferentes cuerpos de agua [1]. Estos contaminantes pueden provocar efectos adversos en la salud, incluyendo meta-hemoglobinemia o síndrome del niño azul en infantes, así como también originar nitrosaminas, que son sustancias asociadas al desarrollo de diferentes tipos de cáncer. Por estos motivos se establece un límite máximo del contaminante en agua, el cual para la Agencia de protección ambiental de Estados Unidos es 10 ppm N de nitrato (USEPA) y para la Comunidad Europea (CE) es de 50 mg/L de Nitrato.

Para eliminar los nitratos se emplean diversas tecnologías dependiendo del efluente, el uso que se le dará al agua tratada, el destino del vertido, etc. En general para la eliminación de nitratos de aguas industriales se emplea la desnitrificación biológica o tratamientos con membranas, ósmosis y electrodiálisis [2][9]. Sin embargo, una tecnología que ha adquirido mucho interés en los últimos años es el *tratamiento catalítico* de los concentrados de agua originados en los diferentes procesos. Las ventajas del método catalítico radican en su selectividad para convertir nitratos y nitritos en $N_{2(g)}$; se trata de un método limpio, no introduce otros contaminantes en el agua y constituye una única operación en el proceso.

Actualmente existen numerosas publicaciones relacionadas a este tópico. En general, se puede afirmar que se ha logrado muy buena actividad para eliminar los nitratos, pero no se han alcanzado selectividades a N_2 que se ajusten a la norma, es por esto que esta metodología se encuentra en intenso estudio, tratando de determinar cuáles son las variables que afectan el comportamiento cinético y la selectividad del catalizador. Se han probado gran cantidad de materiales (alúmina, sílice, carbón, zeolitas, resinas, titania, bentonitas, etc.) para soportar duplas metálicas (metales nobles, como Pd, Pt, Rh y Au más promotores, como Ag, Sn, Cu, In, etc.). También se han analizado diferentes condiciones ambientales, como pHs ácidos y básicos, y diversos tipos de agente reductor (H_2 , HCOOH), etc., [10]-[18].

La Ec.1, representa el mecanismo global, más comúnmente aceptado para la reducción de nitratos. Se trata de reacciones en serie en las cuales el nitrato es convertido a nitrito en el sitio bimetalico constituido por un metal noble y un promotor (por

ej. Pd-In). En esta etapa se genera un hidroxilo, y luego el nitrito, tanto en el sitio bimetalico como en el mono metalico (por ej. Pd) se reduce a Amonio o a $N_{2(g)}$, dependiendo de las condiciones ambientales y de los sistemas catalíticos puestos en juego.



Específicamente, el rol del promotor (por ej. In^0) es reducir el nitrato a través de una reacción redox, produciendo nitritos y una forma oxidada del promotor (por ej. In^{d+}). Luego este promotor oxidado será reducido por el H adsorbido y disociado en la superficie del metal noble (por ej. Pd) para convertirse en la especie reducida y poder volver a reducir otro nitrato.

En este trabajo, se plantea el uso de fibras obtenidas por electrospinning para emplearlas como soporte para las fases metálicas activas, empleando un solvente y una mezcla de solventes durante su síntesis: Dimetilformamida, (DMF) y DMF: Acetona 50:50 en volumen.

2. Experimental

Los catalizadores se prepararon por electrospinning, empleando un electrospinner Y-flow 2.2.D-500 (Coaxial Electrospinning Machines /R&D Micro-encapsulation, Málaga, España). Las soluciones de PMMA (20 % p/p de polímero, polimetilmetacrilato) fueron preparadas disolviendo pellets del polímero en N,N-dimetilformamida (DMF, D) para lograr catalizadores monometálicos de Pd 1% p/p, PdD, y bimetalicos de Pd:In 1:0,25% p/p, PdInD. Para los catalizadores de PdInDA, se disolvió los pellets de polímero en una mezcla de acetona(A):DMF(D) 50:50. Para la incorporación de los metales se emplearon como precursores, soluciones de $In(NO_3)_3$ y $Pd(NO_3)_2$. Las soluciones se cargaron en una jeringa que se conecta a un voltaje positivo de 6,5kV para las muestras PdD, PdInD y 5kV para PdInDA. Las fibras obtenidas fueron recogidas en un plato recubierto de aluminio conectado a una fuente de voltaje negativo e igual a -3kV. La velocidad de inyección fue de 1mL/h, siendo la distancia de separación entre la aguja de la jeringa y el plato colector de 15 cm. Los catalizadores así obtenidos, fueron reducidos en medio acuoso, empleando hidracina como agente reductor. Se colocó una masa del catalizador en un vaso de precipitados termostatzado a 40°C y se agregó 9 mL de agua desionizada y 1 mL de hidracina (20M, calidad técnica), dejando reaccionar durante 2h. Luego se procedió al lavado de las fibras con agua desionizada y se secaron en estufa de vacío por 12h a 60°C.

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor batch de fondo esférico termostatzado a

25°C y con agitación magnética [19]. Para dar inicio a la reacción se colocó 80 mL de agua desionizada y se agregaron las fibras junto con un volumen de solución de nitratos de modo de tener una concentración inicial de 100 ppm N Nitrato. Se empleó H₂ como agente reductor, burbujeándolo a 400cc/min. El pH de la reacción se mantuvo en 5, por agregado de alícuotas de HCl 0,1M. Para seguir la evolución de la reacción se tomaron muestras a intervalos fijos de tiempos y se analizó en ellas la concentración residual de Nitratos y la producción de Nitritos y Amonio. Para cuantificar la actividad de las muestras se emplearon técnicas colorimétricas, los nitratos por el método de la columna de Cadmio y luego el de Gries [19], mientras que los nitritos y el amonio se cuantificaron por el método de Gries y el de Berthelot modificado, respectivamente [20]. Los resultados catalíticos se expresaron en porcentaje de conversión (X%, según Ecuación 2) y selectividad a especie nitrogenada (S%, según Ecuación 3, y que representa el porcentaje del total convertido de nitratos o nitritos, según corresponda, que se transforma en N₂). Donde C₀ representa la concentración de Nitratos o Nitritos, expresada en ppm N al comienzo de la reacción; C, representa las ppm N de nitratos o nitritos a un tiempo t; C_A representa las ppm N de los productos (nitritos y/o nitratos) a un tiempo t.

$$X\% = [(1 - (C / C_0))] \times 100 \quad (2)$$

$$S\% = \frac{C_0 - C - C_A}{(C_0 - C)} \times 100 \quad (3)$$

Los catalizadores fueron caracterizados por DRX (difracción de rayos X) empleando un difractómetro XRD-PANalytical X'Pert PRO (PANalytical Holland) equipado con una fuente de radiación CuK α empleando 40 kV y 30 mA de voltaje y corriente para realizar las mediciones, con una velocidad de escaneo de 1°/min.

Para evaluar la composición de la superficie de las fibras y el estado de oxidación de los elementos del catalizador se usó espectroscopia foto electrónica de rayos X (XPS) empleando un equipo Axis Ultra DLD, Kratos Tech. Las muestras fueron colocadas en el porta-muestra y ubicadas en la cámara de pretratamiento del espectrómetro, allí se evacuó el sistema a temperatura ambiente. Los espectros fueron tomados empleando una fuente monocromática de AlK α (1486,6 eV) tomando espectros a 15 kV y 10 mA. El sistema se calibró empleando el C1s como estándar interno (284,9 eV).

La forma y tamaño promedio de las partículas soportadas en los catalizadores, fue analizada por TEM empleando un Microscopio FEI Tecnai F30 operando a 300 kV y en modo transmisión. El microscopio está equipado además con un detector

de campo oscuro de altos ángulos (STEM-HAADF) para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDS).

3. Resultados y discusión

Evaluación catalítica. Inicialmente se evaluó la capacidad de las fibras PdD para eliminar nitritos, dado que los catalizadores monometálicos, presentan baja actividad hacia la conversión de nitratos [19].

En la Figura 1 se presentan los resultados de la evaluación catalítica del catalizador PdD. Se observa que a partir de los 20 min de reacción la actividad comienza a descender hasta conversión nula a los 70 min. En este período sólo logra convertir un 37% del nitrito inicial produciendo menos de 2,5 ppm N NH₄.

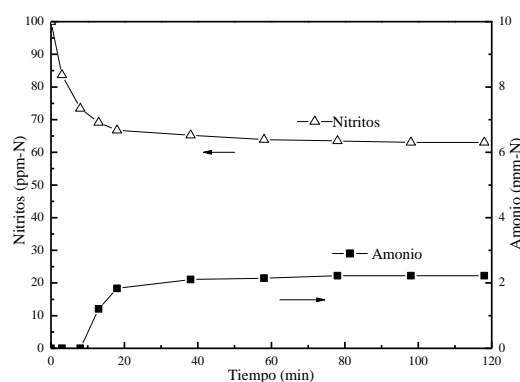


Figura 1. Eliminación de nitritos y producción de amonio para catalizador PdD.

Con este experimento, se comprobó que el catalizador puede actuar en la reacción de reducción de nitritos. Dado que está documentado que la dupla metal noble/promotor (Pd/In) [10], produce un efecto sinérgico en el sistema catalítico con un incremento en la actividad para eliminar nitratos, se procedió a adicionar In a PdD. Se evaluaron dos catalizadores preparados con diferentes mezclas de solventes: PdInD y PdInDA.

En la Figura 2 se presenta la conversión de nitratos y la producción de amonio y nitritos para los catalizadores PdInD y PdInDA. Para PdInD (símbolos llenos Fig. 2) se puede observar que la velocidad de conversión decae rápidamente alrededor de los 20 min al igual que en PdA. La baja velocidad para convertir los nitritos es evidenciada por las altas concentraciones alcanzadas por este intermediario (0,33 ppmN NO₂, a los 40 min). La producción de amonio es baja (0,068 ppm N NH₄) y cumple con la normativa vigente actualmente [5]. Esto es destacable dado que, para la mayoría de los catalizadores reportados la producción de amonio es más elevada [19]-[26]. Para PdInDA (símbolos vacíos Fig. 2) se observa la conversión de nitratos y la producción de amonio y nitritos. En este caso los nitritos se producen y se eliminan rápidamente,

llegando a concentraciones menores que las alcanzadas por PdInD. Igual que para el catalizador bimetalico, PdInDA, disminuye su actividad catalitica alrededor de los 20 min, pero logra una conversión mayor de 50%. Se destaca, que además de ser más activo, el nivel de amonio producido cumple con la normativa vigente [5], y hacia los 120 min de reacción, llega a un valor de 0,052 ppm N.

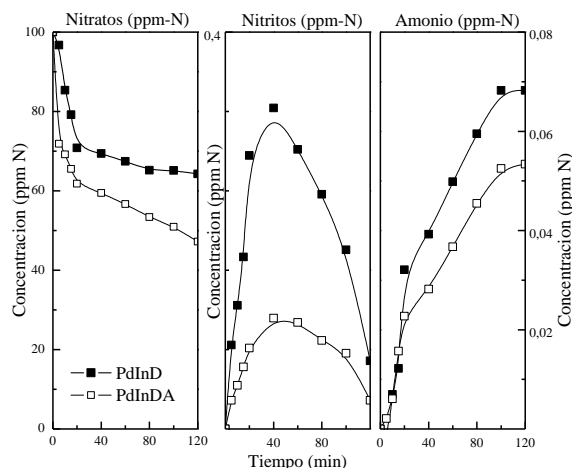


Figura 2. Eliminación de Nitratos, producción de nitritos y de amonio: PdInD (■) y PdInDA (□).

Dada esta diferencia en los desempeños catalíticos, se buscó una variable fisicoquímica o estructural que permita justificar la caída en la actividad y por otro lado que permita explicar, en comparación a otros catalizadores estudiados por el grupo, la mejora sustancial en la selectividad a nitrógeno. A continuación, se presentan los resultados de caracterización obtenidos para los catalizadores, frescos (F), reducidos (R) y usados en la evaluación catalítica (U).

DRX. En la Figura 3, se presentan los difractogramas para los catalizadores PdInD y PdInDA, frescos, reducidos y usados en reacción. En la Fig. 3 A, PdInD F, se detectaron señales en: 32° , $57,5^\circ$ y picos con muy baja intensidad en $39,5^\circ$, $46,3^\circ$ y $67,5^\circ$ correspondientes a In_2O_3 (PDF 21-406), PdO (PDF 46-1211) y Pd^0 (PDF 46-1043). En PdInD R, se detectó In_2O_3 en $28,4^\circ$ y Pd^0 en $39,0^\circ$, $66,5^\circ$ y $81,9^\circ$. En la muestra usada, se observó In_2O_3 , In^0 ($32,7^\circ$ y 39° , PDF 5-642), PdO ($27,4^\circ$, $29,9^\circ$, $44,7^\circ$) y Pd^0 ($39,5^\circ$, $47,7^\circ$, $67,5^\circ$ y $81,9^\circ$). La presencia de señales de especies oxidadas y reducidas está en línea con el proceso redox del cual el catalizador forma parte.

En la Figura 3.B PdInDA, se muestran los difractogramas para las muestras F, R y U. En el catalizador F, se observan señales de In_2O_3 en $28,3^\circ$, $32,2^\circ$ y Pd^0 en $40,0^\circ$, $46,0^\circ$, $68,1^\circ$ y $81,5^\circ$. En la muestra R se detectó In_2O_3 , PdO y Pd^0 . Mientras que en las muestras usadas (U) exhiben señales de In_2O_3 y Pd^0 .

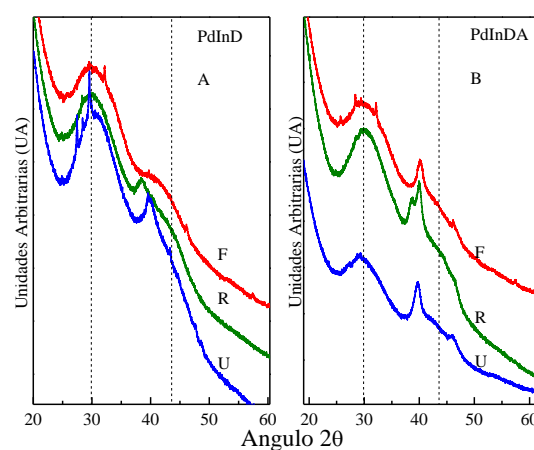


Figura 3. DRX. A: PdInD y B: PdInDA. F: Fresco, R= Reducido, U= Usado.

XPS. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para los catalizadores F, R y U. En ambos catalizadores bimetalicos frescos (F), el espectro obtenido para Pd3d resultaron anchos y asimétricos, sugiriendo la presencia de más de un entorno químico para el elemento. El pico de Pd3d a mayor energía de enlace (BE), $337,5\text{-}337,6\text{ eV}$, se puede relacionar a especies nitradas de Pd provenientes de los precursores empleados en la síntesis del catalizador [27]. Por otro lado, la contribución en $336,3\text{-}336,2\text{ eV}$, se asocia a las transferencias electrónicas producidas entre el Pd y el In que se encuentran cercanos en la superficie del catalizador [28] o bien a la formación de una aleación [29], esto último es menos probable, dado las suaves condiciones de reducción, además el catalizador monometálico (PdD) también presenta esta señal por lo que se descarta este efecto. La contribución a menor BE se asocia a especies PdO altamente dispersas [30]. Estas especies resultan más abundantes (64%) en el catalizador preparado con la mezcla DMF/Acetona (PdInDA). Mientras y que en PdInD F esta especie está presente solo en un 42%. Luego de la reducción un tercer pico se resuelve para la región del Pd. Este aparece en $335,2\text{-}335,4\text{ eV}$ para los catalizadores bimetalicos y en $335,5\text{ eV}$ en el monometálico. Esta señal, que resulta estar en mayor concentración en PdInDA (59%), se asigna a las partículas de Pd^0 [29]. Durante la reacción se producen ciclos redox observándose un incremento en la especie PdO , la cual se encuentra en todas las muestras usadas; este proceso ocurre en menor extensión en el catalizador PdInD (40%).

Tabla 1. Resultados de XPS.

| | Pd BE eV (%) | | | In | Pd/In ^a |
|--------|-----------------|------------------|-----------------------------------|-------|--------------------|
| | Pd ⁰ | Pd ²⁺ | Pd(NO ₃) ₂ | | |
| PdInD | | | | | |
| F | - | 336,4 (42) | 337,6 (58) | 444,9 | 4,3 |
| R | 335,4 (42) | 336,2 (30) | 337,6 (28) | 444,9 | 4,0 |
| U | 335,2 (37) | 336,3 (40) | 337,6 (22) | 444,6 | 3,0 |
| PdInDA | | | | | |
| F | - | 336,3 (64) | 337,5 (36) | 445,1 | 0,9 |
| R | 335,2 (59) | 336,6 (19) | 337,6 (22) | 444,8 | 0,6 |
| U | 335,3 (36) | 336,5 (43) | 337,8 (21) | 444,9 | 0,7 |
| PdD | | | | | |
| R | 335,5 (33) | 336,6 (21) | 337,6 (45) | - | - |
| U | 335,4 (35) | 336,8 (44) | 337,7 (21) | - | - |

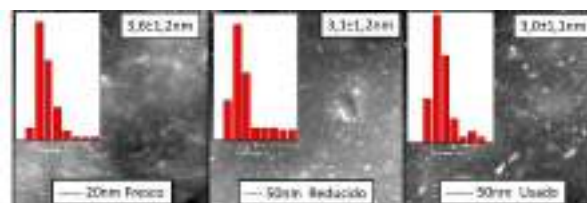
^a Relación atómica superficial. Valor teórico Pd/In=4. Entre paréntesis: Porcentaje atómico de cada componente.

El espectro del In3d muestra los picos de fotoemisión de In3d 5/2 y 3/2 alrededor de 445,0 eV y 452,6 eV respectivamente. La señal centrada en 444,6 eV y 445,1 eV se asocia a especies In⁺³ [30]. No se aprecian cambios en el entorno químico del In luego de la reducción o de la reacción.

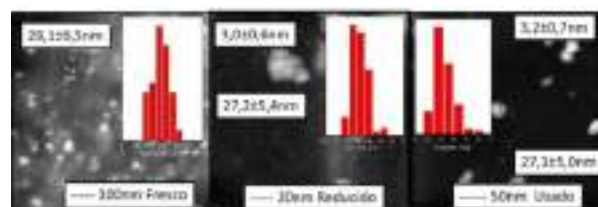
Debe destacarse la diferencia en la relación atómica superficial (Pd/In) existente, entre ambos catalizadores. Mientras que en PdInD, ésta se encuentra cercana al valor teórico, Pd/In = 4,3, con una ligera disminución luego de la reacción el valor encontrado para PdInDA es menor que 1 en todos los casos. Esta diferencia se asocia a los distintos solventes empleados en el método de síntesis de los catalizadores. La menor viscosidad y densidad de la acetona y su alta volatilidad, favorecería la migración de los iones indio en el campo eléctrico, hacia la superficie externa de las fibras durante la evaporación del solvente [31]. La mayor proporción de Pd en la superficie de PdInD, podría explicar la mayor selectividad a amonio de este catalizador. El inicio de la reducción de los nitratos se asocia a la presencia de partículas bimetálicas [17]-[19], [24], y en PdInDA, existe una menor proporción de Pd superficial, que resulta suficiente para iniciar la reacción, pero no llega a sobre-reducir el nitrito a amonio. En las fibras PdInD, ocurre la situación opuesta. Existe una mayor proporción de Pd en la superficie (4-5 veces más metal) y además los sitios activos se encuentran enriquecidos en Pd, lo cual

conduce la reacción, hacia la sobre-reducción del nitrito y, por ende, a una mayor producción de amonio. Hacia el final de la reacción, la pérdida de actividad, puede explicarse en términos de la disminución de la cantidad de Pd⁰ capaz de actuar como reductor del In^{δ+} generado durante la reducción del nitrato.

TEM y EDX. Las imágenes TEM más representativas de los catalizadores se muestran en las Figuras 4 y 5.

**Figura 4.** TEM PdInD. Fresco, Reducido, Usado.

En la Fig.4, para PdInD se distinguen partículas con tamaño medio iguales a 3,6±1,2 nm. Por EDX no se encuentran zonas ricas en Pd o In y la relación Pd/In atómica es similar a la teórica (4,3). La muestra de PdInD R, presentó un tamaño de partículas de 3,1±1,2 nm y la relación atómica se mantuvo en el mismo orden que para la F (Pd/In=4,1). En PdInD U, se estima un tamaño medio de 3,0±1,1 nm, lo cual resulta comparable con las muestras F y R y la relación Pd/In resulto igual a 4,2.

**Figura 5.** TEM PdInDA. Fresco, Reducido, Usado.

En la Figura 5, para PdInDA F, R y U, se pueden ver partículas bien definidas y homogéneamente distribuidas, de tamaños mayores 28,1±6,5 nm (F), 27,2±5,4 nm (R) y 27,1±5,0 nm (U). Además, para las muestras R y U se encuentra una segunda población de partículas más pequeñas y principalmente compuestas por In, con tamaños: 3,0±0,6 nm (R) y 3,2±0,7 nm (U). Las relaciones atómicas encontradas fueron iguales a: Pd/In=3,9 (F), Pd/In= 4,1 (R) y Pd/In=4,0 (U). Se destaca que al mantenerse la relación atómica obtenida por EDX en las tres muestras, se descarta el fenómeno de lixiviación superficial en el catalizador.

4. Conclusiones

El catalizador preparado con la mezcla DMF acetona, PdInDA, presentó la mejor actividad y selectividad para la conversión de nitratos, obteniendo una conversión final del 50% y una

concentración de amonio menor a 0,1 ppm N.

Este catalizador presenta varias ventajas: en primer lugar, menor coste económico dado su menor carga metálica (1% p/p Pd y 0,25% p/p In) en relación a los empleados usualmente, alta selectividad a $N_{2(g)}$, actividad moderada y al tratarse de un catalizador estructurado se puede separar fácilmente del agua tratada sin dejar residuos.

La baja concentración de Pd^0 en la superficie, evitaría el avance del ciclo reductor, ya que al no haber Pd disponible para reducir el In^{+3} a In^0 , no se regenera la especie reductora para el nitrato, detectándose además partículas segregadas de In formando pequeños agregados en la superficie.

La naturaleza de los solventes usados en la preparación del catalizador sería un factor crucial en el arreglo atómico metálico de los sitios activos.

Otro punto para destacar del catalizador PdInDA, es la constancia de las relaciones atómicas, observadas por EDX sugiriendo que no se produce lixiviado del material activo durante su uso.

Estos resultados indican que las fibras son muy convenientes para mantener estables las partículas metálicas sin que se produzcan lixivaciones, y la desactivación que se observa en el catalizador, se puede explicar en términos de la oxidación producida en el sitio activo debido al proceso redox de la reacción y que el sistema no es capaz de regenerar.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de ANCyT, CONICET, UNL-FIQ y a la Agencia Santafesina de Ciencia, Tecnología e Innovación de la Provincia de Santa Fe (ASaCTeI).

6. Referencias

[1] C.Franch, E.Rodríguez-Castellón, A.Reyes-Carmona A.E. Palomares, *Appl. Catal. A: Gen.*, 145 (2012) 425.
[2] W.Gao, N.Guan; J.Chen; X.Guan; R.Jin; H.Zeng; Z.Liu; F.Zhang, *Appl. Catal. B.* 46 (2003) 341.
[3] Y.Chen; Y.Zhang; G.Chen, *Water Res.* 37 (2003) 2489.
[4] G.Gulis;M.Czompolyova; *J. Cerhan, Environ. Res.* (2002) 88, 182.
[5] USEPA, drinking water standars and health advisories; office of water, 2000, 822-B-00-001.
[6] A.Bernardes, R.Costa, V.Fallavena, M.Rodrigues, M. Trevisan, J.Ferreira., *Metal Finishing* 98 (2000) 52-114.
[7] J.Choi, B.Batchelor, C.Won, J.Chunga, *Chemosphere*, 86, 8, (2012) 860
[8] A. Moura Bernardes, M. A. Siqueira, J. Zoppas, Topics in mining, metallurgy and materials engineering. 2013, Heidelberg: Springer.

[9] J.B.Guo, L.Kang, J.L. ang, X.L.Wang, J.Lian, H.B.Li, Y.K. Guo, Y.Y. Wang., *Biores. Tech.*, 101(2010) 4238.
[10] D.Durkina, T.Yeb, J.Choic, K.Livid, H.De Longe,P. Trulovef., Fairbrothera, L.Haverhalsg, D.Shuai, *Appl. Catal. B.* 221 (2018) 290.
[11] D.W. Graham, C.Trippett, W.K.Dodds, J.M. O'Brien, E.B.K. Banner, I.M. Head, M.S. Smith, R.K. Yang, C.W.Knapp., *Environ. Pol.*, 158 (2010) 3225.
[12] H. Fu, P.A. Machado, T.S. Hahm, R.J. Kratochvil, C.I. Wei, Y.M. LoW. *J. Microb. Biotech*, 26 (2010) 1981.
[13] M.H.Christensen, P.Harremoës, Biological denitrification of sewage: a literature review, in Proceedings of the Conference on Nitrogen as a Water Pollutant, S.H. Jenkins, Ed. 2013, Pergamon. 509.
[14] Y.An, L.Zhaohui, J.Meiyang, D.Hongca, X.Wang., *Biores. Tech.*, (2010) 101(24): 9825
[15] M.Paetkau, N.Cicek, *Desal.* 283 (2011) 165
[16] Y.Peng,Y.Ma,S.Wang, *Bioch. Eng. J.*, 31 (2006) 48.
[17]N.Barrabés, J.Sá, *Appl. Catal. B.*, 104 (2011) (1–2).
[18] T.Yuranova, L.Kiwi-Minsker, C.Franch, A.Palomares, S.Armenise, E.García, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 13930
[19] F.A.Marchesini, S.Irusta, C.Querini, E.Miró, *Appl. Catal. A*, 348 (2008) 60.
[20] Ammonia in drinking water, http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/ammonia.pdf (2001)
[21] A.Garron, K.Lazar, F.Epron, *Appl. Catal. B.* 9 (2005) 57.
[22] A.Chaney, E.Marbach; *Clin. chem.*, 8 (1962) 130
[23] Y.Yoshinaga, T.Akita, I. Mikami, T.Okuhara. *Catal. Today* 207 (2002) 37.
[24] O.Soares; J.Orfao; M.Pereira. *Catal. Lett.* 126 (2008) 253.
[25] F.A.Marchesini, N.Picard, E.Miró, *Cat. Comm.* 21 (2012) 9.
[26] F.M.Zoppas, F.A.Marchesini, A.Devard, A.Moura Bernardes, E.Miró.; *Cat. Comm.* 78 (2016) 59.
[27] Y.Li, B.Jang, T.Catal. 60(12) (2017) 997.
[28] W.Su, T.Wang, Y.Fu, J.Hu, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) F1444
[29] L.Li, Y.Jumao, X.Luo, Y.Yang, L.Fan, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 6237.
[30] L.Gutierrez, A.Boix, H.Decolatti, H.Solt, F.Lonyi, E.Miró. *Mic. Mesop. Mat.* 163 (2012) 307.
[31] J.Du, L.Huang, Z.Chen. *J. Phys. Chem.C*, 113(2009) (23) 9998.

Cu-CHA COMO CATALIZADOR EFICIENTE EN EL PROCESO SCR EN PRESENCIA DE H₂O y CO₂

Marina Cortés-Reyes, M. Ángeles Larrubia, Concepción Herrera, Luis J. Alemany*

Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Málaga, Spain

**E-mail: marinacr@uma.es, luijo@uma.es*

Resumen

Los materiales Cu-SAPO-34 con 2% de cobre en peso sintetizados en un solo paso con el cobre en el interior de la estructura son hidrotermalmente estables. Después del envejecimiento hidrotermal a 750°C no se detectaron especies de óxido de cobre mediante DRX. El análisis de Rietveld de las muestras indicó que la celda unidad se ensancha debido a la migración de especies Cu²⁺ al interior de las cavidades. Estos materiales son altamente eficaces en la eliminación de NO_x por reacción con amoníaco incluso en presencia de agua (1.5%) y CO₂ (0.3%) en la atmósfera de reacción, que inhiben la oxidación de amoníaco y la descomposición de nitratos. Las especies Cu²⁺ son las activas en la reacción de Reducción Catalítica Selectiva (SCR) de NO_x y, en contacto con agua y CO₂, las especies hidrato-carbonatadas localizadas en los anillos de 8 son identificadas como las responsables de la mejora de la actividad. En el intervalo de temperatura de SCR, los valores de conversión registrados para este catalizador son superiores al 80% con selectividad total a nitrógeno.

Palabras clave: Cu-CHA, especies de cobre, estabilidad hidrotermal, SCR-DeNO_x, condiciones reales.

Abstract

Cu-SAPO-34 materials with 2wt% of copper synthesized in one pot with all the copper inside the framework are hydrothermally stable. Copper oxide species were not detected by XRD after thermal and hydrothermal aging at 750 °C. The Rietveld refinement of the samples indicated that the unit cell widens due to the migration of Cu²⁺ species into the cavities. These materials are highly efficient in the removal of NO_x by reaction with ammonia, even in the presence of water (1.5%) and CO₂ (0.3%) in the reaction atmosphere, which hinder ammonia oxidation and nitrate decomposition. Cu²⁺ species are the active species in the reaction and in contact with water and CO₂, the hydrated-carbonated Cu²⁺ species placed in the 8-rings were identified as being responsible for the improvement in the activity. In the SCR temperature range, the conversion values registered for this catalyst are higher than 80% with total selectivity to N₂.

Keywords: Cu-CHA, copper species, hydrothermal stability, SCR-DeNO_x, real conditions.

1. Introducción

En la actualidad, se propone la combinación de las tecnologías NSR (Almacenamiento y Reducción de NO_x) y SCR (Reducción Catalítica Selectiva) para la reducción eficaz de óxidos de nitrógeno en vehículos automóviles diésel [1,2]. De forma que, el amoníaco que se produciría en el primer lecho catalítico (NSR) es empleado en el segundo como agente reductor. En lo que respecta al lecho SCR, la tendencia es el uso de materiales zeolíticos con pequeño tamaño de poro y que incorporan cobre en la estructura. En trabajos previos [3,4] se ha establecido la síntesis en un solo paso de materiales tipo Cu-SAPO-34 incorporando hasta el 4% de cobre, sin segregación y en el interior de la estructura.

No obstante, la estabilidad hidrotérmica y el comportamiento de estos materiales en presencia de agua y/o CO₂ son dos de los principales aspectos a conocer para justificar el uso en vehículos. Algunos autores han demostrado que las zeolitas de poro pequeño presentan gran estabilidad cuando son sometidos a tratamiento hidrotérmico a alta temperatura, indicando que existe una migración del cobre al interior de las cavidades. Sin embargo, otros autores que han expuesto estos materiales a condiciones extremas han observado el comportamiento contrario, ya que en condiciones de alta humedad y baja temperatura se produce el colapso de la estructura.

El efecto del CO₂ en la atmósfera de reacción tampoco está bien definido y, aunque la mayoría de los autores indican que no presenta un gran impacto en la actividad, la influencia de la combinación de agua y CO₂, tanto en la reactividad en SCR como en las reacciones paralelas y los cambios estructurales y las especies activas no han sido consideradas previamente en detalle.

Por lo tanto, en esta contribución se aborda el estudio de la estabilidad hidrotérmica, las especies activas, su localización y la actividad en el proceso SCR en atmósfera de agua y CO₂ empleando un catalizador Cu-SAPO-34.

2. Experimental

Los materiales empleados, SAPO-34 y 2Cu-SAPO-34 han sido sintetizados mediante el método hidrotérmico asistido por ultrasonidos [3], empleando el gel de composición molar 2DEA: 0.6SiO₂: 1Al₂O₃: 0.8 P₂O₅: 50H₂O al que se le ha incorporado un 2% en peso de cobre. Los catalizadores han sido caracterizados mediante

DRX, XPS, Adsorción-Desorción de nitrógeno y UV-Vis-RD.

Los ensayos de envejecimiento térmico de los materiales se realizaron en una termobalanza (SDT TA-Instruments Q600) conectada a un espectrómetro de masas (QMS 200 de Pfeiffer), empleando una corriente con un 1% de agua durante 5h a 750°C. Los posibles cambios estructurales se comprobaron mediante refinamiento de Rietveld.

Para estudiar las especies involucradas cuando se alimenta H₂O y CO₂, se recogieron espectros FTIR en un equipo Nicolet 6700 tras la adsorción y evacuación de 10 torr de H₂O y 2 torr de CO₂ sobre la pastilla autosoportada en una celda conectada a una unidad de vacío y la capacidad de adsorción y coadsorción de H₂O y CO₂ a través de los perfiles térmico diferencial y termogravimétrico.

Los estudios de reactividad se llevaron a cabo en un reactor tubular, cargado con 60 mg de muestra y alimentando un flujo total de 100 ml·min⁻¹ de alimentación. Los gases a la salida fueron analizados mediante espectrometría de masas (QMS 200 de Pfeiffer) y un μ-GC (3000A de Agilent). La capacidad de adsorción de amoníaco fue estudiada mediante TPD, adsorbiendo 750ppm de NH₃ durante 2 horas a diferentes temperaturas, con una purga de 90 min en Helio y una rampa a 500°C a 15K·min⁻¹. La SCR standard y la reacción de oxidación de amoníaco se realizaron con una corriente compuesta de 750ppm de NH₃, 750ppm de NO y 3% de O₂ en He y en presencia de 1.5% H₂O + 0.3% CO₂.

3. Resultados y discusión

Los materiales tipo SAPO-34 son fundamentalmente microporosos, observándose valores de área superficial de los catalizadores sintetizados alrededor de 560 m²·g_{cat}⁻¹. La incorporación de cobre en la estructura no la modifica y el volumen de microporos se mantiene cerca de 0.22 cm³·g_{cat}⁻¹.

La localización y especiación del cobre de los materiales Cu-SAPO-34 han sido estudiadas mediante XPS y UV-Vis-RD, tal y como se observa en la Figura 1. El espectro UV presenta una señal muy intensa a 238 nm, relacionada con la transferencia de carga O²⁻→Cu²⁺ y una banda ancha centrada a 800nm asignada a la transición de electrones d-d de los iones Cu²⁺ en simetría octaédrica. Mediante XPS se confirma la presencia de especies Cu⁺.

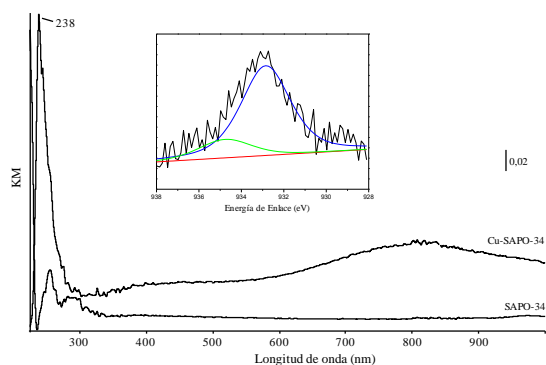


Figura 1. Espectro UV-vis de los materiales SAPO-34 y 2Cu-SAPO-34 and XPS de la región Cu2p para la 2Cu-SAPO-34 (insertado).

El análisis de la estabilidad hidrotérmal mostró unos perfiles de masa y flujo de calor idénticos independientemente de la atmósfera de reacción. Sin embargo, las características de la celda unidad obtenidas mediante refinamiento de Rietveld indican que existe una ligera modificación en el volumen de la celda unidad, tal y como se puede extraer de los valores que se presentan en la Tabla 1, para el catalizador fresco y sometidos e estrés térmico a 750°C tanto en atmósfera de Helio como en presencia de una corriente conteniendo el 1% en H₂O.

Tabla 1. Parámetros de la celda unidad para la 2Cu-SAPO-34 antes y después del envejecimiento térmico en diferentes atmósferas

| | inicial | He | H ₂ O |
|---------------------|---------|-------|------------------|
| a=b (Å) | 13.60 | 13.64 | 13.67 |
| c (Å) | 14.86 | 14.88 | 14.86 |
| V (Å ³) | 2379 | 2397 | 2403 |

Aunque los difractogramas de Rayos X son prácticamente idénticos para todas las muestras, pudiendo parecer incluso que al someterse al hidrotreatamiento la cristalinidad aumenta, los parámetros de la celda unidad obtenidos por Rietveld indican un aumento de las distancias “a” y “b” sin modificación del parámetro “c”, lo que indica un ensanchamiento de la celda. Por lo tanto, y en consonancia con otros autores [5], los materiales Cu-SAPO-34 son estables cuando se tratan a alta temperatura en presencia de agua y las especies de cobre en posiciones octaédricas son mínimamente afectadas por el envejecimiento hidrotérmal.

Se han realizado experimentos de Desorción Programada en Temperatura, adsorbiendo amoníaco a diferentes temperaturas tanto en Helio como en atmósfera de H₂O y CO₂, para las muestras de cobre y los materiales SAPO-34. En todos los casos, se necesita al menos una hora para alcanzar la saturación de los catalizadores; sin embargo, el tiempo de ruptura, la velocidad y la capacidad neta de adsorción dependen de la temperatura y la atmósfera de reacción.

Los valores netos de adsorción, obtenidos tras la sustracción del amoníaco desorbido durante la purga en la misma atmósfera, son similares a los presentados por otros autores en bibliografía [6]. En general, se comprueba que la capacidad de adsorción de amoníaco disminuye con el aumento de temperatura, tal y como era de esperar y que beneficiaría al proceso combinado NSR-SCR, ya que a baja temperatura es donde se produce una mayor cantidad de amoníaco en los catalizadores tipo LNT (Lean NO_x Trap- Trampa de NO_x).

Cuando el cobre se encuentra presente en la estructura, la capacidad de retención es ligeramente más baja. La disminución de los centros ácidos por la presencia de cobre puede estar relacionada con la sustitución de los protones (-Si-OH-Al-) del soporte por las especies Cu²⁺. Estos hechos indican que el material SAPO-34 es el responsable de la capacidad de retención de amoníaco.

En la Figura 2 se muestran las curvas de saturación a diferentes temperaturas y atmósferas de reacción. El tiempo de ruptura aumenta a temperaturas más bajas coincidiendo con el aumento de la capacidad de adsorción. Además, a baja temperatura se observa de forma más notable un mayor tiempo de ruptura en presencia de agua y CO₂, así como una mayor velocidad de adsorción de amoníaco posterior.

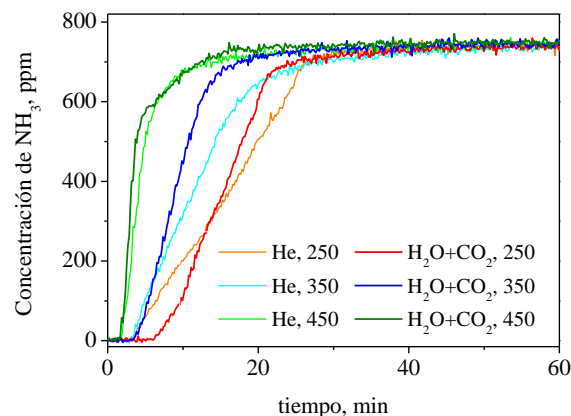


Figura 2. Perfiles de NH₃ en la saturación a diferentes temperaturas.

La presencia de agua y CO₂ en la atmósfera de reacción provoca una disminución de la capacidad de adsorción de amoníaco, siendo más notable el efecto en el caso de que el cobre estuviera presente en la estructura. La reducción de la población de sitios ácidos estaría asociado a una ocupación parcial de los centros por hidrocarbonatación de las especies de cobre, que serían las responsables de la expansión del tiempo de ruptura y el incremento de la velocidad de saturación.

Los datos de reactividad para la SAPO-34 y 2Cu-SAPO-34 en el proceso SCR, alimentando 750ppm NH₃, 750 ppm NO y 3% O₂, tanto en Helio como en presencia de 1.5% H₂O y 0.3% CO₂; han mostrado que para SAPO-34 y en condiciones secas, la conversión de NO es baja, registrándose un valor máximo del 30% a 250°C. A partir de esta temperatura, la conversión de NO disminuye y llegaría a tomar valores negativos, indicando que tiene lugar un proceso con producción de NO. Sin embargo, la conversión de amoníaco aumenta con la temperatura, alcanzando conversión completa a partir de 300°C. Por lo tanto, el amoníaco reacciona con el oxígeno en fase gas, produciendo nitrógeno, NO, NO₂ y N₂O; registrándose un máximo en la formación de N₂O a los 250°C, cuya producción está asociada a la descomposición de los nitratos superficiales. La presencia de agua y CO₂ en la corriente de alimentación prácticamente no modifica los resultados obtenidos en condiciones secas la baja actividad SCR que presenta la SAPO-34.

Para el catalizador 2Cu-SAPO-34 los valores de conversión de amoníaco y monóxido de nitrógeno y de selectividad registrados son completamente diferente tal y como se observa en la Figura 3. En condiciones secas, se pueden distinguir diferentes tramos: a baja temperatura, hasta 200°C, los valores de conversión de NO y NH₃ registrados son idénticos, produciendo nitrógeno y agua; indicando que la reacción SCR estándar tiene lugar. En el intervalo entre 200 y los 400°C y hasta los 500°C, la conversión de amoníaco es mayor que la de NO, indicando la oxidación de amoníaco y sin intervención de NO.

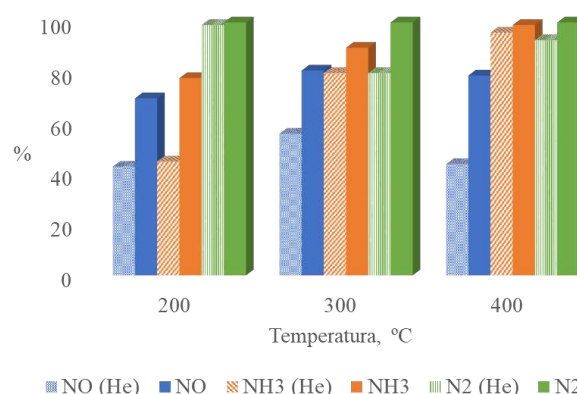


Figura 3. Valores de conversión de NO y NH₃ y selectividad a N₂ en Helio y en presencia de H₂O+CO₂ a diferentes temperaturas para la 2Cu-SAPO-34

Se detecta la formación de N₂O con un máximo registrado a 300°C, que está relacionado con la descomposición directa de los nitratos almacenados. Mediante FTIR *in situ* y pulsos de adsorción de NO, se ha comprobado la formación de nitratos superficiales y descomposición, con formación de N₂O, a temperaturas superiores a los 300°C.

La coalimentación de agua y CO₂ en la atmósfera de reacción para el proceso SCR de NO_x provoca una significativa modificación de los procesos que tienen lugar; tal y como muestran algunos de los datos que se incluyen en la Figura 3. A baja temperatura, sigue teniendo lugar la reacción SCR estándar, con un aumento de la conversión a valores alrededor del 75% y selectividad completa a nitrógeno. En el intervalo de temperaturas entre 200 y los 500 °C los valores de conversión, de ambos reactivos, aumentan con respecto a cuando se opera en condiciones secas, siendo la de amoníaco ligeramente superior a la de NO. Indicando que la oxidación de amoníaco sigue teniendo lugar de forma paralela, aunque en menor extensión. No obstante, ambos procesos y en estas condiciones están dirigidos a la formación de nitrógeno. Cabe destacar que no se detecta formación neta de N₂O en todo el intervalo de operación, por lo que la presencia de agua y CO₂, además de disminuir la oxidación de amoníaco inhibe la descomposición de los nitratos superficiales. Estos resultados indican que existe una modificación en el comportamiento cuando está presente el catalizador y cuando se coalimentan al reactor agua y CO₂.

Se han analizado cuáles podrían ser las especies involucradas mediante FTIR, después de coadsorción de agua y CO₂ sobre la SAPO-34. El espectro FTIR presenta señales asociadas a la

hidratación de la superficie y débiles bandas asociadas a carbonatos superficiales. Sin embargo, para el 2Cu-SAPO-34 y después de pulso de agua a temperatura ambiente, aparece una señal asociada a especies altamente hidratadas de especies aisladas Cu^{2+} en posición octaédrica. La adsorción de CO_2 sobre el material hidratado, aumenta la intensidad del modo y aparecen nuevas señales que indican la formación de especies tipo carbonato o hidrogenocarbonato. A diferencia de algunos autores que indican que el CO_2 no influye en la reactividad SCR, los espectros parecen indicar que las especies formadas son diferentes si se alimentan de forma aislada o simultánea. Para poder comprender la dependencia de la presencia de agua en la carbonatación de los materiales, se han realizado experimentos adicionales TG-MS, adsorbiendo CO_2 en presencia y ausencia de agua. Se comprueba que, en condiciones secas, los catalizadores no sufren carbonatación y la capacidad neta de adsorción de CO_2 es cero. Sin embargo, tal y como se observa en la Figura 4, el agua se adsorbe sobre la superficie del catalizador y cuando se alimenta CO_2 manteniendo el flujo de agua, cierta cantidad de CO_2 es retenida sobre la superficie.

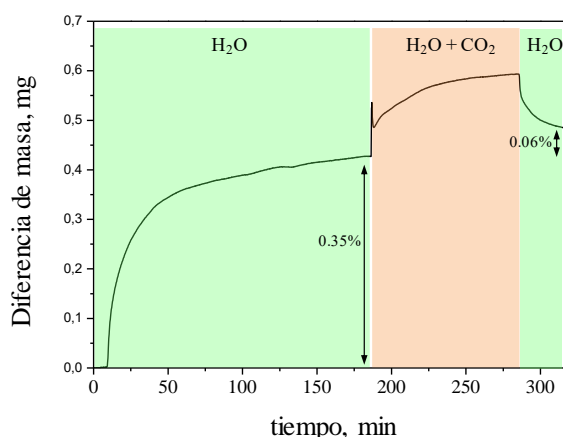


Figura 4. Perfil termogravimétrico, en función del tiempo para la adsorción de H_2O y CO_2 sobre la 2Cu-SAPO-34 registrado por ATG a 200°C .

En concreto, después de 100 minutos y próximo a saturación en agua se alcanza una ganancia de peso del 0.35% y posteriormente en copresencia de CO_2 la capacidad de retención es de $40 \mu\text{mol CO}_2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Por lo que las especies de cobre aparentemente son estabilizadas y químicamente modificadas en presencia de $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ y por tanto directamente involucradas en el proceso SCR, mediante especies carbonatadas-hidratadas. La interacción entre las especies de cobre, Cu^+ preferencialmente en coordinación tetraédrica y especies Cu^{2+} en coordinación octaédrica que

forman parte de la estructura, y el agua y el CO_2 se asocia a la formación de especies tipo azurita $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

Adicionalmente, se realizaron experimentos de oxidación de amoníaco ($750 \text{ppm NH}_3 + 3\% \text{O}_2$) en condiciones secas y en presencia de agua y CO_2 registrando que la conversión de amoníaco aumenta con la temperatura independientemente de la atmósfera de reacción, con valores por encima del 90% a partir de 300°C . Sin embargo, la presencia de agua y CO_2 provoca una inhibición de la oxidación del amoníaco y aumenta la selectividad a nitrógeno, tal y como se observaba en los experimentos en condiciones SCR. Otros autores detectan NO como producto principal de la oxidación de amoníaco; sin embargo y a diferencia de ello con los materiales Cu-SAPO-34 empleados en este trabajo en los que las especies Cu^+ (responsables de la oxidación) estarían estabilizadas en su forma hidratada dirigiendo la selectividad a N_2 ; y no se han registrado, como en otros casos, la presencia de dímeros de Cu u óxido de cobre segregado que serían las especies responsables de dirigir la selectividad a NO .

La eficiencia de estos materiales con estructura chabazita que incorporan cobre en el proceso SCR para la eliminación de NO_x en presencia de agua y CO_2 está asociada con el aumento de la selectividad a nitrógeno debido tanto a la disminución de la producción de N_2O como a la inhibición de la oxidación de amoníaco. En consonancia con la bibliografía [7] la formación de N_2O está provocada por la descomposición de los nitratos superficiales que en presencia de agua y CO_2 , son más estables a la descomposición. En este tipo de catalizadores Cu-SAPO-34 no se detectaron especies de cobre segregado ni especies dinucleares que facilitan la descomposición de nitratos con formación de N_2O . La reducibilidad de las especies Cu^{2+} tetraédricas está favorecida en presencia de agua, como han observado otros autores [8], probablemente debido a que la migración de las especies de cobre disminuye la fortaleza del enlace entre las especies de Cu^{2+} y los átomos de oxígeno de la SAPO-34, provocando un incremento en la velocidad de reducción de las especies adsorbidas. Las especies hidratadas-carbonatadas de Cu^{2+} serían por tanto las responsables de la mejora en el proceso SCR porque inhiben las reacciones paralelas de descomposición y oxidación, manteniendo la actividad SCR.

Por lo tanto, a baja temperatura la reacción estándar SCR con amoníaco es más rápida que la oxidación de amoníaco y es la reacción principal en cualquiera de las atmósferas de reacción

estudiadas, aumentando los valores de conversión en presencia de agua y CO₂. A alta temperatura, por encima de 200°C, y en condiciones secas, se observa la formación de N₂O debido a la descomposición de nitratos superficiales y la oxidación de amoníaco tiene lugar en gran extensión. Sin embargo, la presencia de agua y CO₂ modifica la coordinación del cobre, con formación de especies Cu²⁺-H₂O-CO₂ que aparentemente son las responsables del rendimiento SCR porque favorecen la inhibición de los procesos paralelos, siendo completamente selectivo a nitrógeno en el intervalo de operación del proceso SCR.

Conclusiones

Los catalizadores modelo Cu-SAPO-34 sintetizados en un solo paso con el cobre incorporado y localizado en el interior de la estructura son hidrotermalmente estables y la migración del cobre a posiciones con coordinación octaédrica ligeramente ensancha la celda unidad. Los materiales Cu-CHA son efectivos en la tecnología SCR en condiciones *quasi*-reales, debido al aumento de la selectividad a nitrógeno y a la inhibición de reacciones paralelas (oxidación de amoníaco y descomposición de nitratos) en el rango completo de temperatura de operación del proceso SCR. Las especies de cobre carbonatadas-hidratadas son las responsables de la eficiencia en atmósfera de agua y CO₂.

4. Agradecimientos

Los autores quieren agradecer el soporte financiero al Proyecto CTQ 2013-47853R. MCR, agradece la Beca FPU del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (FPU12/03826).

5. Referencias

- [1] F. Can, X. Courtois, S. Berland, M. Seneque, S. Royer, D. Duprez, *Catalysis Today*, 257 (2015) 41.
- [2] U. De La Torre, M. Urrutxua, B. Pereda-Ayo, J.R. González-Velasco, *Catalysis Today*, 273 (2016) 72.
- [3] M. Cortés-Reyes, E. Finocchio, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, G. Busca, *Microporous and Mesoporous Materials*, 241 (2017) 258.
- [4] M. Cortés-Reyes, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 5 (2016) 5540.

[5] S. Fan, J. Xue, T. Yu, D. Fan, T. Hao, M. Shen, W. Li, *Catalysis Science & Technology*, 3 (2013) 2357.

[6] Y. Duan, J. Wang, T. Yu, M. Shen, J. Wang, *RSC Advances*, 5 (2015) 14103.

[7] A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, *Journal of Catalysis*, 265 (2009) 141.

[8] J. Hun Kwak, H. Zhu, J.H. Lee, C.H.F. Peden, J. Szanyi, *Chemical Communications*, 48 (2012) 4758.

NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS SOBRE ZIRCONIA PARA LA ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE CONTAMINANTES PROVENIENTES DE FUENTES MÓVILES

Maia Montaña, María S. Leguizamón Aparicio, Marco A. Ocsachoque, Mónica L. Casella*, Ileana D. Lick*

CINDECA (CCT CONICET La Plata-UNLP), Departamento de Química, Fac. de Ciencias Exactas Universidad Nacional de La Plata, calle 47 N° 257, 1900 La Plata, Argentina.

*E-mail: ilick@quimica.unlp.edu.ar, casella@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

Este trabajo presenta la caracterización fisicoquímica y la actividad de catalizadores de plata soportada sobre zirconia para la oxidación de contaminantes presentes en emisiones de motores diesel (propano, propeno, naftaleno y material particulado). Se preparó una serie de catalizadores de plata soportada, Ag_xZ (x = 1, 5 y 10 %p/p, Z = zirconia) los cuales fueron estudiados mediante diversas técnicas de caracterización. Los resultados muestran que la plata se encuentra principalmente en forma de nanopartículas metálicas de bajo tamaño (<10nm) dispersas sobre el soporte. La plata se introduce en la zirconia, generando catalizadores Ag-ZrO₂ con alta actividad para la oxidación tanto de hidrocarburos como de material particulado. La plata puede contribuir con la zirconia en el ciclo redox catalítico, mediante un efecto sinérgico, aportando sitios que facilitan la adsorción disociativa del O₂ molecular para generar especies de oxígeno activas.

Palabras clave: catalizadores de plata, zirconia, propeno, naftaleno, material particulado.

Abstract

This work presents the physicochemical characterization and the activity of zirconia-supported silver catalysts for the oxidation of pollutants present in diesel engine exhaust (propane, propene, naphthalene and soot). A series of silver-supported catalysts Ag_xZ (x = 1, 5 and 10wt.%, Z = zirconia) were prepared, which were studied by various characterization techniques. The results show that silver is mainly found in the form of small metal nanoparticles (<10nm) dispersed over the support. Silver is introduced into the zirconia, generating Ag-ZrO₂ catalysts with high activity for the oxidation of both hydrocarbons and diesel soot. Silver can contribute with zirconia in the catalytic redox cycle, through a synergistic effect, providing sites that facilitate the dissociative adsorption of molecular O₂ generating oxygen active species.

Keywords: silver catalysts, zirconia, propene, naphthalene, Diesel soot.

1. Introducción

Las fuentes móviles de emisión generan una amplia cantidad de contaminantes, los cuales son emitidos a la atmósfera provocando serios problemas medioambientales y en la salud humana. Entre los contaminantes se pueden mencionar los óxidos de nitrógeno (NO_x), los óxidos de carbono (CO_x), los compuestos organovolátiles (VOCs), los óxidos de azufre (SO_x) y el material particulado, llamado normalmente hollín o Diesel *soot* [1].

Entre los VOCs se encuentran, en muy baja concentración, hidrocarburos livianos (C₂-C₁₀), contaminantes de la atmósfera, que son conocidos con la sigla: NMHCs (*non-methane hydrocarbons*). Los más difíciles de eliminar son aquellos de cadena corta (C₃-C₄) y los compuestos poliaromáticos (PAHs), los cuales presentan una alta toxicidad [2-3].

El material particulado (Diesel *soot*), por su parte, consiste en partículas sólidas de pequeño tamaño cuyo componente mayoritario es el carbón [4].

La remoción de estos contaminantes se puede realizar mediante la oxidación catalítica total a bajas temperaturas, evitando la formación de compuestos tóxicos. Este proceso se puede efectuar en los convertidores/filtros catalíticos ubicados en el caño de escape de los automóviles [5-7]. Es ampliamente conocido que los catalizadores que se basan en el uso de metales nobles soportados, por ej. Pt/Al₂O₃ y Pd/Al₂O₃, son comercializados para eliminar este tipo de contaminantes [7-8]. Sin embargo, debido a su alto costo ha aumentado el interés por sustituir estas fases metálicas soportadas por otras más económicas. En este contexto el desarrollo de catalizadores que contengan plata [5,9-11] ha recibido atención en estos últimos años, junto con numerosos estudios que proponen el uso de sistemas oxídicos simples y compuestos [3,6, 12-13]. Una característica destacada en estos catalizadores es la capacidad que posee la plata metálica de activar al oxígeno a través de una adsorción disociativa, capacidad que puede promoverse sinérgicamente con una movilidad de oxígeno aportada por el soporte [5]. En este contexto, la zirconia con su capacidad de generar vacancias de oxígeno se presenta como un soporte adecuado [13]. Otra característica deseable es que el soporte posea cierta acidez para favorecer la adsorción del hidrocarburo.

Un factor que debe tenerse en cuenta con los catalizadores de plata es que los mismos deben

contener partículas de tamaño muy pequeño (<10 nm) para ser activos para ciertas reacciones [14]. Existen estudios que indican que algunos hidrocarburos pueden adsorberse sobre este metal [15].

En este trabajo se propone la preparación y caracterización de catalizadores de plata soportados sobre zirconia. Además, se analiza su actividad catalítica en reacciones de oxidación de moléculas modelo de hidrocarburos en muy baja concentración: propano, propeno y naftaleno. Por otra parte, también se analiza su actividad en la reacción de combustión de material particulado. Se propone correlacionar las características fisicoquímicas de los catalizadores con su actividad.

2. Experimental

Los precursores de los catalizadores fueron preparados por impregnación del soporte con una solución acuosa de nitrato de plata, en medio amoniacal. El soporte utilizado, óxido de zirconio hidratado ZrO₂.nH₂O, fue preparado en el laboratorio por hidrólisis de oxiclورو de zirconilo, ZrOCl₂.6H₂O (Fluka) en un medio de hidróxido de amonio (pH=10).

Se varió la concentración de nitrato de plata en la solución impregnante en medio amoniacal con el objetivo de obtener los respectivos hidróxidos los cuales tienen la capacidad de precipitar y adsorberse sobre el hidrogel de gran área (340 m²/g). Se prepararon precursores con tres contenidos de plata: 1, 5 y 10 % p/p. Este proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente con agitación permanente durante 6 h. El pH de la solución se mantuvo próximo a 10. El sólido, separado por filtración, se lavó hasta eliminación de nitratos y secó en estufa (100°C) durante 6 h.

Los catalizadores fueron obtenidos por calcinación de los precursores. Para ello fueron tratados a 600°C durante 2h. Son denominados Ag_xZ (Ag₁Z, Ag₅Z y Ag₁₀Z), donde Z significa zirconia y "x" la carga metálica.

La caracterización fisicoquímica de los catalizadores se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas de análisis: estudios texturales y de superficie (BET), análisis morfológicos y semicuantitativos por microscopía SEM-EDS, difracción por rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (H₂/N₂) (TPR), espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis y microscopía TEM.

Las medidas de actividad para las oxidaciones

de las moléculas modelo de hidrocarburos se realizaron en reactores de lecho fijo, siguiendo el protocolo reportado en trabajos previos [12-13]. Las moléculas modelo elegidas fueron: propano (C_3H_8), propeno (C_3H_6) y naftaleno (C_8H_{10}). Por otra parte, las medidas de actividad para la eliminación de material particulado se realizaron en un reactor termogravimétrico, utilizando un carbón modelo (Printex U) [16]. Las condiciones operativas utilizadas en cada reacción se incluyen en la sección de resultados.

3. Resultados y discusión

Las propiedades texturales de todos los catalizadores se analizaron mediante la realización de sus isotermas de adsorción de N_2 a 77K. En la Figura 1 se muestran las isotermas de adsorción de los catalizadores Ag1Z y Ag5Z. Estas isotermas son del tipo IV y presentan un ciclo de histéresis asociado al proceso de llenado de los mesoporos. Resulta evidente el aumento de tamaño de poro del catalizador Ag5Z.

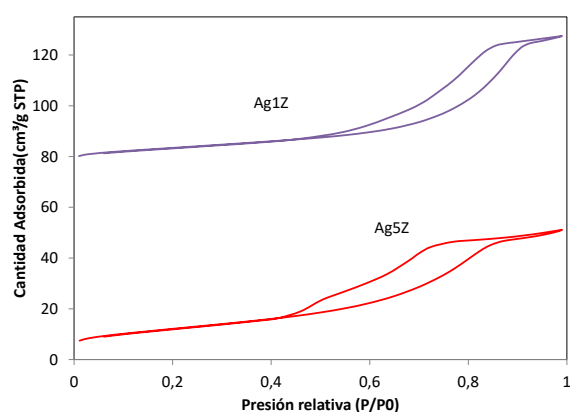


Figura 1. Isotermas de adsorción de N_2

Los valores correspondientes al área BET, tanto para el hidrogel original como para los catalizadores, se presentan en la Tabla 1. El hidrogel de partida exhibe un alto valor de área. El agregado de plata y el posterior proceso térmico genera la previsible disminución de área. Al incrementar el contenido metálico, menor es el área superficial.

Tabla 1. Propiedades de los catalizadores.

| Catalizador | Superficie específica (m^2/g) | Volumen de poro |
|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| ZrO ₂ .nH ₂ O | 340 | |
| Ag1Z | 43 | 0.08 |
| Ag5Z | 24 | 0.12 |
| Ag10Z | 21 | n.d. |

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron para estudiar la estructura cristalina del soporte, así como la presencia de especies soportadas. La Figura 2 muestra los difractogramas de los catalizadores AgxZ. El soporte sin agregado de plata al ser calcinado adopta la fase monoclinica cuyas líneas de difracción se ubican a $2\theta = 28.2; 31.5$ y 34.5° (no mostrado). Todos los catalizadores que contienen plata presentan estructura cristalina predominantemente tetragonal metaestable de la zirconia, cuyas líneas de difracción se ubican a $2\theta = 30.1; 50.2$ y 59.7° y la intensidad de las líneas de difracción de esta fase aumenta ligeramente con el contenido de plata. La aparición de la fase tetragonal metaestable indica una interacción entre la zirconia y la plata, que se genera en el proceso de oxolación-cristalización del soporte. Por otro lado, no se observan señales que indiquen la presencia de estructuras cristalinas de Ag_2O ($2\theta = 32.8^\circ$ y 38.1°), ni de plata metálica, Ag^0 ($2\theta = 38.15^\circ, 44.35^\circ$ y 64.5°), lo que indica que si estas especies existen están presentes con un tamaño de cristal muy bajo, por lo cual no podrían ser observadas por DRX.

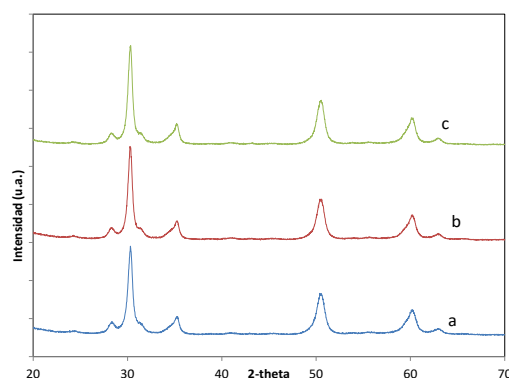


Figura 2. Diagramas de DRX de los catalizadores. a) Ag1Z, b) Ag5Z y c) Ag10Z.

La morfología, así como la concentración superficial de plata en los catalizadores se analizó mediante microscopía de barrido electrónico con analizador EDS. En la Figura 3 se muestra la superficie de una partícula del catalizador Ag5Z. Sobre el soporte se pueden visualizar partículas dispersas y pequeñas que según el mapeo con el analizador EDS presentan una alta concentración de plata. Por otro lado, los resultados semicuantitativos según EDS (Tabla 2) muestran que la superficie está enriquecida en plata, dado que para los catalizadores Ag5Z y Ag10Z la relación atómica hallada es superior a la nominal. La baja concentración superficial del catalizador Ag1Z no permitió su cuantificación.

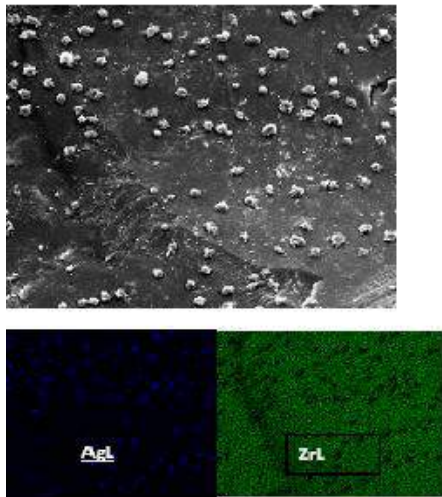


Figura 3. Micrografía del catalizador Ag5Z y el mapeo de los elementos plata y zirconio.

Tabla 2. Resultados de EDS

| Catalizador | Relación Ag/Zr nominal ^a | Relación Ag/Zr (EDS) |
|-------------|-------------------------------------|----------------------|
| Ag1Z | 0.011 | nd |
| Ag5Z | 0.060 | 0.124 |
| Ag10Z | 0.127 | 0.321 |

^a Relación atómica

Con el propósito de analizar la presencia de fases reducibles en los catalizadores, se realizaron experiencias de Reducción a Temperatura Programada. Los perfiles de reducción hallados se muestran en la Figura 4.

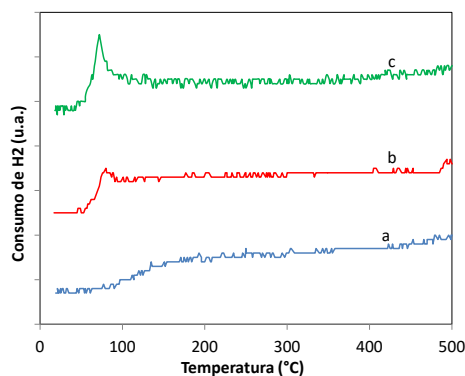


Figura 4. Diagramas de TPR de los catalizadores. a) Ag1Z, b) Ag5Z y c) Ag10Z.

Todos los catalizadores presentaron un consumo de H₂ extremadamente bajo, menor al esperado si la fase soportada correspondiera al óxido Ag₂O. Se puede observar que a medida que se incrementa el contenido de plata se incrementa el área de un pico ubicado a muy baja temperatura (aprox. 90°C) que se puede asignar a la reducción de especies de plata catiónicas u oxídicas muy dispersas sobre el soporte, de baja interacción y en

muy baja concentración o bien a átomos de oxígeno superficiales provenientes de su migración desde la zirconia [5]. Estos resultados indicarían que la plata se encuentra en gran proporción en un estado reducido. Estas especies se podrían haber formado durante el proceso de calcinación, probablemente debido al entorno reductor del hidrogel de zirconia con sus grupos -OH superficiales.

Con el fin de obtener más información acerca de la naturaleza de las fases de plata soportadas, se realizaron los espectros de reflectancia difusa UV-Vis. En la Figura 5 se muestran los espectros de los tres catalizadores analizados. En los mismos se puede observar claramente una banda de absorción de energía ubicada entre los 330 nm y los 390 nm. En esta zona del espectro absorben clusters de plata Ag_n^{δ+} (n=2-7) o partículas de plata metálica cuyo tamaño sea pequeño (3-5 nm). A medida que crece el tamaño de las partículas esta banda puede sufrir un corrimiento batocrómico (hacia mayores longitudes de onda). Probablemente esta sea la razón del ligero corrimiento de esta banda en el espectro del catalizador Ag10Z. Las bandas ubicadas a 220 y 265 nm se asocian a la presencia de especies Ag⁺¹ y a la banda de transferencia de carga de los clusters Ag_n^{δ+} respectivamente [14]. Si bien existe absorbancia en la zona del plasmón de resonancia 400-450 nm, estas bandas no están bien resueltas o definidas muy probablemente debido al soporte.

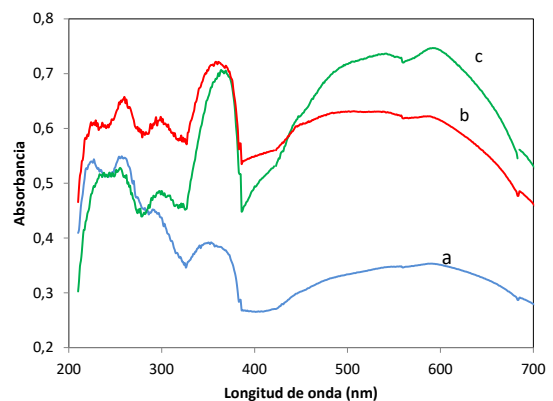


Figura 5. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores. a) Ag1Z, b) Ag5Z y c) Ag10Z.

Para corroborar la existencia de nanopartículas metálicas de plata, teniendo en cuenta los resultados de las técnicas de caracterización presentadas previamente, se realizaron ensayos de microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la micrografía del catalizador Ag5Z (Figura 6) se pueden observar claramente las partículas de plata metálica sobre la superficie del catalizador. Estas partículas se encuentran dispersas sobre la

superficie y su tamaño oscila entre los 2 y los 10 nm, siendo 5.3nm el diámetro promedio de las mismas.

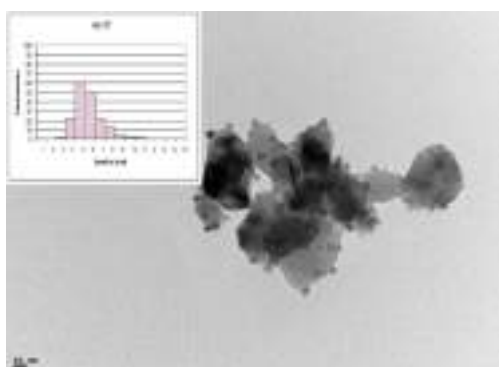


Figura 6. Micrografía TEM del catalizador Ag5Z

Los catalizadores AgxZ y la zirconia se utilizaron en las reacciones de oxidación catalítica de las tres moléculas modelo de hidrocarburos elegidas. Además, se probaron en la oxidación catalítica de material particulado (Diesel *soot*). Los resultados catalíticos se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados catalíticos obtenidos con los catalizadores estudiados.

| | T50 C ₃ H ₈ ^a | T50 C ₃ H ₆ ^a | T50 C ₁₀ H ₈ ^b | Tmax MP ^c |
|------------------|---|---|--|-------------------------|
| sin Cat. | 600 | 630 | 430 | 650 |
| ZrO ₂ | 490 | 520 | 280 | 612 |
| Ag1Z | 485 | 470 | 260 | 547 |
| Ag5Z | 480 | 280 | 172 | 525 |
| Ag10Z | 450 | 222 | 230 | 425 |

^a 1000 ppm HC, 8% O₂, m_{cat}=100mg, Q=50mL/min

^b 150 ppm HC, 8% O₂, m_{cat}=100mg, Q=30mL/min

^c m_{cat}=30, m_{MP}=10, contacto por molienda,

ΔT=10°C/min, 10% O₂, Q=100mL/min

Para las reacciones de oxidación en fase gaseosa se presenta como parámetro de actividad la T50, la cual es la temperatura a la cual se alcanza el 50% de conversión del hidrocarburo a CO₂. Estas temperaturas se extraen de curvas de conversión en función de la temperatura, tal como la que se muestra en la Figura 7 para el caso del naftaleno. En cambio, para la reacción de combustión de material particulado se informa la Tmax, que corresponde al valor de temperatura donde la velocidad de quemado es máxima.

Los resultados catalíticos indican que los catalizadores estudiados presentan actividad para la oxidación total de las moléculas modelo seleccionadas. Además, en todas las reacciones el soporte con sus características redox aporta a la actividad.

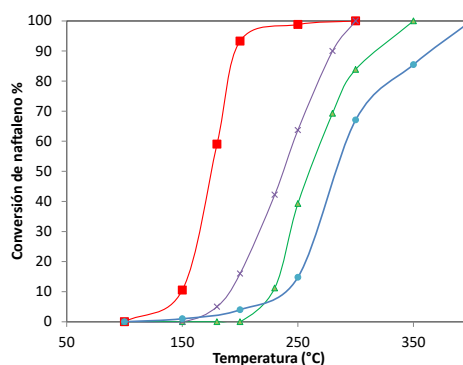


Figura 7. Resultados catalíticos para la combustión de naftaleno. ●) Zirconia, ▲) Ag1Z, ■) Ag5Z y x) Ag10Z.

La influencia de la carga metálica depende de la naturaleza de la molécula a oxidar. En el caso de la combustión de propano, la actividad se incrementa al incrementar el contenido de plata, siendo el catalizador más activo el Ag10Z. Con este catalizador se logra disminuir la T50 en 150°C, con respecto a la T50 de la reacción sin catalizar. Sin embargo, puede considerarse que estos catalizadores presentan poca actividad con respecto a otros materiales reportados en bibliografía [17]. Esta pobre performance puede adjudicarse a una baja capacidad de las especies de Ag presentes para promover la activación del propano. La combustión de propeno por su parte, también depende de la carga metálica, pero en el caso de esta molécula, la cual contiene un doble enlace, la actividad hallada es más alta. Se logró disminuir la temperatura más de 400°C con el catalizador Ag10Z. Resulta evidente que las especies de plata soportadas, las cuales según las evidencias aportadas por las técnicas de caracterización podrían ser partículas de Ag⁰, y especies catiónicas Ag^{δ+} y Ag⁺, presentan las características deseadas de promover la activación del sistema catalítico. En bibliografía se ha reportado que en los sistemas oxidicos que contienen vacancias de oxígeno, las nanopartículas de plata son sitios activos para la adsorción-disociación del oxígeno molecular [9,18]. Cuando el oxígeno activado (O_n^{x-}) se consume en la oxidación del hidrocarburo es restituído por una nueva adsorción del O₂ presente en la fase gaseosa o por migración de especies oxígeno a través de defectos estructurales, presentes tanto en las nanopartículas de plata como en el soporte, el cual también tiene capacidad de quimisorber al oxígeno y aportarle movilidad [9,18].

Es de remarcar las bajas T50 halladas en la combustión de naftaleno, en el caso de este reactivo el catalizador más activo es el Ag5Z y un posterior aumento del contenido de plata genera

un catalizador menos activo. Probablemente puede generarse un incremento en el tamaño de las partículas de plata y una disminución del área expuesta de plata. Este punto debe ser estudiado con mayor profundidad en el futuro para poder correlacionar los resultados catalíticos con evidencias experimentales. No se descartar, además, un posible efecto geométrico de los ensambles de plata, que provocan una disminución de la capacidad de adsorción del naftaleno [15].

Adicionalmente, los catalizadores presentaron actividad para la reacción de combustión de material particulado, siendo el más activo el catalizador Ag10Z. Mostrando una vez más la capacidad de estos catalizadores de generar un sinergismo entre las especies de plata y la zirconia para la activación/regeneración del oxígeno en la interface catalítica para dar la oxidación, que en este caso involucra una fase gaseosa y dos fases sólidas

4. Conclusiones

En este trabajo se ha logrado preparar y caracterizar catalizadores que contienen especies de plata soportadas sobre zirconia. En el catalizador Ag5Z existen evidencia de que parte de la plata soportada se encuentra en el estado metálico, en tamaños pequeños (<10nm) y dispersas sobre el soporte. También es posible hallar una pequeña cantidad de especies oxidadas ($Ag^{\delta+}$ y Ag^+). Existe un fuerte sinergismo entre la plata y la zirconia, demostrado a partir de la generación de una zirconia cuya estructura cristalina es tetragonal metaestable, la cual se forma generando vacancias de oxígeno. Tal como ha sido ampliamente reportado en bibliografía, estas vacancias de oxígeno favorecen la formación de los sistemas redox con alta movilidad de oxígeno, los cuales son necesarios en reacciones de oxidación.

Los sistemas Ag5Z y Ag10Z buena capacidad catalítica para la combustión de numerosas moléculas presentes en los gases provenientes de emisiones diesel a bajas temperaturas ($T < 450^{\circ}C$).

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración de la Dra. M. L. Barbelli y el aporte económico recibido de CONICET, CIC, UNLP y ANPCyT.

6. Referencias

- [1] L.D. Pfefferle, W.C. Pfefferle, *Catalysis Review Science Eng* 29, (1987) 219.
- [2] T.V. Choudhary, S. Banerjee, V.R. Choudhary, *Applied Catalysis A*, 234 (2002) 1.
- [3] T. García, B. Solsona, S.H. Taylor, *Applied Catalysis B*, 66 (2006) 92.
- [4] M.L. Ruiz, I. D. Lick, M. Ponzi, E. Rodríguez Castellón, A. Jiménez-López, E. N. Ponzi, *Applied Catalysis A*, 392 (2011) 45-56
- [5] M. Liu, X. Wu, S. Liu, Y. Gao, Z. Chen, Y. Ma, R. Ran, D. Weng, *Applied Catalysis B*, 219 (2017) 231.
- [6] A. Aranda, S. Agouram, J.M. López, A. M. Mastral, D. R. Sellick, B. Solsona, S.H. Taylor, T. García, *Applied Catalysis B*, 127 (2012) 77.
- [7] T. F. Garetto, E. Rincón, C. R. Apesteguía, *Applied Catalysis B*, 73 (2007) 65.
- [8] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, *Applied Catalysis B*, 39 (2002) 283.
- [9] L. Nossova, G. Caravaggio, M. Couillard, S. Ntais, *Applied Catalysis B*, 225 (2018) 538.
- [10] G. Pecchi, R. Dinamarca, C. M. Campos, X. Garcia, R. Jimenez, J.L. G. Fierro, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 10090.
- [11] M. Haneda, A. Towata, *Catalysis Today*, 242 (2015) 351.
- [12] M.S. Leguizamón Aparicio, I. D. Lick, *Reaction, Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 119 (2016) 469.
- [13] M.S. Leguizamón Aparicio, D. Gazzoli, I.L. Botto, I. D. Lick, *Catalysts*, 7 (2017) 293.
- [14] E. Kolobova, A. Pestryakov, G. Mamontov, Yu. Kotolevich, N. Bogdanchikova, M. Farias, A. Vosmerikov, L. Vosmerikova, V. Cortes Corberán, *Fuel*, 188 (2017) 121.
- [15] T.N. Rekha, M. Umadevi, Beulah J.M. Rajkumar, *Journal of Molecular Structure*, 1079 (2015) 155.
- [16] N. A. Comelli, M. L. Ruiz, N. A. Merino, I. D. Lick, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, M. I. Ponzi, *Applied Clay Science*, 80 (2013) 426.
- [17] J. Okal, M. Zawadzki, *Applied Catalysis B*, 105 (2011) 182.
- [18] K. Shimizu, Hiroshi Kawachi, Atsushi Satsuma, *Applied Catalysis B*, 96 (2010) 169.

OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES DPF BASADOS EN BaMnO₃ MEDIANTE EL USO DE PLANTILLAS SÓLIDAS

Verónica Torregrosa-Rivero*, Vicente Albaladejo Fuentes, María-Salvadora Sánchez-Adsuar, María-José Illán-Gómez

Materiales Carbonosos y Medio Ambiente/Dpto. Química Inorgánica/Facultad de Ciencias/ Universidad de Alicante, Alicante, España

**E-mail: vero.torregrosa@ua.es*

Resumen

El objetivo de este trabajo es modificar las propiedades físico-químicas de la perovskita BaMnO₃ (BMC0), activa para la eliminación de carbonilla por combustión asistida por NO₂, mediante el uso de una plantilla sólida (negro de carbón) durante el proceso de síntesis sol-gel. Las muestras sintetizadas, empleando diferentes temperaturas de calcinación- 600°C (BMC0-C600), 700°C (BMC0-C700) y 800°C (BMC0-C800), se caracterizaron mediante adsorción de N₂, DRX, XPS y FE-SEM. Los resultados indican que, al incorporar negro de carbón, se consigue sintetizar la perovskita a menor temperatura y que las muestras BMC0-CX presentan una superficie específica más elevada que BMC0. La actividad catalítica para la oxidación de NO y de carbonilla se determinó mediante experimentos de reacción a temperatura programada (RTP) y reacción isoterma a 450°C. Las perovskitas BMC0-CX presentan mayor actividad que la BMC0 de referencia para oxidar NO a NO₂, siendo el óxido sintetizado a la menor temperatura de calcinación (BMC0-C600) el más activo, ya que presenta el mayor porcentaje de generación de NO₂, la menor T50% (temperatura para el 50% de conversión de carbonilla) y la velocidad de conversión de carbonilla a 450°C más elevada que, además, es similar a la mostrada por un catalizador basado en platino modelo (1% Pt-Al₂O₃).

Palabras clave: Perovskita, manganeso, plantilla sólida, oxidación de NO, oxidación de carbonilla

Abstract

The aim of this paper is to modify the physico-chemical properties of BaMnO₃ (BMC0) perovskite catalyst (which is active for soot removal by NO₂ assisted combustion) by using a hard template (black carbon) during the sol-gel synthesis process. The samples, synthesized employing different calcination temperature - 600°C (BMC0-C600), 700°C (BMC0-C700) y 800°C (BMC0-C800), were characterized by N₂ adsorption, XRD, XPS and FE-SEM. The results show that, using the hard template, the perovskite structure is achieved at lower temperature and that the samples BMC0-CX present a specific surface area larger than BMC0. The catalytic activity for NO and soot oxidation was determined by Temperature Programmed Reaction (TPR) and isothermal reaction at 450°C. The BMC0-CX perovskites show a higher activity than BMC0 reference catalyst for NO, being the mixed oxide synthesized at the lowest calcination temperature (BMC0-C600) the most active one, as it presents the larger percentage of NO₂, the lowest T50% (temperature for 50% soot conversion) and the largest soot oxidation rate at 450°C, which is similar to that shown by the platinum model catalyst used as reference. (1% Pt-Al₂O₃).

Keywords: Perovskite, manganese, hard template, NO oxidation, soot oxidation,

1. Introducción

Las perovskitas son óxidos mixtos cerámicos de fórmula ABO_3 , siendo A un metal alcalinotérreo o lantánido y B un metal de transición. La estructura tipo perovskita puede acomodar elementos de diversos radios, de hecho, el 90% de los elementos metálicos pueden formar óxidos tipo perovskita estables [1]. Como consecuencia, las perovskitas son sólidos muy versátiles que han sido ampliamente utilizados por sus propiedades piezoeléctricas [2]. La posibilidad de que se puedan modular propiedades como la reducibilidad, la superficie específica o la movilidad del oxígeno hace que estos sólidos puedan ser usados como catalizadores [1,2]. De hecho, los óxidos mixtos tipo perovskita han sido utilizados como catalizadores en procesos como, entre otros, la hidrogenación, la fotocatalisis y la reducción de contaminantes [3-4]. El interés en reducir el uso de metales nobles en la composición de los catalizadores ha generado un creciente interés en el uso de las perovskitas. Kim y colaboradores observaron que, perovskitas basadas en lantano y manganeso presentaban una actividad catalítica para la oxidación de NO a NO_2 comparable a la de un catalizador modelo basado en platino [5].

Los motores diésel, como consecuencia de la elevada relación aire/combustible que utilizan, son una de las principales fuentes de NO_x [6]. Además, estos motores generan carbonilla que provoca problemas para la salud y el medioambiente y, por ello, la cantidad de carbonilla emitida en los tubos de escape de los automóviles diésel está regulada. Para cumplir con la legislación vigente, se requiere el uso de filtros de partículas (DPF) que deben ser periódicamente regenerados [7]. Así, uno de los usos más recientes de las perovskitas es como catalizadores para la oxidación de carbonilla asistida por NO_2 [8,9] con el objetivo de ser una posible alternativa a los catalizadores basados en metales nobles.

Estudios previos de los autores han revelado que la perovskita $BaMnO_3$ es activa para la oxidación de carbonilla asistida por NO_2 , aunque se desactiva en ciclos sucesivos de reacción a temperatura programada, y que, al sustituir parcialmente el Mn por Cu, se consigue una actividad catalítica aceptable y constante [9]. No obstante la actividad de estos catalizadores es inferior a la de los catalizadores basados en platino. Por ello, y considerando que las perovskitas se caracterizan por su baja superficie específica [1,9,10], el objetivo de este estudio es

optimizar las propiedades superficiales de los catalizadores basados en Ba, Mn y Cu.

Una de las estrategias para aumentar la superficie específica de los sólidos se basa en la selección del método de síntesis. En el caso de las perovskitas, el método de síntesis tradicionalmente utilizado es el cerámico [1] que requiere elevadas temperaturas y provoca la sinterización de las partículas y, por tanto, genera sólidos con baja superficie específica. Los métodos de síntesis en disolución (como la coprecipitación, el sol-gel o el hidrotermal) utilizan temperaturas más bajas y, por tanto, los sólidos presentan superficies específicas algo más elevadas [10]. Otra estrategia se basa en el uso de plantillas sólidas, ya que limitan el crecimiento de las partículas (porque se forman en el interior de los poros o sobre su superficie), lo permite aumentar la superficie específica [11,12]. Las plantillas sólidas más utilizadas son las sílices mesoporosas y los carbones activados [12]

Así, en este estudio se pretende optimizar el comportamiento catalítico de la perovskita $BaMnO_3$ para la oxidación de carbonilla asistida por NO_2 mediante el uso de un negro de carbón como plantilla sólida durante el proceso de síntesis sol-gel (BMC0-CX).

2. Experimental

2.1. Síntesis y caracterización de catalizadores

La serie de perovskitas BMC0-CX (C0 indica que no contiene Cu en su composición) se sintetizó mediante el método sol-gel adaptado al medio acuoso [9]. Se empleó una disolución de ácido cítrico 1M a $60^\circ C$ y en relación 1:2 molar respecto al bario, se aumentó el pH hasta 8,5 con NH_3 y se añadió el precursor de bario ($Ba(CH_3COOH)_2$ de Sigma-Aldrich, 99%) después el de manganeso ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ de Sigma-Aldrich, 97%) en proporción estequiométrica, y se reajustó el pH a 8,5. Se mantuvo la disolución 15 minutos agitando a $60^\circ C$ y, a continuación, se incorporó el negro de carbón (Vulcan XC-72R, 30 nm, Cabot) en relación 1:1, en peso, respecto a la cantidad teórica de perovskita. La suspensión resultante se mantuvo a $65^\circ C$ durante 5 h (etapa de gelación) y, posteriormente, se secó a $90^\circ C$ durante 48 h. El sólido resultante se molturó y se calcinó siguiendo dos etapas de calentamiento: i) a $150^\circ C$ durante 1 hora y ii) a diferentes temperaturas de calcinación- $600^\circ C$ (BMC0-C600), $700^\circ C$ (BMC0-C700) y $800^\circ C$ (BMC0-C800)- durante 6 h.

La perovskita BaMnO₃ de referencia (BMC0), se sintetizó utilizando el procedimiento descrito, pero obviando la adición del negro de carbón y utilizando una temperatura de calcinación de 850°C. Como referencia, se ha utilizado un catalizador de platino comercial 1% Pt/γAl₂O₃ (de Alfa-Aesar, con una superficie BET de 300 m²/g).

Los sólidos preparados se caracterizaron mediante: i) difracción de rayos X (DRX), utilizando un equipo Seifert modelo JSO-DEBYEFLEX 2002, con una velocidad de barrido de 0.02°/3s y usando la radiación Cu K_α (0,15418 nm), ii) adsorción de N₂ a -196°C, empleando un equipo Autosorb-6B de Quantachrome, iii) Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) en un equipo K-Alpha Photoelectron Spectrometer de Thermo-Scientific y utilizando como fuente de radiación la Al K_α (1486.6 eV) y iv) microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) en un equipo Merlin VP Compact de ZEISS.

2.2. Actividad catalítica

La actividad catalítica de las muestras se determinó realizando experimentos de Reacción a Temperatura Programada (RTP), desde temperatura ambiente hasta 800°C a 10°C por minuto, empleando un flujo de gases de 500 mL/min compuesto por 500 ppm de NO_x, 5 % de O₂ en N₂. Para los experimentos de oxidación de NO a NO₂, se mezclaron 80 mg de muestra con 320 mg de SiC y se colocaron en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo. Para los experimentos de oxidación catalizada de carbonilla, se mezclaron con una espátula (modo de contacto débil) 80 mg de muestra con 20 mg de carbonilla modelo (Printex-U, Degusa) y 300 mg de SiC. La composición de los gases a la salida del reactor se determinó utilizando analizadores de gases específicos para NO₂, NO, CO y CO₂ (Rosemount Analytical Model BINOS 1001, 1004 y 1000). Finalmente, para las muestras más activas, se realizaron ciclos sucesivos de oxidación de carbonilla en condiciones de RTP y un experimento de oxidación de carbonilla en isoterma a 450°C durante 3 horas.

El porcentaje de generación de NO₂, la conversión de carbonilla y la selectividad a CO₂ se han calculado utilizando las ecuaciones (I)-(III):

$$\text{NO}_2(\%) = \frac{\text{NO}_2}{(\text{NO}_2 + \text{NO})} \cdot 100 \quad (\text{I})$$

$$\text{Conversión carbonilla}(\%) = \frac{\sum_i^t \text{CO}_2 + \text{CO}}{(\text{CO}_2 + \text{CO})_{\text{total}}} \cdot 100 \quad (\text{II})$$

$$\text{Selectividad a CO}_2(\%) = \frac{\text{CO}_2}{(\text{CO}_2 + \text{CO})_{\text{total}}} \cdot 100 \quad (\text{III})$$

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de rayos X de todos los sólidos sintetizados, en los que se identifican los picos principales de la perovskita BaMnO₃ hexagonal que es la fase mayoritaria [8]. Además, en los sólidos BMC0-CX, se detectan los picos de BaCO₃ y Ba₃Mn₂O₈, como fases minoritarias. De estos difractogramas se deduce que la temperatura de calcinación más baja que permite la formación de la estructura perovskita es 600°C, aunque también se forman carbonato de bario y el óxido mixto Ba₃Mn₂O₈.

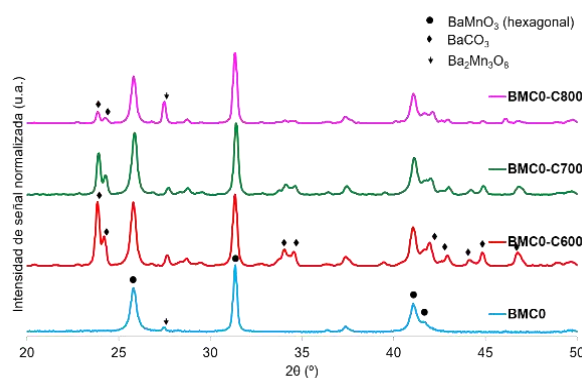


Figura 1. Difractogramas de BMC0, BMC0-C600, BMC0-C700 y BMC0-C800.

Tabla 1. Superficie BET y tamaño medio de cristal

| | S _{BET} (m ² /g) | Tamaño medio de |
|-----------|---|--------------------|
| BMC0 | 5 | 32 |
| BMC0-C600 | 16 | 27 |
| BMC0-C700 | 14 | 32 |
| BMC0-C800 | 11 | 35 |

^a Calculado a partir del pico de difracción principal de la perovskita

Considerando que la perovskita es la fase mayoritaria, se ha calculado el tamaño medio de cristal aplicando la ecuación de Scherrer al pico de difracción principal de la fase BaMnO₃ hexagonal. Los resultados, que se incluyen en la Tabla 1 junto con los de superficie específica BET, indican que el tamaño de cristal aumenta con la temperatura de calcinación debido a que se favorece la sinterización. Los datos de superficie específica muestran, lógicamente, la tendencia

opuesta, es decir, una disminución al aumentar la temperatura de calcinación. Para la muestra calcinada a menor temperatura (BMC0-C600), la superficie BET triplica la de la perovskita BMC0 de referencia.

En la Figura 2 se presenta las imágenes de FE-SEM de la perovskita de referencia (BMC0) y de las obtenidas utilizando la menor (BMC0-C600) y mayor (BMC0-C800) temperatura de calcinación. En la perovskita de referencia se observan aglomerados de partículas irregulares. En cambio, en las muestras BMC0-C600 y BMC0-C800, se distinguen dos fases distintas (en concordancia con los difractogramas de Figura 1): i) las partículas aciculares que corresponden a cristales de BaCO_3 y ii) las de forma irregular, que son las correspondientes a la fase perovskita BaMnO_3 .

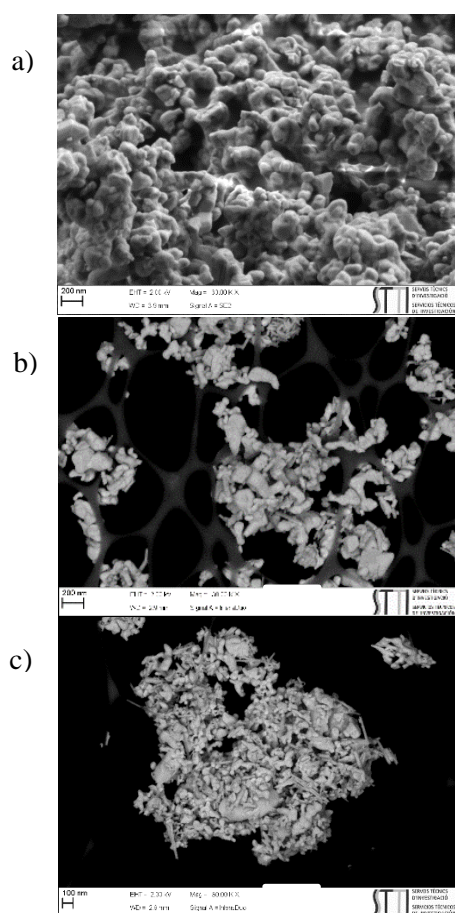


Figura 2. Imágenes FE-SEM: a) BMC0, b) BMC0-C800 y c) BMC0-C600.

Los resultados de XPS indican que, al igual que en la muestra BMC0 de referencia [9], el manganeso se encuentra mayoritariamente como Mn (III) en todas las muestras BMC0-CX sintetizadas. Así, considerando que la estequiometría del óxido mixto BaMnO_3 requiere que el Mn presente el estado de oxidación IV, este resultado indica que, en todas las perovskitas,

existen vacantes de oxígeno en la estructura para compensar el defecto de carga positiva y mantener la neutralidad del óxido mixto.

3.2. Actividad catalítica

3.2.1. Oxidación de NO a NO_2 .

En la Figura 3 se presentan los perfiles de generación de NO_2 obtenidos en condiciones de RTP de todos los catalizadores y el correspondiente al catalizador de platino de referencia. Se observa que todas las muestras sintetizadas en presencia del sólido plantilla son más activas que la perovskita de referencia BMC0 [9] para la generación de NO_2 , siendo la muestra calcinada a menor temperatura BMC0-C600 la que produce el porcentaje de NO_2 más elevado, aunque es inferior al del catalizador de platino de referencia. Por ello, se ha seleccionado esta muestra para estudiar su actividad para la oxidación de carbonilla.

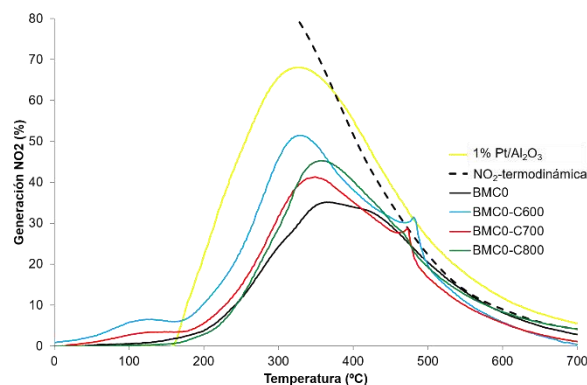


Figura 3. Perfiles de generación de NO_2 de las muestras BMC0, BMC0-C600, BMC0-C700, BMC0-C800 y del catalizador modelo 1% Pt/ Al_2O_3 .

3.2.2. Oxidación de carbonilla.

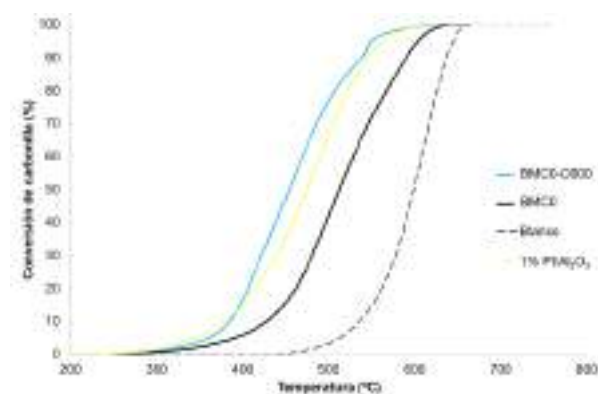


Figura 4. Perfiles de conversión de carbonilla de las muestras BMC0, BMC0-C600 y del catalizador modelo 1% Pt/ Al_2O_3 .

La Figura 4 incluye los perfiles de conversión de carbonilla en condiciones de RTP de la muestra más activa para la generación de NO₂ (BMC0-C600) junto con la perovskita de referencia (BMC0) y la de un catalizador de platino modelo (1% Pt/Al₂O₃).

La perovskita BMC0-C600 es más activa para la oxidación de carbonilla que la perovskita de referencia, en concordancia con la mayor capacidad de generación de NO₂ observada, y presenta un perfil similar al del catalizador modelo de platino.

En la Figura 5 se muestran los valores de T50%, que es la temperatura para alcanzar el 50% de conversión de carbonilla para ciclos consecutivos de RTP de las muestras BMC0, BMC0-C600 y, del catalizador modelo 1% Pt/Al₂O₃ utilizado como referencia. El catalizador BMC0-C600 es el que presenta el menor valor de T50%, aunque es también el que experimenta la desactivación más notable tras el primer ciclo de reacción que hace que, en el segundo ciclo, presente un T50% similar al catalizador BMC0 de referencia. Según resultados previos obtenidos de experimentos DRIFT in situ [9], la desactivación del catalizador BMC0 es consecuencia de la presencia de carbonilla procedente del primer ciclo de reacción. El problema de la desactivación en ciclos sucesivos de RTP se solventó mediante la sustitución parcial de Mn por cobre en la composición de la perovskita, obteniéndose un catalizador BaMn_{0.7}Cu_{0.3}O₃ (nombrado como BMC3 con 7.8% de cobre) estable tras el segundo ciclo de reacción, ya que el cobre es capaz de catalizar la oxidación de carbonilla minimizando su acumulación en ciclos sucesivos [9].

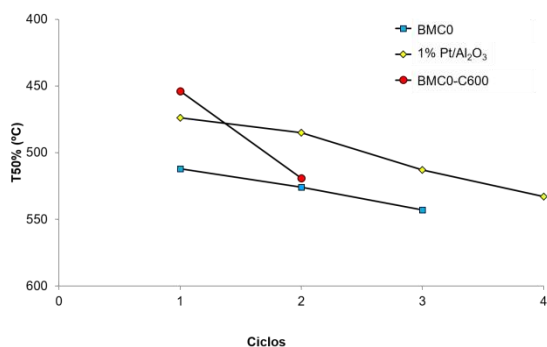


Figura 5. Valores de T50% para ciclos consecutivos de RTP de las muestras BMC0, BMC0-C600 y el catalizador modelo 1% Pt/Al₂O₃.

En la Figura 6 se presentan los perfiles de conversión de carbonilla a 450°C para los

catalizadores BMC0, BMC0-C600 y el de platino de referencia y, en la Tabla 2, se han incluido los datos de porcentaje de conversión de carbonilla alcanzado durante las 3 horas de reacción, la selectividad a CO₂ y la velocidad de consumo de carbonilla, calculada a partir de la pendiente inicial de los perfiles de conversión. Se observa que, si bien los porcentajes de conversión de carbonilla tras las 3 horas de reacción son similares (considerando el error experimental), el catalizador BMC0-C600 presenta una velocidad de consumo de carbonilla similar a la del catalizador de platino de referencia y notablemente superior a la del catalizador BMC0 sintetizado en ausencia de plantilla sólida.

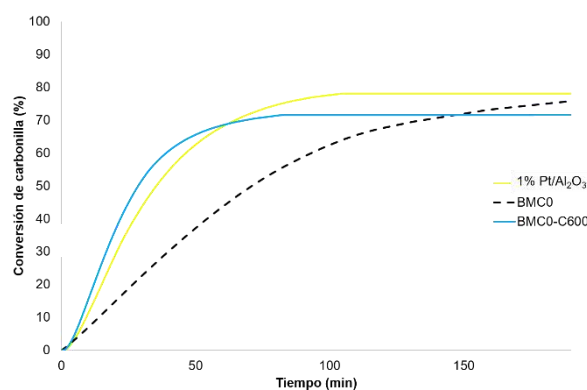


Figura 6. Curvas de conversión de carbonilla a 450°C de las muestras BMC0, BMC0-C600 y del catalizador modelo 1% Pt/Al₂O₃.

Tabla 2. Datos de actividad a 450°C de las muestras BMC0, BMC0-C600 y del catalizador modelo 1% Pt/Al₂O₃.

| Catalizador | S _{CO2} (%) | Conversión de carbonilla (%) | Velocidad de consumo de carbonilla (min ⁻¹) |
|---------------------------------------|----------------------|------------------------------|---|
| 1 % Pt/Al ₂ O ₃ | 98 | 78 | 1,8 |
| BMC0 | 86 | 76 | 0,8 |
| BMC0-C600 | 95 | 72 | 2,2 |

Los resultados a 450°C confirman los obtenidos en condiciones de RTP, es decir, el catalizador sintetizado en presencia de una plantilla sólida (BMC0-C600) es más activo que el de referencia (BMC0) debido a su mayor actividad para la generación de NO₂. Además, su actividad es semejante a la del catalizador de platino modelo. No obstante, la desactivación del catalizador

BMC0-C600 en condiciones de RTP es un problema a solventar. En estudios previos [9], se concluyó que la adición de cobre permite mantener estable la actividad del catalizador en sucesivos ciclos de RTP y, además, se alcanzaba una velocidad de conversión de carbonilla durante la reacción a 450°C más elevada. Por ello, se van a sintetizar, utilizando el procedimiento de incorporación del negro de carbón como plantilla sólida, catalizadores de un contenido en cobre similar al catalizador BMC3 (con 7.8% de Cu) [9] que se nombrarán como BMC3-CX (X es la temperatura de calcinación)

4. Conclusiones

De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La incorporación de negro de carbón a la suspensión de precursores de bario/manganeso permite reducir la temperatura necesaria para formar la estructura perovskita de 850°C a 600°C, durante el proceso sol-gel.
- La menor temperatura utilizada en la síntesis y la presencia de negro de carbón permiten disminuir el tamaño medio de cristal y, por ello, aumenta la superficie específica que llega a triplicarse para la muestra obtenida a la menor temperatura de calcinación.
- Las perovskitas sintetizadas utilizando negro de carbón como plantilla sólida (BMC0-CX) presentan mayor actividad para la oxidación de NO a NO₂ y, como consecuencia de ello, para la velocidad de oxidación de carbonilla, que la perovskita de referencia BMC0. La perovskita BMC0-C600 presenta, a 450°C, una velocidad de conversión de carbonilla más elevada que la perovskita de referencia y que es similar a la del catalizador modelo de platino.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación económica al MINECO Proyecto CTQ2015-64801-R, a la UNIÓN EUROPEA (Fondos Feder) y Verónica Torregrosa-Rivero agradece a la Generalitat Valenciana su contrato predoctoral.

6. Referencias

- [1] M. A. Peña and J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981.
- [2] A. S. Bhalla, R. Guo and R. Roy, *Mater. Res. Innovations*, 4 (2000) 3.

- [3] E. Grabowska, *Appl. Catal., B*, 186 (2016) 97.
- [4] A. Mishra, R. Prasad, *Catal. B Environ*, 56 (2014) 57.
- [5] C. H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li, *Science*, 327 (2013) 1624.
- [6] L. L. Ferreira-Squaiella, C. A. Martins, P. T. Lacava, *Fuel*, 104 (2013) 183.
- [7] B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang, *J. Environm. Manage*, 154 (2105) 225.
- [8] J. Chen, M. Shen, X. Wang, J. Wang, Y. Su and Z. Zhao, *Catal. Commun.*, 37 (2013) 105.
- [9] V. Torregrosa-Rivero, V. Albaladejo-Fuentes, M.S. Sánchez-Adsuar, M.J. Illán-Gómez, *RSC Adv.*, 7 (2017) 35228.
- [10] M. Nair, S. Kaliaguine, in *Perovskites and Related Mixed Oxides: Concepts and Applications*, P. Granger, V. I. Parvulescu, S. Kaliaguine, W. Prellier (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2016
- [11] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, D. Alamdari, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 10292.
- [12] M. Nair, F. Kleitz, S. Kaliaguine, *ChemCatChem*, 4 (2012) 387.

CARACTERIZAÇÃO E IMPACTO NA REGENERAÇÃO ATIVA DO DPF DE FULIGENS PROVENIENTES DE UM QUEIMADOR ACADÊMICO DO TIPO “SANTORO”

Ophélie Pereira^{a,b}, Guillaume Legros^b, Hailong Zhang^{b,c}, Johnny Abboud^b, Yaoqiang Chen^c, Patrick Da Costa^{b,*}

^a Universidade de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal

^b Sorbonne Université, Institut Jean Le Rond d'Alembert, CNRS UMR 7190, Paris, France

^c College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, PR China

*E-mail: patrick.da_costa@upmc.fr (P. Da Costa).

Resumo

Este estudo tem como objetivo avaliar o efeito da concentração de compostos oxigenados e do comprimento das suas cadeias de carbono, na estrutura e reatividade da fuligem. Estas partículas, as quais foram obtidas a partir de substitutos de Diesel/Biodiesel, num queimador académico de Santoro com uma chama de difusão, designam-se partículas “modelo”. Uma análise comparativa é realizada entre amostras “modelo” e amostras produzidas em banco de ensaio, o qual possui as mesmas condições de funcionamento que num veículo pesado em estrada. O aumento do teor em Biodiesel revelou ter um efeito positivo na oxidação da fuligem. No entanto, o aumento do comprimento da cadeia de carbono mostrou o efeito inverso. Para além disso, o aumento do teor e/ou comprimento da cadeia de carbono favoreceu a formação de menores partículas. A fuligem “real” provou ser ligeiramente mais reativa que a “modelo”. Durante o estudo catalítico, foi analisado o impacto da presença de catalisadores tipo MnO_x-CeO₂ na oxidação das partículas, em presença de oxigénio, de forma a representar as condições de regeneração ativa num DPF. De modo geral, os resultados obtidos revelaram que as partículas “modelo” possuíam uma estrutura e reatividade semelhantes às partículas produzidas em condições reais.

Palavras chave: Fuligem modelo, Biodiesel, DPF, regeneração

Abstract

This study aimed to evaluate the effect of oxygenated compounds concentration and of the length of their carbon chains, on the structure and reactivity of soot. These particles, which were obtained from surrogates Diesel/Biodiesel, in an academic burner of Santoro with a diffusion flame, are called “model” particles. A comparative analysis is carried out between “model” samples and samples produced on an engine bench, which has the same operating conditions as in a heavy-duty vehicle on road. The increase of the Biodiesel content has proved to have a positive effect on soot oxidation. However, the increase in the carbon chain length showed the opposite effect. Furthermore, the increase of content and/or carbon chain length promoted the formation of smaller particles. “Real” soot proved to be slightly more reactive than the “model” one. During the catalytic study, it was analysed the impact of the presence of MnO_x-CeO₂- type catalyst, in presence of oxygen, to represent the active regeneration conditions on a DPF. Generally, the obtained results revealed that “model” particles had a structure and reactivity similar to particles produced in real conditions.

Keywords: Model soot, Biodiesel, DPF, regeneration

1. Introdução

Ao longo dos últimos anos, tem-se verificado um aumento gradual do uso de motores Diesel em veículos pesados, em virtude da sua elevada eficiência e menor consumo de combustível. No entanto, este progresso tem sido acompanhado por numerosos problemas do ponto de vista ambiental. De facto, o sector automóvel representa a principal fonte de emissões de gases com efeito de estufa (GEE) [1,2]. Consequentemente, os governos europeus estabeleceram diretivas a fim de limitar as emissões destes poluentes, entre os quais de partículas (PM) [2].

A fim de limitar estas emissões, a comunidade científica tem procurado, desde o último século, novas fontes de energia sustentáveis e eficientes. Deste modo, o sector dos biocombustíveis tem ocupado uma posição de destaque, revelando-se como um dos melhores contribuidores para a redução das Emissões de GEE [3]. Obtidos a partir de recursos naturais, os biocombustíveis são de carácter renovável, permitindo a reciclagem do dióxido de carbono através de processos fotossintéticos. De facto, as emissões de CO₂ podem ser reduzidas em 78%, as de CO em 46,7%, os hidrocarbonetos (HC) em 45,2% e as partículas em 66,7% [3].

O Biodiesel é produzido através de uma reação de transesterificação de triglicéridos, presentes em óleos vegetais e gordura animal [4,5]. Nos motores Diesel, este combustível é predominantemente utilizado sob forma de mistura com Diesel [3,5]. O impacto da combustão de Biodiesel nas emissões de poluentes, especialmente de PM tem sido, desde os últimos anos, alvo de inúmeros estudos [5-7].

A fim de respeitar os limites cada vez mais restritivos, têm sido desenvolvidos sistemas de pós-tratamento progressivamente mais complexos. A remoção de fuligem da corrente de gases de escape é efetuada com um filtro de partículas Diesel (DPF) [8]. A estrutura e disposição dos canais que constituem o filtro força os gases de escape a atravessarem a parede porosa, retendo assim as partículas. Deste modo, ocorre um preenchimento gradual dos canais, resultando num aumento da perda de carga, diminuição da eficiência do motor e, conseqüentemente, penalização no consumo de combustível. Assim sendo, é necessária uma limpeza do filtro, a qual se designa regeneração [9]. Quando a regeneração contínua não é suficiente, é necessário um acréscimo de energia térmica (regeneração ativa). O calor libertado é

suficiente para aumentar a temperatura de escape no filtro acima de 550°C e oxidar as partículas.

A performance de regeneração do filtro depende da reatividade da fuligem. Por sua vez, esta pode ser afetada por características, tais como composição, estrutura e morfologia. Diversos trabalhos foram desenvolvidos no intuito de determinar o fator com maior influência na reatividade das partículas provenientes de Diesel/Biodiesel. Numerosas investigações evidenciaram a influência da estrutura química na oxidação da fuligem através do número e localização dos centros ativos. De facto, foi observada uma maior reatividade em superfícies com um maior número destes centros [10]. Vander Wal e Tomasek [11] atribuíram a perda de reatividade em partículas com elevado grau de grafitação ao facto de estas apresentarem camadas de grafeno mais longas, proporcionando um menor número de centros ativos.

Barrientos *et al.* [12] compararam, através da análise termogravimétrica (TGA) e por espectroscopia Raman, partículas “modelo” produzidas através da combustão de ésteres metílicos, n-alcanos, Diesel e Biodiesel numa chama de difusão. Os autores concluíram que cadeias mais curtas de éster metílico presentes no Biodiesel aumentavam a reatividade das partículas, levando a uma estrutura menos organizada.

Estudos relativos ao impacto de compostos oxigenados presentes nos biocombustíveis sobre a reatividade da fuligem, permitiram chegar à conclusão que a presença destes grupos funcionais favorece a oxidação das partículas [12,13].

Face ao elevado consumo de energia na combustão de fuligem a elevadas temperaturas e à dificuldade em assegurar que as partículas retidas no DPF são queimadas a menores temperaturas (200-400°C) [14,15], a utilização de catalisadores tem sido alvo de numerosos estudos [16-18]. O MnO_x-CeO₂ exibe uma excelente atividade catalítica durante a oxidação de fuligem e de compostos orgânicos voláteis, sob O₂ e NO_x. Foi igualmente provado que a utilização de Pt como suporte de catalisador promovia a oxidação de NO.

No presente trabalho são comparadas partículas “modelo” produzidas com um queimador académico de tipo Santoro [19, 20] com partículas produzidas em banco de ensaio (*Renault-Volvo Trucks*) [20], cujas condições retratam exatamente as condições reais de funcionamento de um veículo pesado. É estudado o impacto da presença de compostos oxigenados na oxidação das

partículas e é estabelecida uma relação com a sua estrutura. Para o estudo do processo de regeneração ativa do DPF, é analisada a interação entre fuligem e catalisador do tipo MnO_x-CeO_2 [21].

2. Experimental

2.1. Análise granulométrica por difração a laser

A distribuição da dimensão de agregados de fuligem foi obtida pela técnica de difração a laser no equipamento ANALYSETTE22 FRITSCH NanoTec, sob condições de dispersão em fase aquosa (água) das partículas. Foi adicionado um agente dispersante (*Dusazin 901*) à amostra, a fim de obter uma dispersão completa. A gama de valores detetáveis para a dimensão das partículas encontra-se compreendida entre 0,01 e 2100 μm , resultando da atuação combinada de dois feixes laser. Para as partículas de maiores dimensões, é utilizado um laser infravermelho ($\lambda=850$ nm) enquanto que as nanopartículas são detetadas por um laser de cor verde ($\lambda=532$ nm). A medição é automaticamente lançada desde que a quantidade de fuligem adicionada seja suficiente para permitir um valor de feixe absorvido entre 7 e 15%.

2.2. Microscopia eletrónica de transmissão (MET)

De modo a aceder à estrutura interna das partículas de fuligem, recorreu-se a um microscópio JEOL JEM 100CX, com uma tensão de aceleração de 100 kV e com um poder de resolução efetiva de 3 Å. Estas condições permitem a observação do perfil dos planos de carbono (distância interplanar mínima de 3,35 Å). O tratamento dos resultados HR-TEM foi efetuado através do programa “*Image J*”, permitindo o cálculo do comprimento das lamelas de carbono.

2.3. Oxidação a temperatura programada (TPO)

A reatividade das partículas de fuligem foi estudada através de ensaios de oxidação a temperatura programada. Os testes foram efetuados na presença de uma mistura gasosa de O_2 (9%) / Ar (91%), num reator em U de quartzo (D.i.=8 mm), formando um leito fixo poroso ($H \approx 2$ mm). Por sua vez, o reator foi colocado num forno termicamente isolado. Através de reguladores de caudal mássico do tipo Brooks 5850TR, o caudal de entrada no reator foi ajustado a 15l/h. As amostras foram aquecidas até 800°C com uma rampa de 10°C/min. A temperatura foi monitorizada com um termopar tipo-K colocado no poço termométrico do reator. As concentrações de CO e CO_2 no fluxo gasoso

foram medidas através de um analisador (Siemens Ultramat6).

Para o estudo da oxidação da fuligem sem presença de qualquer catalisador, prepararam-se amostras com 5 mg de partículas. No que diz respeito ao estudo da atividade catalítica, um catalisador de MnO_x-CeO_2 foi misturado com uma amostra de fuligem na proporção 10:1, por *loose contact*. Para tal, foram pesados 2 mg de fuligem e 20 mg de catalisador. De seguida, procedeu-se à mistura da amostra durante 2 min com o auxílio de uma espátula. Finalmente, foram adicionados 80 mg de SiC, a fim de prevenir a ocorrência de uma reação não controlada. Seguiu-se o mesmo procedimento para o uso do catalisador Pt/ MnO_x-CeO_2 .

3. Resultados e discussão

As diferentes amostras estudadas assim como a correspondente composição química encontram-se na Tabela 1 [20].

Tabela 1. Composição de substitutos de Diesel e Biodiesel.

| | Composição (% molar) | Aditivo (% molar) |
|------|---|-------------------|
| Aref | 70% n-decan + 30% α -methylnaphthalene | – |
| MB | Aref + butanoato de metilo | 7%, 30% |
| MO | Aref + octanoato de metilo | 7%, 30% |
| MD | Aref + decanoato de metilo | 7%, 30% |

3.1. Dimensão dos aglomerados de partículas

A Figura 1 apresenta a distribuição da dimensão de agregados de fuligem com 7% de aditivos à base de ésteres metílicos (MB7, MO7 e MD7), assim como de fuligem proveniente de um substituto de Diesel (Aref), que corresponde à amostra de referência.

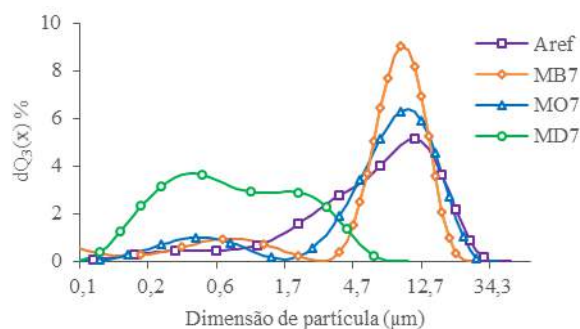


Figura 1. Distribuição de dimensão dos agregados de amostras de fuligem modelo.

As amostras apresentam distribuições diferentes, mas todas elas em forma de sino, o que se encontra de acordo com a literatura [22]. Dizem-

se igualmente bimodais por apresentarem dois picos. A adição de compostos oxigenados produz partículas de menores dimensões, apesar desse efeito ser muito mais significativo para moléculas com cadeias de carbono mais longas (MD7). Esta amostra apresenta um primeiro pico a 0,4 μm e outro a 2,1 μm .

A Figura 2 apresenta a distribuição da dimensão de partículas modelo do tipo «MD», com duas percentagens diferentes de aditivos.

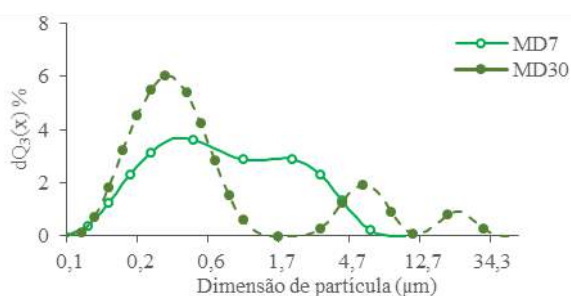


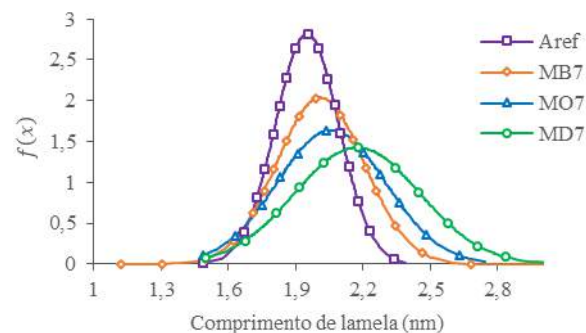
Figura 2. Distribuição da dimensão de agregados de fuligem «MD» com 7% e 30% de aditivos.

Face aos resultados obtidos, verifica-se que quanto maior a concentração de compostos oxigenados na mistura, menores são as partículas de fuligem resultantes; apesar de a amostra «MD30» apresentar dois picos na zona das partículas de maiores dimensões (5,7 μm e 25,5 μm), devido a fenômenos de aglomeração. Estes resultados são consistentes com os apresentados por Lin *et al.* [23]. De acordo com os seus estudos, a pirólise de combustível contendo compostos oxigenados provoca a formação de radicais O^* e OH^* , os quais promovem uma maior oxidação da fuligem [13,24]. Para além disso, os compostos aromáticos (α -MN) são substituídos por moléculas com menor tendência a produzir precursores (HAP), diminuindo o crescimento das partículas [25,26].

3.2. Comprimento das lamelas de carbono

Aquando da emissão das partículas de fuligem pela linha de escape, ocorrem fenômenos de aglomeração, os quais não podem ser controlados. São adsorvidos diversos compostos, tais como hidrocarbonetos na fase gasosa, sulfatos, água e compostos metálicos. Por conseguinte, o estudo comparativo entre as diferentes amostras pode ser igualmente realizado à escala nanométrica, através da técnica MET. A Figura 3 revela a distribuição de dimensões das lamelas de carbono de fuligens provenientes do substituto de Diesel (Aref) e dos substitutos de Biodiesel com 7% de aditivos à base de éster metílico (MB7, MO7, MD7).

Figura 3. Distribuição de dimensões das lamelas



de carbono de amostras de fuligem modelo.

A amostra «Aref», apresenta a distribuição mais estreita, com um valor médio de aproximadamente 2 nm. Em contrapartida, as partículas de substituto de Biodiesel têm uma distribuição mais larga e um maior valor médio que a fuligem de referência. À medida que o comprimento da cadeia de carbono aumenta, o comprimento das lamelas aumenta igualmente. Deste modo, a distribuição é deslocada para maiores comprimentos, com um valor médio que respeita a seguinte ordem: $L_{\text{«Aref»}} < L_{\text{«MB7»}} < L_{\text{«MO7»}} < L_{\text{«MD7»}}$. A mesma tendência foi observada com fuligem resultante da combustão de um combustível com 30% de aditivos. Consequentemente, sugere-se a existência de uma correlação entre a dimensão das lamelas de carbono e o comprimento da cadeia de carbono dos aditivos. A presença de segmentos mais longos dificulta o processo de oxidação do carbono, resultando numa diminuição da sua reatividade. A amostra «MD» apresenta lamelas de maiores dimensões e foi provado em resultados anteriores [20] que é a fuligem com menor reatividade. A Figura 4 apresenta a distribuição de dimensões das lamelas de carbono das amostras «Aref», «MD7», «MD30» e finalmente «B7», a qual foi obtida a partir de um combustível Diesel, produzido em banco de ensaio com 7% de Biodiesel.

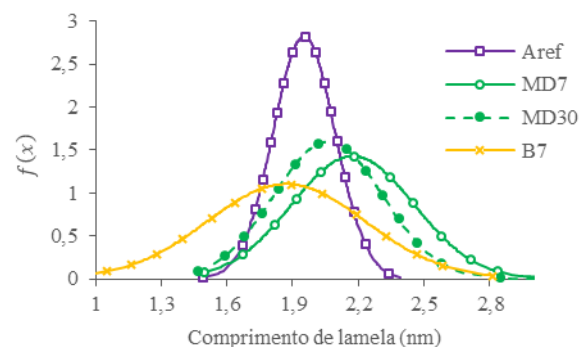


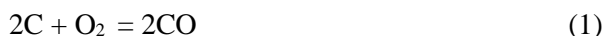
Figura 4. Distribuição de dimensões das lamelas de carbono de amostras de fuligem «Aref», «MD» com 7% e 30% de aditivos, e «B7».

Com o aumento da percentagem em aditivos, a distribuição é deslocada para menores dimensões

de segmentos. De facto, um maior teor de oxigénio no combustível promove um maior grau de oxidação das partículas [13,27]. Assim sendo, a amostra «MD30» apresenta lamelas mais curtas que a «MD7». A mesma tendência foi observada aquando da comparação entre as amostras «MB7» e «MB30», assim como «MO7» e «MO30». Por outro lado, as partículas produzidas em banco de ensaio apresentam uma reatividade ligeiramente maior face às partículas modelo.

3.3. Oxidação não catalítica da fuligem

A reatividade das partículas de fuligem foi determinada por oxidação a temperatura programada sob O₂, a fim de retratar as condições de uma regeneração ativa num DPF. A temperatura de emissão máxima (T_{max}) é uma medida da reatividade das partículas [28]. As equações 1 e 2 mostram a formação de CO e CO₂ através da reação C-O₂:



Para cada teste, a velocidade específica de oxidação de carbono (V_{spec} em mg/s/g_{c ini}) foi calculada com base nas emissões de CO e CO₂ através da equação 3:

$$V_{spec} = \frac{(X_{CO} + X_{CO_2}) \times D \times M_C}{10^6 \times 3600 \times V_M \times m_{C,ini}} \quad (3)$$

Onde X_{CO} : fração molar de CO em ppmv

X_{CO_2} : fração molar de CO₂ em ppmv, D : caudal em L h⁻¹, M_C : massa molar do carbono em mg mol⁻¹, V_M : volume molar=22,4 L mol⁻¹, $m_{C, ini}$: massa inicial de carbono introduzido em g

Na Figura 5 estão exibidas as velocidades específicas de oxidação das amostras «Aref», «MD7», «B7» e «B100». Esta última provém da combustão de um Biodiesel puro.

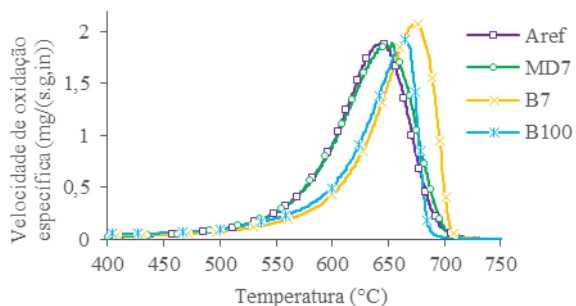


Figura 5. Velocidade de oxidação específica (mg/s/g_{c ini}) das amostras de fuligem em função da temperatura.

É possível constatar que as fuligens modelo apresentam praticamente a mesma reatividade. Portanto, a adição de apenas 7% de aditivos não é

suficiente para provocar um aumento significativo da oxidação das partículas em estudo. Contudo, observa-se que as fuligens modelo apresentam uma maior reatividade do que as produzidas em banco de ensaio, alcançando a velocidade máxima de oxidação específica a 646°C, contra 665°C para a «B100» e 676°C para a «B7». Este afastamento pode ser explicado pela diferença de composição das diferentes amostras [20].

Quanto às emissões de CO e CO₂, constatou-se que a oxidação de partículas modelo libertava mais monóxido de carbono do que dióxido de carbono, traduzindo-se numa reação muito menos completa do que no caso das partículas produzidas em banco motor. De facto, à temperatura de máxima emissão desses gases, a seletividade da reação em relação ao CO₂, no que diz respeito às partículas modelo, é de cerca de 33%, enquanto que para a amostra «B7» é de 51% e para a «B100» de 67%.

3.4. Oxidação catalítica da fuligem

Na Figura 6 encontra-se o perfil de conversão da amostra «MD7» na presença do catalisador MnO_x-CeO₂, com e sem platina (Pt).

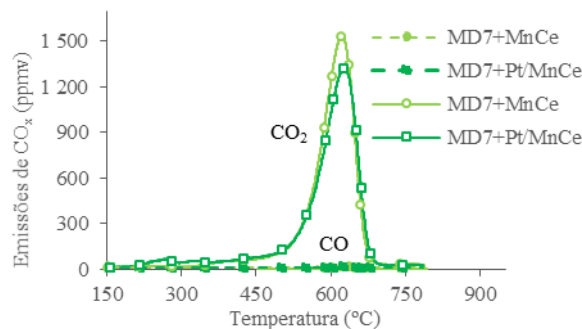


Figura 6. Emissões de CO_x na oxidação da amostra «MD7», na presença de catalisador, em função da temperatura.

Durante a oxidação da fuligem sem presença de qualquer catalisador, a máxima emissão de CO_x ocorre a cerca de 650°C. Com a adição de MnO_x-CeO₂, esta temperatura sofre uma diminuição de cerca de 30°C, promovendo a oxidação completa das partículas (a concentração de CO detetada é desprezável). Estudos anteriores demonstraram que o catalisador MnO_x-CeO₂ possui uma grande capacidade de armazenamento de oxigénio. A oxidação da fuligem depende fortemente da transição de oxigénio ativo (O*) do catalisador para a superfície das partículas. De modo geral, o O* participa na reação C-O, formando complexos -C(O). Estes últimos podem decompor-se diretamente e formar CO e/ou sofrer uma oxidação adicional e produzir CO₂ [20]. De

acordo com os resultados obtidos, o dióxido de carbono representa o principal produto da oxidação da fuligem. Este efeito foi verificado nas diferentes amostras “modelo”. Quanto à platina, a sua colocação não favorece a reação. De facto, estudos anteriores provaram que a Pt contribui na atividade de oxidação do NO, promovendo a sua conversão em NO₂ [29]. Por conseguinte, a adição de suporte torna-se desnecessária em estudos de regeneração ativa.

4. Conclusões

O estudo da granulometria dos agregados de partículas consiste numa análise comparativa. Não pode ser considerado de todo uma análise quantitativa devido aos fenómenos de aglomeração, os quais não podem ser controlados. Em contrapartida, o estudo da dimensão das lamelas de carbono, à escala nanométrica, consiste numa análise semi-quantitativa, a qual pode ser relacionada com a reatividade das amostras. Como era de esperar, a introdução de um catalisador permite uma poupança energética na regeneração ativa do DPF.

As partículas modelo apresentam uma estrutura e reatividade bastante semelhantes às produzidas em banco de ensaio, apesar de pequenas diferenças, nomeadamente na extensão da reação. De modo geral, os resultados permitem validar a utilização do queimador académico de Santoro para a produção de partículas “modelo”, as quais são representativas de fuligem “real”.

Os futuros trabalhos focar-se-ão na oxidação de fuligem “modelo” e “real” sob NO₂ e NO+O₂, de modo a estudar o processo de regeneração passiva no DPF. Para além disso, será igualmente investigada a influência do contacto fuligem-catalisador na oxidação das partículas.

5. Referências

[1] P. T. O. Shaughnessy, *Environmental Science : Processes & Impacts*, 15, 49-62 (2013).
[2] *Explaining road transport emission*, European Environment Agency, Copenhagen, 2016.
[3] C. Escobar, E. S. Lora, O. J. Venturini, E. E. Ya, and E. F. Castillo, *Biofuels : Environment , technology and food security*, 13, 1275-1287 (2009).
[4] U. Schuchardt, R. Sercheli, R. M. Vargas, *J. Braz Chem Soc*, 9, 199-210 (1998).
[5] M. Lapuerta, o. Armas, J. Rodriguez Fernandes, *Prog Energy Combust Sci*, 34, 198-223 (2008).

[6] O. Armas, K. Yehliu, A. L. Boehman, *Fuel*, 89, 438-456 (2010).
[7] J. P. Szybist, J. Song, M. Alam, A. L. Boehman, *Fuel Process Technol*, 88, 679-691 (2007).
[8] M. Zheng, S. Banerjee, *Appl. Therm. Eng.*, 29, 3021-3035 (2009).
[9] S. Bai, J. Tang, G. Wang, G. Li, *Appl. Therm. Eng.*, 100, 1292-1298 (2016).
[10] A. Strzelec, T. J. Toops, C. S. Daw, *Energy Fuels*, 27, 3944-3951 (2013).
[11] R. L. Vander Wal, A. J. Tomasek, *Combust Flame*, 134, 1-9 (2003).
[12] E. Barrientos, M. Maricq, A. Boehman, J. Anderson, *SAE Technical Paper* (2015).
[13] H. J. Seong, A. L. Boehman, *Combust Flame*, 159, 1864-1875 (2012).
[14] K. Chen, K. S. Martirosyan, D. Luss, *Chem Eng J*, 176-177, 144-150 (2011).
[15] M. A. Mokhri, N. R. Abdullah, S. A. Abdullah, S. Kasalong, R. Mamat, 41, 1750-1755 (2012).
[16] H. L. Zhang, J. L. Wang, Y. Cao, Y. J. Wang, M. C. Gong, Y. Q. Chen, *Chin J Catal*, 36, 1333-1341 (2015).
[17] H. L. Zhang, Y. Zhu, S. D. Wang, M. Zhao, M. C. Gong, Y. Q. Chen, *Fuel Process Technol*, 137, 38-47 (2015).
[18] H. Muroyama, S. Hano, T. Matsui, K. Eguchi, *Catal Today*, 153, 133-135 (2010).
[19] M. Kashif, P. Guilbert, J. Bonnetty, G. Legros, *Combust Flame*, 161, 1575-1586 (2014).
[20] J. Abboud et al., *Fuel*, 193, 241-253 (2017).
[21] H. Zhang, S. Yuan, J. Wang, M. C. Gong, Y. Chen, *Chem Eng J*, 327, 1066-1076 (2017).
[22] D. B. Kittelson, *J Aerosol Sci*, 29, 575-588 (1998).
[23] Y. C. Lin, C.F. Lee, T. Fang, *Atmos Environ*, 42, 1133-1143 (2008).
[24] K. T. Kang, J. Y. Hwang, S. H. Chung, W. Lee, *Combust Flame*, 109, 266-281 (1997).
[25] P. Pepiotdesjardins, H. Pitsch, R. Malhotra, S. Kirby, A. Boehman, *Combust Flame*, 154, 191-205 (2008).
[26] R. Lemaire, D. Lapalme, P. Seers, *Combust Flame*, 162, 3140-3155 (2015).
[27] J. Song, M. Alam, A. L. Boehman, *Combust Sci Technol*, 179, 1991-2037 (2007).
[28] J. Schmid, B. Grob, R. Niessner, N. P. Ivlen, *Anal Chem*, 83, 1173-1179 (2011).
[29] H. Zhang, Z. Hou, Y. Zhu, J. Wang, Y. Chen, *Applied Surf Sci*, 396, 560-565 (2017).

PREPARACIÓN DE ARCILLAS PILARIZADAS CON Al/Fe: EFECTO DEL MATERIAL DE PARTIDA SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS Y CATALÍTICAS

Helir Joseph Muñoz^a, Luis Alejandro Galeano^a, Carolina Blanco^{b*}

^a Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis (GIMFC), Departamento de Química, Universidad de Nariño, Calle 18, Cra. 50 Campus Torobajo, 520002 Pasto, Colombia.

^b Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria, Ctra. 30 # 45-03, 111321 Bogotá, Colombia;

*E-mail: cblancoj@unal.edu.co

Resumen

Se modificaron cuatro arcillas naturales con polioxocaciones mixtos de Al/Fe con el objetivo de evaluar el efecto de las propiedades fisicoquímicas de los materiales de partida (composición química, abundancia de fases arcillosas expandibles, capacidad de intercambio catiónico y propiedades texturales) sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas finales de las Al/Fe-PILCs. El aluminosilicato denominado C2 exhibió el mayor potencial como material de partida en la preparación de catalizadores tipo Al/Fe-PILC, principalmente debido a su capacidad de intercambio catiónico inicial (192 meq/100 g). Esta característica favoreció la intercalación de los polioxocaciones mixtos tipo Keggin ($(Al_{13-x}/Fe_x)^{7+}$, con una mayor fracción de hierro formando verdaderos pilares mixtos Al/Fe, estabilizando un espaciado basal de 17,4 Å y un mayor incremento de la superficie BET final (194 m²/g), representada principalmente en contenido de microporos. En conjunto, tales características fisicoquímicas promovieron un alto rendimiento en la degradación catalítica PCFH de naranja de metilo en medio acuoso a temperatura y presión de reacción muy suaves (25,0 ± 1,0 °C; 76 kPa), logrando un 52 % de remoción de carbono orgánico total (COT) y 70 % de decolorización del naranja de metilo en solo 75 minutos de reacción con una muy baja concentración de catalizador arcilloso (0,05 g/L).

Palabras clave: arcilla pilarizada, esmectita, polioxocación Keggin mixto Al/Fe, peroxidación catalítica en fase húmeda.

Abstract

Four natural clays were modified with mixed polyoxocations of Al/Fe for evaluating the effect of the physicochemical properties of the starting materials (chemical composition, abundance of expandable clay phases, cationic exchange capacity and textural properties) on final physicochemical and catalytic properties of Al/Fe-PILCs. The aluminosilicate denoted C2 exhibited the highest potential as starting material in the preparation of Al/Fe-PILC catalysts, mainly due to its starting cationic exchange capacity (192 meq/100 g). This characteristic favored the intercalation of the mixed $(Al_{13-x}/Fe_x)^{7+}$ Keggin-type polyoxocations, with a high fraction of iron being part of truly mixed Al/Fe, stabilizing a basal spacing of 17.4 Å and high increase of the BET surface (194 m²/g), mainly represented in microporous content. Altogether, such physicochemical characteristics promoted high performance in CWPO catalytic degradation of methyl orange in aqueous solution at very mild reaction's temperature and pressure (25.0 ± 1.0 °C; 76 kPa), achieving 52 % of TOC removal and 70 % of azo-dye decolourization in only 75 min of reaction under very low concentration of the clay catalyst (0.05 g/L).

Keywords: pillared clay, smectite, keggin-like mixed Al/Fe polyoxocation, catalytic wet peroxide oxidation.

1. Introducción

Las esmectitas exhiben propiedades interesantes, originadas por su particular carácter físico, químico y cristalino, especialmente para su aplicación en procesos de adsorción y catálisis heterogénea. Entre estas propiedades, la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y su capacidad de hinchamiento en medios polares hacen que las arcillas tipo bentonita, consistentes predominantemente de fases tipo esmectita, sean interesantes como materiales crudos para su modificación a través de química suave y métodos de intercalación. La pilarización ha sido una de las técnicas más utilizadas en la modificación estructural de este tipo de materiales en los últimos 20 años [1, 2]. En general, se ha documentado que el éxito en la preparación de arcillas pilarizadas depende en gran medida de las características físicas y químicas del mineral de partida. Las propiedades más influyentes para esta aplicación incluyen la capacidad de hinchamiento, el contenido neto de fases arcillosas expandibles [3], el contenido de cationes intercambiables medidos con la CIC, la naturaleza química de dichos cationes (en particular su radio de hidratación) [4, 5], el grado de sustitución isomórfica en las láminas tetraédricas y octaédricas, lo cual indirectamente también está relacionado con la CIC y la cristalinidad de las fases esmectíticas, entre otras [3, 4, 6].

Las arcillas pilarizadas con Al/Fe han demostrado un alto rendimiento para activar la peroxidación catalítica húmeda en fase heterogénea y, por lo tanto, se han utilizado en la degradación de varios compuestos orgánicos presentes en el agua, incluidos los contaminantes emergentes [4, 7], compuestos fenólicos [5, 8], materia orgánica natural [6, 9] y varios azo-colorantes tóxicos y bio-refractarios [10], como el naranja de metilo. El rendimiento catalítico de las Al/Fe-PILCs en la reacción de PCFH (Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda) también está estrechamente relacionado con las características estructurales de la arcilla de partida [11] entre las cuales cabe mencionar: La CIC del material de partida [5], la cantidad de Fe efectivamente intercalado en la esmectita y su ubicación específica en la estructura final del catalizador [10], los cationes intercambiables [4] y las propiedades texturales del aluminosilicato de partida; la baja dimensionalidad de los canales porosos en este tipo de minerales laminares implica que las moléculas en la superficie tienen más probabilidades de colisionar entre sí de lo que podrían en tres dimensiones [12].

Por lo tanto, en el presente trabajo cuatro arcillas naturales (denominadas C1, C2, C3 y un material

de referencia BV) fueron modificadas con una disolución intercalante mixta de $(\text{Al/Fe})_{13}^{7+}$ preparada según metodología ampliamente reportada [9, 10]. Las muestras presentaron diferentes: (i) contenidos de arcilla; (ii) distribución de las fases arcillosas; (iii) CIC; (iv) composición química con presencia de agregados de hierro extra-estructural y (v) propiedades texturales. Las propiedades fisicoquímicas de las arcillas se evaluaron antes y después de la intercalación con los oligómeros de Al/Fe, y se realizó una correlación con el potencial catalítico exhibido por los materiales finales en la degradación PCFH de naranja de metilo en disolución acuosa diluida.

2. Experimental

2.1. Materiales

Se emplearon cuatro arcillas naturales colombianas como materiales de partida, denominadas: clase 1 (C1), clase 2 (C2), clase 3 (C3) y bentonita del Valle del Cauca (BV), siendo esta última un material ampliamente reportado en la literatura [10, 13] y empleado en este estudio como referencia, las cuales fueron refinadas por separación de la fracción con diámetros de partícula $\leq 2 \mu\text{m}$, cuyos productos se simbolizan abreviadamente como C1-R, C2-R, C3-R y BV-R. Los materiales de partida (C1-R, C2-R, C3-R y BV-R) se pilarizaron en medio diluido con el sistema mixto $(\text{Al/Fe})_{13}^{7+}$, siguiendo un procedimiento estándar reportado en la literatura [14, 15]. Primero, la disolución pilarizante fue preparada con una Relación Atómica Molar final de 5,0 % del metal activo (RAM_{Fe}) y una concentración total de metales (CTM) final (después de hidrólisis) de 0,06 mol/L. Luego, se llevó a cabo la intercalación y pilarización a 500 °C por 2 h en atmósfera de aire para obtener los materiales pilarizados (C1-P, C2-P, C3-P y BV-P).

2.2. Caracterización fisicoquímica

La caracterización fisicoquímica de los materiales de origen, de partida y pilarizados con aluminio y hierro se llevó a cabo mediante: fluorescencia de rayos X (FRX), capacidad de intercambio catiónico (CIC), difracción de rayos X (DRX) en polvo y placa orientada, adsorción de nitrógeno a -196 °C desde bajas presiones y reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2), tal como se encuentra detallado en la literatura [10, 14].

2.3. Experimentos catalíticos

Los materiales modificados (C1-P, C2-P, C3-P y BV-P) se evaluaron como sólidos activos en la oxidación catalítica de naranja de metilo (NM) asistida por peróxido de hidrógeno. Los experimentos se llevaron a cabo a $25,0 \pm 1,0$ °C y presión atmosférica (76 kPa) en un reactor semibatch de vidrio de 1,5 L (Pyrex®, Nueva York, U.S.A) enchaquetado para controlar la temperatura con un baño termostataado y una bomba peristáltica para alimentar la disolución de H₂O₂ bajo flujo controlado.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización fisicoquímica

Las relaciones SiO₂/Al₂O₃ de los materiales C2, C3 y BV fueron mucho más cercanas a tres, indicando la posible presencia de esmectitas (Tabla 1). El material C1 presentó una relación SiO₂/Al₂O₃ superior a 3,5 y un alto contenido de potasio (2,03 % p/p), lo que puede sugerir que la fracción arcillosa de éste material está constituida principalmente por illita; esto demuestra indirectamente que C1 presentó un contenido importante de fases arcillosas laminares colapsadas ya que el potasio generalmente se fija fuertemente en los agujeros ditrigonales de las capas tetraédricas del aluminosilicato, lo que dificulta cualquier proceso posterior de intercambio iónico [16, 17]. Por su parte, el material C3 presentó el mayor contenido de Fe (19,94 % p/p), lo que puede indicar que este mineral exhibe una gran cantidad de impurezas extraestructurales de hierro y/o que el metal es parte de las capas del material (debido al alto contenido de Fe estructural) cuya fase esmectita podría corresponder a nontronita o ferruginosa [18]. Los análisis mineralógicos semicuantitativos se llevaron a cabo utilizando DRX sobre películas orientadas mono-axialmente

[16, 17]. La estimación semicuantitativa de la composición mineralógica de las fases arcillosas presentes en los minerales crudos mostró que BV y C3 fueron los materiales con los contenidos más altos de esmectita, seguidos del material C2 (60 %, 54 % y 46 %, respectivamente). Mientras que el material C1 estuvo constituido básicamente por minerales de arcilla no expandibles, específicamente de tipo illita (66 %). Este resultado correlaciona muy bien con lo que se encontró en el análisis elemental (relaciones SiO₂/Al₂O₃). La intensidad relativa de la reflexión correspondiente al espaciado basal (001) en las esmectitas aumentó significativamente en el aluminosilicato C2 después de llevar a cabo un proceso de intercambio extensivo con el catión divalente Ca²⁺, seguido del proceso de saturación con etilenglicol (EG) en comparación con el mineral de partida crudo (el análisis detallado de los difractogramas se encuentra en Muñoz *et al.* [14]). Además, esta reflexión en el material C2 saturado con EG se desplazó ligeramente a un ángulo 2 θ inferior, lo que demuestra la capacidad de hinchamiento de la esmectita presente en este aluminosilicato. Las propiedades texturales de los materiales crudos (Tabla 1) mostraron que C3 presentó la S_{BET} más alta (113 m²/g; S_{ext} = 75 m²/g); esto podría estar relacionado con su mayor contenido de Fe, cuya fracción extra-estructural puede corresponder a óxidos de hierro, que en general exhiben elevadas superficies externas [19]. En los materiales C2 y BV, las superficies externas fueron más altas (47 m²/g y 49 m²/g) que en C1 (30 m²/g), lo que probablemente se relaciona con el mayor contenido de fases arcillosas presentes en ambos materiales, cuyos diámetros de partícula se caracterizan por ser menores a 2 µm. Como resultado de la modificación de los materiales de partida con el sistema oligocatiónico mixto de Al/Fe (C1-P, C2-P, C3-P y BV-P), todos los productos exhibieron un aumento en el contenido de ambos metales (Tabla 1).

Tabla 1. Relación de masa SiO₂/Al₂O₃, hierro y aluminio incorporado, CIC y propiedades texturales de los aluminosilicatos crudos, refinados y pilarizados con Al/Fe.

| Muestra | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | Fe ^{incorporado} ^a (% p/p Fe ₂ O ₃) | Al ^{incorporado} ^b (% p/p Al ₂ O ₃) | CIC ^c (meq/100 g) | S _{BET} (m ² /g) | S _{pp} (m ² /g) |
|---------|--|---|---|---------------------------------|---|--|
| C1 | 3,65 | NA | NA | 109 | 45 | 15 |
| C2 | 3,22 | NA | NA | 118 | 62 | 15 |
| C3 | 2,93 | NA | NA | 185 | 113 | 37 |
| BV | 2,60 | NA | NA | 124 | 85 | 37 |
| C1-R | 2,89 | NA | NA | 149 | 105 | 27 |
| C2-R | 2,76 | NA | NA | 192 | 105 | 38 |
| C3-R | 2,99 | NA | NA | 175 | 95 | 28 |
| BV-R | 2,61 | NA | NA | 137 | 97 | 33 |
| C1-P | 1,97 | 0,80 | 8,19 | 82 | 144 | 119 |
| C2-P | 1,80 | 2,37 | 8,89 | 78 | 194 | 165 |
| C3-P | 1,77 | 1,57 | 10,62 | 81 | 185 | 136 |
| BV-P | 1,60 | 1,61 | 11,24 | 91 | 139 | 114 |

NA: No aplica; ^a Contenido de hierro incorporado en las arcillas pilarizadas; ^b Contenido de aluminio incorporado en las arcillas pilarizadas; ^cCIC, Capacidad de intercambio catiónico (base seca).

Sin embargo, cabe resaltar que el material C2 mostró la mayor eficiencia de incorporación de hierro (2,37 % p/p como Fe_2O_3) y Al (8,89 % p/p como Al_2O_3) (Tabla 1), junto con la fracción más alta de CIC compensada en la serie de minerales estudiados (59 %). Esto demuestra claramente que los óxidos mixtos de Al/Fe se estabilizaron preferencialmente en el espacio interlamilar de la arcilla, siguiendo el mecanismo de intercambio catiónico objetivo. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en el aluminosilicato de referencia ampliamente reportado BV-P. La intercalación de los polioxocaciones tipo Keggin en los materiales C2-P y BV-P también se evidenció por la expansión del espaciado basal de estos aluminosilicatos. Los espaciados basales finales de ambos materiales fueron de 17,4 y 17,6 Å respectivamente. Estos valores fueron ligeramente más bajos que el diámetro estadístico reportado para el polication tipo Keggin (alrededor de 8,9 Å) [3, 14], los cuales se esperaba disminuyeran con el calentamiento a altas temperaturas como en este caso. Cabe señalar que el material C1-P exhibió el espaciado basal final más bajo (16,9 Å), probablemente debido a su menor contenido de fases expandibles, lo que llevó a una menor capacidad para intercalar polioxocaciones tipo Keggin de Al/Fe en su espacio interlamilar.

Como resultado del proceso de pilarización, las arcillas de partida aumentaron sus áreas superficiales específicas BET en aproximadamente 102, 132, 77 y 54 m^2/g para C1-P, C2-P, C3-P y BV-P, respectivamente (Tabla 1). Por lo tanto, se puede observar fácilmente que tal aumento en S_{BET} se debió predominantemente a la formación de superficie microporosa (S_{MP}). Además, se puede inferir que las propiedades texturales más altas obtenidas en el material pilarizado final se correlacionan en gran medida con la naturaleza del material de partida que exhibió anteriormente una CIC más alta, una mayor compensación catiónica y una incorporación más eficiente de Fe y Al. Por lo tanto, se puede afirmar que, en general, la CIC del mineral de partida es un parámetro fundamental para anticipar una modificación exitosa a través de la intercalación-pilarización. A este respecto, el material C2 ciertamente presentó el área superficial específica final más alta luego de pilarizada con Al/Fe (C2-P) (194 m^2/g), lo que indica que fue el aluminosilicato que desarrolló la mejor expansión. C3-P también mostró una alta superficial específica final (185 m^2/g , Tabla 1) bastante comparable a C2-P. Sin embargo, su área externa (48 m^2/g) fue más alta que la del material pilarizado C2 (29 m^2/g). Esto sugiere que incluso después de la etapa de pilarización, una fracción importante de

los agregados de óxido de Fe persistieron en la superficie externa de las partículas, lo que podría ser desventajoso desde el punto de vista catalítico; éste tipo de contenido de hierro se ha demostrado en estudios anteriores ser más susceptible a la lixiviación en el entorno fuertemente oxidante de la reacción PCFH [10].

Las distribuciones de ancho de microporos de los materiales pilarizados C2-P y BV-P determinados mediante el modelo Horvath-Kawazoe (HK) (Figura 1) mostraron un comportamiento bimodal bien definido: (i) un ancho medio de poro de alrededor de 3,5 Å, que probablemente corresponde a una fracción del aluminosilicato intercalado por especies pequeñas, poco oligomerizadas de Al/Fe en las disoluciones intercalantes y (ii) ancho promedio de poro centrado en 5,0 Å que podría atribuirse a la segunda fracción intercalada con los oligocaciones condensados similares al Keggin, cuyo diámetro estadístico (8,9 Å) obviamente se espera que disminuya un poco después de la etapa de calentamiento a alta temperatura.

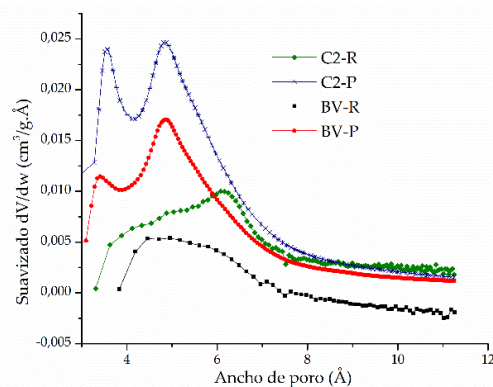


Figura 1. Distribuciones de ancho de microporos con modelo de Horvath y Kawazoe de las formas refinadas (R) y pilarizadas (P) de los aluminosilicatos C2 y BV.

Los perfiles de reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR- H_2) de los materiales modificados (C2-P y C3-P; Figura 2) mostraron claramente que el primer evento térmico anticipó su temperatura de reducción como resultado del procedimiento de pilarización, probablemente debido al mayor acceso a los sitios activos, lo que los hace más fácilmente reducibles [8]. Debe tenerse en cuenta que el material C2-P exhibió uno en lugar de dos eventos térmicos de reducción en 506 °C correspondientes a los óxidos externos mencionados anteriormente. Además, el diagrama de TPR- H_2 de este material también mostró un importante consumo de hidrógeno cercano a 900 °C, de acuerdo con lo que se observó antes en otras investigaciones [10] para el sistema Al/Fe-PILC obtenido en el mineral BV, en cuyo

caso se atribuyó a los verdaderos pilares mixtos de Al/Fe haciendo parte de la estructura. El material C3-P mostró una disminución en el consumo total de hidrógeno (12,271 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$) en comparación con su material de partida (13,381 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$), lo que podría deberse a la lixiviación parcial del hierro extra-estructural presente en el mineral durante el procedimiento de pilarización, en buena correlación con lo observado en el análisis elemental.

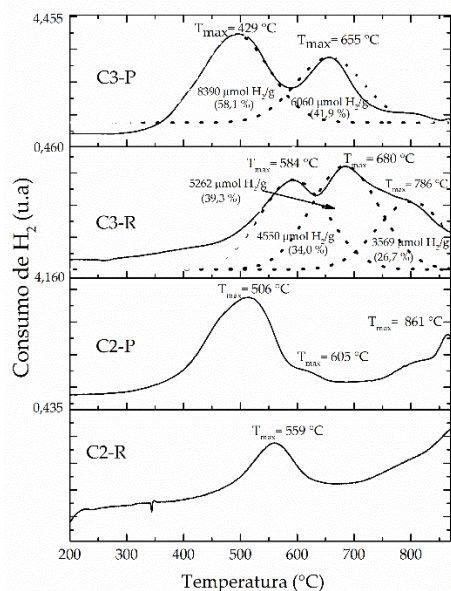


Figura 2. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR- H_2) de las formas refinadas (R) y pilarizadas de las arcillas C2 y C3: las líneas continuas son curvas experimentales y las líneas punteadas son curvas Gaussianas ajustadas de los materiales derivados de C3.

3.2. Rendimiento catalítico de las Al/Fe-PILCs

La evolución de la decoloración (%) y la concentración de carbono orgánico total en las disoluciones de naranja de metilo a lo largo de la reacción catalítica PCFH utilizando el conjunto de arcillas pilarizadas como materiales activos se comparan en la Figura 3. Se puede ver claramente que el catalizador C2-P exhibió la eficiencia catalítica más alta en función de ambos parámetros (decoloración de aproximadamente el 70 %, contenido final de COT de aproximadamente 10 mg/L, equivalente a aproximadamente 52,2 % de degradación del COT inicial) en solo 75 minutos de reacción en condiciones muy suaves de temperatura (25 °C) y pH (3,4). Estos resultados se correlacionan principalmente con las siguientes propiedades fisicoquímicas de los materiales pilarizados, en este orden: (i) la mayor cantidad de Fe incorporado, con una alta fracción del metal de transición formando parte de los verdaderos pilares

mixtos de Al/Fe de acuerdo con los resultados de TPR- H_2 ; (ii) la elevada área superficial BET específica final alcanzada (representada principalmente como contenido microporoso); (iii) la elevada CIC inicial y su fracción que finalmente resultó compensada por policonaciones intercalantes (59 % CC). Tal conjunto de propiedades fisicoquímicas en los aluminosilicatos de partida aparentemente gobiernan en mayor medida la reactividad final de los materiales Al/Fe-pilarizados promoviendo la activación catalítica PCFH del peróxido de hidrógeno (por ejemplo, la difusión interna del agente oxidante hacia los sitios activos presentes en el catalizador, generando la mayor eficiencia en la producción de radicales hidroxilo). Debe destacarse que el aluminosilicato C2-P presentó un mejor comportamiento catalítico que el material BV-P ampliamente utilizado y reportado anteriormente en la literatura científica relevante en éste campo [10, 13], mostrando un rendimiento catalítico comparable a los reportados en la literatura para la reacción PCFH del naranja de metilo en términos de decoloración [10, 20] usando arcillas modificadas con los siguientes sistemas metálicos Al/Fe ~ 80 % (75 min de reacción) o MnS ~ 70 % (4 h de reacción). Cabe destacar que la decoloración máxima reportada en el presente estudio se obtuvo en solo 45 min de reacción (más 30 min de período de pre-equilibrio) en comparación con más de 3 h de reacción [10] o 30 min de reacción (más 15 min de pre-equilibrio) [20] respectivamente, en los sistemas comparados.

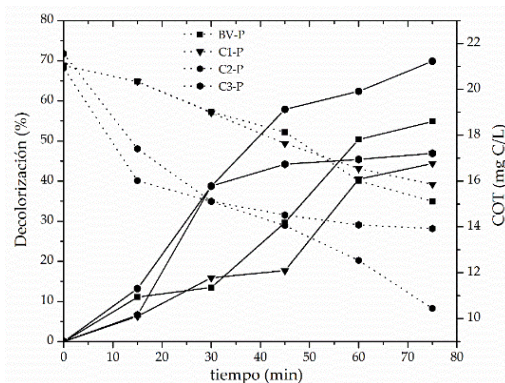


Figura 3. Comportamiento catalítico de las arcillas pilarizadas en términos de decoloración de naranja de metilo (líneas continuas) y concentración de COT (líneas punteadas): Carga de catalizador = 0,05 g/L; $[\text{NM}]_0 = 0,119 \text{ mmol/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{adicionado}} = 51,2 \text{ mmol/L}$, $V_{\text{adicionado}} = 100 \text{ mL}$; Adición gota a gota de $\text{H}_2\text{O}_2 = 100 \text{ mL/h}$; pH = 3,4; $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$; presión ambiente = 0,76 atm.

Adicionalmente, en tales estudios similares se emplearon mayores tiempos de reacción y se usaron cargas de catalizador más altas en

comparación con éste estudio. De acuerdo a lo anterior, se podrían alcanzar mejores valores de decolorización del colorante azoico en condiciones óptimas de concentración de catalizador y peróxido; debe tenerse en cuenta también, que en este estudio se empleó una muy baja concentración de catalizador, con el fin de obtener la mayor diferencia posible en la respuesta catalítica entre los materiales evaluados en función de las características fisicoquímicas de cada material.

4. Conclusiones

Se demostró que la pilarización de C2-R (aluminosilicato de partida refinado por tamaño de partícula) favoreció la mejor respuesta en la peroxidación catalítica en fase húmeda del azo-colorante naranja de metilo en disolución acuosa. El mayor rendimiento catalítico de este material correlacionó principalmente con las siguientes propiedades de su forma cruda inicial y/o forma refinada de partida, en este orden: mayor cantidad de Fe incorporado con una fracción más significativa del mismo formando parte de verdaderos pilares mixtos de Al/Fe (TPR-H₂), mayor superficie específica BET final (representada principalmente en microporos), mayor CIC de partida y mayor fracción compensada por policonexiones intercalantes y espaciado basal cercano a 18 Å. Este material logró hasta un 70 % de decolorización y 52 % de mineralización del COT inicial presente en disolución, bajo muy suaves condiciones de reacción (T = 25 °C, pH = 3,4; 0,05 g/L de catalizador de arcilla y sin exceso de H₂O₂).

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por el proyecto código 40913 de la Dirección de Investigación - Sede Bogotá, Universidad Nacional de Colombia y del Proyecto Agua Potable Nariño – SGR (Código BPIN 2014000100020).

6. Referencias

[1] G. Lagaly, Colloid clay science, in: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.) *Developments in clay science*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2006.
[2] R.A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas. *Pure Appl. Chem*, 71 (1999) 2367-2371.
[3] M.A. Vicente, A. Gil, F. Bergaya, *Pillared Clays and Clay Minerals*, in: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.) *Developments in Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2013.

[4] S. Khankhasaeva, D.V. Dambueva, E. Dashinamzhilova, A. Gil, M.A. Vicente, M.N. Timofeeva. *J. Hazard. Mater*, 293 (2015) 21-29.
[5] C. Catrinescu, D. Arsene, C. Teodosiu, *Appl. Catal. B-Environ*, 101 (2011) 451-460.
[6] L.-A. Galeano, M.Á. Vicente, A. Gil. *Cataly. Rev*, 56 (2014) 239-287.
[7] A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghghat, L. Yerushalmi. *Chemosphere*, 174 (2017) 665-688.
[8] N. Sanabria, A. Álvarez, R. Molina, S. Moreno. *Catal. Today*, 133 (2008) 530-533.
[9] L.A. Galeano, P.F. Bravo, C.D. Luna, M.Á. Vicente, A. Gil. *Appl. Catal. B-Environ*, 111 (2012) 527-535.
[10] L.A. Galeano, A. Gil, M.A. Vicente. *Appl. Catal. B-Environ*, 100 (2010) 271-281.
[11] L. Sun, C.Y. Ling, L.P. Lavikainen, J.T. Hirvi, S. Kasa, T.A. Pakkanen. *Chem. Phys*, 473 (2016) 40-45.
[12] R. McCabe, J. Adams, Clay minerals as catalysts, *Handbook of Clay Science*, Second Edition, Part B: Techniques and Applications, Elsevier Amsterdam 2013.
[13] A.M. Garcia, V. Moreno, S.X. Delgado, A.E. Ramírez, L.A. Vargas, M.Á. Vicente, A. Gil, L.A. Galeano. *J. Mol. Catal A-Chem*, 416 (2016) 10-19.
[14] H.-J. Muñoz, C. Blanco, A. Gil, M.-Á. Vicente, L.-A. Galeano. *Materials*, 10 (2017) 1364.
[15] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J. Tatibouët, A. Louloudi, N. Papayannakos, N. Gangas. *Appl. Catal B-Environ*, 27 (2000) 225-230.
[16] D. Moore, R. Reynolds Jr, *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 1997.
[17] J. Thorez, *Practical Identification of Clay Minerals: A Handbook for Teachers and Students in Clay Mineralogy*, 1st ed., G. Lelotte, Belgium, 1976.
[18] F. Franco, M. Pozo, J.A. Cecilia, M. Benítez-Guerrero, M. Lorente. *Appl. Clay. Sci*, 120 (2016) 70-80.
[19] K. Eusterhues, C. Rumpel, I. Kögel, Knabner. *Eur. J. Soil. Sci*, 56 (2005) 753-763.
[20] L.A. Galeano, A. Gil, M.A. Vicente, *Appl. Catal. B-Environ*, 104 (2011) 252-260.

ESTUDIO DE LAS ESPECIES DE PLATA EN Ag-ZEOLITAS Y SU COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE AMONIACO

Joaquín Martínez-Ortigosa^{a,*}, Christian W. Lopes^{a,b}, Giovanni Agostini^c, Eduardo Palomares^a, Teresa Blasco^a, Fernando Rey^a

^a *Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas - Univesitat Politècnica de València, Valencia, España*

^b *CAPES Foundation, Ministry of Education of Brazil, Brasilia-DF, Brazil*

^c *Leibniz-Institut für Katalyse, Rostock, Germany*

*E-mail: joamaro2@itq.upv.es

Resumen

Se prepararon catalizadores AgKCHA y AgCsRHO por intercambio iónico en fase líquida, se redujeron con H₂ a 400 °C y posteriormente se trataron con O₂ a 400 °C. Los materiales resultantes se caracterizaron mediante distintas técnicas, especialmente resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹⁰⁹Ag y por espectroscopia de absorción de Rayos X (XAS). Los resultados obtenidos indican que las especies de Ag presentes en las zeolitas RHO y CHA reducidas y re-oxidadas son diferentes y dependen de los tratamientos. Las Ag-zeolitas reducidas se probaron como catalizadores en la reacción de oxidación catalítica selectiva de NH₃ (NH₃-SCO), observándose una mayor actividad a bajas temperaturas para la zeolita CHA. El diferente comportamiento catalítico de las dos zeolitas se puede explicar por la diferente estabilidad de la plata en las condiciones reacción, observándose la oxidación total a Ag⁺ en el catalizador de tipo RHO.

Palabras clave: Ag-Zeolitas, ¹⁰⁹Ag MAS-RMN, XAS, NH₃-SCO.

Abstract

AgKCHA and AgCsRHO catalysts were prepared by ion exchange in liquid phase, reduced with H₂ at 400 °C and then treated with O₂ at 400 °C. The resulting materials were characterized by different techniques, especially nuclear magnetic resonance (NMR) of ¹⁰⁹Ag and by X-ray absorption spectroscopy (XAS). The results obtained indicate that the Ag species present in the reduced and re-oxidized RHO and CHA zeolites are different and depend on the treatments. The reduced Ag-zeolites were tested as catalysts for the selective catalytic oxidation reaction of NH₃, observing higher activity at low temperatures for the CHA zeolite. The different catalytic behaviour of the two zeolites can be explained by the different stability of the silver under the reaction conditions, observing the total oxidation to Ag⁺ in the RHO type catalyst.

Keywords: Ag-Zeolites, ¹⁰⁹Ag MAS-RMN, XAS, NH₃-SCO.

1. Introducción

El estudio de nanopartículas metálicas soportadas sobre óxidos metálicos, zeolitas o materiales mesoporosos, entre otros, es un tema de gran interés debido a sus propiedades catalíticas en numerosas reacciones de interés industrial o medioambiental. Entre estos materiales, las zeolitas con plata, Ag-Zeolitas, se han utilizado como catalizadores en distintas reacciones, incluyendo la eliminación de contaminantes nitrogenados. Entre ellas hay que mencionar la reducción catalítica selectiva de NO_x (SCR-NO_x) utilizando amoníaco o hidrocarburos como agentes reductores, la oxidación catalítica selectiva de nitrilos o, más recientemente, de amoníaco (NH₃-SCO).[1,2] Esta última reacción ha despertado interés por su aplicación potencial para la eliminación del amoníaco que no se consume en los procesos SCR y que se libera a la atmósfera.[3]

Trabajos publicados recientemente sugieren que la actividad catalítica de los catalizadores de Ag en la oxidación del NH₃ y su selectividad hacia el N₂ dependen de varios factores: 1) las especies de plata presentes en el catalizador, especialmente el estado de oxidación Ag⁰ o Ag⁺ 2) el tamaño de las partículas de Ag⁰ y 3) la cantidad de plata incorporada en el catalizador.[2,3] Por ello, el control del estado de oxidación del metal y la distribución del tamaño de partícula de Ag es fundamental para el desarrollo de catalizadores activos y selectivos, aunque no está claramente establecida la influencia de estos factores en el comportamiento catalítico.

El objeto de este trabajo es determinar si la estructura de la zeolita tiene algún efecto en las especies de Ag formadas y sus propiedades catalíticas en la reacción de oxidación de NH₃. Para ello, se han utilizado dos zeolitas de poro pequeño de diferentes estructuras, CHA y RHO, para preparar catalizadores conteniendo plata. Las Ag-Zeolitas se sometieron a diferentes tratamientos de reducción y reducción-oxidación y se caracterizaron por distintas técnicas, especialmente XAS [4] y RMN [5]. Posteriormente se evaluaron sus propiedades catalíticas en la reacción de NH₃-SCO con objeto de identificar las especies de Ag activas en la reacción.

2. Experimental

Las zeolitas Chabacita (CHA) y RHO con relaciones Si/Al teóricas de 2 y 4 respectivamente se sintetizaron utilizando el procedimiento descrito en la *International Zeolite Association (IZA)*. Los catalizadores AgKCHA y AgCsRHO con una

relación molar teórica de Ag/Al = 0.75, se prepararon introduciendo la Ag mediante intercambio iónico en fase líquida. Para ello, una cantidad de zeolita se puso en contacto con una disolución de AgNO₃ en proporciones adecuadas para conseguir la relación molar Ag/Al deseada, manteniendo una relación zeolita/disolución de 0.01 g/ml. El sistema se dejó en agitación durante 24h a temperatura ambiente en oscuridad. A continuación, las muestras fueron filtradas y lavadas con agua destilada y se secaron a 100 °C durante toda la noche. Las zeolitas intercambiadas con Ag fueron tratadas durante 3.5h a 400 °C en H₂. Una porción de la muestra fue sometida a un tratamiento posterior de oxidación durante 3.5h a 400 °C en O₂. En el texto, las muestras tratadas con H₂, se identifican como *_H₂* y las sometidas al tratamiento de reducción-oxidación se identifican como *_redox*. Los materiales resultantes se caracterizaron utilizando diferentes técnicas de caracterización: ¹⁰⁹Ag MAS-RMN, XAS, SEM-EDX, HRTEM, DRX y UV-Vis.

Los experimentos de ¹⁰⁹Ag MAS-RMN se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker Avance III HD 400 a 18.60 MHz con una sonda de baja frecuencia de 7 mm, utilizando una secuencia Hahn-Echo y girando las muestras a 5kHz, utilizando el AgNO₃ (δ = 0 ppm) como referencia. Los espectros de absorción de Rayos X en el borde K de la Ag (25514 eV), se hicieron en la línea BL22 (CLÆSS) de ALBA sincrotrón (Cerdanyolla del Vallès, España) utilizando una celda multipropósito desarrollada en nuestro instituto que permite la realización de experimentos *in situ*.

Los experimentos de actividad catalítica de NH₃-SCO sobre los catalizadores de Ag-zeolitas se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo tubular de lecho fijo de 1.2 cm de diámetro y 20 cm de longitud, utilizando como alimento una mezcla de gases con la siguiente composición 500 ppm de NH₃, 7 vol% O₂ y N₂ como balance. El flujo total durante el experimento y la masa de catalizador utilizada fueron 800 mL·min⁻¹ y 0.25 g respectivamente; por tanto el valor resultante de WHSV en estas condiciones de reacción es de 192.000 mL·h⁻¹·g⁻¹. Los gases de salida fueron monitorizados por tres analizadores conectados en serie: un detector UV-Vis para la detección del NH₃ (EMX400 Tethys Instruments), un analizador de infrarrojo para el control del N₂O (4900 Servomex) y uno de quimioluminiscencia que permite la monitorización de los NO_x (42C Thermo).

3. Resultados y discusión

La **Tabla 1** muestra la composición química de los catalizadores preparados.

Tabla 1. Composición química^a de los catalizadores.

| Muestra | Si/Al | Ag/Al | M ⁺ /Al | %wt Ag |
|---------|-------|-------|--------------------|--------|
| AgKCHA | 2.3 | 0.8 | 0.3 | 28 |
| AgCsRHO | 4.0 | 0.7 | 0.4 | 17 |

^a Relaciones molares determinadas por EDX.

Los diagramas de DRX de AgKCHA y AgCsRHO muestran las reflexiones típicas de las zeolitas CHA y RHO, no observándose la aparición de ninguna fase extra tras la incorporación de Ag. Los espectros de UV-Vis muestran una única banda sobre 220 nm que se atribuye a la presencia de cationes Ag⁺ aislados. [6] Por tanto, los resultados obtenidos por DRX y espectroscopia de UV-Vis muestran que la plata incorporada se encuentra como Ag⁺ dispersa en el material.

El tratamiento de reducción produce un cambio de color en las muestras que pasan de tener un color blanquecino a adquirir una tonalidad oscura debida a la formación de especies de Ag⁰. Los diagramas de DRX de las zeolitas tras este tratamiento, AgKCHA_H₂ y AgCsRHO_H₂, muestran, aparte del diagrama típico de la zeolita, cuatro nuevos picos con una elevada intensidad, que se atribuyen a las reflexiones de la Ag⁰ *bulk*. Además, los espectros de UV-Vis revelan modificaciones significativas en los materiales. El espectro de la AgKCHA_H₂ muestra dos nuevas bandas centradas en 275 y 400 nm, y el del catalizador AgCsRHO_H₂ una banda muy ancha centrada en 350 nm. Según los datos encontrados en la bibliografía, las bandas a longitudes de onda mayores de 400 nm indicarían la formación de Ag⁰ *bulk*, mientras que a valores inferiores se asignan a clusters de Ag de diferente tamaño. [6] Estos datos son coherentes con los observados por DRX y por las imágenes tomadas por TEM que indican la formación de partículas de Ag⁰ de mayor tamaño en el catalizador AgKCHA_H₂.

La **Figura 1** recoge los espectros de XAS y de RMN de ¹⁰⁹Ag para el las muestras AgKCHA, AgKCHA_H₂ y AgKCHA_redox. El espectro de RMN de la zeolita AgKCHA (**Figura 1a**), muestra una única señal a aproximadamente $\delta^{109}\text{Ag} = 115$ ppm atribuida a Ag⁺ aislada, mientras que la muestra reducida presenta una única banda a ~5330 ppm que coincide con la observada para una

muestra de Ag⁰ utilizada como referencia. [5] Los espectros XAS (**Figura 1b**) muestran un desplazamiento significativo del borde de absorción en la zona XANES de los catalizadores AgKCHA y AgKCHA_H₂ así como un cambio en el patrón de oscilaciones de la parte EXAFS. Dado que el espectro XAS de la muestra AgKCHA_H₂ es superponible al del patrón de Ag⁰ se puede afirmar que se ha formado Ag⁰ de tipo *bulk*, [4] de acuerdo con los resultados obtenidos por RMN. Con objeto de obtener más información sobre los entornos de coordinación y tipos de átomos vecinos, se analizaron los espectros EXAFS. La transformada de Fourier (FT) del patrón de Ag⁰ muestra una banda con un máximo a 2.86 Å (sin corrección de fase) que corresponde a la distancia aproximada del enlace Ag-Ag. Las FT de los catalizadores reducidos muestran también esta banda a 2.86 Å. La intensidad de este pico en el catalizador AgKCHA_H₂ es igual que para la plata metálica, lo que indica la formación de enlaces Ag-Ag, y entornos de coordinación de 12 átomos de Ag. Este resultado confirma la formación de una fase metálica. Sin embargo, en un análisis similar para la zeolita AgCsRHO_H₂ se obtienen entornos de coordinación de 9 átomos de Ag, lo que indica la formación de partículas de menor tamaño.

Los difractogramas de los catalizadores AgKCHA_redox y AgCsRHO_redox muestran una disminución de intensidad notable de los picos de difracción correspondientes a Ag⁰. Los espectros de UV-Vis también revelan diferencias tras el tratamiento redox. En el catalizador AgKCHA_redox, la banda de 400 nm se mantiene inalterada pero la banda de 275 nm desaparece, apareciendo la banda de 220 nm de Ag⁺. Por otro lado, el catalizador AgCsRHO_redox presenta una disminución significativa de la banda de 350 nm y reaparece la banda a 220 nm. Los resultados obtenidos por DRX y UV-Vis sugieren que la plata se oxida parcialmente con el tratamiento redox y que vuelve a posiciones de intercambio en la zeolita. Las imágenes obtenidas por TEM de los catalizadores sometidos al proceso de reducción – oxidación muestran la existencia de nanopartículas de Ag, eso sí, de menor tamaño.

Los espectros de ¹⁰⁹Ag RMN de las zeolitas AgKCHA_redox (**Figura 1a**) y AgCsRHO_redox muestra las señales de Ag⁰ y Ag⁺, lo que indica la coexistencia de ambas especies en los dos materiales. La mayor intensidad relativa de Ag⁺ en la zeolita tipo RHO sugiere que la oxidación de las especies de Ag es más favorable en esta zeolita.

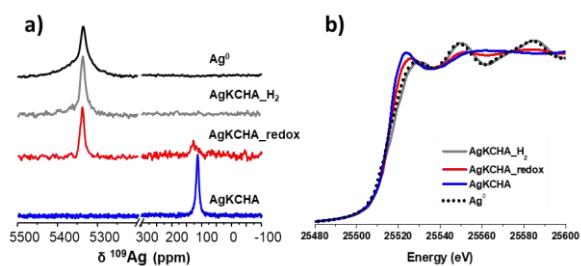


Figura 1. Espectros a) ^{109}Ag MAS-RMN y b) XAS del catalizador AgKCHA_H_2 y AgKCHA_redox .

De acuerdo con estos resultados, el borde de absorción del metal del espectro XAS de la zeolita AgKCHA_redox (Figura 1b) se desplaza tras el tratamiento redox, indicando oxidación de las especies de Ag. La FT del espectro EXAFS indica la coexistencia de Ag^+ y Ag^0 en el catalizador y que la relación Ag^0/Ag^+ es superior en la zeolita AgKCHA_redox que en la AgCsRHO (no se muestra en la figura), al igual que se observaba por ^{109}Ag RMN.

Por tanto, los resultados obtenidos por UV-Vis y XAS indican que las partículas de Ag presentes en las dos Ag-zeolitas poseen características diferentes, oxidándose más fácilmente las de la zeolita AgCsRHO . Estos resultados indican que es posible generar diferentes especies variando los tratamientos post-síntesis.

Por último, los catalizadores se probaron en la reacción de oxidación de a N_2 ($\text{NH}_3\text{-SCO}$). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.

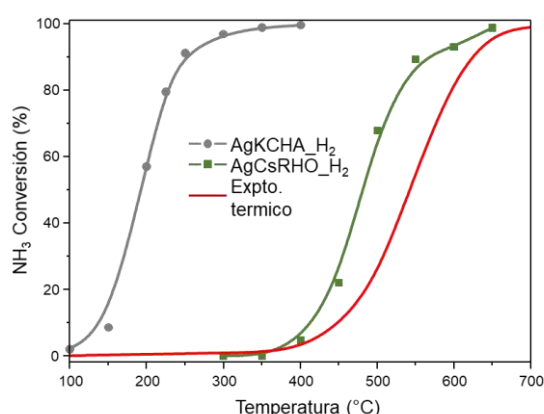


Figura 2. Resultados de los ensayos catalíticos para AgKCHA_H_2 y AgCsRHO_H_2 .

Como se observa en la Figura 2, la actividad de la zeolita AgKCHA_H_2 a bajas temperaturas es mucho mayor que la de AgCsRHO_H_2 obteniéndose el 50% de conversión a temperaturas

aproximadas de 200 °C y 475 °C respectivamente. De hecho, el perfil de reacción de la zeolita AgCsRHO_H_2 es muy próximo al térmico (sin catalizador). Estos resultados ponen de manifiesto las diferentes propiedades de las partículas de Ag^0 presentes en las dos zeolitas. En la **Tabla 2** se muestra la selectividad a N_2 y los productos no deseados N_2O y NO en la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCO}$ a 100% de conversión para los catalizadores AgKCHA_H_2 y AgCsRHO_H_2 . La selectividad a N_2 es ~65 % para las dos zeolitas y el ~35 % restante es N_2O para la AgKCHA , y NO para la AgCsRHO . La formación preferente de NO o N_2O debe estar asociada a la temperatura de reacción [1], que es de 300°C para zeolita AgKCHA , mientras que la zeolita AgCsRHO necesita una temperatura de 650°C para alcanzar un 100 % de conversión.

Tabla 2. Selectividades hacia productos de los catalizadores testados en la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCO}$.

| Muestra | Selectividad (%) | | |
|------------------|------------------|----------------------|-------------|
| | N_2 | N_2O | NO |
| AgKCHA | 62 | 38 | 0 |
| AgCsRHO | 65 | 0 | 35 |

Es importante destacar que los catalizadores, especialmente el AgCsRHO_H_2 cambian de color después de la reacción, como se refleja en los espectros de UV-Vis registrados después de reacción. Mientras el espectro del catalizador AgKCHA_H_2 no presenta cambios significativos, manteniendo la banda de 400 nm, el espectro del catalizador AgCsRHO_H_2 presenta una única banda hacia 220 nm que se atribuye a especies de Ag^+ . Estos resultados sugieren que la plata se ha oxidado con el transcurso de la reacción. Por ello se puede afirmar que las especies de plata metálica formadas en la zeolita RHO son totalmente reversibles a Ag^+ .

Con el fin de esclarecer cómo evolucionan las especies de Ag en el catalizador durante la reacción, se procedió al estudio *in situ* de ambos catalizadores utilizando espectroscopia XAS. Los resultados obtenidos para los dos catalizadores reducidos durante el experimento *in situ* a 200 °C y después de la reacción, además del catalizador reducido, se muestran en la **Figura 3**.

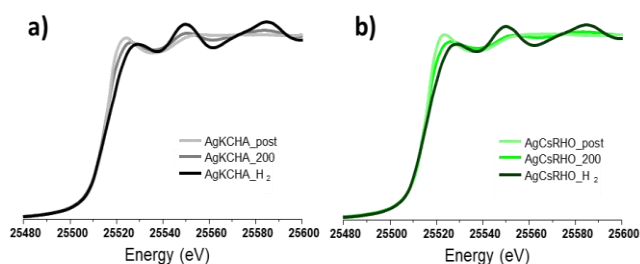


Figura 3. Espectros XAS en condiciones *in situ* de ambos catalizadores, a) AgKCHA y b) AgCsRHO.

En los espectros de las muestras en condiciones de reacción a 200 °C, ya es posible observar un desplazamiento del borde de absorción, lo que sugiere que la muestra ya ha comenzado re-oxidarse. La FT del espectro de EXAFS (**Figura 4a y 4b**) muestra la disminución de la banda de Ag⁰ (Ag-Ag) más acusada en el catalizador AgCsRHO_H₂, y la aparición del pico de Ag⁺ (Ag-O). Estos resultados apuntan a que la re-oxidación de las nanopartículas de Ag ocurre desde el principio del test catalítico, pero en distinto grado para las dos zeolitas. La contribución Ag-Ag en el catalizador AgCsRHO_post después de reacción es prácticamente nula, mientras que tiene una intensidad significativa en el catalizador AgKCHA_post.

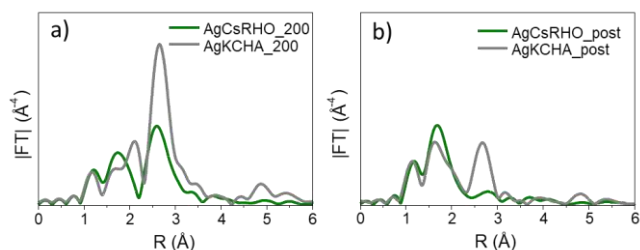


Figura 4. Transformada de Fourier en condiciones *in situ* de reacción para los dos catalizadores: a) 200 °C y b) después de reacción.

Además, hay que destacar que la contribución de Ag⁺ al final del test catalítico, evidenciando así la redispersión en condiciones de reacción de las nanopartículas de Ag.

4. Conclusiones

En este trabajo se han preparado dos catalizadores AgKCHA y AgCsRHO con una relación Ag/Al similar, se han sometido a distintos tratamientos. Los materiales resultantes se caracterizaron utilizando distintas técnicas espectroscópicas y se probaron en la oxidación catalítica de NH₃. Los resultados indican que las especies de Ag⁰ formadas en las dos zeolitas

reducidas poseen propiedades diferentes, como se refleja en la distinta estabilidad frente al tratamiento térmico con oxígeno o en condiciones de reacción. El tratamiento con O₂ a 400 °C de los catalizadores reducidos produce la oxidación parcial de la Ag⁰ a Ag⁺, en mayor grado para la zeolita AgCsRHO, indicando la re-dispersión de la Ag⁰ es más favorable en este catalizador. De hecho la oxidación a Ag⁺ es prácticamente total en el catalizador AgCsRHO tras el ensayo catalítico.

Las diferentes propiedades de las especies de plata de los catalizadores se manifiestan en sus propiedades catalíticas. Nuestros resultados indican una mayor actividad de la Ag⁰ *bulk* para la reacción de NH₃-SCO presente en la zeolita AgKCHA_H₂.

5. Agradecimientos

Se agradece la financiación del MINECO España a través de los proyectos: Severo Ochoa (SEV-2016-0683), MAT2015-71842-P, CTQ2015-68951C3-1-R. Los autores agradecen al servicio de microscopía de la Universitat Politècnica de València por las ayudas prestadas y al sincrotrón ALBA por los tiempos de medida concedidos y las facilidades a la hora de llevar a cabo los experimentos. C.W. Lopes y J. Martinez-Ortigosa agradecen a CAPES (Process no. 13191/13-6) y SEV-2012-0267-02, respectivamente, por la financiación para realizar la etapa de formación pre-doctoral.

6. Referencias

- [1] L. Chmielarz, M. Jablonska, *RSC adv.*, 5 (2015) 43408.
- [2] Z. Qu, H. Wang, S. Wang, H. Cheng, Y. Quin, Z. Wang, *Applied Surface Science*, 316 (2014) 373.
- [3] F. Wang, J. Ma, G. He, M. Chen, C. Zhang, H. He, *ACS Catal.*, 8 (2018) 2670.
- [4] G. Agostini, S. Usseglio, E. Groppo, M.J. Uddin, C. Prestipino, S. Bordiga, A. Zecchina, P.L. Solari, C. Lamberti, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 1343.
- [5] N. Popovych, P. Kyriienko, S. Soloviev, R. Baran, Y. Millot, S. Dzwigaj, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 42 (2006) 29458.
- [6] T. Yumura, A. Oda, H. Tirogoe A. Itadani, Y. Kuroda T. Wakasugi, H. Kobayashi, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 23874.

DISEÑO DE Fe-ZEOLITAS PARA PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE NO_x A ELEVADAS TEMPERATURAS

Nuria Martín^a, Peter N. R. Vennestrøm^b, Joakim R. Thøgersen^b, Avelino Corma^a, Manuel Moliner^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 València (Spain)

^b Haldor Topsøe A/S, Haldor Topsøes Allé 1, DK-2800 Lyngby (Denmark)

*E-mail: mmoliner@itq.upv.es

Resumen

En el presente trabajo se muestra la preparación directa de diferentes estructuras zeolíticas conteniendo átomos de hierro aislados en su estructura, donde se ha estudiado la influencia de numerosas variables de síntesis para cada una de dichas estructuras, con el fin de controlar sus propiedades físico-químicas y, posteriormente, evaluar su comportamiento catalítico y estabilidad hidrotérmica para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x. De manera particular, se ha optimizado la preparación directa de la zeolita de poro grande Fe-Beta, y de las zeolitas de poro pequeño Fe-SSZ-39 y Fe-CHA. Los resultados obtenidos muestran que los catalizadores sintetizados tipo Fe-Beta presentan, independientemente de sus propiedades físico-químicas, una severa desactivación cuando se envejecen en presencia de vapor de agua y altas temperaturas, mientras que las zeolitas de poro pequeño Fe-SSZ-39 y Fe-CHA mantienen una excelente actividad catalítica para la RCS de NO_x, incluso tras ser envejecidos a 600°C en presencia de vapor de agua. El mayor confinamiento de las especies catiónicas aisladas de hierro alcanzado en las cavidades de las zeolitas de poro pequeño, permite explicar su excepcional comportamiento en la reacción RCS de NO_x, especialmente a temperaturas de reacción superiores a los 450-500°C, que son condiciones requeridas para la eliminación selectiva de NO_x en numerosas fuentes estacionarias industriales (p.e. centrales térmicas).

Palabras clave: Zeolitas, hierro, reducción catalítica selectiva, NO_x, fuentes estacionarias.

Abstract

The present work shows the direct preparation of different zeolite structures containing isolated iron atoms in their structure, where the influence of numerous synthesis variables for each of these structures has been studied, in order to control their physico-chemical properties and, later, to evaluate their catalytic behavior and hydrothermal stability for the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x. In particular, the direct preparation of the large pore zeolite Fe-Beta, and the small pore zeolites Fe-SSZ-39 and Fe-CHA has been optimized. The results obtained show that the catalysts synthesized with the Fe-Beta structure suffer, regardless their physico-chemical properties, a severe deactivation when aged in the presence of steam and high temperatures, while the small pore Fe-CHA and Fe-SSZ-39 zeolites maintain an excellent catalytic activity for the SCR-NO_x, even after being aged at 600°C in steam. The excellent confinement achieved for the isolated cationic species of iron within the cavities of the small pore zeolites, mostly explains their exceptional behavior for the SCR-NO_x, especially when the reaction is performed at temperatures above 450-500°C. These particular severe conditions are required in many industrial stationary sources for the selective NO_x abatement (i.e. power plants).

Keywords: Zeolites, iron, selective catalytic reduction, NO_x, stationary sources.

1. Introducción

La reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx con NH₃ se ha convertido en uno de los métodos más efectivos para controlar la emisión de dichos gases en vehículos de combustión con motor diésel, y también en fuentes estacionarias industriales.[1] A lo largo de los años, se han desarrollado catalizadores basados en vanadio-óxido de titanio como catalizadores comerciales para la RCS-NOx, tanto en fuentes móviles como estacionarias.[2] Sin embargo, estos catalizadores basados en vanadio presentan una estabilidad hidrotermal limitada cuando se requieren altas temperaturas de reacción (p.e. 550-600°C). Como alternativa, en los últimos años, se están desarrollando catalizadores basados en zeolitas con ciertos metales de transición aislados en posiciones extra-red.[3] En particular, algunas zeolitas conteniendo átomos de cobre, han mostrado una excelente actividad y estabilidad hidrotermal para la RCS-NOx cuando la reacción se lleva a cabo a temperaturas bajas-intermedias (200-450°C), condiciones típicas en los vehículos con motores de combustión. [3, 4]

Por el contrario, la eliminación de NOx en fuentes estacionarias (p.e. centrales térmicas) requiere de catalizadores estables, activos y selectivos a temperaturas más altas (> 450°C). [5] Desafortunadamente, los catalizadores zeolíticos basados en cobre, muestran una selectividad limitada a temperaturas tan altas, debido principalmente a la oxidación no selectiva de amoníaco.[4] En este sentido, determinadas zeolitas de poro medio o grande, presentando átomos de hierro, se han descrito recientemente como catalizadores eficientes para la RCS-NOx a altas temperaturas (> 450°C).[6] Sin embargo, estos materiales muestran una estabilidad hidrotermal insuficiente a dichas temperaturas tan altas, debido principalmente a la oligomerización irreversible de las especies metálicas de hierro.[6a]

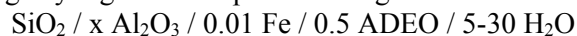
En el presente trabajo, hemos estudiado distintos métodos de síntesis directa de distintas estructuras zeolíticas que contienen hierro, en particular, las zeolitas de poro pequeño SSZ-39 y CHA, con el fin de favorecer la preparación de dichos materiales con un control de sus propiedades físico-químicas y, por tanto, mejorar su comportamiento catalítico y estabilidad hidrotermal para la reacción RCS-NOx.

2. Experimental

2.1. Síntesis de las zeolitas

A modo de ejemplo se describe un procedimiento general para la síntesis de un material zeolítico tipo aluminosilicato conteniendo especies de hierro.

Para proceder a su síntesis, se disuelven las fuentes de Al y Si en una disolución acuosa del agente director de estructura orgánico (ADEO) en su forma hidróxido junto a la cantidad requerida de NaOH. Posteriormente, se añade la cantidad necesaria de una disolución acuosa de Fe(NO₃)₃ al 20% en peso. La mezcla se mantiene en agitación el tiempo necesario hasta evaporar el exceso de agua y lograr la composición de gel deseada:



El gel resultante, se transfiere a un autoclave con funda de teflón, y se somete a tratamiento hidrotermal a la temperatura y tiempos requeridos. El producto final se recupera por filtración, y se calcina a 580 °C durante 4 h en aire.

Los procedimientos exactos para la síntesis de cada uno de los materiales, se encuentran detallados en la literatura.[7]

2.2. Condiciones catalíticas

Para evaluar la actividad catalítica de los materiales se utiliza un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo de 1.2 cm de diámetro y 20 cm de largo. En un experimento típico, se introducen 40 mg de catalizador en el reactor y se incrementa la temperatura hasta alcanzar 550°C. Posteriormente, se mantiene esa temperatura durante una hora bajo un flujo de nitrógeno. A dicha temperatura, se alimenta la mezcla reactiva (300 ml/min, 50 ppm NO, 60 ppm NH₃, 10% O₂, 10% H₂O). Las moléculas de NOx presentes a la salida de los gases del reactor, se analizan de forma continua mediante un detector quimiluminiscente (Thermo 62C).

3. Resultados y discusión

3.1. Zeolita Fe-SSZ-39

El material Fe-SSZ-39 se prepara mediante una metodología de síntesis directa (Fe-SSZ-39_sd), utilizando nitrato de hierro (III) junto a la zeolita FAU como fuente de Si y Al, y el catión N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidonio (DMP) como ADEO.[7b] La relación Si/Al el contenido de Fe del material obtenido son 8 y 1.1%wt, respectivamente.

Además del material Fe-SSZ-39_sd, también se prepara el material análogo SSZ-39, donde el hierro se introduce por intercambio catiónico (Fe-SSZ-39_int), y un material cristalino tipo Beta, donde el hierro se ha introducido por síntesis directa (Fe-Beta_sd). Dichos materiales presentan una relación Si/Al y contenido de hierro similar al material Fe-SSZ-39_sd.

Los espectros UV-Vis de los tres materiales calcinados, muestran la presencia preferente de una banda centrada a ~275 nm (ver Figura 1), que está asignada a especies de Fe³⁺ aisladas en posición

extra-red.[7]

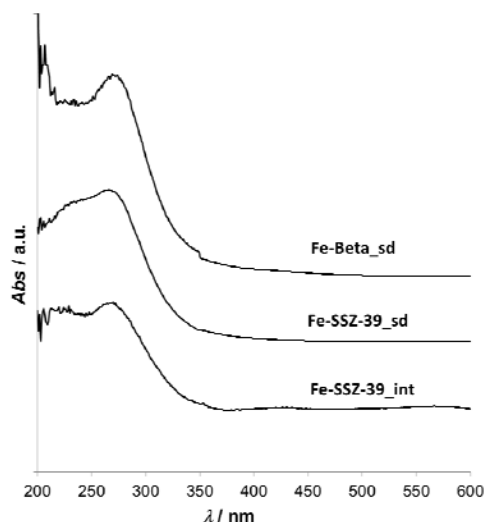


Figura 1. UV-Vis de las muestras Fe-Beta y Fe-SSZ-39 calcinadas

Dado que dichas especies de Fe^{3+} han sido descritas en la literatura como especies activas para la reacción RCS- NO_x , [6,7] procedemos a estudiar su comportamiento catalítico. Tal y como se observa en la Figura 2a, los tres materiales frescos, presentan elevadas conversiones de NO (~90 %) a temperaturas altas (superiores a los 500°C). No obstante, el catalizador Fe-SSZ-39_sd, obtenido por síntesis directa, presenta una actividad catalítica superior (conversiones de NO ~95 %) en un rango mayor de temperaturas de reacción (superiores a 350°C, ver Figura 2a).

A continuación, los tres materiales se someten a tratamientos severos con vapor de agua durante 13 h a 600°C, con el fin de evaluar su estabilidad hidrotérmica. Por un lado, el catalizador que sufre una mayor desactivación, es el catalizador tipo Beta (ver Fe-Beta_sd_HT600 en la Figura 2b). Este resultado pone de manifiesto que los materiales zeolíticos con grandes poros, en general, no son capaces de estabilizar las especies catiónicas de hierro cuando estos materiales se tratan se someten a condiciones hidrotérmicas severas. Por otro lado, el material Fe-SSZ-39 obtenido por intercambio iónico muestra una ligera disminución de su actividad catalítica, observándose conversiones de ~75% a elevadas temperaturas (ver Fe-SSZ-39_int_HT600 en Figura 2b), mientras que la muestra obtenida por síntesis directa, Fe-SSZ-39_sd, mantiene intacta su actividad catalítica tras el tratamiento hidrotérmico (ver Fe-SSZ-39_sd_HT600 en la Figura 2b). Estos resultados indican que durante la incorporación de hierro mediante el procedimiento de intercambio iónico post-síntesis en zeolitas de poro pequeño, pueden existir problemas de dispersión y difusión de las especies metálicas. Por tanto, no es de extrañar que

la introducción de hierro directamente durante el proceso de síntesis mejore la actividad catalítica y la estabilidad hidrotérmica, ya que la distribución de las especies de hierro podría obtenerse de una manera más homogénea.

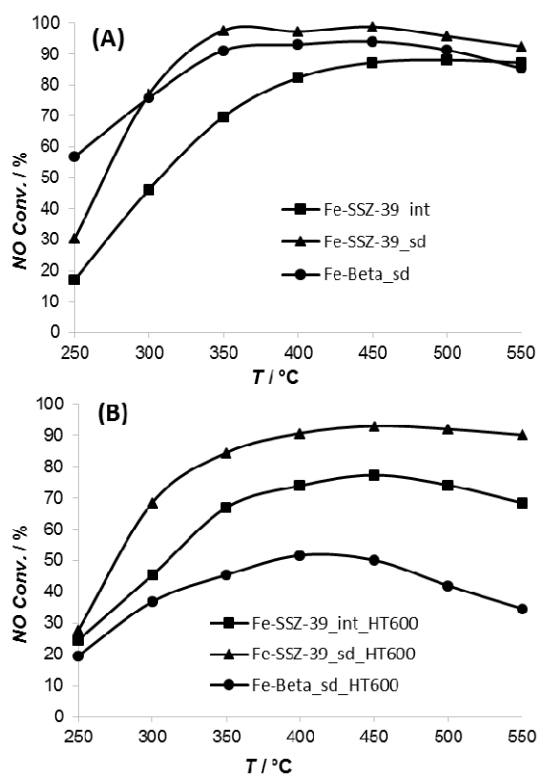


Figura 2. Actividad catalítica para la RCS- NO_x de los materiales Fe-SSZ-39 y Fe-Beta frescos (A) y después del tratamiento con vapor a 600°C durante 13 h con vapor de agua (B).

3.2. Zeolita Fe-CHA

Cabe destacar que el uso del catalizador Fe-CHA para la RCS- NO_x se ha descrito recientemente por Peden et al. [8] Sin embargo, este catalizador se ha preparado mediante intercambios iónicos post-síntesis, los cuales se deben llevar a cabo en condiciones inertes para evitar la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , y la consiguiente formación de especies de Fe agregadas. Por ello, y tal y como se ha observado anteriormente para el catalizador Fe-SSZ-39, resulta atractiva la posibilidad de sintetizar directamente catalizadores Fe-CHA sin necesidad de los intercambios post-sintéticos, donde por otro lado, también se favorecería una dispersión más eficiente de las especies metálicas en los cristales

Por tanto, se preparan tres materiales Fe-CHA, usando el catión N,N,N-trimetiladamantamonio (TMAda) como ADEO y modificando distintas variables. En particular, se varían las relaciones Si/Al [10, 15, 25], manteniendo fijas las relaciones de Si/Fe y $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ en 100 y 20, respectivamente. Los análisis químicos de las muestras revelan que

relaciones Si/Al y Si/Fe para los sólidos finales en general, similares a las introducidas en el medio de síntesis (ver Tabla 1).

Tabla 1. Análisis químicos de los materiales Fe-CHA sintetizados en medio alcalino

| Muestra | Si/Al | %wt Fe | %wt Na |
|----------|-------|--------|--------|
| Fe-CHA_1 | 12.6 | 0.94 | 1.09 |
| Fe-CHA_2 | 16.4 | 1.20 | 0.93 |
| Fe-CHA_3 | 22.4 | 1.34 | 0.75 |

Tras llevar a cabo la calcinación de las muestras en aire a 580°C, se observa que para los materiales Fe-CHA_1 y Fe-CHA_2, la banda principal se desplaza hacia ~ 270 nm (ver Figura 3), indicando la formación de especies aisladas de Fe³⁺ en posición extra-red. Por el contrario, la muestra Fe-CHA_3 (con mayor relación Si/Al) mantiene gran parte de las especies de hierro en posiciones de red tras el proceso de calcinación (ver bandas a ~215 y 240 nm para Fe-CHA_3 en Figura 3).

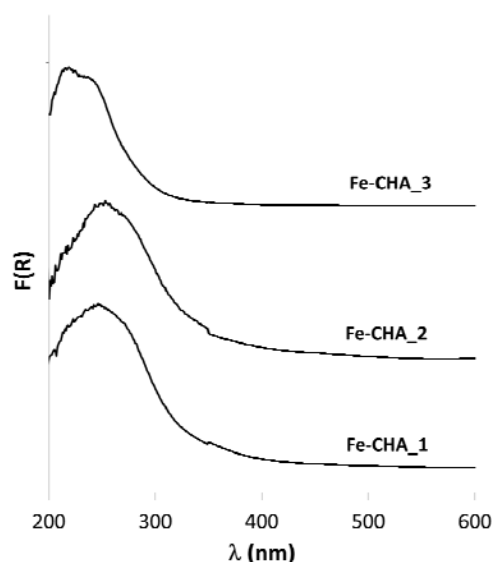


Figura 3. UV-Vis de las muestras Fe-CHA calcinadas

Los materiales Fe-CHA preparados se estudian en la RCS-NOx. La muestra Fe-CHA_1, preparada con una relación Si/Al de 10, permite lograr las conversiones de NO más elevadas (superiores al 90%) a temperaturas mayores de 350 °C (ver Figura 4). Por otro lado, la conversión de NO se ve claramente afectada por la relación Si/Al presente en los materiales, obteniendo valores de conversión del 90%, 70% y 50% para las muestras con una relación Si/Al de 10, 15 y 25, respectivamente (ver Fe-CHA_1, Fe-CHA_2 y Fe-CHA_3 en la Figura 4). De acuerdo con la Tabla 1, el contenido de Fe es similar en todas las muestras (~ 1% Fe en peso) y por tanto, las diferencias de actividad catalítica deben estar relacionadas con la presencia de

diferentes especies de hierro en los catalizadores finales, tal y como se ha visto en los espectros de UV-Vis (ver Figura 3). En este sentido, los catalizadores más activos presentan una banda principal centrada en torno a 270 nm, asignada a especies aisladas de Fe³⁺ extra-red, mientras que el menos activo presenta las dos bandas típicas de las especies de hierro en red (centradas a 215 y 240 nm, ver Fe-CHA_3 en la Figura 3).

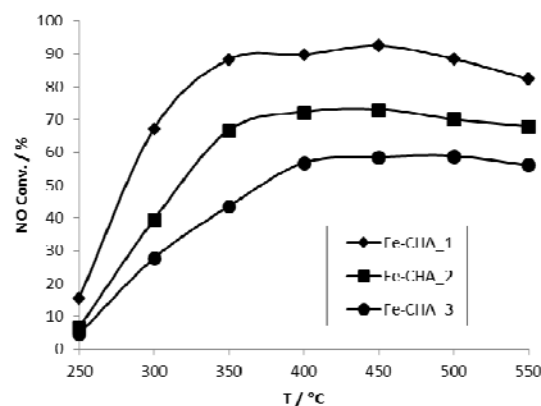


Figura 4. Actividad catalítica para la RCS-NOx de los materiales Fe-CHA.

4. Conclusiones

Con el fin de mejorar la estabilidad hidrotérmica de las zeolitas con hierro, en el presente trabajo se ha propuesto por primera vez la síntesis directa de estructuras de poro pequeño y grandes cavidades, donde la estabilidad de las especies metálicas podría ser mayor debido a un mejor confinamiento.

En este sentido, el material Fe-SSZ-39 sintetizado mediante una metodología de síntesis directa, ha demostrado un excelente comportamiento catalítico y estabilidad hidrotérmica para la RCS de NOx. Esto puede ser debido a la mejor dispersión de las especies de hierro en comparación al material preparado mediante procedimientos convencionales de intercambio iónico post-sintético.

Por otro lado, la zeolita Fe-CHA también se ha obtenido con éxito por síntesis directa, mostrando una mejor actividad catalítica y estabilidad hidrotérmica, aquellos materiales Fe-CHA con relación Si/Al~10.

5. Agradecimientos

Los autores del trabajo agradecen el apoyo económico de Haldor Topsøe A/S, del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (MINECO) del Gobierno de España a través de los programas "Severo Ochoa" (SEV-2016-0683) y Plan Nacional (MAT2015-71261-R), de la Unión Europea (ERC-AdG-2014-671093, SynCatMatch), y de la Fundación Ramón Areces a través de un

contrato de investigación de “Ciencias de la Vida y la Materia”. N.M. agradece al MINECO por su apoyo económico a través de una beca predoctoral (BES-2013-064347). Los autores también agradecen a Isabel Millet por el apoyo técnico.

6. Referencias

- [1] a) B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang, *Appl. Therm. Eng.*, 66 (2014) 395; b) M. V. Twigg, *Appl. Catal. B*, 70 (2007) 2.
- [2] a) C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, M. Weibel, B. Krutzsch, *Appl. Catal. B*, 70 (2007) 80; b) I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, *Catal. Today*, 114 (2006) 3.
- [3] S. Brandenberger, O. Krçcher, A. Tissler, R. Althoff, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 50 (2008) 492
- [4] a) D. W. Fickel, E. D’Addio, J. A. Lauterbach, R. F. Lobo, *Appl. Catal. B*, 102 (2011) 441; b) M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, *Chem. Mater.*, 26 (2014) 246.
- [5] a) M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, *Catal. Today*, 151 (2010) 223; b) P. S. Metkar, M. P. Harold, V. Balakotaiah, *Appl. Catal. B*, 111-112 (2012) 67.
- [6] a) J. Pérez-Ramírez, J. C. Groen, A. Breckner, M. S. Kumar, U. Bentrup, M. N. Debbagh, L. A. Villaescusa, *J. Catal.*, 232 (2005) 318; b) M. Iwasaki, H. Shinjoh, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 3966.
- [7] a) N. Martín, P. N. R. Vennestrøm, J. R. Thøgersen, M. Moliner, A. Corma, *Chem. Eur. J.*, 23 (2017) 13404; b) N. Martín, P. N. R. Vennestrøm, J. R. Thøgersen, M. Moliner, A. Corma, *ChemCatChem*, 9 (2017) 1754.
- [8] F. Gao, Y. Zheng, R. K. Kukkadapu, Y. Wang, E. D. Walter, B. Schwenger, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *ACS Catal.*, 6 (2016) 2939.

INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN PEROVSKÍTICA EN FORMULACIONES 1,5% Pd-30% ABO₃/Al₂O₃ COMO CATALIZADORES EFICIENTES Y ECONÓMICOS PARA EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO Y REDUCCIÓN DE NO_x

Jon A. Onrubia, Unai De-La-Torre, Beñat Pereda-Ayo, Juan R. González-Velasco*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Leioa, 48940, España.

**E-mail: juanra.gonzalezvelasco@ehu.es*

Resumen

Se estudia como influye la variación de la naturaleza de los metales A y B en formulaciones perovskíticas 1,5% Pd-30% ABO₃/Al₂O₃ (con ABO₃=La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃, La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃, La_{0,5}Ba_{0,5}CoO₃ o La_{0,9}Sr_{0,1}MnO₃) sobre la eficiencia de eliminación de NO_x en gases de escape de motores diésel. El objetivo es analizar su posible implementación como alternativa económica y de mayor durabilidad al catalizador convencional basado en Pt en la tecnología de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR), desarrollada para el control de las emisiones de motores diésel. Las diferentes formulaciones preparadas por el método del ácido cítrico e impregnación secuencial sobre alúmina y posterior de Pd, fueron caracterizados mediante DRX, ICP-AES, CO₂-TPD, XPS, H₂-TPR, adsorción-desorción de N₂ y quimisorción de hidrógeno. Evaluada su actividad catalítica, y relacionada con sus propiedades físico-químicas, se propone como formulación óptima 1,5% Pd-30% La_{0,5}Ba_{0,5}CoO₃/Al₂O₃. Este catalizador maximiza la oxidación de NO a NO₂ y la capacidad de almacenamiento de NO_x en todo el rango de temperaturas estudiado, así como la producción de nitrógeno. Los valores obtenidos de estos parámetros mejoran los logrados con el catalizador convencional de referencia (1,5% Pt-15% BaO/Al₂O₃), lo que permite proponer la formulación desarrollada como una alternativa económica de mayor eficiencia que las propuestas de referencia actualmente.

Palabras clave: perovskitas, alternativa, diésel, almacenamiento-reducción NO_x,

Abstract

The influence of the nature of metals A and B in perovskite formulations as 1.5% Pd-30% ABO₃/Al₂O₃ (with ABO₃=La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃, La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃, La_{0,5}Ba_{0,5}CoO₃ or La_{0,9}Sr_{0,1}MnO₃) on the NO_x removal efficiency in exhaust gases from diesel engines is studied. The aim of this work is to analyze their possible implementation as an economic alternative with higher durability than conventional Pt-based catalysts in the NO_x storage-reduction technology (NSR), developed for diesel engine exhaust emissions control. Different formulations prepared by citric acid method and sequential impregnation over alumina and subsequent Pd incorporation were characterized by XRD, ICP-AES, CO₂-TPD, XPS, H₂-TPR, N₂ adsorption-desorption and H₂-chemisorption. Their catalytic activity was evaluated and related to their physico-chemical properties, resulting in the 1.5% Pd-30% La_{0,5}Ba_{0,5}CoO₃/Al₂O₃ as the optimal formulation. This catalyst maximizes the oxidation of NO to NO₂, NO_x storage capacity and nitrogen production under an extended temperature range. The obtained values of these parameters improve those achieved with the conventional formulation, as a reference catalyst (1.5% Pt-15% BaO/Al₂O₃), which allows proposing such a formulation as an economic alternative with higher efficiency than current reference proposals.

Keywords: perovskites, alternative, diesel, NO_x storage-reduction,

1. Introducción

Los motores diesel o de mezcla pobre operan en condiciones netamente oxidantes, lo que conlleva una mayor eficiencia energética y una menor emisión de gases de efecto invernadero. Sin embargo, en estas condiciones la reducción de NO_x sigue siendo un importante reto tecnológico. Este hecho, unido a las limitaciones cada vez más restrictivas impuestas por la legislación (Norma EURO 6) ha conllevado la necesidad de desarrollo de diferentes alternativas. La reducción catalítica selectiva (SCR) y el almacenamiento y reducción de NO_x (NSR) han sido las alternativas más prometedoras [1].

La tecnología SCR se basa en la reducción catalítica selectiva de NO_x sobre un catalizador Fe o Cu/Zeolita mediante inyección de NH_3 como agente reductor externo [2]. Por otro lado, la tecnología NSR opera cíclicamente entre periodos pobres en combustible (oxidantes) y periodos más cortos ricos en combustible (reductores) con catalizadores del tipo Pt-Ba/ Al_2O_3 [3]. Inicialmente, el NO se oxida a NO_2 sobre los centros de Pt y se almacena en forma de nitratos y/o nitritos sobre los centros básicos de Ba. Durante el corto periodo rico consecutivo, durante el que se inyecta un agente reductor (H_2 , CO y/o HC), los NO_x previamente almacenados se liberan para ser reducidos sobre los centros de Pt, preferentemente a N_2 . La oxidación de NO a NO_2 es una etapa crítica previa en el proceso, puesto que el almacenamiento de NO_2 es más eficiente; si bien esta etapa requiere de elevadas cargas de Pt, compuesto con baja estabilidad térmica y elevado coste.

Las perovskitas basadas en La (LaCoO_3 y LaMnO_3) han centrado la atención en los últimos años por ser una alternativa económica y de mayor durabilidad a los catalizadores basados en metales nobles, para numerosas reacciones de oxidación. Sin embargo, las altas temperaturas de calcinación necesarias para la conformación de la estructura perovskita limitan sus propiedades texturales. Estudios previos han demostrado que el dopaje con pequeñas cantidades de Sr o Ba promueve las propiedades texturales y estructurales, habiéndose establecido como óptimas las siguientes formulaciones: $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ [4]. Mediante la distribución de la la perovskita sobre un soporte de alta superficie se mejoran las propiedades texturales y, en consecuencia, la capacidad de almacenamiento de NO_x . Adicionalmente, la incorporación de pequeñas cantidades de Pd permite un incremento

significativo de la capacidad reductora de estas formulaciones.

El objetivo del presente trabajo es establecer una formulación basada en perovskita que maximice la eficiencia en la eliminación de los NO_x provenientes de motores diesel y que por lo tanto pueda establecerse como una alternativa económica y de mayor durabilidad a un catalizador NSR de referencia, con composición 1,5% Pt-15% Ba/ Al_2O_3 .

2. Experimental

Inicialmente, se prepararon disoluciones de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y/o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y/o $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ con un 10% de ácido cítrico en exceso con respecto a los cationes metálicos totales y una concentración total 0.95 M. El valor de pH de la disolución resultante se ajustó a un valor de 6 para las perovskita de Mn y de 8 para las de Co. A continuación, el sol obtenido se incorporó sobre γ - Al_2O_3 en un rotavapor a vacío, donde se llevó a cabo la evaporación lenta de la disolución. El gel viscoso obtenido se secó a 120 °C (12 h) y se calcinó a temperaturas de 600-650 °C en flujo de 5% O_2/He , obteniéndose una carga del 30% en perovskita soportada sobre alúmina. Finalmente, se incorporó un contenido nominal del 1,5% de Pd a partir de una solución de nitrato de tetraaminpaladio (II), $(\text{NH}_3)_4\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ mediante impregnación húmeda y se calcinó a 500 °C, obteniéndose las siguientes formulaciones finales:

- 1,5% Pd-30% $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$,
- 1,5% Pd-30% $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$,
- 1,5% Pd-30% $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
- 1,5% Pd-30% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Los catalizadores preparados se caracterizaron por difracción de Rayos X (DRX), ICP-AES, adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C, quimisorción de H_2 , CO_2 -TPD y H_2 -TPR. Los ciclos de oxidación y ensayos NSR se llevaron a cabo en un reactor vertical de acero inoxidable. Se alimentaron 500 ppm de NO y 6% de O_2 durante los experimentos de oxidación y los ciclos de almacenamiento (150 s), mientras que durante el ciclo reductor, el O_2 fue sustituido por un 3% en H_2 (20 s). En ambos casos, se alimentó Ar hasta balance ($\text{GSHV}=123,500 \text{ h}^{-1}$). La composición a la salida se determinó de forma continua mediante un analizador MultiGas FT-IR 2030 (NO , NO_2 , N_2O , NH_3) y un espectrómetro de masas Cirrus MKS (O_2 , H_2 , N_2).

3. Resultados y discusión

Los ensayos de difracción de rayos X muestran para todas las formulaciones picos estrechos e intensos característicos de estructuras ordenadas

altamente cristalinas, asignados a óxidos tipo perovskita. Adicionalmente, se observan los picos anchos a 37,6, 45,9 y 67,0 °2θ, identificados con triángulos sólidos (▲) y representativos de una alúmina cúbica amorfa de baja cristalinidad. Por otro lado, se observa cómo para la misma fracción de lantano sustituida, el grado de acomodamiento es mayor para el Sr que para el Ba, si bien en ambos casos se identifican algunas impurezas que aumentan con el nivel de dopaje. Debido a la alta basicidad de estos compuestos, lo anterior se traduce en una progresiva formación de segregaciones en forma de carbonatos de estroncio (○) o de bario (■), especialmente para las muestras de Ba. Finalmente, la ausencia de picos adicionales que pudieran asignarse a Pd o PdO se justifica por su pequeño tamaño de cristal y/o bajo contenido en la muestra.

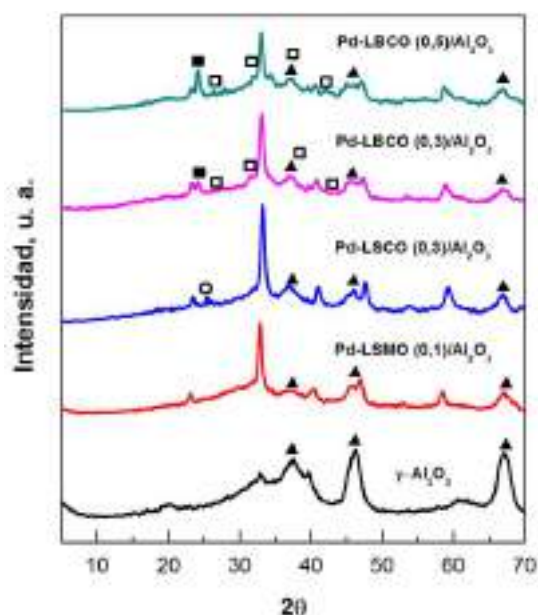


Figura 1. Difractogramas de Rayos X para las formulaciones perovskíticas desarrolladas y el soporte alúmina, donde (▲) corresponde a Al_2O_3 , (■) a $\text{BaCO}_{2,93}$, (○) a SrCO_3 y (□) a BaCO_3 .

Por otro lado, en la Tabla 1 se observa cómo todas las perovskitas soportadas tienen valores de superficie específica alrededor de $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, notablemente menor que el valor de superficie específica del soporte ($186,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). El proporcional descenso del volumen de poros se asigna al taponamiento parcial de los poros del soporte. A su vez, la incorporación de un 1,5% en Pd conlleva una leve disminución de la superficie específica de $1-3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En cualquier caso, los valores obtenidos son muy superiores a los correspondientes a las perovskitas másicas (20-35

$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), lo que sugiere un alto grado de dispersión de la perovskita y del paladio sobre la superficie de la alúmina.

Tabla 1. Propiedades texturales de las formulaciones preparadas y del soporte alúmina.

| Muestra | S_{BET} , $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ | V_p , $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ |
|--|--|--------------------------------------|
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 186,5 | 0,63 |
| Pd-LSCO (0,3)/ Al_2O_3 | 119,1 | 0,37 |
| Pd-LBCO (0,3)/ Al_2O_3 | 121,0 | 0,39 |
| Pd-LBCO (0,5)/ Al_2O_3 | 122,7 | 0,37 |
| Pd-LSMO (0,1)/ Al_2O_3 | 124,1 | 0,40 |

En relación, al contenido real de paladio de los diferentes catalizadores, la Tabla 2 muestra valores de entre 1,8-2,0%, lo que indica una baja influencia de la formulación perovskítica sobre la incorporación del paladio. Sin embargo, sí puede apreciarse una ligera diferencia en la dispersión del Pd. En este sentido, las formulaciones basadas en perovskitas dopadas con Ba muestran un mayor grado de dispersión, con valores del 24,0 y 22,2%, para los catalizadores 1,5% Pd-30% $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y 1,5% Pd-30% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

Tabla 2. Contenido en peso y dispersión del paladio para las formulaciones preparadas.

| Muestra | Pd, % ^a | Pd _{disp.} , % |
|--|--------------------|-------------------------|
| Pd-LSCO (0,3)/ Al_2O_3 | 2,1 | 19,4 |
| Pd-LBCO (0,3)/ Al_2O_3 | 2,0 | 24,0 |
| Pd-LBCO (0,5)/ Al_2O_3 | 1,9 | 22,2 |
| Pd-LSMO (0,1)/ Al_2O_3 | 1,8 | 18,8 |

^aContenido másico de Pd determinado por ICP-AES.

Los porcentajes atómicos superficiales de Pd obtenidos mediante XPS, son muy similares (0,4-0,5) lo que concuerda con las pequeñas diferencias observadas en el contenido de Pd obtenido por ICP y su dispersión metálica. Adicionalmente, el pico fotoelectrónico correspondiente al Pd 3d se encuentra en todos los casos próximo a la energía de ligadura característica del Pd^{2+} (336,7 eV), lo que denota el carácter óxido de las especies de paladio. Sin embargo, se observan pequeños desplazamientos de este pico Pd 3d a mayores o menores energías de ligadura en función del tipo de formulación perovskítica. Así, para el catalizador Pd-LBCO (0,5)/ Al_2O_3 está desplazado a mayores

energías de ligadura (337,1 eV), lo que se asigna a la presencia de pequeños “clusters” de PdO_x distribuidos sobre la superficie, en concordancia con los mayores valores de dispersión obtenidos. Por otro lado, los catalizadores Pd-LSMO (0,1)/Al₂O₃ y Pd-LSCO (0,3)/Al₂O₃ muestran un desplazamiento a menores energías de ligadura, lo que se asigna a la reducción parcial del Pd favorecida por su presencia en partículas de mayor tamaño.

Los experimentos de reducción a temperatura programada con hidrógeno (Figura 2) ilustran la influencia del grado de dispersión del Pd sobre sus interacciones con la perovskita y las propiedades redox de la muestra. En este sentido se pueden diferenciar cuatro regiones principales de reducción: por debajo de 75 °C, 75-225 °C, 225-500 °C y por encima de 500 °C. El primer pico centrado alrededor de 23 °C corresponde a la reducción de las especies de PdO_x aisladas a Pd⁰. El segundo pico centrado en 100-150 °C, se atribuye a la reducción conjunta del paladio restante junto con Co³⁺ o Mn⁴⁺/Mn³⁺ de la estructura perovskita en íntimo contacto con el mismo, mientras que el pico centrado en torno a 350 °C, se atribuye a la reducción final del cobalto en capas más internas. El pico por encima de 500 °C corresponde a la reducción final del Co⁺² dentro de la matriz alúmina en forma de aluminato de cobalto (CoAl₂O₄).

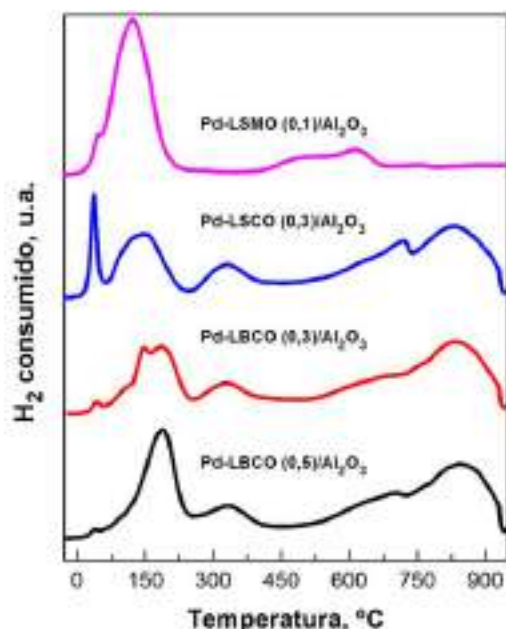


Figura 2. Perfiles H₂-TPR normalizados por gramo de muestra para las formulaciones desarrolladas.

En función de la formulación perovskítica desarrollada en cada caso, se observan diferencias en el perfil de reducción. En primer lugar, comparando las muestras con cobalto como catión B se observa que una menor dispersión del paladio conlleva un incremento del pico asignado a la reducción de partículas de paladio aisladas de mayor tamaño (~23 °C). Por ello, la muestra Pd-LSCO (0,3)/Al₂O₃ presenta una mayor concentración de esta especie. A su vez, el incremento del primer pico es proporcional al descenso del segundo, como consecuencia de un desfavorecimiento de la interacción Pd-perovskita. Por otro lado, la naturaleza del catión B, Co ó Mn, influye significativamente. En este sentido, para la muestra basada en Mn la reducción es prácticamente completa por debajo de 250 °C, mientras que para las muestras de Co se produce una reducción de la especie en forma de aluminato de Co por encima de 700 °C, lo que denota una mayor interacción perovskita-alúmina para las muestras de Co, lo que limita su reducción.

La Figura 3 muestra los perfiles de desorción a temperatura programada de CO₂ para las diferentes formulaciones desarrolladas. Estos experimentos permiten identificar los diferentes centros básicos, su fuerza y concentración, lo cual está íntimamente relacionado con el grado de adsorción de NO_x durante el ciclo oxidante. En este sentido, se pueden diferenciar dos zonas principales: por debajo y por encima de 550 °C. Las especies desorbidas a menor temperatura se asignan a la desorción de CO₂ proveniente de centros Bronsted débiles característicos de los grupos OH de la alúmina junto con la formación de carbonatos bidentados sobre el La y el Sr o Ba de la perovskita. Por otro lado, las especies desorbidas a mayor temperatura se asignan a la descomposición de carbonatos de Ba o Sr bulk segregados, previamente identificadas por DRX.

Tras la correspondiente integración de las diferentes especies se obtuvieron los valores numéricos mostrados en la Figura 3. Se observa un incremento de la basicidad superficial con el aumento del grado de sustitución del lantano, así como con el dopaje con Ba en lugar de con Sr. En este sentido, la basicidad superficial total aumenta de 13,9 μmol CO₂ g⁻¹ para la muestra Pd-LSMO (0,1)/Al₂O₃ a 25,5 μmol CO₂ g⁻¹ para la muestra Pd-LBCO (0,5)/Al₂O₃. Esta tendencia concuerda con el mayor grado de segregaciones observado mediante DRX para las muestras dopadas con bario y cobalto como catión B.

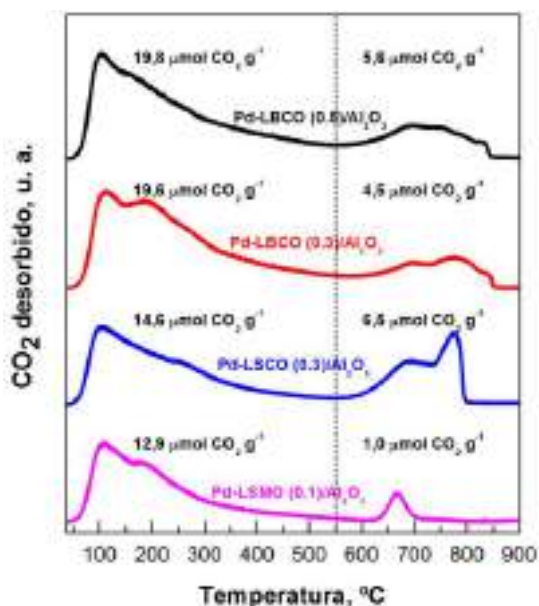


Figura 3. Perfiles CO_2 -TPD normalizados por gramo de muestra para las formulaciones desarrolladas.

La Figura 4 muestra la evolución de la oxidación de NO a NO_2 ($X_{\text{NO-a-NO}_2}$), la capacidad de almacenamiento de NO_x (NSC) y la producción de nitrógeno (Y_{N_2}) con la temperatura de reacción para las cuatro formulaciones perovskíticas desarrolladas, así como para un catalizador NSR modelo (1,5% Pt-15% Ba/ Al_2O_3), que se utiliza como referencia.

Todas las formulaciones perovskíticas desarrolladas muestran una elevada capacidad oxidante (Figura 4a), especialmente cuando el catión B es Co y están dopadas con Ba. A su vez, las conversiones máximas alcanzadas (por encima del 55%) son muy superiores a las mostradas por el catalizador basado en Pt menores al 40% en todo el rango de temperatura. En cuanto a la capacidad de almacenamiento (Figura 4b) se observa en todos los casos su incremento progresivo hasta temperaturas de entre 300-400 °C. Esta tendencia se relaciona con la promoción de la ruta de los nitratos derivada del incremento de la concentración de NO_2 en el medio de reacción. Sin embargo, a mayores temperaturas la capacidad de almacenamiento vuelve a disminuir como consecuencia de la desestabilización de los nitratos almacenados.

En este sentido, la mayor capacidad de almacenamiento de NO_x mostrada por las muestras perovskíticas dopadas en Ba se atribuye a su mayor capacidad de oxidación de NO y proporción de centros de almacenamiento superficiales en concordancia con la mayor basicidad superficial revelada por los

experimentos TPD- CO_2 , lo que finalmente se traduce en una mejora del equilibrio entre NO_2 en la fase gaseosa y centros de almacenamiento superficiales. A su vez, todas las muestras perovskíticas con cobalto como catión B mejoran la capacidad de almacenamiento de NO_x mostrada por el catalizador NSR de referencia, lo que relaciona con sus mayores capacidades oxidantes. Así, las formulaciones basadas en Ba muestran capacidades de almacenamiento en torno al 90% en el intervalo 300-400 °C, mientras que el catalizador de referencia no alcanza un 80% en todo el intervalo de temperatura.

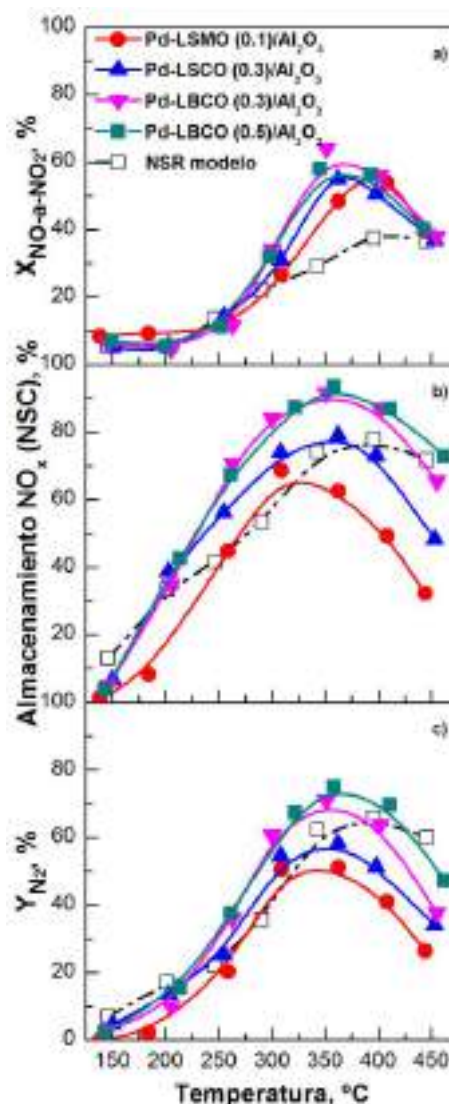


Figura 4. Evolución de la conversión de: a) NO a NO_2 ($X_{\text{NO-a-NO}_2}$), b) capacidad de almacenamiento de NO_x (NSC) y c) producción de nitrógeno (Y_{N_2}) con la temperatura para las formulaciones perovskíticas desarrolladas y el catalizador NSR modelo (1,5% Pt-15% Ba/ Al_2O_3).

Finalmente, la Figura 4c muestra la evolución con la temperatura de la reducción de NO a N₂ para las muestras anteriormente comparadas. Cabe destacar que las diferencias entre las distintas muestras perovskíticas son muy similares a las ya observadas en la capacidad de almacenamiento de NO_x. Este hecho denota una selectividad hacia nitrógeno similar en todos los casos, lo que concuerda con las escasas diferencias identificadas en la distribución del paladio, principal centro activo para la reducción de NO_x a N₂. En este sentido, los catalizadores perovskíticos dopados con Ba alcanzan producciones de nitrógeno en torno al 70% alrededor de 350 °C en concordancia con sus mayores capacidades de almacenamiento en condiciones oxidantes.

En relación con el catalizador NSR utilizado como referencia, los catalizadores preparados mejoran notablemente la reducción de NO a N₂, salvo a las temperaturas de reacción más elevadas, 450 °C. En este sentido, la máxima producción alcanzada por el catalizador de referencia es del 65,8% a 400 °C. Esta disminución en la mejora observada respecto a las obtenidas en la capacidad de adsorción de NO_x se atribuye a una descomposición más rápida de los nitratos previamente almacenados en las formulaciones preparadas con respecto al catalizador de referencia, actuando la reducción de NO_x como etapa limitante.

4. Conclusiones

La naturaleza de la formulación perovskítica influye significativamente sobre el grado y el tipo de segregaciones superficiales, así como en el tipo de interacción con el soporte. En este sentido, en la muestra de Co aparece un mayor número de segregaciones en forma de SrCO₃, que en el caso de la muestra de Mn. Además, como el grado de acomodamiento del Ba es menor que el del Sr, se observan una mayor proporción de impurezas en forma de BaCO₃ y BaCoO₃, lo que se traduce en un aumento de la basicidad superficial con el grado de sustitución de lantano y de las segregaciones. Así, la muestra con mayor dopaje en Ba ha resultado la mayor basicidad superficial.

Por otro lado, las interacciones de las perovskitas de Co con el soporte Al₂O₃ son superiores a las de Mn, lo que conlleva que este compuesto migre desde la perovskita a la alúmina. En cuanto a las propiedades texturales y dispersiones metálicas, todas las formulaciones han resultado con unas elevadas superficies específicas (124,1-119,1 m² g⁻¹) y dispersiones de

paladio (24,0-18,0%), lo que se traduce interacciones entre la perovskita y el Pd que favorecen su comportamiento catalítico.

En relación al comportamiento catalítico en el proceso NSR de los catalizadores perovskíticos, la formulación dopada con un 50% en Ba (1,5% Pd-30% La_{0,5}Ba_{0,5}CoO₃/Al₂O₃) ha logrado valores de oxidación de NO a NO₂ (63,9% a 350 °C) muy superiores a los obtenidos por el catalizador Pt-BaO/Al₂O₃ de referencia (37,5% a 400 °C), lo que unido a su eficiente basicidad superficial, derivada de las mayores proporciones de segregaciones en forma de BaCO₃, promueve significativamente el almacenamiento de NO_x hasta valores por encima del 90%, muy superiores a los obtenidos por el catalizador de referencia (75%). Por otro lado, tanto la conversión global de NO, como la producción de N₂ alcanzan valores del 90% en los catalizadores basados en perovskita, también muy superiores al 75% obtenido con el catalizador de referencia. Los valores de producción de N₂ obtenidos, son comparables o superiores al catalizador modelo (65,8%) entre 200-400 °C. A modo de conclusión final, se propone la formulación 1,5% Pd-30% La_{0,5}Ba_{0,5}CoO₃/Al₂O₃ como una alternativa prometedora que, en principio, supera las expectativas de comportamiento catalítico respecto a un catalizador NSR de referencia con composición 1,5% Pt-15% Ba/Al₂O₃.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero del Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2015-67597-C2-1-R, MINECO/FEDER, UE) y al Gobierno Vasco (IT657-13). Uno de los autores (Jon A. Onrubia) agradece al Gobierno Vasco la beca concedida (PRE_2017_2_0142).

6. Referencias

- [1] P. Granger, V. I. Parvulescu, *Chem. Rev.*, 111, 2011, 3155
- [2] U. De La Torre, B. Pereda-Ayo, M. Romero-Sáez, A. Aranzabal, J. A. González-Marcos, M.P. González-Marcos, J.R. González-Velasco, *Top. Catal.*, 56, 2013, 215
- [3] B. Pereda-Ayo, R. López-Fonseca, J. R. González-Velasco, *Appl. Catal. A: Gen.*, 363, 2009, 73
- [4] J.A. Onrubia, B. Pereda-Ayo, U. De-La-Torre, J.R. González-Velasco, *Appl. Catal. B: Environ.*, 213, 2017, 198.

CATALIZADORES DE COBRE Y DE COBALTO SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS DE CERIO-ITRIO-ZIRCONIO PARA LA ELIMINACIÓN DE CARBONILLA Y NO_x EN MOTORES DIÉSEL

M.P. Yeste^{a,*}, M.A. Cauqui^a, J. Giménez-Mañogil^b, J.C. Martínez-Munuera^b, M.A. Muñoz^a, A. García-García^b

^a Grupo de Sólidos y Catálisis/Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica/Universidad de Cádiz, Puerto Real, España

^b Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente/Dpto. de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales./Universidad de Alicante, Sant Vicent del Raspeig, Alicante, España

*E-mail: pili.yeste@uca.es

Resumen

En este trabajo se han estudiado catalizadores de cobre o cobalto como alternativa al platino para la eliminación de carbonilla y NO_x en motores diésel. Como soporte se ha usado un óxido de cerio depositado sobre un óxido de zirconio dopado con itrio. Este óxido fue previamente activado al objeto de obtener un catalizador con una alta actividad redox. Los catalizadores preparados se han caracterizado mediante fisisorción de N₂, análisis ICP, difracción de rayos X y reducción térmica programada en H₂ y en CO. Asimismo se ha evaluado el comportamiento catalítico en la oxidación de NO a NO₂ (como etapa previa a la eliminación de NO_x) y en la combustión de carbonilla con O₂ en presencia/ausencia de NO_x. El catalizador de cobalto presenta una alta conversión en la oxidación de NO, muy superior a la del catalizador de cobre y comparable a la de un catalizador comercial de platino. Además, el catalizador de cobalto es más activo que el catalizador de cobre en la combustión de carbonilla en presencia de NO_x, pero la tendencia es opuesta en ausencia de NO_x.

Palabras clave: combustión de carbonilla, soporte Ce-YSZ, Cu, Co, NO_x.

Abstract

In this work, catalysts with copper or cobalt have been studied as alternative to platinum for the NO_x and soot removal in diesel engines. Cerium oxide deposited on yttrium-doped zirconium oxide was used as support. The support was activated in order to obtain a catalyst with a high redox activity. The resulting catalysts have been characterized by N₂ physisorption, ICP analysis, X-ray diffraction and temperature-programmed reduction in H₂ and CO. Additionally, their catalytic performance was evaluated in the NO oxidation to NO₂ (as a previous step in the NO_x removal process) and in the combustion of soot in presence/absence of NO_x. The cobalt catalyst has a high conversion in the NO oxidation, higher than that of the copper catalyst and similar to the commercial platinum catalyst. In addition, the cobalt catalyst is more active than the copper catalyst in the combustion of soot in the presence of NO_x, but the opposite trend is obtained in the absence of NO_x.

Keywords: soot combustion, Ce-YSZ support, Cu, Co, NO_x.

1. Introducción

Como es bien sabido, la emisión de partículas en forma de carbonilla constituye en la actualidad una de las principales amenazas en términos de contaminación por parte de los motores diésel. La eliminación de dicha carbonilla se consigue principalmente mediante su retención en filtros y su posterior oxidación mediante O_2 o NO_2 , esta última molécula generada *in situ* a partir de la oxidación previa de NO [1]. Los sistemas basados en Pt son sin duda los más eficientes para catalizar este tipo de procesos, sin bien su elevado coste aconseja la búsqueda de formulaciones alternativas, destacando en este sentido las que emplean metales de transición como fase activa [2]. Por otra parte, la consideración de la naturaleza redox de los procesos implicados en la eliminación de la carbonilla ha llevado en los últimos años al estudio igualmente para este fin de distintos materiales basados en óxido de cerio [3], al objeto de aprovechar las conocidas propiedades de estos sistemas para almacenar e intercambiar oxígeno con el medio.

En línea con lo anterior, el objetivo del presente trabajo se centra en el estudio de catalizadores de Cu y Co soportados sobre un óxido conteniendo Ce , Y y Zr , activado mediante protocolos químico-térmicos que permiten el desarrollo de propiedades redox singulares [4]. Estos sistemas serán evaluados en la combustión de carbonilla y en la oxidación de NO a NO_2 , comparándose los resultados obtenidos con los ofrecidos por un catalizador comercial de Pt/Al_2O_3 .

2. Experimental

2.1 Preparación de las muestras.

El óxido empleado como soporte está constituido por óxido de cerio disperso sobre un óxido comercial de zirconio estabilizado con itrio (YSZ, 15% molar Y) suministrado este último por Tecnan-Nanomat. El contenido molar en Ce fue del 13% y para su incorporación se empleó el método de impregnación a humedad incipiente, a partir de una disolución acuosa de nitrato de cerio de concentración 1,2 M. Después de cada etapa de impregnación, la muestra se secó en estufa a $110^\circ C$ durante 24h, y posteriormente se sometió a molienda y tamizado con un tamiz de paso de luz de 0,075 mm. Finalmente se sometió a un tratamiento de calcinación al aire ($5^\circ C/min$) a $500^\circ C$ durante una hora.

Dicho óxido fue activado siguiente un protocolo denominado SRMO-SRSO-SRMO, cuyos detalles se describen de forma pormenorizada en [4], y que brevemente resumimos a continuación:

SRMO: Consiste en una reducción severa (SR) a $950^\circ C$ (2h), en atmósfera $5\% H_2/Ar$, seguida de una oxidación suave (MO): $5\% O_2/He$, $500^\circ C$, 1h. SRSO: Se trata de un segundo tratamiento SR seguido esta vez de una oxidación severa (SO): $5\% O_2/He$, $500^\circ C$, 1h. El óxido finalmente obtenido mediante el tratamiento completo SRMO-SRSO-SRMO se ha denominado Ce-YSZ.

Para la incorporación del cobre y del cobalto se utilizó igualmente el método de impregnación a humedad incipiente, a partir de disoluciones acuosas de los correspondientes nitratos. El contenido molar en Cu y Co fue del 10,9%. Después de cada ciclo de impregnación, las muestras fueron secadas en estufa durante 12 horas a $110^\circ C$, y posteriormente calcinadas en un horno de mufla durante 1h a $500^\circ C$. Se obtuvieron así los sistemas $Cu/Ce-YSZ$ y $Co/Ce-YSZ$.

2.2 Caracterización de los catalizadores.

Los sistemas preparados se han caracterizado mediante Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES), Difracción de Rayos X (DRX), adsorción/desorción de N_2 a $-196^\circ C$, y Reducción Térmica Programada (RTP- H_2 y RTP- CO).

2.3 Estudios de actividad catalítica.

Los ensayos catalíticos de oxidación de NO a NO_2 se realizaron empleando una mezcla de 80 mg de catalizador diluidos en 320 mg de carburo de silicio. Se utilizó una mezcla gaseosa compuesta por 500 ppm de NO_x y 5% de O_2 en N_2 . El flujo total utilizado fue de 500 ml/min y la velocidad espacial fue de $30000 h^{-1}$, empleando un reactor tubular de lecho fijo.

Los ensayos de combustión de carbonilla se han llevado a cabo mezclando con espátula 80 mg de catalizador y 20 mg de carbonilla, en el modo de contacto débil, con 300 mg de carburo de silicio. Se ha usado la carbonilla Printex-U suministrada por Evonik-Degussa GmbH. En los experimentos de combustión de carbonilla se ha empleado una atmósfera idéntica a la empleada en la reacción de oxidación de NO a NO_2 . Para la cuantificación de los gases, en ambos tipos de ensayos, se han usado analizadores de gases NDIR-UV (Fisher-Rosemount, modelos BINOS 100, 1004, 1001).

3. Resultados y discusión

3.1 Estudio composicional y textural.

Las características químicas y texturales de las muestras estudiadas se recogen en la tabla 1. Según los valores obtenidos mediante ICP, tanto la composición de cobre como la de cobalto están por debajo de los valores nominales, siendo además la de cobre ligeramente inferior a la de

cobalto. Por lo que respecta al soporte, su composición coincide con la nominal. La superficie específica de los catalizadores es también muy similar, algo inferior a la del soporte. En la figura 1 se representa la distribución de tamaño de poros, observándose en el caso de Cu y Co/Ce-YSZ una porosidad por encima de los 10 nm.

Tabla 1. Características composicionales y texturales de las muestras estudiadas

| Muestra | Nominal (% molar) | ICP (% molar) | S _{BET} (m ² /g) |
|-----------|-------------------|---------------|--------------------------------------|
| Ce-YSZ | 13,0% Ce | 13,2% Ce | 22 |
| | 13,0% Y | 12,9% Y | |
| | 74,0% Zr | 73,9% Zr | |
| Cu/Ce-YSZ | 10,9% Cu | 8,35% Cu | 17 |
| Co/Ce-YSZ | 10,9% Co | 10,0% Co | 16 |

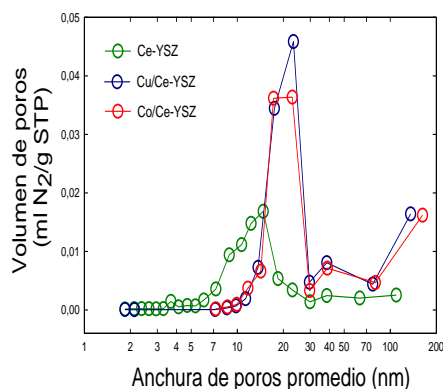


Figura 1. Distribución de tamaño de poros obtenida mediante el método BJH.

3.2 Estudio estructural mediante DRX.

En la figura 2 se muestra el diagrama de difracción de rayos X tanto del soporte como de los catalizadores de cobre y cobalto. En el primer caso, las reflexiones se ajustan a la estructura tetragonal del óxido YSZ (JCPDS 30-1468) [4]. La ausencia de picos correspondientes al óxido de cerio sugiere que, tras el tratamiento de activación SRMO-SRSO-SRMO, el cerio se ha integrado en la estructura del soporte al menos a nivel superficial [4]. En el caso de los catalizadores Cu/Ce-YSZ y Co/Ce-YSZ aparecen además reflexiones adicionales. Para el primero de ellos se observan picos a valores de 35,5° y 38,7°, característicos de la fase monoclinica del CuO (JCPDS 48-1548). En el difractograma del segundo observamos dos picos de muy baja intensidad a 37° y 65,2°, correspondientes a la fase cúbica del Co₃O₄ (JCPDS 15-0806).

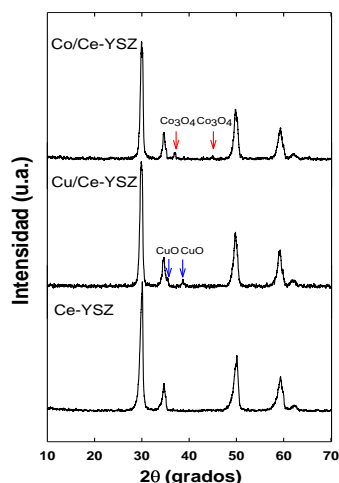


Figura 2. Diagramas de difracción de rayos X.

3.3 Estudios de RTP-H₂ y RTP-CO.

En la figura 3 se presentan los perfiles de reducción obtenidos para el óxido Ce-YSZ y para los catalizadores de cobre y de cobalto, Cu/Ce-YSZ y Co/Ce-YSZ. En concreto, se representan los perfiles de producción de agua (m/c=18). La excelente reducibilidad del óxido Ce-YSZ se manifiesta por el comienzo de la reducción a 200°C, con un pico intenso y estrecho con máximo sobre 225°C, al que acompaña una larga cola de reducción que se extiende prácticamente hasta los 950°C.

La extraordinaria respuesta de este óxido en atmósfera de hidrógeno se ha justificado previamente por la formación de una nanoestructura superficial compuesta por óxido de Ce, Y y Zr con estructura pirocloro, como consecuencia del tratamiento de oxidación al que estos sistemas fueron sometidos [4].

Con respecto a los perfiles obtenidos para los catalizadores Cu/Ce-YSZ y Co/Ce-YSZ, podemos observar cómo en ambos casos la producción de agua se desplaza a temperaturas aún inferiores, obteniéndose perfiles complejos resultantes del solapamiento de varias contribuciones. Para intentar interpretar el origen de cada una de ellas se ha procedido a realizar una deconvolución de la señal global en forma de diferentes funciones gaussianas individuales. El ajuste de las mismas nos permitirá aproximarnos al esquema de reducción de cada muestra. Si asumimos la reducción completa de los catalizadores tras la experiencia de RTP (tanto de la fase metálica como del soporte), la relación entre el área individual y el área total nos permitiría estimar el porcentaje de agua que se pone en juego en cada

etapa del proceso. Comparando estos valores experimentales con los teóricos, se puede llegar a realizar una interpretación del origen de cada pico de reducción.

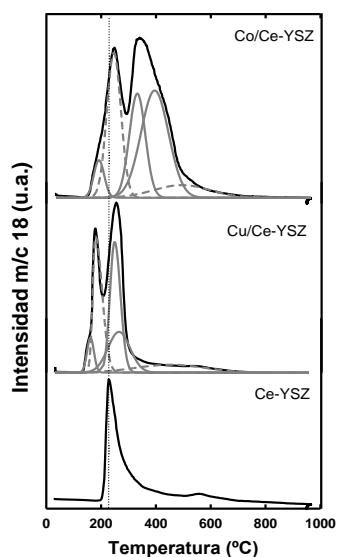


Figura 3. Perfiles de RTP en atmósfera de 5% H₂/Ar. Se incluye la deconvolución de los picos.

En el caso de la muestra Co/Ce-YSZ se requieren al menos 5 picos, según se representa en figura 3. El pico centrado sobre los 245°C, junto con el más ancho extendido hasta temperaturas más elevadas se asocian con la reducción del soporte, de acuerdo con el perfil obtenido para el soporte puro. Por su parte, los picos 1°, 3° y 4° (trazo continuo) se asocian con la reducción del óxido de cobalto Co₃O₄. El primero de ellos puede asignarse a partículas muy pequeñas, mientras que los restantes pudieran corresponder con la reducción en dos etapas de partículas de mayor tamaño, según el esquema Co₃O₄ → CoO → Co [5].

Por lo que respecta al catalizador Cu/Ce-YSZ, encontramos un primer pico a baja temperatura (160°C) que podríamos asignar de nuevo a formas muy dispersas en este caso de óxido de cobre [6], y que representaría en torno a un 10% del contenido total de cobre en esta muestra. A continuación aparece un segundo pico mucho más intenso, que pudiera corresponderse igualmente con la reducción de partículas de CuO, en este caso de mayor tamaño. La señal centrada a 265°C junto con la contribución ancha a mayor temperatura se correspondería por tanto con la reducción del soporte. Esta asignación se ajusta en buena medida con los resultados cuantitativos recogidos en la tabla 2, confirmándose la excelente reducibilidad del óxido Ce-YSZ en atmósfera de hidrógeno, al tiempo que ponen de manifiesto la reducción a temperaturas algo

menores del catalizador de Cu con respecto al catalizador de Co.

Tabla 2. Cantidad de agua producida durante los experimentos de RTP-H₂.

| Muestra | mmol H ₂ O/g cat teórico | | mmol H ₂ O/g cat experimental | |
|---------|-------------------------------------|-------|--|-------|
| | soporte | metal | soporte | metal |
| Cu/CYSZ | 0,48 | 0,66 | 0,48 | 0,66 |
| Co/CYSZ | 0,49 | 1,02 | 0,49 | 1,02 |

De forma complementaria, se han realizado estudios de reducibilidad de las muestras en atmósfera de CO, registrando en este caso la señal m/c=44. Los resultados obtenidos se representan en la figura 4.

El primer resultado que requiere atención es la pobre reducibilidad del óxido soporte Ce-YSZ, máxime si la comparamos con el resultado obtenido en atmósfera de hidrógeno. En lugar de un pico estrecho e intenso observamos dos señales anchas centradas a temperaturas del orden de 360°C y 730°C respectivamente, que indicarían una reducida capacidad de la nanoestructura superficial de tipo pirocloro para activar la molécula de CO y transferirle su propio oxígeno. Por lo que respecta a los catalizadores metálicos, tanto el Co/Ce-YSZ como el Cu/Ce-YSZ presentan perfiles con señales a temperaturas inferiores, que darían cuenta no solo de la reducción de los correspondientes óxidos de Cu y Co, sino también de la reducción del soporte, que ocurre en estos casos a menor temperatura. Además, a diferencia de los perfiles de RTP-H₂, ahora las diferencias son mucho más acentuadas, mostrando el catalizador de cobre una reducibilidad mucho más adelantada respecto al de cobalto. Nuevamente se ha recurrido a un proceso de deconvolución y ajuste para interpretar el esquema de reducción en cada caso. El ajuste del perfil de RTP para el sistema Co/Ce-YSZ se ha realizado con cuatro picos. Los tres primeros picos se asignan a la reducción del óxido de cobalto [7]. El último pico se atribuye a la reducción del soporte, cuyo máximo se encuentra sobre 570°C, lo que supone una significativa mejora con respecto al soporte solo.

En el caso del catalizador Cu/Ce-YSZ, el proceso de reducción comienza sobre 60°C y se extiende hasta los 600°C, si bien la mayor parte de la reducción tiene lugar por debajo de 400°C. Es reseñable que el último pico de emisión de cierta intensidad, prácticamente coincide en máximo

con el primero del perfil del catalizador de Co, revelando la sinergia del sistema cobre/soporte.

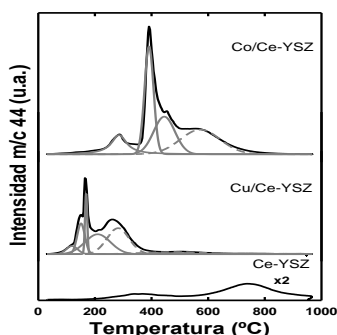


Figura 4. Perfiles de RTP en 5% CO/He junto a las deconvoluciones.

Tabla 3. Cantidad de agua producida durante los experimentos de RTP-CO.

| Muestra | mmol CO ₂ /g cat teórico | | mmol CO ₂ /g cat experimental | |
|---------|-------------------------------------|-------|--|-------|
| | | | | |
| | soporte | metal | soporte | metal |
| Cu/CYSZ | 0,48 | 0,66 | 0,48 | 0,66 |
| Co/CYSZ | 0,49 | 1,02 | 0,49 | 1,02 |

La complejidad de este perfil ha obligado a proponer 6 contribuciones diferentes, de acuerdo, además, con la propuesta de Wu et al. [8]. Los cuatro primeros picos se asocian a la reducción del cobre. Finalmente, los dos últimos picos los hemos asignado a la reducción del soporte. Los esquemas de reducción propuestos para ambos catalizadores se ajustan con los valores de intensidad relativa teóricos estimados para cada una de las contribuciones, según se observa en la tabla 3.

3.4 Estudios de actividad catalítica.

En la figura 5 se muestran las curvas de conversión de NO a NO₂ en presencia de O₂ para los distintos catalizadores ensayados. Se incluyen además los resultados de un ensayo en blanco, así como los obtenidos para el catalizador de Pt, usado a modo de referencia. Si bien todos los sistemas ensayados son activos, destaca por su excelente comportamiento el catalizador de Co, capaz de alcanzar conversiones del 70% a temperaturas algo por encima de los 300°C. Si bien la respuesta de este catalizador de Co es aún inferior a la obtenida para Pt, su comportamiento es notablemente destacado con relación al sistema análogo de Cu.

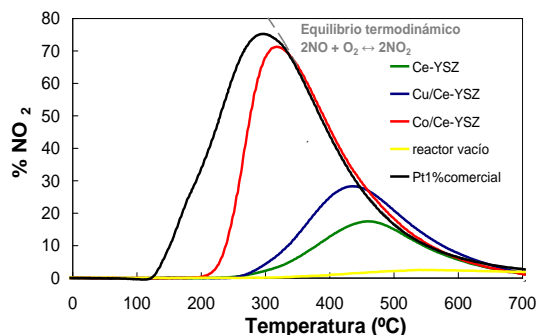


Figura 5. Perfiles de formación de NO₂ en 500 ppm NO_x/5% O₂/N₂.

En la reacción de combustión de carbonilla en presencia de NO_x, cuyos resultados se muestran en la figura 6, la tendencia es similar a la comentada con anterioridad para la oxidación de NO a NO₂. Nuevamente es el catalizador de Co el que presenta un comportamiento más parecido al Pt.

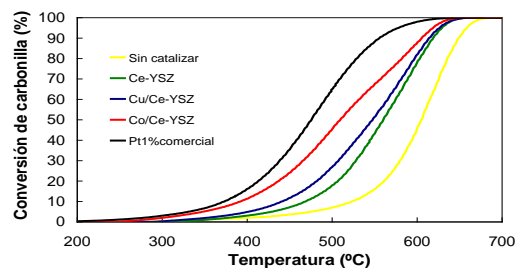


Figura 6. Curvas de conversión de carbonilla en presencia de 500 ppm NO_x/5% O₂/N₂ (*loose-contact*).

Como se observa en la figura, ambos sistemas comienzan a convertir carbonilla a temperaturas similares (en torno a 300°C), si bien dicha conversión se acelera más lentamente con la temperatura en el caso del Co. No obstante, su comportamiento vuelve a ser muy destacado cuando se compara con el Cu. Teniendo en cuenta que esta reacción se lleva a cabo en presencia de NO_x, el comportamiento observado para el catalizador de Co podría interpretarse en base a la capacidad de este sistema para producir NO₂, el cual actuaría a su vez como oxidante para la carbonilla. En otras palabras, el mecanismo dominante parece ser la combustión de carbonilla asistida por NO₂. Una vía para ahondar en esta idea consiste en el análisis comparado de la emisión del NO₂ sobrante (slip) que se emite durante la combustión de carbonilla.

En la figura 7 se representa el NO₂ sobrante junto con el NO₂ obtenido del experimento sin carbonilla (blanco) para el catalizador de cobalto y de cobre. Como puede observarse, en ambos casos se produce consumo de NO₂ durante la reacción de combustión de carbonilla, lo que

implica la participación de esta molécula en la reacción. La mayor actividad en combustión de carbonilla para el catalizador de cobalto es coherente con que dicho catalizador produce NO_2 a temperatura mucho más baja y el consumo de NO_2 es consistente con la temperatura de inicio de combustión de carbonilla.

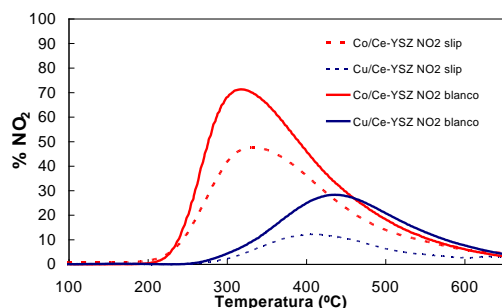


Figura 7. Perfiles de NO_2 sobrante en los ensayos de combustión de carbonilla en 500 ppm $\text{NO}_x/5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ junto con el NO_2 blanco.

Debemos, no obstante, tener en cuenta la participación del “oxígeno activo” en la combustión de carbonilla, que es relevante para muchos catalizadores basados en cerio. Para indagar en la capacidad que tienen los materiales sintetizados de transferir de manera eficiente “oxígeno activo” a la superficie de la carbonilla se ha evaluado la combustión de carbonilla en ausencia de NO_x (figura 8).

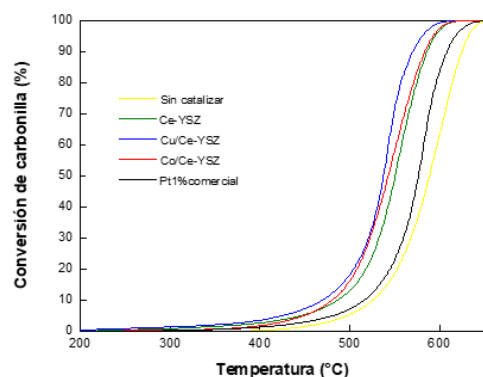


Figura 8. Curvas de conversión de carbonilla en presencia de $5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ (loose-contact).

Los resultados dejan patente el hecho de que el catalizador de cobre es el más activo en cuanto a capacidad de transferir oxígeno activo a la superficie de la carbonilla, en línea con su mejor reducibilidad. Tentativamente se puede achacar a una mejor dispersión del óxido de cobre respecto al de cobalto en este soporte y a las mejores propiedades redox en la interfase cobre-ceria, que pueden ser claves en las etapas de transferencia de oxígeno a la superficie de la carbonilla y posterior activación de las moléculas de O_2 de la fase gas

para la re-oxidación de los sitios activos del catalizador. Por el contrario, el catalizador de platino, solo es activo en la reacción de combustión de carbonilla cuando está presente NO_x en el medio de reacción.

4. Conclusiones

En este trabajo se han preparado catalizadores, de cobre y de cobalto soportados sobre un óxido de cerio, itrio y zirconio de elevada reducibilidad. El catalizador de Co presenta un excelente comportamiento en la oxidación de NO, mucho mejor que el de Cu e incluso comparable con el ofrecido por un catalizador comercial de platino. Es igualmente más activo que el Cu en la oxidación de carbonilla en presencia de NO_x , sin embargo la tendencia es opuesta cuando la combustión de carbonilla se lleva a cabo en ausencia de NO_x , en línea con las mejores propiedades redox del catalizador de cobre.

5. Agradecimientos

Se agradece la financiación recibida por parte del Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-40823-R y CTQ2015-64801-R) para la realización de este trabajo.

6. Referencias

- [1] L. Soler, A. Casanovas, C. Escudero, V. Pérez-Dieste, E. Aneggi, A. Trovarelli, J. Llorca, *ChemCatChem*, 8 (2016) 2748.
- [2] J. Giménez-Mañogil, A. Bueno-López, A. García-García, *Appl. Catal. B*, 152-153 (2014) 99.
- [3] N. Guillén-Hurtado, A. García-García, A. Bueno-López, *Appl. Catal. B*, 174 (2015) 60.
- [4] M. P. Yeste, J. C. Hernández-Garrido, D. C. Arias, G. Blanco, J. M. Rodríguez-Izquierdo, J. M. Pintado, S. Bernal, J. A. Pérez-Omil, J. J. Calvino, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 4836.
- [5] Z. Guchu, Xu. Yao, W. Shujie, C. Mingxia, S. Wenfeng, *Catal. Sci. Technol.*, 5 (2015) 1084.
- [6] M. Zabilskiy, P. Djinović, B. Erjaveca, G. Dražić, A. Pintar, *Appl. Catal. B*, 163 (2015) 113.
- [7] J. Ajay, L. Yeol-Lim, J. Won-Jun, S. Jae-Oh, J. Kyung-Won, N. Hyun-Suk, K. Hak-Min, R. Hyun-Seog, J. Dae-Woon, J. Sang, N. Jeong-Geol, Y. Wang, *Mol. Catal.*, 433 (2017) 145.
- [8] Z. Wu, H. Zhu, Z. Qin, H. Wang, J. Ding, L. Huang, J. Wang, *Fuel*, 104 (2013) 41.

EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE MnO_x SOPORTADOS PARA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NO_x Y DIOXINAS EN EMISIONES DE INCINERADORAS

Miren Gallastegi-Villa, Juan Alberto Martín-Martín, Asier Aranzabal, M. Pilar González-Marcos*, Juan R. González-Velasco

Grupo de Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Apartado 644, E-48080, Bilbao, España

*E-mail: mp.gonzalezmarcos@ehu.eus

Resumen

Se han estudiado catalizadores de MnO_x sobre soportes de diferente naturaleza: TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 y H-ZSM5; para su posible aplicación en la eliminación simultánea de NO_x y dioxinas (proceso dDiNO_x) en emisiones de incineradoras de residuos sólidos urbanos. Aunque el MnO_x estaba amorfo disperso sobre todos los soportes, se observa que el soporte afecta fuertemente al comportamiento del catalizador. En términos de temperatura de ignición (T_{50}), el catalizador más activo es MnO_x/CeO_2 , lo que se atribuye a un mayor estado de oxidación medio del manganeso, y/o a la mayor reducibilidad del MnO_x . Por otro lado, el catalizador $MnO_x/H-ZSM5$ es el único en alcanzar conversión total de NO, lo que se atribuye a su alta acidez, tipo Brønsted. El alto potencial oxidante del MnO_x hace que todos los catalizadores formen más N_2O a temperatura baja que el base (V_2O_5/TiO_2), aunque, como contrapartida, también tiende a formar más productos de oxidación total. Se ha observado cloración superficial de los catalizadores a baja temperatura, pero la desactivación se ha comprobado que era reversible, ya que las especies cloradas se desorben de la superficie a 300°C.

Palabras clave: incineradoras, NO_x , dioxinas, dDiNO_x, MnO_x .

Abstract

MnO_x supported on different materials: TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 and H-ZSM5; have been studied as possible catalysts for the simultaneous removal of NO_x and dioxins (dDiNO_x process) in municipal solid waste incineration plants. Although disperse, amorphous MnO_x was found on all supports, support nature has been found to strongly affect catalytic behavior. In terms of light-off temperature (T_{50}), MnO_x/CeO_2 has been found to be the most active catalyst, which has been attributed to higher average oxidation state of manganese, and/or higher reducibility of MnO_x . On the other hand, $MnO_x/H-ZSM5$ has been found to be the only catalyst to reach total NO conversion, which has been attributed to high, Brønsted-type, acidity. The high oxidative potential of MnO_x produces formation of more N_2O at low temperature, compared to the base catalyst (V_2O_5/TiO_2), but also higher selectivity to total oxidation products. Surface chlorination of the catalysts has been observed at low temperature, but poisoning has proven to be reversible, as desorption of surface chlorinated species occurs at 300°C.

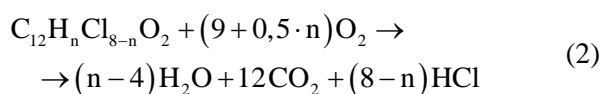
Keywords: MSWI, NO_x , dioxins, dDiNO_x, MnO_x .

1. Introducción

Las incineradoras de residuos sólidos municipales inertizan, valorizan energéticamente y reducen drásticamente la necesidad de vertederos. Como contrapartida, se forman gases potencialmente contaminantes en la combustión, que se tratan previamente a la emisión para cumplir con legislación ambiental cada vez más restrictiva [1].

Entre los gases que más preocupan se encuentran los óxidos de nitrógeno (NO_x) y las dioxinas (PCDD). Actualmente, las incineradoras están instalando sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) para eliminar NO_x , mientras que las PCDD se eliminan por adsorción con carbón activo, principalmente. En trabajos previos se ha demostrado que la propia instalación SCR se podría emplear para eliminar catalíticamente NO_x y PCDD [2,3], evitando así la generación de un nuevo residuo [4].

El objetivo es maximizar la eliminación simultánea de ambos compuestos (proceso dDiNO_x) a temperatura moderada, para contribuir al ahorro energético. Las reacciones deseadas son:



Para ello, se requieren catalizadores alternativos, más activos que los clásicos basados en VO_x . En los últimos años, se ha centrado la atención en MnO_x soportado, tanto para SCR [5,6] como para oxidación de compuestos aromáticos clorados [7-12], debido a sus excelentes propiedades redox y elevada movilidad de oxígeno. Por ello, parece un excelente candidato para el proceso dDiNO_x.

El catalizador elegido debería presentar elevada conversión de ambos compuestos en el mismo intervalo de temperatura, pero los NO_x presentan baja conversión a temperatura elevada, donde la conversión de PCDD sería alta, debido a reacciones paralelas, como la oxidación de NH_3 . Se ha comprobado que catalizadores muy ácidos mejoran la conversión de NO_x en un amplio intervalo de temperatura [3].

Por ello, el objetivo de este trabajo es estudiar una serie de catalizadores de MnO_x soportados sobre varios soportes de distinta naturaleza, para relacionar sus características con su comportamiento catalítico en el proceso dDiNO_x a varias temperaturas, empleando o-diclorobenceno (o-DCB) como modelo de PCDD.

2. Experimental

2.1. Preparación de catalizadores

Los catalizadores (4% Mn, nominal) se prepararon por impregnación húmeda (rotavapor, 35°C, 0,4 kPa, 3 h, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) sobre el soporte en polvo. Tras evaporar el disolvente, los precursores se secaron (noche, 110°C), y calcinaron (520°C, 3 h). Finalmente, se empastillaron, molieron y tamizaron a un tamaño de 0,3-0,5 mm, para evitar control difusional y minimizar la pérdida de carga.

Como soporte, se empleó: alúmina comercial calcinada (Saint Gobain Norpro, 520°C, 3 h), titanía comercial calcinada (anatasa, Millenium Inorganic Chemicals-Cristal Global, Cristal ACTiVTM G5, 520°C, 3 h), zeolita H-ZSM5 preparada por calcinación de una NH_4 -ZSM5 comercial (Zeolyst International, Si/Al 25, 550°C, 3 h), y ceria preparada por precipitación ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 2 h, filtrada, lavada, secada (noche, 110°C)) y calcinada (520°C, 3 h).

El catalizador VO_x/TiO_2 de referencia (3% V) se preparó como se detalla en [2].

2.2. Caracterización de catalizadores

El contenido metálico real se determinó por ICP-AES (Horiba Jobin Yvon, Activa) tras disolución ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 1:3, 90°C, y gotas de HF sólo si era imprescindible, a sequedad).

Mediante isothermas de N_2 a 77 K (Micromeritics Tristar II 3020) se estimó: superficie específica (BET, $0,03 < P/P_0 < 0,3$), y distribución y tamaño medio de poro (BJH, rama de desorción) de las muestras (15-20 mg), tras desgasificación (flujo de N_2 , 350°C, 4 h).

El comportamiento redox se estudió mediante H_2 -TPR (Micromeritics AutoChem 2920). Las muestras (15-20 mg) se pretrataron (50 cm^3/min , 5% O_2/He , 500°C, 45 min; 50 cm^3/min , He, ambiente, 60 min). El TPR se llevó a cabo entre ambiente y 950°C (50 cm^3/min , 5% H_2/Ar , 10°C/min), recogiendo el agua formada en una trampa fría y siguiendo el H_2 con el tiempo con un TCD. El consumo de H_2 se cuantificó por integración de la señal calibrada con el tiempo.

La acidez superficial se estimó mediante NH_3 -TPD (Micromeritics AutoChem 2910). Las muestras (15-20 mg, tubo de cuarzo en U) se pretrataron (50 cm^3/min , 5% O_2/He , 500°C, 45 min; 50 cm^3/min , He, 100°C, 60 min). La adsorción se realizó por pulsos (10% NH_3/He , 100°C) hasta saturación y se eliminó el amoniaco adsorbido física y reversiblemente (50 cm^3/min ,

He, 100°C, 2 h). El TPD se realizó entre 100 y 550°C (50 cm³/min, He, 10°C/min), siguiendo la desorción de NH₃ con el tiempo con un TCD. La acidez se cuantificó por integración de la señal calibrada frente al tiempo.

La naturaleza de los centros ácidos superficiales se determinó mediante FTIR de piridina adsorbida (Nicolet Protegé 460 ESP, con cámara de alta temperatura Spectra-Tech y detector MCT refrigerado con N₂). Los espectros se tomaron entre 4000 y 50 cm⁻¹, con resolución de 4 cm⁻¹, promediando 50 barridos, y se analizaron con el software Omnic. Las muestras se pretrataron (300 cm³/min, 15% O₂/N₂, 300°C, 2 h), se enfriaron en el mismo flujo a 150°C, y se tomó el espectro de referencia de fondo. Después, se inyectó piridina, y se eliminó la adsorbida física y reversiblemente (250 cm³/min, N₂, 150°C, 1 h). Entonces, se midió el espectro de piridina adsorbida. El espectro final se obtuvo restando a éste el de referencia de fondo. La relación Brønsted/Lewis (B/L) se obtuvo como cociente entre las áreas bajo los picos a 1540 cm⁻¹ y a 1455 cm⁻¹.

Las muestras, finamente molidas, se analizaron por XRD (Philips PW 1710, radiación Cu K α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, y filtro de Ni; $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$, 0,02°/s). Las fases se identificaron por comparación con la base de datos JCPDS.

Se llevaron a cabo medidas de XPS (Specs, Al K α , 1486,6 eV, con analizador 1D-150 Phoibos DLD, y fuente de radiación monocromática. Análisis detallado de los elementos (0,1 eV de paso, 0,1 s de residencia, 30 eV de resolución) se realizó con ángulo de salida de 90°. Se empleó CasaXPS 2.3.16 para el ajuste (Gauss-Lorentz, tras sustracción del fondo (Shirley)).

2.3. Comportamiento de catalizadores

Las pruebas de reacción se llevaron a cabo en lecho fijo (1,5 g, diluido a 3 cm³ con cuarzo), con 40000 h⁻¹, a 1,5 atm, en rampa de 1,5°C/min, entre 100 y 500°C. La alimentación estaba compuesta por: 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 100 ppm o-DCB (o-diclorobenceno, modelo de dioxinas [5,8]), 10% O₂, 10% CO₂, cerrando el balance con Ar.

Se usaron controladores de flujo máxicos para los gases (Bronkhorst® High-Tech F-201CV), y el o-DCB (Bronkhorst® High-Tech μ -Flow L01-AAA-99-0-20S). La evaporación del líquido y mezcla homogénea con el gas se realizó con un controlled-evaporator-mixer (Bronkhorst® High-Tech W-102A-111-K). Se calefactaron todas las conducciones para evitar condensaciones.

Antes de cada experimento, el catalizador se trató en el propio reactor a 200°C durante 2 h en 2 L_N/min de Ar.

La concentración de o-DCB y posibles hidrocarburos se cuantificó con un GC en línea (Agilent Technologies 7890A, columna capilar HP-VOC, detector selectivo de masas 5975C).

La concentración de NO se siguió en continuo por quimiluminiscencia; la de O₂ con un detector paramagnético; y la de CO, CO₂ y N₂O por infrarrojo; todos los analizadores integrados en un analizador NGA 200 Rosemount Analytical.

Debido a la formación de HCl en el proceso, era difícil medir el NH₃ durante la reacción, por lo que se ha seguido sólo antes de reacción, para verificar su concentración. Para ello, la alimentación, sin CO₂, se burbujeó sobre una disolución de ácido bórico (0,005 M), para recoger el NH₃, que se valoró posteriormente con HCl (0,1 M) usando rojo de fenol como indicador.

Se verificó la reproducibilidad de los experimentos repitiendo el mismo experimento de control [2]. La curva de conversión de NO frente al tiempo muestra una desviación estándar constante en torno al 1,5% en todo el intervalo de temperaturas, mientras que la de o-DCB alcanza el 5% en la zona de máxima pendiente de la curva de ignición, debido a la elevada sensibilidad de la oxidación de o-DCB con la temperatura.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de catalizadores

La Tabla 1 muestra las propiedades texturales de los catalizadores, que vienen marcadas por el soporte, principalmente. Los catalizadores MnO_x/TiO₂, MnO_x/CeO₂ y MnO_x/Al₂O₃ son de naturaleza mesoporosa, aunque con importantes diferencias de superficie específica y distribución de poros. El catalizador MnO_x/H-ZSM5 presenta también microporos, lo que contribuye a su mayor superficie específica, aunque la incorporación de MnO_x bloquea muchos microporos y reduce un 31% la superficie específica, comparada con el soporte (H-ZSM5) [13].

Tabla 1. Propiedades texturales y composición.

| Soporte | Mn, % | S _{BET} , m ² /g | V _P , cm ³ / | d _P ^a , nm | fase |
|--------------------------------|-------|--------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------|
| TiO ₂ | 2,75 | 52,2 | 0,25 | 15,9 | anatasa |
| CeO ₂ | 3,42 | 62,2 | 0,17 | 9,0 | fluorita |
| Al ₂ O ₃ | 4,53 | 233 | 0,43 | 5,9 | gamma |
| H-ZSM5 | 3,67 | 294 | 0,14 | 5,6 | ZSM5 |

^aTamaño medio de mesoporo.

La Figura 1 muestra los difractogramas de los catalizadores y sus correspondientes soportes (en gris). No se aprecian picos asociados con los óxidos de manganeso, y los picos de los catalizadores son prácticamente coincidentes con los de sus respectivos soportes (TiO₂ como anatasa, JCPDS 71-1272; CeO₂ como fluorita cúbica, JCPDS 00-001-0800; Al₂O₃ amorfa, con picos débiles de γ -Al₂O₃, JCPDS 00-001-1303; H-ZSM5 como ZSM5, JCPDS 00-037-0359), con sólo una leve pérdida de cristalinidad, lo que indica que el MnO_x está bien disperso sobre los soportes como una fase amorfa.

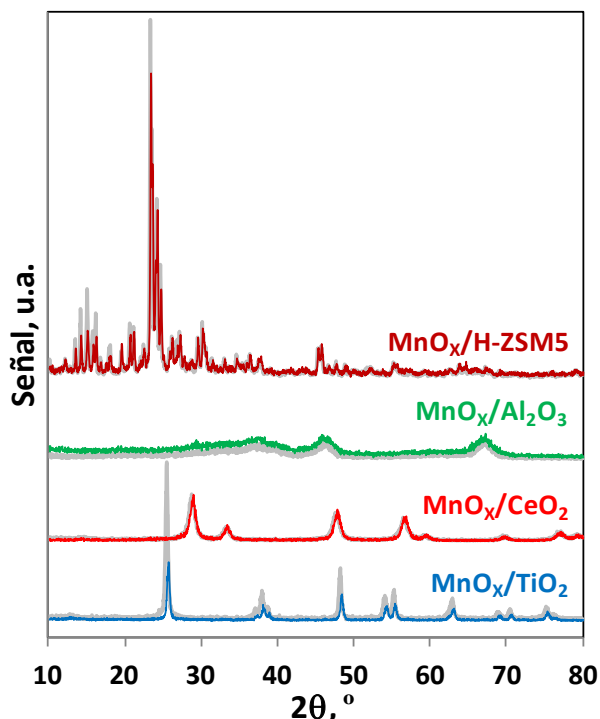


Figura 1. XRD de catalizadores y soportes.

La Figura 2 muestra los perfiles de H₂-TPR de catalizadores y sus correspondientes soportes (en gris). Se ha estimado el consumo de H₂ asociado con Mn y, con él, su estado de oxidación medio en el catalizador. Los resultados se recogen en la Tabla 2. Como los soportes de TiO₂ y CeO₂ son reducibles, ha sido necesario ello restar el consumo de H₂ asociado a ellos en esta cuantificación. Como se observa en la Tabla 2, el estado de oxidación medio del Mn es virtualmente idéntico en todos los catalizadores salvo MnO_x/CeO₂, en que es superior. Esto parece indicar que el CeO₂ estabiliza estados de oxidación superiores (mayoritariamente Mn⁺⁴), frente al resto de los soportes (mayoritariamente Mn⁺³).

La reducción de MnO_x suele reportarse en varias etapas (MnO₂ → Mn₂O₃ → Mn₃O₄ → MnO) [14,15], pero su posición depende del tamaño de partícula [16].

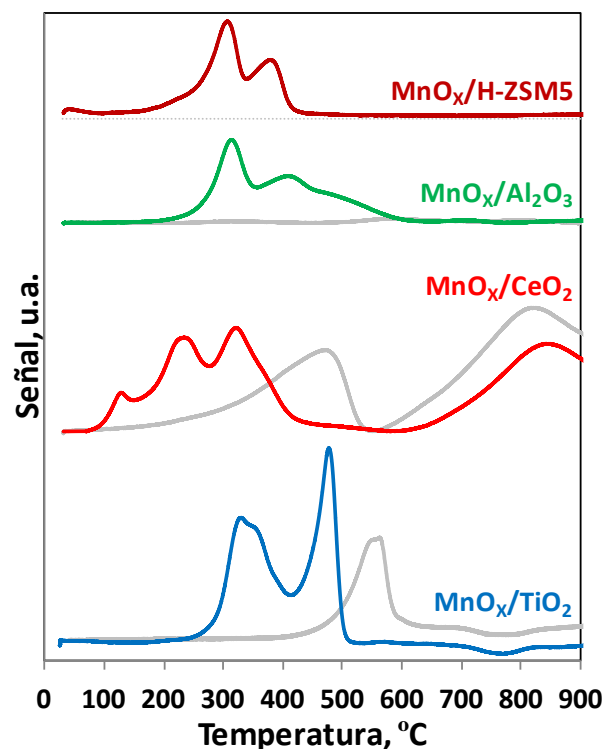


Figura 2. H₂-TPR de catalizadores y soportes.

Tabla 2. Propiedades redox y ácidas.

| Soporte | H ₂ /Mn | EOM ^a | Acidez, mmol _{NH3} /g | B/L ^b |
|--------------------------------|--------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| TiO ₂ | 0,60 | 3,2 | 0,27 | 0,0 |
| CeO ₂ | 0,94 | 3,8 | 0,07 | 0,0 |
| Al ₂ O ₃ | 0,62 | 3,2 | 0,31 | 0,0 |
| H-ZSM5 | 0,63 | 3,3 | 0,75 | 0,7 |

^a Estado de oxidación medio del Mn.

^b Relación Brønsted-Lewis.

La presencia del soporte y la elevada dispersión también afecta a las posiciones de los picos. Por ello, no se han asociado picos con especies en la Figura 2. Sin embargo, puede observarse un claro desplazamiento de los picos de reducción hacia temperaturas inferiores en el catalizador MnO_x/CeO₂ comparado con todos los demás (y MnO_x sin soportar, no mostrado), lo que indica una mayor reducibilidad, asociada con la elevada movilidad de especies de oxígeno del CeO₂ [14,17]. Por otro lado, comparando el perfil de MnO_x/Al₂O₃ con el de MnO_x/H-ZSM5, ambos con soportes no reducibles, el primero es mucho más ancho, lo que apunta a una mayor distribución de tamaños de partícula de MnO_x.

En la Figura 3, se muestran los perfiles de NH₃-TPD de los catalizadores y, en las dos últimas columnas de la Tabla 2, los valores calculados de acidez superficial y la relación entre centros Brønsted y Lewis (B/L).

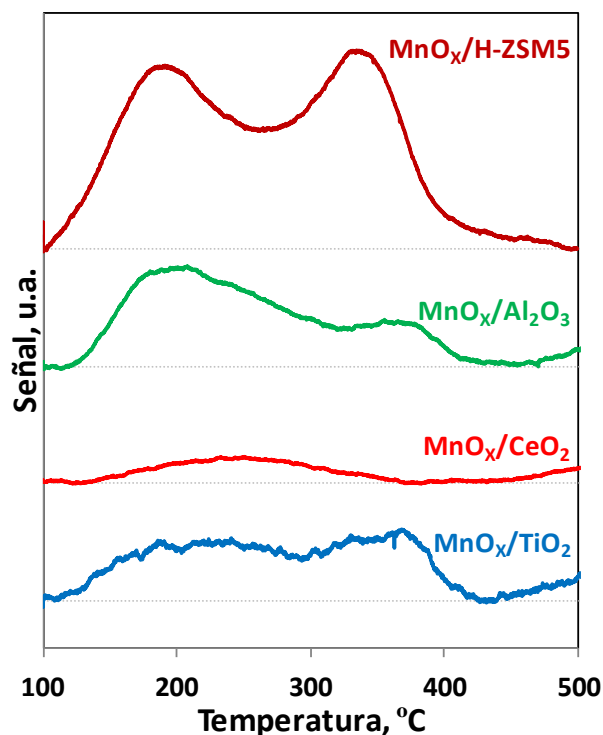


Figura 3. NH₃-TPD de los catalizadores.

El catalizador MnO_x/H-ZSM5 es el más ácido, y el único con acidez Brønsted, lo que se asocia con la zeolita. Los catalizadores MnO_x/TiO₂ y MnO_x/Al₂O₃ presentan una acidez intermedia, muy similar pero con mayor proporción de centros débiles en MnO_x/Al₂O₃, mientras que la acidez del MnO_x/CeO₂ es muy baja.

3.2. Comportamiento catalítico

La Figura 4 muestra las curvas de ignición de NO y o-DCB obtenidas con los catalizadores, comparadas con el catalizador de referencia. En términos de temperatura de ignición (T₅₀), el más activo en ambos casos es MnO_x/CeO₂, incluso mejor que el de referencia, y el menos activo MnO_x/TiO₂. La mayor actividad del MnO_x/CeO₂ parece estar relacionada con el mayor estado de oxidación medio del Mn (ver Tabla 2), y que estaría de acuerdo con los resultados de otros trabajos en la bibliografía [5,8,9,18,19].

En general, las curvas de NO pasan por un máximo a temperatura intermedia (oxidación de NH₃ a NO a alta temperatura), y la conversión de o-DCB es creciente con la temperatura. Reacciones competitivas y/o cambios de mecanismo producen descensos de conversión intermedios. Así, en términos de conversión máxima de NO, destaca el catalizador de MnO_x/H-ZSM5, que alcanza conversión completa en un amplio intervalo de temperaturas, seguido de MnO_x/TiO₂.

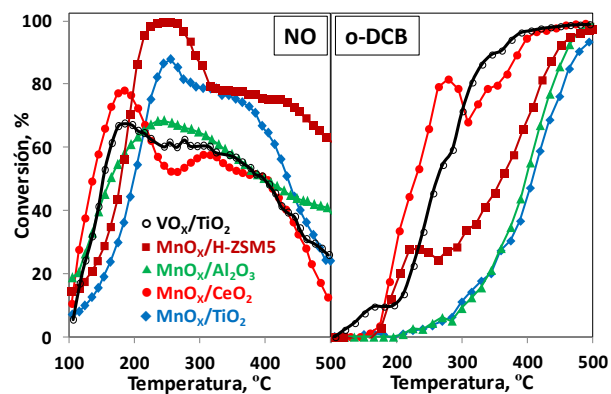


Figura 4. Curvas de ignición de NO y o-DCB (dDiNO_x).

Mayor conversión de NO a temperatura intermedia parece relacionarse con la acidez, en general, y la acidez fuerte, en particular, y probablemente también la acidez Brønsted. Esta última se ha asociado también a la mejora de la conversión de o-DCB a temperatura intermedia [20].

En cuanto a selectividad, la Figura 5 muestra la formación de N₂O y CO en estos mismos experimentos.

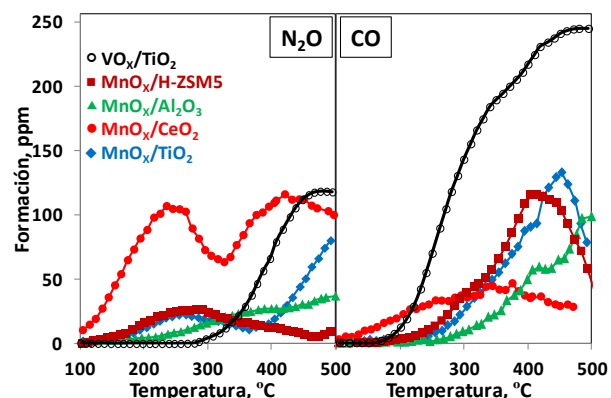


Figura 5. Formación de N₂O y CO (dDiNO_x).

Se puede observar que los catalizadores de MnO_x soportado forman más N₂O a temperatura intermedia que el de referencia, y en particular el MnO_x/CeO₂. Como contrapartida, al ser más oxidante tiende a formar más productos de oxidación completa y, por tanto, menos CO y no se han observado hidrocarburos clorados (que sí aparecen con catalizadores de vanadio) [2].

Finalmente, se analizó la estabilidad del MnO_x en reacción (sin soporte) en un experimento de larga duración, como se observa en la Figura 6. A 200°C, se produce una significativa disminución de la conversión con el tiempo en las dos primeras horas, especialmente de o-DCB, que se relaciona probablemente con cloración superficial [7,12,21].

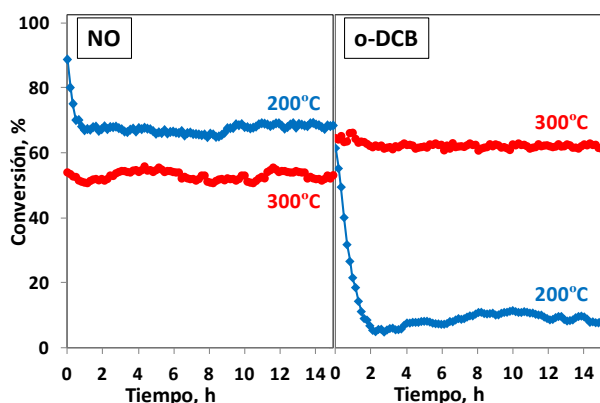


Figura 6. Durabilidad del MnO_x en reacción (dDiNO_x).

A temperatura superior, 300°C, se observa que la conversión de ambos compuestos se mantiene constante en el intervalo de tiempo estudiado, lo que se relaciona probablemente con la desorción de las especies cloradas, que indica que la desactivación es reversible.

4. Conclusiones

En este trabajo, se propone emplear catalizadores de MnO_x para la eliminación simultánea de NO_x y PCDD (proceso dDiNO_x) en emisiones de incineradoras de residuos sólidos. Para ello, se prepararon y caracterizaron catalizadores soportados sobre diferentes materiales. Aunque las propiedades texturales eran muy distintas, se obtuvieron catalizadores de MnO_x amorfo bien disperso sobre la superficie.

El estado de oxidación del Mn soportado sobre CeO₂ es superior al del resto de los catalizadores. Esto, junto a la mayor reducibilidad del catalizador, explica su mejor comportamiento dDiNO_x. De hecho, el catalizador MnO_x/CeO_2 es incluso más activo que el de referencia de vanadio, y forma menos CO y nada de hidrocarburos clorados, aunque forma algo más N₂O a temperatura intermedia.

Aunque no se ha alcanzado conversión total de NO y o-DCB a la misma temperatura, se ha visto que la conversión de NO a temperatura intermedia está favorecida por la presencia de elevada acidez, fuerte y tipo Brønsted.

Se observa desactivación por adsorción superficial de compuestos clorados a baja temperatura, pero esta desactivación es reversible y los compuestos se desorben trabajando a temperaturas superiores a 200°C.

5. Agradecimientos

Los autores quieren agradecer la financiación del MINECO (CTQ2015-64616-P, con fondos FEDER de la UE), el Gobierno Vasco (GIC07/67-

IT-450-07 y S-PE11UN074), y la UPV/EHU (UFI 11/39 e INF 12/37); así como el apoyo técnico y humano del SGIker de la UPV/EHU (XRD y XPS), y la amable cesión de muestras de Millenium Inorganic Chemicals-Cristal Global y Saint Gobain Norpro. MGV agradece la beca del Gobierno Vasco (BFI-2011-238) y JAMM la del MINECO (BES-2016-077849).

6. Referencias

- [1] Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 4 de diciembre de 2000 relativa a la incineración de residuos.
- [2] M. Gallastegi-Villa, A. Aranzabal, Z. Boukha, J. A. González-Marcos, J. R. González-Velasco, M. V. Martínez-Huerta, M. A. Bañares, *Catal. Today*, 254 (2015) 2.
- [3] M. Gallastegi-Villa, A. Aranzabal, J. A. González-Marcos, J. R. González-Velasco, *Appl. Catal. B: Environ.*, 184 (2016) 238.
- [4] F. Finocchio, G. Busca, M. Notaro, *Appl. Catal. B: Environ.*, 62 (2006) 12.
- [5] D. A. Peña, B. S. Uphade, P. G. Smirniotis, *J. Catal.*, 221 (2004) 421.
- [6] G. Marbán, A. B. Fuertes, *Appl. Catal. B: Environ.*, 34 (2001) 55.
- [7] W. Xingyi, K. Qian, L. Dao, *Appl. Catal. B: Environ.*, 86 (2009) 166.
- [8] Y. Liu, M. Luo, Z. Wei, Q. Xin, P. Ying, C. Li, *Appl. Catal. B: Environ.*, 29 (2001) 61.
- [9] F. S. Saleh, M. M. Rahman, *J. Hazard. Mater.*, 162 (2009) 1574.
- [10] G. Qi, R. T. Yang, R. Chang, *Appl. Catal. B: Environ.*, 51 (2004) 93.
- [11] P. Sun, W. Wang, X. Dai, X. Weng, Z. Wu, *Appl. Catal. B: Environ.*, 198 (2016) 389.
- [12] Y. Lu, Q. Dai, X. Wang, *Catal. Commun.*, 54 (2014) 114.
- [13] S. Cimino, L. Lisi, M. Tortorelli, *Chem. Eng. J.*, 283 (2016) 223.
- [14] A. Sultana, M. Sasaki, H. Hamada, *Catal. Today*, 185 (2012) 284.
- [15] Istadi, N.A.S. Amin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 259 (2006) 61.
- [16] E. R. Stobbe, B. A. De Boer, J. W. Geus, *Catal. Today*, 47 (1999) 161.
- [17] Z. Wu, R. Jin, Y. Liu, H. Wang, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 2217.
- [18] Z. Xu, S. Deng, Y. Yang, T. Zhang, Q. Cao, J. Huang, G. Yu, *Chemosphere*, 87 (2012) 1032.
- [19] D. Yu, W. Xingyi, L. Dao, D. Qiguang, *J. Hazard. Mater.*, 188 (2011) 132.
- [20] M. Gallastegi-Villa, A. Aranzabal, J. A. González-Marcos, J. R. González-Velasco, *Appl. Catal. B: Environ.*, 205 (2017) 310.
- [21] Y. Hou, G. Cai, Z. Huang, X. Han, S. Guo, *Chem. Eng. J.*, 247 (2014) 59.

ESTUDIO TEÓRICO Y ESPECTROSCÓPICO DEL MECANISMO DE REDUCCIÓN CATALÍTICA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN Cu-CHA: OXIDACIÓN DE Cu⁺ A Cu²⁺-NO_x.

Reisel Millán^a, Marta Moreno-González^{a,b}, Teresa Blasco^a, Patricia Concepción^a, Mercedes Boronat^{a,*}

^a *Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de Valencia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. de los Naranjos, s/n, 46022 Valencia, España*

^b *Dirección actual: Department of Chemistry, The University of British Columbia, 2036 Main Mall, Vancouver, British Columbia V6H1Z1, Canada*

*E-mail: boronat@itq.upv.es

Resumen

La reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco (NH₃-SCR-NO_x) utilizando zeolitas de poro pequeño tipo Cu-CHA es una de las tecnologías más eficientes para reducir las emisiones de NO_x de los vehículos diésel. A pesar del intenso trabajo de investigación desarrollado en este campo, todavía no se han establecido claramente ni el mecanismo completo de la reacción ni la naturaleza exacta de los centros activos en condiciones de reacción. En este trabajo se combinan espectroscopias EPR e IR in situ con cálculos DFT para estudiar el semi-ciclo de oxidación del mecanismo en los catalizadores Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34, y se demuestra experimentalmente que los cationes Cu⁺ situados en los anillos 6R de la CHA se oxidan a Cu²⁺ incluso a temperatura ambiente en presencia de NO o de NO+O₂, formando NO₂, nitritos y nitratos. A partir del estudio DFT se proponen distintos caminos de reacción con energías de activación inferiores a 15 kcal/mol, y se pone de manifiesto, tanto teórica como experimentalmente, el importante papel que desempeña la desproporcionación no catalítica de NO en N₂O+NO₂. Este estudio sugiere que la oxidación Cu⁺ → Cu²⁺ no es la etapa determinante de la velocidad de reacción.

Palabras clave: SCR-NO_x, chabacita, DFT, EPR in situ, IR in situ.

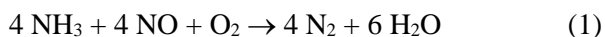
Abstract

The selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia (NH₃-SCR-NO_x) using small pore Cu-CHA zeolites is one of the most efficient technologies to reduce NO_x emissions from diesel vehicles. But despite the intense investigation in the field, neither the complete mechanism nor the exact nature of the active sites under reaction conditions are clearly established. In this contribution we combine in situ EPR and IR spectroscopies with DFT calculations to study the oxidation half-cycle of the mechanism on Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts. It is experimentally shown that Cu⁺ cations occupying the 6R sites in Cu-CHA are oxidized to Cu²⁺ even at room temperature in the presence of only NO or NO+O₂, producing NO₂, nitrites and nitrates. Several pathways are proposed from the DFT study with activation barriers lower than 15 kcal/mol, and the role of the non-catalyzed disproportionation of NO into N₂O+NO₂. This study suggests that the Cu⁺ → Cu²⁺ oxidation half-cycle is not the rate determining step of the global process.

Keywords: SCR-NO_x, chabazite, DFT, in situ EPR, in situ IR.

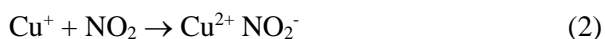
1. Introducción

La emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x) a la atmósfera causa serios problemas de contaminación como la niebla fotoquímica, la lluvia ácida y el agotamiento de la capa de ozono. Una de las tecnologías más eficientes para reducir la emisión de NO_x de los vehículos diésel es la reacción de reducción catalítica selectiva de NO_x con amoníaco, NH₃-SCR-NO_x:

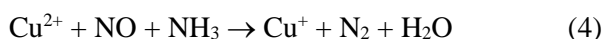


Como catalizadores se utilizan zeolitas de poro pequeño intercambiadas con metales de transición como Cu o Fe. [1-3] Entre ellas destacan, por su actividad y selectividad, el aluminosilicato Cu-SSZ-13 y el silicoaluminofosfato Cu-SAPO-34. [4, 5] Para mejorar su estabilidad a largo plazo y su comportamiento catalítico global a temperaturas alejadas de sus condiciones óptimas es importante conocer con exactitud el mecanismo completo de la reacción y la naturaleza exacta de los centros activos que participan en cada una de las etapas.

El mecanismo aceptado [6,7] está compuesto por una etapa de oxidación en la que el Cu⁺ se oxida a Cu²⁺ formando nitritos o nitratos:



Una etapa intermedia en la que el amoníaco reacciona con los nitritos y nitratos produciendo N₂+H₂O, sin cambio en el estado de oxidación del cobre, y una etapa de reducción en la que el Cu²⁺ se reduce a Cu⁺ por acción conjunta de NO+NH₃:



cerrándose así el ciclo catalítico. Sin embargo, no existe unanimidad acerca de cuál es la naturaleza exacta de los cationes – bien solvatados por NH₃ y móviles [8] o bien anclados a la red de la zeolita ocupando posiciones en los anillos de 6R u 8R [9, 10] – o sobre cuál es la etapa determinante de la reacción y si ésta es distinta en función de la temperatura de trabajo. Por todo ello, es necesario un estudio teórico detallado de cada una de las etapas del mecanismo, cuyas conclusiones puedan ser confirmadas experimentalmente a través de estudios cinéticos o espectroscópicos. En esta contribución presentamos tal tipo de estudio para la etapa de oxidación de Cu⁺ a Cu²⁺.

2. Experimental

2.1. EPR. Los espectros EPR se obtuvieron utilizando un espectrómetro Bruker EMX-12, operando en la banda-X, con una frecuencia de modulación de 100 KHz y una amplitud de 1.0

Gauss. Los espectros se midieron a temperatura variable (-170°C a 250°C) utilizando N₂ líquido o gaseoso dependiendo de la temperatura de medida.

2.2. IR. Los espectros IR se obtuvieron utilizando un espectrómetro Bruker, Vertex 70, con un detector DTGS y una resolución de 4 cm⁻¹. Se conectó una celda de IR que permite tratamientos in situ en atmósfera controlada y temperaturas entre 25°C y 500°C con un sistema de vacío para la dosificación de gases.

2.3. DFT. Los cálculos periódicos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) se llevaron a cabo utilizando el funcional de Perdew-Wang (PW91) y el programa de cálculo VASP. Se utilizaron ondas planas con un valor de cutoff de 450 eV y el formalismo de “projected augmented wave” (PAW). La integración en el espacio recíproco se llevó a cabo en el punto gamma de la zona de Brillouin. Los estados de transición se obtuvieron con el algoritmo DIMER. En las optimizaciones de geometría se relajaron las posiciones de todos los átomos del sistema sin ninguna restricción, y las frecuencias se obtuvieron diagonalizando la matriz Hessiana correspondiente a los desplazamientos de los átomos de Cu, N, H y O no pertenecientes al catalizador. La estructura de la chabacita se simuló mediante una celda hexagonal con parámetros de celda que $a = b = 13.8026 \text{ \AA}$, $c = 15.0753 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ and $\gamma = 120^\circ$ que contiene 36 átomos T y 72 O. Los catalizadores Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34 se modelaron sustituyendo dos átomos de Si o P de la red por dos átomos de Al o Si, respectivamente, y se situó un catión de Cu⁺ en el anillo de 6R con un centro ácido Brönsted cercano para mantener el sistema neutro. Se consideraron los modelos que se muestran en la Figura 1.

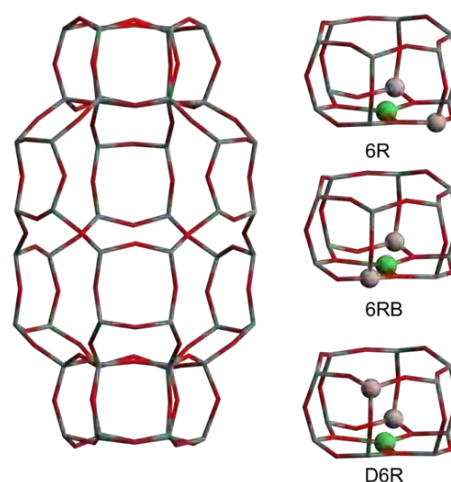


Figura 1. Estructura de la CHA y modelos utilizados en el estudio teórico. Las bolas grises y verdes son átomos de Al y Cu, respectivamente.

3. Resultados y discusión

Los experimentos de espectroscopia EPR operando o in situ proporcionan información sobre el cambio en el estado de oxidación del cobre durante la reacción y sobre el entorno de coordinación de los cationes Cu^{2+} . Tal como se observa en la Figura 2, las muestras deshidratadas de Cu-SSZ-13 (y también de Cu-SAPO-34) muestran las señales típicas asociadas a cationes Cu^{2+} interaccionando con la red de la zeolita. En presencia de la mezcla de reacción, compuesta por $\text{NO}/\text{NH}_3/\text{O}_2$, aparece una nueva señal con parámetros EPR $A_{\text{II}} = 142$ y $g_{\text{II}} = 2.289$ que se asigna a especies tipo nitrito o nitrato ($\text{Cu}^{2+}\text{NO}_2^-$ o $\text{Cu}^{2+}\text{NO}_3^-$) y que denotamos como $\text{Cu}^{2+}\text{NO}_x^-$. [11] Esta señal se observa también cuando las muestras de catalizador se ponen en contacto con una mezcla de $\text{NO}+\text{O}_2$, es decir, en ausencia de NH_3 , a temperaturas en aumento desde 25°C hasta 230°C . Del mismo modo, la señal asignada a especies $\text{Cu}^{2+}\text{NO}_x^-$ se observa a temperaturas entre 25°C y 230°C cuando el catalizador se pone en contacto con NO en elevada concentración, $16\text{NO}/\text{Cu}$. Estos resultados indican que la oxidación de Cu^+ a Cu^{2+} se produce ya a 25°C en presencia de la mezcla de reacción, en presencia de $\text{NO}+\text{O}_2$, y en presencia únicamente de NO , por lo que es improbable que sea la etapa determinante de la reacción.

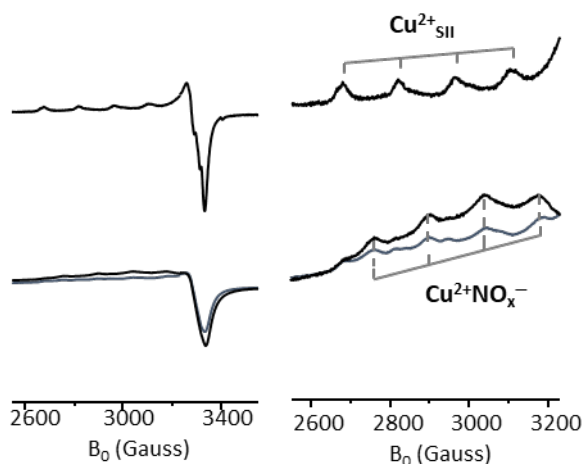


Figura 2. Espectro EPR de la zeolita Cu-SSZ-13 deshidratada a 450°C (arriba) y en presencia de la mezcla de reacción: $\text{NO}/\text{NH}_3/\text{O}_2$ (abajo) a 230°C (línea negra) y a 250°C (línea azul).

A continuación se realizó un estudio teórico del semi-ciclo de oxidación del mecanismo de la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ utilizando cálculos periódicos DFT, y considerando que el centro activo inicial es un catión Cu^+ situado en una unidad D6R de la chabacita, tal como se muestra en la Figura 1 para la zeolita SSZ-13. Se exploraron distintos caminos de reacción incluyendo la reacción directa de $\text{NO}+\text{O}_2$ para dar $\text{Cu}^{2+}\text{NO}_3^-$

(estructura 2 en la Figura 3), la co-adsorción de $2\text{NO}+\text{O}_2$ (estructura 5) para dar o bien $\text{Cu}^{2+}\text{NO}_2$ NO_2 (estructura 6), o bien $\text{Cu}^{2+}\text{NO}_2\text{NO}_2$ (estructura 7), la transformación de $\text{Cu}^{2+}\text{NO}_2^- \text{NO}_2$ en $\text{Cu}^{2+}\text{NO}_3^- \text{NO}$ (estructura 9), así como otros procesos en los que participan moléculas adicionales de NO_2 . El perfil de energía que se muestra en la Figura 3 indica que la formación de nitratos por reacción directa de $\text{NO}+\text{O}_2$, descrita previamente como etapa determinante del mecanismo [6], presenta una energía de activación (23 kcal/mol) muy superior a otras posibles rutas no consideradas previamente, y que suponen la formación de nitritos y NO_2 con energías de activación inferiores a 15 kcal/mol .

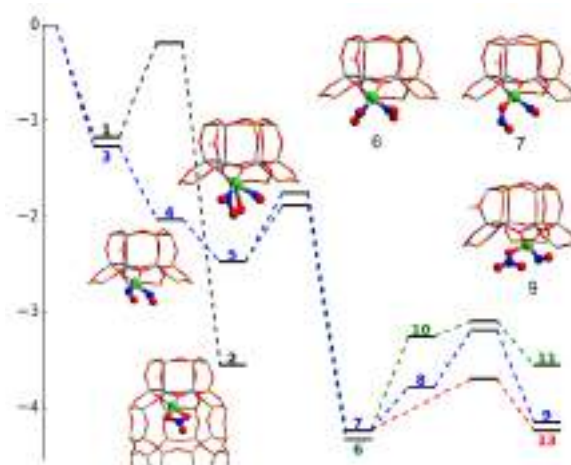
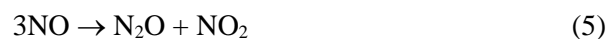


Figura 3. Perfil de energía (en eV) mostrando distintos posibles caminos de reacción para la oxidación de Cu^+ a $\text{Cu}^{2+}\text{NO}_x^-$ así como la geometría optimizada de algunos intermedios obtenidos.

Además, para explicar la oxidación de Cu^+ a Cu^{2+} en presencia únicamente de NO observada por espectroscopia EPR, se consideró el proceso de desproporciónación no catalítica:



que produce, además de N_2O y NO_2 , los dímeros N_2O_3 y N_2O_4 observados por espectroscopia IR. La conclusión del estudio teórico es que existen varios caminos de reacción para formar NO_2 y $\text{Cu}^{2+}\text{NO}_2^-$ con energías de activación entre 10 y 15 kcal/mol , mientras que la formación de $\text{Cu}^{2+}\text{NO}_3^-$ necesita energías de activación superiores a 23 kcal/mol excepto en presencia de una elevada concentración de NO_2 .

La espectroscopia IR complementa la espectroscopia EPR y proporciona información relevante sobre la naturaleza química de las especies adsorbidas, su geometría y la fuerza de la interacción. Para confirmar las propuestas del estudio teórico se estudió la interacción de los

catalizadores Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34 con NO, NO₂ y con una mezcla de NO+O₂ a 25°C y a temperaturas en aumento hasta alcanzar los 250°C.

La Figura 4 muestra el espectro de Cu-SAPO-34 en presencia de NO+O₂ a 25°C. Inicialmente se observan señales a 1885-1905 cm⁻¹ asociadas a NO adsorbido, así como picos correspondientes a N₂O y N₂O₄ formados en la desproporción no catalítica de NO. Al añadir O₂ aparecen señales asociadas a Cu²⁺NO₂⁻, Cu²⁺NO₃⁻ y NO₂ adsorbido (a 1507, 1578 y 1604 cm⁻¹), siendo la señal asociada a nitratos más intensa cuando las muestras se pre-activan en O₂ y cuando se aumenta la temperatura. A medida que pasa el tiempo, o al aumentar la temperatura, aparece una señal a 1668 cm⁻¹ debida a NO₂ en fase gas, que confirma los mecanismos propuestos teóricamente. El comportamiento de la zeolita Cu-SSZ-13 es similar, aunque la intensidad de las bandas asociadas a nitratos es mayor que en el catalizador Cu-SAPO-34.

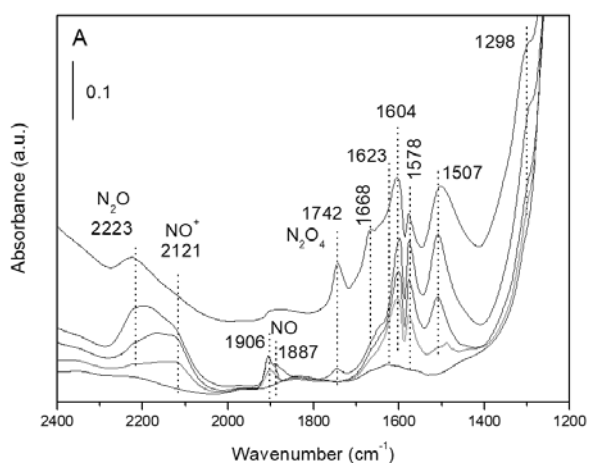


Figura 4. Espectro IR de Cu-SAPO-34 en presencia de NO (línea gris) y de una mezcla de NO+O₂ a 25°C.

4. Conclusiones

El semi-ciclo de oxidación del mecanismo de la reacción de NH₃-SCR-NO_x se ha estudiado mediante una combinación de espectroscopias EPR e IR *in situ* y cálculos DFT. La aparición de una señal correspondiente a Cu²⁺NO_x⁻ en el espectro EPR de Cu-SAPO-34 a 25°C en presencia de NO o de NO+O₂ indica que la oxidación de Cu⁺ a Cu²⁺ ocurre a bajas temperaturas en ausencia de NH₃. Este descubrimiento se confirma por espectroscopia IR, puesto que cuando el catalizador se expone a NO₂ o a una mezcla de NO+O₂ a 25°C se observan claramente bandas asociadas a NO₂ adsorbido y a Cu²⁺NO₂⁻. El estudio teórico propone varios posibles caminos de reacción para oxidar Cu⁺ a Cu²⁺ bien por adsorción de NO₂, bien por reacción de NO+O₂ generando

especies NO₂ o nitrito adsorbidas. Estos caminos de reacción implican energías de activación entre 10 y 15 kcal/mol, y son cinéticamente relevantes a 25°C, mientras que la formación de nitratos implica energías de activación superiores a 22 kcal/mol. En conjunto, los resultados indican que la oxidación de Cu⁺ a Cu²⁺ no es la etapa determinante de la velocidad de la reacción de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el MINECO a través del “Programa Severo Ochoa” (SEV 2012-0267; SEV-2016-0683), MAT2015-71261-R y CTQ2015-68951-C3-1-R, y por la Unión Europea a través del proyecto ERC-AdG-2014-671093 (SynCatMatch). Se agradecen los recursos computacionales y el soporte técnico de la Red Española de Supercomputación (RES) y el Centre de Càlcul de la Universitat de Valencia. R. M. agradece a “La Caixa – Severo Ochoa” International PhD Fellowships (call 2015).

6. Referencias

- [1] F. Gao, J. Kwak, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *Topics in Catalysis*, 56 (2013) 1441.
- [2] A. M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-González, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Chem. Soc. Reviews*, 44 (2015) 7371.
- [3] R. Zhang, N. Liu, Z. Lei, B. Chen, *Chemical Reviews*, 1166 (2016) 3658.
- [4] U. Deka, I. Lezcano-González, B. M. Weckhuysen, A. M. Beale, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 413.
- [5] C. Paolucci, J. R. Di Iorio, F. H. Ribeiro, R. Gounder, W. F. Schneider, *Advances in Catalysis*, 59 (2016) 1.
- [6] T. V. W. Janssens, H. Falsig, L. F. Lundegaard, P. N. R. Venneström, S. B. Rasmussen, P. G. Moses, F. Giordanino, E. Borfecchia, K. A. Lomachenko, C. Lamberti, S. Bordiga, A. Godiksen, S. Mossin, P. Beato, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 2832.
- [7] J. R. Di Iorio, S. A. Bates, A. A. Verma, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, J. T. Miller, R. Gounder, *Topics in Catalysis*, 58 (2015) 424.
- [8] C. Paolucci, I. Khurana, A. A. Parekh, S. Li, A. J. Shih, H. Li, J. R. Di Iorio, J. D. Albarracin-Caballero, A. Yezerets, J. T. Miller, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, W. F. Schneider, R. Gounder, *Science*, 357 (2017) 898.
- [9] S. A. Bates, A. A. Verma, C. Paolucci, A. Pareck, T. Anggara, W. F. Schneider, J. T. Miller, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, *Journal of Catalysis*, 312 (2014) 87.

- [10] A. M. Beale, I. Lezcano-González, W. A. Slawinski, D. S. Wragg, *Chemical Communications* 52 (2016) 6170.
- [11] E. Fernández, M. Moreno-González, M. Moliner, T. Blasco, M. Boronat, A. Corma, *Topics in Catalysis* (2018) accepted.

EXPLORING THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF BIOGENIC SILICA UNDER SIMULATED SOLAR LIGHT

Juan Matos^{a,*}, María C. Fernández de Cordoba^{a,b}, Conchi O. Ania^b

^a *Hybrid and Carbon Materials Group, Bioenergy Department, Technological Development Unit, University of Concepción, Chile.*

^b *POR2E Group, CEMHTI CNRS (UPR3079), Univ. Orleans, Orleans, France.*

**E-mail: jmatoslale@gmail.com*

Resumen

Se prepararon catalizadores híbridos por síntesis solvotérmica empleando cascarillas de arroz (RH) como precursor biogénico en presencia o ausencia de TiO₂. La eficiencia del material prístino (RH-Si) y del fotocatalizador híbrido (RH-Si-Ti) fue evaluada para la degradación de un colorante recalcitrante bajo luz solar simulada (rodamina-B). Los resultados indican que los catalizadores preparados desarrollaron una estructura micro-/mesoporosa, con áreas superficiales nada despreciables entre 65 a 175 m²/g. La calcinación a 350 °C mejoró considerablemente la actividad fotocatalítica del material biogénico derivado de RH en hasta tres veces, con respecto a la muestra no calcinada. Por otro lado, el fotocatalizador crudo en presencia de titanía (RH-Si-Ti) mostró 8 veces más fotoactividad que la muestra calcinada (RH-Si-Ti-350), lo que sugiere una fuerte interacción entre las fases SiO₂ y TiO₂ durante la calcinación. Los resultados se han podido correlacionar claramente con el pH superficial de los sólidos y las fases cristalinas SiO₂-TiO₂. Los catalizadores obtenidos están principalmente compuestos de sílica biogénica y, lo que es más importante, muestran una actividad fotocatalítica comparable a la de TiO₂ comercial (TiO₂-P25) en la degradación de rodamina-B bajo luz solar simulada.

Palabras clave: Sílica biogénica, cascarillas de arroz, fotocatalisis, rodamina B, irradiación solar.

Abstract

Hybrid materials were prepared by the solvothermal treatment of rice husk (RH) as biogenic precursor in the presence and absence of TiO₂. The efficiency of the bare RH-Si and hybrid photocatalysts RH-Si-Ti was evaluated in the degradation of rhodamine-B under simulated solar light. Data showed that the prepared catalysts displayed a well-developed mesoporous texture with non-negligible surface areas ranging from 65 to 175 m²/g. The calcination at 350°C improved the photocatalytic activity obtained from the biogenic precursor by three times in the absence of TiO₂. At converse, RH-Si-Ti photocatalyst showed 8 times higher photoactivity than the calcined sample RH-Si-Ti-350 suggesting a strong interaction between SiO₂ and TiO₂ along calcination. Results were correlated with the surface pH and the SiO₂-TiO₂ crystalline phases. The obtained materials are mainly composed of biogenic silica, and most importantly, showed photocatalytic activity comparable to that of commercial TiO₂-P25 powders for the degradation of a recalcitrant dye under simulated solar light.

Keywords: Biogenic silica, rice husks, photocatalysis, rhodamine B, solar irradiation.

1. Introduction

Biogenic silica obtained from rice husks is receiving an increasing attention in the last years for its use as adsorbent, electrode and catalyst in various application fields covering wastewater treatment [1], biomedicine [2], energy storage in batteries [3], and catalysis [4]. In contrast, scarce applications have been reported in solar photocatalysis, mainly due to the low absorption coefficient in the solar range of most silica-based materials. In this sense, the main objective of the present work is to prepare silica-TiO₂ hybrid materials and to evaluate their activity for the photocatalytic degradation of recalcitrant dyes (i.e, rhodamine B) in aqueous medium under simulated solar light.

2. Experimental

The materials were prepared by solvothermal synthesis by mixing ca. 0.5 g of crushed and sieved rice husks (RH) in 9 mL of ethanol. The resulting solution was sealed into a glass vial inside a Teflon-lined autoclave and heated at 180 °C for 16 h. The obtained brown solid was filtered and washed several times in absolute ethanol, and finally dried under static-air at 100 °C for 2 h. The resulting hybrid material was denoted as RH-Si. A hybrid catalyst was prepared by incorporating ca. 0.5 g titanium (IV) isopropoxide to the RH dispersion (sample RH-Si-Ti). A reference TiO₂ catalyst was synthesized (TiO₂ synth) following the same procedure in the absence of RH. Calcination of the catalysts was carried out in a muffle at 350 °C for 2 h under static air; calcined samples were denoted RH-Si-350 and RH-Si-Ti-350. All the samples were characterized using various techniques (e.g., gas adsorption, surface pH). The SiO₂ and TiO₂ composition in the hybrid catalysts was estimated from gravimetric analysis.

Rhodamine B (RhB) was selected as recalcitrant dye to carry out the photocatalytic degradation tests, using UV-visible spectroscopy to follow the extent of the reaction. Preliminary studies of adsorption in the dark of RhB were performed for all the catalysts, using the Langmuir and Freundlich models to calculate the adsorption parameters. For the photocatalytic tests, a Pyrex open-to-air photoreactor was used with 125 mL of solution and 125 mg of catalyst. Commercial silica (SiO₂ comm) and titania (TiO₂-P25) were used for comparison purposes. The photocatalyst loading was fixed to 1 g L⁻¹, and for a proper comparison, equivalent amounts of commercial silica or titania were used in the hybrid catalysts. Irradiation was provided by a solar simulator

(250W Xe-lamp). The initial concentration of RhB was adjusted based on the dark adsorption tests to assure the same concentration (ca. 8.5 ppm) when the illumination was applied.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C for the synthesized catalysts. The rice husk precursor (RH) before the solvothermal treatment is also included for comparative reasons. Table 1 contains a summary of the main textural properties, as well selected physicochemical parameters of the samples.

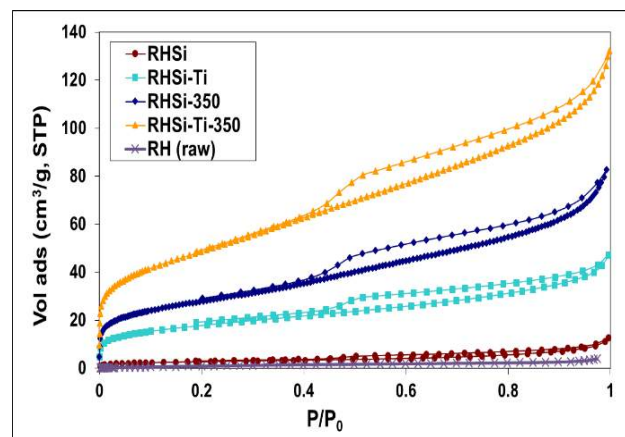


Figure 1. N₂ adsorption-desorption isotherms of the prepared materials.

As seen in Figure 1, the solvothermal treatment of the precursor promoted the development of the porosity; all the samples displayed a mesoporous texture, with surface areas ranging from 65 to 175 m²/g (Table 1). The calcination treatment increased the surface area of the catalysts, with sample RH-Si-350 showing a BET surface area one order magnitude higher (Table 1) than that of RH-Si. In the presence of titania, the effect of the calcination is not so remarkable, accounting for an increase of 2.7. This suggests a strong interaction between the silica matrix and the titanium atoms during the calcination, likely because of the formation of titanium-silica intercalating compounds [5].

The samples also different displayed carbon contents, following the order: RH-Si-Ti-350 (3 wt.%), RH-Si-350 (5 wt.%), RH-Si-Ti (17 wt.%) and RH-Si (18 wt.%).

It can be also noted that after calcination the surface pH of RH-Si became more basic, likely as a result of the elimination of acidic surface groups such as carboxylates, and/or to the formation of metallic silicates. For sample RH-Si-Ti, the surface pH remained unmodified on calcination.

Table 1. Selected physicochemical properties of the studied samples.

| | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | $V_{\text{total}}^{\text{a}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | pH^{b} |
|-------------------------------|--|--|------------------------|
| RH-Si | 10 | 0.017 | 6.7 |
| RH-Si-350 | 101 | 0.125 | 8.2 |
| $\text{SiO}_2_{\text{comm}}$ | 250 | 0.400 | 6.5 |
| RH-Si-Ti | 65 | 0.070 | 6.0 |
| RH-Si-Ti-350 | 174 | 0.194 | 5.9 |
| $\text{TiO}_2\text{-P25}$ | 45 | 0.150 | 6.4 |
| $\text{TiO}_2_{\text{synth}}$ | -- | -- | 5.9 |

^a Total pore volume at $p/p_0 \approx 0.99$; ^b Surface pH

Figure 2 shows the photocatalytic degradation of RhB on the different photocatalysts, compared to the photolysis of the dye. Table 2 compiles the adsorption parameters (dark conditions) from fitting data to the Langmuir and Freundlich isotherm models, as well as the first-order apparent rate-constants (k_{app}) obtained for the photodegradation.

All the catalysts not containing TiO_2 (Fig. 2 top) showed higher activity than direct photolysis (negligible in our experimental conditions). Also, the calcination significantly enhanced the activity of RH-Si sample. After 5 h irradiation, ca. 60% of RhB was photodegraded using catalyst RH-Si-350, compared to ca. 25% for sample RH-Si. Indeed, the k_{app} obtained for RH-Si-350 was ca. 3 and 17 times higher than those of RH-Si and commercial silica, respectively. This can be due both to the increased surface area and/or to the presence of photoactive silicate phases formed during the calcination. Interestingly, commercial SiO_2 showed a negligible photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B, despite its high surface area (Table 1).

The incorporation of TiO_2 in the catalysts improved the degradation of the dye (Fig. 2 down), although different trends were observed for the calcination. For RH-Si-Ti-350, about 10 % of degradation was achieved after 5 h of irradiation. This indicates that the new phases (likely titanium silicates) formed during calcination are most likely non-photoactive. In contrast, for RH-Si-Ti the degradation was ca. 70%, comparable to that obtained for the commercial catalyst $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

It is important to note that the experiments with $\text{TiO}_2\text{-P25}$ were performed with an equivalent amount of TiO_2 than that of the hybrid catalysts

(ca. 0.134 g L^{-1}). Thus, it can be inferred that in terms of k_{app} , $\text{TiO}_2\text{-P25}$ is only 1.3 times more active than herein synthesized materials.

Table 2. Adsorption and kinetic parameters of RhB obtained by fitting to Langmuir and Freundlich models.

| | K_{L}^{a} (L/g) | $q_{\text{max}}^{\text{b}}$ (mg/g) | K_{F}^{c} (L/g) | n^{d} |
|--------------|---|--|---|----------------|
| RH-Si | 0.04 | 13.4 | 0.5 | 1.2 |
| RH-Si-350 | 1.43 | 15.7 | 7.5 | 2.4 |
| RH-Si-Ti | 0.23 | 10.6 | 2.1 | 1.9 |
| RH-Si-Ti-350 | 0.78 | 10.2 | 4.3 | 3.0 |

| | $n_{\text{ads}}^{\text{e}}$ (μmol) | $k_{\text{app}}^{\text{f}} \times 10^{-3}$ (min^{-1}) |
|------------------------------|---|--|
| $\text{SiO}_2_{\text{comm}}$ | 0.36 | 0.2 |
| $\text{TiO}_2\text{-P25}$ | 0.14 | 5.5 |
| $\text{TiO}_2\text{-synth}$ | 0.15 | 0.4 |
| RH-Si | 1.50 | 1.1 |
| RH-Si-350 | 3.33 | 3.4 |
| RH-Si-Ti | 2.22 | 4.1 |
| RH-Si-Ti-350 | 2.40 | 0.5 |

^a Langmuir adsorption constant; ^b Maximum adsorption capacity obtained from Langmuir model; ^c Freundlich adsorption constant; ^d Freundlich heterogeneity parameter; ^e RhB adsorbed after 60 min in dark conditions; ^f First-order apparent rate-constant of photodegradation assays.

On the other hand, it is important to correlate the above photocatalytic results with the adsorption parameters obtained from the Langmuir and Freundlich models (Table 2). The Langmuir adsorption constant (K_{L}) is ca. 36 times higher for the RH-Si-350 sample than RH-Si. In other words, the thermodynamic trend for the RhB adsorption is clearly enhanced in the calcined sample than in the non-calcined catalyst. This points out the positive effect of the calcination material in both the adsorption and the photoactivity. RhB is a zwitterionic cationic dye with a pK_a of 3.1 units, with the zwitterion form being predominant above this pH [6,7].

Hence, the enhancement in the K_{L} in the calcined sample indicates that the adsorption on these materials is favored in basic conditions where the zwitterionic form of the dye is

predominant in solution.

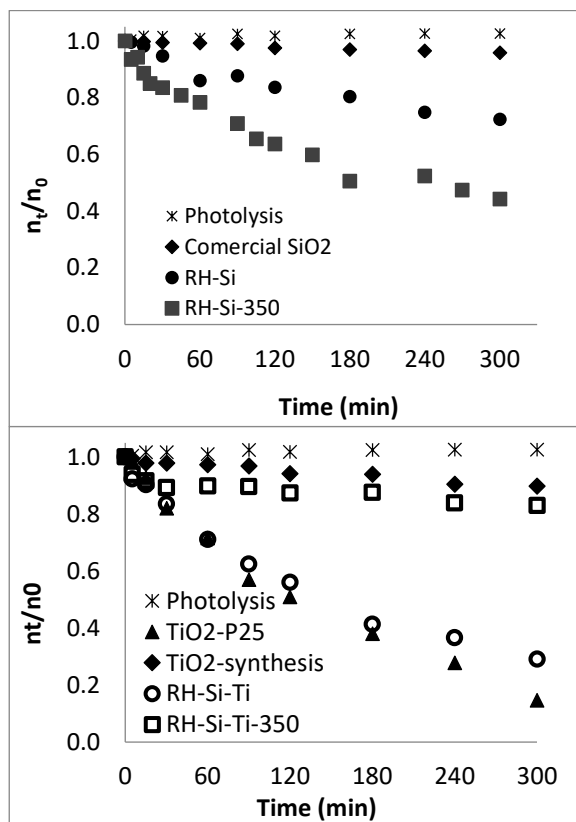


Figure 2. Kinetics of photocatalytic degradation of RhB on (top) silica-based and (down) TiO₂-based photocatalysts.

A similar behavior was found for the Freundlich adsorption constant, being K_F ca. 15 times higher in the calcined sample. On the other hand, for the catalysts containing titania (sample RH-Si-Ti-350) the calcination brought about a less remarkable increase of 3.4 and 2.0 for K_L and K_F values, respectively. This is likely attributed to the less important modifications in the surface area and pH upon calcination in the presence of TiO₂ (Table 1). Regarding adsorption capacity (q_{max}), sample RH-Si-350 showed a slight higher value (ca. 1.2 times higher) compared to its non-calcined counterpart, while the uptake in the TiO₂-containing samples was practically the same after calcination.

Additionally, the Freundlich parameter n , which is an indication of the surface heterogeneity of the solid, shows that the calcination increased the surface heterogeneity of the catalysts. This could be attributed to the changes in the porosity discussed above (Table 1).

The enhanced photoactivity of RH-Si-350 compared to RH-Si can also be correlated with the better adsorption capacity of the former, as

evidenced in the adsorption parameters shown in Table 2. This does not seem to be the case for sample RH-Si-Ti-350, where the decreased photoactivity does not follow the trends of the surface pH, dark adsorption uptake or porosity. We attribute this decrease in the photoactivity to the formation of non-photoactive titanium silicates. To validate this hypothesis, a deep characterization of the crystalline phases of the materials is currently ongoing by means of XRD, XPS and STEM analysis.

4. Conclusions

We have obtained materials by a simple solvothermal modification of a biomass precursor (i.e., rice husks) and explored its application as photocatalysts under solar irradiation. The obtained materials are mainly composed of biogenic silica, and most importantly, showed photocatalytic activity comparable to that of commercial TiO₂-P25 powders for the degradation of a recalcitrant dye under simulated solar light. We believe that this result opens new perspectives for the development of low cost novel biogenic-derived materials with a large potential as photocatalysts for environmental remediation.

5. Acknowledgements

The authors thank the financial support of Chilean projects: FONDECYT 1161068, Basal Program PFB-27 and Franco-Chilean network on biochars valorization BIOCval2E (REDES-170004). MCFC thanks the Basal Program PFB-27 of UDT (University Concepcion, Chile) for her fellowship for an internship in Chile.

6. References

- [1] M. Ahmaruzzaman, V.K. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Research*, 50 (2011) 13589.
- [2] A.A. Alshatwi, J. Athinarayanan, V.S. Periasamy, *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, 47 (2015) 8.
- [3] Y. Shen, *J. Agric. Food Chem.* 65 (2017) 995.
- [4] F. Adam, J.N. Appaturi, A. Iqbal, *Catal. Today*, 190 (2012) 2.
- [5] J. Matos, A. García, S.E. Park, *Appl. Catal. A: General*, 393 (2011) 359.
- [6] R.J. Carmona, L.F. Velasco, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, C.O. Ania, *Appl. Catal. A: General* 507 (2015) 91.
- [7] E.D. Isaacs Paez, *PhD Thesis*, (2014) Adsorción de contaminantes inorgánicos y orgánicos sobre materiales laminares y carbonosos, Univ. Autónoma San Luis Potosí, México.

MEJORA EN LA FORMULACIÓN CATALÍTICA DE PAPELES CERÁMICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES DIESEL

Sabrina Leonardi^a, Eric M. Gaigneaux^b, Damien P. Debecker^b, Eduardo E. Miró^a, Viviana G. Milt^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL- CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.

^b Institute of Condensed Matter and Nanosciences – MOlecules, Solids and reactiviTy (IMCN/MOST), Université catholique de Louvain, Croix du Sud 2 box L7.05.17, 1348 Louvain-La-Neuve, Belgium

*E-mail: vmilt@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se prepararon catalizadores estructurados flexibles, mediante un método papelerero, sustituyendo parcialmente las fibras celulósicas por fibras de SiO₂-Al₂O₃, sobre las que se depositaron catalizadores de Co,Ba,K y Co,Ce, para aplicarlos al quemado de hollín diesel. La incorporación de las fases catalíticas se realizó por dos métodos, por goteo y por spray parcialmente seco de las soluciones precursoras, sobre los papeles cerámicos. En la caracterización por SEM se encontraron partículas catalíticas > 10 µm para el primer método y < 1 µm para el segundo, mientras que mediante EDX se observó que el K mejora la dispersión de los elementos catalíticos. Por FTIR, se evidencia la formación de especies tipo O₂²⁻ y O²⁻ asociados al CeO₂ del ligante y en presencia de K, lo que otorga mejores propiedades catalíticas a los sistemas que contienen Co,Ba,K respecto de los que contienen Co,Ce. Los perfiles de TPR evidencian la presencia de la perovskita BaCoO₃, tanto en el catalizador fresco como luego de cinco ciclos de reacción para el sistema impregnado por goteo, lo que le otorga mayor estabilidad respecto al impregnado por spray, ya que ésta tiene la capacidad de entrapar los NO_x liberándolos a mayor temperatura, ayudando así a la oxidación del hollín diesel.

Palabras clave: Co,Ce; Co,Ba,K; papeles cerámicos catalíticos; catalizadores estructurados; combustión de hollín.

Abstract

Two different series of flexible structured catalysts were prepared either by drip impregnation or by the spray method for the catalytic combustion of diesel soot, which consisted of Co,Ba,K or Co,Ce deposited on SiO₂-Al₂O₃ ceramic paper matrixes. SEM images showed that the impregnation method generated catalytic particles concentrated as large chunks (> 10 µm), mainly cumulated on ceramic fiber crossings, whereas the spray method produced smaller catalytic particles (< 1 µm) well distributed throughout the ceramic paper. Co,Ba,K particulates appeared better dispersed on the surface of ceramic fibers than Co,Ce due to the presence of K. Additionally, FTIR spectra showed the formation of O₂²⁻ and O²⁻ species associated to CeO₂ on those samples containing potassium that gave better catalytic properties to the Co,Ba,K-ceramic paper, resulting the Co,Ba,K drip impregnated the best catalyst both considering activity and stability. TPR experiments also indicated the formation of BaCoO₃ in Ba-containing ceramic paper, which could help in maintaining the catalyst activity after several TPO runs through the capacity of this mixed perovskite-type oxide to trap and release NO_x.

Keywords: Co,Ba,K; Co,Ce; catalytic ceramic paper; structured catalysts; diesel soot combustion

1. Introducción

En los últimos años se viene estudiando con más énfasis la posibilidad de utilizar soportes catalíticos fibrosos, aplicados a catálisis ambiental, debido a que poseen una alta relación superficie volumen además de una alta porosidad, lo que es beneficioso ya que ofrecen baja o casi nula caída de presión dentro de los reactores catalíticos. Estas estructuras son además flexibles, pudiendo adoptar diferentes formas geométricas, lo cual las hace aplicables a diferentes conformaciones de reactor. Son de menor costo con relación a los soportes monolíticos, y son capaces de alojar catalizadores por medio de impregnaciones relativamente sencillas. Para la obtención del soporte flexible, en este trabajo se utiliza una técnica estándar de fabricación de papel reemplazando parcialmente las fibras celulósicas por cerámicas con una etapa posterior de deposición del catalizador, de modo de obtener filtros catalíticos de partículas resistentes a altas temperaturas [1].

Los catalizadores así sintetizados, se proponen para el quemado de hollín diesel, debido a la creciente contaminación ambiental provocada por la utilización de vehículos tanto livianos como pesados con ese tipo de motores, y teniendo en consideración que este tipo de emisiones han sido declaradas cancerígenas por la OMS [2]. Debido a que las partículas de tamaños menores pueden ingresar fácilmente al organismo causando afecciones pulmonares, entre otras, dichas emisiones están estrictamente reguladas por la norma EURO6 [3]. Por lo tanto se puede pensar en la utilización de los papeles cerámicos desarrollados para que actúen como filtros de partículas de hollín, pudiendo con éstos retener las partículas a la salida del motor por filtración, y luego con la acción de un catalizador debidamente elegido quemarlas in situ a la temperatura que se encuentran los gases de escape a la salida del motor.

En trabajos previos [4] se estudiaron dos maneras de impregnar el catalizador. Una es mediante goteo de soluciones simples o mixtas directamente sobre el papel, y la segunda mediante la impregnación de las mismas soluciones previamente atomizadas y secadas. Utilizando un sistema catalítico con Co y Ce se pudo observar que con el método spray se obtuvieron partículas catalíticas pequeñas dispersas homogéneamente lo cual facilitaba la acción catalítica del sistema preparado consiguiéndose así, temperaturas de velocidades máximas de combustión de 450°C aproximadamente.

Continuando con este estudio, nos propusimos

hacer ciclos sucesivos de TPO con el fin de evaluar la estabilidad de los sistemas Co-Ce, a la vez que se probó otro sistema catalítico que contiene Co, Ba y K, siendo la función del primero oxidar las partículas de hollín mientras que los dos últimos se agregan con el fin de entrapar los NOx producidos normalmente en este tipo de emisiones y favorecer el contacto hollín-catalizador, respectivamente. Se prepararon los nuevos sistemas catalíticos mediante ambos métodos de impregnación (por goteo y por spray) y se los evaluó tanto en actividad como en estabilidad catalítica.

2. Experimental

Preparación de los papeles cerámicos

Se prepararon papeles cerámicos utilizando la técnica estándar de fabricación de papel celulósico (Fig.1), reemplazando parcialmente las fibras celulósicas por fibras cerámicas y adicionando un polielectrolito catiónico y otro aniónico con el fin de obtener un efecto dual, generando flóculos en la suspensión de preparación del papel que ayudan a obtener una mayor retención de fibras y partículas en la etapa de filtración [4]. Para esto, se parte de 1 L de una solución de NaCl 0,01 N y se agregan bajo agitación, en forma sucesiva, 66 mL de solución de polielectrolito catiónico (PVAm) 1 g/L, 10 g de fibras cerámicas ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$), 10 g de suspensión de CeO_2 (Nyacol) como ligante para dar resistencia mecánica al soporte, 1,5 g de fibras celulósicas con el fin de formar adecuadamente la matriz de papel y finalmente 23 mL de solución de polielectrolito aniónico (A-PAM) 1 g/L.



Figura 1. Esquema de preparación de los papeles cerámicos.

Luego de la filtración, la mata de papel formada se prensa, se seca bajo condiciones controladas (52% de humedad, 23°C) y finalmente se calcina a 650°C durante 2 h.

Incorporación de los elementos catalíticos

Para la adición de los catalizadores se utilizaron dos métodos: i) *Impregnación con spray seco*, que consiste en el empleo de un equipo con un sistema de generación de aerosoles junto con un horno tubular (400°C) en el que se secan rápidamente las gotas formadas. Este aerosol parcialmente seco y pulverizado se deposita directamente sobre el disco de papel cerámico [5]. En el atomizador (6-Jet 9306^a atomizador de TSI) se colocó una solución mixta de 0,056 g/ml Ba(Ac)₂, 0,111 g/ml de Co(NO₃)₂ y 0,034 g/ml de KNO₃ y se pulverizó el disco de papel cerámico por un lapso de 6 h. con el fin de obtener el papel cerámico catalítico con 5%p de fase activa referida a la masa de fibras cerámicas. Luego se calcinó a 600°C durante 2 h. La muestra así preparada se denominó Co,Ba,K-S. Otra muestra de papel fue impregnada con el mismo método con una solución mixta de 0,622 g/ml Ce(NO₃)₃ y 0,556 g/l de Co(NO₃)₂, y a los papeles cerámicos catalíticos así obtenidos se los denominó Co,Ce-S. ii) *Impregnación por goteo*, el cual consiste en incorporar mediante goteo las soluciones mixtas antes mencionadas hasta saturación del papel, para obtener un total de fase activa del 5%p respecto a la masa de fibras cerámicas. A los papeles cerámicos así preparados y luego de la calcinación a 600°C por 2 h se los denominó Co,Ba,K-I y Co,Ce-I.

Caracterización

La morfología de las muestras fue determinada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo Jeol JSM-35C con un voltaje de 20 kV, mientras que el análisis elemental semicuantitativo se realizó mediante análisis de la energía dispersiva de rayos X (EDX) con un dispositivo marca Phenom modelo Word ProX con un voltaje de 15 kV. Las fases cristalinas se determinaron por DRX utilizando un Instrumento Shimadzu modelo XD-D1 equipado con un tubo de rayos X con radiación monocromática CuK α . Los difractogramas se obtuvieron con una velocidad de barrido de 2°/min operando de modo continuo en el rango $2\theta = 15-80^\circ$. Se complementó la caracterización con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para la identificación de grupos funcionales y con reducción a temperatura programada (TPR) en un equipo Micromeritics Autochem II con detector TCD para analizar la reducibilidad de los catalizadores. Para las corridas de TPR se utilizó una corriente de 5% de H₂ diluido en Ar, con una rampa de calentamiento de 10° /min de 25 a 1000°C.

Actividad Catalítica

Se realizaron experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) en un equipo de flujo continuo alimentando una mezcla de O₂ (18%) + NO (0,1%) diluido en He, con una rampa de calentamiento de 5°C/min desde temperatura ambiente hasta 600°C o 700°C, analizando la fase gaseosa con un cromatógrafo Shimadzu GC-2014 (con detector de TCD). En un reactor de cuarzo se introdujeron tres discos apilados de papeles cerámicos catalíticos (16 mm de diámetro) impregnados con una suspensión de hollín en n-hexano de 600 ppm (relación hollín/catalizador: 1/10). Se realizaron 5 ciclos sucesivos, 2 hasta 600°C y 3 hasta 700°C con el fin de evaluar la actividad y estabilidad de los sistemas preparados incorporando hollín nuevamente a la muestra luego de cada evaluación.

3. Resultados y discusión

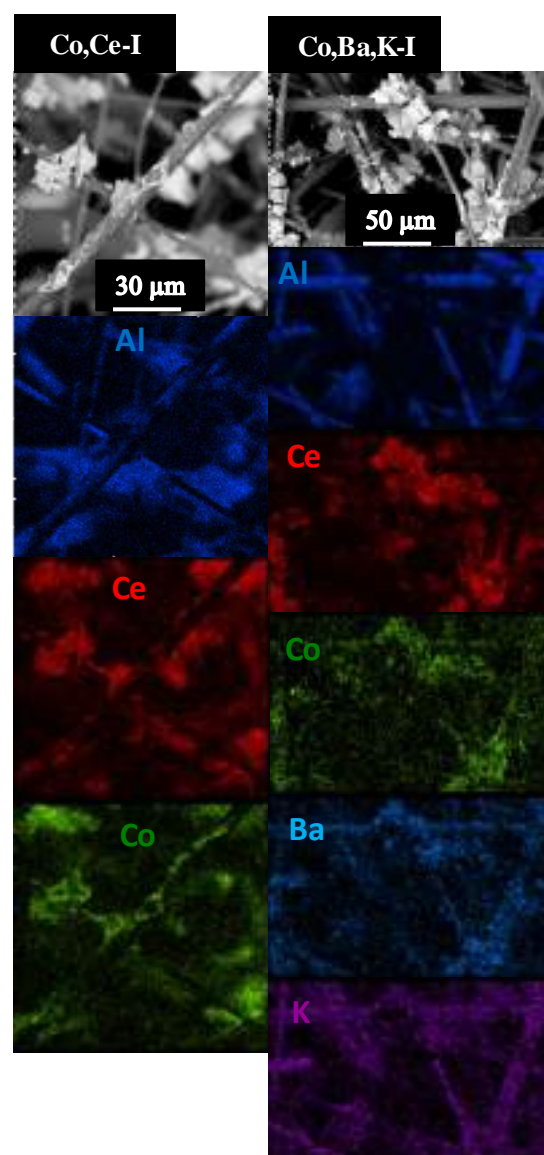


Figura 2. Mapeo EDX de los sistemas Co,Ce-I y Co,Ba,K-I.

Mediante micrografías SEM se determinó que la impregnación mediante goteo genera la formación de agregados de mayor tamaño (>10µm) que se depositan principalmente en el entrecruzamiento de fibras, dando así un cubrimiento heterogéneo de las mismas. Por el contrario, la deposición de los catalizadores por el método spray produjo agregados de tamaño menor (<1µm) y se observó una distribución homogénea sobre las fibras cerámicas. Cabe mencionar que este comportamiento se observó por igual en ambos sistemas catalíticos, Co,Ce y Co,Ba,K. El estudio de la distribución de los componentes catalíticos se hizo mediante mapeo EDX (Fig. 2), donde se observan las fibras compuestas de Al y O, además de Si (no mostrado) y los aglomerados ligantes de las fibras de CeO₂. Respecto a las fases catalíticas, en el sistema Co,Ce, el Co se deposita preferencialmente sobre el ligante mientras que para el sistema Co,Ba,K para todos los componentes catalíticos, se ve una deposición por igual tanto sobre el ligante como sobre las fibras. Esto se debe a la movilidad del K que forma compuestos de bajo punto de fusión, los cuales permiten una mejor distribución de los componentes. Este comportamiento se observó tanto para los catalizadores impregnados por goteo como por spray (no mostrados), y se mantuvo esta distribución luego de los ciclos de estabilidad.

Con el fin de identificar las especies catalíticas se realizaron caracterizaciones por DRX y FTIR (Tabla 1), donde por difracción se encontraron fases cristalinas de CeO₂ en los cuatro sistemas, mientras que para los sistemas que contienen Ba se observó la presencia de BaCO₃.

Tabla 1. Fases cristalinas (DRX) y grupos funcionales (FTIR) de los compuestos hallados en los sistemas catalíticos.

| Compuesto | DRX (2θ,°) | FTIR (cm ⁻¹) |
|--------------------------------|--------------------------------------|--|
| CeO ₂ | 28,57; 33,10 47,51; 56,38 (*) | 1069, 1110, 1180 cm ⁻¹ (O ₂ ²⁻ o O ₂ ⁻) |
| Co ₃ O ₄ | | 667 cm ⁻¹ |
| BaCO ₃ | 23,91--24,31 27,73 (**) | |
| SiO ₂ | | 1000-1200 cm ⁻¹ |

* JCPDS # 34-394; ** JCPDS # 45-1471

Por FTIR todos los espectros presentan un pico ancho entre 1000 y 1200 cm⁻¹ correspondiente al SiO₂ de las fibras cerámicas, además exhibe

señales a 667 cm⁻¹ correspondientes al Co-O stretching de Co²⁺ en la espinela Co₃O₄. En particular los espectros de los sistemas que contienen K (Co,Ba,K-I y Co,Ba,K-S) revelan tres señales entre 1069 y 1180 cm⁻¹ que corresponden a la formación de especies tipo óxido y superóxido asociadas al CeO₂.

Mediante TPR de las muestras frescas (Fig. 3 a) se observan, para la muestra Co,Ce-I, picos de reducción a 355 y 442°C correspondientes a las reducciones de Co³⁺ y Co²⁺ de la espinela Co₃O₄ y otro pico a 400°C indicando la reducción en la superficie del CeO₂. A mayores temperaturas se encuentran dos señales a 686 y a 758°C debidas a la reducción del Co en la espinela CoAl₂O₄ y del CeO₂ masivo respectivamente. Respecto al sistema Co,Ce-S, el perfil de TPR es similar al anterior con la diferencia de un pico a 475°C que es debido a la reducción de Co²⁺→Co⁰ de partículas de Co₃O₄ de menor tamaño y más dispersas probablemente debido al método de impregnación donde la solución precursora de catalizador es atomizada antes de la impregnación del soporte.

Por otra parte el perfil de TPR de la muestra Co,Ba,K-I muestra la reducción del Co₃O₄ a 305 y 355°C, la cual a ocurre a menores temperaturas que en el sistema descrito anteriormente, posiblemente debido a la mayor accesibilidad del H₂ a las partículas de la espinela debida a la presencia de K, el cual ayuda a la dispersión del catalizador como se vio previamente mediante EDX. Se observa también un pico a 410°C correspondiente a la reducción de la perovskita BaCoO₃ mientras que los picos a 545 y 614°C indican la presencia de K bajo la especie KNO₃ y también encontramos a altas temperaturas (780°C aproximadamente) un pico ancho que incluye tanto la reducción de la espinela CoAl₂O₄ como del CeO₂ masivo. Finalmente, el perfil de TPR de la muestra Co,Ba,K-S es similar al de Co,Ba,K-I presentando como diferencias fundamentales la ausencia del pico correspondiente a la presencia de la perovskita BaCoO_{3-y} por lo cual podemos decir que la impregnación por goteo favorece su formación. Mientras que mediante impregnación por spray se observan picos a altas temperaturas que corresponden a la reducción del BaCO₃ y de BaCeO₃.

Una vez caracterizados los sistemas, se estudió la actividad para el quemado de hollín diesel mediante oxidación a temperatura programada. Los resultados mostrados en la Figura 4 denotan que, como era de esperarse por resultados de trabajos anteriores [4], la actividad catalítica del sistema Co,Ce-S fue mejor que los de Co,Ce-I, obteniéndose una temperatura máxima de combustión de hollín a 450 °C en el primer caso, aunque, ambos catalizadores, Co,Ce-I y Co,Ce-S luego de 5 ciclos sucesivos de evaluación muestran una desactivación parcial llegando a valores de temperatura máxima de quemado de hollín de 540°C. Por otra parte, los papeles cerámicos que contienen Co, Ba, y K resultaron más activos y estables catalíticamente que los que contienen Co y Ce. En efecto, inicialmente con el papel impregnado por spray se obtuvo un máximo en la velocidad de combustión de hollín a 390°C y luego presentó una leve desactivación en el tercer ciclo llegando a 420°C, temperatura que se mantuvo constante durante los tres últimos ciclos evaluados hasta 700°C. Mientras que con el sistema Co,Ba,K-I se obtuvieron los mejores resultados catalíticos, siendo que inicialmente presentó una temperatura máxima de quemado de hollín de 390°C la cual mantuvo constante durante los cinco ciclos de TPO. Es necesario resaltar aquí los efectos beneficiosos del NO en la fase gas (cataliza la combustión de las partículas mediante un ciclo redox NO – NO₂) y del KNO₃ (mejora el contacto entre las partículas y el catalizador dada su baja temperatura de fusión y provee de sitios activos adicionales). Además, las especies de peróxido y superóxido (detectadas por FTIR) formadas preferentemente por la presencia de potasio mejoran las propiedades de combustión de hollín de los catalizadores de Co, Ba y K.

Para una mejor comprensión de las causas de la desactivación de los catalizadores se analizaron las muestras luego de los cinco ciclos de actividad catalítica mediante TPR y FTIR, denominadas con (*). El espectro infrarrojo (no mostrado) obtenido para los cuatro sistemas catalíticos, muestra una mejor definición de la señal correspondiente a la vibración del enlace Co-O para la muestra Co,Ba,K-I* en comparación al espectro de la dicha muestra fresca. Al contrario sucede con el sistema Co,Ce-I* donde las señales del enlace Co-O se aprecian con una intensidad considerablemente menor a la de la muestra fresca. Esto podría ser el motivo por el cual el Co,Ba,K-I resultó el sistema más estable. Los perfiles de TPR luego de las

corridas de actividad catalítica (Fig. 3 b) muestran para el sistema Co,Ce-I* una diferencia significativa ya que desaparece la señal de la reducción de Co³⁺→Co²⁺. Además se ve un incremento de señal de la espinela CoAl₂O₄ lo que puede ser la causa de la desactivación de este sistema catalítico. En los perfiles de TPR de Co,Ce-S* se observa una variación en los picos a altas temperaturas, el pico ancho puede convolucionarse a partir de tres, con máximos a 690, 780 y 890 °C, correspondientes a la reducción de CoAl₂O₄, de CeO₂ masivo y a la reducción de silicato de Co, respectivamente. La

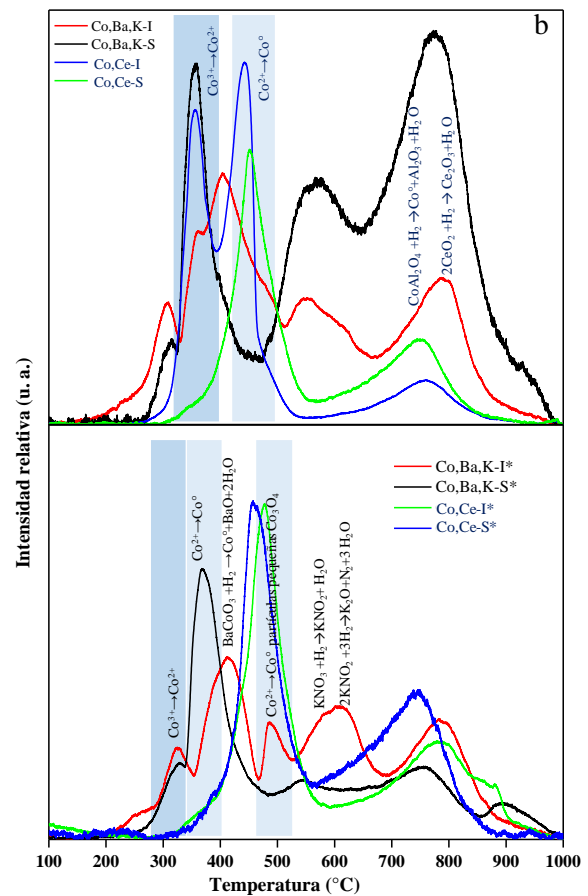


Figura 3. Perfiles TPR antes y luego (*) de la evaluación catalítica.

impregnación mediante spray da lugar a partículas más pequeñas de Co que pueden interaccionar fuertemente con el SiO₂ de las fibras cerámicas del papel, lo que puede estar asociado a la desactivación del sistema. Pasando a las muestras que contienen Ba, Co y K, para el sistema impregnado por goteo (Co,Ba,K-I*) no se observan diferencias significativas entre las muestras frescas y las evaluadas, sólo el solapamiento de la señal de reducción de Co³⁺ con el de la perovskita BaCoO₃. Cabe destacar también la presencia de señales a 545 y 614°C correspondientes a la reducción de KNO₃ lo que confirma que no hay pérdidas de K luego de los cinco ciclos de TPO. Se debe destacar

aquí de BaCoO_{3-y} capaz de entrapar el NO de la corriente de alimentación y liberarlo a mayor temperatura.

Finalmente el perfil de TPR del Co,Ba,K-S* es similar al de la muestra impregnada por goteo, pero en este caso se observa una señal a 900°C debida a la reducción de silicatos de Co cuya formación se ve favorecida por la generación de partículas pequeñas que interaccionan con el soporte, las cuales se originan en el proceso de impregnación mediante spray. Esto podría ser el causal de la parcial desactivación de este sistema a partir del tercer ciclo de actividad catalítica.

4. Conclusiones

Se logró depositar Co,Ba,K y Co,Ce sobre los papeles de fibras cerámicas mediante dos métodos diferentes, por goteo de las soluciones mixtas y mediante spray parcialmente seco, atomizando previamente las soluciones precursoras de manera de generar un aerosol de partículas más pequeñas y su deposición con dispersión homogénea sobre el soporte. Al someter a los sistemas catalíticos a ciclos de TPO se obtuvo que los compuestos por Co, Ba y K resultan más activos que los que contienen Co y Ce. Siendo el Co,Ba,K-I el más activo y estable de los cuatro sistemas estudiados.

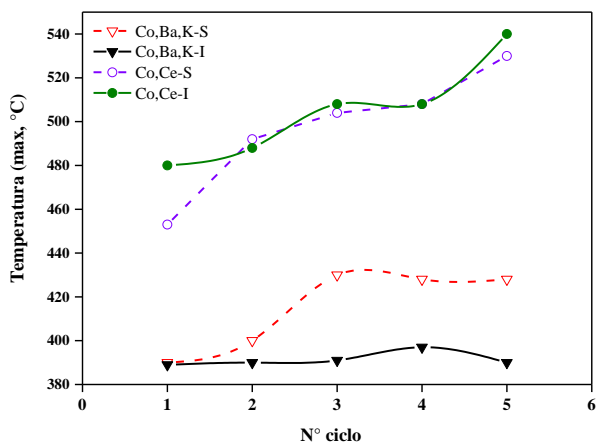


Figura 4. Variación de las temperaturas de velocidad máxima de combustión durante los ciclos sucesivos de TPO.

La impregnación mediante spray llevó a la formación de silicatos o aluminatos de Co, debido a que un menor tamaño de partícula favoreció la interacción entre el catalizador y el soporte lo que conlleva a una desactivación total o parcial dependiendo del sistema catalítico, ya que se ve disminuida la capacidad redox del Co_3O_4 .

En las muestras con Co, Ba y K el contenido de potasio provoca la movilidad de las especies de Co y Ba durante la etapa de calcinación, lo cual ayuda

a una dispersión homogénea tanto sobre las fibras como sobre el ligante. Mientras que el agregado de bario conduce a la formación de la perovskita BaCoO_{3-y} , la cual, por su capacidad de entrapar y liberar NO, ayuda a obtener catalizador activos y estables para el quemado de hollín diesel.

5. Agradecimientos

Se agradece a CONICET, ANPCyT y UNL por el financiamiento nacional e internacional recibido.

6. Referencias

- [1] F. Tuler, E. Banús, M. Zanuttini, E. Miró, V. Milt, *Chemical Engineering Journal*, 246 (2014) 287–298.
- [2] Organización mundial de la Salud: http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213_E.pdf
- [3] *Automotive exhaust emissions and energy recovery*. Apostolos Pesiridis. Nova Sci. Publishers, Inc. (2014)
- [4] F. Tuler, E. Gaigneaux, E. Miró, V. Milt, D. Debecker, *Catalysis Communications* 72 (2015) 116–120.

FOTODEGRADACIÓN DEL 2,4,6-TRICLOROFENOL EN SISTEMAS ACUOSOS UTILIZANDO PRECURSORES TIPO HIDROTALCITA Mg/Fe ACTIVADOS

Esthela Ramos-Ramírez^{a,*}, Héctor G. Mojica-Calvillo^a, Francisco Tzompantzi-Morales^b, Claudia Martínez-Gómez^a, Norma L. Gutiérrez-Ortega^c, Gloria A. del Angel Montes^b

^a *Laboratorio de Materiales y procesos Avanzados: Catalíticos, Adsorbentes y Cerámicos/Departamento de Química/División de Ciencias Naturales y Exactas (DCNE)/Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México*

^b *Ecocatalisis/Departamento de Química/Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Ciudad de México, México*

^c *Laboratorio de Ingeniería Ambiental/Dpto. de Ingeniería Civil/División de Ingenierías/Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto., México.*

*E-mail: escolasticarares@hotmail.com; ramosre@ugto.mx

Resumen

En los últimos años se han buscado soluciones para el tratamiento de la contaminación del agua para los compuestos tóxicos como los fenoles y los clorofenoles, debido a su empleo en la fabricación de pesticidas, insecticidas, los preservativos de la madera, la industria del papel, entre otros. El problema radica en que estos compuestos son muy persistentes en el medio ambiente ya que son parcialmente biodegradables y no pueden ser fotodegradados directamente por la luz del sol. Los clorofenoles son extremadamente tóxicos, especialmente 2,4,6-triclorofenol que es potencialmente cancerígeno. En este trabajo, se presentan las hidrotalcitas Mg/Fe activadas térmicamente como fotocatalizadores, obtenidas por coprecipitación con diferentes relaciones Mg/Fe. Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X, análisis térmico, fisiorción de N₂ y Microscopía Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos-X. Se presentan los resultados de la degradación fotocatalítica del 2,4,6-triclorofenol en solución acuosa. Los materiales presentan la fase cristalina hidrotalcita, los cuales al ser activados a 400°C evolucionan térmicamente a óxidos mixtos. Los catalizadores mostraron una buena actividad fotocatalítica con una eficacia mayor de degradación del 2, 4,6-triclorofenol de acuerdo al siguiente orden decreciente: 92.7% HT2FI-400°C \cong 92.2% HTM3F1-400°C > 88.9% HT1FI-400°C alcanzando porcentajes de degradación mayores al TiO₂-P25.

Palabras clave: Fotocatálisis, Hidrotalcitas Mg/Fe, Coprecipitación, Clorofenoles, Óxidos Mixtos,

Abstract

In recent years solutions have been sought for the treatment of water pollution for toxic compounds such as phenols and chlorophenols, due to their use in the manufacture of pesticides, insecticides, wood preservatives, the paper industry, among others. The problem is that these compounds are very persistent in the environment since they are partially biodegradable and can not be photodegraded directly by sunlight. Chlorophenols are extremely toxic, especially 2,4,6-trichlorophenol which is potentially carcinogenic. In this work, thermally activated Mg / Fe Hydrotalcites are presented as photocatalysers, obtained by coprecipitation with different Mg / Fe ratios. The materials were characterized by X-ray diffraction, thermal analysis, N₂ physisorption and Scanning Electron Microscopy with X-ray Dispersive Energy. The results of the photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solution are presented. The materials present the hydrotalcite phase, which when activated at 400 ° C evolve thermally to mixed oxides Mg/Fe. The catalysts showed a good photocatalytic activity with a higher degradation efficiency of 2, 4,6-trichlorophenol according to the following decreasing order: 92.7% HT2FI-400°C \cong 92.2% HTM3F1-400°C > 88.9% HT1FI-400°C reaching greater percentages of degradation than TiO₂-P25.

Keywords: Photocatalysis, Mg/Fe Hydrotalcites, Coprecipitation, Chlorophenols, Mixed Oxides

1. Introducción

En los últimos años, la descarga de grandes cantidades de químicos sintéticos hacia el ambiente ha causado problemas ecotoxicológicos con serias consecuencias para todos los seres vivos [1]. Dentro de estas sustancias se encuentran los clorofenoles, que han sido clasificados como contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental[2]. Los clorofenoles se encuentran en las aguas residuales, aguas superficiales y aguas subterráneas [3]. Entre las fuentes de contaminación están: derrames accidentales, sitios de disposición de residuos peligrosos, tanques de almacenamiento o vertederos municipales; también son utilizados como bactericidas, insecticidas, herbicidas, fungicidas, preservadores de madera y como intermediarios en la producción de colorantes y productos farmacéuticos [4,]. Los resultados han demostrado que los clorofenoles se forman durante la incineración de desperdicios municipales . Los clorofenoles son el mayor grupo de contaminantes ambientales debido a su toxicidad y uso extensivo . Los clorofenoles (CPs) incluyen fenoles mono-, di-, tri-, tetra- y pentaclorados (CP, DCP, TCP, TTCP y PCP, respectivamente), entre los 19 posibles congéneres de clorofenoles, el 2-clorofenol (2-CP), 2,4-diclorofenol (2,4-DCP), 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) y pentaclorofenol (PCP) se encuentran en la Lista de Contaminantes Prioritarios de la Agencia de Protección del Medio Ambiente de EE.UU. (USEPA) [2-4]. El 2-CP, el 2,4-DCP y el 2,4,6-TCP son ampliamente empleados como precursores para la manufactura de otros productos clorofenólicos y el 2,4-DCP, 2,4,6-TCP y el PCP son usados como pesticidas, herbicidas, fungicidas, molusquicidas, acaricidas, bactericidas e inhibidores de moho [5]. Además, el 2-CP, el 4-CP, el 2,4-DCP y el 2,4,6-TCP son los clorofenoles más significativos formados como subproductos de la cloración del agua [6]. Varios métodos fisicoquímicos y biológicos han sido utilizados para eliminar clorofenoles de efluentes industriales y ninguno de estos métodos han logrado su completa mineralización [7]. La mayoría de los contaminantes orgánicos son resistentes a los tratamientos químicos y biológicos tradicionales, por esta razón los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) constituyen la mejor opción para degradar estos contaminantes [8]. Los POAs tienen la ventaja de mineralizar los contaminantes y sus intermediarios, la fotocatalisis heterogénea es una técnica prometedora para la eliminación de compuestos recalcitrantes, siendo el TiO_2 el

material más comúnmente empleado; además algunos fotocatalizadores como el ZnO , CdS y SnO_2 han sido probados en los POAs . Sin embargo, en la búsqueda de nuevos materiales amigables con el medio ambiente, las Hidrotalcitas presentan una buena alternativa para la degradación de compuestos orgánicos [9]. En la fotocatalisis heterogénea se emplean óxidos simples o mixtos semiconductores; dentro de los compuestos empleados como precursores de óxidos las Hidrotalcitas son una opción novedosa para obtener materiales fotocatalíticamente activos [10].

Los materiales tipo Hidrotalcita son una clase de arcillas aniónicas sintéticas cuya estructura puede ser descrita como láminas tipo brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) donde algunos de los cationes divalentes han sido reemplazados por iones trivalentes, dando a las láminas una carga positiva. Los compuestos tipo-hidrotalcita tienen la fórmula general $[\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{M}(\text{III})_x(\text{OH})_2][\text{A}_{x/n}^*\text{H}_2\text{O}]$ donde M^{2+} es el ion metálico divalente (Mg , Fe , Co , Cu , Ni , Zn) y M^{3+} es el ion metálico trivalente (Al , Cr , In , Mn , Ga , Fe), la carga positiva generada por la sustitución de una parte de los cationes divalentes por los trivalentes en las láminas tipo-brucita se compensa por la presencia de aniones en el espacio interlaminaar A es el anión interlaminaar (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^-). Las Hidrotalcitas han sido utilizadas en un amplio rango de aplicaciones como catalizadores, adsorbentes, agente anti-ácido, compositos híbridos, retardantes de flama y aditivos de PVC. Los óxidos mixtos obtenidos por la descomposición térmica han sido empleados como catalizadores y soportes catalíticos debido a su alta área específica, propiedades básicas y estabilidad térmica. Existen diversos métodos para su preparación, siendo el proceso de coprecipitación uno de los métodos más sencillos de realizar en el laboratorio.

Dentro del campo de la catálisis medioambiental unos de los compuestos tóxicos que han tomado importancia son los compuestos organoclorados debido a que son sustancias muy estables y difícilmente biodegradables, por lo cual pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al emplear hidrotalcitas obtenidas por el método de coprecipitación con diferente relación Mg/Fe activadas a 400°C para ser utilizadas como catalizadores en la degradación fotocatalítica del 2,4,6-triclorofenol en fase acuosa usado radiación ultravioleta como fuente de luz.

2. Experimental

2.1 Obtención de los fotocatalizadores.

Las hidrotalcitas con diferente relación molar Mg/Fe se obtuvieron por el método de coprecipitación; se disolvieron en agua las cantidades estequiométricas de nitrato de magnesio $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ y de nitrato de hierro $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$, estos precursores metálicos en solución acuosa fueron coprecipitados en medio básico con una solución de hidróxido de sodio. La coprecipitación se llevó a cabo a un pH de 11.5. El coprecipitado se dejó en añejamiento por 24 horas. El sólido precipitado se lavó hasta alcanzar un pH de 9 y después fue secado a 100°C . Las hidrotalcitas de relación 2 y 3 fueron obtenidas con la misma metodología, pero variando la cantidad molar de cada una de las fuentes de magnesio y hierro para obtener la relación deseada. Posteriormente se calcinaron a 400°C . Los materiales fueron identificados como HTM1F1, HTM2F1 y HTM3F1 correspondientes a las relaciones 1, 2 y 3. Las hidrotalcitas secas y activadas se caracterizaron fisicoquímicamente.

2.2 Caracterización fisicoquímica de los precursores catalíticos y los catalizadores

Los perfiles de evolución térmica (DTA y TGA) fueron determinados es TA Instruments Thermo-Analyzer (a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire a una velocidad de $100\text{mL}/\text{min}$ y empleando α -alúmina como estándar de referencia. Las propiedades texturales de los sólidos como son el área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET), tamaño de poro y diámetro de poro, fueron determinadas por fisisorción de N_2 a -196°C en un Micromeritics ASP 2010 Analyzer. La distribución del tamaño de poro fue calculado de las curvas de desorción de las isotermas de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Las fases cristalinas de las muestras sintetizadas y activadas a 400°C fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) usando un INEL Equinox Powder Diffractometer (ánodo de cobre, radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda (λ) de 1.5418\AA). Los grupos hidroxilos superficiales fueron analizados en un espectroscopio infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR) Perkin-Elmer 1600 series. Para verificar el rango óptimo de trabajo de los sólidos como fotocatalizadores, fueron determinados los espectros de UV-vis por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) en un espectrofotómetro Perkin-Elmer lambda UV-vis-NIR.

2.3. Evaluación de la Actividad fotocatalítica en la degradación de 2,4,6-triclorofenol.

La capacidad fotocatalítica de degradación del 2,4,6-triclorofenol empleando las Hidrotalcitas Activadas, fue determinada bajo las siguientes condiciones: solución estándar de 100ppm de 2,4,6-triclorofenol, en un reactor Batch a temperatura controlada de 25°C con agitación magnética constante de 700rpm, con un flujo de aire de $1\text{ml}/\text{s}$ y una irradiación de luz UV de $\lambda = 254\text{ nm}$ y una emisión de $2.5\text{mW}/\text{cm}^2$ generada por una lámpara Pen-ray uv introducida en un tubo de cuarzo. Previo a la irradiación uv, se puso en contacto 200mg del catalizador con la solución estándar de 2,4,6-triclorofenol por un intervalo de 1 hora en oscuridad para verificar un equilibrio de adsorción-desorción de la molécula contaminante con el catalizador. Alcanzado el equilibrio se inicio la irradiación por un tiempo de 3 horas. Adicionalmente una muestra de solución de 2,4,6-triclorofenol fue sometida a fotólisis en ausencia de catalizador para determinar el efecto de la radiación sobre el contaminante. Complementariamente para la comparación contra un fotocatalizador de referencia, se empleó TiO_2 P25 comercial. En todos los casos se fue monitoreando el proceso de degradación del contaminante mediante un muestreo de alícuotas del reactor, con la posterior cuantificación de este en un espectrofotómetro UV-vis Cary 100 a una longitud de onda de $\lambda = 311\text{ nm}$.

3. Resultados y discusión

3.1 Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción de rayos-X de las Hidrotalcitas se muestran en la Figura 1. Los tres patrones son similares, la cristalinidad aumenta al incrementar la relación Mg/Fe: $\text{HTM1F1} < \text{HTM2F1} < \text{HTM3F1}$ lo que muestra un mejor arreglo cristalino debido a la disminución del catión trivalente dentro de la red. Las señales características están en los ángulos 2θ de 11.2, 22.5, 33.8, 36.5, 43.3, 59.3 y 60.5 correspondientes a la fase *coalingita* con tarjeta del PDF [26-1217].

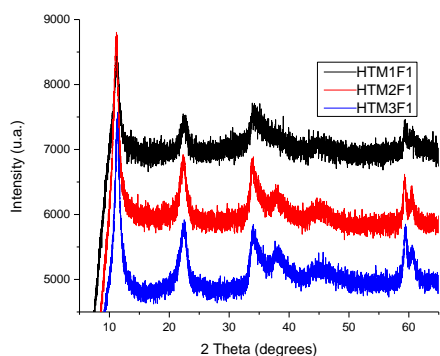


Figura 1. Patrones de Difracción de Rayos-X de las Hidrotalcitas Mg/Fe.

En la tabla 1 se muestra el tamaño de cristalito de las Hidrotalcitas activadas y es directamente proporcional a la relación molar, por lo tanto, una disminución de la cantidad de Fe^{+3} en el fotocatalizador hace que disminuya el tamaño del cristalito.

3.2 Espectroscopía Infraroja con Transformadas de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR de las Hidrotalcitas Activadas a $400^{\circ}C$ se muestran en la Figura 2, se observa que el espectro de los tres catalizadores es similar. Presentan una banda centrada en los $3500cm^{-1}$ debida a las vibraciones OH-OH₂ y H₂O-OH₂ cuando el OH se encuentra asociado con grupos de agua por puentes de hidrógeno. La banda a $1350cm^{-1}$ es atribuida al ion carbonato. Las bandas en el rango 750 a $500 cm^{-1}$ se atribuyen al estiramiento metal-oxígeno-metal.

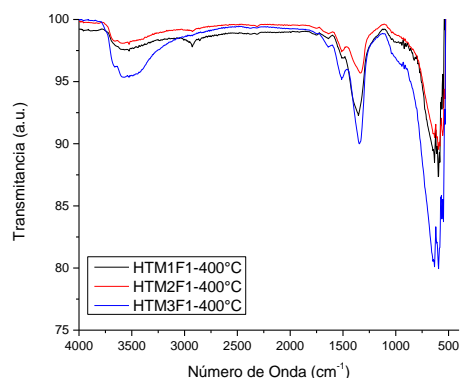


Figure 2. Espectros FTIR de las Hidrotalcitas Activadas Mg/Fe.

3.3 Análisis textural

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ se

muestran en la Fig. 3, las Hidrotalcitas Activadas presentan isothermas tipo IV que corresponden a materiales mesoporosos, según la clasificación de la IUPAC. El ciclo de histéresis es H3 que indica la presencia de poros asimétricos (tamaño y forma no uniformes).

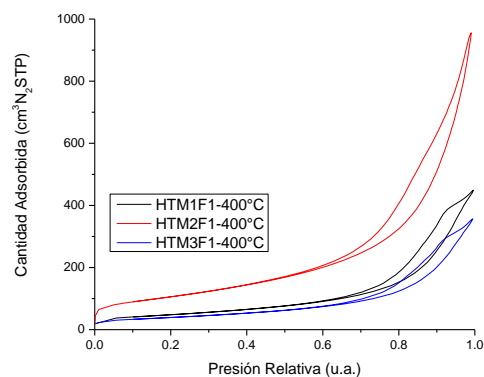


Figure 3. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las Hidrotalcitas Activadas.

3.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa

En la Figura 4. se muestran los espectros de las Hidrotalcitas activadas a $400^{\circ}C$ por reflectancia difusa los cuales muestran una banda de absorción cerca a los 800nm sobre la longitud de onda.

El valor de bandgap disminuye a un incremento en la cantidad de hierro (Fe^{3+}), se observó un valor mínimo para los catalizadores HMT1F1 de 2.28 eV, menor que el del TiO₂-P25 de 3.20 eV.

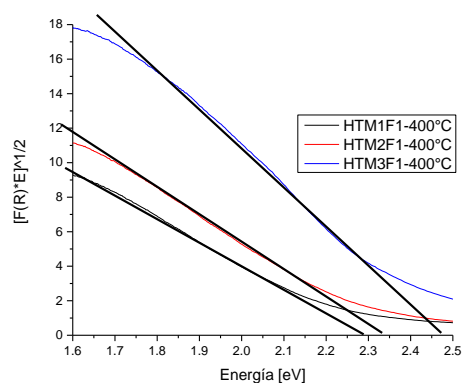


Figure 4. Espectros UV-Vis-KM(Método de Kubelka-Munk) para las Hidrotalcitas Activas MgFe.

En la Tabla1, se observa un desplazamiento en el valor de E_g hacia energías más altas conforme el tamaño de cristalito aumenta. Para el sólido

HTM3F1 tiene un valor de bandgap de 2.47eV y un tamaño de cristalito de 115.7Å mientras que el sólido HTM1F1 tiene un tamaño de 108.9Å y un valor más pequeño de 2.28eV.

3.5 Evaluación de la degradación fotocatalítica del 2, 4,6-triclorofenol en solución acuosa.

En la figura 5 se muestran los espectros de ultravioleta-visible se observan tres bandas de absorción: la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ asignada al grupo aromático entre 200 y 230nm, la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ entre 243nm debido al grupo aromático y la transición $n \rightarrow \pi^*$ que se atribuye al enlace C-Cl ubicada en 311nm, que de hecho es la banda característica del 2,4,6 TCF. Como puede observarse en estos espectros el 2,4,6-Triclorofenol se degrada con mayor eficacia con los fotocatalizadores HTM2F1 y HTM3F1 debido a que presentan mayores áreas específicas de 253.1 y 248.9 m²/g y valores de banda prohibida de 2.34 y 2.47 respectivamente, menores que el de la TiO₂-P25.

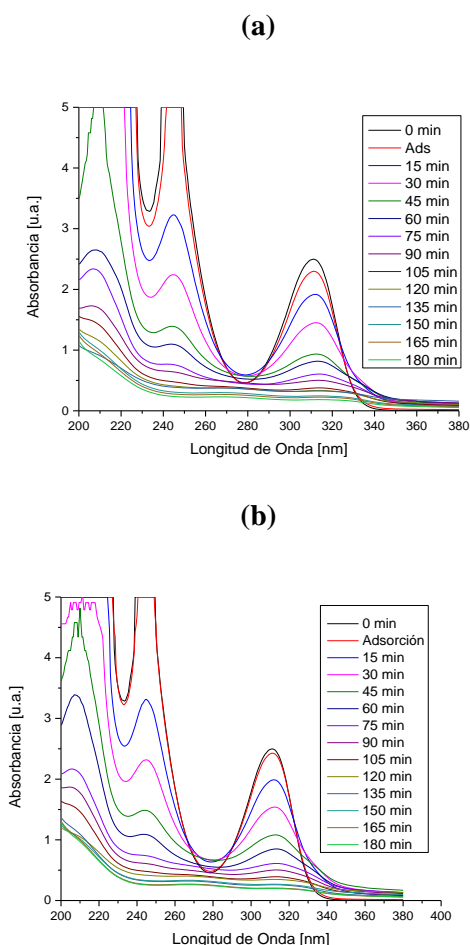


Figura 5. Espectros UV-vis de la degradación fotocatalítica del 2,4,6-TCP empleando Hidrotalcitas Activadas (a) HTM2F1-400°C (b) HTM3F1-400°C

En la Figura 6 se observa la gráfica de velocidad relativa de degradación de 100ppm de 2,4,6-Triclorofenol con los diferentes catalizadores, incluyendo la fotólisis.

Estos fotocatalizadores muestran una buena degradación del 2,4,6-triclorofenol de un 92.7% para HT2FI-400°C, 92.2 % para HTM3F1-400°C y del 88.9% para HT1FI-400°C valores superiores al 27.3% que degrada el TiO₂-P25-400°C, como se observa los catalizadores más activos son el HT2FI-400°C y el HT3FI-400°C los cual presentan una relación Mg/Fe = 2 y 3 respectivamente, debido a que Los huecos fotoinducidos reaccionan con los iones hidroxilo y/o moléculas de agua generando los radicales hidroxilo (OH*), responsables de la fotodegradación del 2,4,6 TCF.

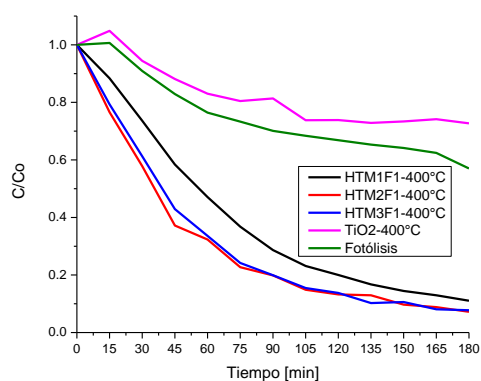


Figure 6. Velocidad de degradación relativa de 100ppm de 2,4,6-TCP en solución acuosa por Hidrotalcitas Activadas y TiO₂-P25 y fotólisis.

Como se observa la constante de velocidad aumenta ligeramente al disminuir la relación molar Mg/Fe (disminución en la concentración de catión trivalente, Fe⁺³) haciendo que aumente el valor de bandgap de la siguiente manera: HTM1F1-400°C=2.28eV, HTM2F1-400°C=2.34eV y HTM3F1-400°C=2.47eV).

Se esperaría que al disminuir el valor de bandgap la actividad fotocatalítica fuera mucho mayor para el catalizador HTM1F1-400°C, sin embargo presenta un comportamiento diferente.

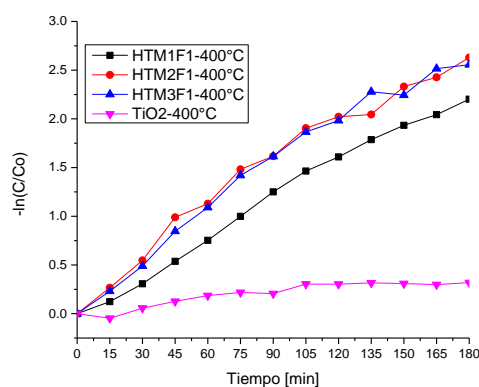


Figure 7. Cinética de pseudo primer orden de degradación de 100ppm de 2,4,6-TCP por hidrotalcitas Activadas Mg/Fe y TiO_2 -P25.

Tabla 1. Tamaño del cristalito, Energía de Banda Prohibida, Área Específica, constante de velocidad aparente, tiempo de vida media y porcentaje de degradación de hidrotalcitas activadas

| Fotocatalizador | Tamaño de cristalito (Å) | Eg (eV) | S_{BET} (m^2/g) | K_{app} (min^{-1}) | $t_{1/2}$ (min) | % Degradación 3h |
|---------------------|--------------------------|---------|--|--|-----------------|------------------|
| HTM1F1 | 115.7 | 2.28 | 273.9 | 0.013 | 53.7 | 88.9 |
| HTM2F1 | 110.2 | 2.34 | 253.1 | 0.014 | 48.4 | 92.7 |
| HTM3F1 | 108.9 | 2.47 | 248.9 | 0.015 | 46.8 | 92.2 |
| TiO_2 -P25 | ND | 3.20 | 84.2 | 0.002 | 346.5 | 27.3 |

4. Conclusiones

Las Hidrotalcitas Mg/Fe de varias relaciones obtenidas por el método de coprecipitación presentan estructura cristalina tipo hidrotalcita, las cuales al calcinarse a 400°C evolucionan a una fase cristalina de periclusa y una fase amorfa de espinela, con isoterma Tipo IV característica de materiales mesoporosos, con áreas específicas entre 273.9 y 248.9 m^2/g . Las Hidrotalcitas activadas a 400°C presentan valores de Eg que van de 2.28 a 2.47, los cuales son valores menores al TiO_2 . Estos fotocatalizadores muestran una buena actividad fotocatalítica presentando eficiencias de degradación del 2,4,6-triclorofenol con un orden decreciente de 92.7% HT2FI- 400°C \cong 92.2% HTM3F1- 400°C > 88.9% HT1FI- 400°C > 27.3% TiO_2 -P25- 400°C en menos de 2 horas; con lo cual se concluye que los catalizadores más

activos son el HT2FI- 400°C y el HT3FI- 400°C los cual presentan una relación Mg/Fe = 2 y 3 respectivamente, debido a que Los huecos fotoinducidos reaccionan con los iones hidroxilo y/o moléculas de agua generando los radicales hidroxilo (OH^*), responsables de la fotodegradación de la molécula contaminante. Los resultados obtenidos fueron mucho mejores que los del dióxido de titanio (TiO_2 -P25 Degussa). Estos fotocatalizadores son prometedores para la fotodegradación de compuestos clorados recalcitrantes.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dirección de Investigación y Posgrado (DAIP) de la Universidad por el financiamiento, al CONACyT por la Beca de Maestría otorgada al estudiante y a la UAMI por su apoyo.

6. Referencias

- [1] Furukawa, K. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 70 (2006) 2335-2348.
- [2] ATSDR Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA) Priority List of Hazardous Substances (2007)
- [3] Yang, C., Lee, C., J. *Hazard. Mater.* 152 (2008) 159-165.
- [4] S. Chalika, K.G. Bhattacharyya. *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 575-588.
- [5] D. Krishnaiah, S.M. Anisuzzaman, A. Bono, R. Sarbatly. *J. King Saud Univ. Sci.* 25 (2013) 251-255.
- [6] S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud. *Chem. Eng. Commun.* 194 (2007) 787-802.
- [7] G. Jácome-Acatitla, F. Tzompantzi, R. López-González, C. García-Mendoza, J.M. Alvaro, R. Gómez. *J. Photochem. Photobio. A.* 277 (2014) 82-89.
- [8] E. M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G. Van Tendeloo, P. Cool, E.F. Vansant. *Microporous Mesoporous Mater.* 113 (2008) 296-304.
- [9] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J.L. Fernández, J.A.I. Díaz-Góngora, G. Mendoza, R. Gómez. *Catal. Today.* 148 (2009) 119-123.
- [10] Ramos-Ramírez. E., Gutiérrez-Ortega. N.L., Tzompantzi-Morales. F., Martínez-Gómez. C., Pabón-Gelves. E. *International Journal of Photoenergy.* (2017) 201. Article ID 5373482.

IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE FOTO-DEGRADAÇÃO DO METOPROLOL NA PRESENÇA DE ÁCIDOS FÚLVICO NATURAIS OU DE PORFIRINAS POR HPLC-UV-MSⁿ

Cláudia M.B. Neves^a, Olga M.S. Filipe^b, Nuno Mota^c, Sónia A.O. Santos^d, M. Rosário M. Domingues^c, Armando J.D. Silvestre^d, M. Graça P.M.S. Neves^a, Mário M.Q. Simões^{a,*}, Eduarda B.H. Santos^c

^a QOPNA, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

^b CERNAS – Research Centre for Natural Resources, Environment and Society, College of Agriculture, Polytechnic Institute of Coimbra, Bencanta, 3045-601 Coimbra, Portugal

^c CESAM, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

^d CICECO, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

*E-mail: msimoes@ua.pt

Resumo

O metoprolol é um fármaco β -bloqueador bastante usado no tratamento de doenças cardíacas. Sabe-se que o metoprolol não é removido de forma eficiente nas estações de tratamento de águas residuais e que tem sido detectado não só em efluentes tratados, mas também em águas naturais. Assim, percebe-se que o seu destino no ambiente seja uma questão deveras importante, sendo a foto-degradação uma via essencial na sua degradação. Embora a foto-degradação directa do metoprolol pela luz solar não pareça ser relevante, há relatos na literatura da sua foto-degradação indirecta e do importante papel desempenhado pela matéria húmica dissolvida como foto-sensibilizador. No entanto, a identificação dos foto-produtos formados na presença de matéria húmica é escassa, limitando-se a dois foto-produtos identificados. Se por um lado a foto-degradação no meio ambiente é importante, por outro lado, a degradação usando foto-sensibilizadores pode ser uma alternativa para a remoção deste fármaco de águas contaminadas. O presente trabalho pretende comparar a degradação do metoprolol sob radiação solar simulada na presença de a) ácidos fúlvicos (AF) extraídos de um rio, e b) 5,10,15,20-tetraquis(pentafluorofenil)porfirina (homogénea e heterogénea) como foto-sensibilizadores. Durante os ensaios de foto-degradação detectou-se a formação de vários produtos novos, que foi possível separar e identificar por HPLC-UV-ESI-MSⁿ.

Palavras chave: metoprolol, foto-degradação, ácidos fúlvicos, porfirinas, HPLC-MSⁿ

Abstract

Metoprolol is a highly prescribed β -blocker drug for the treatment of heart diseases. It is known that metoprolol is inefficiently removed in the wastewater treatment plants and it has been detected not only in the treated effluents, but also in natural waters. Therefore, the consciousness of its fate in the environment is a central question, photodegradation being a main degradation path. Although the direct photodegradation of metoprolol by solar light seems to be irrelevant, there are evidences in the literature that it suffers indirect photodegradation, and that dissolved humic matter has an important role as photosensitizer. Nevertheless, the identification of the photoproducts formed in the presence of humic matter is scarce, since only two photoproducts had been identified. If, on one hand, photodegradation in the environment is important, on the other hand, photosensitized degradation can be an alternative treatment to remove this pharmaceutical from contaminated water. The present work intends to compare the degradation of metoprolol under simulated solar radiation in the presence of a) fulvic acids (FA) extracted from a river, and b) 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (homogeneous and heterogeneous) as photosensitizers. During the photodegradation experiments the formation of several new products was detected, which were separated and identified by HPLC-UV-ESI-MSⁿ.

Keywords: metoprolol, photodegradation, fulvic acids, porphyrins, HPLC-MSⁿ

1. Introdução

O metoprolol é um fármaco pertencente à classe de bloqueadores de receptores β_1 , extensamente prescrito no tratamento de doenças cardiovasculares [1-3]. Devido ao seu elevado consumo, o metoprolol tem sido frequentemente detectado em águas naturais [4-7]. Além disso e de acordo com a literatura, o metoprolol não é completamente removido das águas residuais nas ETARs [8,9]. Por causa dessa sua resistência à remoção, a ocorrência de metoprolol em efluentes de ETARs e em águas superficiais está bem documentada [10-13]. Daí que conhecer o seu destino no ambiente e os riscos relacionados seja uma questão muito relevante do ponto de vista ambiental. Por exemplo, foram observados efeitos perniciosos em peixes expostos ao metoprolol [14,15], mormente alterações no fígado e nos rins em peixes expostos a concentrações de metoprolol tão baixas como $1 \mu\text{g L}^{-1}$ [15]. Estudos sobre a ecotoxicidade do metoprolol revelaram que este fármaco também pode apresentar efeitos adversos sobre os invertebrados aquáticos [16-18]. No entanto, para uma avaliação do impacto do metoprolol em sistemas aquáticos também será necessário conhecer os produtos da sua degradação e respectiva toxicidade. Estão disponíveis na literatura vários estudos sobre a degradação de metoprolol envolvendo processos de tratamento de água como a ozonação ou a fotocatalise, em que se identificaram diversos produtos de degradação e respectivos intermediários [19-22]. Alguns mostraram ser mais tóxicos e outros menos tóxicos do que o composto original [23-25]. No entanto, a informação relativa aos produtos de degradação do metoprolol por irradiação solar de águas naturais é muito mais escassa. A fotólise directa de micropoluentes orgânicos, especificamente β -bloqueadores, pode ocorrer pela absorção directa de fotões quando os espectros de absorção dos compostos se sobrepõem ao espectro solar [26]. Assim, em ambiente aquático natural e uma vez que a maioria dos fármacos β -bloqueadores só absorve na faixa de UV-C, a sua fotólise directa não é significativa [26,27]. No entanto, o efeito foto-sensibilizador da matéria orgânica dissolvida em foto transformações indirectas de β -bloqueadores em águas naturais já foi descrito por Peuravuori e Pihlaja [26] e por Liu et al. [28]. Podem citar-se ainda outros trabalhos em que foi demonstrado o efeito foto-sensibilizador das substâncias húmicas na foto-degradação de β -bloqueadores [29-32].

O presente trabalho pretende comparar a degradação do metoprolol sob radiação solar

simulada na presença de a) ácidos fúlvicos (AF) extraídos do rio Vouga e b) 5,10,15,20-tetraquis(pentafluorofenil)porfirina (homogénea e heterogénea) como foto-sensibilizadores através de estudos cinéticos e identificar os principais produtos resultantes da sua foto-degradação HPLC-UV-ESI-MSⁿ.

2. Experimental

Os ácidos fúlvicos naturais (AF) foram extraídos de água doce do rio Vouga (Portugal) como descrito por Santos e Duarte [33]. As soluções *stock* de AF naturais (250 mg/L) foram preparadas dissolvendo os AF isolados da água do rio em água Milli-Q. As soluções *stock* foram protegidas da luz com papel alumínio e armazenadas a 4 °C.

O nitrobenzeno e o pentafluorobenzaldeído utilizados na síntese da porfirina ($\text{H}_2\text{TF}_5\text{PP}$) foram adquiridos à Acros e à Fluka, respectivamente. O pirrol foi comprado à Sigma-Aldrich e foi destilado antes de usar. O éter dimetilico do dietilenoglicol (diglyme) utilizado como solvente para a imobilização da porfirina foi adquirido à Fluka, enquanto a sílica funcionalizada com 3-aminopropilo foi adquirida à Aldrich. O tartarato de metoprolol, o isopropanol e a azida de sódio foram adquiridos à Sigma-Aldrich. O ácido fórmico foi comprado à Panreac, o acetonitrilo para HPLC e o dimetilsulfóxido (DMSO) foram adquiridos à Lab-Scan. A 5,10,15,20-tetraquis(pentafluorofenil)porfirina ($\text{H}_2\text{TF}_5\text{PP}$) foi obtida por condensação de pentafluorobenzaldeído com pirrol de acordo com o procedimento descrito na literatura [34]. Os espectros de UV-Vis foram adquiridos no espectrofotómetro de feixe duplo Shimadzu UV-2501-PC em células de vidro de 1 cm. Os materiais sólidos obtidos foram analisados por espectroscopia de reflectância difusa no espectrofotómetro Jasco V-560, utilizando MgO como referência. Os espectros de ATR foram adquiridos no equipamento Bruker Optics Tensor 27 equipado com um acessório Specac Golden Gate Mk II ATR com uma placa de diamante e lentes de focagem KRS-5 (resolução 4 cm^{-1} , 256 scans).

As irradiações foram realizadas sob radiação solar simulada, usando uma Solarbox 1500 (Co.fo.me.gra, Itália), equipada com uma lâmpada de xénon de 1500 W e filtros externos que restringem a transmissão de luz com comprimentos de onda $< 290 \text{ nm}$. A irradiância foi mantida constante a 55 W m^{-2} na faixa de comprimento de onda 295-400 nm, correspondendo a 550 W m^{-2} em todo o espectro. Um multímetro (Co.fo.me.gra, Itália) equipado

com sensores de temperatura e de UV de banda larga 290-400 nm, foi utilizado para controlar a temperatura e a irradiância, respectivamente. As amostras foram colocadas em tubos de quartzo de 25 cm com um diâmetro interno de 1,8 cm e os tubos foram dispostos dentro da câmara usando um suporte metálico que os mantém inclinados sob a lâmpada para que a irradiação fosse homogênea. As soluções para irradiação foram preparadas com as seguintes concentrações: 50 mg/L ou 250 mg/L de metoprolol e a) 10 mg/L de AF ou b) 1.0×10^{-5} mol/L de porfirina. Alíquotas de 20 mL foram colocadas nos tubos de quartzo e irradiadas durante o intervalo de tempo adequado.

Simultaneamente, foram realizados ensaios de controlo no escuro, com metoprolol e com soluções dos foto-sensibilizadores testados: a) ácidos fúlvicos (AF) e b) 5,10,15,20-tetraakis(pentafluorofenil)porfirina (homogênea e heterogênea). Os tubos foram envoltos em papel de alumínio e submetidos às mesmas condições dentro da Solarbox. As soluções de metoprolol sem foto-sensibilizador também foram testadas para fins comparativos.

As amostras de metoprolol foram analisadas por HPLC no equipamento Shimadzu equipado com um desgaseificador DGU-20A5, uma bomba LC-20AD, um detector UV-Vis SPD-20A, um forno de coluna CTO-10ASVP (com temperatura constante a 25 °C), uma coluna PFP ACE® C18 (150 × 4,60 mm, 5 µm) e um *loop* de 20 µL. A fase móvel foi previamente filtrada por um filtro de membrana de 0,2 µm NL16 (Schleicher & Schuell) e era constituída por uma mistura CH₃CN:H₂O (acidificada com HCO₂H 0,1%) 20:80 (v/v) para os estudos cinéticos de degradação do metoprolol e CH₃CN:H₂O (acidificada com HCO₂H 0,1%) 10:90 (v/v) para a detecção e identificação dos produtos de foto-degradação. O caudal foi de 0,7 mL/min e o comprimento de onda de detecção foi a 222 nm. A calibração foi feita utilizando padrões de metoprolol preparados em água Milli-Q com concentrações entre 10 mg/L e 50 mg/L. A validação da curva de calibração foi feita para todos os dias de análise, analisando dois padrões. A calibração foi considerada válida sempre que a diferença entre a concentração calculada e real do padrão não diferiu mais de 5%.

O sistema de HPLC-UV-ESI-MS possui um amostrador automático Accela de *loop* variável (a uma temperatura de 16 °C), uma bomba LC Accela 600 e um detector PDA Accela 80 Hz (Thermo Fisher Scientific). As análises foram realizadas utilizando a coluna PFP ACE® C18 (150 mm x 4,6 mm, 5 µm) e a separação dos

compostos foi realizada com a fase móvel CH₃CN:H₂O (com 0,1% de HCO₂H) 10:90 (v/v), a um caudal de 0,7 mL/min e a 25 °C. O volume de injeção no sistema de HPLC foi de 23 µL, a detecção foi realizada a 222 nm e os espectros de UV também foram registados entre 200-600 nm. O sistema de HPLC está acoplado a um espectrómetro de massa LCQ Fleet (ThermoFinnigan), equipado com uma fonte ESI a operar em modo positivo. A aquisição de dados foi realizada através do *software* Xcalibur® (ThermoFinnigan).

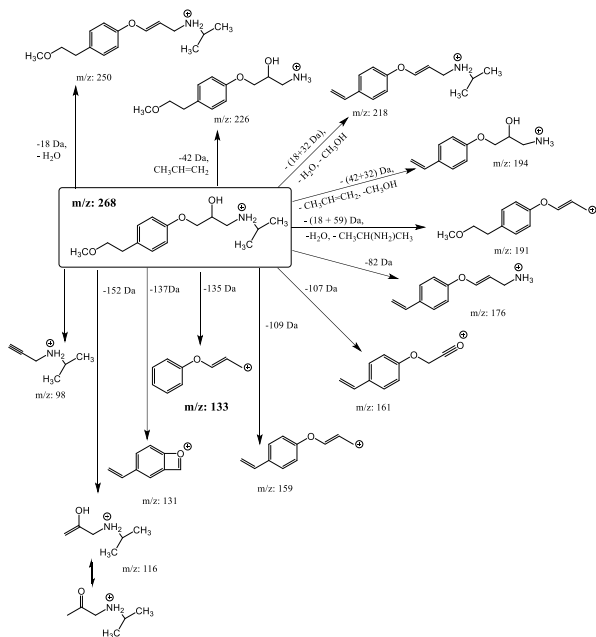
3. Resultados e discussão

O típico cromatograma de HPLC-UV obtido para uma solução de metoprolol (250 mg/L) na presença de AF naturais (10 mg/L) após 24 h de irradiação apresenta, além do sinal correspondente ao metoprolol, pelo menos 16 picos adicionais, correspondendo a produtos de degradação. A área do sinal do metoprolol diminuiu para cerca de 52% do seu valor inicial após 48 h de irradiação, enquanto a área não se altera significativamente no ensaio de controlo no escuro ou em amostras sem AF (variações inferiores a 5%). Os ensaios com concentração menor de metoprolol (50 mg/L) e a mesma concentração de AF revelaram degradação mais rápida, enquanto nenhuma degradação significativa foi observada na ausência de AF. Estes resultados demonstram que a diminuição da concentração de metoprolol ao longo da irradiação deve-se à foto-degradação, que só ocorre na presença de AF, confirmando o efeito foto-sensibilizador das substâncias húmicas anteriormente observado por outros autores [29,31,32].

Por outro lado, após 12 h de irradiação na presença da porfirina, H₂TF₅PP, observa-se uma diminuição de aproximadamente 90% da concentração de metoprolol e, após 24 h, a concentração de metoprolol é residual. Na ausência de porfirina, nenhuma degradação de metoprolol ocorreu após 24 h de irradiação. Além disso, não se registou qualquer degradação no ensaio de controlo no escuro, que também contém porfirina e metoprolol. Pelo menos 18 produtos foram identificados por HPLC-UV-ESI-MSⁿ nos ensaios em presença da porfirina, H₂TF₅PP. A maioria desses compostos foi também obtida na foto-degradação do metoprolol na presença de ácidos fúlvicos naturais.

Em ambos os casos a identificação dos produtos de foto-degradação foi realizada comparando os espectros de HPLC-MS das amostras irradiadas, com os espectros das amostras de controlo (com metoprolol mas sem foto-sensibilizador, AF ou

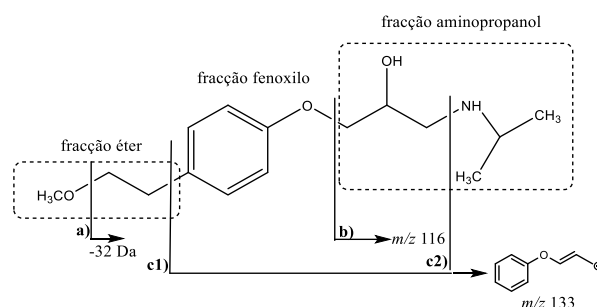
porfirina) que mostraram apenas o íon $[M+H]^+$ do metoprolol de m/z 268. O espectro MS^n do metoprolol mostra vários íons fragmento, como se resume no Esquema 1. Alguns dos íons fragmento já foram descritos na literatura [35-38]. A molécula do metoprolol pode ser dividida em três secções com características estruturais distintas: a fracção éter, a fracção fenoxilo e a fracção aminopropanol (Esquema 2). O espectro MS/MS do íon $[M+H]^+$ do metoprolol a m/z 268 mostra fragmentos típicos ou perdas neutras devido à clivagem de ligações específicas, como se mostra no Esquema 2 (a, b, c), essencial nas propostas de identificação dos produtos de foto-degradação do metoprolol.



Esquema 1. Fragmentação do metoprolol em MS/MS [39].

A clivagem na fracção aminopropanol dá origem a vários íons fragmento devido à perda de uma molécula de água (-18 Da, H_2O), propeno (-42 Da, $CH_3CH=CH_2$) e isopropilamina (-59 Da, $CH_3CH(NH_2)CH_3$) ou a perdas combinadas de água, propeno e/ou amoníaco (-17 Da, NH_3). Na fracção éter a perda de metanol [-32 Da, CH_3OH , ligação a)] é a principal perda desta cadeia lateral, que pode ser vista isoladamente ou associada a outras perdas típicas da fracção aminopropanol (por exemplo, água, propeno e amoníaco). A clivagem das ligações c1) e c2) nas duas fracções éter e aminopropanol, combinada com a perda de água, dá origem ao íon fragmento de m/z 133 que ainda sofre clivagem ao íon de m/z 105. Estes são os íons chave na identificação dos produtos de foto-degradação, uma vez que permitem distinguir quaisquer alterações na fracção fenoxilo.

Os íons fragmento que envolvem a clivagem da ligação b) na fracção aminopropanol são observados a m/z 116 e m/z 98, correspondendo, respectivamente, à perda de 152 Da, 4-(2-metoxietil)fenol [ligação b)] e à perda de 170 Da (152+18 Da), atribuído às perdas combinadas de 4-(2-metoxietil)fenol e água. O íon fragmento com m/z 116 corresponde à 1-(isopropilamino)propan-2-ona enquanto o íon fragmento com m/z 98 à *N*-isopropilprop-2-in-1-amina.



Esquema 2. Representação esquemática das principais clivagens e íons fragmento observados em MS/MS do metoprolol [39].

4. Conclusões

A foto-degradação de metoprolol foi realizada sob luz solar simulada e na presença de potenciais foto-sensibilizadores, nomeadamente na presença de AF naturais extraídos do rio Vouga (Aveiro, Portugal) e na presença de uma porfirina H_2TF_5PP . Foi possível identificar os principais foto-produtos recorrendo à técnica de HPLC-UV-ESI- MS^n . Tanto na presença de AF naturais como na presença da porfirina ocorre uma diminuição da concentração inicial de metoprolol ao longo da irradiação, devido à foto-degradação e com formação de novos compostos. Pelo menos 16 compostos foram identificados na presença de AF naturais e pelo menos 18 compostos foram identificados na presença da porfirina, com base em experiências MS^n e respectivos padrões de fragmentação.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação Nacional para Ciência e a Tecnologia / Ministério da Educação e Ciência - FCT/MEC (POPH/FSE) pelo apoio financeiro a: QOPNA (UID/QUI/00062/2013), CERNAS (UID/AMB/00681/2013), CESAM (UID/AMB/50017/2013) e CICECO (UID/CTM/50011/2013), através de fundos nacionais e, se for caso disso, co-financiados pelo FEDER, no âmbito do Acordo de Parceria PT2020. Os autores agradecem à FCT (Portugal) e ao POPH/FSE a bolsa de doutoramento

concedida a C.M.B. Neves (PD/BD/52531/2014).

6. Referências

- [1] H. B. Lee, K. Sarafin, T. E. Peart, *Journal of Chromatography A*, 1148 (2007) 158.
- [2] Q. T. Liu, H. E. Williams, *Environmental Science & Technology*, 41 (2007) 803.
- [3] M. Maurer, B. I. Escher, P. Richle, C. Schaffner, A. C. Alder, *Water Research*, 41 (2007) 1614.
- [4] T. A. Ternes, *Water Research*, 32 (1998) 3245.
- [5] D. Bendz, N. A. Paxeus, T. R. Ginn, F. J. Loge, *Journal of Hazardous Materials*, 122 (2005) 195.
- [6] N. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, *Water Research*, 41 (2007) 1001.
- [7] L. Wang, H. Xu, W. J. Cooper, W. Song, *Science of the Total Environment*, 426 (2012) 289.
- [8] D. B. Hugger, I. A. Khan, C. M. Foran, D. Schlenk, *Environmental Pollution*, 121 (2003) 199.
- [9] D. G. J. Larsson, S. Fredriksson, E. Sandblom, N. Paxeus, M. Axelsson, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 22 (2006) 338.
- [10] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas, *Chemosphere*, 50 (2003) 1319.
- [11] R. López-Roldán, A. M. López, M. Gros, M. Petrovic, J. Martín-Afonso, *Chemosphere*, 80 (2010) 1337.
- [12] V. G. Giraud, C. Miege, R. Jacquet, M. Coquery, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014) 1708.
- [13] M. S. Kostich, A. L. Batt, J. M. Lazorchak, *Environmental Pollution*, 184 (2014) 354.
- [14] E. J. van den Brandhoff, M. Montforts, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73 (2010) 1862.
- [15] R. Triebkorn, H. Casper, V. Scheil, J. Schwaiger, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387 (2007) 1405.
- [16] D. B. Huggett, B. W. Brooks, B. Peterson, C. M. Foran, D. Schlenk, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43 (2002) 229.
- [17] M. D. Hernando, M. Petrovic, A. R. Fernandez-Alba, D. Barcelo, *Journal of Chromatogr. A*, 1046 (2004) 133.
- [18] E. M. Dzialowski, P. K. Turner, B. W. Brooks, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 50 (2006) 503.
- [19] D. Sojic, V. Despotovic, D. Orcic, E. Szabó, E. Arany, S. Armakovic, E. Illés, K. Gajda-Schranz, A. Dombi, T. Alapi, E. Sajben-Nagy, A. Palágyi, Cs. Vágvolgyi, L. Manczinger, L. Bjelica, B. Abramovic, *Journal of Hydrology*, 472-473 (2012) 314.
- [20] K. S. Tay, N. A. Rahman, M. R. Abas, *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (2013) 3115.
- [21] B. Abramovic, S. Kler, D. Sojic, M. Lausevic, T. Radovic, D. Vione, *Journal of Hazardous Materials*, 198 (2011) 123.
- [22] M. L. Wilde, S. Montipó, A. F. Martins, *Water Research*, 48 (2014) 280.
- [23] B. Czechn, I. Josko, P. Oleszczuk, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 104 (2014) 247.
- [24] J. Richard, A. Boergers, C. vom Eyser, K. Bester, J. Tuerk, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 217 (2014) 506.
- [25] D. D. Cetojevic-Simin, S. J. Armakovic, D. V. Sojic, B. F. Abramovic, *Science of the Total Environment*, 463-464 (2013) 968.
- [26] J. Peuravuori, K. Pihlaja, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394 (2009) 1621-1636
- [27] A. Piram, A. Salvador, C. Verne, B. Herbreteau, R. Faure, *Chemosphere*, 73 (2008) 1265.
- [28] Q. T. Liu, R. I. Cumming, A. D. Sharpe, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8 (2009) 768.
- [29] Y. Chen, H. Li, Z. Wang, H. Li, T. Tao, Y. Zuo, *Water Research*, 46 (2012) 2965.
- [30] Y. Chen, C. Hu, X. Hu, J. Qu, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 2760.
- [31] L. Wang, H. Xu, W. J. Cooper, W. Song, *Science of the Total Environment*, 426 (2012) 289.
- [32] C. Zeng, Y. Ji, L. Zhou, Y. Zhang, X. Yang, *Journal of Hazardous Materials*, 239-240 (2012) 340.
- [33] E. B. H. Santos, A. C. Duarte, *Water Research*, 32 (1998) 597.
- [34] A. M. A. R. Gonsalves, J. M. T. B. Varejão, M. M. Pereira, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 28 (1991) 635.
- [35] C. Slegers, A. Maquille, V. Deridder, E. Sonveaux, J. L. H. Jiwani, B. Tilquin, *Radiation Physics and Chemistry*, 75 (2006) 977.
- [36] J. Benner, T. A. Ternes, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 5472.
- [37] M. L. Wilde, W. M. Mahmoud, K. Kümmerer, A. F. Martins, *Science of the Total Environment*, 452-453 (2013) 137.
- [38] R. M. Borkar, B. Raju, R. Srinivas, P. Patel, S. K. Shetty, *Biomedical Chromatography*, 26 (2012) 720.
- [39] O. M. S. Filipe, N. Mota, S. A. O. Santos, M. R. M. Domingues, A. J. D. Silvestre, M. G. P. M. S. Neves, M. M. Q. Simões, E. B. H. Santos, *Journal of Hazardous Materials*, 323 (2017) 250.

RECUBRIMIENTOS FOTOACTIVOS DE TiO₂ SOBRE MALLAS METÁLICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES TIPO ALQUILFENÓLICOS

J. P. Bortolozzi ^a, C. M. Trindade ^b, S. W. da Silva ^b, E. D. Banús ^a, A. M. Bernardes ^b, M. A. Ulla ^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL - CONICET, Santa Fe, Argentina

^b PPGE3M, Lacor, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brasil

*E-mail: mulla@fiq.unl.edu.ar

Resumen

El nonilfenoletoxilato es un contaminante emergente que puede actuar como disruptor endócrino, por lo que se estudian alternativas para su eliminación de aguas residuales. En este sentido, el dióxido de titanio presenta fuerte capacidad oxidante y se puede aplicar en procesos de remediación ambiental en fase líquida.

En este contexto, se investigó el proceso de deposición de una película de óxido de titanio sobre mallas metálicas. Los catalizadores estructurados sintetizados se caracterizaron y evaluaron en la degradación fotocatalítica de nonilfenoletoxilato. Se estudiaron dos variables del procedimiento de síntesis (relación PVA/TiO₂, luz de malla) y cómo influyen las características del recubrimiento obtenido para su aplicación como fotocatalizador.

Se logró obtener un recubrimiento con alta adherencia al sustrato (mayor a 90%). Esto se relacionó con la estructura de la malla metálica, el pretratamiento térmico y la cantidad de aditivo orgánico (relación PVA/TiO₂ = 0,37). A su vez, este sistema proporcionó una alta degradación del contaminante con valores de 91% y un grado de mineralización de alrededor de 60%. Además, el recubrimiento resultó estable catalíticamente, ya que mantuvo inalterada su actividad luego de varios ciclos de reacción.

Palabras clave: Fotocatalizador, óxido de titanio, degradación de nonilfenol, malla metálica.

Abstract

Nonylphenol ethoxylate is an emerging contaminant considered as endocrine disruptor. Different ways for wastewater disposal are currently under investigation. In this sense, titanium dioxide has a strong oxidizing character and it can be applied to environmental remediation processes in liquid phase.

In this context, the deposition of a titanium oxide film onto metal meshes was studied. The synthesized structured catalysts were characterized and they were evaluated in the photocatalytic degradation of nonylphenol ethoxylate. Two variables of the synthesis procedure (PVA/TiO₂ ratio, mesh size) and their influence on the features of the coating obtained for its application as photocatalyst were studied.

A coating with high adherence to the substrate (higher than 90%) was obtained. This result was related to the structure of the metal mesh, the thermal pre-treatment and the amount of organic additive employed (ratio PVA/TiO₂ = 0.37). In turn, this system showed a high degradation degree of the pollutant with values of 91% and a mineralization percentage of around 60%. In addition, the coating was catalytically stable, since its activity remained unchanged after several cycles of reaction.

Keywords: Photocatalyst, titanium oxide, nonylphenol abatement, metallic mesh.

1. Introducción

El dióxido de titanio (TiO_2) se puede aplicar en procesos de remediación ambiental debido a su fuerte capacidad oxidante para la descomposición de contaminantes orgánicos. Por ello, es un material con amplio potencial para el tratamiento de aguas residuales [1].

El nonilfenoletoxilato (NP_nEO) es un contaminante emergente que puede actuar como disruptor endócrino. Es utilizado en la industria en la composición de emulsionantes y detergentes, así como en agentes de flotación y dispersión [2]. Al considerar diferentes métodos de tratamiento, el NP_nEO posee gran resistencia al proceso de degradación fotocatalítica directa [3].

El TiO_2 se puede utilizar como fotocatalizador para la eliminación de dicho contaminante, ya sea como un polvo disperso o como un recubrimiento sobre un sustrato. El uso del catalizador como una delgada película resulta beneficioso porque no requiere un paso de recuperación al final del proceso de tratamiento. Por su parte, el uso de mallas metálicas como sustratos para la fabricación de sistemas estructurados resulta atractivo, porque presentan bajo costo y valores de superficie de hasta $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$, lo que permite el uso de una cantidad significativa de catalizador en un pequeño volumen.

El empleo de TiO_2 puro como catalizador está restringido debido a la magnitud de su banda prohibida, a la alta velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco y a la baja eficiencia cuántica. El dopado con otro semiconductor como el Zr permite reducir esa tasa de recombinación y el conjunto $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ puede funcionar como un sistema fotocatalítico de esquema Z [4].

En este contexto, se investigó acerca del proceso de deposición de una película catalítica de óxidos de titanio y circonio sobre mallas metálicas. En primer lugar se analizó la influencia de la relación TiO_2/PVA (alcohol polivinílico), lo que influye en la reología de la suspensión. Además, se estudió el efecto de la luz de malla en las propiedades del recubrimiento. La elección de PVA como aditivo se debe a sus propiedades, tales como alta hidrofiliidad, baja toxicidad, biocompatibilidad y bajo costo. El PVA tiene grupos hidroxilo en la estructura que promueven la interacción entre cadenas intra e intermoleculares, lo que conduce a un aumento de la viscosidad y la tensión superficial de las suspensiones [5].

Asimismo, esta contribución tiene como objetivo resolver problemas de adherencia y de envenenamiento de la fase activa, previamente detectados en sustratos tipo espuma [6].

Los catalizadores estructurados sintetizados se

caracterizaron y evaluaron en la degradación fotocatalítica de nonilfenoletoxilato (NP_nEO).

2. Experimental

2.1. Pretratamiento de las mallas metálicas

Se utilizaron mallas metálicas de acero inoxidable AISI 304 como sustrato, con dos luces diferentes: M1 (luz = $550 \mu\text{m}$) y M2 (Luz = $1500 \mu\text{m}$). Se lavaron en baño ultrasónico durante 30 minutos en agua y 30 minutos en acetona para eliminar impurezas. Se secaron en estufa a 120°C durante 60 min y se calcinaron en mufla a 900°C durante 120 min ($10^\circ\text{C min}^{-1}$).

2.2. Suspensiones catalíticas

Se disolvió una cantidad determinada de PVA (Sigma Aldrich) en 121,2 g de agua desionizada a 70°C , bajo agitación. Luego se agregaron 40,8 g de una suspensión coloidal de nanopartículas de óxido de circonio (Nyacol[®] 20%p, $d_p = 100 \text{ nm}$) y 9,6 g de óxido de titanio en polvo (P25 Evonik, $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Se preparó una serie de suspensiones con diferentes relaciones en masa de $\text{PVA}/\text{TiO}_2 = 0,19; 0,28 \text{ y } 0,37$; designadas como TPa, TPb y TPc, respectivamente.

2.3. Inmovilización del catalizador

La deposición del recubrimiento se llevó a cabo en cuatro pasos: inmersión, soplado, secado y calcinación. Las mallas metálicas tratadas se sumergieron en la suspensión durante 1 min, se soplaron con aire para eliminar el exceso de suspensión y se secaron a 120°C durante 60 min. Finalmente se calcinaron en aire a 500°C durante 60 min (1°C min^{-1}).

2.4. Caracterización fisicoquímica

Las fases presentes en la superficie de las mallas metálicas tratadas así como de los catalizadores estructurados se analizaron por Espectroscopia Laser Raman (LRS). Se empleó un instrumento Horiba Jobin-Yvon para obtener los espectros (láser verde, $\lambda = 532,13 \text{ nm}$, potencia = 30 mW).

La morfología de la superficie se analizó mediante microscopía óptica (MO) con un microscopio Leica S8 APO, con cámara digital y software LAS EZ. Además, se utilizó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis Químico (EDX) para estudiar la composición, con un equipo Phenom-World PRO X ($V = 20 \text{ kV}$).

Las fases cristalinas se identificaron mediante Difracción de Rayos X (XRD), que se realizó con un difractor Shimadzu XD-D1 (Radiación $\text{Cu K}\alpha$, $2\theta = 20^\circ$ a 80° , velocidad = 2°min^{-1}).

La adherencia de la capa de catalizador se estudió midiendo la pérdida de masa del recubrimiento, luego de someter los sistemas a un

baño ultrasónico (Testlab TB04, 40 kHz y 160 W) con agua desionizada. El análisis se realizó a temperatura ambiente durante 6 ciclos de 30 min.

3. Resultados y discusión

3.1. Tratamiento térmico: morfología y especies en la superficie

La micrografía SEM muestra la morfología de la malla metálica después de la calcinación (Figura 1.a). Se observan dos morfologías diferentes luego del tratamiento: (i) un tipo granular con granos de tamaño aproximado de 0,5 μm y (ii) otra con un aspecto más liso. El mapeo elemental indicó que una parte de la superficie está compuesta principalmente por cromo mientras que la de aspecto más liso está constituida principalmente por hierro (Figura 1.b).

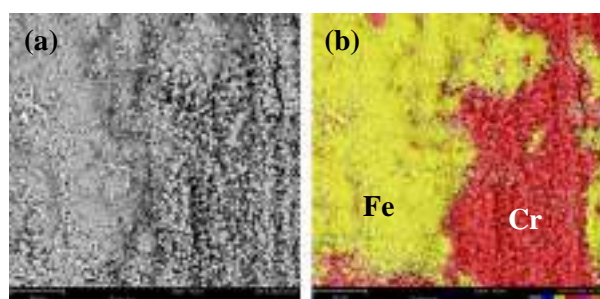


Figura 1. Micrografía SEM (a) y mapeo elemental EDX (b) de la malla tratada térmicamente.

Los espectros Raman de las mallas tratadas térmicamente revelaron las bandas características de diferentes óxidos metálicos formados durante la calcinación, lo que permitió su identificación (no se muestra). Se observaron claramente las señales asociadas a Fe_2O_3 en 225, 247, 300, 412, 500, 610, 1100 y 1370 cm^{-1} . Además, se identificaron las bandas en 516 y 660 cm^{-1} , relacionadas a la presencia de Cr_2O_3 y especies tipo espinela de hierro, cromo y manganeso (Fe_3O_4 , $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{4-x}$) [7].

3.2. Caracterización de los recubrimientos

Para contar con una primera aproximación del aspecto del recubrimiento se obtuvieron imágenes por microscopía óptica.

La Figura 2 muestra las imágenes de las mallas metálicas M1 y M2 recubiertas con las tres suspensiones (TPa, TPb y TPc). Se pueden observar acumulaciones de catalizador en las intersecciones de los alambres, en particular para la malla M2. Estas aglomeraciones produjeron un espesor de capa variable. Este fenómeno es esperable cuando el recubrimiento catalítico se genera por el método de “washcoating”.

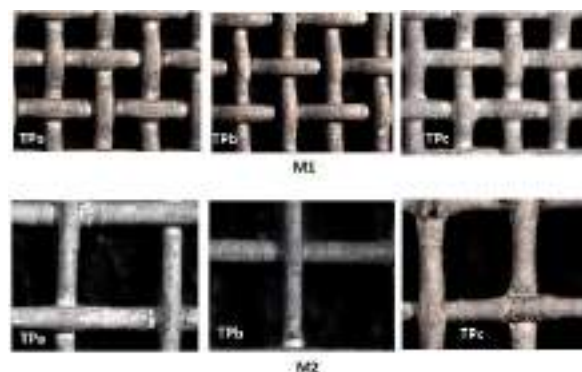


Figura 2. Micrografías de las mallas M1 y M2 recubiertas con las tres suspensiones.

El aspecto final y la uniformidad del recubrimiento resultaron diferentes dependiendo de la relación PVA/TiO_2 y de la luz de malla.

Para analizar la influencia de estas variables se realizaron pruebas de adherencia, cuyos resultados se presentan en la Tabla 1.

Los valores obtenidos reflejan dos comportamientos opuestos entre M1 y M2. Con una mayor relación PVA/TiO_2 se obtuvieron mejores resultados de adherencia con la malla M1, cuya distancia entre alambres es menor.

Tabla 1. Adherencia de los recubrimientos fotocatalíticos sobre las mallas metálicas.

| Suspensión | PVA/TiO ₂ | Adherencia (%) | |
|------------|----------------------|----------------|----|
| | | M1 | M2 |
| TPa | 0,19 | 18 | 42 |
| TPb | 0,28 | 74 | 32 |
| TPc | 0,37 | 91 | 20 |

Esta diferencia se puede explicar relacionando la estructura del sustrato con las propiedades de la suspensión. La presencia de PVA modifica la tensión superficial y la viscosidad del líquido. Esta última aumenta con la adición de PVA y tiene un papel importante en dos etapas de la síntesis del cubrimiento: (i) extracción de la malla desde el interior de la suspensión y (ii) eliminación del exceso de líquido mediante soplado con aire. En ambos casos, el comportamiento fluidodinámico depende de las dimensiones de los alambres como también de la distancia entre ellos [8].

Es esperable que la velocidad de escurrimiento de la suspensión aumente a medida que la luz de malla es mayor. Por lo tanto, en la malla M2 se favorece la eliminación rápida de la suspensión sin el tiempo requerido para la generación de una capa uniforme de película, apareciendo acumulaciones en las intersecciones. Para la malla M1, la eliminación se produce más lentamente

dando lugar a un revestimiento más uniforme (Figura 2).

La Figura 3 muestra imágenes de microscopía óptica de los sistemas TPa_M2 y TPc_M2 para comparar las diferencias de morfologías presentadas por estos sistemas según la adherencia al sustrato.

En ambos casos, se detectaron grietas a lo largo del revestimiento. Sin embargo, el sistema TPc_M2 muestra grietas más notorias ubicadas en las intersecciones. Esas discontinuidades pueden ser parte de las causas de la baja adherencia del revestimiento al sustrato.



Figura 3. Micrografías de la malla M2 recubierta con las suspensiones TPa (a) y TPc (b).

Las grietas presentes en el recubrimiento, particularmente en las intersecciones, se originan durante la etapa de calcinación. Una mayor concentración de suspensión implica mayor cantidad de aditivo orgánico (PVA). Por lo tanto, durante la calcinación se produce mayor liberación de dióxido de carbono desde el interior del recubrimiento, lo que genera grietas.

De acuerdo a los datos presentados en la Tabla 1 y en la Figura 3, se puede inferir que la adherencia del catalizador al sustrato se relaciona con tres variables: (i) tratamiento térmico, (ii) luz de malla y (iii) relación PVA/TiO₂, es decir, cantidad de aditivo orgánico utilizado.

Por otro lado, se observaron grietas superficiales en ambos sistemas M1 y M2, preparados con la misma suspensión TPc (Figura 4). Como se mencionó, estas grietas tienen su origen en la deshidratación y quemado de los aditivos que liberan CO₂ y son características de los revestimientos catalíticos de TiO₂, siendo beneficiosas en cierta medida para promover la actividad fotocatalítica. Además, la diferencia entre los coeficientes de expansión del sustrato y del recubrimiento puede ser una de las razones para su formación [9].

Estas grietas superficiales características no afectan en gran medida la adherencia del recubrimiento a la malla. En este sentido, el sistema TPc_M1 mostró valores de adherencia muy elevados (superiores al 90%) incluso después de 180 minutos de ultrasonido en agua, lo que constituye un tratamiento muy severo.

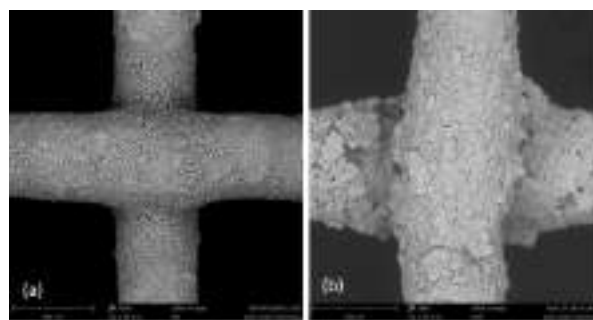


Figura 4. Micrografías SEM de la malla M1 (a) y M2 (b) recubierta con la suspensión TPc.

El espectro Raman (no se muestra) del sistema TPc_M1 mostró las bandas características de la fase óxido de titanio en 142, 195, 380, 517 y 660 cm⁻¹ [6] confirmando su presencia en el recubrimiento. Sin embargo, no se observaron los modos de vibración del óxido de circonio.

Entre las fases cristalinas del TiO₂, la anatasa es la que presenta mejor actividad fotocatalítica, principalmente para la degradación de compuestos orgánicos, debido a la banda prohibida de 3,2 eV (longitud de onda UV de 385 nm) [10]. Este valor proporciona velocidades de recombinación más bajas y una mayor capacidad de adsorción superficial. Sin embargo, se encontraron buenos resultados fotocatalíticos cuando se encuentran las fases anatasa y rutilo. La fase rutilo presenta un “band gap” más pequeño (3,0 eV) correspondiente a la longitud de onda 410 nm. La combinación de estas dos fases en una proporción particular inhibe la recombinación del par electrón-hueco, conduciendo a una mejor actividad fotocatalítica [1]. Es por ello, que la identificación de esas dos fases de la titania resulta de gran importancia, porque indica que el recubrimiento obtenido puede ser más adecuado para fines fotocatalíticos.

Los difractogramas del sistema TPc_M1 y del polvo obtenido luego de secar y calcinar la suspensión TPc revelaron los picos de las fases anatasa y rutilo, confirmando lo observado con Raman (no se muestran). Asimismo, se observaron picos asociados con óxido de circonio tetragonal, ratificando que se encuentra presente esta fase. Si bien los espectros Raman no mostraron las bandas de esta última fase, la ausencia de las mismas puede deberse al tamaño nanométrico de las partículas de este óxido. Esto impide la correcta visualización por esa técnica y genera fluorescencia en el espectro obtenido [6].

3.3. Evaluación catalítica del sistema estructurado

El sistema catalítico con el recubrimiento microscópicamente más uniforme y con mayor adherencia (TPc_M1) se utilizó en la reacción de

degradación del contaminante NP₄EO.

La Figura 5 presenta los cambios espectrales UV-vis de una solución que contiene NP₄EO, para diferentes tiempos de tratamiento. Se pueden observar dos bandas de absorbancia a 199 y 225 nm y una adicional a 277 nm. La banda en 199 nm se atribuye al C=C aromático mientras que la de 225 nm corresponde al C=C del grupo etoxilato. A su vez, la banda a 277 nm se asigna al C=O ligado al anillo bencénico [11].

Luego de 60 min de reacción se puede inferir la degradación casi total del contaminante, debido a la destrucción de los enlaces C=C, C≡C y C=O en la estructura del NP₄EO. La desaparición de las bandas de absorción UV-Vis significa que todo el NP₄EO es atacado por el radical hidroxilo (HO·) generado en la superficie del catalizador y/o por la absorción de fotones UV.

Además, los picos de absorbancia no mostraron aumento, indicando que no se generan intermediarios que absorban radiación UV-vis.

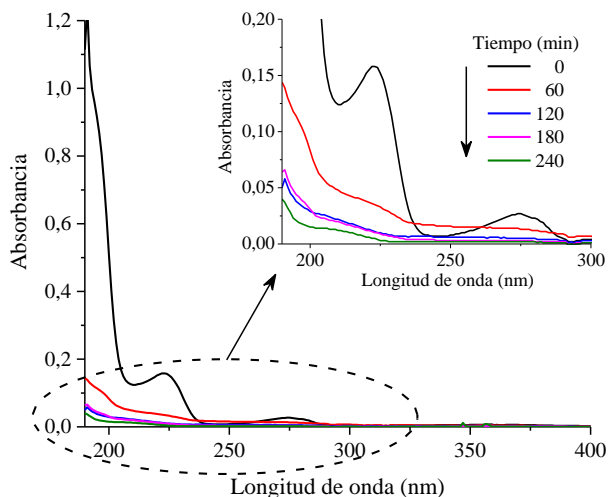


Figura 5. Espectros UV-vis de la solución de NP₄EO tratada durante diferentes tiempos en presencia del fotocatalizador TPc_M1.

La Figura 6 representa el perfil de degradación del NP₄EO con el tiempo. El grado de eliminación (X) del contaminante en solución acuosa se calculó mediante la ecuación (1).

$$X(C) = (Abs_0 - Abs) / Abs_0 \quad (1)$$

En esta figura se puede observar una degradación del 91% para un tiempo de 240 min. En trabajos realizados por Solcova et al. [12] con catalizadores basados en TiO₂ y una concentración inicial de NP₄EO de 10 mg l⁻¹ (volumen final de solución de 200 ml) se informa una eliminación del 91%, en el mismo tiempo de tratamiento. Otra publicación reportada por Dzimmin et al. [13] informa 85% de degradación utilizando una membrana de TiO₂. Es importante

remarcar entonces que los resultados del presente trabajo son similares o incluso mejores que los reportados, teniendo en cuenta que el volumen final de solución a tratar fue de 5 l.

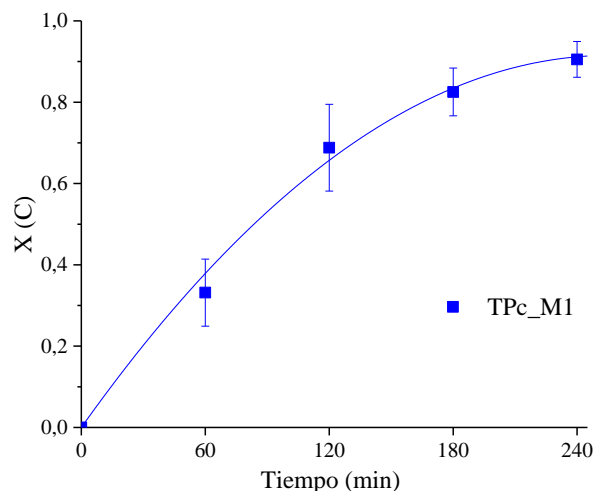


Figura 6. Perfil de degradación de NP₄EO con el tiempo en presencia del fotocatalizador TPc_M1.

Los resultados de espectroscopía UV-vis utilizados para evaluar la degradación de NP₄EO no muestran la presencia de moléculas de subproductos orgánicos que se podrían formar durante la reacción. Esto podría alterar los valores de la conversión fotocatalítica. Por ello, el análisis del carbono orgánico total (TOC) resulta una herramienta útil para analizar el grado de mineralización del contaminante, que se puede calcular mediante la ecuación (2):

$$X(\text{TOC}) = (\text{TOC}_0 - \text{TOC}) / \text{TOC}_0 \quad (2)$$

donde TOC₀ es la concentración de carbono orgánico total inicial y TOC es la concentración en cualquier momento.

Los resultados acerca de la mineralización del contaminante indicaron un valor de 60% luego de 240 min de tratamiento. Como se informó anteriormente, un paso importante en la degradación de NP₄EO es la reducción de la banda de absorción en el espectro UV-vis. Sin embargo, esto solo no conduce a la mineralización del contaminante. Por el contrario, la disminución del TOC está directamente relacionada con la acción catalítica, más precisamente con los radicales hidroxilo generados en la superficie del catalizador.

3.4. Estabilidad catalítica del sistema

Para analizar la durabilidad del catalizador sintetizado, se realizaron varios ciclos de evaluación de 600 min cada uno. Se cuantificó la mineralización del NP₄EO, que se dedujo por la disminución del carbono orgánico total (TOC).

La Figura 7 muestra que el catalizador TPc_M1 exhibió excelente estabilidad, sin perder actividad en la degradación del NP₄EO. La estabilidad del sistema TPc_M1 fue mayor que la obtenida en trabajos previos, donde se investigó un recubrimiento de composición similar pero depositado sobre espumas [6]. Este sistema se aplicó en la mineralización de NP₄EO y presentó una disminución de la actividad con el tiempo, asociada a un envenenamiento del catalizador luego de varios ciclos de utilización. La desactivación se atribuyó a la adsorción de subproductos de degradación en los sitios activos, que dificulta la formación de radicales hidroxilo.

En este caso, la mayor estabilidad del catalizador TPc_M1 se atribuye a que la estructura del sustrato mejora la accesibilidad de la solución al recubrimiento y a la relación PVA/TiO₂. Los cambios introducidos en esta relación indujeron la obtención de un recubrimiento catalítico estable, disperso y más accesible. Ello redundaría en mayor dificultad para el depósito de subproductos en la superficie.

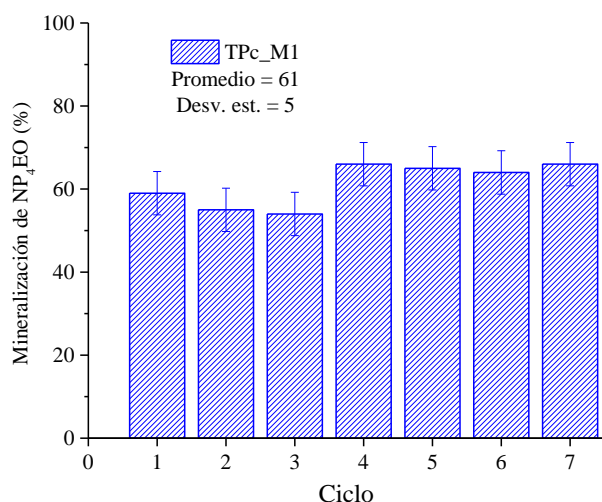


Figura 7. Estabilidad catalítica de TPc_M1 en la mineralización de NP₄EO.

4. Conclusiones

El presente estudio aporta conocimiento sobre la síntesis de un recubrimiento de TiO₂ en mallas de acero inoxidable (relación PVA/TiO₂, apertura de malla) y su influencia en las características del recubrimiento obtenido para su uso como fotocatalizador estructurado. El método resulta económico y sencillo de realizar, sin utilizar técnicas complejas.

Los aditivos orgánicos e inorgánicos utilizados (PVA y nanopartículas ZrO₂, respectivamente) promovieron el correcto anclaje del cubrimiento sobre el sustrato metálico y no interfirieron en la estabilidad de las fases anatasa y rutilo.

Los mejores resultados de adherencia del catalizador al sustrato metálico fueron mayores a 90% para la relación PVA/TiO₂ de 0,37 (TPc) en la malla M1. Esta alta adherencia se relacionó con tres variables: (i) la estructura de la malla metálica de acero inoxidable, (ii) el pretratamiento térmico y (iii) la cantidad de aditivo orgánico utilizado.

El sistema TPc_M1 proporcionó una alta degradación de NP₄EO con valores de 91% y un grado de mineralización de alrededor de 60%.

Finalmente el recubrimiento resultó estable catalíticamente, ya que mantuvo inalterada su actividad luego de varios ciclos de reacción.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de CNPq, FAPERGS, FINEP, CAPES y CAPG-BA 73/14 490 de Brasil y de ANPCyT, CONICET, CAPG-BA 73/14 y UNL de Argentina.

6. Referencias

- [1] K. Nakata, A. Fujishima, *Journal of Photochem. Photobiol. C* 13 (2012) 169.
- [2] R. Renner, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 316A.
- [3] M. Neamțu, F. H. Frimmel, *Sci. Total Environ.* 369 (2006) 295.
- [4] D. Zhou, Z. Chen, Q. Yang, X. Dong, J. Zhang, L. Qin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 157 (2016) 399.
- [5] M. Ren, F. H. Frimmel, G. Abbt-Braun, *J. Mol. Catal. A Chem.* 400 (2015) 42.
- [6] S. W. da Silva, J. P. Bortolozzi, E. D. Banús, A. M. Bernardes, M. A. Ulla, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 1264.
- [7] J. P. Bortolozzi, E. D. Banús, V. G. Milt, L. B. Gutierrez, M. A. Ulla, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 495.
- [8] P. Huzyak, K. Koelling, Nonnewton. *Fluid Mech.* 71 (1997) 73.
- [9] K. S. Yang, G. Mul, J. S. Choi, J. A. Moulijn, *J. S. Appl. Catal. A Gen.* 313 (2006) 86.
- [10] J. -A. Cha, S. -H. An, H. -D. Jang, C. -S. Kim, D. -K. Song, T. -O. Kim, *Adv. Powder Technol.* 23 (2012) 717.
- [11] L. Chen, H. Yun Zhou, Q. Ying Deng, *Chemosphere* 68 (2007) 354.
- [12] O. Solcova, L. Spacilova, Y. Maletserova, M. Morozova, M. Ezechias, Z. Kresinova, *Desalin. Water Treat.* 57 (2015) 11631.
- [13] H. Dzinun, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, M. H. Puteh, M. A. Rahman, J. Jaafar, *Chem. Eng. J.* 269 (2015) 255.

ESTUDO DE UM PROCESSO DE FOTO-CATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO UM SUPORTE SÓLIDO À BASE DE ESMECTITE PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES VINÍCOLAS

V. Guimarães*, M. S. Lucas, J. R. Fernandes, J. A. Peres

CQVR, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Quinta de Prados, 5001-801, Vila Real, Portugal

**Email: guimavs@gmail.com*

Resumo

A indústria vitivinícola representa uma fonte de geração de efluentes de elevada carga orgânica, sendo a descarga descontrolada dos mesmos um elevado risco para o ambiente. O tratamento biológico convencional apresenta, geralmente, reduzida eficácia, devido à presença de compostos tóxicos e recalcitrantes, o que tem despertado um maior interesse pelo uso de Processos de Oxidação Avançados (POA). Neste sentido, o presente trabalho tem como principal objetivo a aplicação de um catalisador heterogêneo, resultante da imobilização de Fe^{2+} na estrutura do mineral argiloso esmectite, no tratamento de um efluente vinícola através do processo foto-Fenton, utilizando uma fonte de radiação UV-LEDs (365 nm).

No sentido de otimizar as condições de reação para um maior grau de degradação de matéria orgânica, efetuou-se a variação das condições experimentais, nomeadamente das condições de pH, do volume de H_2O_2 adicionado, da massa de catalisador e da carga poluente do efluente vinícola. Os resultados obtidos demonstram uma forte influência das condições operacionais no grau de conversão da reação e na quantidade de ferro lixiviado, verificando-se que as condições que possibilitam uma maior degradação da matéria orgânica e uma menor lixiviação de ferro para o meio líquido correspondem a uma $[\text{COT}]_0=120$ mg C/L, uma massa de catalisador de 1.50 g, um $V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (adicionado em frações)=5.00 mL e um valor de pH de 4.00.

Palavras-chave: efluente vinícola, catálise heterogênea, Esmectite, processo foto-Fenton.

Abstract

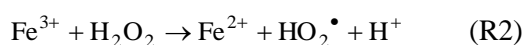
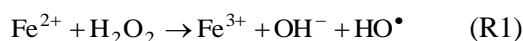
Winery wastewaters constitute a serious environmental problem due to their high organic content and low pH conditions. Nowadays, there are several processes for the treatment of winery wastewater available. However, the main challenge in this field is to develop a more efficient process to remove the recalcitrant organic compounds in order to achieve more easily the legal discharge limits and reduce the financial costs involved in the conventional treatment processes.

In the present study, a novel heterogeneous photo-Fenton process (UV-LEDs irradiation, 365 nm) including an iron-smectite based catalyst was successfully developed. It was found that the proportion of organic matter degradation and the amount of iron leached from smectite, along the photo-catalytic reaction, is dependent on several factors including the pH conditions, the volume of hydrogen peroxide, the mass of catalyst and the organic matter concentration from wastewater. According to the experimental results, the conditions that have favoured the organic matter degradation, with lower amount of iron leached, correspond to an initial TOC concentration of 120 mg C/L, 1.50 g of catalyst, a volume of hydrogen peroxide of 5.00 mL added in fractions along the reaction and a pH value of 4.00.

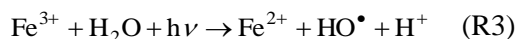
Keywords: winery wastewater, heterogeneous catalysis, Smectite, photo-Fenton process.

1. Introdução

Nas últimas décadas, o crescente aumento de produção das indústrias vitivinícolas tem contribuído para o conseqüente aumento do impacto ambiental dos efluentes vinícolas gerados [1]. A produção neste setor caracteriza-se por efluentes de elevada carga orgânica e elevada acidez, que apresentam grandes flutuações sazonais em termos de composição e volume [2]. Deste modo, diversos métodos de tratamento têm sido propostos pela comunidade científica. Um dos métodos que tem despertado maior interesse diz respeito ao tratamento biológico aeróbio tendo em conta o seu custo reduzido [3]. Contudo, a presença de compostos orgânicos recalcitrantes contribuem diversas vezes para a ineficácia deste método [4]. Mais recentemente, os Processos de Oxidação Avançados têm sido alvo de destaque devido à sua elevada capacidade de degradação de compostos orgânicos bio-refratários [5]. O processo reagente de Fenton pode ser descrito pelas Reações 1 e 2, que traduzem a formação dos radicais hidroxilo através da decomposição de peróxido de hidrogénio. O processo é catalisado pela presença de iões metálicos Fe^{2+} [5].



O processo foto-Fenton é descrito de um modo complementar pela Reação 3 e possui, relativamente ao processo reagente de Fenton, a vantagem adicional de regeneração constante do Fe^{2+} em solução, contribuindo para a formação contínua de radicais hidroxilo e, conseqüentemente, para a degradação mais rápida e eficaz da matéria orgânica [6].



Apesar das inúmeras vantagens associadas aos processos Fenton e foto-Fenton homogêneos, a aplicação destes em escala industrial é ainda um desafio devido à elevada quantidade de Fe em solução e à possível formação de precipitados de Fe^{3+} (lamas). No sentido de ultrapassar estas limitações, tem-se procurado desenvolver a aplicação de catalisadores heterogêneos, com vista à imobilização do ião metálico num suporte sólido, impedindo a sua lixiviação e precipitação. A utilização de esmectite, enquanto suporte de iões metálicos, para aplicação em processos foto-Fenton tem proporcionado o desenvolvimento de diversos estudos, especialmente dedicados à degradação de diferentes corantes [7]. Contudo, torna-se necessário o alargamento da gama de estudo a matrizes mais complexas, como é o caso

dos efluentes vinícolas.

O principal objetivo deste trabalho centra-se no desenvolvimento e aplicação de um catalisador heterogêneo à base de esmectite nos processos foto-Fenton, submetidos a uma fonte de radiação UV-LEDs (365 nm). Pretende-se, ainda, efetuar o estudo dos principais fatores que podem influenciar o grau de degradação da matéria orgânica dos efluentes vinícolas, tais como: (1) a massa de catalisador heterogêneo; (2) o volume de peróxido de hidrogénio adicionado; (3) a concentração de matéria orgânica do efluente e (4) as condições de pH.

2. Parte Experimental

2.1. Reagentes

O sal de ferro utilizado na preparação do catalisador e nas experiências de foto-Fenton foi o $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (99%) fornecido pela Panreac. O H_2O_2 (30% p/v) foi fornecido pela Sigma-Aldrich. O ácido sulfúrico e o hidróxido de sódio utilizados para o ajuste do valor de pH são ambos da marca Analar NORMAPUR.

2.2. Caracterização do efluente vinícola

O efluente vinícola alvo de estudo foi submetido a um processo de evaporação prévio, com vista à remoção dos compostos orgânicos voláteis existentes.

A caracterização do efluente vinícola foi efetuada através da determinação de diferentes parâmetros químicos: pH, CQO, CBO₅, COT e polifenóis totais. Os parâmetros de caracterização são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização do efluente vinícola.

| Parâmetro | Resultado |
|---|-----------|
| pH | 3,80 |
| CQO (mg O ₂ /L) | 981 |
| CBO ₅ (mg O ₂ /L) | 449 |
| COT (mg C/L) | 380 |
| Polifenóis Totais (mg ácido gálico/L) | 54,2 |

2.3. Recolha e caracterização do mineral argiloso

O mineral argiloso utilizado enquanto suporte sólido de ferro no processo de catálise heterogênea foi obtido através da rocha bentonítica recolhida na região de Benavila, Alto Alentejo, Portugal. As

frações <2 µm de esmectite obtidas (Ca-ST) correspondem às partículas em suspensão resultantes do processo de sedimentação da rocha bentonítica.

A caracterização do mineral argiloso foi efetuada por DRX utilizando um difratômetro PANalytical modelo X'Pert PRO, equipado com radiação CuK_α e uma velocidade de análise de 1° 2θ/min no intervalo de 2–20° 2θ. A área superficial externa da esmectite foi determinada através do método BET. A amostra foi previamente aquecida a 200°C e o processo de adsorção de azoto ocorreu a 77 K. A área superficial da esmectite (BET) é de 12 m²/g. A capacidade de troca catiónica (CTC) da esmectite foi estimada através do método proposto por Chapman (1965). A sua CTC corresponde a 0,96 meq/g.

2.4. Preparação e Caracterização do Catalisador

A preparação do catalisador utilizado neste estudo foi efetuada com base na elevada capacidade de adsorção de ferro proporcionada pela esmectite. O processo de adsorção consistiu na adição de 10 g do mineral argiloso a 500 mL de solução contendo 0,10 M de FeSO₄·7H₂O. A saturação de ferro na superfície da esmectite ocorreu durante 24 horas, sob agitação contínua. Após este processo, efetuou-se a centrifugação da solução para obtenção da fase sólida, e procedeu-se à sua lavagem com água desionizada até não se detetar a presença de ferro em solução. Posteriormente, procedeu-se à secagem do catalisador a 60°C, durante 72 horas. O catalisador heterogéneo foi identificado como Fe-ST1.

A caracterização estrutural do catalisador foi obtida através dos métodos de DRX e FTIR (Espectrófotometro - Bruker Tensor 27). A análise foi efetuada antes e após a preparação do catalisador heterogéneo. A composição química do Fe-ST1 encontra-se resumida na Tabela 2 e foi determinada através da MEV utilizando o sistema “energy dispersive X-ray spectroscopy” (EDS/EDAX) (SEM/ESEM FEI QUANTA – 400).

2.5. Experiências foto-Fenton

Nas experiências de catálise heterogénea foi utilizado um foto-sistema UV-A LED constituído por uma matriz de 12 lâmpadas LEDs InGaN (Roithner APG2C1-365E LEDS), caracterizadas por uma emissão de comprimento de onda máximo de 365 nm.

Tabela 2. Composições químicas da esmectite natural e do catalisador heterogéneo preparado.

| Elemento | Concentração mássica (wt%) | |
|----------|----------------------------|-----------------|
| | Ca-ST | Fe-ST1 (0,10 M) |
| %Si | 24,43 | 23,64 |
| %Al | 10,76 | 10,12 |
| %Fe | 4,87 | 7,42 |
| %Mg | 1,91 | 1,06 |
| %Ca | 3,00 | 1,03 |
| %Na | 0,36 | 0,19 |
| %O | 42,07 | 40,11 |

As experiências consistiram na adição de uma massa de catalisador que variou entre 0,75 g e 5,00 g de Fe-ST1 a 500 mL de uma solução contendo uma concentração de matéria orgânica que variou entre 70-640 mg C/L. Posteriormente, foi adicionado ao sistema um volume compreendido entre 1-6 mL de solução de H₂O₂ (30 % p/v em água), tendo-se ativado de imediato o sistema de LEDs. O pH do sistema foi ajustado para um valor de 4,00, através da adição de uma solução de H₂SO₄ (1M). As reações ocorreram ao longo de um período de 6 horas, efetuando-se a extração de alíquotas de 15 mL, a partir do reator, no decorrer do processo. As amostras recolhidas foram centrifugadas, efetuando-se posteriormente a análise da concentração de ferro por Espectroscopia de Absorção Atómica (Termo Scientific iCE 3000 SERIES), e a determinação da concentração de COT (Shimadzu TOC-L CSH).

2.6. Cinética do processo foto-Fenton

O estudo cinético dos dados fornecidos pelos processos de foto-catálise foi efetuado através da aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, descritos pelas Eqs. 1 e 2, respetivamente. Em ambos os casos procedeu-se ao ajuste não linear aos dados experimentais.

$$C_t = C_0(1 - e^{-K_1 t}) \quad (E1)$$

$$C_t = \frac{K_2 C_0^2 t}{1 + K_2 C_0 t} \quad (E2)$$

C_t e C₀ correspondem às concentrações iniciais e no instante t de COT (mg C/L). k₁ é a constante de velocidade de pseudo-primeira-ordem (min⁻¹) e k₂ corresponde à constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem (L/mg·min).

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do catalisador

A caracterização do catalisador foi efetuada através de DRX e FTIR. Os resultados obtidos por DRX revelam uma redução do espaçamento basal da esmectite de 15,0 Å para 14,5 Å, após o processo de saturação da esmectite natural (Ca-ST) com ferro (Fe-ST1). Deste modo, os resultados obtidos sugerem a entrada de Fe^{2+} na região da intercâmara da esmectite por troca catiónica com o Ca^{2+} , e a oxidação parcial de Fe^{2+} a Fe^{3+} , contribuindo para o aumento da interação eletrostática entre o metal e a superfície interna da esmectite, e a consequente redução do seu espaçamento basal.

Os resultados de FTIR indicam a ocorrência de alterações estruturais na folha octaédrica da esmectite, após o processo de saturação com Fe^{2+} . Neste caso, observa-se o desaparecimento da banda de vibração associada a ligação Al-Fe-OH, o que sugere a substituição entre o Fe^{3+} inicialmente presente na Ca-ST e o Fe^{2+} utilizado no processo de preparação do catalisador.

De um modo geral, os resultados obtidos por ambos os métodos indicam a presença de ferro quer na estrutura interna do mineral, quer na região da intercâmara da esmectite.

3.2. Influência da dose de H_2O_2 no processo foto-Fenton heterogéneo

A avaliação do desempenho do processo foto-Fenton heterogéneo foi efetuada inicialmente através da variação do número de moles de H_2O_2 adicionado ao sistema. Neste caso utilizou-se uma massa de 1,50 g de Fe-ST1 em 500 mL de efluente com uma concentração de COT de 380 mg C/L. As experiências foram executadas a pH 4,00, tendo-se adicionado diferentes quantidades de H_2O_2 , compreendidas entre 10,41 mol e 62,44 mol (1,00 – 6,00 mL), de forma fracionada ao longo da reação. Na Fig. 1 encontra-se representada a evolução do processo de degradação de matéria orgânica nas condições descritas.

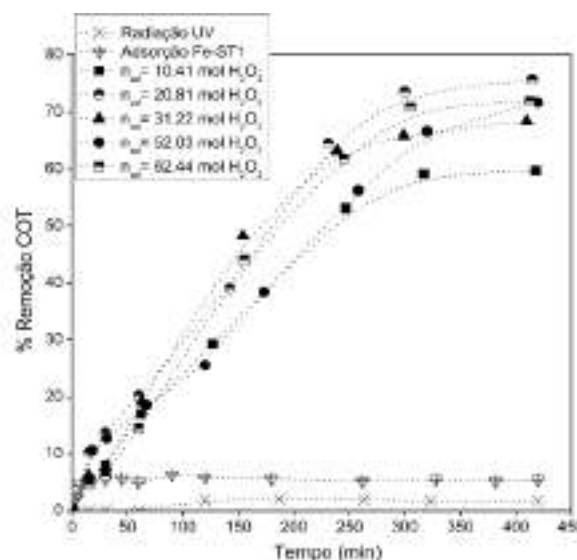


Fig. 1. Evolução do processo foto-Fenton para diferente número de moles de H_2O_2 adicionadas ao sistema.

Os resultados experimentais sugerem uma influência significativa da quantidade de H_2O_2 adicionada ao sistema na capacidade de degradação de matéria orgânica, tendo-se obtido a menor percentagem de remoção de COT (59,7 %), após 415 min de reação, para uma dose de H_2O_2 de 10,41 mol. Para o mesmo tempo de reação, o maior grau de conversão foi obtido com uma dose de H_2O_2 de 20,81 mol (75,6% de remoção de COT).

A variação da concentração de ferro lixiviado ao longo dos processos encontra-se resumida na Tabela 3.

Os resultados obtidos indicam uma relação inversamente proporcional entre a quantidade de H_2O_2 adicionada e a concentração de ferro lixiviado, nos primeiros 60 min de reação, tornando-se menos evidente com o avanço do processo. Após 415 minutos verifica-se uma redução significativa das concentrações de ferro em solução e, em todos os casos, há uma aproximação significativa ao valor limite de descarga estabelecido legalmente em Portugal (2,0 mg Fe/L). Tendo em conta os resultados obtidos, optou-se pela adição de uma dose de 52,03 mol de H_2O_2 nas restantes experiências, uma vez que foi a que permitiu obter uma menor lixiviação de ferro ao longo de todo o processo, com uma variação associada entre 6,97 e 2,27 mg Fe/L.

Tabela 3. Variação das concentrações de ferro lixiviado ao longo do processo foto-Fenton.

| | ≈60 min | ≈240 min | ≈415 min |
|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $n_{ad}(H_2O_2)$ (mol) | [Fe] _{lixiviado} (mg/L) | [Fe] _{lixiviado} (mg/L) | [Fe] _{lixiviado} (mg/L) |
| 10,41 | 11,62 | 4,51 | 3,20 |
| 20,81 | 11,50 | 8,28 | 3,18 |
| 31,22 | 8,95 | 7,79 | 3,03 |
| 52,03 | 6,97 | 5,20 | 2,27 |
| 62,44 | 6,81 | 5,75 | 2,41 |

3.3. Estudo da influência da variação da massa de catalisador no processo de foto-catalise heterogénea

A influência da variação de massa de Fe-ST1 na capacidade de degradação da matéria orgânica do efluente vinícola foi efetuada através da utilização de diferentes massas de catalisador, compreendidas entre 0,75 g e 5,00 g (S:L entre 1,50 e 10,0 g/L). As experiências foram executadas num reator de 750 mL, ao qual se adicionou 500 mL de efluente vinícola com uma concentração de COT de 380 mg C/L, uma massa pré-definida de catalisador e 52,03 mol de H₂O₂. O pH imposto foi de 4,00. A evolução da percentagem de COT removido ao longo do processo foto-Fenton em função do tempo, encontra-se representada na Fig. 2.

Os resultados obtidos indicam que o aumento da massa de catalisador contribui para o aumento da taxa de degradação de matéria orgânica, observando-se também uma influência significativa na cinética da reação. No que diz respeito à percentagem de remoção de COT, observa-se uma maior amplitude nos resultados obtidos entre os 60 e os 260 min de reação, tendo-se obtido uma percentagem de remoção de COT, após 260 min, de 41,7 % e de 77,1 %, utilizando 0,75g e 5,00g de catalisador, respetivamente. Apesar de uma maior eficácia de remoção obtida para uma massa de Fe-ST1 de 5,00g, verificam-se concentrações de ferro lixiviado ao longo do processo bastante elevadas (31,16 e 11,03 mg/L), quando comparadas com as concentrações de ferro lixiviado ao longo da reação utilizando uma massa de catalisador de apenas 0,75 g (5,08 e 1,06 mg/L). Deste modo, considera-se que as condições experimentais que oferecem um melhor compromisso entre a capacidade de degradação de matéria orgânica e a quantidade de ferro lixiviado ao longo do processo correspondem a uma massa de 1,50 g de Fe-ST1 (S:L=3,00 g/L), associada a uma variação de concentração de ferro em solução compreendida entre 6,97 e 2,27 mg/L.

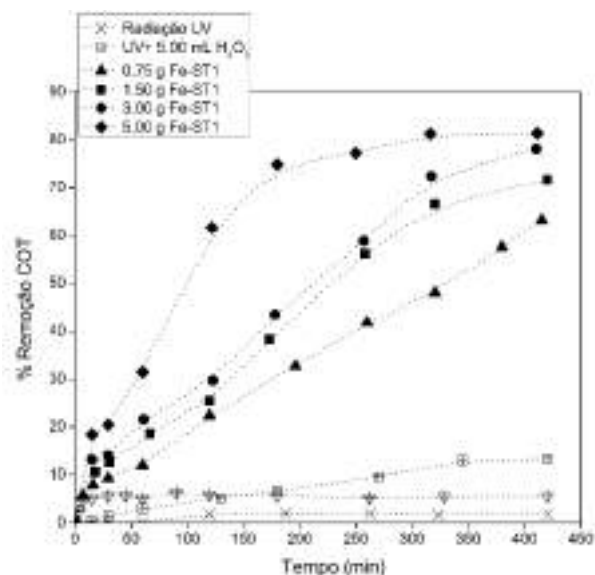


Fig. 2. Variação da percentagem de remoção de COT ao longo do tempo, utilizando diferentes massas de Fe-ST1.

3.4. Influência da concentração de matéria orgânica no seu grau de conversão durante o processo foto-Fenton heterogéneo

O estudo da influência da concentração de matéria orgânica do efluente vinícola na reação de foto-catálise foi efetuada através da diluição e saturação, por evaporação, do efluente vinícola. Os resultados obtidos são apresentados na Fig. 3.

A análise dos resultados experimentais permite concluir que a redução da concentração de matéria orgânica do efluente vinícola não contribui diretamente para o aumento da eficácia do processo, ou seja, não contribui para um aumento significativo das percentagens de remoção de COT ao longo da reação. Contudo, tem um forte impacto na redução da quantidade de ferro lixiviado ao longo do processo, verificando-se que este parâmetro varia entre 4,06 e 0,62 mg Fe/L, para uma concentração de matéria orgânica de 76,0 mg C/L (f.d (1:5)).

3.5. Influência do pH no processo foto-Fenton Heterogéneo

A influência da variação de pH ao longo da reação foi avaliada para valores de pH compreendidos entre 3,00 e 6,00. Os resultados revelam uma forte influência deste parâmetro no grau de conversão da reação, uma vez que se verifica que com o aumento do valor de pH de 4,00 para 6,00 há uma diminuição significativa de capacidade de remoção de COT ao longo da reação. Neste caso, a diminuição da eficácia do

processo deve-se, provavelmente, ao aumento da concentração de Na^+ em solução, devido à adição de NaOH ao sistema, que terá contribuído para o aumento significativo da quantidade de ferro lixiviado (13,65 – 19,41 mg Fe/L) e, conseqüentemente, para a sua precipitação. Tendo em conta os resultados obtidos, estabeleceu-se o valor de pH 4,00 como condição para uma maior eficácia no processo foto-Fenton.

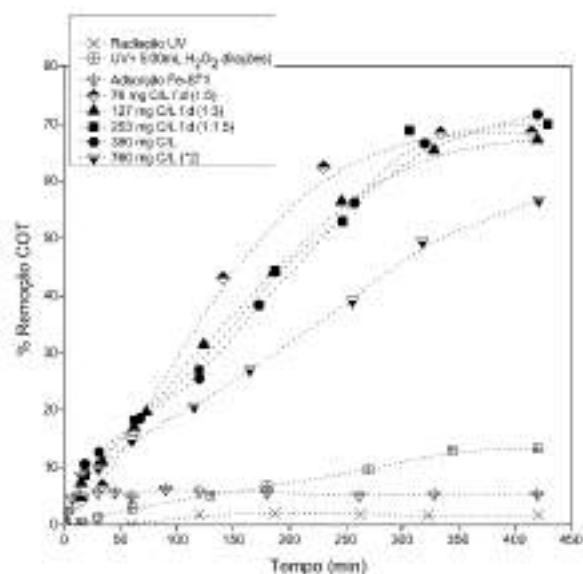


Fig. 3. Evolução do processo foto-Fenton heterogêneo utilizando diferentes concentrações de matéria orgânica.

4. Conclusão

Os resultados apresentados no presente trabalho permitem concluir que o processo foto-Fenton heterogêneo, no qual o ferro se encontrava imobilizado na superfície do mineral argiloso esmectite, foi influenciado significativamente pelos diversos fatores tidos em conta neste estudo.

De um modo geral, conclui-se que as condições que contribuem para um melhor compromisso entre a capacidade de degradação da matéria orgânica do efluente vinícola e uma menor quantidade de ferro lixiviado, correspondem a uma dose de H_2O_2 de 52,03 mol, um valor de pH de 4,00, uma razão S:L de 3,00 g/L (1,50g de Fe-ST em 0,500 L) e uma razão entre a concentração de matéria orgânica do efluente vinícola e a razão S:L utilizada de 25,3.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Projeto de I&D INNOVINE&WINE – Vineyard and Wine

Innovation Platform, n.º da operação NORTE-01-0145-FEDER-000038, co-financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do NORTE 2020 (Programa Operacional Regional do Norte 2014/2020). Vanessa Guimarães, em particular, a BPD/UTAD/INNOVINE&WINE/WINEMAKING/754/2016

6. Referências

- Lucas, M.S., et al., Winery wastewater treatment by a combined process: long term aerated storage and Fenton's reagent. *Water Science and Technology*, 2009. 60(4): p. 1089-1095.
- Litaor, M.I., et al., Treatment of winery wastewater with aerated cells mobile system. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2015. 4: p. 17-26.
- Ioannou, L.A., G.L. Puma, and D. Fatta-Kassinos, Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2015. 286: p. 343-368.
- Ioannou, L.A. and D. Fatta-Kassinos, Solar photo-Fenton oxidation against the bioresistant fractions of winery wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013. 1(4): p. 703-712.
- Litter, M.I., R.J. Candal, and J.M. Meichtry, *Advanced Oxidation Technologies: Sustainable Solutions for Environmental Treatments*. 2014: Taylor & Francis.
- Primo, O., M.J. Rivero, and I. Ortiz, Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. 153(1): p. 834-842.
- Garrido-Ramírez, E.G., B.K.G. Theng, and M.L. Mora, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. *Applied Clay Science*, 2010. 47(3): p. 182-192.

SÍNTESIS DE COMPÓSITOS DE FERRITAS DE COBALTO-CARBÓN ACTIVADO PARA LA OXIDACIÓN DE EFLUENTES CIANURADOS

Sebastián Gámez*, Ernesto de la Torre, Diana Endara y Evelin Arcos

Departamento de Metalurgia Extractiva/Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador

**E-mail: sebastian.gamez@epn.edu.ec*

Resumen

En los últimos años los efluentes cianurados han provocado impactos ambientales negativos debido a la elevada toxicidad del ion cianuro. Varias técnicas han sido empleadas para el tratamiento de estos efluentes con resultados poco satisfactorios. Se sabe que las espinelas pueden ser usadas para la oxidación de cianuro a cianato mediante el mecanismo de Mars-van Krevelen. Es así que en este trabajo se procedió a la síntesis de un compuesto ferrita de cobalto-carbón activado mediante el método de auto-combustión. Esta técnica consistió en la mezcla nitrato de cobalto hexahidratado, nitrato de hierro nonahidratado y ácido cítrico en una proporción 1:2:2,2. El carbón activado Calgon GCR20 (1000 m²/g) se añadió a la mezcla en una relación de 600 g/L. Las partículas de carbón activado fueron cubiertas por la mezcla la cual se transformó en gel a 80 °C y luego se combusió a 430 °C para depositar las ferritas de cobalto sobre la superficie del carbón activado. La oxidación del ion cianuro se realizó con el compuesto preparado obteniéndose un 85% de oxidación en 7 horas de agitación. El compuesto fue reusado hasta en 4 ciclos de oxidación consecutivos observándose que la actividad catalítica solo disminuye en un 5%.

Palabras clave: Espinelas, carbón activado, auto-combustión, oxidación.

Abstract

In recent years cyanide effluents have caused negative environmental impacts due to the high toxicity of the cyanide ion. Several techniques have been used for the treatment of these effluents with unsatisfactory results. It is known that spinels can be used for the oxidation of cyanide to cyanate by the Mars-van Krevelen mechanism. Thus, in this work the synthesis of a cobalt ferrite-activated carbon composite was performed by the auto-combustion method. This technique consisted in the mixture of cobalt nitrate hexahydrate, iron nitrate nonahydrate and citric acid in a ratio of 1: 2: 2,2. Activated carbon Calgon GCR20 (1000 m²/g) was added to the mixture in a ratio of 600 g/L. The particles of activated carbon were covered by the mixture which was transformed into gel at 80 °C and then combusted at 430 °C to deposit the cobalt ferrites on the surface of the activated carbon. Oxidation of the cyanide ion was carried out with the prepared composite, obtaining an 85% of oxidation in 7 hours of agitation. The composite was reused up to 4 consecutive oxidation cycles observing that the catalytic activity only decreases by 5%.

Keywords: Spinels, activated carbon, auto-combustion, oxidation.

1. Introducción

En la Industria Minera del Ecuador, uno de los procesos empleados para la extracción de oro a partir de minerales sulfurados es la cianuración. Esta técnica utiliza sales de cianuro para acomplejar el oro contenido en los minerales auríferos. No obstante, este método genera varios desechos como: relaves, rípios, soluciones y aguas de proceso, que son una amenaza inmediata en el suelo, aguas superficiales y subterráneas, dado que el cianuro actúa como inhibidor celular [1].

Cabe resaltar que las normativas actuales permiten una concentración de cianuro de hasta 0,1 mg/L en los efluentes que son descargados a cuerpos hídricos. Sin embargo, existen procesos como es el caso del Carbón en Pulpa (CIP), el cual trabaja con concentraciones superiores a 500 mg/L de cianuro libre. Es así que es importante buscar técnicas que permitan tratar los efluentes cianurados de manera adecuada [2].

El cianuro tiene la capacidad de disolver diferentes metales para la formación de complejos. Un ejemplo de esto es el cobre que generalmente se encuentra asociado al oro en minerales auríferos, por lo que se ha podido comprobar que este metal reacciona formando complejos cianurados [3].

Se han desarrollado catalizadores en base a sales precursoras de cobre para la oxidación del ion cianuro. Un ejemplo es la ferrita de cobre que posee una elevada refractariedad por lo que su disolución en soluciones cianuradas es relativamente baja, con porcentajes alrededor del 5% [4].

La ferrita de cobalto es una espinela de coordinación octaédrica que, gracias al incremento del oxígeno reactivo y la influencia del hierro como agente modificador, incrementa sus sitios activos, lo que le otorga mayor capacidad de oxidación de cianuros en comparación al uso de óxidos simples de cobalto o hierro [5].

Entre las características relevantes de la ferrita de cobalto, se destaca su insolubilidad en soluciones cianuradas. Debido a esta característica, se pretende comprobar que la disminución de cianuro en el proceso de oxidación se dé por efecto catalítico evitando la formación de complejos de cobalto y hierro con cianuro [6].

Por otro lado, la oxidación de cianuro a cianato empleando las ferritas de cobalto como catalizador heterogéneo, se da por el mecanismo Mars-van Krevelen, donde el cianuro es oxidado directamente por la ferrita de cobalto que se reduce al ceder oxígenos de su estructura y después el catalizador es re-oxidado por el oxígeno disuelto procedente de la fase gaseosa. Con la finalidad de

mantener el estado de oxidación de la ferrita de cobalto, se requiere una fuente de oxígeno que puede ser peróxido de hidrógeno o la inyección de una corriente de aire [7].

El comportamiento catalítico de la espinela de hierro y cobalto ha sido probado previamente. No obstante, su recuperación una vez tratados los efluentes cianurados, es complicada debido a que su tamaño de partícula es muy pequeño. Es así que es necesario buscar un soporte adecuado para las espinelas de hierro y cobalto el cual permita su total recuperación y evitar así pérdidas del catalizador [8].

El desarrollo de catalizadores con base en óxidos de hierro y cobalto tiene como finalidad disminuir las concentraciones de cianuro libre presente en los efluentes de la industria minera, mediante la oxidación del cianuro a cianato, antes de ser descargados a los cuerpos de agua, dado su impacto inmediato y negativo para todas las formas de vida que entren en contacto con dichos efluentes.

En este trabajo de investigación se desarrolló catalizadores en base a óxidos de cobalto y hierro, con la adición de carbón activado como medio de soporte. Con la síntesis de este nuevo compuesto se pretende aprovechar la elevada superficie específica del carbón activado y la elevada actividad catalítica de las espinelas de hierro y cobalto en la oxidación del ion cianuro.

2. Experimental

El método empleado para la preparación de las espinelas de hierro y cobalto fue el de auto-combustión. Esta técnica se basa en el uso de una mezcla acuosa redox entre precursores de metales (nitratos, oxalatos, etc.) como oxidantes y un combustible orgánico adecuado (urea, glicina, etc.) empleado como reductor. La mezcla se somete a una temperatura superior a los 200 °C con el fin de formar las ferritas de cobalto por ignición [9].

2.1. Preparación de espinelas de hierro y cobalto

En este estudio, el nitrato de cobalto hexahidratado, el nitrato de hierro nonahidratado y el ácido cítrico se disolvieron en una proporción de 1: 2: 2,2 en 30 ml de agua destilada contenida en un vaso de precipitación. La solución se agitó vigorosamente en un crisol durante 5 minutos hasta que se disolvieron todos los precursores. Luego se añadieron 4 g de nitrato de amonio para facilitar el desarrollo de un gel macro poroso. Durante el proceso de deshidratación, la mezcla se calentó hasta 80 °C para eliminar el agua permitiendo la formación de un gel. Posteriormente, el crisol se introdujo en una mufla eléctrica precalentada a 430 °C para provocar la ignición del gel el cual se

transformó inmediatamente en un polvo negro. Dicho polvo se lavó con una solución al 2% v/v de ácido sulfúrico para separar todos los residuos de las espinelas. A continuación, las espinelas de hierro y cobalto se secaron durante 3 horas a 110 °C.

2.2. Preparación de compósitos espinelas de cobalto-carbón activado

En el caso de la preparación de compósitos ferritas de cobalto-carbón activado, una vez que se obtuvo una solución transparente siguiendo el método de preparación mencionado anteriormente, se añadió el carbon activo (CA) Calgon GCR20 (1000 m²/g) en crisol que contenía la solución. Durante la etapa de deshidratación, se formó un gel alrededor de las partículas de CA. Con la reacción de combustión, la capa de gel colocada sobre la superficie de CA se transformó en la espinela deseada. Todas las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), microscopía electrónica de dispersión (MEB), análisis de barrido por dispersión eléctrica (EDS) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Para determinar el porcentaje de impregnación de ferrita de cobalto sobre el carbón activado, se realizó una disgregación ácida del compósito obtenido. Previo a la disgregación, se realizó una calcinación del compósito a 600 °C por 3 horas con el fin de eliminar todos los sólidos volátiles del carbón Calgon GCR20. La disgregación se realizó utilizando 6 mL de HNO₃ y 2 mL de HF en un reactor de teflón. Una vez disgregada la muestra, se analizó el contenido de hierro y cobalto por espectrofotometría de absorción atómica en un espectrofotómetro Perkin Elemer AA300. La cantidad de ferrita de cobalto contenida en la muestra del compósito disgregada se calculó por estequiometría.

2.3. Ensayos de oxidación de cianuro

La actividad catalítica de todos los compuestos fue probada por ensayos de oxidación del ion cianuro. Todas las pruebas se realizaron en un reactor de 500 mL con agitación mecánica y un flujo de aire de 290 Ncm³/min a temperatura ambiente. Se prepararon soluciones sintéticas de cianuro de sodio de 500 mg/L de concentración y se reguló el pH a 10.5 con adición de NaOH. La concentración del ion cianuro se cuantificó titulando alícuotas de 5 mL extraídas del reactor con una solución de nitrato de plata de 4,33 g/L de concentración. La disolución de cobalto y hierro también se monitoreó durante todos los ensayos de oxidación con espectrofotometría de absorción atómica en un espectrofotómetro Perkin Elemer

AA300.

2.4. Ciclos de oxidación de cianuro

El compósito espinelas de hierro y cobalto-carbón activado, fue utilizado hasta 4 veces en la oxidación del ion cianuro con el fin de evaluar si existía un descenso en la actividad catalítica del catalizador sintetizado.

3. Resultados y discusión

Los resultados de DRX de las ferritas de cobalto sintetizadas se muestran en la Figura 1.

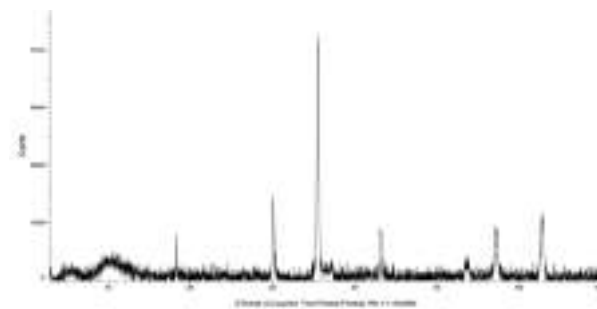


Figura 1. Resultados de DRX de espinela de hierro y cobalto sintetizada (CoFe₂O₄) por el método de auto-combustión.

Los picos del difractograma obtenido en la Figura 1 están acorde a la estructura de una ferrita de cobalto. Con el análisis de DRX se pudo confirmar que es posible la síntesis de las espinelas de hierro y cobalto mediante el método de auto-combustión empleando ácido cítrico como combustible. Cabe resaltar que los picos del difractograma de la ferrita de cobalto son muy parecidos al de magnetita por lo que fue necesario realizar un análisis de microscopía electrónica con análisis químico para descartar la presencia de magnetita.

Para confirmar la deposición de las espinelas de hierro y cobalto sobre la superficie de carbón activado, se realizó un análisis MEB-EDS a los compósitos preparados. En la Figura 2 se muestra la presencia de las ferritas de cobalto sobre la superficie del carbón activado Calgon GCR20.

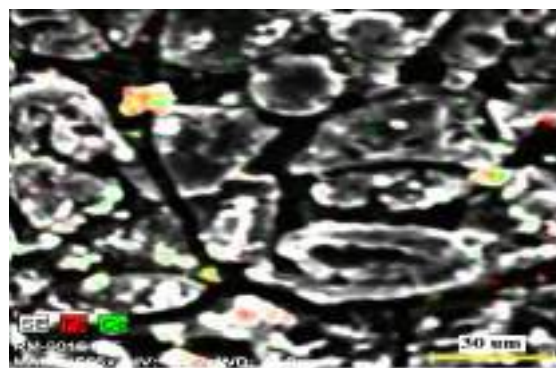


Figura 2. Análisis EDS de compuesto de espinela de cobalto-carbón activado (47% Fe, 25% Co, 27% O).

Como se puede observar, la imagen obtenida con el MEB confirma la presencia de espinelas de hierro y cobalto sobre la superficie del soporte empleado. El análisis químico realizado con el MEB indica que en cada punto coloreado se tiene un porcentaje del 47% de hierro, 25% de cobalto y 27% de oxígeno. Estos resultados concuerdan con la estequiometría de la estructura química de la espinela de hierro y cobalto (CoFe_2O_4) lo que permite descartar la presencia de magnetita en la superficie del carbón activado. Cabe añadir también que el porcentaje de impregnación de ferritas de cobalto sobre carbón activado fue de 0,26%.

Finalizada la caracterización de las espinelas de hierro y cobalto impregnadas sobre carbón activado, se procedió a evaluar su actividad catalítica en la oxidación del ion cianuro. Se prepararon soluciones sintéticas de cianuro de sodio (NaCN) de 500 mg/L de concentración. El pH de la solución siempre se mantuvo sobre un valor de 10,5 con el fin de evitar la hidrólisis del cianuro de sodio a ácido cianhídrico. Para permitir el ciclo catalítico de oxidación, se utilizó un flujo de aire de $290 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ en el reactor de 500 mL de capacidad. En la Figura 3, se muestran los resultados de oxidación del ion cianuro utilizando carbón activado, ferritas de cobalto y los compósitos espinelas de hierro y cobalto-carbón activado.

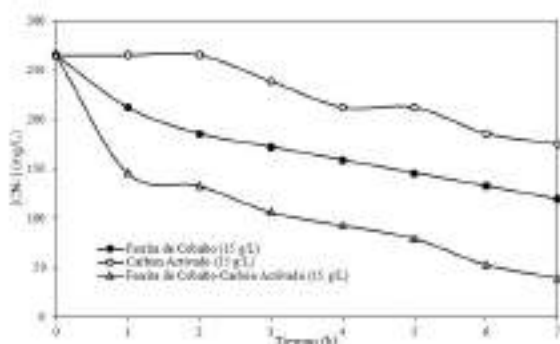


Figura 3. Resultados de la oxidación de cianuro con diferentes catalizadores (15 g/L); Flujo de aire = $290 \text{ Ncm}^3 / \text{min}$; $[\text{CN}^-] = 265 \text{ mg/L}$.

La mayor cinética de oxidación del ion cianuro la presenta el compósito espinelas de hierro y cobalto-carbón activado el cual mostró un porcentaje de oxidación de 85% en 7 horas. Las ferritas de cobalto por sí solas alcanzan un porcentaje de oxidación del ion cianuro del 55% mientras que el carbón activado de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ solo alcanza un porcentaje de oxidación del 34% en el mismo tiempo.

Cabe resaltar que la relación catalizador/solución de cianuro fue de 15 g/L ya que ese valor es el

empleado en la técnica de CIP utilizado en los procesos de extracción de oro a partir de minerales auríferos. Con esta relación de catalizador/solución es factible oxidar hasta el 85% del ion cianuro presente en poco tiempo. Cabe indicar, que es indispensable la adición de una corriente de aire al reactor ya que la oxidación del ion cianuro sigue el mecanismo de Mars-van Krevelen.

Este mecanismo consiste en la donación de un oxígeno por parte de la espinela al ion cianuro para transformarlo en cianato. Luego, el oxígeno disuelto en solución regenera la estructura de la espinela de hierro y cobalto lo que permite al catalizador continuar con el ciclo catalítico.

La razón por la que el compósito ferrita de cobalto-carbón activado presenta mejores resultados que las espinelas o el carbón activado por sí solos, se debe a que el compósito combina la acción catalítica de ambos. Tanto el CA como las espinelas oxidan el cianuro mediante mecanismos diferentes. En el CA, el oxígeno se adsorbe en su superficie donde se transforma en H_2O_2 en presencia de agua. Luego, el H_2O_2 oxida los cianuros en cianatos. En las espinelas, la oxidación de cianuro ocurre a través de los ciclos de Mars-van Krevelen. Es así que se tiene un efecto sinérgico en el compósito ferrita de cobalto-carbón activado lo que permite alcanzar oxidaciones elevadas del ion cianuro en poco tiempo.

Con el fin de evaluar si la actividad catalítica del compósito espinelas de hierro y cobalto-carbón activado se mantiene al ser reusado en nuevos efluentes cianurados, se procedió a emplear el catalizador sintetizado en cuatro ciclos de oxidación consecutivos. Los resultados se muestran en la Figura 4.

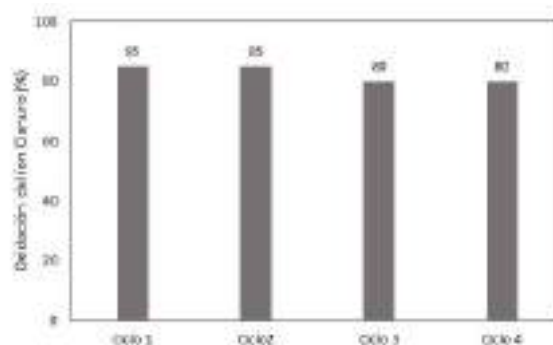


Figura 4. Oxidación del ion cianuro a las 7 horas después de 4 ciclos consecutivos.

La actividad catalítica del compósito ferrita de cobalto-carbón activado solo disminuye en un 5% después de 4 ciclos de catálisis. Estos resultados se deben a la baja solubilidad que presentan las

espinelas en solución. Al ser baja su solubilidad las espinelas se mantienen fisisorbidas en la superficie del carbón activado reaccionando con el ion cianuro vía Mars-van Krevelen. Esta afirmación se comprobó con los análisis de disolución de hierro y cobalto obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica.

Tabla 1. Porcentajes de disolución de hierro y cobalto durante los ciclos de oxidación

| Elemento | Ciclo 1 | Ciclo 2 | Ciclo 3 | Ciclo 4 |
|----------|---------|---------|---------|---------|
| Co (%) | 0,80 | 0,87 | 0,96 | 1,16 |
| Fe (%) | 0,56 | 0,77 | 0,83 | 0,92 |

Como se puede observar en la Tabla 1, la solubilidad tanto del hierro y del cobalto aumenta con cada ciclo de oxidación del ion cianuro. El aumento en la solubilidad de los elementos que forman la espinela pudo deberse a que el soporte de CA sufrió rupturas por atrición con cada ciclo. Cabe resaltar, que los ensayos se realizaron en lecho agitado lo que provocó pérdidas del catalizador por atrición. El romperse el soporte, las espinelas contenidas sobre el CA se disolvieron en solución.

4. Conclusiones

El método de auto-combustión es una técnica simple y económica que permite la síntesis de espinelas de una forma rápida y eficiente. De igual forma, se puede emplear dicha técnica en la impregnación de espinelas sobre un soporte como carbón activado.

La impregnación es posible cuando el gel formado durante la fase de calentamiento cubre la superficie del carbón activado. Luego, las espinelas se depositan sobre la superficie del soporte durante la ignición del gel que cubre al soporte. Cabe resaltar que la resistencia térmica del soporte a utilizar deber ser mayor a la temperatura de ignición del gel para evitar pérdidas del material.

El compuesto ferrita de cobalto-carbón activado presenta mejores resultados que las espinelas o el carbón activado por sí solos debido a que el compuesto combina la acción catalítica de ambos materiales. Mientras las espinelas oxidan el ion cianuro vía Mars-van Krevelen el CA adsorbe el oxígeno disuelto para transformarlo en H_2O_2 y así oxidar el ion cianuro a cianato. El compuesto formado presenta un efecto sinérgico en la oxidación del ion cianuro al combinar ambos mecanismos de oxidación.

El compuesto ferrita de cobalto-carbón activado resultó ser efectivo para la oxidación del ion cianuro luego de 4 ciclos de oxidación consecutivos. La disminución de 5% en la actividad catalítica del catalizador sintetizado puede deberse a la pérdida de ferrita de cobalto una vez que el CA se desgasta por atrición después de varios ciclos.

Se confirmó la baja solubilidad de las ferritas de cobalto durante los ensayos de oxidación del ion cianuro. A diferencia de otros catalizadores en donde se da una elevada disolución del metal impregnado como es el caso del carbón activado impregnado con cobre metálico, las espinelas de hierro y cobalto resultan tener una baja solubilidad lo que los convierte en catalizadores heterogéneos idóneos para el tratamiento de efluentes cianurados provenientes de la industria minera.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Escuela Politécnica Nacional y su Proyecto Interno PI-DEMEX-03-2017, por el apoyo financiero para llevar a cabo esta investigación, además al personal del Departamento de Metalurgia Extractiva.

6. Referencias

- [1] G. Cáceres, *Impacto Ambiental en la Minería del Oro*, (2001), 1.
- [2] C. Arévalo, *Control de efluentes cianurados mediante la oxidación con Peróxido de Hidrógeno en un laboratorio de análisis de minerales*, (2011), 9.
- [3] Y. Hammiche, N. Zouaoui, I. Lounas, A. Benadda, R. Benrabaa, A. Aoroux, L. Meddour, A. Djadoun. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2017) 97.
- [4] N. Rojas, O. Bustamante, *Copper Dissolution From Cupric Ferrite in. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellin*, 2007, 74.
- [5] M. Stoyanova, St. Christoskova, M. Georgieva, *Applied Catalysis A: General* (2004) 133–138.
- [6] M. Adams, *Minerals Engineering*, 7 (1994) 1165-1177.
- [7] Santos, I. Modelado del comportamiento de una reacción de Oxidación Catalítica en un Reactor de Lecho Fluidizado. (2013).
- [8] E. Manova, T. Tsoncheva, C. Estournès, D. Paneva, K. Tenchev, I. Mitov, L. Petrov, *Applied Catalysis A General*, 300 (2006).
- [9] E.M. Gaigneaux, S. Specchia, A. Monteverde, B. Farin, *Catalysis Today*, 257 (2015), 11–17.

CATALIZADORES MONOLITICOS DE GRAFENO FABRICADOS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D EN PROCESOS CWPO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS

Asunción Quintanilla^{a,*}, Jose L. Diaz de Tuesta^a, Jose A. Casas^a, Pilar Miranzo^b, M. Isabel Osendi^b, Manuel Belmonte^b.

^a Sección de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Crta. Colmenar km 15, 28049 Madrid, España

^b Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Kelsen 5, 28049 Madrid, España.

*E-mail: asun.quintanilla@uam.es

Resumen

En el presente trabajo se ha estudiado la viabilidad de utilizar catalizadores monolíticos de grafeno en procesos de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno (CWPO) para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por compuestos orgánicos no biodegradables. Se testeó la actividad catalítica de nanoplaquetas de grafeno (GNP008, GNP006) y de óxido de grafeno (GONP) en el proceso CWPO de fenol. Las nanoplaquetas GNP008 resultaron ser las más activas por lo que fueron seleccionadas para fabricar las estructuras monolíticas de grafeno poroso (D=11,5 mm, H=4 mm, 75 celdas·cm⁻², ε=0,7) mediante técnicas de impresión directa de tintas o Robocasting. Los monolitos impresos se trataron térmicamente para eliminar los aditivos orgánicos empleados en el desarrollo de las tintas y mejorar su resistencia mecánica ($\sigma \sim 1$ MPa).

Los ensayos de actividad, estabilidad y regeneración de los monolitos de grafeno se llevaron a cabo a 80 °C, [Fenol]₀=1 g·L⁻¹ y [H₂O₂]₀=5 g·L⁻¹. Los resultados obtenidos muestran que los monolitos de grafeno son catalíticamente activos en la CWPO de fenol, pero sufren una disminución progresiva de la actividad debido a la deposición de materia orgánica y la generación de grupos oxigenados en su superficie durante el transcurso de la reacción de oxidación. Se ha demostrado que es posible mantener cierta actividad catalítica mediante la operación en ciclos de reacción-regeneración térmica en el tratamiento de aguas residuales fenólicas.

Palabras clave: grafeno, monolitos, impresión 3D, Robocasting, oxidación húmeda catalítica.

Abstract

Herein, the feasibility of using graphene monolithic catalysts in Catalytic Wet Oxidation with Hydrogen Peroxide (CWPO) processes for the treatment of wastewater contaminated with recalcitrant organic compounds has been studied. Initially, the catalytic activity of carbon nanostructures, such as graphene nanoplatelets (GNP008, GNP006) and graphene oxide (GONP), was tested in the CWPO of phenol. The GNP008 nanoplatelets exhibited the highest activity and, therefore, they were selected for the conformation of porous graphene monolithic structures (D=11.5 mm, H=4 mm, 75 celdas·cm⁻², ε=0.7) by direct ink writing or Robocasting. The 3D printed graphene monoliths were thermally treated to remove the organic additives employed in the chemical ink formulation and also to improve their mechanical strength ($\sigma \sim 1$ MPa).

The activity, stability and regeneration were studied, at 80 °C, [Phenol]₀=1 g·L⁻¹ and [H₂O₂]₀=5 g L⁻¹. The results showed that the graphene monoliths are catalytically active. However, they undergo a progressive deactivation due to the deposition of organic matter and generation of oxygenated groups on the graphene surface. Monoliths can be regenerated by thermal treatments, thus, they could be employed at industrial scale using reaction-thermal regeneration cycles.

Keywords: graphene, monoliths, 3D-printing, Robocasting, catalytic wet oxidation.

1. Introducción

El grafeno es un material muy versátil que puede utilizarse como “catalizador libre de metales” en reacciones químicas muy diferentes [1,2]. Su uso industrial como catalizador es todavía limitado debido a que apenas se ha atendido a la conformación del mismo en estructuras (*i.e.* pellets, gránulos, espumas, monolitos, etc.) con adecuada resistencia mecánica que permitan su manipulación en reactores a escala industrial.

El objetivo de este trabajo es estudiar la viabilidad de utilizar el grafeno como catalizador en procesos de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno (en inglés *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*, CWPO). El proceso CWPO constituye una tecnología emergente para la eliminación de contaminantes orgánicos recalcitrantes de las aguas, especialmente de efluentes industriales. Opera a temperaturas entre 25 y 130 °C y presiones de 1-5 atm, empleando H₂O₂ como oxidante. El principal reto de este proceso, que limita su implantación industrial, es el desarrollo de catalizadores sólidos que combinen una buena actividad, estabilidad y eficiencia en el consumo de peróxido de hidrógeno.

Los catalizadores de grafeno pueden satisfacer estos requerimientos por no contener fase activa metálica susceptible de ser lixiviada durante la reacción (principal causa de desactivación de los catalizadores empleados en el proceso CWPO) y poseer, además, propiedades redox superficiales que permiten la descomposición del peróxido de hidrógeno en radicales HO· y HOO·, especies muy reactivas para la oxidación de materia orgánica.

Estudios previos han demostrado la actividad del grafeno y óxido de grafeno reducido en la CWPO de fenol llevada a cabo a temperatura ambiente [3]. Bajo estas condiciones, sin embargo, las velocidades de desaparición de fenol son extremadamente lentas requiriéndose tiempos de reacción superiores a 120 h. para alcanzar la completa eliminación de fenol en aguas sintéticas de baja carga (100 mg·L⁻¹ de contaminante).

En este trabajo se han empleado nanoplaquetas de grafeno y óxido de grafeno como catalizadores en procesos CWPO a temperatura superior a la del ambiente (T < 100 °C) de acuerdo a las condiciones térmicas habituales de las aguas residuales industriales, y que previsiblemente mejorarán la eficacia del proceso. Aquellas nanoplaquetas que presentaron una mayor actividad en polvo fueron conformadas en estructuras monolíticas mediante técnicas de bajo coste de impresión 3D, como es el Robocasting (colaje controlado por ordenador). Estas estructuras se han aplicado al proceso de

oxidación de fenol. En función de los resultados obtenidos en los ensayos de actividad y estabilidad, se valorará el uso de los monolitos de grafeno como catalizadores en procesos CWPO.

2. Experimental

Se emplearon tres tipos de nanoestructuras de carbono (Angstrom Materials Inc.), en concreto, nanoplaquetas de grafeno (GNP008, GNP006) y de óxido de grafeno (GONP), que se diferencian principalmente en sus dimensiones y características cristalinas. Sus propiedades físico-químicas más destacables se muestran en la Tabla 1. El fenol se seleccionó como contaminante tipo. Los ensayos de oxidación se llevaron a cabo en un reactor discontinuo *slurry* de 50 mL de capacidad cargado con 0,25 g de catalizador. Las condiciones de operación seleccionadas, de acuerdo a estudios previos en los también se emplearon materiales carbonosos en la CWPO de fenol, fueron: T=80 °C, [Fenol]₀= 1g·L⁻¹, [H₂O₂]₀ =5 g·L⁻¹ [4]. Los experimentos tuvieron una duración de 24 h.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de las nanoplaquetas de grafeno estudiadas^a.

| Material | X-Y (µm) | Espesor (nm) | O (wt.%) | S _{BET} (m ² ·g ⁻¹) |
|----------|----------|--------------|----------|---|
| GNP008 | ≤ 7 | ~ 50- | ≤ 1 | ≤ 40 |
| GNP006 | ≤ 5 | ~ 10-20 | ≤ 4 | ≥ 15 |
| GONP | ≤ 7 | ~ 2-3 | 20-30 | ≥ 400 |

^aDatos proporcionados por el suministrador.

Tras los estudios de actividad, el grafeno GNP008 fue seleccionado para la preparación de las estructuras monolíticas, por resultar el material catalíticamente más activo en la CWPO de fenol. Se preparó una tinta acuosa de GNP008 con comportamiento pseudoplástico a partir de las mezclas de nanoplaquetas GNP008 y surfactantes orgánicos (polinaftalenosulfonato de sodio, polietilenglicol y polietilenimina) [5]. La composición final en volumen de la tinta fue: 69,7% de agua desionizada, 21,0% de GNPs y 9,3% de orgánicos. Con esta tinta se diseñaron e imprimieron estructuras cilíndricas 3D (diámetro de 11,5 mm y altura de 4 mm, 20 filamentos/capa) mediante Robocasting con un patrón espacial de canales porosos distanciados 0,9 mm entre sí y un espesor de pared de 0,29 mm. La estructura contenía 75 celdas·cm⁻². Los monolitos impresos fueron calcinados a 475 °C durante 1 h para eliminar los aditivos orgánicos y, posteriormente, sinterizados en un horno mediante corriente eléctrica pulsada a 1200 °C durante 5 min y en atmósfera de argón.

La Figura 1 muestra una imagen de las estructuras 3D de GNP008. La porosidad total ($\epsilon=0.70$) y la resistencia mecánica ($\sigma \sim 1$ MPa) se determinaron mediante inmersión en agua y ensayos de compresión, respectivamente.

El reactor monolítico empleado estuvo compuesto por 2 estructuras cilíndricas GNP008 ($W=0,93$ g) dispuestas en un tubo de vidrio de doble camisa para termoestabilizarlo. Se trabajó en flujo ascendente en un amplio intervalo de tiempo espacial ($\tau=0-378$ g_{CAT}·h·L⁻¹) y de residencia ($t_r=0-40$ min). Los experimentos de oxidación en el reactor monolítico se llevaron a cabo en las mismas condiciones de operación que en el reactor *slurry*.



Figura 1. Monolitos de nanoplaquetas de grafeno obtenidos mediante impresión 3D.

Los monolitos preparados fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de micro-Raman (RAMAN). El progreso de la reacción se realizó mediante la cuantificación de fenol (HPLC Varian, Mod. ProStar con PDA detector), carbono orgánico total (COT, Shimadzu TOC VSCH Analyzer) y consumo de peróxido de hidrógeno (analizado mediante colorimetría con TiOSO₄) a diferentes tiempos de reacción.

3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en la CWPO de fenol en presencia de las nanoplaquetas de grafeno en polvo en términos de velocidad inicial de desaparición de fenol y eliminación de COT se muestran en la Figura 2a. Como se puede observar, el material GNP008 es el más activo. De hecho, debido a su elevada velocidad de reacción, 350 mg_{Fenol}·g_{grafeno}⁻¹·h⁻¹, es posible llegar a una desaparición total de fenol tras 3 h de reacción, mientras que en presencia de las nanoplaquetas GNP006 y GONP son necesarias más de 10 y 24 h de reacción, respectivamente (resultados no mostrados). Las conversiones de COT obtenida tras las 24 h de reacción fueron de 63% en presencia de GNP008, 58% para GNP006 y 50% para GONP, valores muy inferiores a los obtenidos en la conversión de fenol (Figura 2a), lo que indica la presencia de intermedios de oxidación menos reactivos que el propio fenol.

Los intermedios identificados fueron dihidroxibencenos como catecol e hidroquinona, *p*-benzoquinona y, en menor concentración (< 100 mg·L⁻¹), ácidos maleico, acético y fórmico. El color pardo de las muestras indica la presencia de productos de condensación (*tar*) que suelen ser refractarios a la oxidación a temperaturas de tratamiento inferiores a 100 °C. Cabe destacar que las actividades de los materiales GNP008 y GNP006 son muy superiores a las obtenidas por otros catalizadores carbonosos, como negros de humo (32 mg_{Fenol}·g_{NH}⁻¹·h⁻¹ y 11 mg_{COT}·g_{NH}⁻¹·h⁻¹) [4] y carbones activados (64 mg_{Fenol}·g_{CA}⁻¹·h⁻¹ y 23 mg_{COT}·g_{CA}⁻¹·h⁻¹) [6] empleados también en la CWPO de fenol bajo las mismas condiciones de operación.

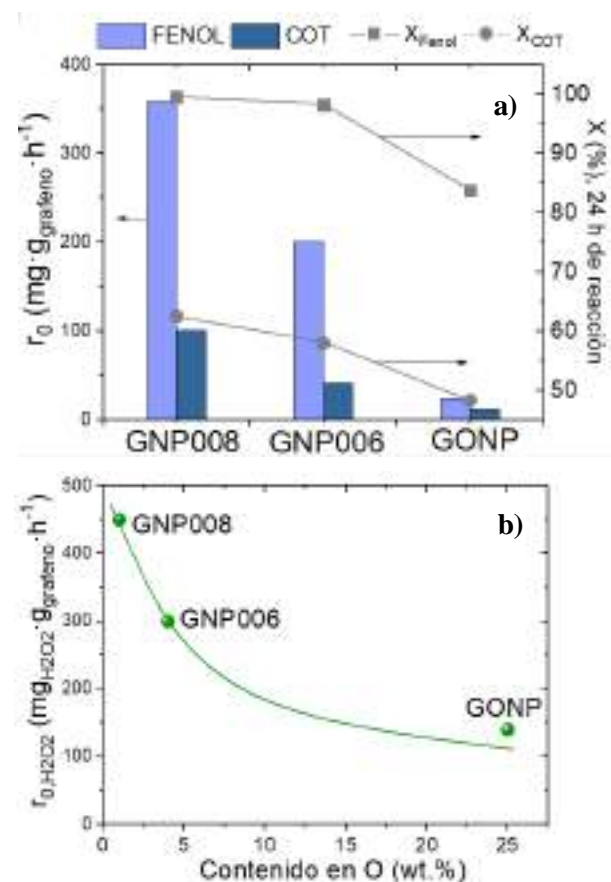


Figure 2. Velocidades de desaparición de fenol y eliminación de COT (a) y descomposición de H₂O₂ (b) de las nanoplaquetas de grafeno y óxido de grafeno en procesos CWPO a 80 °C.

El análisis de los resultados de la velocidad inicial de desaparición de fenol y eliminación de COT (Figura 2a) y de descomposición de peróxido de hidrógeno (Figura 2b) junto con las propiedades físico-químicas de las nanoplaquetas de grafeno (Tabla 1), permite comprobar que el contenido en oxígeno, procedentes de los grupos superficiales oxigenados presente en estos materiales, afecta negativamente a la actividad catalítica en los

procesos CWPO. El grafeno presenta una actividad muy superior al óxido de grafeno, y dentro de los grafenos el que muestra una mayor superficie específica y menos grupos oxigenados es el que tiene una mayor actividad en la descomposición del peróxido de hidrógeno (Figura 2b) y, por ende, en la oxidación del fenol y compuestos orgánicos presentes en el medio de reacción. Esto podría explicarse porque los grupos superficiales oxigenados impidan el acceso de las moléculas de peróxido de hidrogeno a los centros activos (dadores de electrones) del grafeno, como así se ha observado en carbones activados que contienen distinta cantidad de grupos superficiales oxigenados [6].

Puesto que las nanoplaquetas de grafeno GNP008 fueron las que presentaron una mayor actividad en el proceso CPWO de fenol, se seleccionaron para la preparación de la tinta de grafeno y su posterior conformación en estructuras monolíticas mediante Robocasting. Los monolitos una vez impresos fueron tratados térmicamente a 1200 °C para eliminar los aditivos orgánicos, que podrían interferir en la reacción de oxidación, y conferir de una adecuada resistencia mecánica a las estructuras.

Los monolitos fabricados y sinterizados (Figura 1), fueron analizados por SEM (Figura 3). Las micrografías muestran las nanoplaquetas alineadas con su plano ab (plano basal) paralelo al eje del rodillo tanto superficialmente (Figura 3a) como en el interior (Figura 3b). Esto se debe a las fuerzas de cizalla que tienen lugar en la punta de la boquilla durante el proceso de impresión de la tinta.

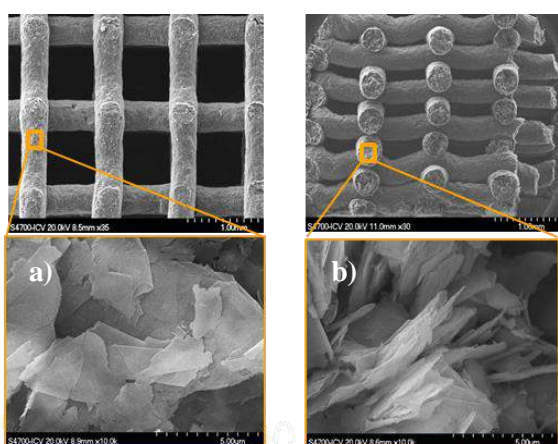


Figura 3. Imágenes de SEM: vista desde arriba (a) y en sección (b) de la superficie de fractura de un monolito de GNP008 impreso y tratado térmicamente.

Los monolitos obtenidos GNP008 mostraron una buena actividad en la CWPO de fenol. Se observaron conversiones de fenol y COT del 70 y

20%, respectivamente, a tiempos espaciales bajos, $40 \text{ g}_{\text{grafeno}} \cdot \text{h} \cdot \text{L}^{-1}$, que corresponden a 5 min de tiempo de residencia hidráulica. Sin embargo, teniendo en cuenta la elevada concentración de catalizador empleada en el reactor monolítico ($C_{\text{cat}}=29 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), la actividad de éstos, expresada en términos de velocidades iniciales, mostradas en la Figura 4, es significativamente inferior a la exhibida por las nanoplaquetas en polvo (Figura 2a). Esto puede ser debido a diferentes causas, entre ellas a una reducción de la superficie específica de las estructuras monolíticas con respecto a las mostradas por las nanoplaquetas GNP008 y/o al control de la difusión en el proceso de oxidación utilizando el monolito como catalizador [7]. Actualmente, se está profundizando en estos aspectos para determinar con certeza las causas de las menores velocidades de reacción exhibidas por las nanoplaquetas estructuradas en monolitos.

Sin embargo, la mayor limitación de los monolitos de grafeno proviene de su desactivación. Tras 120 horas de uso en las condiciones de operación seleccionadas ($T=80 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0=1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) se observó una pérdida de actividad prácticamente total, aunque los monolitos mantuvieron su integridad mecánica bajo las desfavorables condiciones de reacción (medio acuoso ácido y caliente).

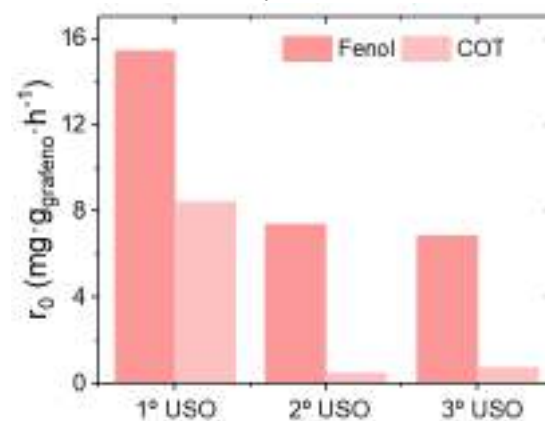


Figure 4. Reutilización de los monolitos GNP008. Etapa de regeneración térmica entre usos catalíticos.

Los espectros RAMAN obtenidos en el análisis de los monolitos frescos y tras su uso en reacción mostraron las tres bandas características del grafeno: D, G y 2D (Figura 5). Al comparar los resultados se observó un desplazamiento de la banda G en los monolitos usados en reacción con respecto a los frescos, indicativo de la presencia de grupos oxigenados, así como una disminución de la relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) desde 0,30 (monolitos frescos) a 0,09 (tras la reacción de CWPO) que está asociada a una

pérdida de cristalinidad debida a la presencia de materia carbonosa y grupos oxigenados en la superficie del grafeno. Mediante el tratamiento térmico de los monolitos GNP008 usados en el horno de corriente eléctrica pulsada a 1200 °C y en atmósfera de argón, fue posible la recuperación parcial de la actividad catalítica (Figura 4). El valor de la relación $I_D/I_G=0,23$ en los monolitos regenerados, todavía inferior a la mostrada por los frescos ($I_D/I_G=0,30$) indica que han ocurrido cambios aparentemente irreversibles en la superficie del grafeno durante el proceso CWPO, como es su oxidación. Como se ha demostrado durante el estudio de la actividad catalítica de las nanoplaquetas en polvo (Figura 2), la presencia de grupos oxigenados ralentiza la descomposición de H_2O_2 y por ende el grado de oxidación alcanzado en el proceso.

En resumen, los monolitos de grafeno preparados por impresión 3D son catalizadores activos y mecánicamente resistentes en procesos CWPO pero su uso conlleva la necesidad de operar en ciclos de reacción-regeneración cuyo impacto económico debe tenerse en cuenta en el tratamiento de aguas fenólicas. Es recomendable realizar estudios orientados al tratamiento de aguas industriales de diferente naturaleza antes de valorar la conveniencia del grafeno como catalizador CWPO.

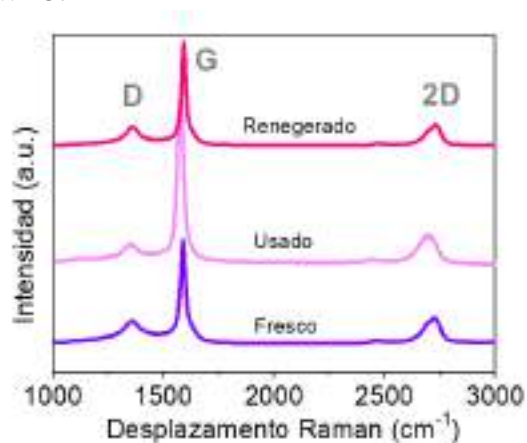


Figura 5. Espectros RAMAN de los monolitos GNP008.

4. Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que las nanoplaquetas de grafeno son catalizadores activos en procesos CWPO. La oxidación superficial del grafeno ralentiza la velocidad de descomposición de H_2O_2 y, por lo tanto, disminuye la eficiencia global del proceso.

Se ha logrado la conformación de nanoplaquetas de grafeno en estructuras monolíticas porosas mediante Robocasting, técnica de bajo coste de impresión 3D.

Los monolitos de grafeno son catalíticamente activos pero sufren una disminución progresiva de la actividad debido a la deposición de materia orgánica y la generación de grupos oxigenados en superficie durante el transcurso de la reacción de oxidación. Es necesario operar en ciclos de reacción-regeneración térmica con el fin de mantener una cierta actividad catalítica en la CWPO para el tratamiento de aguas residuales fenólicas.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del Ministerio de Economía y Competitividad y la Unión Europea a través de los proyectos CTM2016-76454-R y MAT2015-67437-R.

6. Referencias

- [1] A. Primo, V. Parvulescu, H. García, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8 (2017) 264.
- [2] D. Haag, H. H. Kung, *Topics in Catalysis*, 57 (2014) 762.
- [3] J.C. Espinosa, S. Navalón, A. Prim, M. Moral, J. Fernandez Sanz, M. Alvaro, H. García, *Chemistry A European Journal Communication*, 21 (2015) 1.
- [4] C. M. Dominguez, P. Ocón, A. Quintanilla, J. A. Casas, J.J. Rodriguez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144 (2014) 599.
- [5] G. de la Osa, D. Pérez-Coll, P. Miranzo, M.I. Osendi, M. Belmonte, *Chemistry of Materials*, 28 (2016) 6321.
- [6] C. M. Dominguez, P. Ocón, A. Quintanilla, J. A. Casas, J.J. Rodriguez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141 (2013) 663.
- [7] A. Quintanilla, J. A. Casas, Miranzo, M. I. Osendi, M. Belmonte, *Applied Catalysis B: Environmental*, 235 (2018) 246.

TRATAMIENTO DE UN AGUA RESIDUAL HOSPITALARIA MEDIANTE UN PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA TIPO FENTON UTILIZANDO PEROVSKITA $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ COMO CATALIZADOR

María Isabel Pariente*, Ana Cruz del Álamo, Carlos González Gómez, Raúl Molina, Fernando Martínez

Departamento de Tecnología Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid, Spain

**E-mail: isabel.pariante@urjc.es*

Resumen

En este trabajo se ha evaluado la eficacia de una perovskita de La, Cu y Mn como catalizador de un proceso Fenton heterogéneo para la degradación de carbamazepina en una matriz de agua hospitalaria. Para poder utilizar este catalizador heterogéneo en procesos Fenton en continuo de lecho fijo, se conformó a partir del catalizador en polvo, un material catalítico que tras su tratamiento térmico dio lugar a una estructura macroporosa en forma de espuma. Los resultados catalíticos con el material en polvo demuestran una destacada actividad de la perovskita $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ en la degradación de carbamazepina mediante un proceso Fenton heterogéneo, permitiendo trabajar sin modificar el pH del medio a una temperatura de reacción moderada (70 °C). El catalizador conformado en forma de espuma también ha resultado activo en un reactor de lecho fijo con un 60 % de eliminación de carbamazepina. Asimismo, el catalizador conformado mostró una elevada estabilidad sin signos de metales disueltos en el medio de reacción.

Palabras clave: Perovskita, Fenton, agua hospitalaria, carbamazepina.

Abstract

The assessment of a mixed oxide formed by La, Cu and Mn with Perovskite structure as catalyst for a heterogeneous Fenton-type process has been evaluated for the degradation of carbamazepine in a hospital water matrix. To use this type of heterogeneous catalyst for continuous Fenton processes in a fixed bed reactor, it was synthesized from the catalyst powder a catalytic material that after its thermal treatment a macroporous shaped foam structure was formed. Catalytic results with the powder material showed high activity of the perovskite $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ catalyst for the degradation of carbamazepine through a heterogeneous Fenton-type process, without modifying the initial pH at moderate reaction temperatures (70 °C). Perovskite foam catalyst was also active in a fixed bed reactor with a 60 % of carbamazepine removal. Moreover, the conformed catalyst showed high stability without metals leaching to the treated effluent.

Keywords: Perovskite, Fenton, carbamazepine, hospital wastewater.

1. Introducción

En los hospitales se generan de forma continua grandes volúmenes de aguas residuales que presentan un elevado contenido en fármacos, catalogados como contaminantes emergentes, junto con una gran variedad de microorganismos patógenos, productos químicos tóxicos y elementos radiactivos [1]. Los contaminantes emergentes son compuestos no regulados por la legislación actual, de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia medioambiental no es nueva, pero sí la preocupación por las consecuencias que provocan sobre la salud y el medioambiente. Estos efluentes hospitalarios se vierten comúnmente, al sistema integral de saneamiento, sin realizar ningún tratamiento preliminar, dando lugar a la presencia de dichos contaminantes en las corrientes de entrada y salida de las depuradoras de aguas residuales, así como en las aguas superficiales [2].

De los diferentes fármacos presentes en aguas residuales urbanas, destaca la presencia de carbamazepina, sustancia que apenas se elimina tras el paso por una depuradora convencional, con una eliminación por debajo del 10 % [3]. Debido a esta baja eficacia, no solo para la carbamazepina sino también para otros fármacos o metabolitos presentes, es necesario la implementación de nuevos procesos de tratamiento. Entre ellos, los procesos de oxidación avanzada (AOP) se consideran una alternativa. Estos procesos están basados en la producción de radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) de gran poder oxidante, mediante diferentes técnicas.

El proceso Fenton es uno de los procesos de oxidación avanzada más rentables, y se ha aplicado con éxito al tratamiento de diferentes aguas residuales industriales [4, 5, 6]. Sin embargo, su aplicación para tratamiento de aguas residuales hospitalarias ha sido poco estudiada en bibliografía [7].

La necesidad de eliminar los metales disueltos empleados como catalizadores en el proceso Fenton homogéneo generando a su vez un fango metálico residual, ha dado lugar al desarrollo de catalizadores heterogéneos con metales no solo de hierro, sino también de otros metales con actividad redox. En los últimos años se han estudiado como catalizadores heterogéneos diferentes óxidos metálicos [8], arcillas [9], zeolitas [10], materiales carbonosos [11] y materiales silíceos [12].

En la actualidad, el uso de óxidos mixtos con estructura de perovskita a base de lantano, cobre

y manganeso como catalizadores en el proceso Fenton de tratamiento de aguas está ganando importancia debido a su elevada actividad y estabilidad. Se han utilizado perovskitas tipo $\text{LaCu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$, donde M puede ser Mn o Ti para la eliminación de paracetamol, y se ha podido comprobar que la incorporación de lantano en la formulación del catalizador aumenta la estabilidad del catalizador [13]. Además, se obtuvieron mejoras en las tasas de eliminación al utilizar catalizadores que contienen manganeso [13]. Por otro lado, el sistema permite trabajar en un rango de pH más amplio que los sistemas de hierro por el uso del cobre [14].

El objetivo principal de este trabajo es la evaluación de la perovskita $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ como catalizador en un proceso de oxidación tipo Fenton para la eliminación de carbamazepina como contaminante modelo en un agua residual hospitalaria. Este catalizador se probará tanto en polvo como conformado en un material semejante al de una espuma macroporosa con la suficiente consistencia mecánica para ser utilizado en un reactor de lecho fijo.

2. Experimental

2.1. Síntesis de la perovskita $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ en polvo

La síntesis de la perovskita $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ en polvo se llevó a cabo mediante disolución de los precursores de La, nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Mn, nitrato de manganeso ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y Cu, acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) con ácido cítrico y posterior coprecipitación y descomposición térmica del citrato según el procedimiento descrito por Carrasco-Díaz y col. [13].

2.2. Preparación de una estructura macroporosa de perovskita $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ en forma de espuma

La preparación de la estructura macroporosa en forma de espuma a partir de la perovskita $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ en polvo, se realizó mediante modificación del procedimiento desarrollado en el ETH de Zurich para la preparación de espumas de CeO_2 [15]. La espuma macroporosa se obtiene mediante impregnación de un soporte orgánico de poliuretano (de la casa comercial CRI62, 40 ppi – poros por pulgada-, y 20 mm de espesor) con una suspensión de la perovskita en polvo en etanol. La impregnación se realiza mediante inmersión del soporte en dicha suspensión. Para lograr una impregnación homogénea del material de perovskita sobre el soporte de poliuretano, se añaden diferentes aditivos como antifloculantes,

espesantes y aglomerantes. Finalmente, el soporte de poliuretano empleado como molde se elimina mediante diferentes etapas de calcinación.

2.3. Ensayos catalíticos de oxidación Fenton de la perovskita $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ en polvo

La actividad y estabilidad del material en polvo tipo perovskita con composición $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, se evaluó en un reactor discontinuo de tanque agitado de 1000 mL, no presurizado y con agitación constante (700 r.p.m.). En una reacción típica, inicialmente se añade el agua residual hospitalaria al reactor, con una concentración inicial de Carbono Orgánico Total (COT) de 80 mg/L y se calienta hasta alcanzar la temperatura de trabajo. En ese momento, se añade el catalizador, 36 mL de una disolución madre de carbamazepina de 250 mg/L para alcanzar 15 mg/L en el volumen final de reacción (600 mL). Finalmente, se añaden 1,34 mL de una disolución de peróxido de hidrógeno al 30 % v/v para alcanzar una concentración de oxidante de 700 mg/L (cantidad estequiométrica para la mineralización completa de la concentración inicial de COT). El momento de adición del peróxido de hidrógeno fue tomado como tiempo cero de reacción. En este sistema se evaluó la influencia de la temperatura (30, 50 y 70 °C) y del pH inicial (pH original y acidificado a pH 3), manteniendo constante la concentración del catalizador de perovskita en polvo en 0,6 g/L.

2.4. Ensayos catalíticos de oxidación Fenton de la espuma macroporosa de perovskita $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$

Se realizaron los ensayos en una instalación que consta de un reactor de lecho fijo y un autoclave en circuito cerrado. El autoclave se utiliza como tanque de alimentación del agua residual previamente cargada. Mediante un sistema de impulsión se hace circular el agua a través del reactor de lecho fijo. En el reactor de lecho fijo se aloja el catalizador heterogéneo de perovskita en forma de espuma. El esquema de la instalación se muestra en la Figura 1.

Inicialmente se carga el autoclave con 600 mL de agua residual hospitalaria dopada con carbamazepina (15 mg/L) y peróxido de hidrógeno. La concentración de peróxido de hidrógeno se fijó en 700 mg/L. El autoclave se calienta hasta la temperatura de reacción así como el precalentador y el reactor de lecho fijo. Una vez alcanzadas las temperaturas, se hace pasar el agua residual a través del reactor de lecho fijo, tomando ese momento como tiempo cero de reacción. El caudal utilizado para la recirculación del agua residual es de 10 L/h,

manteniendo durante todo el proceso una agitación de 400 r.p.m. en el autoclave. Asimismo, se presurizó el sistema a 2 bar con una corriente de aire a 0,10 L/min.

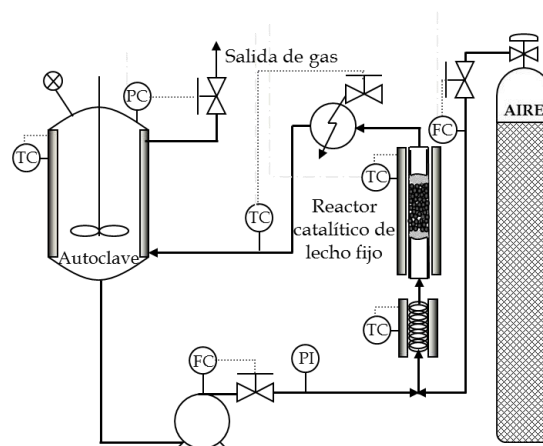


Figura 1. Instalación de lecho fijo para la evaluación de catalizadores conformados.

Durante la reacción se tomaron muestras del autoclave a diferentes intervalos de tiempo hasta alcanzar la eliminación completa del peróxido de hidrógeno.

2.5. Análisis de las muestras

Durante los ensayos con el catalizador en polvo y la operación del reactor de lecho fijo, se tomaron muestras para analizar la evolución de la reacción. En las muestras tomadas se midió en primer lugar el pH, y tras su filtración se analizó la concentración de carbono orgánico total (COT), mediante combustión y detección del CO_2 formado mediante IR, la concentración de carbamazepina mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), la concentración de peróxido de hidrógeno mediante colorimetría con oxisulfato de titanio, y la concentración de La, Cu y Mn disueltos en el efluente procedentes del lixiviado del catalizador mediante espectroscopia de emisión atómica (ICP-AES).

3. Resultados y discusión

3.1. Actividad y estabilidad del catalizador $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ en polvo

Se ha evaluado la influencia de la temperatura (30, 50 y 70 °C) a dos pHs diferentes, el natural del agua residual sin acidificación (aprox. 7,5) y 3, tras acidificación con ácido sulfúrico. El pH es una variable crítica en el proceso Fenton, ya que puede afectar a la actividad y estabilidad del catalizador [16]. Asimismo, la temperatura también tiene un efecto muy importante en el proceso Fenton. El aumento de la temperatura conduce a una mejora significativa de la oxidación y del porcentaje de mineralización de

la materia orgánica disuelta, pero también hace disminuir la eficacia del peróxido de hidrógeno, al producirse reacciones paralelas de descomposición térmica [17].

La Figura 2 muestra la concentración normalizada de peróxido y carbamazepina a las diferentes temperaturas estudiadas, para el agua residual hospitalaria dopada con carbamazepina (15 mg/L) sin modificación del pH.

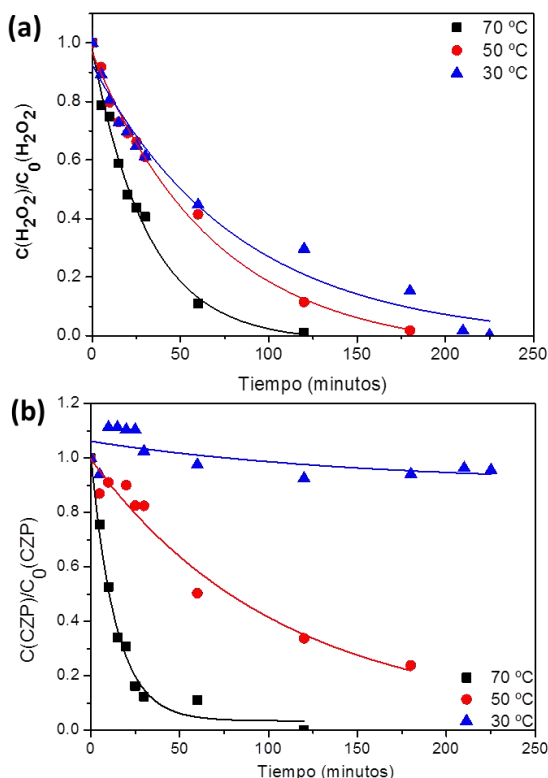


Figura 2. Concentración de H₂O₂ (a) y carbamazepina (b) para ensayos del catalizador en polvo a diferentes temperaturas ([cat]_{polvo}= 0,6 g/L; [H₂O₂]=700 mg/L; pH del agua residual hospitalaria=7,5).

Como puede observarse, el peróxido de hidrógeno se consume a mayor velocidad al aumentar la temperatura de reacción, acompañado por una mayor velocidad en la eliminación de carbamazepina, que alcanza un valor del 100 % a 70 °C tras 120 minutos de reacción. Por el contrario, apenas se consigue eliminar carbamazepina cuando la reacción se lleva a cabo a 30 °C. El aumento de la temperatura dentro del intervalo estudiado (30-70 °C) supone un aumento significativo de la tasa de eliminación de carbamazepina, como se ha visto en estudios anteriores utilizando otros tipos de aguas [7].

La Tabla 1 muestra las concentraciones de La, Cu y Mn en el agua residual después de reacción para las tres temperaturas estudiadas. Como se

puede observar, la concentración es prácticamente despreciable para La y Mn, con valores por debajo del límite de cuantificación. La concentración también es muy baja para el Cu, con concentraciones por debajo 0,7 mg/L.

Tabla 1. Concentraciones de metales en el agua residual después de reacción para ensayos del catalizador en polvo a diferentes temperaturas ([cat]_{polvo}= 0,6 g/L; [H₂O₂]=700 mg/L; pH del agua residual hospitalaria=7,5)

| | 70 °C | 50 °C | 30 °C |
|-------------|-------|-------|-------|
| [Cu] (mg/L) | 0,37 | 0,48 | 0,67 |
| [La] (mg/L) | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 |
| [Mn] (mg/L) | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 |

En la Figura 3 se muestra la evolución de la concentración normalizada de peróxido de hidrógeno y carbamazepina a las tres temperaturas estudiadas.

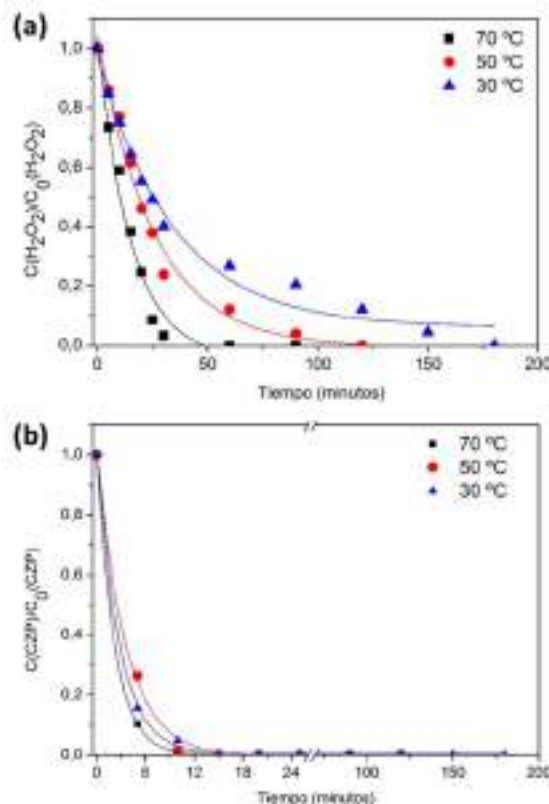


Figura 3. Evolución de H₂O₂ (a) y carbamazepina (b) a diferentes temperaturas ([cat]_{polvo}= 0,6 g/L; H₂O₂=700 mg/L; Acidificación del agua residual a pH=3).

La acidificación del pH inicial del agua residual hospitalaria hasta un valor de 3 muestra una gran influencia en la eficacia del tratamiento para la eliminación de carbamazepina. La acidificación del agua residual permite aumentar la actividad del catalizador, como revelan un mayor consumo del peróxido de hidrógeno y una destacada aceleración de la cinética de eliminación de

carbamazepina. La eliminación completa de carbamazepina se alcanza en menos de 20 minutos incluso para la temperatura más baja de reacción de 30 °C.

La Tabla 2 muestra la concentración de los diferentes metales del catalizador después de reacción para los ensayos realizados a pH ácido. Se puede observar que, en estas condiciones, existe lixiviación de los metales del catalizador al medio de reacción en concentraciones entre 18-22 mg/L, 87-113 mg/L y 20-25 mg/L, para Cu, La y Mn, respectivamente. Estas concentraciones equivalen a pérdidas entre un 23-28 %, 26-33 % y 30-37 % del Cu, La y Mn del catalizador a tiempos finales de reacción. En este sentido, la estabilidad del catalizador se ve afectada significativamente en las condiciones de reacción estudiadas a pH ácido (3).

Tabla 2. Concentraciones de metales en el agua residual después de reacción para ensayos del catalizador en polvo a diferentes temperaturas ([cat]= 0,6 g/L; [H₂O₂]=700 mg/L; **Acidificación del agua residual a pH=3**)

| | 70 °C | 50 °C | 30 °C |
|-------------|-------|-------|-------|
| [Cu] (mg/L) | 19 | 22 | 18 |
| [La] (mg/L) | 94 | 113 | 87 |
| [Mn] (mg/L) | 21 | 25 | 20 |

La Figura 4 muestra la concentración normalizada de carbamazepina y del peróxido de hidrógeno del ensayo realizado con el agua hospitalaria y dos ensayos adicionales denominados de adsorción (solo el catalizador, 0,6 g/L) y peróxido de hidrógeno (sin catalizador y solo el oxidante, 700 mg/L) sin modificación del pH.

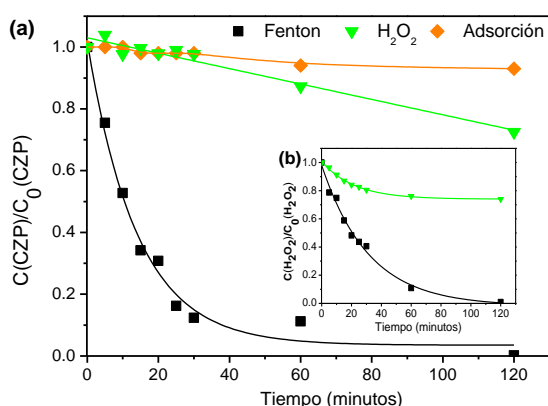


Figura 4. Evaluación de actividad del catalizador respecto a ensayos blancos de reacción: eliminación de carbamazepina (a) y peróxido de hidrógeno (b).

Como se puede observar, la eliminación de carbamazepina por adsorción es prácticamente

despreciable, y la capacidad de eliminación del peróxido como oxidante sin catalizador, es muy inferior a la del catalizador tipo perovskita LaCu_{0,5}Mn_{0,5}O₃ y el peróxido, indicando claramente el papel del catalizador en la degradación de carbamazepina.

3.2. Actividad y estabilidad de la estructura macroporosa de perovskita LaCu_{0,5}Mn_{0,5}O₃ en forma de espuma

La Figura 5 muestra una fotografía del catalizador en forma de espuma tras el proceso de conformado, donde se observa la estructura macroporosa. Las piezas obtenidas han mostrado una resistencia mecánica superior a 15 MPa en un ensayo de compresión en el cual se aplican diferentes pesos hasta que la espuma es destruida.



Figura 5. Imagen de la espuma macroporosa de catalizador LaCu_{0,5}Mn_{0,5}O₃.

En la Figura 6 se muestran los perfiles de la concentración normalizada de peróxido de hidrógeno y carbamazepina a 70 °C, 700 mg/L de concentración inicial de peróxido y sin acidificación del agua residual. La actividad catalítica del catalizador conformado empleado en el reactor de lecho fijo mostró una actividad menor que la observada por el catalizador en polvo en un reactor discontinuo de tipo tanque agitado (Figura 2). En el reactor discontinuo con el catalizador en polvo, el modelo de mezcla perfecta asegura un mejor y mayor contacto de los centros activos del catalizador con el agua residual. En el caso del reactor de lecho fijo, el flujo de agua a través de la estructura macroporosa del catalizador inducirá canales preferenciales que reducen sustancialmente la superficie de contacto del catalizador con el agua residual así como posibles restricciones difusionales resultantes del flujo tangencial. De este modo, el incremento de la porosidad de las espumas macroporosas se considera un factor crítico en la eficacia del catalizador y actualmente se encuentra en investigación.

Es importante destacar también que el conformado del material ha aumentado ligeramente la estabilidad del catalizador, disminuyendo la concentración lixiviado para los tres metales a niveles por debajo de 0,2 mg/L.

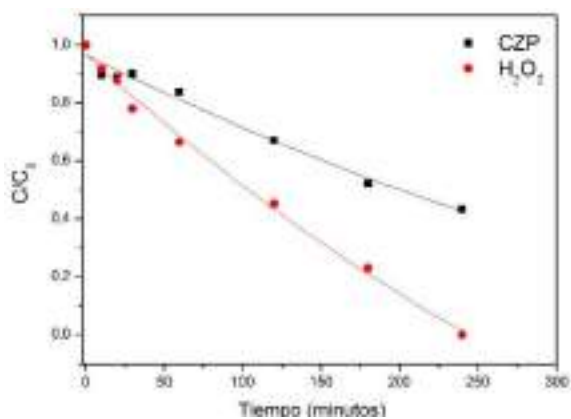


Figura 6. Evolución de H₂O₂ y carbamazepina para ensayos en discontinuo en **un reactor de lecho fijo con recirculación** (70 °C; pH natural del agua residual; [cat]_{espuma}= 3,4 g/L; H₂O₂=700 mg/L).

4. Conclusiones

De estudio realizado con el material de tipo perovskita LaCu_{0,5}Mn_{0,5}O₃ para la degradación de carbamazepina en la matriz de un agua residual hospitalaria mediante ensayos de oxidación Fenton se extraen las siguientes conclusiones:

- La acidificación del pH del agua hospitalaria permite aumentar el rendimiento del catalizador en el proceso Fenton, aumentando la cinética de descomposición de peróxido de hidrógeno y la eliminación de carbamazepina. Sin embargo, en estas condiciones la estabilidad del catalizador es menor, y aumenta el lixiviado de las especies metálicas constituyentes del catalizador en el agua.
- La temperatura de reacción permite incrementar significativamente la actividad del catalizador, tanto en la descomposición del peróxido de hidrógeno como en la eliminación de carbamazepina para el tratamiento del agua residual a su pH natural.
- Se ha obtenido un catalizador de perovskita LaCu_{0,5}Mn_{0,5}O₃ conformado en forma de espuma con elevada resistencia mecánica. La capacidad de degradación de carbamazepina, con valores de conversión del 60 % y la completa eliminación de peróxido hacen de este material un buen candidato para su utilización en procesos continuos de tratamiento de aguas hospitalarias mediante sistemas catalíticos tipo Fenton.

5. Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen el apoyo económico al gobierno regional de la Comunidad de Madrid por el proyecto REMTAVARES (S2013/MAE-2716) y al Ministerio de Industria,

Economía y Competitividad (MINECO), en colaboración internacional con el consorcio WATERJPI2013-MOTREM.

6. Referencias

- [1] E. Emmanuel, M.G. Pierre, Y. Perrodin, *Environmental International*, 35 (2009) 718–726.
- [2] J.L. Santos, I. Aparicio, M. Callejón, E. Alonso, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 1509–1516.
- [3] L.H. Santos, A.N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C.D. Matos, M.C. Montenegro, *Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010) 45–95.
- [4] F. Martínez, R. Molina, I. Rodríguez, M.I. Pariente, J.A. Melero, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 485–494.
- [5] S.G. Cetinkaya, M.H. Morcali, S. Akarsu, C.A. Ziba, M. Dolaz. *Sustainable Environment Research*, In press.
- [6] E. GilPavas, I. Dobrosz-Gómez, M.A. Gómez-García, *Journal of Environmental Management*, 191 (2017) 189–197.
- [7] M. Munoz, P.G. Muñoz, G. Pliego, Z.M. de Pedro, J.A. Zazo, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 4107–4112.
- [8] M.A. Fontecha-Cámara, C. Moreno-Castilla, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 196 (2016) 207–215.
- [9] N. Chen, G. Fang, D. Zhou, J. Gao, *Chemosphere*, 165 (2016) 52–58.
- [10] M.M. Arimi, *Progress in Natural Science: Materials International*, 27, (2017) 275–282.
- [11] L. Sun, Y. Yao, L. Wang, Y. Mao, Z. Huang, D. Yao, W. Lu, W. Chen, *Chemical Engineering Journal*, 240 (2014) 413–419.
- [12] F. Martínez, R. Molina, M.I. Pariente, J.A. Siles, J.A. Melero, *Catalysis Today*, 280 (2017) 176–183.
- [13] M.R. Caarrasco-Díaz, E. Castillejos- López, A. C-erpaNaranjo, M.L. R-RojasCervantes, *Chemical Engineering Journal*, 304 (2016) 408–418.
- [14] U. Bali, B. Karagözoglu, *Dyes Pigments*, 74 (2007) 73–80.
- [15] P. Furler, J. Scheffe, M. Gorbar, L. Moes, U. Vogt, A. Steinfeld, *Energy and Fuels*, 26 (2012) 7051–7059.
- [16] S.R. Pourn, A.A. Abdul Raman, W.M. Ashri, W. Daud, *Journal of Cleaner Production*, 64 (2014) 24–35.
- [17] M.I. Pariente, R. Molina, J.A. Melero, J.A. Botas, F. Martínez. *Water Science and Technology*, 71 (2015) 359–365.

DESENVOLVIMENTO DE COMPOSTOS MAGNÉTICOS DE CARBONO PARA OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Rui S. Ribeiro^{a,b,*}, Adrián M.T. Silva^b, Joaquim L. Faria^b, Helder T. Gomes^a

^a *Laboratório Associado LSRE-LCM, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, Portugal*

^b *Laboratório Associado LSRE-LCM, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal*

*E-mail: rui.ribeiro@ipb.pt

Resumo

Tendo em vista o desenvolvimento de materiais com elevada performance para oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio, foram preparados xerogéis magnéticos de carbono com microesferas de ferro e/ou cobalto embutidas na sua estrutura. Os resultados obtidos revelaram que a incorporação simultânea de espécies de ferro e cobalto na estrutura de carbono permitem uma clara sinergia relativamente aos materiais monometálicos, justificada pela (i) maior acessibilidade às espécies ativas de ferro presentes na superfície do catalisador, (ii) capacidade do Co metálico catalisar a decomposição de H₂O₂ via formação de radicais hidroxilo (HO[•]), e (iii) redução eficiente de Fe³⁺ a Fe²⁺ promovida pelo Co metálico. Seguidamente, foi preparado um nanocompósito híbrido magnético, com núcleo de magnetite revestido de material grafítico. Verificou-se que (iv) a atividade catalítica da magnetite é melhorada pela sua encapsulação numa estrutura de carbono, ao mesmo tempo que (v) a lixiviação de ferro para a água tratada é fortemente contida. Com base nestes resultados, foi preparado um nanocompósito híbrido magnético com elevada performance, constituído por um núcleo de ferrite de cobalto e revestimento de material grafítico (CoFe₂O₄/MGNC). Este catalisador de última geração permitiu efetuar o tratamento de uma água residual industrial com elevada carga poluente.

Palavras-chave: Processo de Fenton heterogéneo, CWPO, nanopartículas magnéticas, materiais de carbono, separação magnética in-situ.

Abstract

Seeking to develop materials with high performance for catalytic wet peroxide oxidation, magnetic carbon xerogels with iron and/or cobalt microparticles embedded in their structure were initially prepared. The results obtained revealed a clear synergy arising from the simultaneous inclusion of iron and cobalt species within carbon frameworks, which was ascribed to (i) the enhanced accessibility to the active iron species at the surface of the catalyst, (ii) the ability of metallic Co to catalyse H₂O₂ decomposition via hydroxyl (HO[•]) radicals formation, and (iii) the efficient reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺ promoted by metallic Co. Then, a hybrid magnetic graphitic nanocomposite – composed by a magnetite core and a graphitic shell, was synthesized. It was found that the encapsulation of magnetite nanoparticles within carbon frameworks (iv) enhances the catalytic activity in CWPO when compared to the bare magnetite, while (v) strongly limiting the leaching of iron species to the treated water. A high performance hybrid magnetic graphitic nanocomposite – composed by a cobalt ferrite core and a graphitic shell (CoFe₂O₄/MGNC), was then prepared based on the findings previously obtained. The application of this new generation catalyst enabled the treatment of an industrial wastewater with high pollutant load.

Keywords: Heterogeneous Fenton process, CWPO, magnetic nanoparticles, carbon materials, in-situ magnetic separation.

1. Introdução

Com a crescente escassez de fontes de água limpa, o tratamento de águas residuais e a sua reutilização tornou-se de extrema importância. Assim, a aplicação de tecnologias eficientes e economicamente viáveis, capazes de satisfazer critérios de qualidade cada vez mais exigentes, é um desafio real com grandes impactos sobre a sustentabilidade do uso da água e, portanto, com grande significado ao nível social. O desenvolvimento de tecnologias para a degradação de poluentes orgânicos tóxicos e bio-recalcitrantes, normalmente associados a impactos negativos sobre processos de tratamento de águas residuais por métodos biológicos convencionais, tem recebido grande atenção por parte da comunidade científica, em particular os chamados processos de oxidação avançada. Entre estes, a oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (*catalytic wet peroxide oxidation* – CWPO) é reconhecida como um processo adequado para o tratamento deste tipo de poluentes.

O desenvolvimento de catalisadores é crucial para a CWPO, dado que esta tecnologia de tratamento de água tem como base a decomposição catalítica de peróxido de hidrogénio (H₂O₂) via formação de radicais hidroxilo (HO•) – espécies com forte caráter oxidante e capazes de promover a degradação de uma enorme variedade de poluentes orgânicos recalcitrantes presentes em fase aquosa. Na presença de um catalisador adequado, o H₂O₂ pode dar origem a radicais HO•, de acordo com a reação genérica descrita na Equação 1 (onde [AS] representa um centro ativo na superfície do catalisador).



Os recentes avanços na área dos nanomateriais, especialmente no que respeita ao desenvolvimento de nanocompósitos magnéticos de carbono, tornaram possível a aplicação destes materiais na CWPO, com resultados bastante promissores [1]. Tendo isto em mente, a presente comunicação apresenta os principais resultados obtidos nos últimos trabalhos desenvolvidos por nós no âmbito do desenvolvimento de compósitos estruturados, contendo materiais magnéticos e materiais de carbono, para servirem como catalisadores na CWPO de poluentes tipicamente não-biodegradáveis. Pretende-se, com esta estratégia, não apenas a maximização da atividade catalítica e estabilidade, mas também o desenvolvimento de características magnéticas que permitam a aplicação de sistemas de separação magnética para a recuperação in-situ do catalisador após a etapa de

reação. O composto 4-nitrofenol (4-NP) foi inicialmente utilizado como modelo de poluentes orgânicos não passíveis de tratamento por métodos biológicos convencionais. Posteriormente, foi considerada uma água residual proveniente de uma unidade de tratamento mecânico e biológico (UTMB) de resíduos sólidos urbanos.

2. Experimental

2.1. Síntese de xerogéis magnéticos de carbono

Os xerogéis magnéticos de carbono foram obtidos por inclusão de precursores de ferro (razão molar Fe/resorcinol de 0.05) e/ou cobalto (razão molar Co/resorcinol de 0.025) durante a reação de policondensação sol-gel entre resorcinol e formaldeído (com razão molar 1:2, pH = 6.1), seguida de redução térmica a 800 °C em atmosfera inerte (N₂, 100 cm³ min⁻¹). O xerogel de carbono impregnado com ferro foi denominado de CX/Fe; o material impregnado com cobalto foi denominado de CX/Co; e o material bimetalico foi denominado de CX/CoFe. A descrição detalhada do processo de síntese pode ser consultada em publicação anterior [2].

2.2. Síntese de nanopartículas magnéticas recobertas com carbono

Foi preparado um material nanocompósito híbrido magnético, com núcleo de magnetite revestido de material grafitico, por associação hierárquica de nanopartículas de magnetite (Fe₃O₄) com precursores de carbono, seguida de redução térmica a 800 °C em atmosfera inerte (N₂, 100 cm³ min⁻¹). O material resultante foi denominado de Fe₃O₄/MGNC. O material CoFe₂O₄/MGNC foi preparado da mesma forma, sendo utilizadas nanopartículas de ferrite de cobalto (CoFe₂O₄) ao invés de Fe₃O₄. As nanopartículas de Fe₃O₄ foram obtidas previamente por co-precipitação de Fe²⁺ e Fe³⁺ em meio básico a 30 °C, em atmosfera inerte (N₂). As nanopartículas de CoFe₂O₄ foram obtidas previamente por co-precipitação de Co²⁺ e Fe³⁺ em meio básico a 75 °C, seguida de tratamento térmico a 500 °C em atmosfera oxidativa (ar purificado, 100 cm³ min⁻¹). A descrição detalhada dos processos de síntese pode ser consultada em publicação anterior [3].

2.3. Experiências de oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio

As experiências de CWPO foram realizadas num reator de vidro com agitação (600 rpm), ao qual foi acoplado um condensador. Inicialmente, o reator foi carregado com 50 mL de uma solução aquosa de 4-NP (ou água residual) e imerso num banho de

óleo com temperatura controlada. Após se atingir a temperatura desejada, o pH da solução foi ajustado com recurso a soluções de H_2SO_4 e NaOH (1 mol L^{-1}). De seguida foi adicionado H_2O_2 a 30% (p/v) para alcançar a concentração estequiométrica. O catalisador foi adicionado após a completa homogeneização do sistema, correspondendo esse momento ao início da reação (i.e., $t = 0 \text{ min}$).

2.4. Métodos analíticos

A concentração de 4-NP foi determinada por cromatografia líquida de elevada performance (HPLC), conforme descrito anteriormente [4]. O ferro lixiviado durante a reação foi determinado por um método colorimétrico com 1,10-fenantrolina. O cobalto lixiviado durante a reação foi determinado por absorção atômica.

A carência química de oxigénio (CQO), a carência bioquímica de oxigénio após 5 dias de incubação (CBO₅) e o carbono orgânico total (COT) foram determinadas conforme descrição detalhada num trabalho anterior [3].

3. Resultados e discussão

3.1. Aplicação de xerogéis magnéticos de carbono em CWPO: o papel do cobalto em materiais bimetálicos contendo ferro e cobalto

Foram preparados xerogéis magnéticos de carbono com microesferas de ferro e/ou cobalto embutidas na sua estrutura, como resultado da inclusão de precursores metálicos durante a polimerização sol-gel de resorcinol com formaldeído, seguida de redução térmica (cf. Secção 2.1). As propriedades dos materiais resultantes foram amplamente caracterizadas em publicações anteriores [2, 5]. Na Tabela 1 apresenta-se um pequeno resumo das suas propriedades texturais.

O desempenho dos xerogéis magnéticos de carbono na CWPO de 4-NP foi avaliado através de ensaios realizados durante 24 h, como apresentado na Figura 1. É de salientar que, embora as experiências tenham sido conduzidas considerando uma elevada razão mássica poluente/catalisador de 2, todos os materiais considerados promoveram alguma remoção do poluente utilizado. Contudo, o desempenho superior do material CX/CoFe é muito evidente, com a totalidade do 4-NP (5 g L^{-1}) a ser removida em apenas 1 h de reação. Este facto é ainda mais relevante se for tida em conta a lixiviação de ferro, dada a sua potencial atividade catalítica, mas sobretudo tendo em conta as normas legais em vigor. Concretamente, verificou-se que o ferro lixiviado durante o ensaio de CWPO realizado com o material CX/Fe foi de 8.7 mg L^{-1} , enquanto que no ensaio realizado com o material

Tabela 1. Propriedades texturais dos xerogéis magnéticos de carbono: área específica (S_{BET}), volume total (V_{total}) e volume de microporos (V_{micro}). Resultados adaptados de [2]

| Material | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) | V_{total} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) | V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) |
|----------|---|--|--|
| CX/Fe | 510 | 0.46 | 0.17 |
| CX/Co | 580 | 0.28 | 0.23 |
| CX/CoFe | 530 | 0.30 | 0.20 |

Tabela 2. Teor de ferro e cobalto dos xerogéis magnéticos de carbono: teor total (obtido após análise por absorção atômica das soluções resultantes da digestão ácida dos materiais) e concentração superficial (obtida por análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X). Resultados adaptados de [2]

| Material | Teor total (% m/m) | | Concentração superficial (% m/m) | |
|----------|-----------------------|-----|--|------|
| | Fe | Co | Fe | Co |
| CX/Fe | 6.5 | - | 3.03 | - |
| CX/Co | - | 0.9 | - | 2.14 |
| CX/CoFe | 4.6 | 2.1 | 4.97 | 2.69 |

CX/CoFe apenas se observou a lixiviação de 0.7 mg L^{-1} de ferro – um valor quase 3 vezes inferior ao limite imposto pelas Diretivas Europeias para água residual tratada (2 mg L^{-1}). Uma análise mais detalhada dos resultados apresentados na Figura 1 permite verificar importantes sinergias decorrentes da incorporação de partículas de cobalto

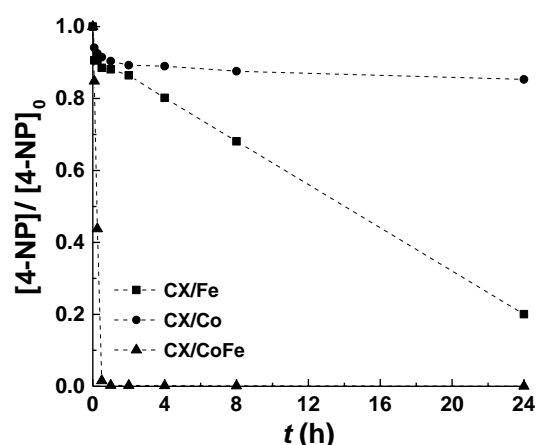


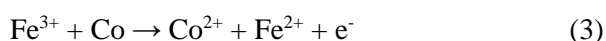
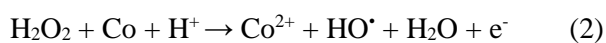
Figura 1. Remoção de 4-NP obtida em ensaios de CWPO realizados com os xerogéis magnéticos de carbono. Experiências realizadas com $[\text{4-NP}]_0 = 5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 17.8 \text{ g L}^{-1}$ (estequiométrica), $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$ e concentração de catalisador de 2.5 g L^{-1} .

Tabela 3. Propriedades texturais dos materiais Fe₃O₄/MGNC e CoFe₂O₄/MGNC: área específica (S_{BET}), volume total (V_{total}) e volume de microporos (V_{micro}). Resultados adaptados de [3, 6]

| Material | S_{BET} (m ² g ⁻¹) | V_{total} (cm ³ g ⁻¹) | V_{micro} (cm ³ g ⁻¹) |
|--|---|--|--|
| Fe ₃ O ₄ /MGNC | 330 | 0.31 | 0.07 |
| CoFe ₂ O ₄ /MGNC | 330 | 0.31 | 0.07 |

juntamente com ferro nos xerogéis magnéticos de carbono. Concretamente, a remoção de 4-NP obtida com o material CX/Fe após 1 h é de 12%, enquanto a remoção obtida com o material CX/Co nas mesmas condições é de 10%; contudo, a soma destas duas parcelas (22%) fica bastante aquém da remoção completa obtida com o xerogel de carbono magnético com ferro e cobalto incorporado na sua estrutura (CX/CoFe). Este facto poderá ser explicado pela maior acessibilidade das espécies de ferro aquando da incorporação conjunta de cobalto, conforme demonstrado na Tabela 2. Concretamente, verifica-se que, apesar dos materiais CX/Fe e CX/CoFe apresentarem sensivelmente o mesmo teor metálico total (6.5% vs. 4.6% + 2.1%, i.e., 6.7%), o material CX/CoFe apresenta uma concentração superior de partículas metálicas na sua superfície. Conclui-se, portanto, que a incorporação de cobalto leva a que as partículas metálicas resultantes se tornem aparentemente mais acessíveis, algo bastante importante em aplicações catalíticas.

A superior distribuição de partículas metálicas na superfície do material CX/CoFe não explica, por si só, o efeito sinérgico verificado na Figura 1. Assim, foi realizada uma análise detalhada das interações entre espécies de ferro e cobalto existentes na superfície do material CX/CoFe. Com base nos potenciais de redução, foi possível identificar as reações descritas pelas Equações 2 e 3 como sendo preponderantes para explicar as sinergias resultantes da incorporação simultânea de ferro e cobalto nos xerogéis magnéticos de carbono [2]. Resultados obtidos por análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X dos materiais antes e após reação permitiram corroborar o mecanismo proposto. Conclui-se, assim, que a incorporação simultânea de espécies de ferro e cobalto na estrutura de carbono dá origem a uma clara sinergia, como resultado (i) da maior acessibilidade do 4-NP às espécies ativas de ferro presentes na superfície do catalisador, promovida pela



incorporação simultânea de cobalto, (ii) da capacidade do Co metálico catalisar a decomposição de H₂O₂ via formação de radicais HO[•] (cf. Equação 2), e (iii) da redução eficiente de Fe³⁺ a Fe²⁺ promovida pelo Co metálico existente à superfície do catalisador bimetálico (cf. Equação 3).

3.2. Aplicação de nanopartículas magnéticas recobertas com carbono em CWPO: o papel do recobrimento de carbono

Foi preparado um nanocompósito híbrido magnético, com núcleo de magnetite revestido de material grafitico (Fe₃O₄/MGNC), através da associação hierárquica de nanopartículas de magnetite com precursores de carbono, seguida de redução térmica (cf. Secção 2.2). As propriedades do material Fe₃O₄/MGNC foram detalhadamente caracterizadas em publicação anterior [6]. Na Tabela 3 apresenta-se um pequeno resumo das suas propriedades texturais.

O desempenho do material Fe₃O₄/MGNC na CWPO de 4-NP foi comparado com o das nanopartículas de Fe₃O₄ obtidas por co-precipitação, através de ensaios realizados durante 2 h, como apresentado na Figura 2. Para esse efeito, foi determinada a fração mássica de Fe₃O₄ no material compósito Fe₃O₄/MGNC por análise termogravimétrica, correspondente a 27.3% de Fe₃O₄ encapsulado no material Fe₃O₄/MGNC. Conforme verificado na Figura 2, a atividade catalítica de Fe₃O₄ é aumentada quando este material é encapsulado numa estrutura de carbono

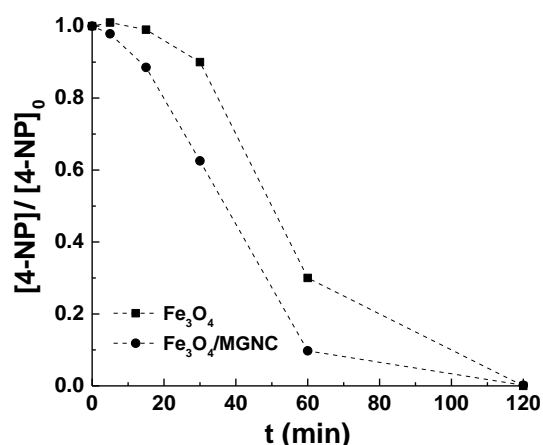


Figura 2. Remoção de 4-NP obtida em ensaios de CWPO realizados com os materiais Fe₃O₄ e Fe₃O₄/MGNC. Experiências realizadas com [4-NP]₀ = 200 mg L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 712 mg L⁻¹ (estequiométrica), T = 80 °C, pH = 3, [Fe₃O₄/MGNC] = 20 mg L⁻¹ e [Fe₃O₄] = 5.5 mg L⁻¹ [correspondente a 27.3% (m/m) de Fe₃O₄/MGNC].

(em $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MGNC}$). Este facto foi explicado pela presença da fase de carbono, que potencia as interações adsorptivas entre a superfície do catalisador e as moléculas de 4-NP. Concretamente, à medida que a concentração de poluente na proximidade dos centros ativos onde se dá a formação de radicais HO^\bullet aumenta, é de esperar que possíveis reações não eficientes entre H_2O_2 e HO^\bullet sejam limitadas, aumentando, desta forma, a eficácia do processo de CWPO [1].

Contudo, o principal efeito sinérgico decorrente da encapsulação de Fe_3O_4 numa estrutura de carbono é revelado quando se compara a quantidade de ferro lixiviado em cada caso. No caso da Fe_3O_4 , a lixiviação de ferro no final da reação de CWPO é de 0.98 mg L^{-1} , um valor que é diminuído para 0.27 mg L^{-1} no ensaio realizado com o material compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MGNC}$ (cerca de 4 vezes inferior).

Conclui-se, assim, que (iv) a atividade catalítica da Fe_3O_4 é melhorada pela sua encapsulação numa estrutura de carbono, ao mesmo tempo que (v) a lixiviação de ferro para a água tratada é fortemente contida.

3.3. Desenvolvimento de material compósito nanoestruturado com propriedades aprimoradas para CWPO

Com base nos resultados descritos nas Secções 3.2 e 3.3, foi possível preparar um nanocompósito híbrido magnético com elevada performance, composto por núcleo de ferrite de cobalto e revestimento de material grafitico ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$; cf descrito na Secção 2.2). Desta forma, os efeitos positivos descritos nos pontos (ii) a (iv) foram potencialmente combinados no mesmo material nanocompósito.

As propriedades do material $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$ foram extensivamente caracterizadas em publicação anterior [3]. Na Tabela 3 apresenta-se um pequeno resumo das suas propriedades texturais.

O desempenho do material $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$ na CWPO de 4-NP foi comparado com o do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MGNC}$, através de ensaios realizados durante 8 h, como apresentado na Figura 3. Conforme se verifica, a performance obtida mediante aplicação do material $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$ é significativamente superior à evidenciada pelo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MGNC}$. A fração mássica de CoFe_2O_4 no material compósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$ (14.4%) é inferior à fração mássica de Fe_3O_4 no material $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MGNC}$ (27.3%), conforme determinado por análise termogravimétrica [3], pelo que a performance superior do material $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$ não é explicada por um possível conteúdo superior

de óxido de ferro. Por outro lado, o material $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$ também revelou uma maior resistência no que respeita à lixiviação de espécies de ferro, tendo-se verificado um conteúdo de ferro lixiviado de 0.9 mg L^{-1} no final da reação, ao invés dos 1.8 mg L^{-1} obtidos no ensaio efetuado com o material $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MGNC}$. Conclui-se, assim, que a estratégia implementada com vista ao desenvolvimento de um material compósito nanoestruturado com propriedades aprimoradas para CWPO foi bem-sucedida.

3.4. CWPO como uma solução para o tratamento de águas residuais industriais com elevada carga

Tendo em vista o estudo preliminar da viabilidade da aplicação do processo de CWPO no tratamento de águas residuais industriais com elevada carga poluente, foi selecionada uma água residual proveniente de uma UTMB de resíduos sólidos urbanos, situada na região Norte de Portugal. As propriedades gerais desta água residual apresentam-se na Tabela 4. O material resultante do processo contínuo de desenvolvimento e otimização de catalisadores para CWPO reportado nas Secções 3.1 – 3.3 (i.e., $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$) foi aplicado no tratamento da água residual considerada. Devido à presença de uma grande quantidade de bicarbonatos e cloretos (cf. Tabela 4), foi levado a cabo um estudo da influência do pH operativo na performance do tratamento por CWPO [3]. Verificou-se que um $\text{pH} = 6$ é o que melhor permite limitar o efeito negativo decorrente da presença de ambas as espécies inorgânicas. Conforme se verifica na Figura 4, cerca de 55% da CQO e COT da água

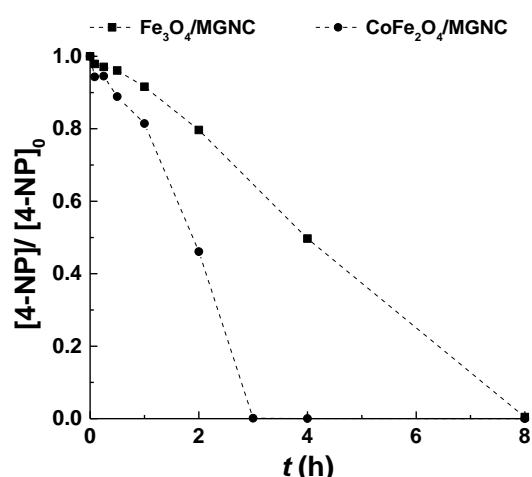


Figura 3. Remoção de 4-NP obtida em ensaios de CWPO realizados com os materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MGNC}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$. Experiências realizadas com $[\text{4-NP}]_0 = 5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 17.8 \text{ g L}^{-1}$ (estequiométrica), $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$ e concentração de catalisador de 0.5 g L^{-1} .

Tabela 4. Caracterização geral da água residual proveniente da UTMB de resíduos sólidos urbanos

| Parâmetro | Valor |
|--|--------------------------|
| Carência química de oxigênio (CQO) | 9206 mg L ⁻¹ |
| Carência bioquímica de oxigênio após 5 dias de incubação (CBO ₅) | 1933 mg L ⁻¹ |
| Carbono orgânico total (COT) | 2046 mg L ⁻¹ |
| Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻) | 14350 mg L ⁻¹ |
| Cloretos (Cl ⁻) | 3664 mg L ⁻¹ |

residual são removidos por CWPO. Durante o processo, a CBO₅ da água residual é reduzida de 1933 mg L⁻¹ para 1760 mg L⁻¹. Considerando a razão CBO₅/CQO – amplamente utilizada como indicador de biodegradabilidade de águas residuais [7], verifica-se que o tratamento por CWPO permite aumentar consideravelmente a biodegradabilidade da água residual. Neste caso, CBO₅/CQO sobe de 0.21 (não biodegradável) para 0.42 (biodegradável). Adicionalmente, foi estudado o efeito da CWPO na toxicidade e população microbiana da água residual. Foi ainda desenvolvido um sistema de separação magnética in-situ para recuperação do catalisador após a etapa de reação. A elevada estabilidade do material CoFe₂O₄/MGNC foi demonstrada numa série de cinco ciclos de reação de CWPO/separação magnética realizada no mesmo reator [3].

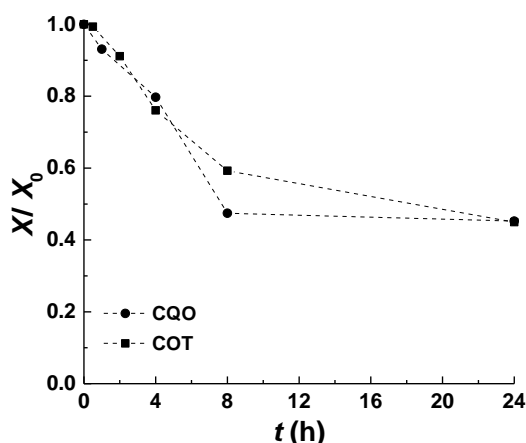


Figura 4. Evolução da CQO e COT durante um ensaio de CWPO realizado sob condições ótimas para o tratamento da água residual recolhida da UTMB. Experiências realizadas com pH = 6, T = 80 °C, [H₂O₂]₀ = 27.7 g L⁻¹ (estequiométrica) e [CoFe₂O₄/MGNC] = 0.5 g L⁻¹.

4. Conclusões

O conhecimento detalhado das reações e interações superficiais envolvidas quando a CWPO é levada a cabo na presença de compósitos nanoestruturados contendo materiais magnéticos e materiais de carbono permitiu o desenvolvimento de um catalisador com potencial efetivo para o tratamento de efluentes industriais com elevada carga orgânica e inorgânica.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi financiado por: Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P. (FCT). R.S. Ribeiro agradece a bolsa individual de doutoramento FCT SFRH/BD/94177/2013, com financiamento da FCT e do Fundo Social Europeu (através do POPH e QREN).

6. Referências

1. R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187 (2016) 428.
2. R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes. *Catalysis Today*, 296 (2017) 66.
3. R.S. Ribeiro, R.O. Rodrigues, A.M.T. Silva, P.B. Tavares, A.M.C. Carvalho, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219 (2017) 645.
4. R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes. *Catalysis Today*, 249 (2015) 204.
5. R.S. Ribeiro, Z. Frontistis, D. Mantzavinos, D. Venieri, M. Antonopoulou, I. Konstantinou, A.M.T. Silva, J.L. Faria, H.T. Gomes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 199 (2016) 170.
6. R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, P.B. Tavares, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes. *Catalysis Today*, 280 (2017) 184.
7. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. G. Tchobanoglous, F.L. Burton, H.D. Stensel (Eds.), New York, McGraw-Hill companies, 2003.

PROCESOS DE OXIDACIÓN FENTON EFICIENTES EMPLEANDO MOFs BASADOS EN HIERRO

Fernando Martínez^{a*}, Pedro Leo^a, Gisela Orcajo^b, Guillermo Calleja^b

^a Departamento de Tecnología Química y Ambiental. Universidad Rey Juan Carlos, Tulipán s/n, 28933(Móstoles) Madrid, España.

^b Departamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica. Universidad Rey Juan Carlos, Tulipán s/n, 28933(Móstoles) Madrid, España.

*E-mail: fernando.castillejo@urjc.es

Resumen

Los materiales metal-orgánicos de tipo MOFs (del inglés “metal-organic framework”) son una nueva clase de materiales cristalinos porosos que han atraído gran interés en el campo de la energía y el medioambiente. En este trabajo, se han explorado cuatro materiales MOF de hierro (Fe-bpydc, Fe₃O(bpdc)₃, MIL-88 y MIL-88-NH₂) como catalizadores para procesos de oxidación Fenton en la degradación del azul de metileno como contaminante modelo. Los materiales Fe-MOF estudiados se seleccionaron en base al estado de oxidación del metal (Fe²⁺/Fe³⁺) y el tipo de ligando orgánico carboxílico de la estructura metal-orgánica. El material MIL-88-NH₂ mostró una notable actividad catalítica y estabilidad en las condiciones de operación estudiadas, demostrando que la presencia de grupos amino en el ligando orgánico puede incrementar significativamente la actividad de los centros metálicos de hierro en el proceso Fenton. Estos resultados evidencian la viabilidad del uso de materiales Fe-MOF como catalizadores heterogéneos en procesos de oxidación Fenton, siendo de gran interés el estudio de la influencia del entorno de coordinación del material metal-orgánico, así como la influencia de las condiciones de reacción para optimizar el rendimiento del proceso.

Palabras clave: Fe-MOF, Fenton, Catálisis heterogénea, Azul de metileno.

Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs), a new class of porous crystalline materials, have attracted great interest as a promising candidate for sustainable energy and environmental remediation. Fe-based metal organic framework (MOF) materials such as Fe-bpydc, Fe₃O(bpdc)₃, MIL-88 and MIL-88-NH₂ have been explored as catalyst for advanced Fenton oxidation processes. These materials were tested for the degradation of methylene blue as model pollutant through Fenton oxidation. The Fe-based MOF materials were selected based on the oxidation state of the metal (Fe²⁺/Fe³⁺) and the type of organic carboxylic ligand of the metal-organic framework. MIL-88-NH₂ material exhibited a remarkable catalytic activity and stability under the studied reaction conditions, demonstrating that the presence of amino groups in the organic ligand of MOF materials can significantly enhance the activity of the active iron metal sites in the Fenton reactions. These results evidenced the viability of using Fe-MOF materials as heterogeneous catalyst in advanced Fenton oxidation processes, being of a great of interest the study of the influence of the iron metal ligand coordination in MOF, as well as the influence of the reaction conditions on the performance of the process.

Keywords: Fe-MOF, Fenton, Heterogeneous catalysis, Methylene blue.

1. Introducción

En la actualidad, existe una gran preocupación por la presencia de contaminantes procedentes de diferentes actividades industriales en aguas residuales que no son eliminados por tratamientos convencionales de depuración. El proceso de oxidación Fenton ha demostrado ser una tecnología muy eficaz para la eliminación de contaminantes orgánicos biorecalcitrantes de aguas residuales [1]. Este proceso se caracteriza por el uso de sales de hierro en presencia de peróxido de hidrógeno para la generación de radicales altamente oxidantes. Actualmente, el uso de sales metálicas como catalizador requiere tras el tratamiento de etapas de separación (neutralización/decantación) junto con la generación de un fango metálico residual. En la última década, se han intentado desarrollar una gran variedad de catalizadores heterogéneos basados en la inmovilización de especies activas de hierro o cobre sobre sílice, alúmina, materiales zeolíticos o carbones activos [2-5]. Estos materiales presentan, en general, bajas cargas de la fase activa para mantener las propiedades de la matriz soporte donde se incorporan, limitando de esta manera su eficacia.

En las últimas dos décadas se ha desarrollado una nueva clase de materiales híbridos, denominados MOF, constituidos por especies metálicas unidas entre sí por moléculas orgánicas que actúan como ligandos, dando lugar a estructuras cristalinas tridimensionales porosas, y que han demostrado su potencial aplicación en diversos campos como la catálisis y la adsorción [6-9]. La extensa variedad de metales y moléculas orgánicas susceptibles de ser usadas como ligandos, hace que el entorno de coordinación del metal o clúster metálico sea fácil de modular pudiendo alcanzar materiales diseñados a la medida de las necesidades de cada aplicación.

Los materiales MOF basados en hierro pueden proporcionar centros activos en la reacción de oxidación Fenton para la eliminación de contaminantes biorecalcitrantes. En la última década, se han estudiado sistemas de oxidación Fenton en condiciones de pH neutro para evitar la acidificación hasta pH 2-3, el cual resulta óptimo para el proceso Fenton. Para ello, es necesario la adición de agentes quelantes que estabilicen las especies de hierro en disolución, reduciendo su precipitación, y por tanto, su pérdida de eficacia. En este campo se han estudiado diferentes agentes quelantes prestando especial atención a su influencia en la estabilización y reactividad de las especies de hierro. En el presente trabajo se han

estudiado cuatro materiales MOF de hierro (Fe-bpydc, $\text{Fe}_3\text{O}(\text{bpd})_3$, MIL-88, MIL-88-NH₂) sintetizados con diferentes ligandos orgánicos que dan lugar a diferentes entornos de coordinación, para su evaluación como catalizadores heterogéneos en un proceso Fenton. En uno de los materiales también se pretende evaluar la influencia del estado de oxidación del metal. La actividad y estabilidad catalítica de estos materiales se ha centrado en la reacción de oxidación de azul de metileno (MB) como contaminante modelo no biodegradable.

2. Experimental

2.1. Síntesis y caracterización de los materiales Fe-MOF

Los materiales Fe-bpydc, $\text{Fe}_3\text{O}(\text{bpd})_3$, MIL-88, MIL-88-NH₂ se sintetizaron siguiendo los procedimientos previamente descritos en la bibliografía [10-13]. Los patrones de difracción de rayos X de polvo (DRX) se adquirieron con un equipo de difracción modelo PHILIPS X-PERT, empleando una difracción monocromática con una longitud de onda 1,5414 Å correspondiente a la línea K α del cobre. El intervalo de ángulos de difracción en el que se realizaron los ensayos fue de 5-50°. El incremento de ángulo empleado fue de 0,01°. El análisis termogravimétrico de los materiales se realizó bajo atmósfera de aire con un flujo de 100 mL/min a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta 900 °C, utilizando un TA Instruments Aparato SDT 2860. Las isothermas de adsorción-desorción de argón a -186 °C se midieron usando un equipo AutoSorb (Quantachrome Instruments). Antes de las mediciones, los materiales se desgasificaron mediante un tratamiento térmico a alto vacío. El área de superficie BET específica se estimó utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [14] y el volumen de poro total se calculó en $P/P_0 = 0,975$ como una medición de punto único.

2.2. Test catalítico de oxidación Fenton y técnicas analíticas

La actividad catalítica y la estabilidad de los materiales sintetizados se evaluaron en la degradación de azul de metileno como contaminante modelo. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de vidrio (100 mL). El azul de metileno y el peróxido de hidrógeno se disolvieron en agua a temperatura ambiente. Las concentraciones iniciales de azul de metileno y peróxido de hidrógeno fueron 0.5 g/L (1.6 mmol/L) y 0.25 g/L (7.4 mmol/L),

respectivamente. El pH se fijó en 3 añadiendo una solución acuosa de ácido sulfúrico 2 M. Después, el reactor se calentó hasta la temperatura deseada y se añadió el catalizador sólido (0,6 g/L). La agitación magnética se fijó en 500 rpm para evitar problemas difusionales. Para el catalizador que presentó mejores resultados de estabilidad estructural y degradación del contaminante, se estudiaron distintas variables de reacción como la temperatura, el pH inicial y la concentración de peróxido de hidrógeno. A lo largo de todas las reacciones, se tomaron alícuotas en tiempos de reacción seleccionados y se filtraron mediante membranas de nylon de 0,22 mm antes de analizarse.

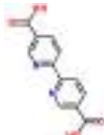
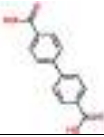
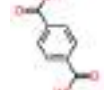
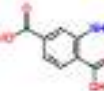
La eliminación del azul de metileno se monitorizó en un cromatógrafo de líquidos Prostar equipado con una columna Waters Spherisorb (250 mm x 4,6 mm) usando una mezcla volumétrica de etanol/agua/ácido acético como fase móvil y un detector UV en 254 nm. El contenido de hierro en la disolución filtrada después de la reacción se midió mediante ICP-AES en equipo Varian VISTA AX.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los materiales Fe-MOF

La selección de los materiales MOF obedeció a la necesidad de evaluar la influencia del estado de oxidación del hierro en la estructura, así como la presencia de grupos amino en el ligando tipo benceno-dicarboxílico.

Tabla 1. Materiales Fe-MOF sintetizados

| Material | Hierro | Ligando |
|--------------------------------------|----------|---|
| Fe-bpydc | Fe (II) | Ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico  |
| Fe ₃ O(bpdc) ₃ | Fe (III) | Ácido bifeníl-4,4'-dicarboxílico  |
| MIL-88 | Fe (III) | Ácido tereftálico  |
| MIL-88-NH ₂ | Fe (III) | Ácido 2-aminotereftálico  |

En la Tabla 1 se muestran los diferentes materiales MOFs con el estado de oxidación del metal y el tipo de ligando empleado para su síntesis. La estructura cristalina de los materiales en polvo sintetizados se comprobó mediante DRX. La Figura 1 muestra los patrones correspondientes a los cuatro materiales.

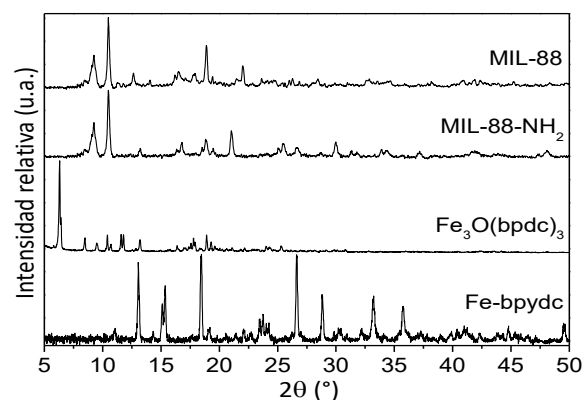


Figura 1. Patrones de DRX de los materiales de Fe-MOF sintetizados.

En la Tabla 2 se muestra la superficie específica de los materiales Fe-MOF así como el contenido en hierro y lo que se ha denominado estabilidad térmica en base a la temperatura a la que se produce la descomposición del ligando orgánico estructural en el análisis termogravimétrico con aire.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados.

| Material | Superficie específica (m ² /g) | Estabilidad térmica (°C) | Fe (% p/p) |
|--------------------------------------|---|--------------------------|------------|
| Fe-bpydc | 22 | 300 | 21 |
| Fe ₃ O(bpdc) ₃ | 1544 | 290 | 17 |
| MIL-88-NH ₂ | 291 | 260 | 19 |
| MIL-88 | 1247 | 295 | 19 |

La estabilidad térmica de los materiales Fe-MOF es muy similar, con una temperatura de descomposición del ligando orgánico en el rango de 260-300 °C. Estas temperaturas son muy superiores a la temperatura del proceso de oxidación avanzada tipo Fenton que puede llegar a ser de 100 a 120 °C como máximo. El contenido de hierro determinado a partir de las cenizas residuales después de la eliminación de los disolventes remanentes y la descomposición del

ligando estructural, reveló contenidos de hierro de los materiales también muy similares con valores entre el 17-21% en peso. Por el contrario, la superficie específica de los materiales Fe-MOF estudiados fue muy diferente pasando desde 22 m²/g del material Fe-bpydc hasta 1544 m²/g del Fe₃O(bpdc)₃. La incorporación del grupo amino en la estructura del material MIL-88-NH₂ reduce significativamente la superficie específica de la estructura del material MIL-88, probablemente como consecuencia de la interacción del hidrógeno de los grupos amino con el clúster metálico de hierro, de forma similar a lo que sucede con los materiales MIL-53 y MIL-53-NH₂ [15], produciendo una reducción de su porosidad. El material Fe-bpydc muestra una muy baja superficie específica debido a su alta densidad cristalina y a las moléculas de agua coordinadas a los centros metálicos de la estructura. El Fe₃O(bpdc)₃ presenta una estructura microporosa con un tamaño medio de poro en torno a los 7 Å.

3.2. Actividad catalítica y estabilidad de los materiales Fe-MOF

La Figura 2 muestra los resultados de la eliminación de azul de metileno empleando los diferentes materiales Fe-MOF evaluados a 30°C. La mayor degradación de azul de metileno se alcanza con los materiales Fe-bpydc y Fe₃O(bpdc)₃, con valores de eliminación en torno al 90% en apenas 30 minutos y superiores al 95% después de 60 minutos de reacción. Los materiales MIL-88-NH₂ y MIL-88 mostraron una menor actividad con reducciones de azul de metileno de aproximadamente 80 y 70%, respectivamente, después de 60 minutos de reacción.

Resulta destacable la mayor actividad del material Fe-bpydc, sintetizado con Fe (II) y el ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico. El resto de materiales está constituido por Fe (III) y diferentes tipos de ligandos carboxílicos, por lo que el entorno de coordinación del metal con el ligando orgánico en las diferentes estructuras de los materiales Fe₃O(bpdc)₃, MIL-88-NH₂ y MIL-88 parece ser también un factor determinante.

También, se debe indicar que los materiales Fe-bpydc y Fe₃O(bpdc)₃ lixivian al medio de reacción parte del metal de su estructura, dando concentraciones de hierro disuelto tras 60 min de reacción de 50 y 46 mg/L, respectivamente. Estos resultados ponen de manifiesto una estabilidad limitada de los materiales Fe-bpydc y Fe₃O(bpdc)₃ en las condiciones de reacción empleadas, las cuales probablemente conducen al colapso o

disolución parcial de la estructura de estos materiales Fe-MOF. Además, la contribución de los iones de hierro disueltos en la eliminación de azul de metileno no puede ser descartada, y en este sentido, la actividad observada no puede ser atribuida completamente a los materiales Fe-bpydc y Fe₃O(bpdc)₃.

Por el contrario, el material MIL-88-NH₂ mostró una capacidad de degradación algo menor, pero la concentración de hierro en el medio de reacción fue de apenas un 1 mg/L. Esto demuestra una mayor estabilidad del material MIL-88-NH₂ en las condiciones de reacción evaluadas y la actividad observada puede atribuirse fundamentalmente a las especies activas de hierro de la estructura de MIL-88-NH₂. Por otra parte, si se compara la actividad catalítica del material MIL-88-NH₂ con la del material MIL-88, se observa que el segundo material es menos activo que su homólogo con grupos amino a pesar de su mayor superficie específica (Tabla 2). Por tanto, la presencia de grupos amino en la estructura indica claramente un aumento de la actividad redox de los centros metálicos de hierro, probablemente por el carácter básico del grupo amino, el cual favorece las transiciones características de las reacciones Fenton de las especies oxidadas y reducidas de hierro [16].

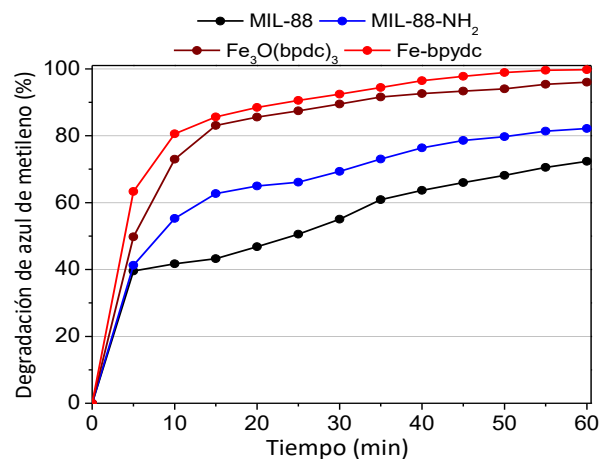


Figura 2. Perfiles de eliminación de azul de metileno.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se ha estudiado la actividad y estabilidad de cuatro materiales de Fe-MOF en procesos de oxidación Fenton. El entorno de coordinación del metal y la estabilidad de la estructura resultan determinantes en la viabilidad de estos materiales como catalizadores en el proceso de oxidación Fenton. Los materiales Fe-bpydc y Fe₃O(bpdc)₃ mostraron una baja

estabilidad con una disolución parcial del hierro estructural en el medio de reacción. La estructura de los materiales MIL-88-NH₂ y MIL-88 resultan más estable con escasa lixiviación de hierro. Asimismo, la incorporación de un grupo amino en el ácido tereftálico empleado como ligando en el material MIL-88-NH₂, produce un incremento de actividad respecto a su homólogo MIL-88 sintetizado con ácido tereftálico. El carácter básico del grupo amino favorece las reacciones reducción/oxidación de los centros activos de hierro en el proceso Fenton. La actividad y estabilidad de estos materiales se está evaluando actualmente a diferentes pH y temperaturas.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Comunidad de Madrid a través del proyecto REMTAVARES (S2013/MAE-2716) y del Ministerio de Ciencia e Innovación de España para el apoyo financiero al Proyecto CICYT (CTQ2015-64526-P).

6. Referencias

- [1] A.D. Bokare, *Journal of Hazardous Materials*, 275 (2014) 121.
- [2] F. Martínez, R. Molina, M.I. Pariente, J.A. Siles, J.A. Melero, *Catalysis Today*, 280 (2017) 176.
- [3] A. Dhakshinamoorthy, S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, *ChemSusChem*, 5 (2012) 46.
- [4] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *ChemSusChem*, 4 (2011) 1712.
- [5] P.V. Nidheesh, *RSC Advances*, 5 (2015) 40552.
- [6] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.W. Lim, *Chemical Reviews*, 112 (2012) 782.
- [7] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chemical Reviews*, 112 (2012) 1105.
- [8] V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 5994.
- [9] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.-Y. Su, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 6011.
- [10] Y. Li, H. Liu, W. Li, F. Zhao, W. Ruan, *RSC Advances*, 6 (2016) 6756.
- [11] T. N. Lieu, K. D. Nguyen, D. T. Le, T. Truong, N. T. S. Phan, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 5916.
- [12] C. Serre, F. Millange, S. Surble, G. Ferey, *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (2004) 2.
- [13] P. Horcajada, F. Salles, S. Wuttke, T. Devic, D. Heurtaux, G. Maurin, A. Vimont, M. Daturi, O. David, E. Magnier, N. Stock, Y. Filinchuk, D. Popov, C. Riekkel, G. Ferey, C. Serre, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 17839.
- [14] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309.
- [15] J. Gascon, U. Aktay, M.D. Hernandez-Alonso, G.P.M. van Klink, F. Kapteijn, *Journal of Catalysis* 261 (2009) 75.
- [16] L. Shi, T. Wang, H. Zhang, K. Chang, X. Meng, H. Liu, J. Ye, *Advanced Science*, 2 (2015) 1500006.

OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (CWPO) DE POLUENTES LIPOFÍLICOS USANDO MATERIAIS PREPARADOS POR ATIVAÇÃO DE COMPOSTO DERIVADO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Jose L. Díaz de Tuesta^{a,b,*}, Caroline M. Masso^a, Paulo Praça^c, Adrián M.T. Silva^b, Joaquim L. Faria^b, Helder T. Gomes^{a,b}

^a Centro de Investigação de Montanha (CIMO), Instituto Politécnico de Bragança, 5300-253 Bragança, Portugal

^b Laboratório de Processos de Separação e Reação – Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 4200-465 Porto, Portugal

^c Resíduos do Nordeste, EIM, S.A. Empresa Intermunicipal, Mirandela, 5370-340, Portugal

*E-mail: jl.diazdetuesta@ipb.pt

Resumo

Atualmente, os resíduos orgânicos urbanos são tipicamente tratados por digestão anaeróbia e compostagem para produzir composto que é usado na agricultura como fertilizante. No entanto, a legislação europeia em matéria de gestão de resíduos, e os desenvolvimentos esperados nas próximas diretivas sobre a aplicação dos critérios relativos ao fim do estatuto de resíduo, estão a limitar o uso de fertilizantes procedentes de resíduos. O presente trabalho propõe uma estratégia para a valorização de composto, convertendo-o em materiais de baixo custo capazes de serem utilizados em catalisadores. O composto utilizado neste trabalho foi fornecido por uma empresa de gestão de resíduos, sendo de seguida sujeito a tratamentos térmicos e hidrotérmicos. O material de partida foi lavado para remover os sólidos suspensos, sendo depois calcinado a 400 e a 800 °C. Adicionalmente, foram produzidos outros materiais por tratamento com H₂SO₄ (18 M) antes e depois da calcinação a 800 °C. Todos os materiais preparados foram testados na decomposição catalítica de H₂O₂ e na remediação de águas contaminadas com três poluentes modelo de caráter lipofílico distinto (Sudão-IV, 4-nitrofenol e 2-nitrofenol), por oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (CWPO). Verificou-se que a atividade catalítica das amostras era fortemente afetada pelo caráter lipofílico dos contaminantes.

Palavras chave: Oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio, ativação, composto, reciclagem.

Abstract

The urban organic waste is typically treated by anaerobic digestion and composting, in order to produce compost that can be used in agriculture. However, the current waste management legislation in Europe and the expected developments on the coming directives regarding the application of the “end-of-waste” criteria, are leading to barriers on the use of fertilizers resulting from waste. The current work proposes an alternative strategy to the valorisation of compost through the production of low-cost materials to be used as catalysts. The compost was supplied by a waste management company, and then subjected to thermal and hydrothermal treatments. Compost was washed in order to remove the soluble compounds and suspended solids, then calcined at 400 and 800 °C. Additionally, more materials were prepared by attack with H₂SO₄ (18 M) before and after the calcination at 800 °C. All prepared materials were sieved and the samples obtained were tested in H₂O₂ decomposition and in the remediation of waters containing three model pollutants with different lipophilic character (Sudan-IV, 4-nitrophenol and 2-nitrophenol) by catalytic wet peroxide oxidation (CWPO). The catalytic activity of the samples was found to be strongly affected by the lipophilic character of the contaminants.

Keywords: catalytic wet peroxide oxidation, activation, compost, upcycling.

1. Introdução

Atualmente, em centros de gestão equipados com unidades de tratamento mecânico e biológico, os resíduos sólidos urbanos são recolhidos, transportados e separados mecânica e manualmente (triagem) em resíduo rejeitado, reciclável e orgânico. A fração orgânica é depois tratada por digestão anaeróbia e compostagem, permitindo produzir biogás e composto, este último para ser usado na agricultura. A empresa Resíduos do Nordeste EIM S.A., produz 2.700.000 KW/ano de energia e 15.000 ton/ano de composto procedente do tratamento por biometanização, compostagem e maturação das 50.000 ton/ano de resíduos recolhidos [1]. O composto produzido é comercializado como fertilizante para a agricultura. Porém, o composto não é adequado a todo o tipo de agricultura e a quantidade produzida supera a procura do mercado. Além disso, a atual legislação em matéria de gestão de resíduos na Europa e os desenvolvimentos esperados nas próximas diretivas sobre a aplicação dos critérios relativos ao fim do estatuto de resíduo (*end-of-waste*), irão limitar ainda mais a utilização de fertilizantes provenientes dos resíduos. Isto faz com que seja necessário procurar novas alternativas para tratamento de resíduos que evitem a sua acumulação nos aterros sanitários. Nas últimas décadas, a comunidade científica começou a dedicar algum interesse à produção de materiais procedentes de resíduos, especialmente agrícolas, com o fim de produzir materiais de baixo custo, que possam ser úteis em processos químicos [2].

Uma alternativa é a produção de materiais para serem utilizados como adsorventes ou em catalisadores no tratamento de águas, o que pode permitir não só fazer frente ao atual problema da acumulação dos resíduos nos aterros sanitários, mas também ao tratamento das águas residuais. Neste particular, o desenvolvimento de técnicas capazes de eliminar seletivamente contaminantes lipofílicos das águas residuais oleosas é atualmente de grande interesse, especialmente nos casos em que a fase oleosa tem um valor, ou impacto significativo. É o que acontece nas refinarias de petróleo, onde as águas residuais oleosas contêm compostos orgânicos lipofílicos tóxicos e perigosos para o meio ambiente [5], mas que por vezes, a fase orgânica é um produto de valor acrescentado que se apresenta contaminado por um composto que lhe retira a qualidade. A eliminação de poluentes em resíduos oleosos mais estudada consiste na redução do conteúdo de S ou N dos combustíveis para se atingirem limites da legislação.

A oxidação química de um contaminante

lipofílico numa água residual oleosa, pode não só eliminar o poluente, mas também gerar produtos da oxidação mais polares, logo mais hidrofílicos, o que faz com que mudem de fase. Entre os tratamentos oxidativos aplicados à descontaminação de águas, a oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (*CWPO*, *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*) destaca-se por ser um tratamento que usa um catalisador sólido para decompor o H_2O_2 em radicais hidroxilo e hidroperóxido capazes de oxidar os poluentes presentes na água residual.

O presente trabalho propõe uma estratégia alternativa para a valorização do composto através da produção de materiais para catalisadores, mediante diferentes tratamentos. Os materiais preparados desde o composto foram testados na eliminação de poluentes tóxicos recalcitrantes com diferente carácter lipofílico: Sudão-IV (S-IV), 2-nitrofenol (2-NP) e 4-nitrofenol (4-NP) (por ordem decrescente de carácter lipofílico).

2. Experimental

2.2. Preparação dos materiais

Inicialmente, uma fração do composto fornecido foi misturada com água (100 g/L) com o objetivo de retirar os sólidos suspensos. Essa mistura água-composto foi agitada fortemente durante 24 h para homogeneizar, filtrada, lavada e, finalmente secada a 60 °C durante 24 h. A partir deste material seco (amostra C) preparam-se por calcinação e tratamento em fase líquida amostras para *CWPO*. Duas amostras foram preparadas, em forno vertical de quartzo, por tratamento térmico em atmosfera inerte com um fluxo contínuo de N_2 (100 cm^3 STP min^{-1}) a uma temperatura máxima de 400 ou 800 °C (amostras C-400 e C-800, respetivamente). O programa de temperatura usado para a primeira amostra foi: rampa de aquecimento de 120 °C/h até 120 °C, seguida de 1 h de tratamento em fase isotérmica a esta temperatura, aquecimento até 400 °C a 120 °C/h, seguida de 4 h de tratamento isotérmico. A segunda amostra foi aquecida com a mesma rampa (120 °C/h) e ficou em tratamento isotérmico durante 1 h a 120, 400 e 600 °C até chegar aos 800 °C, tendo ficado em tratamento isotérmico nesta temperatura final durante 4 h [3].

Outros quatro materiais foram preparados por ativação com H_2SO_4 segundo um procedimento descrito previamente [3]. Resumidamente, 10 g de material foram misturados com 200 mL de H_2SO_4 18 M e mantidos em agitação durante 3 h a 150 °C. Usando o material C e o material calcinado a 800 °C, foram preparadas as amostras C-S e C-800-S, respetivamente. Adicionalmente, estas amostras foram tratadas termicamente segundo o tratamento

acima descrito até 800 °C, resultando nos materiais C-S-800 e C-800-S-800.

Finalmente, todos os materiais preparados foram peneirados segundo três níveis diferentes de tamanhos de partícula: 0-106 µm (LPs), 106-250 µm (MPs) e maior que 250 µm (HPs).

2.3. Caracterização

A composição dos materiais foi determinada por análise elementar (*Carlo Erba Instrument EA 1108*). As análises termogravimétricas (*TGA*) foram efetuadas numa balança térmica *Netzsch STA 409 PC*, aquecendo as amostras a 10 °C/min até 920 °C em atmosfera de ar.

A adsorção de N₂ foi estudada a -196 °C usando um analisador *Quantachrome NOVA 4200e*. A área superficial específica BET (*S_{BET}*) foi calculada pelo método de Brunauer, Emmett, Teller e a área superficial externa (*S_{ext}*) foi obtida pelo método-*t* (*ASTM standard D-6556-01*).

A concentração de centros ácidos e básicos foi determinada por titulação ácido-base usando soluções de NaOH e HCl, e fenolftaleína como indicador, segundo o método descrito previamente [4]. Resumidamente, para a determinação dos centros ácidos, 0.2 g de amostra foram misturados com 25 mL de NaOH 0.02 M. A suspensão resultante foi mantida em agitação durante 48 h à temperatura ambiente. Posteriormente, a suspensão foi filtrada e 20 mL do líquido resultante foram titulados com uma solução de HCl 0.02 M para determinar o OH⁻ não reagido. Os centros ácidos foram calculados por diferença entre o NaOH inicial e a quantidade determinada. A determinação dos centros básicos foi feita do mesmo modo, usando como solução inicial HCl 0.02M e fazendo a titulação com NaOH 0.02M.

2.4. Experiências de decomposição de H₂O₂ e CWPO em sistema bifásico.

As experiências de CWPO, assim como de decomposição de H₂O₂ foram realizadas em modo descontínuo, usando um reator de vidro de 250 mL com agitação (600 rpm) equipado com um condensador. Para simular uma água residual oleosa foi utilizada uma mistura de 50 mL de ciclohexano e 50 mL de água cujo pH foi previamente ajustado a 3 por adição de H₂SO₄.

Nas experiências de decomposição de H₂O₂, a mistura foi aquecida até 50 °C, sendo então adicionados 250 mg de sólido (2.5 g de amostra por litro de mistura ciclohexano-água). Finalmente, foi adicionada a quantidade estequiométrica de H₂O₂ para a mineralização dos poluentes, tomando este momento como início da reação (*t*₀ = 0) (nos ensaios de decomposição de H₂O₂, foi adicionado

o volume necessário para perfazer 17.8 g/L de H₂O₂ no meio reacional).

Nos ensaios de CWPO, partiu-se inicialmente de uma concentração de 5 g/L de S-IV e 2-NP na fase orgânica, e de 5 g/L de 4-NP na fase aquosa que se deixou equilibrar (a condição de equilíbrio é atingida rapidamente) na mistura ciclohexano-agua.

As amostras líquidas foram extraídas a tempos regulares e centrifugadas para separar o catalisador sólido das duas fases líquidas. A fase aquosa de cada amostra foi analisada por espectrofotometria UV-Vis ($\lambda = 405$ nm) e HPLC (*Jasco System*) para determinar a concentração do H₂O₂ e dos nitrofenóis (2-NP ou 4-NP), respetivamente [3-5]. A fração orgânica contendo 2-NP foi analisada por GC-FID (*Scion 436-GC de Bruker*). As colunas de cromatografia usadas foram *Kromasil 100-5-C18* e *CP-Sil 88*, para o HPLC e o GC-FID, respetivamente. A determinação do S-IV foi realizada por espectrofotometria UV-Vis ($\lambda = 520$ nm).

O teor em ferro das amostras depois dos ensaios de CWPO foi feito como descrito previamente [5], usando ácido ascórbico como reagente, *o*-fenantrolina como indicador e medindo a absorvância a 510 nm.

Como controlo foram realizadas experiências de adsorção (sem H₂O₂) nas mesmas condições, com o fim de avaliar a remoção do poluente orgânico por adsorção nos materiais.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do composto e das amostras preparadas

A composição do composto (fornecida pela empresa) utilizado na preparação dos materiais encontra-se compilada na tabela 1.

Tabela 1. Composição e caracterização indicativa do composto, reportada à matéria seca.

| | |
|---|-------------------------|
| Humidade | 29.6% |
| Matéria orgânica | 48.8% |
| Azoto (N) | 1.3% |
| Fósforo (P ₂ O ₅) | 1.1% |
| Elementos alcalinos e alcalinoterrosos (K ₂ O, Ca, Mg) | 7.1% |
| Massa volúmica | 0.45 kg/dm ³ |

Como é possível observar, o conteúdo em matéria orgânica do composto produzido não é superior a metade do conteúdo em massa (<50%), apesar de proceder da fração de resíduos orgânicos dos

processos de triagem.

Na tabela 2 está descrita a perda de massa (*burn-off*) durante a preparação dos materiais desde o composto, medida em termos da percentagem com relação à massa de composto inicial. Estão também indicadas as áreas superficiais (*BET* e externa) dos materiais peneirados para um tamanho de partícula inferior a 106 μm .

Tabela 2. Perda de massa do composto durante a preparação das amostras.

| Amostra | <i>Burn-off</i> (%) | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | S_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) |
|-------------|---------------------|--|--|
| C | 0 | (Não determinada) | |
| C-400 | 23.9 | 21.8 | 21.7 |
| C-800 | 39.9 | 77.3 | 52.1 |
| C-S | 59.6 | (Não determinada) | |
| C-S-800 | 76.3 | 279.4 | 56.1 |
| C-800-S | 58.7 | 91.1 | 59.9 |
| C-800-S-800 | 71.7 | 107.1 | 40.0 |

Como se pode observar, o tratamento do composto (C-S) com H_2SO_4 ocasiona uma perda de massa maior que os tratamentos térmicos (C-400 e C-800). Curiosamente a perda em massa pela ativação com H_2SO_4 do material uma vez calcinado (C-800-S) é menor que se feita diretamente sobre o composto (C-S), sendo a perda de massa total durante o procedimento de preparação do C-800-S ligeiramente inferior do que na preparação só com H_2SO_4 (C-S). As áreas superficiais foram superiores para a calcinação a 800 $^\circ\text{C}$ e ainda maiores quando a ativação foi feita com H_2SO_4 . Tal deve refletir o desenvolvimento de microporosidade nos materiais, havendo uma correlação entre a superfície de microporos ($S_{mic} = S_{BET} - S_{ext}$) e a perda de massa (76.3%, C-800-S).

A análise elementar dos materiais preparados a partir do composto é apresentada na tabela 3. Não existem diferenças significativas entre as amostras calcinadas a diferentes temperaturas, ou com tamanhos de partícula diferentes. Apesar do teor em matéria orgânica de 48.8% para o composto, a percentagem em massa de carbono nas amostras é inferior a 25% em todas elas. O somatório dos conteúdos em C, N, S, H não é superior a 30%. O remanescente deve-se ao teor em oxigênio e material inorgânico das amostras.

Para quantificar o teor de inorgânicos foram efetuadas análise de TGA a fim de determinar o teor em cinzas para cada amostra (Figura 1). Como se pode observar, as amostras têm um teor em cinzas

superior a 30% em massa, o qual aumenta com a calcinação (>65%), e com a temperatura da calcinação (Figura 1.a).

Tabela 3. Análise elementar dos materiais preparados.

| Amostra | C (%) | N (%) | S (%) | H (%) |
|-----------------|-------------------|-------|-------|-------|
| C-LPs | 21.3 | 2.3 | 0.6 | 1.7 |
| C-400-LPs | 15.6 | 1.0 | 0.3 | 0.9 |
| C-400-MPs | 24.4 | 2.5 | 0.1 | 1.9 |
| C-400-HPs | 20.7 | 1.2 | 0.2 | 1.2 |
| C-800-LPs | 17.5 | 0.4 | 0.4 | 0.0 |
| C-S-LPs | 20.1 | 2.3 | 0.6 | 1.7 |
| C-S-800-LPs | (Não determinado) | | | |
| C-800-S-LPs | 18.6 | 0.5 | 8.1 | 0.0 |
| C-800-S-800-LPs | (Não determinado) | | | |

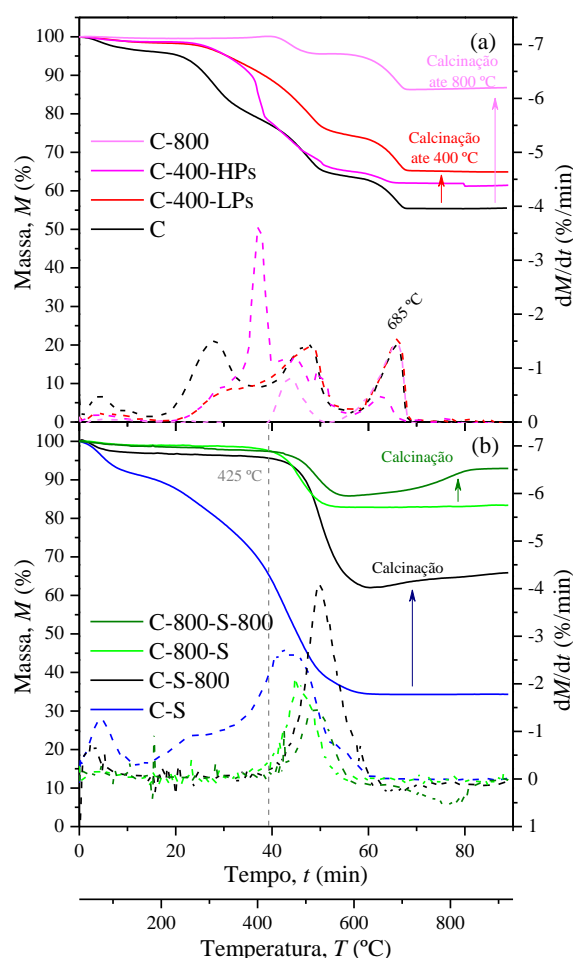


Figura 1. Perfil de perda de massa e primeira derivada (em ordem ao tempo) determinada por TGA, das amostras preparadas por (a) calcinação e (b) calcinação com ativação por H_2SO_4 (tamanho de partícula LPs para aquelas onde não é especificado).

Isto quer dizer que na calcinação das amostras, grande parte da matéria orgânica volátil pode ser perdida por evaporação até que se alcance a temperatura de carbonização. As amostras tratadas até 800 °C, não apresentam perdas significativas de massa até cerca dos 425 °C (linha cinza), pelo que se conseguiram desenvolver materiais estáveis até esta temperatura em condições oxidativas. As amostras com um tamanho de partícula inferior a 106 µm apresentaram uma perda característica e constante a 685 °C (Figura 1.a) que não se observou após tratamento com ácido sulfúrico (Figura 1.b). Também é observável um aumento na perda de massa acima dos 600 °C, durante a análise das amostras ativadas com o ácido e calcinadas posteriormente a 800 °C (C-S-800 e C-800-S-800).

O tratamento com H₂SO₄ do composto fez com que o conteúdo em cinzas baixasse de ca. 55% para a amostra C até 35% para a C-S. Isto pode corresponder à remoção de material inorgânico dissolvido pelo ácido.

Os resultados relativos à determinação dos centros ativos ácidos e básicos estão contidos na tabela 4.

Tabela 4. Quantidade de centros ativos ácidos e básicos nas amostras preparadas.

| Amostra | Centros ácidos (mmol g ⁻¹) | Centros básicos (mmol g ⁻¹) |
|-----------------|--|---|
| C-LPs | 0.738 | 2.212 |
| C-400-LPs | 0.563 | 2.193 |
| C-400-HPs | 0.935 | 2.236 |
| C-800-LPs | 1.662 | 2.312 |
| C-S-LPs | (Não determinado) | |
| C-S-800-LPs | 1.153 | 1.779 |
| C-800-S-LPs | (Não determinado) | |
| C-800-S-800-LPs | 1.324 | |

Como se observa, os materiais contêm um maior número de centros básicos, provavelmente devido ao conteúdo em metais alcalino e alcalinoterrosos. A calcinação a 800 °C fez aumentar os centros ácidos. O tratamento com H₂SO₄ fez com que os centros ativos básicos diminuíssem, provavelmente devido à dissolução de alguns metais, como se pode deduzir pelas *TGAs*.

3.2. Decomposição de H₂O₂

Na Figura 2 encontram-se as conversões obtidas a 3 e a 24 h para a decomposição de peróxido de hidrogénio (H₂O₂) sem catalisador e na presença das amostras preparadas. Como se pode observar, todos os materiais são ativos para a decomposição

de H₂O₂ quando comparados com a decomposição térmica na ausência de catalisador.

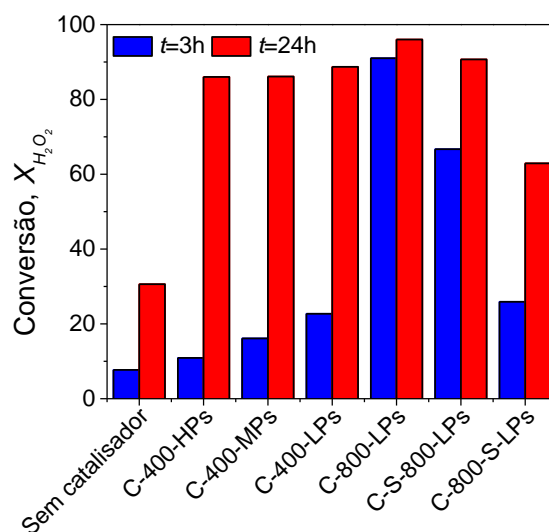


Figura 2. Conversão de peróxido de hidrogénio na decomposição deste oxidante em presença das amostras preparadas.

Não se observaram diferenças significativas nos resultados obtidos com diferentes tamanhos de partícula para as amostras calcinadas a 400 °C (HPs, MPs, LPs). As amostras que apresentaram maior atividade foram aquelas que se calcinaram a 800 °C, e entre elas, a amostra não tratada com ácido sulfúrico (C-800) foi a que mostrou maior atividade. A diferença na atividade catalítica resultante da ordem pela qual se efetuou o tratamento das amostras com ácido sulfúrico e calcinação (C-S-800 e C-800-S), pode ser atribuída pela maior área específica.

3.3. CWPO de poluentes lipofílicos

Os resultados da *CWPO* dos poluentes modelo na presença das amostras preparadas apresentam-se na Figura 3 (nestes ensaios o tamanho de partícula foi mantido constante). Como se pode observar, as amostras preparadas são ativas na *CWPO* de diferentes poluentes presentes numa mistura óleo-água.

Os resultados obtidos parecem estar relacionados com o carácter lipofílico dos poluentes. Assim, o poluente cujo carácter lipofílico é menor (4-NP) foi oxidado mais eficientemente com as amostras que não foram tratadas com ácido sulfúrico (C-400 e C-800). Contrariamente, o poluente mais lipofílico (S-IV) foi oxidado mais eficientemente na presença do C-800-S (as linhas de tendência na Figura 3 realçam esta propensão).

As análises de ferro dissolvido mostram elevadas concentrações deste metal após o uso de alguns dos materiais no processo *CWPO* (> 10 mg L⁻¹). No entanto, não foi detetado ferro no resíduo líquido

após *CWPO* com as amostras ativadas com H_2SO_4 (C-S-800 e C-800-S). Isto pode explicar a maior atividade das amostras C-400 e C-800 relativamente aos nitrofenóis cuja lipofilicidade não é tão alta como a do Sudão IV (insolúvel em água), mas tendo em consideração que uma concentração significativa destes compostos orgânicos se encontra dissolvida em água. O ferro pode atuar como reagente de Fenton oxidando a fração de fenóis na água, deslocando assim o equilíbrio de partição destes da fase oleosa para fase aquosa à medida que se dá a conversão. A transferência não limita a velocidade do processo (confirmado por ensaios de extração não apresentados neste trabalho), já que a cinética da transferência dos poluentes de uma fase a outra é bastante rápida.

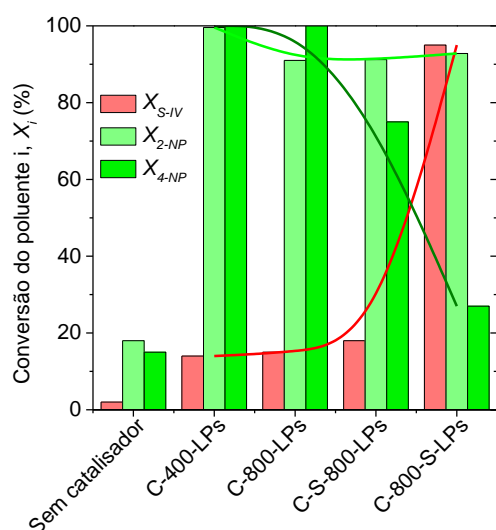


Figura 3. Conversão dos poluentes modelo (Sudão-IV, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol) na *CWPO* usando as amostras preparadas como catalisador.

A alta atividade das amostras tratadas com ácido sulfúrico é contudo mais interessante, já que neste caso a ocorrência de Fenton homogêneo não pode ocorrer. A oxidação do Sudão-IV revela que é possível usar os catalisadores de forma a serem ativos na interface óleo-água de forma a conseguir oxidar um poluente que só se encontra na fase orgânica.

A presença de ferro também justifica o fato do C-800 ser mais ativo na decomposição do H_2O_2 que as amostras C-S-800 ou C-800-S.

4. Conclusões

Neste trabalho foi demonstrada a possibilidade de preparação de catalisadores para *CWPO* de poluentes em soluções bifásicas, a partir de um precursor composto procedente de um aterro sanitário.

Esta possibilidade permite desenhar soluções conceptuais para reduzir a acumulação destes materiais com estatuto de fim de resíduo nos centros de gestão de resíduos.

A calcinação a 800 °C permite a produção de catalisadores estáveis, enquanto que a ativação do material com ácido sulfúrico permite retirar conteúdo inorgânico, incluindo o ferro assegurando que não haja lugar à lixiviação deste no processo de *CWPO*.

5. Agradecimentos

Este trabalho é resultado dos projetos *VALORCOMP* financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (*FEDER*) através do programa *INTERREG V A* entre Espanha e Portugal, Programa Operacional de Cooperação Transfronteiriça Espanha - Portugal (POCTEP); e pelo projeto *AIProcMat@N2020 - Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020*, com referência NORTE-01-0145-FEDER-000006, financiado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do *FEDER* e do Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM – financiado pelo *FEDER*, através do *COMPETE2020* – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT).

6. Referências

- [1] Resíduos do Nordeste – empresa intermunicipal: <http://www.residuosdonordeste.pt>. (Acedido a 03 Março, 2018).
- [2] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Riveira-Utrilla, M. Sánchez-Polo, *Journal of Environmental Management*, 85 (2007) 833.
- [3] R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141 (2013) 356.
- [4] R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, M.T. Pinho, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes, *Catalysis Today*, 240 (2015) 61.
- [5] M. Martín-Martínez, R.S. Ribeiro, B.F. Machado, P. Serp, S. Morales-Torres, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes. *ChemCatChem*, 8 (2016) 2068.

CATALISADOR DE CÁLCIO PARA A PRODUÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DE GORDURAS DE BAIXO VALOR

Mónica Catarino^a, Ana Paula Soares Dias^a, Marta Ramos^{a,b}, Jaime Puna^{b,c*}, João Gomes^{b,c}

^a LEATA, IDMEC, CERENA, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1, 1049-001 Lisboa, Portugal, ✉ apsoares@tecnico.ulisboa.pt

^b ISEL, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro, 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

^c CERENA, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1, 1049-001 Lisboa, Portugal

*E-mail: jpuna@deq.isel.ipl.pt

Resumo

Produziu-se biodiesel de matérias gordas de baixo valor (sebo, banha, óleos de fritura) recorrendo à metanólise sobre catalisador heterogéneo de cálcio. Usou-se óleo de soja (SBO) como referência e para preparar misturas menos ácidas. Preparou-se o catalisador por calcinação de cascas de vieira ricas em cálcio. O pó obtido, após 3 h a 800 °C, apresentou um difratograma de raios-X compatível com a calcite ao qual se sobrepõem linhas menos intensas do CaO. Durante a reação, a calcite e o CaO foram parcialmente convertidos em hidróxido ou digliceróxido de cálcio, dependendo da acidez da matéria processada. A morfologia do catalisador antes da reação, avaliada por SEM, revelou cristais romboédricos, característicos da calcite. Após a reação, os catalisadores apresentaram demarcadas alterações morfológicas devido à hidratação e à formação de sabão. A acidez das matérias-primas afetou negativamente os catalisadores, com parcial neutralização dos seus centros ativos pelos ácidos gordos livres. Nas mesmas condições, o rendimento obtido para o sebo (mais ácido) foi de 61.4 % enquanto que para o SBO (menos ácido) obteve-se 95.3 %. O coprocessamento de matérias gordas de baixo valor com o SBO minimizou o efeito da acidez. A qualidade da glicerina não foi afetada pela qualidade da gordura.

Palavras chave: biodiesel, transesterificação, gorduras de baixo valor, catalisadores de cálcio, materiais biogénicos

Abstract

Biodiesel from lard, tallow and waste frying oils (WFO) was produced by methanolysis over calcium catalysts. Soybean oil (SBO) was used as reference and to prepare fat mixtures with lower acidity. The catalyst was prepared by calcination of calcium rich scallop shells. The powder, obtained after 3 h at 800 °C, showed XRD patterns belonging to calcite overloaded with lower intensity lines of lime. Calcite and lime phases of fresh catalyst was partially converted into calcium hydroxide and calcium diglyceroxide during reaction, depending on the acidity of the processed fat material. Morphology of fresh catalyst samples, assessed by SEM, showed rhombohedral crystals characteristics of calcite. The post reaction catalysts presented marked morphologic changes due to hydration and soap formation.

The fat acidity had a negative effect on the catalyst activity since the free fatty acids partially neutralize the basic active sites. In analogous reaction conditions, the FAME (fatty acid methyl esters) yield obtained processing tallow (the most acidic) was 61.4 % whereas the soybean oil (the lowest acidic) led to 95.3 % of FAME. Co-processing low grade fats (lard, tallow and WFO) with SBO allowed to overcome the fat acidity drawback. The glycerin quality was not affected by the fat grade.

Keywords: biodiesel, transesterification, low grade fats, calcium catalysts, biogenesis materials

1. Introdução

Um dos maiores problemas que a sociedade moderna enfrenta é o crescente consumo energético aliado ao uso exaustivo dos designados combustíveis fósseis. Estes combustíveis são não-renováveis e altamente poluentes, já que da sua queima resulta a libertação de dióxido de carbono, um dos principais gases de efeito de estufa, contribuindo desta forma para o agravamento do aquecimento global [1].

O biodiesel, uma mistura de ésteres metílicos de ácidos gordos, em inglês FAME (Fatty Acid Methyl Esters), enquadra-se assim nesta temática por permitir a substituição, pelo menos parcial, do diesel de origem fóssil, principalmente no sector dos transportes rodoviários [1, 2]. Estudos feitos ao ciclo de vida do biodiesel demonstram que o uso do mesmo permite uma redução nas emissões de gases de efeito de estufa entre os 19 % e os 83 %, dependendo da matéria-prima usada [3].

Atualmente, este biocombustível é produzido por álcoolise de óleos vegetais, normalmente com metanol, metóxido de sódio ou de potássio como catalisador e, NaOH ou KOH como precursor do catalisador, respetivamente [4].

No entanto, a utilização de óleos vegetais, principalmente os utilizados na alimentação, origina um problema social e ético já que fomenta uma concorrência entre o sector alimentar e o do biodiesel. Por outro lado, a utilização de terrenos aráveis para o cultivo de oleaginosas para a produção de biodiesel pode levar a uma diminuição da produção das culturas para fins alimentares [5].

Aos problemas associados ao uso de óleos vegetais para a produção de biodiesel já mencionados, acresce ainda o seu elevado custo, estimando-se que, só eles pesem entre 60% a 75% no custo total de produção do biodiesel [6]. Deste modo, e para que o biodiesel se torne um biocombustível viável sem os incentivos governamentais, é necessário encontrar novas matérias-primas para a produção do mesmo.

A necessidade de matéria-prima mais barata tem fomentado o estudo do uso de gorduras de baixa qualidade, como os óleos de fritura (WFO, do inglês, Waste Frying Oil), a gordura de vaca (sebo), a banha de porco e a gordura de aves domésticas, como o frango. Por serem subprodutos do processamento dos alimentos, estas gorduras não promovem competição entre o sector dos biocombustíveis e o alimentar, apresentando ainda a vantagem de contribuírem deste modo para a eliminação de resíduos, valorizando-os [6, 7].

No entanto, existem ainda entraves tecnológicos

para a utilização em larga escala destas gorduras de baixa qualidade, já que as mesmas apresentam grandes teores de água e de ácidos gordos livres, FFA, do inglês, Free Fatty Acid, que reagem com os catalisadores básicos usados, por saponificação. O sabão assim formado dificulta a purificação do biodiesel, encarecendo o processo não só por esta via, mas também pelo consumo de catalisador que se traduz numa diminuição do rendimento da reação em biodiesel. A água por outro lado, promove a hidrólise dos ésteres em FFA, diminuindo a quantidade de biodiesel final e promovendo a reação de saponificação [8, 9].

No processo industrial usado acrescem ainda problemas relacionados com o catalisador, já que a reutilização do mesmo não é possível e a sua remoção do produto final implica elevados consumos de água que necessita de posterior tratamento [6, 10].

Neste contexto, tem-se vindo a explorar a utilização de catalisadores heterogéneos para a produção de biodiesel. Entre as principais vantagens destes catalisadores salienta-se a sua fácil separação do meio reacional e a possibilidade de serem reutilizados por diversos ciclos consecutivos podendo, ou não, sofrer tratamentos de regeneração entre estes [11, 12].

Adicionalmente, a utilização de catalisadores heterogéneos permite que a glicerina coproduzida, cerca de 10 % [13] da matéria-prima gorda inicial, apresenta uma maior qualidade, permitindo mitigar os problemas económicos associados à produção do biodiesel através da sua venda sem que sejam necessárias etapas complexas de purificação [11].

Dos diversos catalisadores heterogéneos estudados, o óxido de cálcio, CaO, tem vindo a ganhar preponderância, tanto no meio científico como industrial, devido às suas excelentes propriedades e, principalmente, pelo seu baixo custo, boa atividade catalítica para a reação de transesterificação e, a sua fácil obtenção a partir de materiais de origem natural, como pedras calcárias, cascas de ovo e conchas de bivalves [14, 15, 16].

No entanto existem ainda entraves à produção em larga escala de biodiesel usando CaO como catalisador, sendo o mais relevante a sua lixiviação para o meio reacional. Pese embora o CaO ser praticamente insolúvel, tanto no metanol como no biodiesel, durante a reação ocorre a formação de outras fases de cálcio, nomeadamente o digliceróxido de cálcio, formado pelo contacto do CaO com a glicerina produzida como subproduto, sendo solúvel no meio reacional, apresentando uma contribuição catalítica homogénea indesejada [17].

2. Experimental

Neste estudo foi usado óleo de soja (SBO, do inglês Soybean Oil) e banha de porco alimentares e os óleos de fritura usados (WFO), os quais foram recolhidos em restaurantes locais, sendo posteriormente filtrados de modo a remover as impurezas suspensas. O sebo usado foi extraído de tecidos gordos de bovino, através de um processo de extração com água a ferver.

A acidez das matérias-primas foi determinada por titulação colorimétrica usando uma solução etanólica de KOH (0.1 M) como titulante e fenolftaleína (solução etanólica de 0.5 wt%) como indicador.

Os testes reacionais foram executados num reator de vidro de 3 tubuladuras de 500 mL, durante 150 min e à temperatura de refluxo do metanol. Foi usado um rácio molar de metanol/gordura igual a 12 e, 5 wt% de catalisador (com base na gordura). O rendimento em FAME foi avaliado através da caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) da fase oleosa obtida, sem que esta fosse submetida a nenhuma purificação. Os rendimentos foram calculados com base na banda de refletância característica do biodiesel a 1436 cm^{-1} [18]. A glicerina coproduzida foi igualmente caracterizada através de FTIR-ATR.

As fases oleosas também foram caracterizadas por termogravimetria (TG), sob ar, usando uma taxa de aquecimento de 30 °C/min , com massas de amostra a variar entre os 60 e os 80 mg, em cadinhos de alumínio, numa termobalança Netzsch TG-DTA-DSC.

O catalisador foi preparado a partir de resíduos alimentares ricos em cálcio (cascas de vieira), previamente lavados, secos e moídos num almofariz de ágata, por calcinação numa mufla a 800 °C durante 180 min e com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min . A temperatura de calcinação foi escolhida através do perfil de degradação térmica obtido por termogravimetria sob ar e com uma taxa de aquecimento de 30 °C/min . Após a reação, os catalisadores foram secos durante a noite a 105 °C

De modo a identificar as fases de cálcio presentes no catalisador antes e depois da reação, o mesmo foi caracterizado por difração de raio-X (XRD) com um difractómetro Rigaku Geigerflex com radiação $\text{Cu K}\alpha$ a 40 kV e 40 mA (2 °/min). Por outro lado, a morfologia do catalisador foi estudada através de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) num equipamento Joel JSM7001F FEG-SEM. Antes de se proceder à análise por SEM, o

catalisador, disposto sobre um adesivo de carbono de dupla face, foi coberto por um filme fino metálico. Adicionalmente, a adsorção de espécies reacionais no catalisador foi avaliada recorrendo ao equipamento de FTIR-ATR.

Os espectros de FTIR-ATR foram traçados num espectrómetro de infravermelho Perkin Elmer, Spectrum Two, com uma resolução de 4 cm^{-1} e com 4 varrimentos. Todos os espectros foram corrigidos de acordo com a função de Kubelka-Munk de modo a aumentar o rácio sinal/ruído.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização do catalisador

A determinação da temperatura de calcinação foi efetuada através do perfil de degradação térmica apresentado na Figura 1. Do mesmo pode-se concluir que, a temperatura ótima de calcinação é cerca de 1000 °C , resultado verificado pela literatura [16]. No entanto, visando evitar a sinterização das partículas do catalisador, que resultaria na perda de área superficial do mesmo, para valores inferiores ao estimado para estes materiais frescos, cerca de $20\text{ m}^2/\text{g}$ [8, 17] e, conseqüentemente, numa diminuição do número de centros ativos do catalisador, procedeu-se à calcinação destes materiais a 800 °C .

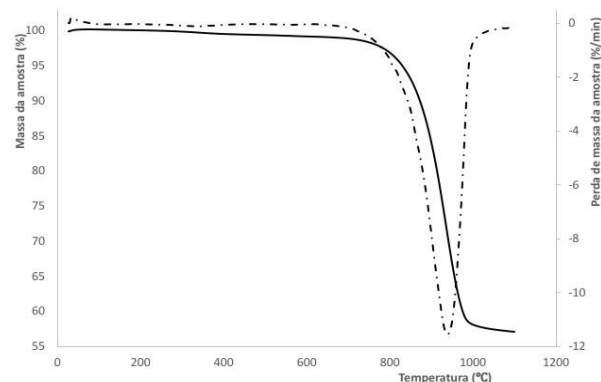


Figura 1. Perfil de degradação térmica da casca de vieira, obtido por TG (taxa de aquecimento de 30 °C/min , sob fluxo de ar).

O catalisador preparado foi caracterizado por difração de raios X (Figura 2). O difratograma mostra linhas de difração do carbonato de cálcio e do óxido de cálcio sobrepostas. Assim, conclui-se que a calcinação não foi eficiente na total conversão do carbonato de cálcio a óxido de cálcio, muito provavelmente pela baixa temperatura de calcinação escolhida.

Após a reação com SOB, as linhas de difração do padrão atribuíveis ao digliceróxido de cálcio surgem (Figura 2) à semelhança do que acontece

com o catalisador da mistura SBO+WFO (rácio mássico de 1:1), devendo-se a formação deste composto à exposição do catalisador à glicerina. No entanto, é ainda interessante notar que, tanto para a mistura SBO+WFO (rácio mássico 1:1) como para a SBO+Banha (rácio mássico 1:1), o catalisador, após a reação de transesterificação, encontrava-se na forma de hidróxido (Portlandite), devendo-se isto a um conjunto de fatores, como a quantidade de água presente no meio e a própria acidez da matéria-prima.

Os catalisadores usados na metanólise das gorduras de baixo valor, não coprocessadas com SBO, não apresentam as linhas de difração características do digliceróxido de cálcio. Tal facto pode dever-se, não só à menor extensão da reação de metanólise e, conseqüentemente, à menor formação de glicerina, mas também à maior lixiviação do eventual digliceróxido de cálcio formado, devido à maior acidez/humidade das gorduras ácidas [19].

Nos difratogramas de raios X, após processamento das gorduras de baixo valor, é ainda perceptível a manutenção da cristalinidade, indicando a elevada estabilidade do catalisador preparado.

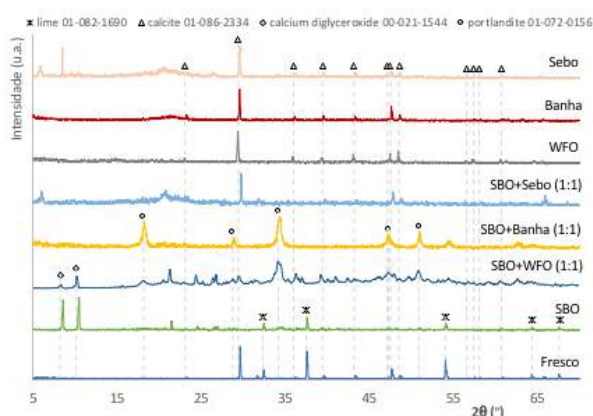


Figura 2. Difratomogramas do catalisador fresco e após reação (Ficheiros JCPDS usados para a identificação das fases).

A ausência de linhas de difração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para a maioria das amostras de catalisador após reação, é um excelente indicador de estabilidade dado que esta fase potencia a formação do digliceróxido de cálcio responsável pela lixiviação do catalisador [17].

A morfologia do catalisador fresco e dos catalisadores usados foi avaliada por microscopia eletrónica de varrimento. As imagens SEM recolhidas (Figura 3) mostram, para o catalisador fresco, cristalites ortorrômbicas características da

calcite misturadas com penas placas de óxido de cálcio. A morfologia observada é distinta da apresentada na literatura, uma vez que se usou uma temperatura de calcinação mais baixa. Kouzu e colaboradores [20] obtiveram, para a casca de vieira calcinada a $900\text{ }^\circ\text{C}$, agregados de formas arredondadas. O processamento de gorduras ácidas levou a alterações morfológicas do catalisador essencialmente devido à aglomeração das cristalites promovida pelo sabão formado e pela gordura não reagida. Quanto maior for a acidez da gordura processada, mais acentuado será o efeito da aglomeração das cristalites (fotos PR_Banha e PR_50% WFO).

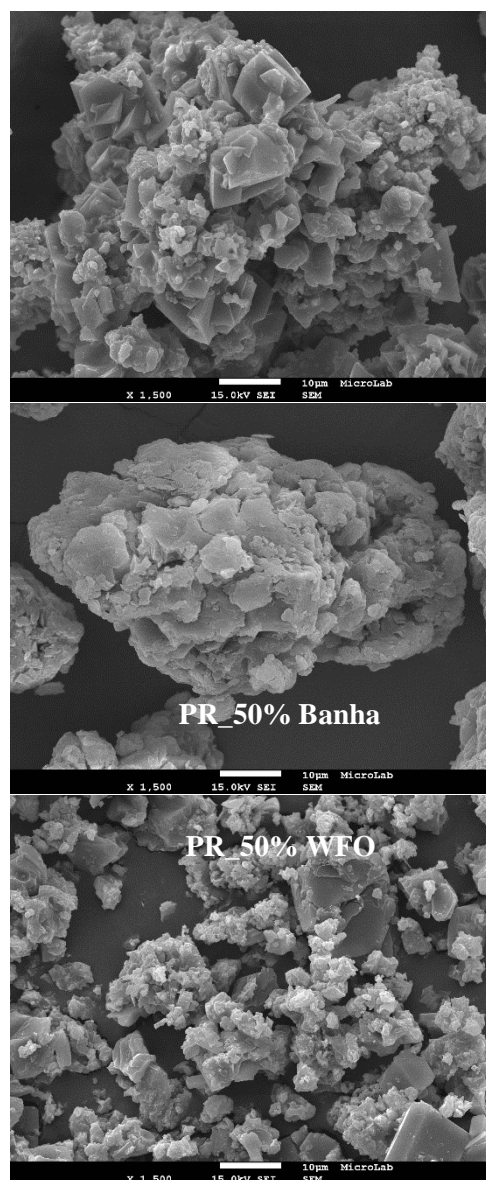


Figura 3. Análise morfológica dos catalisadores por microscopia eletrónica de varrimento SEM (ampliação 1500 vezes).

Para as amostras de catalisador após reação, não foram observadas as cristalites de digliceróxido de

cálcio anteriormente referidas por Soares Dias e colaboradores [8], o que se pode atribuir ao elevado teor em calcite do catalisador usado no presente estudo.

3.2 Testes de atividade catalítica

Na produção de biodiesel com recurso a catalisadores básicos, a acidez das matérias-primas (teor em ácidos gordos livres), é relevante porque os FFA promovem a neutralização dos centros ativos dos catalisadores. Na Tabela 1, apresenta-se a acidez de cada matéria-prima usada, assim como o seu rendimento em FAME (%).

Tabela 1. Acidez das gorduras processadas e rendimento em FAME (%), determinado por FTIR e TG.

| Gorduras (massa:massa) | Acidez (mgKOH/ggordura) | Rendimento FAME (%) | |
|---------------------------|----------------------------|------------------------|------|
| | | FTIR | TG |
| SBO | 0.6 | 95.3 | 97.0 |
| SBO+WFO (1:1) | 1.4* | 83.5 | 95.6 |
| SBO+Banha (1:1) | 1.0* | 90.7 | --- |
| SBO+Sebo (1:1) | 2.3* | 74.5 | 91.4 |
| WFO | 2.2 | 76.3 | 88.8 |
| Banha | 1.4 | 74.8 | 90.7 |
| Sebo | 3.9 | 61.4 | 78.8 |

*Calculado por média aritmética das respetivas gorduras

Como esperado, e de acordo com a bibliografia da especialidade, o óleo de soja é o que apresenta a menor acidez [21, 22], isto porque se trata de um óleo refinado que já foi sujeito a processos de tratamento. Por outro lado, das designadas gorduras de baixa qualidade, é notória a baixa acidez da banha de porco, mas novamente, esta trata-se de um produto alimentar e, conseqüentemente, já sujeito a processamento.

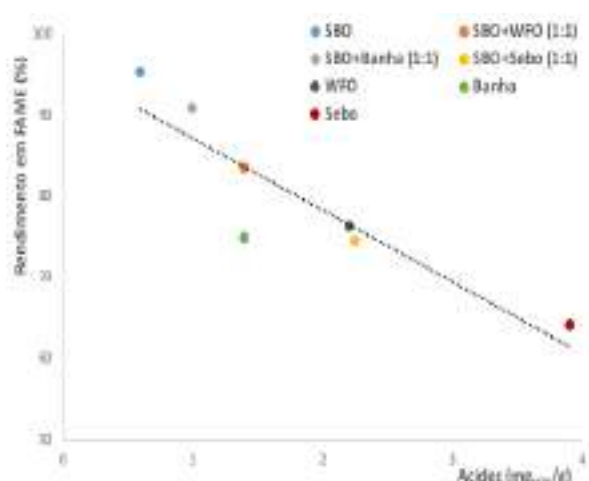


Figura 4. Rendimento em FAME (FTIR) versus acidez da gordura processada.

Igualmente esperado é o resultado obtido para o rendimento em FAME das diferentes matérias-primas, já que o rendimento diminui com o aumento da acidez (Figura 4). O excessivamente baixo rendimento obtido, face ao WFO, da banha pode ser justificado pela maior viscosidade desta, quando está liquefeita, aumentando a resistência à transferência de massa entre fases, dificultando a reação de transesterificação.

Comparando os rendimentos em FAME avaliados por FTIR-ATR e por TG (Fig.5), verifica-se que, os valores obtidos por FTIR são inferiores aos previstos por TG, o que se pode atribuir ao facto de se ter usado uma calibração (em FTIR) para uma gama muito alargada de rendimentos (0-100%). A análise por TG é quantitativa e por isso não requereu o uso de calibração.

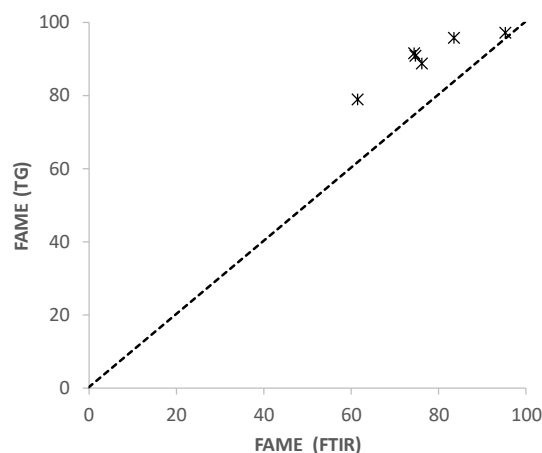


Figura 5. Comparação entre os rendimentos em FAME obtidos por FTIR-ATR e, por termogravimetria em atmosfera oxidante.

4. Conclusões

Para aumentar a sustentabilidade do biodiesel (FAME) procedeu-se à metanólise de gorduras de baixo valor (não alimentares) sobre catalisadores básicos de cálcio. Recorreu-se a resíduos alimentares ricos em cálcio (cascas de vieiras) para a preparação do catalisador de forma a manter sustentável o sistema catalítico.

O catalisador obtido por calcinação a 800 °C era constituído maioritariamente por calcite, mostrando uma atividade catalítica para a metanólise do óleo de soja similar ao reportado na literatura para catalisadores obtidos a temperaturas mais elevadas e constituídos por CaO.

Como era esperado os ácidos gordos livres, das gorduras animal e do óleo usado de fritura,

promoveram uma depreciação da atividade catalítica por neutralização parcial dos centros ativos de carácter básico na superfície do catalisador. O coprocessamento das gorduras de baixo valor com óleo vegetal de baixa acidez, mostrou ser capaz de minimizar este efeito nefasto.

Os catalisadores após reação usados no processamento das gorduras de baixo valor e no coprocessamento dessas gorduras com óleo de soja, apresentaram baixo grau de hidratação sem amorfização aparente, o que mostra a elevada estabilidade do catalisador preparado.

As duas técnicas usadas (FTIR-ATR e TG) para a quantificação do FAME evidenciaram que o FTIR-ATR é uma técnica expedita para a avaliação do progresso da reação da metanólise de gorduras.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à FCT (Fundação para a Ciência e Tecnologia, Portugal) pelo financiamento do projeto PTDC/EMS-ENE/4865/2014, ao Professor Manuel Francisco Costa Pereira pela cedência da termobalança e ao Professor Manuel Freitas (Universidade Atlântica) pela cedência do equipamento de FTIR-ATR.

6. Referências

- [1] H. M. Mahmudul, F. Y. Hagos, R. Mamat, A. A. Adam, W. F. W. Ishak, R. Alenezi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72 (2017) 497-509.
- [2] N. Mansir, S. H. Teo, U. Rashid, Y. H. Taufiq-Yap, *Fuel*, 211 (2018) 67-75.
- [3] C. Lope, Y. Lechón, in *Biofuels Production and Processing Technology*, M. R. Riazi, D. Chiaramonti (Eds.), CRC Press, 2017, 21.
- [4] A. Navajas, I. Campo, A. Moral, J. Enchave, O. Sanz, M. Montes, J. A. Odriozola, G. Arzamendi, L. M. Gandia, *Fuel*, 211 (2018) 173-181.
- [5] B. A. McCarl, J. P. H. Jones, M. Kapilakanchana, M. Z. Wang, G. Zhao, in *Biofuels Production and Processing Technology*, M. R. Riazi, D. Chiaramonti (Eds.), CRC Press, 2017, 22.
- [6] A. Piker, B. Tabah, N. Perkas, A. Gedanken, *Fuel*, 182 (2016) 34-41.
- [7] H. Sanli, M. Canakci, E. Alptekin, in *World Renewable Energy Congress*, Sweden, Linköping University Electronic Press, 2011, 479-485.
- [8] A. P. S. Dias, J. Puna, M. J. N. Correia, I. Nogueira, J. Gomes, J. Bordado, *Fuel Processing Technology*, 116 (2013) 94-100.
- [9] T. Issariyakul, A. K. Dalai, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31 (2014) 446-471.
- [10] M. G. Gomes, D. Q. Santos, L. C. Morais, D. Pasquini, *Fuel*, 155 (2015) 1-6.
- [11] E. F. Aransiola, T. V. Ojumu, O. O. Oyekola, T. F. Madzimbamuto, D. I. O. Ikhu-Omoregbe, *Biomass and Bioenergy*, 61 (2014) 276-297.
- [12] N. Oueda, Y. L. Bonzi-Coulibaly, I. W. K. Ouédraogo, *Materials Sciences and Applications*, 8 (2017) 94-122.
- [13] M. R. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, M. A. Poirier, X. Chunbao, *Austin Journal of Chemical Engineering*, 11 (2014) 1-7.
- [14] M. R. Avhad, J. M. Marchetti, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50 (2015) 696-718.
- [15] P. Kumar, A. K. Sarma, M. K. Jha, A. Bansal, B. Srivasatava, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 10 (2015) 221-229.
- [16] S. Sirisomboonchai, M. Abuduwayiti, G. Guan, C. Samart, S. Abliz, X. Hao, K. Kusakabe, A. Abudula, *Energy Conversion and Management*, 95 (2015) 242-247.
- [17] A. P. S. Dias, J. Puna, J. Gomes, M. J. N. Correia, J. Bordado, *Renewable Energy*, 99 (2016) 622-630.
- [18] S. O'Donnell, I. Demshemino, M. Yahaya, I. Nwadike, L. Okoro, *European International Journal of Science and Technology*, 2 (2013) 137-146.
- [19] I. J. Stojković, M. R. Miladinović, O. S. Stamenković, I. B. Banković-Ilić, D. S. Povrenović, V. B. Veljković, *Fuel*, 182 (2016) 454-466.
- [20] M. Kouzu, A. Kajita, A. Fujimori, *Fuel*, 182 (2016) 220-226.
- [21] A. Karmakar, S. Karmakar, S. Mukherjee, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 7201-7210.
- [22] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. A. Aziz, N. M. N. Sulaiman, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 3275-3285.

OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE LODOS DE DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE TRANSESTERIFICACIÓN: SELECCIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Laura Faba, Guillermo G. Barrado, Yolanda Patiño, Eva Díaz, Salvador Ordóñez

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, Oviedo, España

**E-mail: fabalaura@uniovi.es*

Resumen

En este trabajo se aborda la obtención de biodiesel mediante la transesterificación de lodos biológicos procedentes de una estación de tratamiento de aguas residuales. A diferencia de los estudios publicados hasta la actualidad en este aspecto, se presenta un procedimiento in-situ (extracción-transesterificación en una única etapa) catalizado por materiales sólidos. En una primera aproximación, se realiza un muestreo de materiales, considerando los propuestos en la bibliografía para otro tipo de transesterificaciones. Los mejores resultados se obtienen con la resina Amberlita, sugiriendo limitaciones por transferencia en el resto de materiales (poros muy pequeños para el tamaño de estos lípidos). Se analizan diferentes condiciones de operación, concluyendo que, a temperaturas superiores a los 100 °C, la eficacia global del proceso está únicamente limitada por la etapa de extracción. En relación a esa hipótesis, se consideran dos alternativas de pretratamiento, ultrasonidos y microondas, obteniendo en ambos casos una notable mejoría en los resultados.

Palabras clave: transesterificación, resina, lodos secundarios, ultrasonidos, microondas

Abstract

This work deals with the biodiesel production using secondary sludge from wastewater treatment plants as raw material. As a novelty, the use of solid catalysts is proposed, proposing an in-situ procedure that combines extraction and transesterification in one-step. Different materials were tested; highlighting the results obtained with the resin Amberlyst-15 and suggesting the transfer limitation as the main cause of the low activity of zeolites and oxides. Reaction conditions were optimized, concluding that results are strongly conditioned by the efficiency of extraction step. In order to enhance the lipids' extraction, two different pretreatments were tested. Sonication and microwaves, obtaining a relevant improve in both cases, more marked when using microwaves.

Keywords: transesterification, resin, secondary sludge, sonication, microwaves

1. Introducción

La preocupación por el futuro energético mundial es, actualmente, innegable. El uso masivo, en ocasiones con poca eficiencia, de los combustibles fósiles, así como su carácter no renovable, ponen en claro compromiso las reservas futuras [1,2]. A todo ello, hay que añadir factores socioeconómicos y medioambientales que desaconsejan su utilización e impulsan la búsqueda de tecnologías alternativas que nos permitan obtener electricidad, calor y combustibles prescindiendo, al menos parcialmente, del petróleo, gas natural y/o carbón.

Existen diversas fuentes de energía renovable que pueden dar solución al problema de suministro del calor y la electricidad aprovechando los recursos naturales específicos de cada zona o región (energía solar, hidráulica, eólica, etc.). El problema de obtener combustibles líquidos para suministrar al sector transporte está, sin embargo, lejos de ser solucionado aún. En este ámbito, es imprescindible obtener moléculas orgánicas, por lo que la fuente de energía ha de ser en base al carbono. De entre todas las opciones renovables conocidas actualmente, sólo la biomasa (bioenergía) podría ofrecer una solución eficaz.

Químicamente, es posible obtener biodiesel y bioetanol, alternativas al diésel y gasolina actual, mejorando incluso las propiedades de sus precedentes minerales. Concretamente, el biodiesel (objeto de este estudio), es una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga. Se produce mediante la transesterificación de aceites de origen vegetal o animal, utilizando normalmente metanol, de ahí su acrónimo en inglés FAMEs (Fatty Acid Methyl Esters).

Sin embargo, su desarrollo industrial ha implicado muchas desventajas, ligadas principalmente a la carestía del proceso (muchas etapas de purificación y gran cantidad de residuos generados debido al uso de catálisis homogénea) y, principalmente, la competencia establecida entre el sector alimentario/agrícola y el energético. Con el ánimo de solventar esos problemas, las tecnologías han de enfocarse en la reutilización de materia orgánica residual como fuente de los lípidos (resolviendo conjuntamente con el problema energético, la dificultad de la gestión de estos residuos) y el desarrollo de procesos con catálisis heterogénea (simplificando las etapas de purificación).

En este trabajo se presenta la posibilidad de

utilizar lodos secundarios de depuradora como materia lipídica. Este tipo de residuo se ha escogido en base a diferentes criterios. En primer lugar, el porcentaje de lípidos de los microorganismos que conforman este residuo es elevado [3], por lo que el rendimiento potencial es considerable. Además, es un residuo que se obtiene en una gran cantidad (se estima que para 2020, en Europa se producirán aproximadamente 13 millones de toneladas [4]). Finalmente, su elevada humedad (en torno al 97 %) encarece enormemente los tratamientos tradicionales para su gestión como residuo, mientras que puede suponer un medio de reacción para la transesterificación.

Existen estudios previos de obtención de biodiesel a partir de lodos primarios, obtenidos de la retirada de las grasas y aceites de aguas residuales [3,5-8]. A pesar de que estos lodos presentan la ventaja de tener los ácidos libres, (mientras que la revalorización de lodos secundarios implica un proceso previo de extracción de los mismos) el enorme volumen de producción de los mismos justifica el interés por el estudio de esta posibilidad.

En cuanto a la necesidad de sustituir los catalizadores homogéneos, en la bibliografía se encuentra un número escaso de referencias a este respecto, proponiendo materiales muy diversos, tales como CaO, MgO, zeolitas, arcillas, resinas, etc. [7-12]. En cualquier caso, estos estudios se refieren a la transesterificación de aceites o microalgas, no existiendo referencias acerca de la aplicación de catálisis heterogénea a lodos biológicos.

El estudio mostrado en este trabajo se centra, por tanto en la obtención de FAMEs a partir de lodos secundarios de depuradora mediante un proceso de extracción-transesterificación in situ (una única etapa) utilizando catalizadores heterogéneos. En una primera etapa, se realiza un estudio previo de la actividad de los distintos materiales considerados, tratando de determinar las propiedades óptimas para esta reacción. Una vez seleccionado el material, se realiza un barrido de condiciones experimentales para optimizar el rendimiento al producto deseado.

Partiendo de la similitud estructural entre microalgas y bacterias, se puede presuponer que el rendimiento de la reacción pueda estar limitado por la etapa de extracción de los lípidos, y no necesariamente por su transesterificación, tal y como ocurre cuando se utilizan microalgas como materia prima [11-12]. Con la finalidad de estudiar esta hipótesis y limitar su efecto (es decir,

romper las membranas celulares y exponer al medio de reacción el mayor número de lípidos posible), se analizan dos posibles pretratamientos de los lodos: microondas y ultrasonidos, comparándose los resultados con los obtenidos sobre los lodos frescos.

2. Experimental

2.1. Obtención de lodos y caracterización

Los lodos empleados en el presente trabajo han sido suministrados por las Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) de Villapérez, Oviedo (Asturias, España), los cuales se almacenaron a 4 °C hasta su utilización.

Los lodos se caracterizaron teniendo en cuenta el porcentaje de sólidos según la norma 2540G. Para el cálculo de la concentración inicial de lípidos se empleó el método de Siddiquee y Rohani, modificado sobre 1g de lodo seco, utilizando cloroformo como agente extractante y aplicando microondas (4 min, 720 W) para favorecer la extracción [7]. La acidez de todos los materiales fue determinada mediante valoración siguiendo el siguiente procedimiento: se introduce 0.05 g de catalizador en una disolución de NaCl 2 M (para producir el intercambio catiónico) y se realiza una valoración inversa con NaOH de concentración 0.01 M o 0.001 M en función del material, para acondicionar la exactitud del proceso [13].

2.2. Catalizadores y reactivos

Para realizar el estudio de materiales, se emplearon tres catalizadores: resina de intercambio iónico, Amberlita-15 en su forma hidrogenada (Sigma Aldrich), zeolitas beta, KL, Y y ferrierita modificada con grupos amonio (Sigma Aldrich) y óxido de Niobio, $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (CBMM, Brasil).

Los patrones para la identificación y determinación de los FAMES (mezcla de 37 FAMES entre C_4 y C_{24}) provienen de Supelco.

2.3. Acondicionamiento de las muestras y pretratamientos

Con el fin de eliminar la humedad de las muestras de lodos para poder partir de lodo completamente seco, se introdujeron las muestras de lodo fresco en un horno a 105 °C durante 24 h. Posteriormente, se trituraron con un mortero y se almacenaron en un desecador hasta su utilización.

Para el estudio del pretratamiento con ultrasonidos, las muestras se introdujeron en un baño de ultrasonidos de 10 kHz de frecuencia durante 50 min, tiempo previamente optimizado [14]. El pretratamiento con microondas se llevó a cabo durante 4 minutos, a una frecuencia de 2450 MHz y una potencia de 720 W.

2.4. Transesterificación *in-situ*

Para llevar a cabo la extracción-transesterificación se empleó un reactor discontinuo de tanque agitado (Autoclave Engineers, modelo Eze Seal) de 500 mL de capacidad. Cuenta con un horno calefactor eléctrico de 550 W de potencia controlado por un PID. Para garantizar la mezcla perfecta y el máximo contacto entre catalizador y reactivo, la mezcla se mantiene en suspensión a 700 rpm. En todas las reacciones se utilizó un volumen de 150 mL de metanol, acondicionando la cantidad de lodos y catalizador a las condiciones a estudiar.

2.5. Análisis de los FAMES

El análisis cualitativo de los FAMES obtenidos se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Shimadzu, GC-MS QP2010 Plus Instrument), utilizando como fase estacionaria una columna capilar TRB-5MS (30m x 0.25 mm x 0.25 μ m). La resolución óptima de los picos se obtuvo con un programa de temperatura que parte de 100 °C (4 min) y alcanza 240 °C con una rampa de 4 °C/min. La temperatura máxima se mantiene durante 30 minutos para garantizar la detección de los compuestos más pesados.

El análisis cuantitativo se llevó a cabo con un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC 2010), equipado con un detector FID y una columna capilar tipo CP-Sil 8CB (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). Se utilizó el mismo programa de temperatura que el referido para el análisis cualitativo.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de lodos

En la tabla 1 se muestran los principales parámetros analizados, referidos a la caracterización de los sólidos y el porcentaje de lípidos. Todos los resultados obtenidos son la media de 3 medidas, indicándose el error correspondiente a cada medida.

Tabla 1. Caracterización de los lodos

| Parámetro | Valor |
|------------------------|---------------------------|
| Sólidos totales (ST) | 19.97 ± 0.06 ^a |
| Sólidos volátiles (SV) | 81.37 ± 1.21 ^b |
| Sólidos fijos (SF) | 18.65 ± 1.21 |
| Lípidos (%) | 30.8 ± 1.5 ^b |

^a Porcentaje de sólidos en g/g respecto al lodo fresco

^b Porcentaje respecto al lodo seco

Los datos obtenidos indican que el lodo fresco contiene una humedad del 80 %, valor sensiblemente inferior al típico de los lodos biológicos según se extraen del sedimentador secundario (en torno al 97 %) y que indica que la materia prima ha recibido un tratamiento previo para reducir su humedad. Del 20 % de sólidos presente en la materia prima a tratar, más de un 80 % se corresponden con sólidos volátiles, asimilables en este caso a los microorganismos y, por tanto, a la fuente de lípidos. En cuanto al porcentaje en lípidos, tal y como cabría esperar, es bastante elevado, superando el 30 %. Este resultado es más elevado que el obtenido en la literatura para otras fuentes de FAMEs estudiadas [7,15], recalando la idoneidad de esta materia prima. En este punto, cabe recalcar que no todos los lípidos presentes en una célula pueden sufrir transesterificación y que, aun siendo posible, la cinética es muy diferente en función de la complejidad del lípido de partida. Todo ello, además, está altamente condicionado por el tipo de microorganismo de partida. En consecuencia, no se puede considerar como máximo de producción de FAMEs el 30 % potencial de lípidos y la comparación directa con otros resultados no es sencilla.

3.2. Identificación del material óptimo

Para llevar a cabo una primera aproximación a la catálisis heterogénea, se escogieron seis materiales muy diferentes, basando la elección en los buenos resultados previamente publicados por otros grupos de investigación. Si bien es cierto que apenas existen referencias del uso de catalizadores heterogéneos para la transesterificación de lodos de depuradora, existen prometedores resultados del uso de Nb₂O₅ para la transesterificación de aceites vegetales [9] y el uso de resinas y diferentes zeolitas ácidas también han sido propuestas, esta vez para la transesterificación de triglicéridos y lípidos extraídos de microalgas [9,11]. En los primeros estudios, se reprodujeron las condiciones optimizadas para la valorización de microalgas (sistema biológico de

cierta similitud con los lodos). Así pues, en la **Figura 1** se observan los resultados de un primer *screening* de materiales, en términos de rendimientos finales a FAMEs (normalizado por g de lípido) obtenidos tras 4 h de reacción a 150 °C, utilizando una relación 12/1 lodo/catalizador.

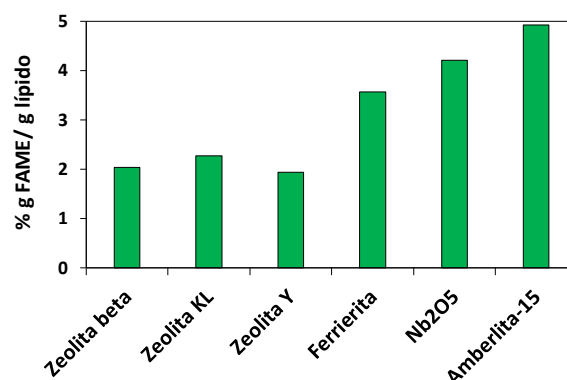


Figura 1. Rendimientos a FAMEs obtenidos tras 4 h de reacción a 150 °C.

En la comparación directa, destaca claramente la resina Amberlyst, con un 17 % y 39 % más de rendimiento a FAMEs que con la zeolita de máximo rendimiento (ferrierita) y el óxido de niobio, respectivamente. Así pues, con la resina se alcanza un rendimiento de 4.94 % en base a la concentración inicial de lípidos, dato que se corresponde con un 1.52 % si se compara en base a la cantidad total de lodo seco. Estos datos, si bien pueden considerarse un punto de partida, están lejos de reproducir los valores alcanzados con catálisis homogénea, donde se alcanzaba en torno al 5 % [14].

La notable diferencia existente entre los diferentes materiales está directamente relacionada con las desiguales propiedades físico-químicas de los mismos (Tabla 2), destacando el mayor diámetro y la mayor acidez de la amberlita. Por lo tanto, se combina el catalizador con mayor número de centros activos con aquél que minimiza las limitaciones de transferencia de materia para la extracción de los lípidos, que son moléculas sensiblemente más grandes que los aceites vegetales. El pequeño diámetro de poro se supone factor más limitante, justificando el pobre comportamiento con lodos a pesar de los buenos resultados previamente publicados con aceites vegetales.

Los datos mostrados en la Fig. 1 se corresponden a un tiempo de 4 h, tiempo tras el cual deja de observarse evolución (los análisis se prolongaron hasta un total de 24 h). Sin embargo, tiempos más largos podrían permitir obtener resultados similares bajo unas condiciones menos

Tabla 2. Caracterización de los catalizadores

| | Nb ₂ O ₅ | Ferrierita | Amberlita-15 |
|--|--------------------------------|------------|--------------|
| S _{BET} (m ² g ⁻¹) | 110 | 1468 | 68.2 |
| d _p (nm) | 6.0 | 5.3 | 25.9 |
| V _p (ml g ⁻¹) | 0.16 | 0.26 | 0.45 |
| Acidez (mmol H ⁺ ·g ⁻¹) | 0.21 | 0.38 | 5.38 |

drásticas de temperatura, si se aumenta la relación lodo/catalizador. Para comprobar este punto, se han realizado experimentos a 60, 100 y 150 °C, con duraciones de 4, 8 y 24 h y una relación lodo/catalizador de 2/1. La comparativa de los resultados obtenidos se muestra en la **Figura 2**.

La primera conclusión de la Fig. 2 es la necesidad de una temperatura mínima para producir la reacción, observándose una clara pérdida de actividad cuando la reacción se lleva a cabo a 60 °C. En el intervalo 100 – 150 °C, el efecto de la masa de catalizador queda claramente evidenciado, con rendimientos más de dos veces superiores a los obtenidos con una relación 20/1, independientemente de las condiciones de operación, con valores que alcanzan los 3.35 % g/g, normalizado por lodo seco; o, equivalentemente; entorno al 11 % normalizando los datos por masa de lípido. Se obtuvo un comportamiento muy parecido para todas las reacciones, independientemente de la temperatura y del tiempo de reacción, con mejoras relativas menores del 5 % en todos los casos. Los valores óptimos representan aproximadamente un 72 % del rendimiento máximo obtenido en los estudios previos con catálisis homogénea [14]. Este valor indica que el 10.8 % de los lípidos totales de los lodos han sido transformados a FAMES, un rendimiento menor del deseado. La prácticamente nula diferencia en los resultados entre 4 h y 24 h a

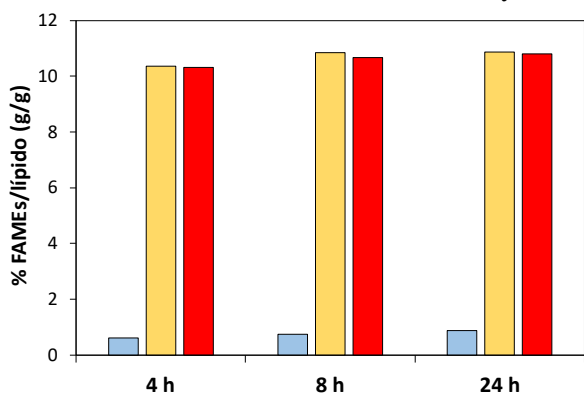


Figura 2. Influencia de la temperatura y tiempo de reacción en la transesterificación *in-situ* de lodos catalizada por Amberlyst-15, con una relación catalizador/lodo de 2/1. Colores: azul: 60 °C; amarillo: 100 °C; rojo: 150 °C

temperatura constante sugieren que la actividad está limitada por la fase inicial de extracción de los lípidos, de forma que la reacción no puede avanzar porque no existen más lípidos liberados al medio de reacción. La inexistente evolución con la temperatura (por encima de los 100 °C) corrobora este hecho indicando, además, que la etapa de extracción tampoco es dependiente de la temperatura. Algunos autores han obtenido un descenso en la actividad con la temperatura, sugiriendo que a condiciones muy extremas los lípidos pueden desnaturalizarse, disminuyendo su solubilidad en metanol y condicionando negativamente la eficacia de la reacción [16]. Por ello, se considera la temperatura de 100 °C como temperatura óptima para la reacción.

Todos los resultados obtenidos sugieren la necesidad de incluir algún pretratamiento mecánico-químico que pudiera debilitar o romper parcialmente las paredes celulares, facilitando la extracción de los lípidos y permitiendo obtener mayor rendimiento.

Se han estudiado dos tipos de pretratamientos: ultrasonidos (US) y microondas (MO). Para el primero de ellos, se sometieron a los lodos secos a una frecuencia de ultrasonidos 10kHz durante 50 minutos, de acuerdo a las condiciones previamente optimizadas por el grupo de investigación para catálisis homogénea [14]. En el caso de los microondas, los resultados óptimos se corresponden con un pretratamiento de 4 minutos, con una frecuencia de 750 MHz [14]. Los resultados finales se comparan en la **Figura 3**. Tal y como se observa, existe una clara mejoría en el rendimiento obtenido tras aplicar los pretratamientos consiguiendo, a las mismas condiciones de operación en la reacción, un aumento del 26.6 % cuando se utilizan ultrasonidos y alcanzando una mejora del 30 % en el caso de utilizar microondas.

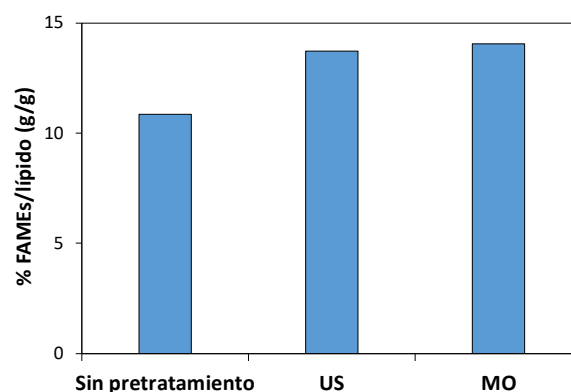


Figura 3. Comparación de los rendimientos obtenidos en función de los pretratamientos aplicados. Reacción de 4 h a 100 °C con una relación 2/1 lodo/Amberlita

Estos resultados corroboran la hipótesis inicial de la limitación en la fase de extracción. La introducción de ondas sonoras de alta intensidad en los lodos, crea burbujas que posteriormente implosionan, rompiendo las partículas presentes en el lodo. Esto hace que las paredes celulares de los microorganismos se rompan, liberando el contenido intracelular al medio, incluyendo los lípidos. En el caso de las microondas, la energía provoca polarización dipolar, conducción iónica y mecanismos de polarización interfacial, que rompen los puentes de hidrógeno, desestabilizando e hidrolizando las paredes celulares. En este caso, no hay una clara diferencia entre ambos pretratamientos, escogiéndose como óptimo los microondas por la mayor rapidez del método (4 minutos frente a 50). Con este pretratamiento, se alcanza una eficacia en la reacción del 14.1 %.

4. Conclusiones

Se ha estudiado la obtención de FAMEs a partir de lodos secundarios procedentes de una planta de tratamiento de aguas residuales, analizando la actividad de diferentes catalizadores heterogéneos. Se ha obtenido una actividad considerable utilizando la resina ácida Amberlita-15 como catalizador, descartando la actividad de otros materiales óxidos o zeolíticos, cuyo menor tamaño de poro impide la etapa de extracción (a pesar de ser propuestos como catalizadores para otro tipo de transesterificaciones).

Analizando las condiciones de operación, se concluye que la reacción necesita un mínimo de 100 °C para alcanzar una actividad destacable, observándose una clara limitación por la eficacia en la extracción de los lípidos.

Se han comprobado dos técnicas de pretratamiento con la finalidad de mejorar los resultados obtenidos, alcanzándose una mejoría superior al 30 % tras aplicar 4 minutos de microondas. Con las condiciones optimizadas, se ha alcanzado un rendimiento, tras 4 h de reacción y con una relación 2/1 (amberlita/lodo seco), de 14.1 % FAMEs (en relación a la cantidad de lípidos).

5. Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a Eva M. Álvarez (Dragados) por proveer los lodos requeridos para este trabajo (EDAR Villapérez, Asturias). Este trabajo ha sido financiado por el proyecto

AsturSludge Project, promovido por COGERSA-IDEPA; y por el Principado de Asturias (GRUPIN14-078).

6. Referencias

- [1] J. C. Escobar, E.S. Lora, O.J. Venturini, E.E. Yáñez, E. F. Castillo, O. Almazan, *Renew Sust Energ Rev*, 13 (2009), 1275–1287.
- [2] N. Abas, A. Kalair, N. Khan, *Futures*, 69 (2015) 31-49.
- [3] D.G.B. Boocock, S.K. Konar, A. Leung, L.D. Ly, *Fuel*, 71 (1992) 1283-1289.
- [4] A.G. Capodaglio, A. Callegari, *J. Environ. Manage.*, 16 (2017) 105-112.
- [5] S. Dufreche, R. Hernández, T. French, D. Sparks, M. Zappi, E. Alley, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 97 (2007) 181-187.
- [6] A. Mondala, K. Liang, H. Toghiani, R. Hernandez, T. French, *Bioresour Technol*, 100 (2009) 1203–1210.
- [7] M.N. Siddiquee, S. Rohani, *Fuel Process Technol*, 92 (2011) 2241–2251.
- [8] J.A. Melero, R. Sánchez-Vázquez, I.A. vasiladou, F. Martínez-Castillejo, L.F. Bautista, J. Iglesias, g. Morales, R. Molina, *Energy Convers. Manag.*, 103 (2015) 111-118.
- [9] A. Zanette, R.A. barilla, S.B.C. Pergher, H. Treichel, D. Oliveira, M.A. Mazutti, E.A. Silva, J.V. Oliveira, *Renew. Energ.* 36 (2011) 726-731.
- [10] M.N. Siddiquee, H. Kazemian, S. Rohani, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011) 1983-1988.
- [11] A. Carrero, G. Vicente, R. Rodríguez, G.L. Peso, C. Santos, *Biochem. Eng. J.* 97 (2015) 119-124.
- [12] G. Vicente, A. Carrero, R. Rodríguez, G.L. Peso, *Fuel*, 200 (2017) 590-598.
- [13] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, g.D. Stucky, *Chem. Mat.* 12 (2000) 2448-2459.
- [14] Y. Patiño, L.G. Mantecón, S. Polo, L. Faba, E. Díaz, S.Ordóñez, *Bioresour. Technol.*, 247 (2018) 209–216.
- [15] G.B. Konar, S.K. Leung, A. Ly, *Fuel*, 71 (1992) 1283-1289.
- [16] S. Bészede, G. Szabó, G. Géczi, *Int. J. Eng.*, 10 (2012) 231-235.

DESEMPEÑO DE CATALIZADORES MONOLÍTICOS A BASE DE Pd Y Co EN LA OXIDACIÓN DE o-DCB EN SIMULTÁNEO CON LA REDUCCIÓN DE NO_x

Manuel Cano^a, Beatriz Aristizábal^b, Felipe Guarín^a, Mateo Giraldo^a, Lina-María González^{a,*}

^a Grupo Catálisis Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia

^b Grupo de trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingenierías y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Manizales, Colombia

*E-mail: lina.gonzalez@udea.edu.co

Resumen

Se presenta la preparación y evaluación de la actividad catalítica de catalizadores Pd/Co-SZ y Pd/Co-HMOR soportados en mini-monolitos de cordierita en la oxidación de orto-diclorobenceno (o-DCB) durante la reducción catalítica selectiva de NO con metano (CH₄-SCR de NO) en condiciones húmedas y oxígeno en exceso. Los catalizadores monolíticos se caracterizaron por SEM/EDS y se sometieron a pruebas de resistencia térmica y mecánica. Los análisis SEM/EDS permiten inferir una distribución homogénea del recubrimiento de catalizador en los mini-monolitos frescos, y las pruebas de resistencia permitieron evidenciar una buena adherencia de ambos catalizadores a las paredes de cordierita (perdida no mayor al 4 % en peso). El mini-monolito recubierto con Pd/Co-HMOR/M resultó activo para ambas reacciones exhibiendo una actividad comparable a la reportada en los sistemas con lecho empacado. En el caso del catalizador monolítico Pd/Co-SZ/M solo se observó actividad para la oxidación catalítica del o-DCB. Análisis EDS a los catalizadores usados mostró la presencia de cloro en la superficie, sugiriendo una posible adsorción de compuestos clorados que puede generar desactivación del catalizador.

Palabras clave: orto-diclorobenceno, reducción catalítica selectiva de NO, metano, catalizadores monolíticos, Pd/Co-HMOR, Pd/Co-SZ

Abstract

The preparation of the catalysts Pd/Co-SZ and Pd/Co-HMOR supported on cordierite mini-monoliths and their use in the oxidation of ortho-dichlorobenzene (o-DCB) during the selective catalytic reduction of NO with methane (CH₄-SCR of NO) under wet and lean conditions is presented in this work.. The monolithic catalysts were characterized by SEM/EDS and submitted to thermal and mechanical resistance tests. The SEM/EDS analyzes allowed to infer a homogeneous distribution of the catalyst coating in the fresh mini-monoliths. The resistance tests demonstrated a good adhesion of both catalysts to the cordierite walls (loss not greater than 4% by weight). The mini-monolith coated with Pd/Co-HMOR/M was active for both reactions, exhibiting activity comparable to that reported in packed bed systems. In the case of the Pd/Co-SZ/M monolithic catalyst, only activity for the catalytic oxidation of o-DCB was observed. EDS analysis of the used monolithic catalysts showed the presence of chlorine in the catalyst surface, suggesting a possible adsorption of chlorinated compounds that can deactivate the catalysts.

Keywords: ortho-dichlorobenzene, NO_x Selective catalytic reduction, methane, monolithic catalysts, Pd/Co-HMOR, Pd/Co-SZ.

1. Introducción

Las dioxinas son dos familias de compuestos químicos tricíclicos clorados (ver Figura 1), dibenzodioxinas (PCDDs) y dibenzofuranos (PCDFs) [1], altamente tóxicos y contaminantes que pueden generarse como sub-productos indeseados de varios procesos de combustión, entre ellos la incineración de residuos [2,3].

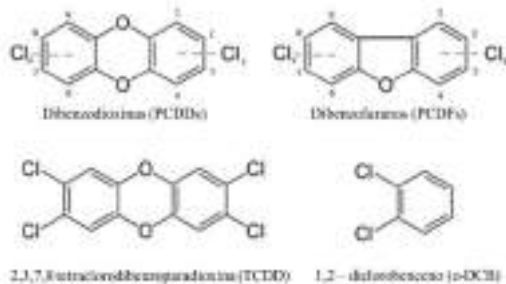


Figura 1. Estructura química de las dioxinas, los furanos y el o-DCB [2].

Estos compuestos se forman a partir de precursores como bencenos y fenoles clorados por medio de reacciones homogéneas en fase gaseosa en las regiones de alta temperatura de los quemadores (500 – 800 °C), o sobre la superficie de partículas de cenizas en suspensión en regiones de baja temperatura (200 – 400 °C) y en presencia de metales como Cu, Ni y Fe que actúan como catalizadores [1,4].

Las dioxinas son compuestos bastante estables y lipofílicos por lo que tienden a bioacumularse a través de la cadena alimenticia, más del 90% de la exposición humana a este tipo de compuestos ocurre a través de los alimentos. Se han reportado una variedad de problemas de salud relacionados con la exposición a las dioxinas como cáncer, inmunotoxicidad y efectos adversos en las funciones reproductivas y endocrinas [5].

La emisión de dioxinas al ambiente se ha convertido en un problema grave de contaminación a nivel global, en donde la incineración de residuos aporta un 37.6% de las emisiones totales de fuentes antropogénicas (74.5 g TEQ/año) [6]. Teniendo en cuenta esta problemática, la Unión Europea ha establecido límites bastante estrictos (0.1 ng I-TEQ/m³) a las emisiones de PCDD/F en gases de chimeneas provenientes de incineradoras de residuos [1,6].

Actualmente existen diversas técnicas para evitar las emisiones de dioxinas, siendo los métodos de destrucción catalítica uno de los más prometedores [7].

La utilización de catalizadores efectivos en la reducción catalítica selectiva con metano (CH₄-SCR) de NO_x como los catalizadores Pd/Co-Mordenita (Pd/Co-HMOR) y Pd/Co-ZrO₂ sulfatada (Pd/Co-ZrO₂-SO₄) [8,9], en la oxidación catalítica de compuestos organoclorados como el o-diclorobenceno (o-DCB) ha mostrado conversiones superiores al 80 % [3,10]. El o-DCB es considerado aquí como un compuesto de prueba adecuado para evaluar la oxidación catalítica de los PCDD/Fs a nivel de laboratorio por presentar una similitud estructural con la parte más difícil de oxidar de la 2,3,7,8 tetraclorodibenzoparadioxina (TCDD) (Figura 1), considerada la más tóxica de todos los congéneres [11].

Recientemente se reportó [12] que estos catalizadores a base de Pd y Co son activos para la CH₄-SCR de NO_x simultáneamente con la oxidación del o-DCB en condiciones húmedas y exceso de oxígeno utilizando un reactor de lecho empacado.

Los reactores de lecho empacado presentan algunas desventajas como la formación de canales preferentes de flujo (acanalamiento), alta resistencia al flujo y caídas considerables de presión. En este sentido, el uso de catalizadores soportados en estructuras monolíticas también llamados estructuras de panal, presentan importantes ventajas frente a la forma convencional de los reactores catalíticos de lecho empacado. En las corrientes gaseosas de alto flujo y que contienen partículas en suspensión, como en el caso de gases provenientes de procesos de combustión, los sistemas monolíticos tienen gran potencial de aplicación, en este sentido la primera aplicación exitosa de este tipo estructuras fue en el tratamiento de los gases de escape de automóviles, el conocido catalizador de tres vías, siendo una de las principales ventajas la baja caída de presión asociada a las altas velocidades de flujo [13].

Por otro lado, la emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x: NO y NO₂) a la atmósfera como subproducto de procesos de combustión generan problemas ambientales como la lluvia ácida, la generación de esmog fotoquímico, el debilitamiento de la capa de ozono y el calentamiento global [14]; incluso dichos compuestos se han relacionado con el incremento en mortalidad y morbilidad cardíaca [15]. Por lo tanto, las normas ambientales a nivel mundial tienden a ser cada vez más estrictas en cuanto al establecimiento de límites de emisiones de NO_x en los procesos de combustión [16].

Considerando posibles aplicaciones en los procesos de incineración de residuos, en el presente trabajo se presentan los resultados de la actividad de los catalizadores Pd/Co-SZ y Pd/Co-HMOR impregnados en mini-monolitos de cordierita en la oxidación del o-DCB durante la reacción CH₄-SCR de NO_x en condiciones húmedas y exceso de oxígeno.

2. Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores bimetalicos de Pd/Co-SZ (0.15 %p/p Pd y 2.0 %p/p Co) y Pd/Co-HMOR (0.14 %p/p Pd y 2.7 %p/p Co) fueron sintetizados y caracterizados previamente en el Grupo Catálisis Ambiental [12].

Monolitos comerciales de cordierita (marca Corning) fueron recortados en mini-monolitos de 36 canales con dimensiones: 8 x 8 x 14 mm, como se observa en la Figura 2.

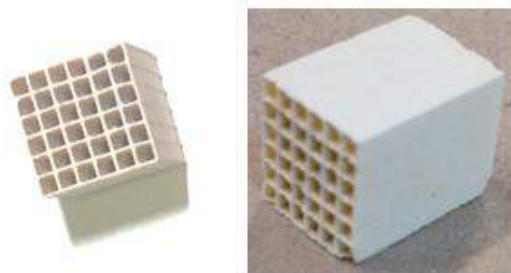


Figura 2. Configuración y canales de los mini-monolitos para las pruebas catalíticas

Antes de realizar la incorporación de los catalizadores de Pd/Co, los mini-monolitos fueron pretratados para remover impurezas y grasas y así garantizar una mejor adherencia del catalizador en la cordierita [17]. Los mini-monolitos se sumergieron en una solución de HNO₃ 20 %p/p por 5 horas y luego se lavaron con agua desionizada hasta pH neutro. Luego se dejaron 2 horas en acetona, se sacaron y se llevaron a una estufa a 100°C para secarse. El material seco fue finalmente calcinado en mufla a 600°C durante 2 horas, empleando una velocidad de calentamiento de 2°C/min.

Para la incorporación del catalizador en los mini-monolitos, se preparó una lechada del catalizador (30 %p/p) en etanol para el caso de Pd/Co-SZ o en agua para Pd/Co-HMOR. Luego la suspensión fue sometida a molienda húmeda durante 36 horas en un molino de bolas Restch PM 100 para reducir el tamaño de partícula y garantizar una buena homogeneidad. La molienda se hizo 200 rpm y 15 ciclos continuos (cada ciclo de 1 h de trabajo y 0.5 h de descanso). Antes de

comenzar con la impregnación, la lechada se dispersó en un dispersor Ultra-turrax T25 IKA-Labortechnik. Posteriormente, los mini-monolitos fueron sumergidos por 10 segundos en la suspensión, y luego se soplaron con aire comprimido suavemente para retirar el exceso de lechada. Después, los mini-monolitos fueron secados en un horno convencional a 120 °C por 45 min (Pd/Co-SZ) o 120 min (Pd/Co-HMOR). Este ciclo inmersión-secado se repitió hasta lograr una ganancia de 15% en peso del monolito [12]. Finalmente fueron calcinados por 2 h a 400°C (Pd/Co-SZ) o 600°C (Pd/Co-HMOR) en mufla. Los catalizadores se denominaron: Pd/Co-SZ/M y Pd/Co-HMOR/M.

2.2. Caracterización de los catalizadores

Muestras de mini-monolitos recubiertos frescos y usados fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido y análisis micro elemental (SEM-EDS) utilizando un microscopio JEOL JFM-6490LV. Para evaluar la distribución del catalizador en las paredes del monolito, se le realizó un corte longitudinal utilizando una cortadora de precisión Buchler Isomet ® 1000 modelo 112180. Adicionalmente, se le realizaron pruebas de adherencia en mini-monolitos

Los monolitos fueron sometidos a pruebas térmicas y mecánicas para determinar la adherencia del catalizador en la estructura. En la prueba térmica los monolitos fueron dispuestos a 500°C durante 10 min, seguidos de un enfriamiento súbito a 25°C. Este ciclo se repitió 10 veces, con periodos de espera de 10 min antes de calentar a 500 °C, y entonces se registró el peso final. Para la prueba mecánica los monolitos fueron sometidos a vibración ultrasónica en medio acuoso durante 1 hora en un equipo ultrasonido Branson 3510 [17]. Con el fin de determinar la influencia en el orden de realización de las pruebas, se llevaron a cabo 4 test de la siguiente manera: solo prueba térmica, solo prueba mecánica, una prueba térmica seguida de una mecánica y una mecánica seguida de una prueba térmica.

2.3. Condiciones de reacción

La oxidación del o-DCB durante la reacción CH₄-SCR de NO_x se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de 150 mm de diámetro, en donde se localizaron los catalizadores inmovilizados en los mini-monolitos. La mezcla de reacción (200 mL/min) consistió en 1000 ppm NO_x (90% NO y 10% NO₂), 4000 ppm CH₄, 600 ppm o-DCB, 10% de O₂ y 6% de vapor de agua, usando argón como

gas de balance. El agua y el o-DCB se introdujeron en el sistema de reacción utilizando dos saturadores con Ar como gas de arrastre; las temperaturas de saturación fueron 25 °C para o-DCB y 60 °C para el agua. Todas las corrientes gaseosas se alimentaron al reactor usando controladores electrónicos de flujo másico (Brooks 5850E). La cantidad de catalizador utilizado en las reacciones estuvo sujeta al incremento en el 15 % en peso al realizar las impregnaciones (52.3 mg en el caso de Pd/Co-SZ/M y 57.8 mg para Pd/Co-HMOR/M).

Las concentraciones de entrada y salida del reactor se analizaron con un equipo infrarrojo de gases FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) marca Nicolet Antaris IGS, equipado con un detector MCT (del inglés: Mercuric Cadmium Telluride – HgCdTe), divisor de haz de KBr y con una celda para gases de 2 m con ventanas de seleniuro de zinc adecuadas para muestras con contenido de humedad.

Los datos se tomaron usando una resolución espacial de 0.5 cm⁻¹ y para cada medición se utilizaron 32 escaneos. La temperatura de muestreo de la celda de gases fue de 150 °C y presión atmosférica con el fin de evitar condensación de compuestos dentro de ella. La cuantificación de los compuestos se realizó ajustando los datos de gases de calibración por medio de un modelo de mínimos cuadrados clásicos usando el programa TQ Analyst 9.4.45 (Thermo Fisher Scientific Inc.).

Las conversiones del o-DCB, NO y CH₄ se evaluaron con base en la diferencia de concentraciones de cada compuesto entre la entrada y la salida del reactor de acuerdo a la Ecuación 1.

$$\%Conversion C_i = \frac{[C_i]_{entrada} - [C_i]_{salida}}{[C_i]_{entrada}} \times 100 \quad (1)$$

Donde:

C_i = concentración del compuesto i ($i = oDCB, NO, CH_4$)

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los catalizadores

3.1.1 Análisis SEM/EDS

De acuerdo a las micrografías de los mini-monolitos (Figura 3), se observa que antes de la impregnación el material (Figura 3A) es altamente poroso con algunas interconexiones entre sus poros que pueden favorecer la adhesión del catalizador, como ya se ha reportado en trabajos

anteriores [18].



Figura 3. Micrografías de mini-monolitos de cordierita: (A) sin catalizador, (B) Pd/Co-SZ/M y (C) Pd/Co-HMOR/M

En las Figuras 3B y 3C, se evidencia el recubrimiento de los catalizadores Pd/Co-SZ y Pd/Co-HMOR en el mini-monolito, respectivamente. En ambos materiales se observa una capa delgada del catalizador cubriendo uniformemente los poros de la cordierita, como también unas grietas cerca de las paredes pequeñas en el caso de los monolitos de Pd/Co-HMOR/M y más pronunciadas en el caso de los monolitos de Pd/Co-SZ/M, las cuales probablemente se generaron durante el proceso secado y calcinación. Se encontró además que el espesor de la capa no es homogéneo a lo largo de la estructura monolítica siendo más delgado en las esquinas.

El análisis micro elemental EDS del monolito impregnado con el catalizador Pd/Co-HMOR, reveló la presencia de elementos como oxígeno (67.9%), silicio (16.49%), aluminio (4.91%), los cuales son propios tanto de la cordierita como de la mordenita, también se encontró cobalto (2.14%) como se observó en el análisis químico [12]. En el caso del catalizador Pd/Co-SZ/M, el análisis EDS reveló mayoritariamente elementos como zirconio (68.5%), oxígeno (20.8%) y cobalto (2.34%) los cuales hacen parte del catalizador, pero también de magnesio (0.5%), aluminio (4.9%) y silicio (2.54%), los cuales están asociados con la estructura de la cordierita. En ninguno de los dos catalizadores fue posible observar la presencia de Pd por EDS, lo que se debe principalmente a la baja concentración del mismo en ambos catalizadores (0.15% en peso).

3.1.2 Pruebas de adherencia

En la figura 4, se muestran los porcentajes de pérdida de peso de los catalizadores monolíticos en las diferentes pruebas. Se observa claramente que los catalizadores monolíticos son más sensibles a la pérdida de catalizador por efecto mecánico. Resulta interesante que en el caso del catalizador Pd/Co-HMOR/M la pérdida de catalizador debido a una prueba térmica/mecánica sea menor a la prueba inversa, lo cual podría indicar que el tratamiento durante el choque térmico mejora la adherencia del catalizador a las

paredes del monolito.

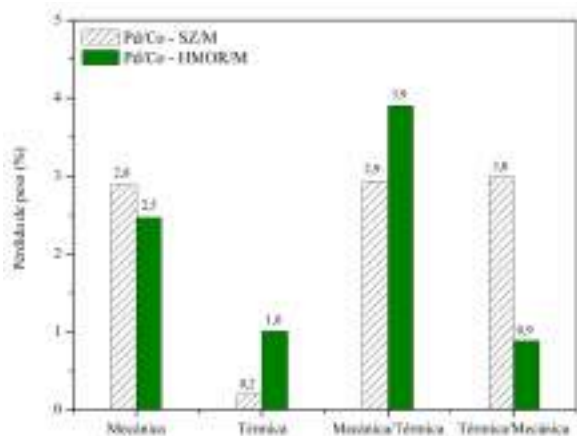


Figura 4. Pruebas de adherencia de los catalizadores en los mini-monolitos de cordierita.

3.2. Actividad de los catalizadores Pd/Co-SZ/M y Pd/Co-HMOR/M

En las figuras 5 y 6 se presentan los resultados de la actividad registrada para los catalizadores Pd/Co-SZ/M y Pd/Co-HMOR/M, respectivamente.

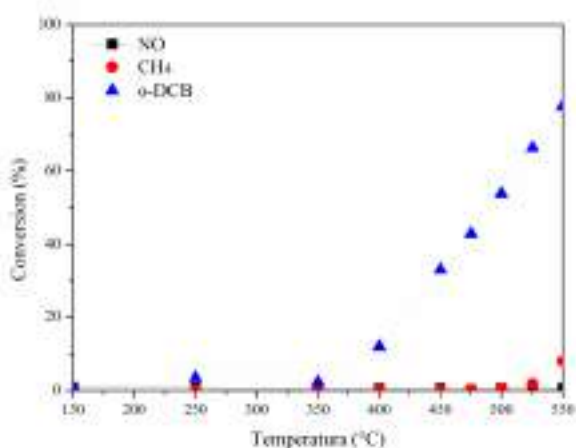


Figura 5. Actividad catalítica del catalizador Pd/Co-SZ/M. Condiciones de reacción: [NO]= 1000 ppm, [o-DCB]= 600 ppm, [O₂]= 10%, [H₂O] = 6%, [CH₄] = 4000 ppm, Ar en balance.

De acuerdo a la figura 5, se observa conversión del o-DCB cercana al 80 % en el catalizador Pd/Co-SZ/M pero una conversión del NO casi nula. Una de las probables causas de esta baja actividad puede asociarse al proceso de calcinación del monolito a 600 °C, que pudo causar la pérdida de sulfato disminuyendo la actividad del catalizador en la reducción de los NO_x con metano [12].

En presencia del catalizador Pd/Co-HMOR/M, Figura 6, se observa que ambas reacciones se pueden dar de forma simultánea. Teniéndose que

entre 525 y 550 °C, las conversiones de o-DCB y NO son las mejores. A 550 °C se observa un comportamiento típico de la CH₄-SCR de NO, en donde hay un incremento en la conversión del metano, mientras hay disminución en la reducción del NO [8].

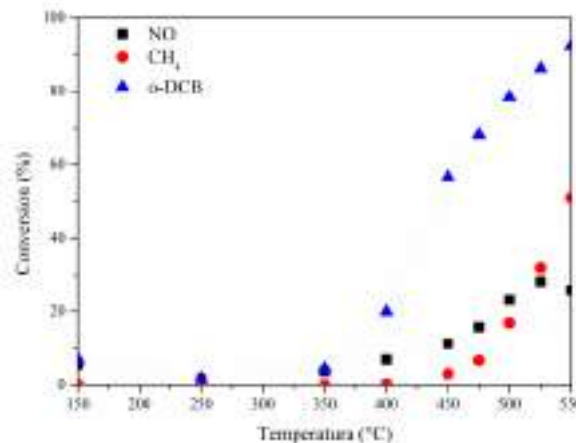


Figura 6. Actividad catalítica del catalizador Pd/Co-HMOR/M. Condiciones de reacción: [NO]= 1000 ppm, [o-DCB]= 600 ppm, [O₂]= 10%, [H₂O] = 6%, [CH₄] = 4000 ppm, Ar en balance.

Adicionalmente, el análisis EDS de los catalizadores usados en la reacción reveló la presencia de cloro de un 4.70% en el catalizador Pd/Co-HMOR/M y de un 0.72% en el catalizador Pd/Co-SZ/M. Este hecho sugiere una posible adsorción y acumulación de compuestos clorados en la superficie del catalizador que podrían llevar a su desactivación envenenamiento de los sitios activos, especialmente para la reducción catalítica selectiva de NO.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos evidencian que es posible soportar los catalizadores Pd/Co-HMOR y Pd/Co-SZ de forma homogénea y estable en monolitos de cordierita. Los catalizadores monolíticos mostraron ser activos para la oxidación del o-DCB (superior al 80 %) simultáneamente con la reducción catalítica selectiva de NO con CH₄. En el caso de la reducción del NO con el catalizador Pd/Co-HMOR/M se logró una reducción cercana al 30 %, mientras que con el catalizador Pd/Co-SZ/M se observó una reducción no superior al 2 %. De acuerdo a los análisis SEM/EDS a los catalizadores usados se evidencia la presencia de cloro, lo que podría sugerir la adsorción de compuestos clorados derivados de la oxidación del o-DCB.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero a la Universidad de Antioquia y a la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. El apoyo obtenido por COLCIENCIAS mediante el proyecto "Patrimonio autónomo Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación, Francisco José de Caldas, contrato: 1115-569-33782 y al programa jóvenes investigadores UdeA.

6. Referencias

- [1] G. McKay, *Chemical Engineering Journal*, 86 (2002) 343.
- [2] R. Dvořák, P. Chlápek, D. Jecha, R. Puchýř, P. Stehlík, *Journal of Clean Production*, 18 (2010) 881.
- [3] B.H. Aristizábal, C. Maya, C.M. de Correa, *Applied Catalysis A: General*, 335 (2008) 211.
- [4] B.R. Stanmore, *Combustion Flame*, 136 (2004) 398.
- [5] S. Squadrone, P. Brizio, R. Nespoli, C. Stella, M.C. Abete, *Environmental Pollution*, 206 (2015) 429.
- [6] S. Kanan, F. Samara, *Trends Environmental Analytical Chemistry*, 17 (2018) 1.
- [7] A. Mukherjee, B. Debnath, *Procedia Environmental Science*, 35 (2016) 528.
- [8] L.F. Córdoba, W.M.H. Sachtler, C. Montes de Correa, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005) 269.
- [9] F. Bustamante, F. Córdoba, M. Yates, C. Montes de Correa, *Applied Catalysis A: General*, 234 (2002) 127.
- [10] L.O. Piedrahita, J.C. Ospina, Trabajo de Grado: Oxidación de ortodichlorobenceno con Pd/Co-HMOR soportado en monolitos, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, 2008.
- [11] X. Liu, J. Wang, X. Wang, T. Zhu, *Chemosphere*, 133 (2015) 90.
- [12] M. Cano, F. Guarín, B. Aristizábal, A.-L. Villa, L.-M. González, *Catalysis Today*, 296 (2017) 105.
- [13] P. Avila, M. Montes, E.E. Miró, *Chemical Engineering Journal*, 109 (2005) 11.
- [14] M.A. Gómez-García, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Environmental International*, 31 (2005) 445.
- [15] L. Curtis, W. Rea, P. Smith-Willis, E. Fenyves, Y. Pan, *Environmental International*, 32 (2006) 815.
- [16] A. Kelly, J. Lumbreras, R. Maas, T. Pignatelli, F. Ferreira, A. Engleryd, *Environmental Science Policy*, 13 (2010) 28.

[17] C.A. González, Doctoral Thesis: Hidrodechloración catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados en mezclas mono y multi-componentes sobre minimonolitos impregnados con Pd/TiO₂, Universidad de Antioquia, 2009.

[18] L.E. Gómez, I.S. Tiscornia, A. V. Boix, E.E. Miró, *Applied Catalysis A: General*, 401 (2011) 124.

**CATALISADORES DE Ni SUPORTADOS EM ZEÓLITOS PARA APLICAÇÃO EM
POWER-TO-METHANE: EFEITO DO TIPO DE ESTRUTURA****M.C. Bacariza^{a,*}, M. Maleval^{a,b}, I. Graça^c, J.M. Lopes^a, C. Henriques^a**^a *CATHPRO, CQE, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal*^b *ENSICAEN, Université de Caen, Normandie, France*^c *Department of Chemical Engineering, Imperial College London, London, UK*

*E-mail: maria.rey@tecnico.ulisboa.pt

Resumo

Neste trabalho, estudou-se o efeito do tipo de zeólito (USY, BEA, ZSM-5 ou MOR) no desempenho catalítico de amostras de catalisadores de Ni depositado em zeólito para aplicação na metanação do CO₂. Estudaram-se zeólitos com composição de estrutura semelhante e disponíveis comercialmente. Prepararam-se amostras contendo Na⁺ como catião de compensação e impregnadas com 15 % (m/m) de Ni. Os catalisadores suportados em USY e BEA apresentaram cavidades mesoporosas capazes de alojar espécies de Ni, enquanto que nas amostras de ZSM-5 e MOR todo o NiO se apresentava na superfície externa das mesmas. O carácter hidrofóbico, importante na redução do efeito inibidor da água na reação reversível da metanação, foi maior no 15%Ni/Na-USY, sendo esta a amostra mais ativa e seletiva. O tamanho das partículas de Ni⁰ era também diferente para as diferentes estruturas, sendo a amostra de 15%Ni/Na-BEA que apresentou a melhor dispersão, o que justificou os seus bons resultados a seguir ao USY. Por último, as amostras de 15%Ni/Na-ZSM-5 e 15%Ni/Na-MOR, embora interagindo mais do que o USY e BEA com o CO₂, apresentaram menor dispersão do Ni⁰ (provavelmente devido à localização do NiO unicamente na superfície externa) e menor desempenho catalítico quando comparadas com as outras amostras.

Palavras-chave: conversão de CO₂, metanação do CO₂, níquel, zeólitos, estrutura.**Abstract**

In the present work, the effect of the zeolite structure on the performances of Ni-based catalysts for CO₂ methanation was studied. In order to avoid the effect of zeolite composition on the performances, four commercial zeolites with similar composition were chosen (USY, BEA, ZSM-5 and MOR), being then the corresponding Na⁺ forms prepared and 15 wt.% Ni incorporated. 15%Ni/Na-USY and 15%Ni/Na-BEA samples presented intra- and intercrystalline mesoporosity, respectively, which allowed the location of a fraction of Ni species in their mesopores. The hydrophobic character, responsible for a reduction of the inhibitory role of water in the reaction, was more favourable in 15%Ni/Na-USY zeolite, being this sample the one reporting the best performances when compared to 15%Ni/Na-BEA, 15%Ni/Na-ZSM-5 and 15%Ni/Na-MOR catalysts. The average Ni⁰ size presented also a relevant role, being 15%Ni/Na-BEA zeolite the structure leading to the most favourable metallic dispersion, which justified the great performances developed by this sample. Finally, 15%Ni/Na-ZSM-5 and 15%Ni/Na-MOR catalysts, even if presenting higher CO₂ uptakes, led to larger Ni⁰ particles (maybe due to the presence of NiO particles only in the external zeolites surface) and presented lower activity and selectivity than the other samples.

Keywords: CO₂ conversion, CO₂ methanation, nickel, zeolites, structure

1. Introdução

Nos últimos anos, o aumento das emissões de CO₂ tem vindo a motivar o estudo e desenvolvimento de estratégias para a redução deste gás, de forma a diminuir o seu impacto nas alterações climáticas e valorizando-o através da sua utilização como matéria prima para a produção de produtos com valor acrescentado [1–4]. Além disto, a produção em grande escala de energia elétrica usando fontes renováveis, com a sua inerente intermitência devido à imprevisibilidade das condições atmosféricas, tem motivado a procura de sistemas de armazenamento de energia eficientes, de entre os quais a estratégia do *power-to-gas* tem vindo a ganhar relevância nos últimos anos [5–7].

O conceito do *power-to-gas* inclui a utilização da sobreprodução pontual de energia elétrica de origem renovável na síntese de vetores energéticos, tais como o hidrogénio ou o metano, através de reações químicas que requerem aplicação de energia. O caso do metano (*power-to-methane*), usando CO₂ como matéria prima parece ser promissor, uma vez que não só contribui para a redução das emissões de dióxido de carbono, como também o CH₄ produzido, sendo o principal componente do gás natural, pode ser injetado na rede de distribuição existente, reduzindo os custos de transporte e armazenamento, além de poder ser consumido nos próprios pontos de produção [8–10].

Assim sendo, a metanação do CO₂, alternativa mais favorável em termos termodinâmicos no que se refere à redução de dióxido de carbono [11], tem sido motivo de muitos estudos nos últimos anos, sendo comumente usados processos térmicos. No entanto, vários estudos envolvendo alternativas na promoção da reação por fotocatalise, electrocatalise e plasma têm também sido efetuados [12–17]. Relativamente aos catalisadores utilizados, o principal metal ativo presente nos materiais apresentados na literatura é o Ni, embora tenham também sido estudados catalisadores à base de metais nobres, como o Rh, Ru e Pd [12–17]. Relativamente aos suportes, o mais usado é Al₂O₃, embora a SiO₂, CeO₂, ZrO₂, óxidos de Ce-Zr, hidrotalcites, carvões, materiais mesoporosos ou os zeólitos também tenham sido estudados aprofundadamente [12–17]. No que se refere aos zeólitos, várias amostras de Ni suportado em zeólito Y ultra-estável (USY) foram estudadas nos nossos anteriores trabalhos, tendo sido estudado o efeito do método de preparação, conteúdo em Ni, composição da estrutura ou até incorporação de promotores no desempenho catalítico [18–21]. Além disto, foram também feitos estudos

mecanísticos [22,23]. Contudo, não há ainda indicações relativamente ao efeito do tipo de zeólito nos resultados catalíticos e nas características dos catalisadores à base de Ni para a metanação do CO₂. Assim sendo, este trabalho tem como objetivo a comparação de zeólitos com a mesma quantidade de Ni e com diferentes estruturas (USY, BEA, ZSM-5 e MOR), contendo o mesmo catione de compensação e razões Si/Al semelhantes (tendo em conta a disponibilidade comercial dos mesmos), na promoção da conversão de CO₂ a CH₄. As amostras foram caracterizadas por ICP, TGA-DSC, DRX, adsorção de N₂, DRS UV-Vis, H₂-TPR, adsorção de CO₂ e TEM, sendo finalmente testadas em condições reacionais.

2. Experimental

2.1. Preparação de catalisadores

Os catalisadores estudados neste trabalho foram preparados usando como suportes quatro zeólitos comerciais, cuja composição (determinada por ICP) está resumida na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades dos zeólitos usados como suportes neste trabalho (todas apresentam uma % (m/m) de Na <0.1).

| Zeólito | %(m/m)Si | %(m/m)Al | Si/Al _{global mol.} |
|---------|----------|----------|------------------------------|
| USY | 35.0 | 0.9 | 38 |
| BEA | 39.4 | 1.0 | 38 |
| ZSM-5 | 41.5 | 1.0 | 47 |
| MOR | 40.0 | 0.8 | 40 |

Estes suportes foram permutados ionicamente com nitrato de sódio com o objetivo de obter a forma Na-Zeólito de cada um deles. Para isto, foi preparada uma solução 1M, a qual foi posta em contacto com uma certa massa de zeólito, mantendo uma relação V/p = 4 ml solução/ g de zeólito, sob agitação mecânica durante 4 h. Em seguida, as amostras foram filtradas com água destilada e secas em estufa durante a noite a 100 °C. Este procedimento foi repetido três vezes. Finalmente, as amostras foram calcinadas a 500 °C durante 6 h, sob fluxo de ar seco.

Uma vez preparadas as formas Na-Zeólito, estas foram impregnadas a seco com 15 % (m/m) de Ni. Para isto, a correspondente massa do sal precursor (nitrato de Ni) foi dissolvida num volume de água destilada similar ao dos poros do zeólito, sendo depois esta solução adicionada gota a gota a uma certa massa de zeólito, mantendo agitação constante. Por último, as amostras foram secas durante a noite em estufa a 80 °C e calcinadas durante 6 h a 500 °C novamente sob fluxo de ar seco, dando lugar aos catalisadores designados de 15%Ni/Na-Zeólito, sendo que o conteúdo em Ni

foi confirmado por ICP.

2.2. Técnicas de caracterização

Os catalisadores foram caracterizados por ICP, TGA-DSC, DRX, adsorção de N₂, DRS UV-Vis, H₂-TPR, adsorção de CO₂ e TEM.

O ICP foi realizado no Laboratório de Análises do IST (LAIST, Lisboa) para determinar a composição das amostras.

As análises de TGA-DSC foram feitas usando um equipamento Setsys Evolution TGA da Setaram instruments. As amostras foram saturadas em água. Depois, usando uma massa de ~0.035 g em cada ensaio, foram submetidas a um programa de aquecimento desde 20 até 500 °C (10 °C/min) sob corrente de ar (30 mL/min).

Os difratogramas de raios X foram obtidos usando um equipamento Bruker AXS Advance D8 com radiação Cu K α e operando a 40 kV e 40 mA. As amostras foram analisadas de 5° a 80° (2 θ), com um passo de 0.03 ° / 2 s.

As adsorções de N₂ e CO₂ foram feitas num equipamento Autosorb iQ da Quantachrome. As amostras foram degaseificadas sob vácuo a 90 °C durante 1 h e depois a 350 °C durante 4 h. Da adsorção de N₂, feita a -196 °C, calculou-se o V_{total} medido a uma p/p₀ de 0.95, e, usando o método *t-plot*, determinou-se o V_{micro} e a S_{ext}. O V_{meso} foi calculado como a diferença entre o V_{total} e o V_{micro}. As isotérmicas de CO₂ foram construídas a 0 °C para caracterizar a interação do CO₂ com as amostras.

Os espectros de DRS na região do UV-Vis foram obtidos usando um espectrómetro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR equipado com um acessório de refletância difusa na gama de 200 – 800 nm. Os espectros foram convertidos na função F(R) de Schuster – Kubelka - Munk (SKM) e apresentados em função do comprimento de onda para avaliar a o tipo de espécies de Ni nas amostras.

Os perfis de redução das amostras foram obtidos por H₂-TPR, usando um equipamento Micromeritics AutoChem II. As amostras foram pré-tratadas a 250 °C sob corrente de argon e depois arrefecidas até à temperatura ambiente. Finalmente foram reduzidas sob corrente de H₂/Ar até 900 °C sendo o consumo de H₂ monitorizado usando um detetor TCD.

As análises TEM foram feitas para as amostras pré-reduzidas na *Université Pierre et Marie Curie* (Paris, France) usando um microscópio HRTEM 2010 JEOL LaB6 (200kV). O tamanho médio das partículas de Ni⁰ determinou-se usando o *software*

ImageJ, analisando ~5 imagens e ~200 partículas por catalisador.

2.3. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados num reator de leito fixo à pressão de 1 atm. As amostras foram sempre reduzidas *in-situ* a 470 °C sob um fluxo de 250 mL/min de 80% H₂/N₂. Depois introduziu-se a mistura reacional contendo uma razão molar de H₂:CO₂:N₂ = 36:9:10 (250 mL/min) e a reação foi realizada dos 250 aos 450 °C, usando um GHSV constante de 43000 h⁻¹. Todos os gases foram fornecidos pela *Air Liquide* com purezas $\geq 99.9990\%$. O efluente do reator foi analisado usando três detetores de infravermelho da Guardian® NG (Edinburgh Sensors) para CO₂, CH₄ e CO. Os caudais volumétricos foram medidos à saída, devido à variação do número de moles na reação de metanação, e foram feitos balanços de carbono para verificar a possível presença de outros produtos no efluente. Contudo, foram detetados unicamente CO e CH₄ como produtos em todos os casos.

3. Resultados e discussão

Como ponto de partida, as amostras foram caracterizadas em termos de afinidade pela água (hidrofobicidade) por meio da análise dos resultados de TGA-DSC, tendo o índice de hidrofobicidade (h) sido determinado de acordo com o descrito por Anderson *et al.* [24]. Este índice permite avaliar a hidrofobicidade das amostras, tendo em conta que quanto mais próximo for de 1 menor será a interação da amostra com a água. Os resultados são apresentados na Tabela 2, verificando-se que é na amostra de USY onde se verifica a interação com a água mais fraca, seguida pela MOR e com resultados muito semelhantes para BEA e ZSM-5.

Tabela 2. Índices hidrofóbicos e tamanhos médios de Ni⁰ dos catalisadores deste trabalho.

| Catalisador | Índice h ^a | Tamanho Ni ⁰ (nm) ^c |
|----------------|-----------------------|---|
| 15%Ni/Na-USY | 0.91 | 25 |
| 15%Ni/Na-BEA | 0.78 | 18 |
| 15%Ni/Na-ZSM-5 | 0.76 | 24 |
| 15%Ni/Na-MOR | 0.84 | 23 |

^a h = (perda de massa a 150 °C)/(perda de massa a 400 °C) [24]; ^b Tamanho médio das partículas de Ni⁰ calculado a partir da análise TEM das amostras reduzidas.

Seguidamente, foram realizadas análises de DRX das amostras (Figura 1), sendo verificado que a incorporação de Ni não altera as estruturas. Além disto, observaram-se os picos característicos do NiO (~37, ~43 and ~63 ° [18]) em todos os

catalisadores, antes da redução final.

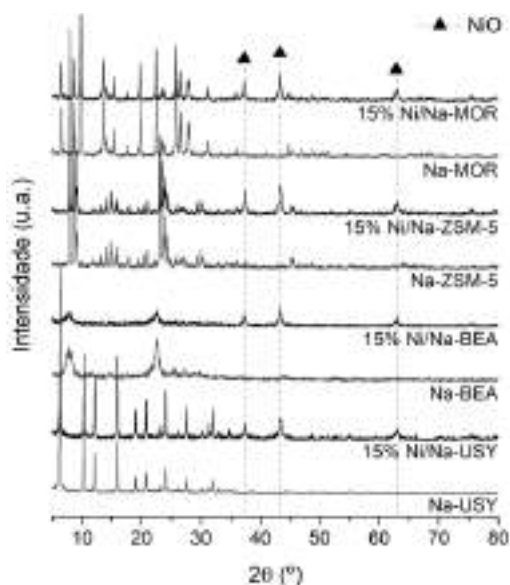


Figura 1. Difratoogramas de DRX das amostras do presente trabalho.

Quanto às propriedades texturais (Tabela 3), foi verificado que os V_{meso} , assim como as S_{ext} , são mais relevantes nas amostras do USY e BEA. Esta mesoporosidade foi atribuída no USY, de acordo com a literatura [25], ao método de preparação deste zeólito e, no caso do BEA, aos espaços intercrystalinos formados na agregação das suas pequenas cristalites [26]. A redução dos V_{meso} verificada nos zeólitos USY e BEA após a incorporação de Ni poderia indicar a presença de partículas de NiO no interior destas cavidades. No caso do ZSM-5 e MOR não houve efeitos tão significativos nos V_{meso} após a incorporação do metal.

Tabela 3. Propriedades texturais determinadas das amostras deste trabalho.

| Catalisador | V_{micro}^a (cm^3/g) | V_{meso}^b (cm^3/g) | S_{ext}^a (m^2/g) |
|----------------|--|---|---|
| Na-USY | 0.20 | 0.29 | 325 |
| 15%Ni/Na-USY | 0.19 | 0.19 | 165 |
| Na-BEA | 0.15 | 0.59 | 203 |
| 15%Ni/Na-BEA | 0.11 | 0.36 | 51 |
| Na-ZSM-5 | 0.11 | 0.10 | 140 |
| 15%Ni/Na-ZSM-5 | 0.09 | 0.07 | 99 |
| Na-MOR | 0.17 | 0.11 | 77 |
| 15%Ni/Na-MOR | 0.14 | 0.08 | 57 |

^a Calculado usando o método t-plot; ^b $V_{\text{meso}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$

Da análise dos resultados de DRS UV-Vis (Figura 2), foi possível confirmar que em todos os casos o Ni estará presente nas amostras em forma de NiO, após calcinação e antes da redução in-situ. Contudo, verificou-se um deslocamento da banda a ~ 300 nm para maiores comprimentos de onda no caso do MOR e ZSM-5, o que poderia indicar uma

menor dispersão das espécies de Ni em ambas amostras de acordo com a literatura [27].

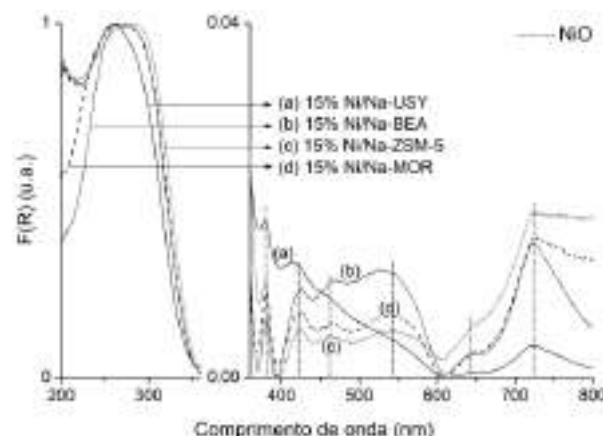


Figura 2. Espectros de DRS UV-Vis das amostras deste trabalho.

Nos perfis de redução obtidos por H_2 -TPR (Figure 3), observou-se que todas as amostras apresentam principalmente espécies de NiO na superfície exterior da sua estrutura (processo de redução a 300-400 °C [18,19]).

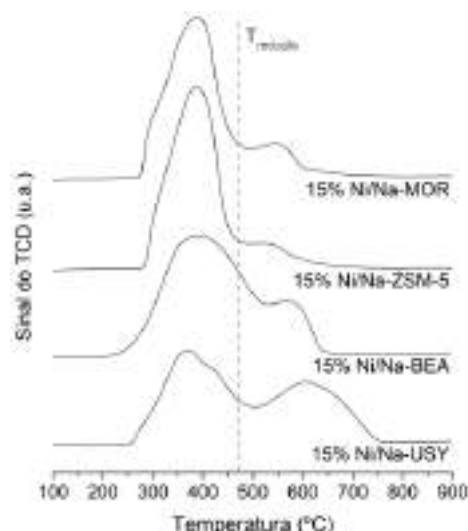


Figura 3. H_2 -TPR das amostras deste trabalho.

Além disto, foi possível observar que nos catalisadores suportado em USY e BEA existe uma fração relevante de espécies de NiO reduzidas a 500-600 °C, que poderia atribuir-se, de acordo com a literatura [28-30], à redução de NiO localizado em mesoporos. Assim sendo, poder-se-ia concluir que nestas amostras existe uma dispersão de espécies de NiO não só na superfície externa, mas também nas cavidades mesoporosas dos mesmos. Esta hipótese confirma-se tendo em conta os resultados já discutidos acerca das propriedades texturais, em termos de V_{meso} e do deslocamento da banda dos 300 nm no DRS UV-Vis. No caso do ZSM-5 e do MOR, o processo de redução perto dos 500 °C poderá, de acordo com a literatura [31-33], estar relacionado com a presença de uma fração de espécies de Ni com tamanho diferente tamanho,

indicando uma heterogeneidade maior nestas amostras quanto à distribuição do tamanho de partícula.

De forma a caracterizar a interação das amostras com o CO₂, foram obtidas isotérmicas de CO₂ (Figura 4). Verificou-se que, independentemente da pressão relativa, a ordem de adsorção de CO₂ é a seguinte: 15%Ni/Na-MOR > 15%Ni/Na-ZSM-5 > 15%Ni/Na-BEA >> 15%Ni/Na-USY. Isto poderia estar relacionado com a % (m/m) de Na nas amostras (0,28, 0,37, 0,66 e 0,73 % (m/m) para o USY, BEA, ZSM-5 e MOR, respetivamente e de acordo com os resultados de ICP). Assim, tendo sido referido na literatura que o CO₂ interage com os zeólitos através de catiões de compensação alcalinos ou alcalino-terrosos e/ou os oxigénios da rede básicos [20,22], uma maior presença de Na⁺ na estrutura (portanto, um maior grau de permuta de Na⁺) é responsável por uma maior interação do CO₂ com os catalisadores.

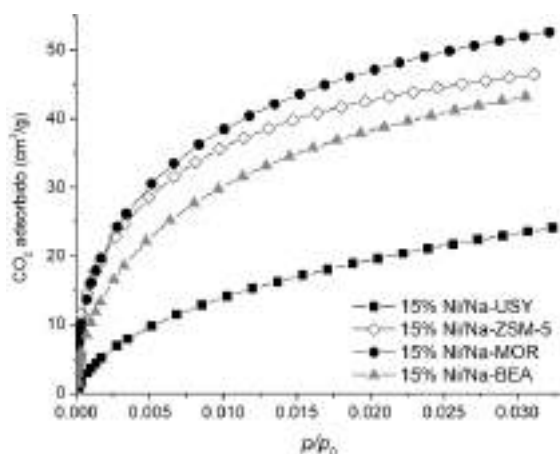


Figura 4. Isotérmicas de CO₂ obtidas para os catalisadores deste trabalho.

Relativamente aos tamanhos de partícula (apresentados na Tabela 2), pode verificar-se que, embora os resultados sejam bastante semelhantes nas diferentes amostras, é o BEA o suporte que mais favorece a dispersão das partículas metálicas de Ni.

Finalmente, em termos de desempenho catalítico (Figura 5), pode observar-se que os resultados seguem a ordem: 15%Ni/Na-USY > 15%Ni/Na-BEA > 15%Ni/Na-ZSM-5 ≈ 15%Ni/Na-MOR. A atividade e seletividade na metanação do CO₂ podem geralmente relacionar-se com uma série de parâmetros, como são a hidrofobicidade da estrutura (USY > BEA ≈ ZSM-5 ≈ MOR), o tamanho médio das partículas de Ni⁰ (USY ≈ ZSM-5 ≈ MOR > BEA) e a interação com o CO₂ (MOR > ZSM-5 > BEA >> USY). Considerando os resultados apresentados, pode considerar-se que o principal fator responsável pelo desempenho catalítico observado será a hidrofobicidade da

estrutura, maior no caso do catalisador mais ativo (15%Ni/Na-USY), embora apresentando este uma menor interação com o CO₂ e menor dispersão metálica do que as outras amostras. Quando comparando as amostras de BEA, ZSM-5 e MOR, pode concluir-se que o segundo fator a influenciar os resultados será a dispersão do Ni⁰, pois sendo os índices hidrofóbicos de ~0,8 para estas amostras, é o 15%Ni/Na-BEA o mais ativo e que apresenta as partículas de Ni⁰ mais dispersas. Finalmente, as amostras suportadas em ZSM-5 e MOR apresentando hidrofobicidades, tamanhos de partícula e interações com o CO₂ parecidas levam também a conversões e seletividades semelhantes.

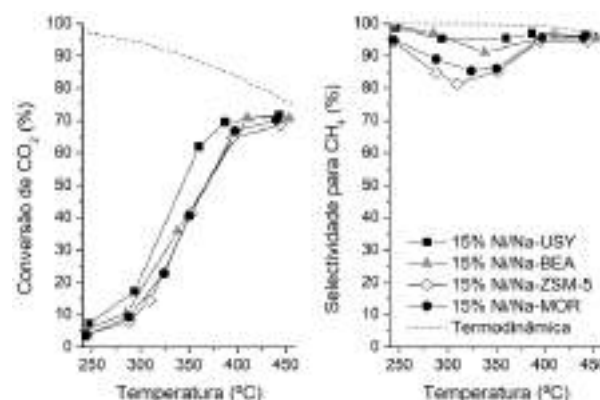


Figura 5. Resultados catalíticos das amostras deste trabalho.

Finalmente, comparando com a literatura (Tabela 4), os resultados obtidos para a melhor amostra deste trabalho (15%Ni/Na-USY) são promissores, pois estão próximos dos publicados para sistemas catalíticos semelhantes assim como para um catalisador comercial (Ni/γ-Al₂O₃).

Tabela 4. Comparação de catalisadores de Ni suportados em zeólitos e de uma amostra comercial para metanação do CO₂.

| Catalisador | GHSV (h ⁻¹) | T ^a (°C) | X _{CO2} ^b (%) | S _{CH4} ^c (%) | Ref |
|--|-------------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------|
| 5%Ni/Y | 50000 | n.a. | 50 | 95 | [35] |
| 5%Ni/Y | 43000 | 450 | 10 | 20 | [36] |
| 14%Ni/USY | 43000 | 400 | 65 | 94 | [18] |
| 5%Ni/d-S1 ^d | 60000 | 450 | 57 | 91 | [37] |
| 10%Ni/ZSM5 | 2400 | 400 | 76 | 75 | [38] |
| Ni/γ-Al ₂ O ₃ ^e | 43000 | 400 | 72 | 95 | [21] |
| 15%Ni/USY ^f | 43000 | 400 | 73 | 97 | - |

^aTemperatura de reação; ^b Conversão de CO₂; ^c Seletividade para o CH₄; ^d Silicalite-1 dessilicada; ^e Catalisador comercial; ^f Resultados obtidos no presente trabalho.

4. Conclusões

No presente trabalho, foi verificado o efeito do tipo de suporte zeolítico no desempenho de catalisadores de Ni para a reação de conversão do

CO₂ a CH₄. Quatro zeólitos comerciais (USY, BEA, ZSM-5, MOR) com composição da estrutura semelhante foram permutados com Na⁺ e impregnados com a mesma quantidade de Ni. Dos resultados da caracterização, foi concluído que a interação com a água e o dióxido de carbono está influenciada pela estrutura, sendo que no que se refere à dispersão das partículas de Ni metálico só o zeólito suportado no BEA levou a melhores resultados. Os catalisadores preparados sobre USY e BEA apresentaram ainda uma fração de partículas de NiO nas cavidades mesoporosas intra- e interparticulares presentes nestes zeólitos. Em termos catalíticos, o 15%Ni/Na-USY apresentou a maior atividade e seletividade para o CH₄, o qual foi atribuído à sua fraca interação com a água, reduzindo assim o efeito inibitório deste produto de reação. Esta amostra, cuja interação com o CO₂ e dispersão metálica foram menores do que outras, confirma assim a importância do efeito inibitório da água na reação.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelo apoio à bolsa de doutoramento de M.C. Bacariza assim como o apoio financeiro ao grupo de investigação (SFRK/BD/52369/2013 e UID/QUI/00100/2013). Além disto, agradecem ao projeto europeu CEOPS financiado pelo *7th Framework Programm* da Comissão Europeia (número de acordo 309984).

6. Referências

- [1] M. Aresta, A. Dibenedetto, E. Quaranta, J. Catal. 343 (2016) 2–45.
- [2] M.S. Duyar, M.A.A. Treviño, R.J. Farrauto, Appl. Catal. B Environ. 168–169 (2015) 370–376.
- [3] B. Hu, C. Guild, S.L. Suib, J. CO₂ Util. 1 (2013) 18–27.
- [4] B. Ashford, X. Tu, Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 3 (2017) 45–49.
- [5] P. Denholm, E. Ela, B. Kirby, M. Milligan, Publ. E (2010) 1–61.
- [6] T. Weitzel, C.H. Glock, Eur. J. Oper. Res. 264 (2018) 582–606.
- [7] H. Chen, T.N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, Prog. Nat. Sci. 19 (2009) 291–312.
- [8] H. Blanco, A. Faaij, Renew. Sustain. Energy Rev. 81 (2018) 1049–1086.
- [9] T. Schaaf, J. Grünig, M.R. Schuster, T. Rothenfluh, A. Orth, Energy Sustain. Soc. 4 (2014) 2.
- [10] K. Ghaib, F.-Z. Ben-Fares, Renew. Sustain. Energy Rev. 81 (2018) 433–446.
- [11] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 3703–3727.
- [12] M. a. A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, Green Chem. 17 (2015) 2647–2663.
- [13] K. Ghaib, K. Nitz, F.-Z. Ben-Fares, Chembioeng Rev. 3 (2016) 266–275.
- [14] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P. Antonucci, Catalysts 7 (2017) 59.
- [15] I. Kuznecova, J. Gusca, Energy Procedia 128 (2017) 255–260.
- [16] J. Albero, E. Dominguez, A. Corma, H. García, Sustain. Energy Fuels 1 (2017) 1303–1307.
- [17] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Fuel 166 (2016) 276–296.
- [18] I. Graça, L.V. González, M.C. Bacariza, A. Fernandes, C. Henriques, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, Appl. Catal. B Environ. 147 (2014) 101–110.
- [19] M.C. Bacariza, I. Graça, A. Westermann, M.F. Ribeiro, J.M. Lopes, C. Henriques, Top. Catal. 59 (2015) 314–325.
- [20] M.C. Bacariza, R. Bértolo, I. Graça, J.M. Lopes, C. Henriques, J. CO₂ Util. 21 (2017) 280–291.
- [21] M.C. Bacariza, I. Graça, S.S. Bebian, J.M. Lopes, C. Henriques, Energy Fuels 31 (2017) 9776–9789.
- [22] A. Westermann, B. Azambre, M.C. Bacariza, I. Graça, M.F. Ribeiro, J.M. Lopes, C. Henriques, Appl. Catal. B Environ. 174–175 (2015) 120–125.
- [23] A. Westermann, B. Azambre, M.C. Bacariza, I. Graça, M.F. Ribeiro, J.M. Lopes, C. Henriques, Catal. Today 283 (2017) 74–81.
- [24] M.W. Anderson, J. Klinowski, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases 82 (1986) 1449–1469.
- [25] P. Levecque, D.W. Gammon, P. Jacobs, D.D. Vos, B. Sels, Green Chem. 12 (2010) 828–835.
- [26] J.P. Santos Marques, Preparação de Amostras Ácidas de Zeólito BEA Por Modificação Pós-Síntese. Caracterização Físico-Química e Catalítica., Universidade de Lisboa, 2005.
- [27] Y. Fleger, M. Rosenbluh, Int. J. Opt. (2009).
- [28] C. Wu, L. Dong, J. Onwudili, P.T. Williams, J. Huang, ACS Sustain. Chem. Eng. 1 (2013) 1083–1091.
- [29] J. Zhang, Z. Xin, X. Meng, M. Tao, Fuel 109 (2013) 693–701.
- [30] M. Tao, X. Meng, Y. Lv, Z. Bian, Z. Xin, Fuel 165 (2016) 289–297.
- [31] R.M. Mihályi, F. Lónyi, H.K. Beyer, Á. Szegedi, M. Kollár, G. Pál-Borbély, J. Valyon, J. Mol. Catal. Chem. 367 (2013) 77–88.
- [32] G. Naresh, V. Vijay Kumar, C. Anjaneyulu, J. Tardio, S.K. Bhargava, J. Patel, A. Venugopal, Int. J. Hydrog. Energy 41 (2016) 19855–19862.
- [33] C. Zhao, Y. Yu, A. Jentys, J.A. Lercher, Appl. Catal. B Environ. 132–133 (2013) 282–292.
- [34] K. Kitamura Bando, K. Soga, K. Kunimori, N. Ichikuni, K. Okabe, H. Kusama, K. Sayama, H. Arakawa, Appl. Catal. Gen. 173 (1998) 47–60.
- [35] M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, R.R. Mukti, Y.H. Taufiq-Yap, M.R. Sazegar, Appl. Catal. B Environ. 147 (2014) 359–368.
- [36] F. Ocampo, Développement de Catalyseurs Pour La Réaction de Méthanation Du Dioxyde de Carbone, University of Strasbourg, 2011.
- [37] Goodarzi Farnoosh, Kang Liqun, Wang Feng Ryan, Joensen Finn, Kegnaes Søren, Mielby Jerrik, ChemCatChem 0 (2018).
- [38] X. Guo, A. Traitangwong, M. Hu, C. Zuo, V. Meeyoo, Z. Peng, C. Li, Energy Fuels 32 (2018) 3681–3689.



CATÁLISE AMBIENTAL

ORAIS CURTAS



MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS PARA LA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE VOCs Y HOLLÍN DIESEL

María Laura Godoy, Ezequiel David Banús, Eduardo Miró, Viviana Guadalupe Milt*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) - CONICET/Facultad de Ingeniería Química/Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina

**E-mail: vmilt@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

En este trabajo se desarrollaron monolitos de mallas metálicas de acero inoxidable apiladas como soportes del catalizador Pt/Co,Ce para el tratamiento de los gases emitidos por motores diesel. Luego del tratamiento térmico de las estructuras metálicas a 900°C, se depositó una capa de Co,Ce por impregnación a partir de una suspensión de nanopartículas de Co₃O₄ y CeO₂ seguido de la incorporación de Pt. Los monolitos catalíticos se evaluaron para la combustión simultánea de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y hollín. Con este fin, se seleccionaron tolueno, acetato de etilo y *n*-hexano como moléculas representativas de VOCs, los que se incorporaron en los monolitos metálicos catalíticos junto con hollín real. Se encontró que mientras la eliminación de VOCs tiene lugar entre los 200°C y 300°C, la combustión de hollín ocurre en el rango de temperaturas entre 300–500°C con una velocidad máxima de combustión promedio a 410°C. Los monolitos catalíticos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). La estabilidad mecánica del recubrimiento se confirmó por el método de ultrasonido.

Palabras clave: mallas metálicas, VOCs, hollín diesel, Pt/Co,Ce.

Abstract

This work deals with the development of stacked stainless steel metal mesh monoliths as supports of the Pt/Co,Ce catalyst for the treatment of diesel exhaust gases. After a thermal treatment at 900°C of the metallic structures, a Co,Ce film generated by washcoating was deposited from a suspension containing Co₃O₄ and CeO₂ nanoparticles and subsequently Pt was incorporated. The catalytic cartridges were tested for simultaneous combustion of volatile organic compounds (VOCs) and soot. To this end, *n*-hexane, ethyl acetate and toluene were selected as VOCs molecules, which were loaded together with real diesel soot into the metallic catalytic monoliths. It was found that while VOCs burning takes place between 200 and 300°C, soot combustion occurs in the 300-500°C temperature range with an average maximum combustion rate at 410°C. The catalytic cartridges were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) techniques. The mechanical stability was confirmed by ultrasound method.

Keywords: wire mesh, VOCs, diesel soot, Pt/Co,Ce.

1. Introducción

En los últimos años se han desarrollado una variedad de catalizadores estructurados y reactores con aplicaciones industriales y ambientales [1]. Dentro de ellos, los monolitos construidos con materiales metálicos merecen una atención especial debido a las ventajas que presentan cuando se utilizan en reacciones muy exotérmicas, ya que permiten una muy buena transferencia de masa y calor y poseen bajo costo [2,3]. En particular, las estructuras de mallas metálicas constituyen sistemas muy versátiles debido a su flexibilidad, que los hace adecuados para adaptarlos a cualquier forma requerida de carcasa [4]. Se ha utilizado este tipo de estructuras en diferentes reacciones: para la combustión de componentes orgánicos volátiles (VOCs), fotocatalisis, reducción catalítica selectiva de NO_x y procesos físicos, como la separación de aceite-agua [3], destacándose el empleo de catalizadores estructurados en la eliminación de contaminantes gaseosos provenientes de vehículos de transporte y de fuentes estacionarias.

En el caso de los motores diesel, la mayor dificultad reside en alcanzar la eficiencia necesaria para eliminar partículas de hollín con el fin de cumplir con los nuevos estándares mundiales que buscan proteger al medioambiente y a las personas que viven en él. Dichas partículas de hollín están compuestas por un centro de carbón y en las capas externas contienen hidrocarburos sin quemar, como también óxidos metálicos y azufre. Las partículas más pequeñas pueden atravesar los alvéolos pulmonares e ingresar al torrente sanguíneo pudiendo causar tanto enfermedades respiratorias como cáncer [5,6]. Por otro lado, los gases emitidos por los motores diesel también contienen una variedad de VOCs nocivos, desde C5 a C11 o más [7].

Se han estudiado muchos catalizadores para la combustión de hollín. Dentro de ellos, los basados en Ce son probablemente los más eficientes [8].

En trabajos previos [2-4] se prepararon monolitos de mallas metálicas que consistían en discos de mallas metálicas corrugadas apiladas en un cartucho metálico. En un primer trabajo en nuestro grupo se depositó Co, Ba, K/CeO₂ sobre las mallas metálicas y los monolitos así obtenidos se ensayaron en la combustión de hollín diesel [4]. Se encontró muy buena actividad catalítica ($T_M < 400^\circ\text{C}$). En un trabajo posterior [3] estudiamos Pt, CeO₂ depositado en monolitos metálicos para la eliminación de hollín y VOC. Se encontró que el agregado de CeO₂ coloidal al slurry resultó necesario para obtener buena estabilidad del

coating y que los VOCs estudiados (tolueno, acetato de etilo y *n*-hexano) quemaron en el rango 200 – 350°C, mientras que las partículas de hollín lo hicieron en el rango 300 – 500°C ($T_M \sim 420^\circ\text{C}$).

Con el objeto de mejorar lo anterior hacia la combustión de hollín, en este trabajo se propone la adición de Co al sistema Pt, CeO₂/Monolito. Por ello, el objetivo principal es desarrollar catalizadores estructurados basados en mallas metálicas de acero inoxidable, capaces de quemar hollín y VOCs en simultáneo y en las condiciones de salida de los gases de escape de los motores diesel. Las mallas metálicas se impregnaron con el catalizador Pt/Co, Ce que fue elegido para eliminar simultáneamente VOCs y partículas de hollín. Se seleccionaron *n*-hexano, acetato de etilo y tolueno como moléculas VOCs, y se utilizaron partículas de hollín diesel reales con el propósito de evaluar la eficiencia de los sistemas propuestos mediante experimentos de oxidación a temperatura programada.

2. Experimental

2.1. Construcción de los monolitos de mallas metálicas apiladas

Los monolitos de mallas metálicas se construyeron según el procedimiento descrito por Banús et al. [4]. Se utilizó la malla metálica denominada M (provista por Rey y Ronzoni), cuya luz de malla es de 500 μm y el diámetro de alambre de 250 μm [3], para construir monolitos de 16 mm de diámetro con una altura del cartucho que dependía de la cantidad de discos apilados (20-30 discos en estructuras de 20-30 mm de alto). Las mallas metálicas internas se cortaron y se plegaron de manera que los discos permanezcan ligeramente separados cuando se apilen dentro del cartucho cilíndrico (50 μm thickness, Goodfellow®).

2.2. Pretratamiento de los sustratos estructurados

Luego de la etapa de construcción, fue necesario un pretratamiento para generar una superficie rugosa que promueve la adherencia del catalizador al sustrato. [9]. Para ello se calcinaron los monolitos de mallas metálicas a 900°C – 1 h en una mufla (rampa de calentamiento: 10°C/min) [10].

2.3. Preparación del catalizador y recubrimiento de las estructuras

Las inmersiones de las estructuras de mallas metálicas se realizaron en una suspensión de Co-Ce equimolar, compuesta por nanopartículas de CeO₂ (Sigma Aldrich®, $d_{\text{partícula}} < 50 \text{ nm}$), suspensión coloidal de CeO₂ (Nyacol® 20% p/p,

$d_{\text{partícula}} = 10\text{-}20\text{ nm}$) y nanopartículas de Co_3O_4 (Sigma Aldrich®, $d_{\text{partícula}} < 50\text{ nm}$). Se adicionó polivinil alcohol (PVA, Sigma Aldrich®) para modificar las propiedades reológicas de la suspensión. La relación másica entre los componentes ($\text{H}_2\text{O}:\text{PVA}:\text{CeO}_2\text{ nanopart}:\text{CeO}_2\text{ coloidal}:\text{Co}_3\text{O}_4$) fue 10:0,2:1:5:0,9. Previo al proceso de impregnación se recubrieron las paredes externas de los monolitos con teflón y cinta termocontraíble para minimizar la cantidad de catalizador depositado en la pared externa del monolito. El tiempo de inmersión fue de 1 minuto y el exceso de suspensión se eliminó mediante centrifugación (600 rpm – 3 min). El posterior secado de las estructuras se realizó en estufa a $120^\circ\text{C} - 1\text{ h}$. Se realizaron sucesivas inmersiones hasta llegar a una carga de 150 mg de CeO_2 , calcinando luego en una mufla a 600°C durante 2 h (rampa de calentamiento: $1^\circ\text{C}/\text{min}$). Los monolitos obtenidos se denominaron Co,Ce-*X*M, donde *X* = 20 ó 30 discos de mallas metálicas apiladas dentro del cartucho (ej., Co,Ce-30M).

Posteriormente se incorporó 1% Pt (referido a la masa de CeO_2 cargada) por inmersión del monolito en una solución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y nuevamente se calcinó a $600^\circ\text{C} - 2\text{ h}$. De esta forma se obtuvieron los monolitos catalíticos denominados Pt/Co,Ce-*X*M (ej. Pt/Co,Ce-30M).

Además de los sistemas estructurados, se preparó la formulación en polvo del catalizador de 1%p de Pt soportado sobre Co,Ce. Para ello se secó el slurry (suspensión utilizada para la inmersión de los monolitos) y se calcinó a $600^\circ\text{C} - 2\text{ h}$. Luego se incorporó 1%p de Pt al mismo a partir de una solución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y posteriormente se calcinó a 600°C por 2 h. El catalizador así obtenido se denominó Pt/Co,Ce-P.

2.4. Caracterización de los catalizadores

La morfología de las estructuras catalíticas se determinó por microscopía de barrido electrónico (SEM). La composición del coating se analizó por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). Se utilizó para dichos análisis el instrumento SEM Phenom World PRO X.

Se estudió la adherencia del coating de Pt/Co,Ce depositado en los monolitos de mallas metálicas apiladas, midiendo la pérdida de peso ocasionada por la exposición en ultrasonido de los monolitos sumergidos en acetona.

2.5. Evaluación catalítica

La actividad catalítica de las diferentes muestras para la oxidación de hollín y VOCs (acetato de etilo, *n*-hexano y tolueno) se estudió mediante oxidación a temperatura programada (TPO).

El quemado de combustible diesel comercial (YPF) en un vaso de precipitados permitió la recolección de partículas de hollín de las paredes del recipiente, las cuales se secaron en estufa a 120°C durante 72 h [11], y luego se dispersaron en el solvente apropiado utilizando un baño de ultrasonido. Los VOCs seleccionados para utilizar como solventes fueron *n*-hexano, acetato de etilo y tolueno. El hollín se incorporó con el correspondiente VOC en la estructura catalítica a partir de cada una de estas suspensiones (3000 ppm).

El reactor tubular se alimentó con 20 mL/min de una mezcla de NO y O_2 , en balance de He. La concentración de NO fue de 0,1% o 0, y la concentración de O_2 fue de 18%. La rampa de calentamiento fue de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 con una columna Porapak Q para el análisis de los productos gaseosos (O_2 y CO_2).

3. Resultados y discusión

3.1. Construcción de las estructuras catalíticas

Los monolitos metálicos se construyeron a partir de mallas metálicas de acero inoxidable AISI 304 (descrito en el apartado 2.1). La Figura 1a muestra las mallas internas con los canales y el cilindro utilizado para construir los monolitos, mientras que en la Figura 1b se muestran los monolitos terminados. La disposición de los discos internos permitió obtener una estructura tortuosa capaz de filtrar hollín y favorecer la mezcla de reactivos.

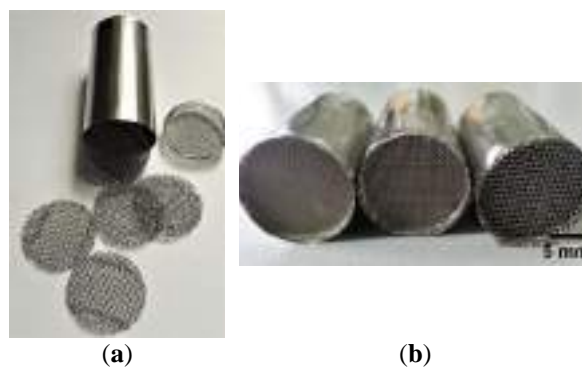


Figura 1. Monolitos de mallas metálicas: (a) mallas internas con dos canales transversales, (b) monolitos metálicos con distintos tipos de mallas metálicas.

3.2. Monolitos catalíticos: Deposición del catalizador

La calcinación de las estructuras metálicas a 900°C durante 1 h produjo un aumento promedio del peso de 0,20% debido a la formación de una capa de óxido compuesta por espinelas de Mn, Fe

y Cr [12]. Esta capa oxídica resultó bien adherida a la superficie de las mallas metálicas, mejorando la estabilidad térmica del sustrato y permitiendo el posterior anclaje del catalizador.

Luego del tratamiento térmico, se realizó el recubrimiento catalítico en estructuras de 20 y 30 mallas metálicas apiladas, lo cual se traduce en monolitos de 20 y 30 mm de altura. Se realizaron varios ciclos de inmersión, centrifugación y secado de modo de cargar al final 270 mg de catalizador (expresado como $\text{CeO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$).

El método de recubrimiento utilizado produjo un film catalítico homogéneo sobre los monolitos construidos con la malla seleccionada.

3.3. Caracterización de los catalizadores estructurados

En la Figura 2 se observan las imágenes SEM de la primera malla y de la malla intermedia de los monolitos construidos con 30 mallas apiladas. La deposición de Co,Ce en la primer malla resultó en un film homogéneo, compuesto por conglomerados de partículas de Co_3O_4 y CeO_2 de tamaño variable (del orden de 1 μm), las cuales cubrieron las mallas metálicas por completo.

En el caso de los catalizadores con Co_3O_4 , CeO_2 y Pt (Pt/Co,Ce-30M), se analizaron la primer malla y la malla intermedia para estudiar la homogeneidad resultante en la etapa de impregnación. Se puede observar que la capa de Pt/Co,Ce parece estar homogéneamente distribuida y bien adherida a la superficie tanto en la primer malla como en la malla intermedia del monolito 30M3 (Figuras 2 y 3).

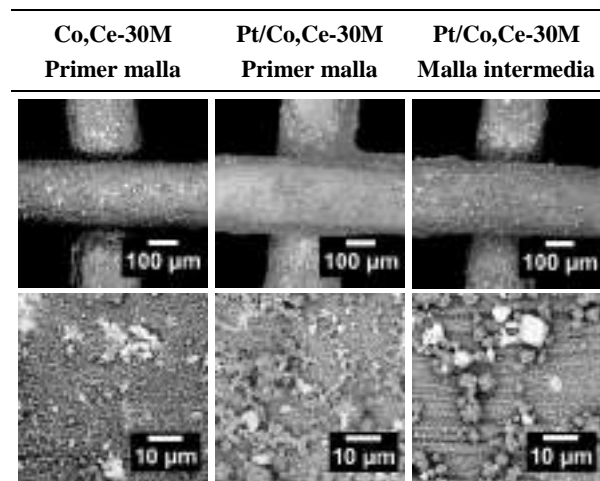


Figura 2. Imágenes SEM de los recubrimientos de Co,Ce y Pt/Co,Ce en monolitos de 30 mallas apiladas.

La Figura 3 muestra el análisis de EDS en la zona señalada correspondiente a la primera malla del monolito Pt/Co,Ce-30M, la cual sugiere una

distribución homogénea de los diferentes elementos en la superficie de la malla metálica. Como se mencionó antes, el tratamiento térmico generó espinelas de Fe, Cr y Mn. El Pt resultó bien distribuido a lo largo de las mallas metálicas.

En el test de adherencia realizado se observó un alto porcentaje de retención ($\approx 80\%$) de la capa de catalizador Co,Ce generada sobre los monolitos de 20 y 30 mallas apiladas. La posterior incorporación de Pt no produjo modificación en la estabilidad de la capa catalítica.

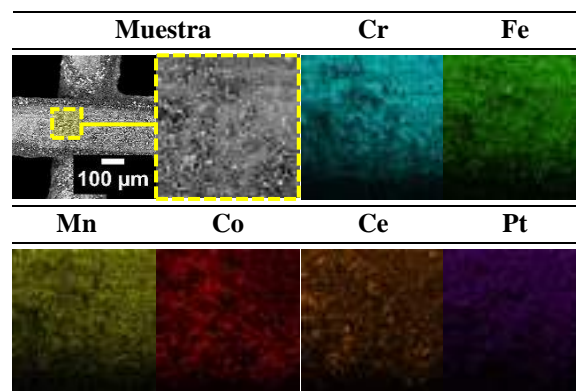


Figura 3. EDS de la primer malla del catalizador estructurado Pt/Co,Ce-30M.

3.4. Actividad catalítica de los monolitos de mallas metálicas

Se evaluó la actividad catalítica de los monolitos de 20 y 30 mallas apiladas (Pt/Co,Ce-XM) para dos reacciones de oxidación de interés ambiental: eliminación de VOCs y de hollín diesel. En una primera serie de experimentos se utilizaron diferentes VOCs como solventes para preparar las suspensiones de hollín, las cuales se utilizaron para incorporar simultáneamente hollín y VOCs en la estructura catalítica y estudiar así la eliminación simultánea de ambos contaminantes.

Con este propósito, primero se utilizó *n*-hexano (Figura 4). Se puede observar que todas las muestras presentan una temperatura de quemado de *n*-hexano a 250°C. En presencia de NO, el cual está presente en las emisiones vehiculares, la temperatura máxima de combustión de hollín es cercana a 400°C para las muestras de 20 y 30 mallas apiladas, y sin NO, a 520°C. Cuando el NO está presente en la alimentación, en presencia de O_2 forma NO_2 , el cual es más oxidante que el O_2 , disminuyendo de esta forma la máxima temperatura de quemado de hollín [4].

Para analizar la actividad catalítica de la formulación del catalizador en polvo, se secó y calcinó la suspensión luego de la incorporación de Pt (Pt/Co,Ce-P). En la Figura 5 se puede observar que los picos máximos correspondientes a la

combustión de hollín se encuentran cercanos a 350°C y 410°C para los contactos íntimo y débil respectivamente. A fin de comparar los perfiles obtenidos para el catalizador en polvo con aquellos obtenidos para los sustratos catalíticos estructurados, fue necesario secar las estructuras en estufa a 130°C durante 24 h luego de la incorporación de hollín mediante una suspensión en *n*-hexano.

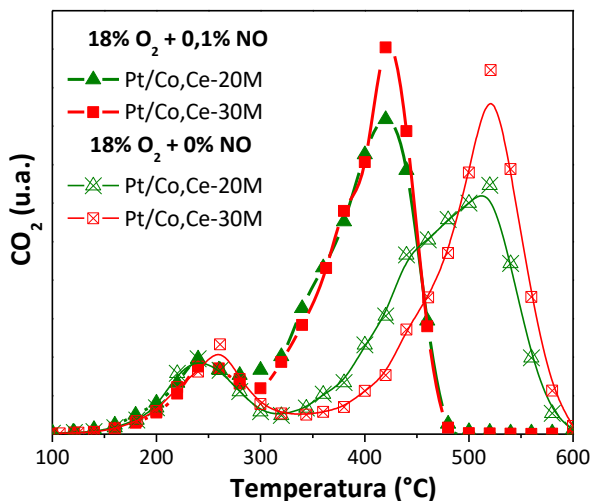


Figura 4. Actividad catalítica de monolitos con 20 y 30 mallas apiladas para la combustión de hollín y oxidación de *n*-hexano, en presencia y ausencia de NO.

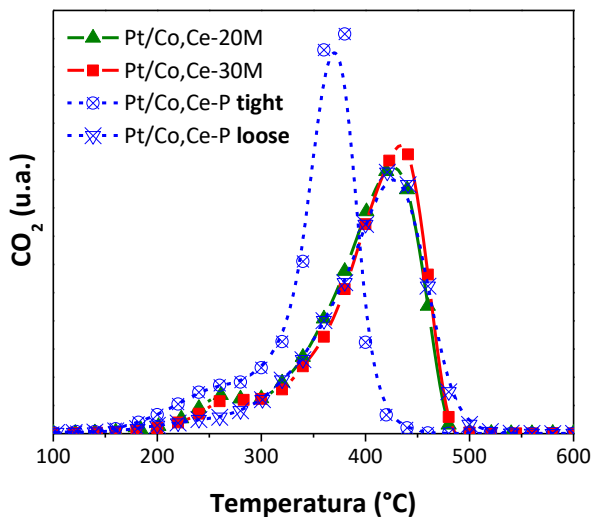


Figura 5. Actividad catalítica de monolitos de 20 y 30 mallas apiladas comparada con la del polvo catalítico (contacto íntimo y débil) para la combustión de hollín.

En segundo lugar, se utilizó acetato de etilo como VOC para la incorporación del hollín a la estructura catalítica, a partir de una suspensión de hollín de 3000 ppm. La Figura 6 muestra las curvas de combustión simultánea de hollín y VOC, donde se observa que el primer pico

correspondiente al quemado del acetato de etilo se encuentra a 260°C para las muestras analizadas. En presencia de NO la máxima temperatura de combustión de hollín es cercana a 400°C, y próxima a 500°C en ausencia de NO.

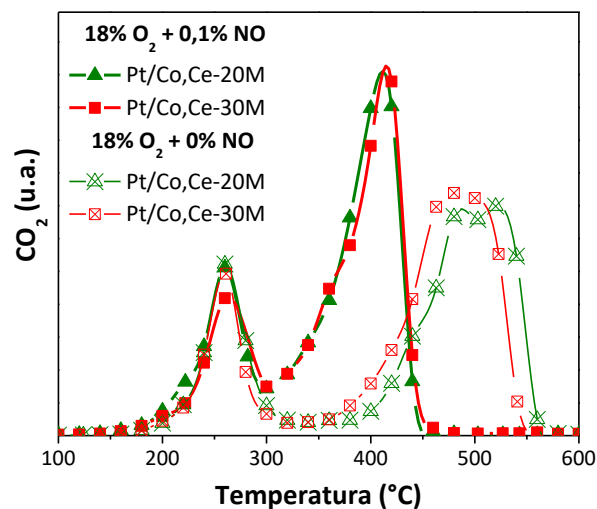


Figura 6. Combustión simultánea de hollín y acetato de etilo utilizando monolitos catalíticos de 20 y 30 mallas apiladas.

Finalmente, se utilizó una suspensión de hollín en tolueno que permite estudiar la combustión simultánea de hollín y tolueno. En este caso, la temperatura máxima de oxidación del VOC se observa alrededor de 270°C para las muestras analizadas (Figura 7), donde el hollín se quema a 400°C en presencia de NO, y a 520°C en ausencia de NO.

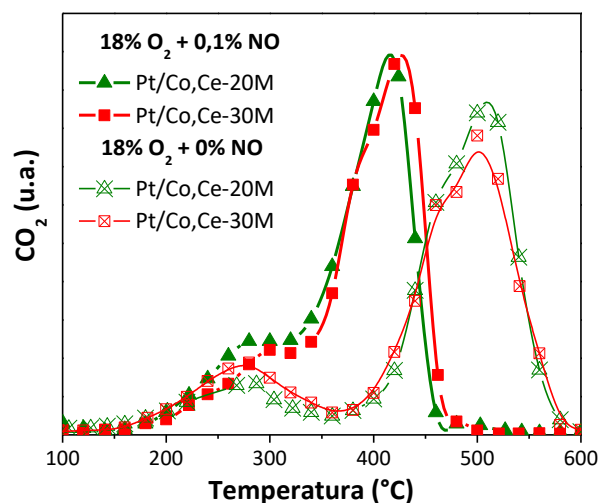


Figura 7. Actividad catalítica de monolitos de 20 y 30 mallas apiladas para la combustión simultánea de hollín y tolueno, en presencia y ausencia de NO.

En todos los casos, se puede observar que los VOCs estudiados son completamente oxidados a temperaturas debajo de los 300°C, siendo las temperaturas máximas de combustión para *n*-

hexano < acetato de etilo < tolueno, cuando se utilizaron los catalizadores Pt/Co,Ce-20M y Pt/Co,Ce-30M.

El hombro a 350°C que presentan las curvas de las muestras analizadas con los distintos VOCs en presencia de NO (Figuras 4, 6 y 7), podría estar relacionado con el contacto íntimo hollín-catalizador.

En la Figura 8 se presenta una comparación de las actividades catalíticas obtenidas para los monolitos Pt/CeO₂-30M y Pt/Co,Ce-30M para la combustión simultánea de hollín y VOCs (*n*-hexano, acetato de etilo y tolueno). Se puede observar que el agregado de Co al sistema Pt/CeO₂-30M disminuye la temperatura máxima de combustión de hollín.

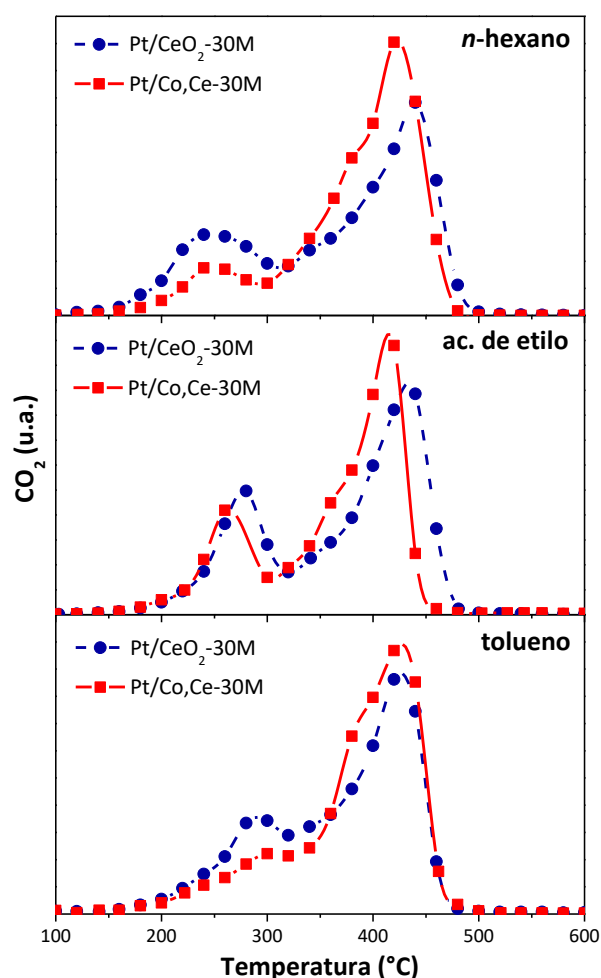


Figura 8. Comparación de las actividades catalíticas para monolitos de 30 mallas apiladas con Pt/CeO₂ y Pt/Co,Ce para la combustión simultánea de hollín y VOCs.

4. Conclusiones

La técnica combinada aplicada - recubrimiento (Co,Ce) e impregnación (Pt) - permitió obtener

una capa catalítica bien distribuida sobre las mallas metálicas.

El catalizador Pt/Co,Ce depositado en las estructuras de mallas metálicas mostró una buena actividad para la combustión simultánea de VOCs y hollín, quemando los solventes en un rango de temperatura de 200-300°C y las partículas de hollín entre 300 y 500°C en presencia de NO, con un pico de temperatura máxima promedio a 410°C.

Si bien el quemado de los distintos VOCs estudiados ocurre a temperaturas similares, el agregado de Co favorece la actividad del catalizador para la combustión de hollín diesel.

5. Agradecimientos

Se agradece a CONICET, ANPCyT, UNL y SECTEI Santa Fe por el financiamiento recibido.

6. Referencias

- [1] P. Avila, E.E. Miró, *Chem. Eng. Journal*, 109 (2005) 11-36.
- [2] O. Sanz, E.D. Banús, A. Goya, H. Larumbe, J.J. Delgado, A. Monzón, M. Montes, *Catal. Today*, 296 (2017) 76-83.
- [3] M.L. Godoy, E.D. Banús, O. Sanz, M. Montes, E.E. Miró, V.G. Milt, *Catalysts*, 8 (2018) 6.
- [4] E.D. Banús, O. Sanz, V.G. Milt, E.E. Miró, M. Montes, *Chem. Eng. Journal*, 246 (2014) 353-365.
- [5] B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang, *Journal Environ. Manag.*, 154 (2015) 225-258.
- [6] T. Boningari, P.G. Smirniotis, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 13 (2016) 133-141.
- [7] C.A. Alves, D.J. Lopes, A.I. Calvo, M. Evtugina, S. Rocha, T. Nunes, *Aerosol Air Qual. Res.*, 15 (2015) 99-116.
- [8] S. Mohankumar, P. Senthilkumar, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 80 (2017) 1227-1238.
- [9] L.M. Martinez T, O. Sanz, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Chem. Eng. Journal*, 148 (2009) 191-200.
- [10] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, V.G. Milt, L.B. Gutierrez, M.A. Ulla, *Appl. Surf. Science*, 257 (2010) 495-502.
- [11] V.G. Milt, E.D. Banús, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Catal. Today*, 133-135 (2008) 435-440.
- [12] P. Ávila, M. Montes, E.E. Miró, *Chem. Eng. Journal*, 109 (2005) 11-36.

DISEÑO DE UN DISPOSITIVO CATALÍTICO FUNCIONAL PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs)

Ornel Padilla^a, Jaime Gallego^b, Alexander Santamaria^{a,*}

^a *Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente., Instituto de Química, Universidad de Antioquia Udea, Medellín, Colombia*

^b *Procesos Energía y Medio Ambiente., Servicios de Ingeniería, Hatch Indisa S.A.S, Medellín, Colombia*

*E-mail: alexander.santamaria@udea.edu.co

Resumen

Los estudios que proponen la sustitución de metales nobles por materiales más económicos y robustos para la oxidación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) aún están en etapa exploratoria. En este trabajo se evaluó uso de óxidos mixtos tipo perovskita para la oxidación catalítica de COVs. Tres diferentes perovskitas fueron sintetizadas por el método de autocombustión con glicina. Posteriormente se optimizó un método para soportarlas sobre un monolito cerámico. Los catalizadores monolíticos fueron evaluados en la oxidación de hexano, tolueno y 2-propanol, y la conversión fue monitoreada por espectrometría de masas. La caracterización por DRX confirmó la obtención de fases tipo perovskita. En las micrografías SEM se observó buena deposición del catalizador sobre la superficie monolítica y el análisis por XPS mostró un incremento en las especies adsorbidas de oxígeno en los catalizadores soportados. La oxidación térmica de los COVs se dio entre 923 y 1023K; mientras que usando los catalizadores monolíticos se dio entre 543 y 723K. Con la selección del mejor sistema catalítico se está realizando la optimización de parámetros adicionales como la velocidad espacial, la concentración de COVs y humedad, y la carga de catalizador en el monolito. El siguiente paso es el diseño y construcción de un prototipo de reactor que será puesto a prueba con una fracción de las emisiones de COVs de una planta industrial.

Palabras clave: COVs, oxidación catalítica, perovskita, monolito.

Abstract

Researches proposing the substitution of noble metals for cheaper and more robust materials for the oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs) are in exploratory stage yet. In this research, the use of perovskite-type mixed oxides was evaluated in the catalytic oxidation of VOCs. Three different perovskites were synthesized by the glycine autocombustion method. Subsequently, a method for supporting the perovskites on a ceramic monolith was optimized. The monolithic catalysts were evaluated for the oxidation of hexane, toluene and 2-propanol, and the conversion was monitored by mass spectrometry. The XRD characterization confirmed the phases of all perovskite-type; SEM micrographs showed a good deposition of the catalyst on the monolithic surface; and the XPS analysis showed an increasing in the number of oxygen adsorbed species for the supported catalysts. The thermal oxidation of the VOCs was observed between 923 and 1023K; while with the use of perovskite catalysts, the oxidation occurred between 543 and 723K. With the selection of the best catalytic system, we are performing the optimization of additional parameters such as space velocity, VOCs and moisture concentration, and the charge of catalyst. The next stage is the design and building of a prototype reactor that will be tested with the VOCs emissions from an industrial plant.

Keywords: VOCs, catalytic oxidation, perovskite, monolith.

1. Introducción

El término compuestos orgánicos volátiles (COVs) incluye un grupo de hidrocarburos con alta presión de vapor a condiciones ambientales. Los COV son altamente perjudiciales para la salud y el medio ambiente [1]; y entre las tecnologías desarrolladas para reducir su impacto [2], los oxidadores catalíticos son una alternativa en ascenso para la eliminación de COV a bajas temperaturas [3]. En la actualidad, los sistemas catalíticos basados en metales nobles como Pt y Pd son los más comunes para la oxidación catalítica de COV; sin embargo, varias investigaciones proponen e impulsan la sustitución de los metales nobles por materiales más económicos y robustos como los óxidos de metales de transición [4], siendo muy estudiados el Co, Mn, Ce y La por su economía y comportamiento similar a los metales nobles [4]. El método de síntesis de estos materiales es un factor determinante en su actividad catalítica y propiedades fisicoquímicas [5]; tales propiedades son el resultado de la microestructura, del grado de ordenamiento y del nivel de interacción entre los átomos; y en cuanto a oxidación catalítica, las propiedades más deseadas son: alta estabilidad a tamaños nanométricos de partícula, alto potencial redox y capacidad de formar estructuras altamente oxigenadas. Sin embargo, en la selección del método de síntesis de un catalizador también se tienen en cuenta factores energéticos, económicos y de tiempo. La síntesis por autocombustión es una de las técnicas más sencillas y usadas a nivel industrial para la obtención de materiales tipo perovskita, por su rapidez y bajo consumo energético [6]. La mayoría de los procedimientos para la síntesis de óxidos por autocombustión se enfocan principalmente en el control de la concentración de iones metálicos, la proporción combustible/oxidante, la homogenización de la mezcla y los tratamientos térmicos de secado, combustión y calcinación que buscan la consolidación de la fase deseada. Algunos de estos procedimientos se describen en las siguientes referencias: [6], [7], [8]. Por otro lado, en la oxidación de COVs en flujo de aire contaminado, la disposición del sistema catalítico permite controlar factores como la caída de presión, las velocidades de transferencia de masa y calor, los tiempos de residencia y la temperatura. Los monolitos cerámicos son soportes ideales para el tratamiento de gases contaminados porque permiten buen contacto entre los gases y las partículas de catalizador con una mínima caída de presión; además de que son altamente refractarios, químicamente inertes, resistentes al choque térmico y con bajo coeficiente de expansión

térmica; por lo cual constituyen la mejor alternativa, por ejemplo, en el diseño de convertidores catalíticos en la industria automotriz [9]. En general, se denominan catalizadores monolíticos cuando en las paredes de los monolitos se deposita la fase activa sobre una capa delgada de material apropiado para fijarla. No obstante, algunas veces la fase activa va incorporada al material monolítico antes de darle forma [10].

Los principales objetivos de este trabajo son evaluar el uso de óxidos mixtos del tipo perovskita para la oxidación catalítica de COV y desarrollar un prototipo funcional de filtro catalítico.

2. Metodología experimental

A continuación, se describe el método de síntesis y soporte de catalizadores tipo perovskita sobre un monolito cerámico de cordierita. Tanto las perovskitas en polvo como soportadas en el monolito fueron caracterizadas para identificar diferencias fisicoquímicas y correlacionarlas con los posibles cambios en la actividad catalítica durante la oxidación de hexano, tolueno y 2-propanol.

2.1. Síntesis de perovskitas

Tres diferentes catalizadores tipo perovskita basados en La-Co (LC), La-Co-Mn (LCM) y La-Mn (LM) fueron sintetizados por el método de autocombustión. Para la síntesis de las perovskitas por autocombustión se emplearon nitratos metálicos de La, Co y Mn como precursores. Se usó glicina como agente de combustión ($\text{Gli}/\text{NO}_3=1$) y los reactivos fueron mezclados en un beaker adicionando una mínima cantidad de agua para permitir la homogenización de la mezcla. El sistema se sometió a agitación magnética durante el calentamiento. Inicialmente se calentó a 80°C por 30 min para evaporar la mayor cantidad posible de agua y luego se programó la temperatura a 400°C para producir la combustión de la mezcla. El material obtenido se calcinó a 700°C siguiendo una rampa de 10°C/min y finalmente se maceró manualmente por 10 minutos.

2.2. Recubrimiento del monolito

Los catalizadores fueron soportados sobre monolitos cerámicos de cordierita por el método de inmersión en una suspensión del catalizador (slurry). Cada slurry contenía 5% del catalizador, 3% de sílica coloidal usada como agente de adhesión, y una mezcla viscosa glicerol-agua (1:1) para mejorar la dispersión del catalizador. Durante la inmersión del monolito, se mantuvo el slurry en baño de ultrasonido para facilitar el flujo en los

canales del monolito y mantener la dispersión del catalizador. El monolito se sumergió verticalmente y permaneció inmerso por 1 min, luego de lo cual se invirtió y sumergió por otro minuto. Después de repetidas inversiones para escurrir el exceso de slurry, se sopló con aire comprimido para despejar los canales del monolito. El tratamiento térmico para culminar la adhesión consistió en secado a 100°C/1h y calcinación a 600°C/2h con rampa de 5°C/min. El procedimiento anterior fue hecho 2 veces para cada sistema catalítico; obteniendo entonces los sistemas catalíticos soportados LC-S, LCM-S y LM-S.

2.3. Caracterización

Los catalizadores en polvo y soportados en los monolitos, fueron caracterizados por difracción de rayos x (XRD) usando un difractómetro Panalytical Empyrean Serie 2 con la radiación $\text{Co } \alpha = 1.78901 \text{ \AA}$, operado a 40 kV y 40 mA. Los patrones de difracción fueron grabados en un rango 2θ de 10-90° con un paso de 0.026°.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) fue llevada a cabo usando un equipo JEOL JSM-7100, equipado con un cañón de electrones auxiliado por campo (Field Emission Gun, FEG) y un detector auxiliar de electrones retro-dispersados; y operado a un voltaje de aceleración de 15 kV.

El análisis superficial se hizo con un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (NAP-XPS) Specs con un analizador PHOIBOS 150 1D-DLD, usando una fuente monocromática de $\text{Al } \alpha(1486.7 \text{ eV}, 13 \text{ kV}, 100 \text{ W})$ con energía de paso de 100 eV para los espectros generales y de 30 eV para los espectros de alta resolución. Se realizaron 10 ciclos de medición para los espectros de alta resolución y 3 para los espectros generales. Para los catalizadores monolíticos se usó el Flood Gun a 7 eV y 60 mA.

También se obtuvieron espectros Raman usando el sistema Labram HR (Horiba Jobin Yvon) equipado con un objetivo Olympus de 50X; trabajando en el rango visible con una fuente de excitación láser de He/Ne emitiendo radiación de 632.81 nm a 10 mW. La luz dispersa se analizó mediante espectrógrafo con una rejilla holográfica (600/mm), un ancho de rendija de 600 μm y un orificio confocal abierto (800 μm). El tiempo de exposición, tiempo de adquisición y número de escaneo fue 60s, 30s y 10 respectivamente. Se analizó la ventana espectral entre 100 cm^{-1} y 900 cm^{-1} .

2.4. Actividad catalítica

La actividad de los catalizadores se evaluó en la oxidación de 3 COV: hexano (H), tolueno (Tol) y

2-propanol (2P) de manera individual y en una mezcla de los tres. El montaje experimental se esquematiza en la **Figura 1**. La oxidación catalítica se evaluó a presión atmosférica, usando como reactor un tubo de cuarzo dentro de un horno cerámico calentado eléctricamente. La temperatura de reacción fue medida dentro del lecho catalítico con un termopar tipo K.

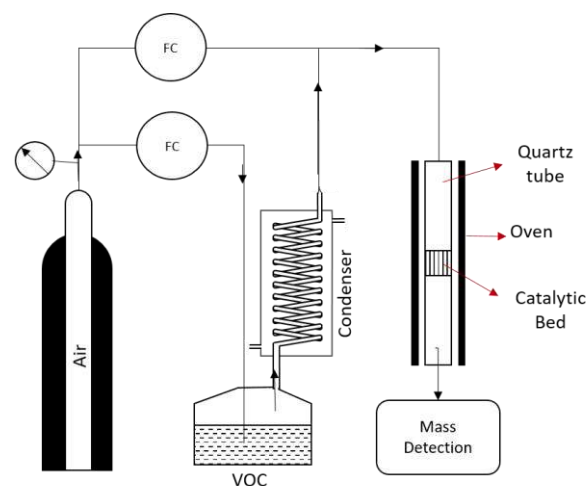


Figura 1. Montaje para la oxidación catalítica de COVs.

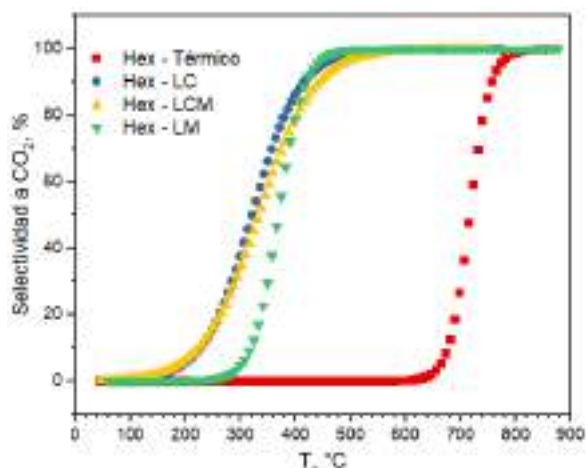
Se usaron 100 mg de catalizador soportado en lana de cuarzo y puesto dentro de un tubo de cuarzo de 9.65 mm de diámetro para evaluar los materiales en polvo; mientras que para los sistemas monolíticos se usó un tubo de 20.65 mm de diámetro y monolitos del mismo diámetro y 50 mm de longitud. La mezcla gaseosa contenía 1000 ppmv de COV total en aire para todos los experimentos. Para ajustar la concentración de COV se burbujeó un flujo controlado de aire dentro de un recipiente que contiene el COV líquido, mientras que un condensador es colocado a la salida de la mezcla gaseosa en los casos que se requiere disminuir la concentración del COV (saturador). Se usó un flujo adicional de aire para ajustar la concentración al valor deseado de 1000 ppm. Para la oxidación de mezclas de COV se usó un sistema de saturación por cada COV y estos se encontraban en la misma proporción (333 ppm cada COV). Para los catalizadores en polvo el flujo total de la mezcla fue de 600 sccm y para los monolíticos de 1500 sccm; lo cual resultó en GHSV de 30.000 h^{-1} y 5.000 h^{-1} respectivamente. La conversión de los COV hacia CO_2 fue monitoreada por espectrometría de masas.

3. Resultados y discusión

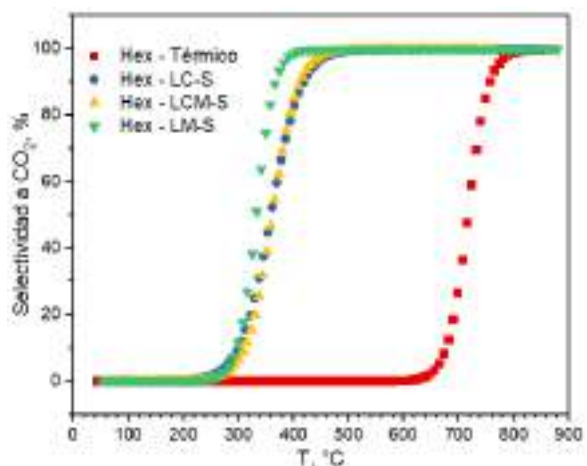
3.1. Actividad de catalizadores en polvo y soportados

La oxidación térmica de los COV se produjo en

un rango de temperatura entre 650°C y 800°C. Tanto los catalizadores en polvo como los soportados mostraron actividad en la oxidación de hexano, tolueno y 2-propanol; permitiendo disminuir la temperatura de oxidación en más de 300°C. En todos los casos, el tolueno mostró una temperatura de oxidación catalítica más alta frente a los otros COVs. Como ejemplo se muestra en la **Figura 2** a y b, el perfil de oxidación del hexano con los tres catalizadores en polvo (LC, LCM y LM) y soportados (LC-S, LCM-S y LM-S); donde se puede apreciar una clara disminución en el rango de temperatura de oxidación, es decir, una pendiente mayor cuando se usaron los catalizadores soportados. Esto da cuenta de que se logra una oxidación más homogénea con los catalizadores soportados, tal vez porque permiten una mejor difusión del gas en contraste con los catalizadores en polvo.



a



b

Figura 2. Oxidación catalítica de hexano: a. catalizadores en polvo; b. catalizadores soportados.

Por otro lado, en la **Figura 2** se observa que el catalizador LM permite temperaturas de oxidación total más bajas que los catalizadores LC y LCM. Esta tendencia se observó tanto en los catalizadores

en polvo como soportados y para los 3 COVs evaluados individualmente. Los experimentos con la mezcla de COVs **Figura 3** confirmaron al catalizador LM-S como el de mejor comportamiento; además de que no mostraron un cambio muy significativo en el rango de temperatura de oxidación de la mezcla con respecto a los valores obtenidos para COVs individuales.

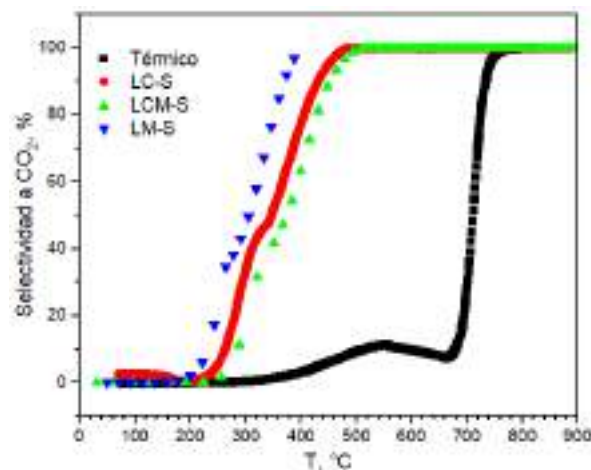


Figura 3. Oxidación de mezcla de COVs.

3.2. Caracterización de los catalizadores

A través de análisis gravimétrico se determinó que el porcentaje de catalizador depositado en los monolitos fue de 8% ($\pm 1\%$).

El análisis por XRD **Figura 4** confirmó la obtención de las fases tipo perovskita para los catalizadores en polvo LC, LCM y LM. Sin embargo, XRD no permitió observar las señales de dichas fases en los catalizadores soportados (LCM-S) debido a la baja proporción catalizador/cordierita en las muestras analizadas. Se observa también (ampliación) un desplazamiento de los picos de difracción debido a la sustitución de Co por Mn en los catalizadores LC, LCM y LM; indicando la incorporación del Mn en la estructura tipo perovskita [11].

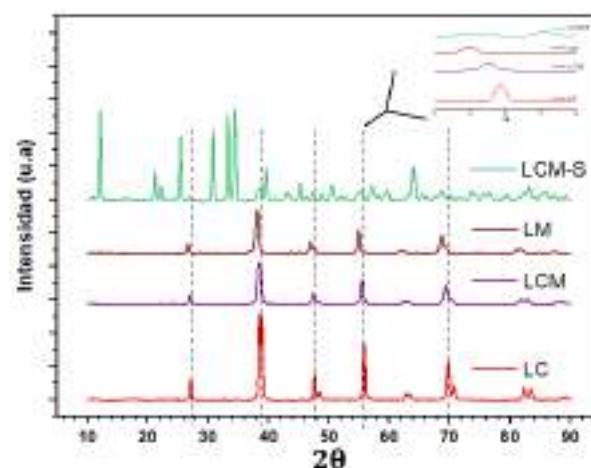


Figura 4. Difractogramas de los catalizadores.

En el análisis superficial por SEM sí se pudo observar una buena deposición de catalizador en la superficie del soporte monolítico. Esto se evidenció en el cambio de rugosidad de la superficie del monolito limpio **Figura 5a** después de que fue impregnado con el catalizador tipo perovskita **Figura 5b**. Adicionalmente, también se observó un evidente cambio en la geometría cuadrada de los canales del monolito limpio **Figura 5c**, hacia una geometría un poco más circular **Figura 5d**, causada por la acumulación de catalizador en las esquinas de los canales monolíticos.

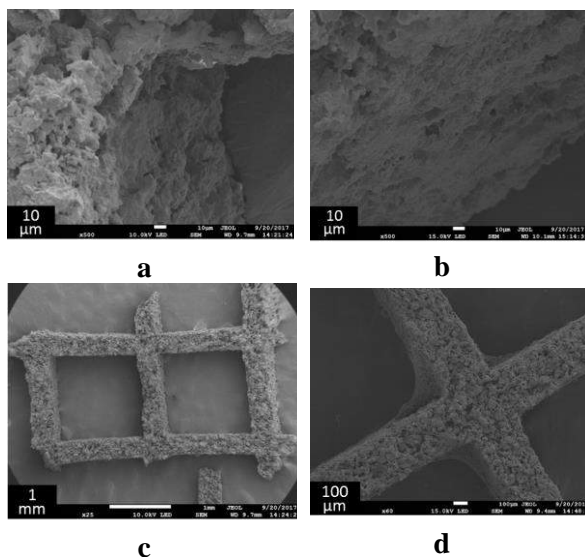


Figura 5. Micrografías SEM de los catalizadores monolíticos.

La superficie de los catalizadores también fue caracterizada por XPS. Los espectros generales permitieron observar un aumento significativo en la cantidad de oxígeno superficial de los catalizadores soportados. Como referencia se muestran los resultados del sistema LM (**Tabla 1** a y b).

Tabla 1. Análisis superficial por XPS del catalizador LM y LM-S.

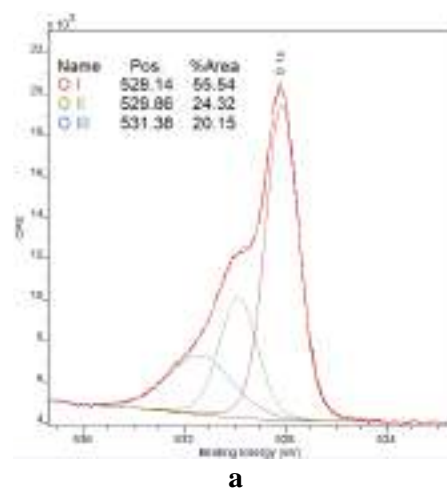
| LM | | | | |
|-------|--------|------|----------|-------|
| Name | Pos. | FWHM | Area | At% |
| C 1s | 283.99 | 2.90 | 4924.93 | 47.65 |
| O 1s | 527.99 | 4.06 | 11950.75 | 39.46 |
| La 3d | 832.99 | 7.11 | 34233.47 | 6.96 |
| Mn 2p | 640.99 | 4.35 | 8521.77 | 5.93 |

a

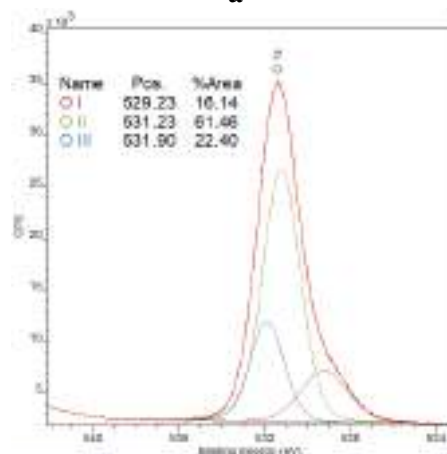
| LM-S | | | | |
|-------|--------|------|----------|-------|
| Name | Pos. | FWHM | Area | At% |
| O 1s | 531.79 | 3.49 | 23090.58 | 52.78 |
| C 1s | 283.79 | 3.24 | 1530.11 | 10.25 |
| La 3d | 832.79 | 6.97 | 6848.98 | 0.96 |
| Mn 2p | 640.79 | 4.32 | 1314.00 | 0.63 |
| Si 2s | 153.79 | 3.90 | 5044.28 | 35.38 |

b

Complementariamente, los espectros de alta resolución para el O1s (**Figura 6** a y b) indicaron que en los catalizadores soportados existe una mayor cantidad de especies de oxígeno adsorbido del tipo peróxido (O_2^{2-} , OII) y superóxido (O_2^- , OIII); mientras que en los catalizadores en polvo las especies de oxígeno del lattice (O^{2-} , OI) presentan mayor intensidad [11]. Esto promueve la hipótesis de una clara interacción entre el catalizador tipo perovskita y el monolito de cordierita que además del incremento en las especies adsorbidas de oxígeno, está asociado a un mayor número de vacancias de oxígeno en el catalizador y promueve de la difusión de oxígeno a través del lattice. De esta forma se podría justificar también que el perfil de oxidación de los catalizadores monolíticos sea más homogéneo que en de los catalizadores en polvo por al aumento en las especies de oxígeno superficial adsorbido.



a



b

Figura 6. Espectros XPS del O1s en los catalizadores de LM: a. En polvo; a. Soportado.

4. Conclusiones

El método de autocombustión, acompañado del tratamiento térmico posterior, permite obtener satisfactoriamente las fases tipo perovskita para los

diferentes catalizadores sintetizados, como se pudo observar por XRD. Además, este método permite obtener en corto tiempo las cantidades de catalizador suficiente para la preparación los catalizadores monolíticos.

El método de recubrimiento empleado permitió lograr deposiciones de catalizador alrededor del 8% después de 2 impregnaciones, y el análisis por SEM corrobora que dicho recubrimiento provoca un cambio en la superficie y geometría de los canales monolíticos.

Tanto los catalizadores en polvo (LC, LCM y LM) como los soportados (LC-S, LCM-S y LM-S) mostraron actividad catalítica en la oxidación de hexano, tolueno y 2-propanol. Permitiendo disminuir la temperatura de oxidación de los COVs en más de 300°C, lo cual es un ahorro energético considerable. Las diferencias en los perfiles de oxidación de los catalizadores en polvo y soportados se asoció a un incremento en las especies reactivas de oxígeno superficial en los sistemas monolíticos; probablemente debido a la interacción del catalizador con el monolito de cordierita. En el mismo sentido, el catalizador basado en La y Mn (LM, LM-S) fue el de mayor actividad en la oxidación individual y en la mezcla de los COVs; por lo que se plantea su uso para la evaluación de otros parámetros de eficiencia como la velocidad espacial, la concentración de COVs y el efecto de la humedad dentro del mismo proyecto.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias, Hatch Indisa S.A.A y a la Universidad de Antioquia por el soporte económico a través del proyecto CNBT código 564374755901.

6. Referencias

- [1] EPA, "Volatile Organic Compounds' Impact on Indoor Air Quality," 2017. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality>. [Accessed: 15-Aug-2016].
- [2] F. I. Khan and A. K. Ghoshal, "Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air," *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 13, pp. 527–545, 2000.
- [3] M. S. Kamal, S. A. Razzak, and M. M. Hossain, "Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review," *Atmos. Environ.*, vol. 140, pp. 117–134, 2016.
- [4] W. B. Li, J. X. Wang, and H. Gong, "Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal

catalysts," vol. 148, pp. 81–87, 2009.

[5] C. Zhang *et al.*, "LaMnO₃ perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 148–149, pp. 490–498, 2014.

[6] J. A. Gómez-Cuaspué and J. S. Valencia-Ríos, "SÍNTESIS DE ÓXIDOS TIPO PEROVSKITA, MEDIANTE POLIMERIZACIÓN CON ÁCIDO CÍTRICO Y COMBUSTIÓN CON GLICINA," *energética*, no. 41, pp. 5–12, 2008.

[7] S. Specchia, A. Civera, and G. Saracco, "In situ combustion synthesis of perovskite catalysts for efficient and clean methane premixed metal burners," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, pp. 5091–2004, 2004.

[8] M. Alifanti, M. Florea, and V. I. Pa, "Ceria-based oxides as supports for LaCoO₃ perovskite; catalysts for total oxidation of VOC," vol. 70, pp. 400–405, 2007.

[9] G. Hernández and C. Montes De Correa, "LOS MONOLITOS."

[10] Patente, "LOS MONOLITOS Gildardo Hernández S. y Consuelo Montes de Correa Grupo Catálisis Ambiental, Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, Apartado Aéreo 1226, Medellín-Colombia."

[11] H. Liang *et al.*, "Influence of partial Mn-substitution on surface oxygen species of LaCoO₃ catalysts," *Catal. Today*, vol. 201, no. 1, pp. 98–102, 2013.

DESARROLLO DE MATERIALES BASADOS EN CIRCONTATOS MIXTOS DE Li-Na PARA LA CAPTURA DE CO₂ A ALTA TEMPERATURA

Diana Peltzer, John Múnera, Laura Cornaglia*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santa Fe, Argentina

**E-mail: lmcornag@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

Se desarrollaron materiales basados en circonatos mixtos de Li-Na para la captura de CO₂ a alta temperatura, sintetizados a partir de carbonatos de metales alcalinos y circonia de tamaño de partícula nanométrico. Los materiales fueron caracterizados por espectroscopia Raman y evaluados por termogravimetría y desorción de CO₂ a temperatura programada. Se confirmó en todos los sólidos la presencia de las especies m-ZrO₂, m-Na₂ZrO₃, t-Li₂ZrO₃, m-Na₂CO₃ y m-Li₂CO₃. A medida que aumentó el contenido de Na, también aumentó la proporción Na₂ZrO₃/Li₂ZrO₃. Todos los sólidos presentaron buenas propiedades de captura a $p_{CO_2}=0,1$ bar, y en los materiales con mayor contenido de Na₂ZrO₃ se observaron mejores velocidades de carbonatación y menores velocidades de regeneración. Esto también fue corroborado por espectroscopia Raman *operando*, que permitió monitorear la evolución de las especies participantes de la reacción. Mediante esta técnica se confirmó, además, la presencia de carbonatos fundidos Li₂CO₃-K₂CO₃ en el material dopado con K, que sin embargo no ejercerían un efecto benéfico en la velocidad de captura de los materiales. Finalmente, los sólidos retuvieron el 71% de su capacidad inicial de captura en 20 ciclos, indicando buenas propiedades de estabilidad.

Palabras clave: captura de CO₂, alta temperatura, Na₂ZrO₃, Li₂ZrO₃

Abstract

In this work, Li₂ZrO₃-Na₂ZrO₃ based materials were developed for CO₂ capture at high temperature, synthesized by alkali metal carbonates and nanometric zirconia as starting reagents. The solids were characterized by laser Raman spectroscopy (LRS) and were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) and temperature programmed desorption (TPD) of CO₂. All solids showed the presence of m-ZrO₂, m-Na₂ZrO₃, t-Li₂ZrO₃, m-Na₂CO₃ y m-Li₂CO₃ species. The Na₂ZrO₃/Li₂ZrO₃ ratio increased with the Na content in the sample. All materials showed good capture properties at $p_{CO_2}=0,1$ bar; moreover, higher capture rates but lower desorption rates were observed as the Na content increased in the material. This behavior was further confirmed by *operando* LRS, where the molten Li₂CO₃-K₂CO₃ phase was also confirmed. Finally, the materials retained about the 71% of their initial capture capacity after 20 cycles, showing good stability properties.

Keywords: CO₂ capture, high temperature, Na₂ZrO₃, Li₂ZrO₃

1. Introducción

El crecimiento progresivo de la población mundial, así como el aumento del nivel socioeconómico de los países en desarrollo, exige una producción de energía cada vez mayor. Por lo tanto, la matriz energética actual necesita ser replanteada a fin de incorporar métodos de producción de energía más eficientes y diversificar las fuentes de recursos energéticos. Si bien se están incorporando nuevas tecnologías para la utilización de energías alternativas, su desarrollo es hasta el momento limitado, y los combustibles fósiles continúan siendo la principal fuente de producción de energía. Uno de los grandes problemas asociados a la combustión de recursos fósiles es la emisión de grandes cantidades de CO₂, que es considerado en la actualidad el principal gas de efecto invernadero (GEI). Surgen, entonces, las estrategias de captura y almacenamiento o utilización de CO₂ (CCS y CCU) [1]. Dentro de las tecnologías para la captura de CO₂, la captura a alta temperatura permite su incorporación en plantas de potencia y puede acoplarse, además, a reacciones de reformado para la producción de H₂. Dicha tecnología se basa en la carbonatación de compuestos químicos, cuyo rango óptimo de operación está definido termodinámicamente. Entre los materiales utilizados, los circonatos de litio presentan buenas propiedades de captura/regeneración y son estables, pero su velocidad de reacción es baja. Se ha reportado que el dopaje con K ejerce un efecto benéfico en la velocidad de reacción de estos materiales, debido a la generación de carbonatos fundidos que reducen las limitaciones difusivas [2]. Por otra parte, los circonatos de sodio poseen una elevada cinética de captura, pero se regeneran a mayores temperaturas [3]. A partir de la combinación de estos circonatos podrían, entonces, obtenerse materiales con nuevas y mejores propiedades de captura. Por lo tanto, el presente trabajo se centra en el desarrollo de circonatos mixtos con distintas relaciones molares Li/Na. Se evaluó, además, el efecto del dopaje con K en esta clase de materiales. Se identificaron las especies presentes en los sólidos mediante distintas técnicas de caracterización. Se evaluaron también sus propiedades de captura a diferentes presiones parciales de CO₂, así como sus propiedades de regeneración y estabilidad. Finalmente, se realizó el seguimiento de la evolución de las fases presentes en los materiales durante el proceso de captura/desorción mediante Espectroscopia Laser Raman *Operando*.

2. Experimental

Todos los materiales fueron sintetizados mediante impregnación húmeda de sales de Li, Na

y K en ZrO₂ de tamaño de partícula nanométrico. Más específicamente, en cada síntesis se disolvieron las sales carbonato de los metales alcalinos en una solución acuosa de ácido acético. Posteriormente, se adicionó una suspensión comercial de nanopartículas de ZrO₂ estabilizada en ácido acético (Nyacol® ZRO2AC), y se agitó hasta la obtención de una pasta de consistencia espumosa. La muestra se secó en estufa por 12 horas y se calcinó a 650°C por 6 horas. La composición y la nomenclatura de los materiales se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura, composición y capacidad de captura teórica de los sólidos sintetizados

| Material | Relación molar Li/Na/Zr y K/Na/Li/Zr | Capacidad de captura teórica ^a |
|--|--|---|
| Li _{1,27} Na _{0,35} Ny | 1,27:0,35:1 | 0,233 |
| K _{0,04} Li _{1,22} Na _{0,34} Ny | 0,04:1,22:0,34:1 | 0,219 |
| Li _{1,20} Na _{0,40} Ny | 1,2:0,4:1 | 0,229 |
| Li _{0,80} Na _{0,80} Ny | 0,8:0,8:1 | 0,220 |

^a g CO₂ g mat⁻¹, calculados a partir de la estequiometría de las reacciones de carbonatación, suponiendo la conversión total a Li₂ZrO₃ y Na₂ZrO₃ durante la síntesis.

Los espectros Raman se adquirieron con un espectrómetro LabRam (Horiba- Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio Olympus (50X), equipado con un detector CCD enfriado a -70°C utilizando el efecto Peltier. La fuente de excitación fue de 532 nm proveniente de un Láser de estado sólido Spectra Physics. La potencia del Láser se fijó en 30 mW. Las medidas *operando* se realizaron empleando una celda marca Linkam acoplada al sistema Raman. La concentración de CO₂ utilizada en estas experiencias fue del 50% en Argón, con un flujo de 20 mL min⁻¹. La evolución de los gases de reacción fue monitoreada en simultáneo utilizando un espectrómetro de masas.

Las medidas termogravimétricas se realizaron en un equipo Mettler Toledo Star, con módulo TGA/SDTA 851, en una atmósfera circulante de 100 mL min⁻¹ a 1 bar. En todos los experimentos se usaron aproximadamente 15 mg de muestra colocados dentro de un crisol de alúmina de 70 µL. Antes de comenzar con el análisis, se llevó el sorbente a 700°C en flujo de N₂ para la eliminación de los carbonatos formados previamente. Cada ciclo de captura/desorción fue dividido en tres

etapas: captura, regeneración y enfriamiento.

La estabilidad de los sólidos se evaluó en un reactor de lecho fijo convencional. El sistema fue alimentado con 39% de CO₂ en N₂ durante la etapa de captura (90 min., 500°C), y con N₂ puro durante la regeneración (de 500°C a 700°C, 10°C min⁻¹, y 15 min. a 700°C) y enfriamiento a 500°C. Los gases de salida ingresaron a un reactor de lecho fijo para su metanación, utilizando un catalizador comercial de Níquel, alimentando a este una corriente de H₂ de 35 mL min⁻¹. La corriente de salida fue analizada en un cromatógrafo FID (Shimadzu GC-8A) conectado en línea. Los gramos de CO₂ por gramo de material, fueron calculados mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{g \text{ CO}_2}{g \text{ mat}} = \frac{A * PM_{\text{CO}_2}}{F * M. \text{ muestra}}$$

donde A es el área de la señal obtenida por cromatografía, PM CO₂ es el peso molecular del CO₂, F es el factor de calibración del cromatógrafo y M es la masa de la muestra colocada en el reactor.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización estructural

En la Figura 1 se presentan los espectros Raman de los sólidos sintetizados, cuyas relaciones Li/Na se especifican en la Tabla 2.

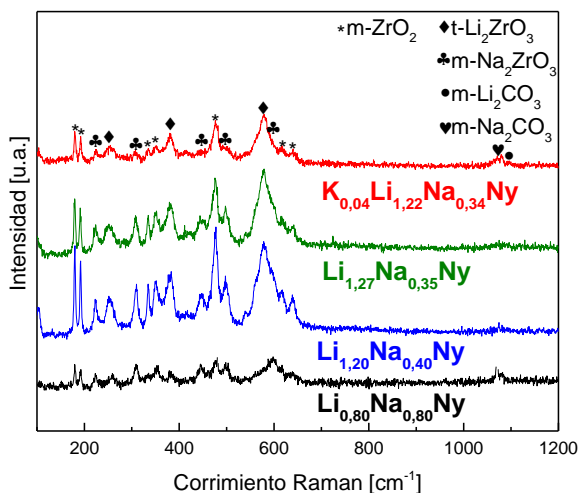


Figura 1. Espectros Raman de los sólidos frescos

En los espectros puede confirmarse la presencia de las especies m-ZrO₂, m-Na₂ZrO₃, t-Li₂ZrO₃, m-Na₂CO₃ y m-Li₂CO₃, a partir de las señales entre 150 cm⁻¹ y 700 cm⁻¹, correspondientes a diferentes modos vibracionales de la red de la circonia [3], y vibraciones de los enlaces M-O y Zr-O de la red de circonatos (M=Li, Na) [4,5]. Las señales a 310 cm⁻¹ y 597 cm⁻¹ corresponden a m-Na₂ZrO₃ y la banda a 578 cm⁻¹ pertenece a la señal principal de t-Li₂ZrO₃ [4]. Se observa, además, el doblete

característico de m-Na₂CO₃ a 1070-1080 cm⁻¹ y la señal de m-Li₂CO₃ a 1090 cm⁻¹ [6]. Todas las especies observadas mediante espectroscopia Raman fueron también confirmadas por difracción de rayos X (no mostrado). Mientras mayor es la carga nominal de Na, la intensidad de las señales correspondientes a la fase m-Na₂ZrO₃ aumenta, mientras que la de t-Li₂ZrO₃ disminuye. Adicionalmente, para los materiales con igual relación molar Li/Na, se observa que en el sólido dopado con potasio, la intensidad de las bandas pertenecientes a m-Na₂ZrO₃ es menor respecto al sólido sin dopar, lo que podría indicar un efecto negativo del potasio en la formación de la especie circonato de sodio. Finalmente, la presencia de especies carbonato podría deberse a una conversión incompleta de los reactivos durante la etapa de calcinación o a que los materiales reaccionan con el CO₂ atmosférico en condiciones ambiente.

3.2 Propiedades de captura y regeneración

En la Figura 2 se muestran las curvas de ganancia de masa en función del tiempo, obtenidas por TGA a 0,1 bar de CO₂ durante 90 minutos de reacción. A partir de estas curvas se calcularon las velocidades iniciales de reacción (Tabla 2). Todos los materiales alcanzan entre el 75 y 90 % de su capacidad teórica de captura al final de la etapa. Adicionalmente, puede observarse que la velocidad de captura aumenta con el incremento del contenido de Na en la muestra.

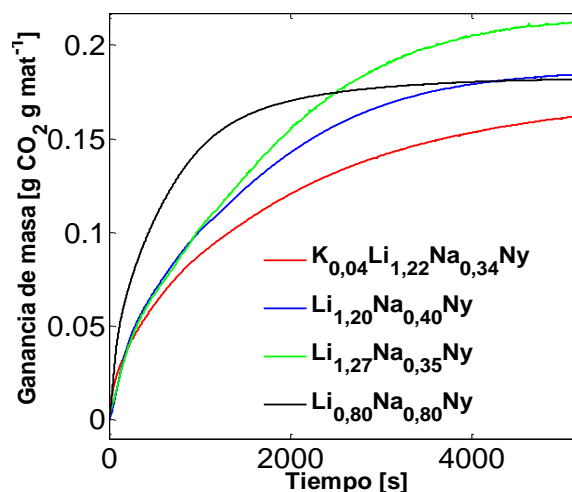


Figura 2. Curvas de ganancia de masa en función del tiempo a 500°C y pCO₂ = 0, 1 bar

Para las muestras con la misma relación Li/Na, Li_{1,27}Na_{0,35}Ny y K_{0,04}Li_{1,22}Na_{0,34}Ny, el K ejercería un efecto positivo en la velocidad inicial de reacción. Sin embargo, a medida que avanza la reacción, la velocidad de captura en el compuesto dopado disminuye, y al final de la etapa de captura éste presenta un menor porcentaje de captura. Esta

menor velocidad conforme avanza la reacción podría estar asociada a la menor proporción de $m\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ en el material, de acuerdo con lo observado por espectroscopia Raman (Figura 1). En términos absolutos, el material que posee la mejor capacidad de captura es $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$ ($0,21 \text{ g CO}_2 \text{ g mat}^{-1}$) lo cual está de acuerdo con su mayor contenido de litio, ya que la capacidad de captura teórica de Li_2ZrO_3 es mayor a la de Na_2ZrO_3 .

La mejor velocidad de reacción de Na_2ZrO_3 respecto a Li_2ZrO_3 podría estar asociada a las diferencias estructurales que presentan estos compuestos [7]. El Na_2ZrO_3 posee una estructura laminar, donde los átomos de sodio se localizan entre las capas de $(\text{ZrO}_3)_2$. Sin embargo, en Li_2ZrO_3 los átomos de Li se encuentran en canales estrechos. Por lo tanto, el Na poseería una movilidad iónica mayor respecto al Li, otorgándole una mayor velocidad de reacción.

Tabla 2. Velocidad de captura de los materiales a $p\text{CO}_2 = 0,1 \text{ bar}$

| Material | Relación molar Li/Na | Velocidad de captura ^a (p/p s^{-1}) |
|--|----------------------|---|
| $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$ | 3,6 | 0,08 |
| $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$ | 3,6 | 0,19 |
| $\text{Li}_{1,20}\text{Na}_{0,40}\text{Ny}$ | 3 | 0,11 |
| $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$ | 1 | 0,3 |

Como se mencionó, es importante que los materiales posean buenas propiedades de regeneración. En la Figura 3 se muestran las curvas de variación de masa durante la etapa de regeneración, representadas como porcentaje (%) de desorción en función del tiempo. Este % de desorción está referido a la cantidad total de CO_2 capturado por cada material durante la etapa de captura, y podría expresarse como $[\Delta m_{\text{desorción}} / -\Delta m_{\text{captura}}] * 100$, donde Δm denota la variación entre la masa del material a un determinado tiempo y la masa al inicio de la etapa. De este modo, se observa que todos los materiales, a excepción de $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$, logran regenerarse completamente luego de 50 minutos (3000 segundos). Este último alcanza solamente el 90% de desorción al final de la etapa de regeneración. Debe notarse que todas las curvas poseen un perfil de desorción similar, incluyendo dos estadios con distintas velocidades de regeneración. Todos los materiales presentan una velocidad inicial de desorción similar (primer estadio). Luego de alcanzado determinado porcentaje de desorción, se produce un quiebre en la curva, y la velocidad disminuye

considerablemente (segundo estadio). Finalmente, hacia el final de la etapa de regeneración, la velocidad de desorción se aproxima a cero.

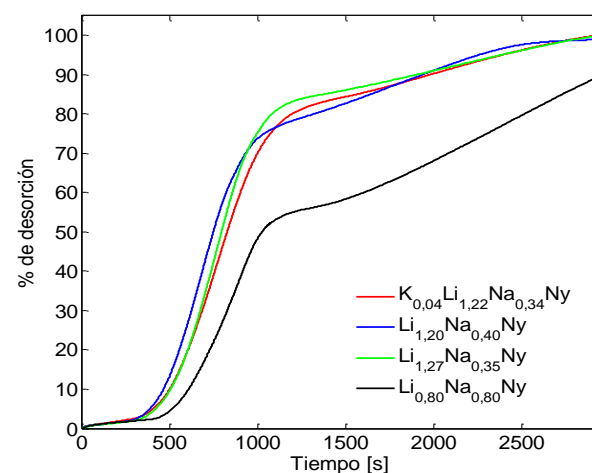


Figura 3. Curvas de porcentaje de desorción, expresadas como $[\Delta m_{\text{desorción}} / -\Delta m_{\text{captura}}] * 100$

La presencia de más de un estadio de regeneración podría asociarse a la decarbonatación de las distintas especies circonato presentes en los materiales, como fue observado por Gamboa et al. [8]. Se ha observado, para ambos circonatos, que la cinética de desorción es fuertemente dependiente de la temperatura y estaría gobernada químicamente [8, 9]. Adicionalmente, de acuerdo con López-Ortiz et al. [10], la velocidad de regeneración de Na_2ZrO_3 a 780°C es un orden de magnitud menor respecto a la de Li_2ZrO_3 . Por lo tanto, la pendiente inicial de regeneración podría asociarse a la decarbonatación de especies $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, mientras que la segunda parte de la curva correspondería a la desorción de CO_2 en $m\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$, siendo ambos estadios regidos químicamente. Además, mientras mayor sea el contenido de sodio en la muestra, menor será su velocidad de regeneración.

Finalmente, se estudió la eficiencia de captura de $\text{Li}_{1,27}\text{Na}_{0,35}\text{Ny}$ y $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$ en 20 ciclos consecutivos de captura/desorción en un sistema TPD, a fin de evaluar la estabilidad de esta clase de materiales. Pudo observarse que, en ambos casos, la eficiencia de captura disminuye en los primeros ciclos de reacción, luego de lo cual se estabiliza en un valor aproximado del 71% respecto al ciclo inicial. Esta disminución de la capacidad de captura en los ciclos iniciales podría estar asociada a cambios estructurales, de acuerdo con lo observado por DRX y espectroscopia Raman de los materiales luego de los ensayos de estabilidad (no mostrado). Además, el K no jugaría un efecto significativo en la estabilidad de los circonatos de Li-Na.

3.3 Espectroscopia laser Raman Operando

Se empleó espectroscopia laser Raman *operando* con el propósito de analizar la evolución de las fases presentes en los materiales durante un ciclo de captura/desorción y correlacionar su comportamiento con lo observado mediante ensayos termogravimétricos (Figuras 2 y 3). Si bien todos los sólidos presentaron señales circonato, carbonato y circonia, se muestran únicamente los espectros correspondientes a $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$ (Figura 4), debido a que posee señales de Na de mayor intensidad, y $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$ (Figura 5), debido a la presencia de especies de K.

Para ambos sólidos, se confirma a temperatura ambiente la presencia de especies $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, $m\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ y $m\text{-ZrO}_2$. Se observa, además, el doblete característico de $m\text{-Na}_2\text{CO}_3$ a $1070\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$, el cual continúa presente aún luego del pretratamiento a 700°C .

Las señales asociadas a $m\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ (310 cm^{-1}) están presentes a temperatura ambiente y luego del pretratamiento a 700°C , pero desaparecen completamente luego de 10 minutos de captura.

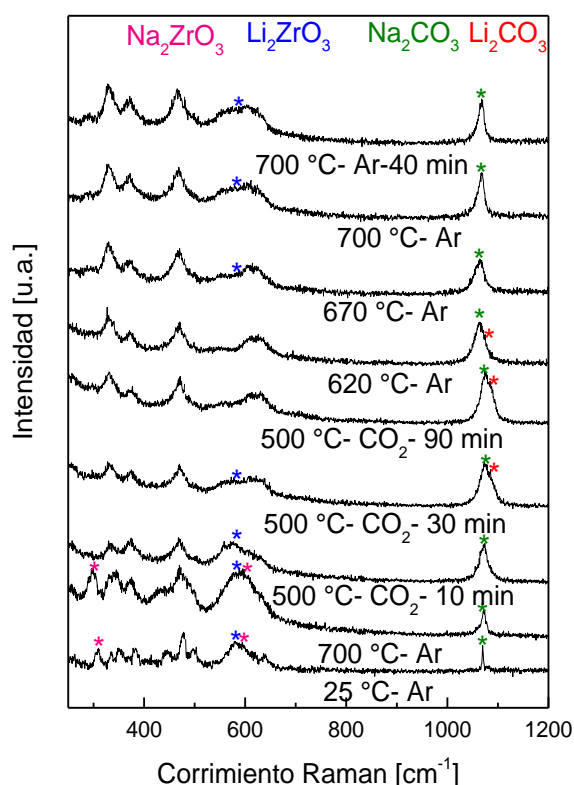


Figura 4. Espectros Raman *operando* de $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$ durante un ciclo de captura/desorción

Por su parte, la intensidad de la señal a 578 cm^{-1} , correspondiente a $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, también disminuye, pero sólo desaparece por completo luego de al menos 30 minutos de reacción. La rápida

disminución de la fase $m\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ indicaría que su velocidad de carbonatación es significativamente mayor a la de $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, lo cual es consistente con lo observado por TGA, donde la velocidad de captura aumenta a medida que lo hace el contenido de Na. Por lo tanto, la mayor velocidad de reacción de $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$ se debería a la mayor proporción de $m\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ en el material.

Se observa, además, que conforme disminuyen las señales circonato durante el proceso de captura, la intensidad de las bandas $m\text{-Na}_2\text{CO}_3$ y $m\text{-Li}_2\text{CO}_3$ crece, y se confirma en $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$ la formación de la fase $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ fundida a $1060\text{-}1065\text{ cm}^{-1}$, provocando el ensanchamiento del pico en la región de carbonatos. Adicionalmente, la proporción $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ es mayor en $\text{Li}_{0,80}\text{Na}_{0,80}\text{Ny}$, de acuerdo con el mayor contenido de Na en este material.

Debe destacarse que, durante el proceso de desorción, sólo el $m\text{-Li}_2\text{CO}_3$ logra descomponerse completamente, mientras que el $m\text{-Na}_2\text{CO}_3$ está aún presente luego de 40 minutos a 700°C . Consistentemente, sólo se visualiza la regeneración de $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, mientras que la fase $m\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ está aún ausente luego de 40 minutos de regeneración.

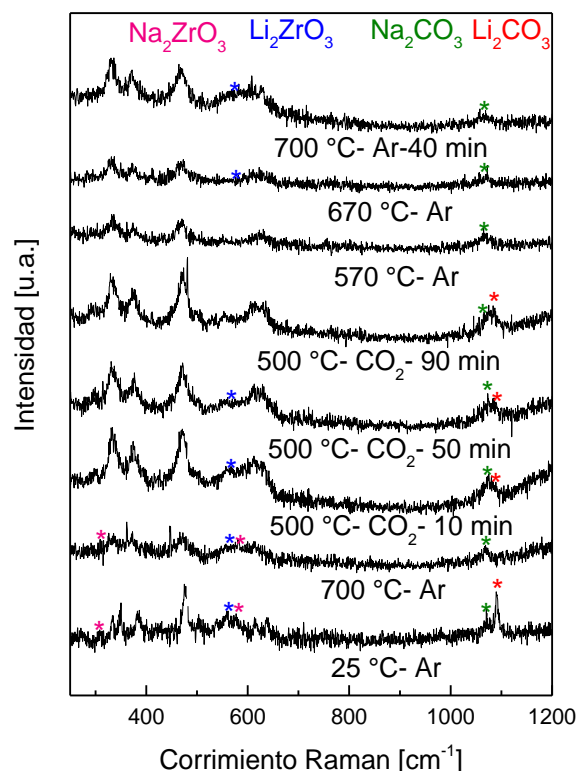


Figura 5. Espectros Raman *operando* de $\text{K}_{0,04}\text{Li}_{1,22}\text{Na}_{0,34}\text{Ny}$ durante un ciclo de captura/desorción

Estos resultados indicarían que la velocidad de descomposición de $m\text{-Na}_2\text{CO}_3$ es menor a la de $m\text{-Li}_2\text{CO}_3$, en coincidencia con lo reportado en la bibliografía para esta clase de materiales [11-13] y

lo observado por análisis termogravimétrico (Figura 3).

En la Figura 6 se presenta, a modo de ejemplo, la evolución de la señal de CO₂ obtenida por espectrometría de masas durante la etapa de regeneración, para K_{0,04}Li_{1,22}Na_{0,34}Ny. La intensidad de señal es máxima entre los 680°C-700°C, y correspondería principalmente a la descomposición de m-Li₂CO₃, de acuerdo con las observaciones realizadas por Raman.

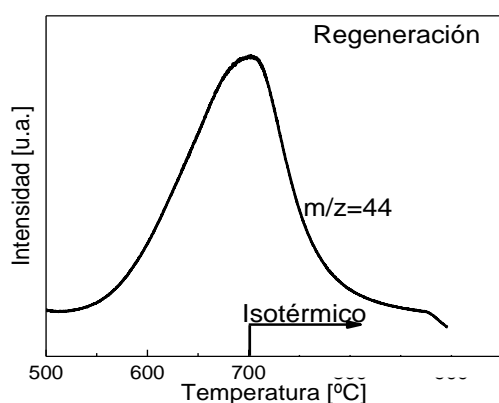


Figura 6. Señal de CO₂ obtenida por espectrometría de masas durante la regeneración.

4. Conclusiones

Se sintetizaron materiales basados en circonatos mixtos de Li-Na y Li-Na-K para la captura de CO₂, por impregnación húmeda de sales de carbonatos en circonia de tamaño de partícula nanométrico. Mediante espectroscopia laser Raman se confirmó la presencia de las fases m-ZrO₂, m-Na₂ZrO₃, t-Li₂ZrO₂, m-Na₂CO₃, y m-Li₂CO₃.

El aumento del contenido de sodio ejerce un efecto positivo en la velocidad de captura, aunque actúa en detrimento de las propiedades de regeneración. En cuanto al dopaje con potasio, si bien K_{0,04}Li_{1,22}Na_{0,34}Ny posee mejores velocidades iniciales de reacción respecto a su contraparte sin K, su velocidad disminuye conforme avanza la reacción, disminuyendo su eficiencia de captura. Este comportamiento podría estar relacionado a la menor concentración de m-Na₂ZrO₃ en el material. Del grupo de sólidos evaluados, Li_{1,27}Na_{0,35}Ny presentó la mejor eficiencia de captura, debido a un buen balance entre velocidad y capacidad de captura.

El análisis mediante espectroscopia Raman operando permitió observar la evolución de las especies involucradas en el proceso de captura/desorción. Durante la etapa de captura, la velocidad de desaparición de la fase m-Na₂ZrO₃ fue mucho mayor que la de t-Li₂ZrO₃. Se evidenció también el incremento de todas las fases carbonato,

y se confirmó la presencia de carbonatos K₂CO₃-Li₂CO₃ fundidos en la muestra dopada con potasio. Durante el proceso de regeneración, sólo se observa el incremento de la señal del t-Li₂ZrO₃. Además, la banda correspondiente al m-Na₂CO₃ continuó presente aun luego de 40 minutos de regeneración. Estos resultados indicarían que el m-Na₂ZrO₃ posee una velocidad de carbonatación significativamente superior al t-Li₂ZrO₃, pero requiere condiciones más severas de regeneración, en coincidencia con los resultados obtenidos por TGA.

Finalmente, de acuerdo con los ensayos de estabilidad, la eficiencia de captura de estos materiales disminuye en los primeros ciclos de reacción, luego de lo cual se estabiliza en un valor aproximado del 71% respecto al ciclo inicial.

5. Referencias

- [1] E. Blomen, C. Hendriks, F. Neele, Capture, *Energy Procedia*, 1 (2009) 1505.
- [2] D. Peltzer, J. Múnera, L. Cornaglia, *RSC Advances*, 6 (2016) 8222.
- [3] T. Hirata, A. E., K. M., *Journal of Solid State Chemistry*, 110 (1994) 201.
- [4] Y.V. Baklanova, T.A. Denisova, L.G. Maksimova, A.P. Tyutyunnik, I.V. Baklanova, I.R. Shein, R.B. Neder, N.V. Tarakina, *Dalton transactions*, 43 (2014) 2755.
- [5] B. Mysen, *Progress in Earth and Planetary Science*, 2 (2015).
- [6] M.H. Brooker, J.B. Bates, *The Journal of Chemical Physics*, 54 (1971) 4788.
- [7] H. Pfeiffer, E. Lima, P. Bosch, *Chemistry of Materials*, (2006) 2642.
- [8] L. Gamboa Hernández, D. Gutiérrez, V. Collins-Martínez, A. Ortiz, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 11 (2008) 137.
- [9] A. Castillo Villa, J. Salinas Gutiérrez, C.J. Navarro Gómez, G.S. Aquino De los Rios, M. Rentería Villalobos, L. Cortés Palacios, A. López Ortiz, V. Collins-Martínez, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 17338.
- [10] A. López-Ortiz, N.G.P. Rivera, A.R. Rojas, D.L. Gutierrez, *Separation Science and Technology*, 39 (2005) 3559.
- [11] D. Peltzer, J. Múnera, L. Cornaglia, M. Strumendo, *Chemical Engineering Journal*, 336 (2018) 1.
- [12] P. Sánchez-Camacho, I.C. Romero-Ibarra, H. Pfeiffer, *Journal of CO2 Utilization*, 3 (2013) 14.
- [13] G. Ji, M.Z. Memon, H. Zhuo, M. Zhao, *Chemical Engineering Journal*, 313 (2017).

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ÁCIDO FÓRMICO SOBRE CATALIZADORES PALADIO-CARBÓN BIOMÁSICO

J.L. Santos^{a,*}, F. Cazaña^b, A. Monzón^b, M.A. Centeno^a y J.A. Odriozola^a

^a *Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-US, Sevilla, España*

^b *Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Departamento de Ingeniería Química y del medioambiente, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, España*

*E-mail: josel.santos@icmse.csic.es

Resumen

La creciente demanda energética y los problemas asociados al impacto ambiental hacen que uno de los grandes retos de la sociedad actual sea la búsqueda de energías limpias y alternativas a las fuentes convencionales basadas en los combustibles fósiles. La deshidrogenación de ácido fórmico en medio líquido usando catalizadores basados en metales nobles permite producir hidrógeno de forma eficiente y libre de CO, a temperaturas moderadas, constituyendo una de las principales vías a estudiar para la explotación de sistemas de energías limpias. Nuestros estudios preliminares y la mayoría de los trabajos publicados sugieren que los catalizadores basados en Pd muestran una elevada actividad en esta reacción, aunque existe aún mucha controversia sobre la influencia de algunos parámetros de reacción. A lo largo de este trabajo se estudian factores que se han mostrado relevantes en reacción, como son la influencia de las propiedades texturales y la naturaleza del soporte. Igualmente, el empleo de soportes con elevada superficie específica llevó a la mejora de la difusión de productos intrapartícula y en consecuencia a una clara mejoría de la actividad catalítica. Además, y dado a que la reacción se desarrolla en medio acuoso, el carácter hidrófilo de los catalizadores juega un papel fundamental en reacción. Por último, se pudo así comprobar que catalizadores basados en carbones hidrófilos, no mostraban procesos de sinterizado, ni lavado de la fase activa, mostrándose activos a largos tiempos de reacción.

Palabras clave: Ácido Fórmico, Economía del hidrógeno, Paladio, Carbón, Catalizadores Heterogéneos.

Abstract

The growing energy demand and the problems associated with environmental impact make one of the great challenges of today's society the search for clean and alternative energies to conventional sources based on fossil fuels. The dehydrogenation of formic acid in liquid phase using catalysts based on noble metals allows to produce hydrogen efficiently and CO free, at moderate temperatures, constituting one of the main routes to study for the exploitation of clean energy systems. Our preliminary studies and most published studies suggest that Pd-based catalysts show high activity in this reaction, although there is still much controversy about the influence of some reaction parameters. Throughout this work, factors that have been shown to be relevant in reaction are studied, such as the influence of the textural properties and the nature of the support. Likewise, the use of high specific surface supports led to the improvement of the intraparticle product diffusion and consequently to a clear improvement of the catalytic activity. In addition, and given that the reaction takes place in an aqueous medium, the hydrophilic character of the catalysts plays a fundamental role in reaction. Finally, it was thus possible to verify that catalysts based on hydrophilic carbons, showed no sintering processes, nor washing of the active phase, being active at long reaction times.

Keywords: Formic Acid, Hydrogen economy, Palladium, Charcoal, Heterogeneous Catalysts.

1. Introducción

Durante las últimas décadas, el hidrógeno, considerado como un portador de energía limpio y renovable, se está consolidando como uno de los candidatos más prometedores para cumplir con la demanda creciente de energía mundial [1]. Aunque a día de hoy, el almacenamiento seguro y eficiente de hidrógeno sigue siendo uno de los principales retos a superar. En este sentido, recientemente ha sido propuesto un proceso cíclico que involucra ácido fórmico como almacenamiento seguro y eficiente, capaz de liberar hidrógeno en función de la demanda. Esto ha provocado, en los últimos años, un aumento exponencial en la investigación sobre el uso de ácido fórmico como fuente de almacenamiento de hidrógeno [2-3].

La razón de este interés es triple. En primer lugar, el ácido fórmico contiene un 4.4% en peso de H₂, lo que equivale a 53 g de H₂/L con un punto de inflamación de 69 °C, mucho más alto que el de algunos de los combustibles usados en la actualidad, como la gasolina (-40 °C) y el metanol (12 °C), siendo además de naturaleza poco tóxica.

En segundo lugar, el ácido fórmico puede ser producido por hidrogenación de dióxido de carbono en agua [4], lo que puede contribuir a la reducción de la cantidad de CO₂ en la atmósfera, uno de los grandes problemas medioambientales actuales.

Y por último y no menos importante, la reacción de deshidrogenación del ácido fórmico para generar H₂, es rápida y fácilmente controlable. Todo ello hace al fórmico un combustible ideal no sólo para aplicaciones estáticas, sino también para aplicaciones móviles.

Por estos motivos, la deshidrogenación de ácido fórmico se ha convertido en una de las estrategias más prometedoras para el almacenamiento y producción de hidrógeno, pero los factores cruciales para realizar un catalizador eficiente siguen siendo controvertidos. Pensando en esta potencial aplicación, una de las características más importantes que debe tener un catalizador de deshidrogenación de ácido fórmico es que debe ser altamente selectivo para esta reacción (ecuación 1) frente a la reacción de deshidratación, que da como resultado la formación de agua y monóxido de carbono (ecuación 2).



La participación de la reacción de deshidratación no sólo reduce la cantidad de hidrógeno producido,

sino que genera CO, que es un veneno para los catalizadores de las células de combustible, y que, por lo general, debe de permanecer en concentraciones inferiores a 10 ppm en las corrientes de alimentación de H₂. Es por ello, por lo que ha sido extensamente reportado, que trabajar en disoluciones acuosas, en detrimento de soluciones orgánicas como decalina, etanol o acetona, favorece la reacción de deshidrogenación frente a la reacción de deshidratación.

Un medio acuoso de reacción, favorece la inhibición de la producción CO, pero obliga a trabajar con catalizadores hidrofílicos o anfóteros. Este efecto ha sido estudiado previamente por varios autores, en donde se demuestra que la naturaleza del soporte catalítico, juega un papel fundamental en el contacto entre la fase activa y el reactivo [5]. Han sido evaluados una gran cantidad de catalizadores carbonosos heterogéneos para esta reacción en medio líquido (Pd, Pt, Au, Ru y Ag), permitiendo producir hidrógeno de forma limpia y eficiente a temperaturas moderadas [6] haciéndolo idóneo para su empleo en dispositivos móviles, pero en este campo la falta de selectividad sigue siendo uno de los principales problemas.

En el presente trabajo se desarrollan catalizadores heterogéneos de paladio soportados en carbones biomásicos de distinta naturaleza, altamente selectivos y activos para la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico. Los soportes carbonosos fueron obtenidos por pirólisis de celulosa microcristalina y sarmiento de vid, y sus propiedades texturales y superficiales fueron optimizadas mediante tratamientos químicos previos y posteriores al proceso de pirolisis.

2. Experimental

Como materiales biomásicos de partida se tomaron celulosa microcristalina comercial en polvo (Sigma Aldrich, CAS: 9004-34-6) usada en primera aproximación como modelo de biomasa residual, y sarmiento del vástago de vid, cedido de Bodegas viñas del vero de Barbastro (Huesca), empleado como fuente biomasa residual real.

Estas biomasas fueron pirolizadas en un horno tubular, a 800°C durante dos horas, con una rampa de 10°C/min, y una atmósfera de pirólisis oxidante (CO₂, 200 mL/min). Posteriormente el enfriamiento se realizó en atmósfera inerte (N₂, 200 mL/min), con el objetivo de eliminar posibles especies carbonatadas. Los problemas asociados al trato de biomasa real, en este caso nuestro sarmiento de vid, se solucionaron en primera instancia disminuyendo el tamaño de partícula,

moliendo el sarmiento y tamizándolo por debajo de 1 mm. Y posteriormente los problemas asociados a la elevada carga mineral del material de partida, se solucionaron tratando el material biomásico con HNO₃ 50% volumen, durante 30 minutos, reduciendo la carga mineral total en un 96%. Generando de esta manera carbones pirolíticos similares tras el proceso de pirólisis. Los soportes así generados se denominaron, C_{cel} CO₂ y C_{sar} CO₂.

Con objeto de mejorar las propiedades texturales de los carbones biomásicos, los materiales de partida fueron tratados con una disolución acuosa de ZnCl₂, (relación peso agente químico/biomasa de 2:1) manteniéndose en agitación por dos horas, y posteriormente y tras ser secados en estufa a 100°C, se pirolizaron siguiendo el protocolo anterior. La nomenclatura usada en este caso, es parecida a la anterior en donde se le añade ZnCl₂.

Por otro lado, estos 4 carbones obtenidos, de naturaleza mayoritariamente hidrofóbica, fueron activados químicamente mediante su inmersión en una solución 4 M de ácido nítrico, durante dos horas en agitación constante, a temperatura ambiente. Tras esto los carbones fueron lavados hasta pH neutro, para eliminar los posibles restos de grupos nitrogenados. De igual manera estos carbones presentan HNO₃ en su nomenclatura.

Los catalizadores de paladio fueron preparados usando el método de impregnación a humedad incipiente empleando como soporte los carbones biomásicos generados. Para ello se usó una disolución acetónica de acetato de paladio (II) con la concentración adecuada para obtener una carga del 10% en peso final, la cual fue añadida por goteo. Posteriormente, fueron secados en la estufa a 100 °C y reducidos a 350 °C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, en una atmósfera N₂/H₂ (50:50) durante 1 h. Como referencia, se utilizó un catalizador comercial con un 10% en peso de Pd soportado en carbón activo (Alfa Aesar).

Tantos los soportes como los sistemas catalíticos generados para este trabajo, fueron estudiados mediante las siguientes técnicas de caracterización de materiales: DRX, BET, DRIFTS, ICP, TEM, SEM, RAMAN y Análisis Elemental.

Las medidas de actividad catalítica se realizaron en un sistema experimental compuesto por un matraz de fondo redondo de cuatro bocas, acoplado a un refrigerante para evitar la evaporación del ácido fórmico, una bureta automática que permite el control total del reactivo en reacción a que se controlaba la adición de ácido fórmico en reacción (Sigma Aldrich, 95% pureza), un electrodo que permite la medida del pH y una entrada de

nitrógeno, controlado por un controlador de flujo másico, usado como gas de arrastre (100 mL·min⁻¹). En el interior del matraz se introducen 80 mL de agua destilada, en donde se dispersan 100 mg de catalizador en constante agitación. Sobre esta mezcla y justo antes de comenzar la reacción se adiciona una solución acuosa con la cantidad de ácido fórmico necesaria para una concentración de HCOOH final dentro del matraz de 1M (relación Pd/HCOOH de 0,02), bajo agitación constante de 1036 rpm y 50 °C de temperatura.

El flujo constante de N₂ (100 mL·min⁻¹) sirve para arrastrar los gases formados y al mismo tiempo servir como patrón interno para analizar “on-line” los posibles productos de reacción (H₂, CO₂ y CO) usando un micro-GC equipado con una columna MS-5A, para seguir el H₂ y el CO, y un analizador VAISALA para determinar la producción de CO₂. Los resultados de actividad se expresaron como producción de volumen total acumulativo (H₂+CO₂).

3. Resultados y discusión

Las características texturales de los soportes preparados se presentan en la **tabla 1**, y los resultados del análisis elemental en la **tabla 2**.

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes carbonosos preparados.

| Soporte | BET (m ² /g) | Vol. Poro (cm ³ /g) | Tamaño Poro (nm) |
|---|----------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| C _{cel} CO ₂ | 388 | 342 | 1,93 |
| C _{cel} CO ₂ HNO ₃ | 388 | 342 | 1,93 |
| C _{cel} ZnCl ₂ CO ₂ | 1397 | 1366 | 2,89 |
| C _{cel} ZnCl ₂ CO ₂ HNO ₃ | 1376 | 1322 | 2,86 |
| C _{sar} CO ₂ | 238 | 53 | 2,14 |
| C _{sar} CO ₂ HNO ₃ | 247 | 174 | 2,02 |
| C _{sar} ZnCl ₂ CO ₂ | 1435 | 1345 | 3,22 |
| C _{sar} ZnCl ₂ CO ₂ HNO ₃ | 1657 | 1656 | 3,24 |

Tabla 2. Análisis elemental de los soportes carbonosos

| Soportes | %C | %H | %N | %O |
|---|------|-----|-----|------|
| C _{cel} CO ₂ | 93,6 | 1,1 | 0,4 | 4,8 |
| C _{cel} CO ₂ HNO ₃ | 80,6 | 0,9 | 1,2 | 17,3 |
| C _{sar} CO ₂ | 81 | 0,9 | 2,6 | 15,5 |
| C _{sar} CO ₂ HNO ₃ | - | - | - | - |
| C _{cel} ZnCl ₂ CO ₂ | 82,9 | 1,5 | 1,1 | 14,5 |
| C _{cel} ZnCl ₂ CO ₂ HNO ₃ | 79,6 | 0,9 | 1,8 | 17,7 |
| C _{sar} ZnCl ₂ CO ₂ | 84,6 | 0,8 | 2,6 | 12 |
| C _{sar} ZnCl ₂ CO ₂ HNO ₃ | 75,5 | 0,8 | 1,9 | 21,8 |

Los carbones biomásicos producidos por pirólisis lenta a 800°C en atmósfera de CO₂, tanto de celulosa como de sarmiento de vid, presentan propiedades texturales características de estos materiales, con un porcentaje de microporosidad elevada ($\pm 89\%$), superficie específica moderada (sobre 300-400 m²/g) y bajos contenidos en oxígeno, lo que indica que no se encuentran activados en superficie, **tabla 2**, y por tanto, no se dispersan completamente en el medio de reacción (agua). Los soportes tratados con cloruro de zinc, aumentaron tanto su superficie BET, como el volumen de poro, alcanzándose elevadas superficies específicas (2000 m²/g), con densidades aparentes próximas a 0,4 g/cm y obteniéndose porcentajes de mesoporosidad superiores al 96% para ambos soportes (celulosa y sarmiento), mientras que el porcentaje de mesoporosidad de los carbones sin tratar no superaba el 70%, **Tabla 2**.

Los tratamientos de activación con ácido nítrico no suponen una alteración significativa en las propiedades texturales de los mismos, aunque sí suponen la activación superficial del soporte, como se desprende de la mayor relación O/C y la mayor concentración de grupos funcionales oxigenados evidenciados por Raman, con un aumento de la relación de intensidades de la Banda D, frente a la banda G, **figura 1**.

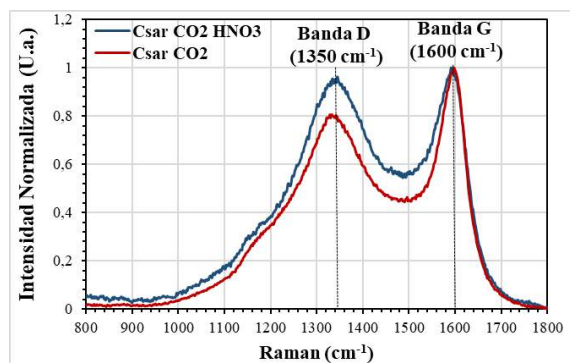


Figura 1. Espectro Raman efecto activación HNO₃.

Esto favorece igualmente la hidrofilia del material carbonoso, mejorando su dispersión en el medio acuoso de reacción.

Los catalizadores de Pd preparados presentan en todos los casos un contenido metálico próximo al 10%, y una muy buena dispersión metálica, con tamaños promedios de Pd determinados por TEM de 2,3 a 2,5 nm. Al no existir diferencias significativas ni en la carga ni en la dispersión de la fase activa de Pd, podemos considerar que las diferencias observadas en la actividad catalítica entre los distintos catalizadores han de ser correlacionadas con las propiedades del soporte, y su interacción con el Pd.

Respecto a la actividad catalítica en ningún caso se detecta la producción de CO o de ningún otro producto ni gaseoso ni disuelto en la fase líquida, por lo que la reacción de deshidrogenación se produjo de manera 100% selectiva. Igualmente, no se detectó lixiviación de Pd al medio de reacción. Ninguno de los soportes sin Pd mostró producción de H₂.

Las curvas de producción de gases (H₂+ CO₂) se presentan en la **figura 2**.

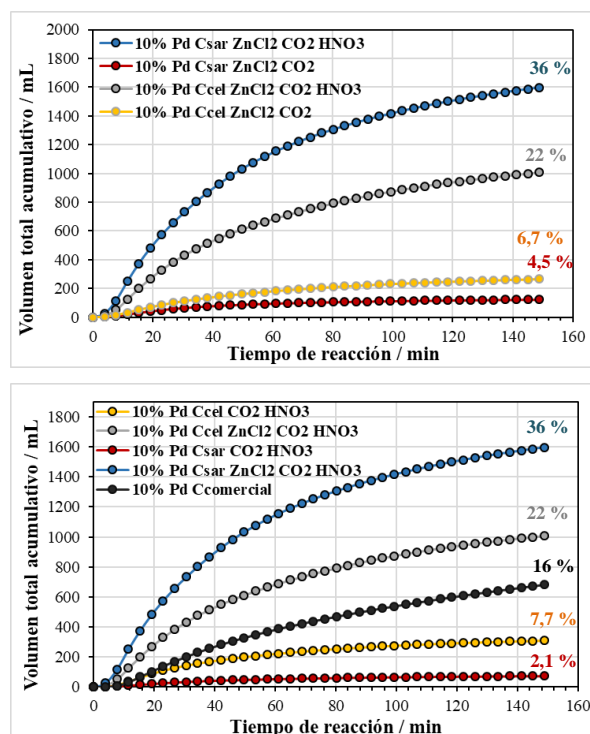


Figura 2. Volumen producido de H₂+CO₂ en función del tiempo en reacción para los catalizadores considerados.

En ellas se puede observar como los procesos de activación tanto con ZnCl₂ como con HNO₃ conducen a un aumento en la conversión de

fórmico y la producción final hacia hidrógeno, **figura 2**. Se ha encontrado una correlación entre los volúmenes de H₂ generados y las propiedades superficiales de los soportes, particularmente con la funcionalización superficial (expresada en la ratio O/C, **figura 3**) y la superficie específica (figura 3).

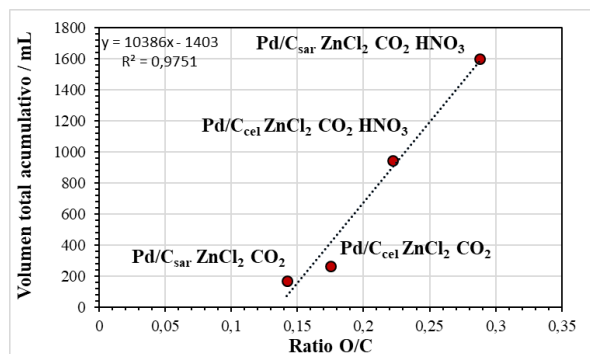


Figura 3. Ratio O/C vs volumen total producido.

De igual manera, la superficie específica fue representada frente al volumen total producido, **figura 4**. En donde se observa de manera clara, una correlación lineal entre el aumento de la superficie específica dentro de los catalizadores y la actividad de los mismos. Evidenciando de esta manera, que superficies específicas mayores, llevan hacia dispersiones de la fase activa mucho mayores y en consecuencia mejores rendimientos catalíticos.

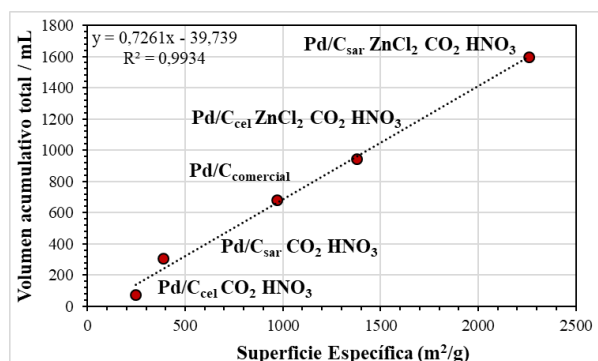


Figura 4. Efecto de la superficie específica.

Sobre uno de los catalizadores más activos (Pd/C_{cel} ZnCl₂ CO₂ HNO₃) se realizó un ensayo de estabilidad durante 12 horas, debido a que, para aplicaciones móviles, es importante no sólo producir hidrógeno de manera rápida y eficiente sino también hacerlo de manera continua durante tiempos largos. El catalizador mostró una elevada producción de H₂ (conversiones del 23%) a tiempos cortos, sin llegar a desactivarse durante

los tiempos de ensayo, llegando a una conversión final del 27% tras 12 horas de reacción.

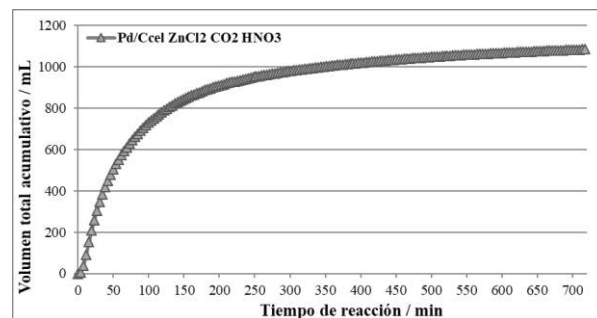


Figura 5. Test de estabilidad de 12 horas.

Tras este ensayo de larga duración el catalizador fue caracterizado por ICP, **tabla 3**, por difracción de rayos X (DRX) y por microscopía electrónica de transmisión (TEM), **ver figuras 6 y 7**.

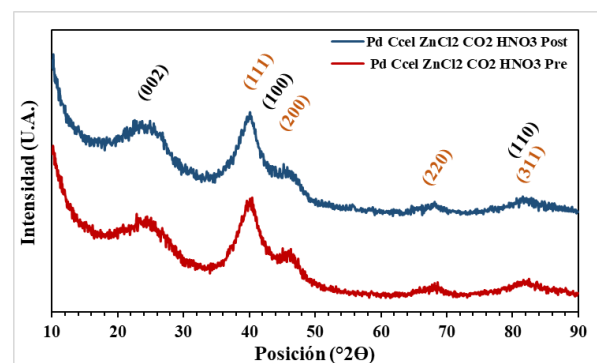


Figura 6. DRX Catalizador pre y post estabilidad.

El difractograma de rayos X, para el catalizador pre y post reacción, **figura 6**, muestran patrones similares, en donde se observan las difracciones características de Pd metálico (JCDD 01-087-0643) junto con las del soporte carbonoso. El tamaño de dominio cristalino del Pd metálico calculado mediante la ecuación de Scherrer, fue semejante en ambos catalizadores, **tabla 3**. En estudio por microscopía TEM evidencia de la misma manera un tamaño similar de Pd en ambos sólidos (2,6 nm), asegurando la ausencia de eventos de sinterización de Pd al menos tras 12 horas en reacción.

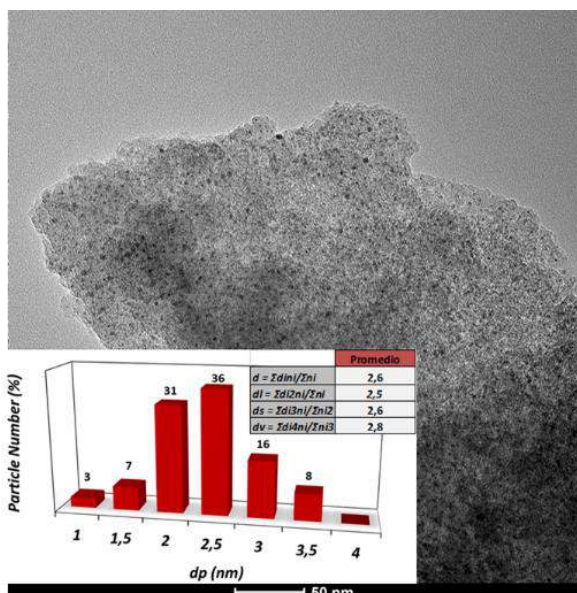


Figura 7. Micrografía TEM catalizador pre reacción.

Tabla 3. Carga y tamaño de dominio cristalino (Scherrer).

| Catalizador | Carga ^a (% peso) | Tamaño dominio ^b (nm) |
|--|--------------------------------|-------------------------------------|
| Pd/C _{cel} ZnCl ₂ CO ₂ HNO ₃ Pre | 10,4 | 2,3 |
| C _{cel} ZnCl ₂ CO ₂ HNO ₃ Post | 10,2 | 2,5 |

^aMedida por ICP, ^bCalculado por Scherrer

Los resultados de ICP obtenidos muestran una carga del 10,4% de paladio antes de reacción, y de un 10,2% de paladio tras 12 horas de reacción. De esta manera se puede descartar una pérdida apreciable de Pd por lixiviación durante la reacción [10].

4. Conclusiones

Una serie de catalizadores de Pd soportados sobre carbones biomásicos, con aplicaciones en la deshidrogenación de ácido fórmico en medio líquido se prepararon mediante impregnación húmeda incipiente. Se obtuvieron catalizadores con tamaño de Pd en torno a 2,6 nm, activos en la producción selectiva de H₂ libre de CO, sin participación de la reacción de deshidratación de fórmico

Los soportes carbonosos fueron generados por pirólisis con CO₂ a 800°C de celulosa microcristalina y sarmiento de vid. Las propiedades textuales y superficiales de los

soportes carbonosos fueron modificadas mediante tratamientos de activación química de la biomasa, con Cl₂Zn previo al proceso de pirólisis, y con HNO₃, posterior al proceso de pirólisis.

La actividad catalítica de los sólidos se relacionó con las propiedades textuales y superficiales de los carbones, particularmente la naturaleza y cantidad de los grupos oxigenados superficiales, la superficie específica y su porosidad.

Los catalizadores no presentan fenómenos de sinterización ni lixiviación de la fase activa de Pd al menos durante 12 h en reacción.

5. Agradecimientos

El soporte financiero para este trabajo ha sido obtenido del Ministerio de Educación y Competitividad (MEC) de España, (ENE2013-47880-C3-2-R) co-financiado por los fondos FEDER de la Unión Europea. J.L. Santos también agradece al Ministerio de Economía y Competitividad de España por su beca predoctoral (BES-2014-068244).

6. Referencias

- [1] S. Young, Nature 414 (2001) 487–488.
- [2] Q.L. Zhu, Q. Xu, Energy Environ. Sci. 8 (2015) 478–512.
- [3] W.W. Zhan, Q.L. Zhu, Q. Xu, ACS Catal. 6 (2016) 6892–6905.
- [4] T. Schaub, R.A. Paciello, Angew. Chem. Int. Ed. 50 (2011) 7278–7282.
- [5] Z.-L. Wang, J.-M. Yan, H.-L. Wang, Y. Ping, Q. Jiang, Sci. Rep. 2 (2012) 598–603.
- [6] F. Caturla, M. Molina, F. Rodriguez-Reinoso, Carbon 29 (1991) 999–1007.
- [7] C. Megías, J.L. Santos, F. Ammari, M. Chenouf, S. Ivanova, M.A. Centeno, J. A. Odriozola, Article in Press, Catal. Today xxx (2016) xxx–xxx

CATALIZADORES DE Ru SOPORTADOS PARA LA HDO DE FENOL COMO MOLÉCULA MODELO DE BIOACEITES: ROL DEL SOPORTE

Omar Uriel Valdés Martínez, José Antonio de los Reyes*

Laboratorio. de Catálisis ambiental/ Departamento de ciencias básicas e ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México, México

**E-mail: omurvama@gmail.com*

Resumen

La reformación de bioaceite vía hidrodeseoxigenación (HDO) permite remover características indeseables relacionadas con su alto contenido de oxígeno. Debido a la similitud con el proceso de hidrosulfuración (HDS), los catalizadores utilizados en este proceso, con base en Ni(Co)MoS han sido ampliamente estudiados en HDO. Si bien se trata de materiales activos, presentan problemas de baja actividad por la ausencia de compuestos azufrados. En ese sentido, el desarrollo de nuevos materiales catalíticos para este tipo de procesos resulta relevante. El objetivo de este trabajo fue la síntesis y caracterización de catalizadores para la HDO de fenol como compuesto oxigenado modelo sobre distintos soportes. La síntesis de los sólidos se realizó mediante impregnación húmeda a partir de solución de Ru(NO)(NO₃)₃ sobre soportes con diferentes propiedades (TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ y CeO₂). Los resultados de reacción muestran una fuerte influencia del soporte y las propiedades que éste confiere al catalizador con la actividad. Los resultados de Termodesorción programada de amoníaco mostraron que la acidez no benefició la HDO como lo reportado previamente. Sin embargo, Ru/TiO₂ mostró una actividad sobresaliente, la cual podría estar relacionada con las propiedades reductivas de la Titania, en acción cooperativa con el Ru y podrían favorecer la actividad al formar especies TiO_x altamente activas debido al carácter altamente oxofílico de estos sitios.

Palabras clave: hidrodeseoxigenación, Rutenio

Abstract

The bio oil of pyrolysis can be upgraded via hydrodeoxygenation to remove unfavorable characteristics related to high levels of oxygen. Sulfided NiMo and CoMo catalyst have been studied extensively in hydrodeoxygenation. However, significant deactivation may occur, due to the lack of Sulfur in charges. Therefore, development of new catalytic materials with alternative supports and active phases is relevant. In this work, Ru catalysts were prepared by wet impregnation of Ru(NO)(NO₃)₃ solution over supports with different properties (TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ y CeO₂). Activity results showed a strong influence of support and their properties with reaction rate and selectivity of catalysts. TPD characterization showed that acidity did not improve HDO performance as previously reported. However, Ru/TiO₂ exhibited an outstanding HDO performance, which may be related with reductive properties of Titania, in cooperative action with Ru and it may improve activity due to the formation of highly active TiO_x sites as a consequence of its oxophilic nature.

Keywords: hydrodeoxygenation, Ruthenium

1. Introducción

La mayoría de las actividades industriales de la sociedad moderna tienen fuerte dependencia del petróleo y sus derivados, ya sea de manera directa como fuente de materias primas para el desarrollo de productos o bien, por su relación con el sector energético. En el año 2015, 85 % de la energía consumida a nivel mundial se produjo a partir de combustibles fósiles [1]. La hidrodeshidrogenación (HDO) de bioaceites mediante hidrotreatment ofrece una alternativa para la obtención de productos con características similares a los combustibles utilizados actualmente, pero es necesario el desarrollo de materiales catalíticos activos y estables a las condiciones de tratamiento. Debido a la similitud con el proceso de hidrosulfuración (HDS) los catalizadores utilizados en este proceso, con base en Ni(Co)MoS han sido ampliamente estudiados en HDO [2-4]. Si bien se trata de materiales activos, presentan problemas de baja actividad por la ausencia de compuestos azufrados. En ese sentido, el desarrollo de nuevos materiales catalíticos para este tipo de procesos resulta relevante.

La HDO está fuertemente influenciada por el soporte y por las propiedades que éste le confiere al catalizador utilizado en el proceso (acidez, oxofilicidad del soporte, oxofilicidad del metal, reducibilidad, vacantes de oxígeno). Algunos estudios reportan relaciones entre la acidez y la actividad en HDO [5-7], mientras algunos se contradicen [8]. De igual manera, autores han encontrado relaciones entre las vacantes de oxígeno del soporte y el desempeño del material en reacción [9] mientras que algunos niegan relación alguna e incluso algunos trabajos han asignado la actividad del catalizador a las propiedades redox y efectos de "interacción fuerte metal soporte" (SMSI) [5].

Sin embargo, a la fecha, no existe un acuerdo en la literatura respecto a los requerimientos catalíticos fundamentales para la eliminación del oxígeno. El diseño racional de catalizadores requiere comprender la contribución de cada tipo de sitio y su influencia en los mecanismos de reacción. En ese sentido, el objetivo de este trabajo fue sintetizar y evaluar materiales catalíticos con base en rutenio soportado sobre distintos óxidos con el fin de elucidar acerca de los requerimientos catalíticos necesarios para la HDO. Se eligió fenol como molécula modelo del bioaceite por ser intermediario de baja reactividad producido durante la HDO de diferentes moléculas.

2. Experimental

2.1 Síntesis de materiales

Los soportes catalíticos sintetizados fueron CeO₂, ZrO₂ mediante el método de precipitación en solución acuosa con posterior calcinación. TiO₂ y γ -Al₂O₃ utilizados fueron comerciales, Degussa P25 y DIA catalysts respectivamente. Las propiedades texturales se obtuvieron mediante un equipo de fisisorción de N₂, Quantachrome Autosorb1. El área específica (S_g) se determinó mediante el método BET. Las muestras se desgasificaron a 120°C y alto vacío (~ 50 mmHg) para desorber la humedad en el material previo al análisis. Los catalizadores se sintetizaron mediante impregnación húmeda utilizando Ru(NO)(NO₃)₃ como precursor. Se agregó sobre el soporte una solución acuosa conteniendo la sal en la concentración adecuada para obtener la carga nominal de 0.8% en peso de Ru. Estas cargas se eligieron de acuerdo con lo reportado por diversas fuentes [10-11]. Después de la evaporación del solvente, los catalizadores se secaron a 120 °C por 12 h. Previo a reacción los catalizadores se activaron a 350 °C en un flujo de 60 mL/min de H₂ por 2 h.

2.2 Reducción a temperatura programada

Para determinar de forma cualitativa la reducibilidad de los materiales, así como la interacción metal-soporte se utilizó la reducción a temperatura programada. El equipo utilizado fue un modelo AMI 90 (Altamira). Para ello se trataron 50 mg de catalizador en un flujo de 10% H₂ en Ar con un flujo de 50 mL/min con una rampa de 10 °C/min.

2.3 Desorción a temperatura programada de NH₃

El estudio de desorción a temperatura programada permitió cuantificar y clasificar los sitios ácidos en los materiales sintetizados y su relación en la actividad de HDO de fenol. Los catalizadores se trataron en He a 600 °C para limpiar la superficie del material. Posteriormente, los sólidos se trataron en NH₃ durante 30 min a 100 °C. La temperatura fue elevada hasta 650 °C para llevar a cabo la desorción, que fue registrada mediante un detector TCD. De acuerdo a la temperatura de desorción, se distinguen 3 tipos de sitios ácidos, débiles, 100 °C – 250 °C; media 250 °C – 400 °C y fuertes por arriba de ésta.

2.4 Evaluación catalítica

Los catalizadores se evaluaron en la reacción de HDO de fenol en un reactor batch a 320°C y 800 psi de H₂. La mezcla reactiva estuvo compuesta por 500 ppm de oxígeno en fenol y 100 mg de catalizador en 100 mL de dodecano como solvente.

El análisis de las muestras se realizó con un cromatógrafo de gases Agilent 7820 A con columna CP-Cil 5 CB.

3. Resultados y discusión

3.1 Propiedades Texturales

En la tabla 1 se muestran las áreas de los soportes seleccionados y sus valores se encuentran dentro de lo reportado para estos materiales.

Tabla 1. Área de los soportes

| Soporte | Área (m ² /g) |
|--------------------------------|--------------------------|
| TiO ₂ | 51 |
| Al ₂ O ₃ | 205 |
| CeO ₂ | 35 |
| ZrO ₂ | 70 |

3.2 Reducción a Temperatura Programada

La figura 1, muestra los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores sintetizados. Para los catalizadores soportados en Al₂O₃, CeO₂ y ZrO₂ se observa un máximo de consumo de H₂ alrededor de 230 °C, correspondiente al proceso de reducción de las especies (Ru³⁺) de la sal precursora en Ru⁰.

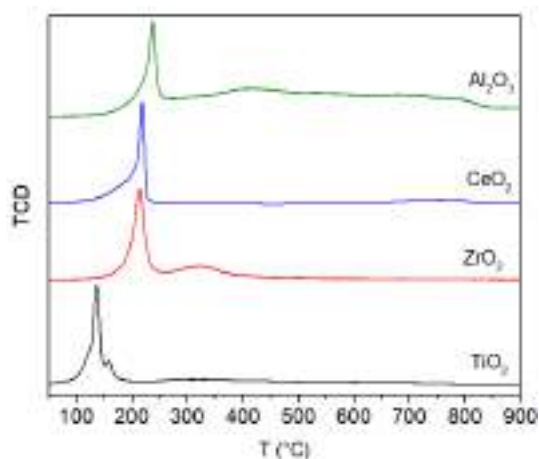


Figura 1. Perfiles de Reducción a Temperatura programada para los catalizadores de Ru soportados en TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ y CeO₂.

A diferencia de estos materiales, el catalizador soportado sobre TiO₂ presenta un máximo de reducción a 130 °C. Esta diferencia en la temperatura podría estar asociada con una menor interacción metal soporte. La figura 2 muestra un aumento de los mismos perfiles para los catalizadores soportados en a) CeO₂ y b) TiO₂, en la línea base observada tras la reducción del metal.

Para ambos materiales se observan procesos de reducción superficial, y para el caso del CeO₂ la reducción del Bulk a temperaturas mayores. La reducibilidad del soporte podría influir en el desempeño catalítico del material de acuerdo con lo reportado previamente[5].

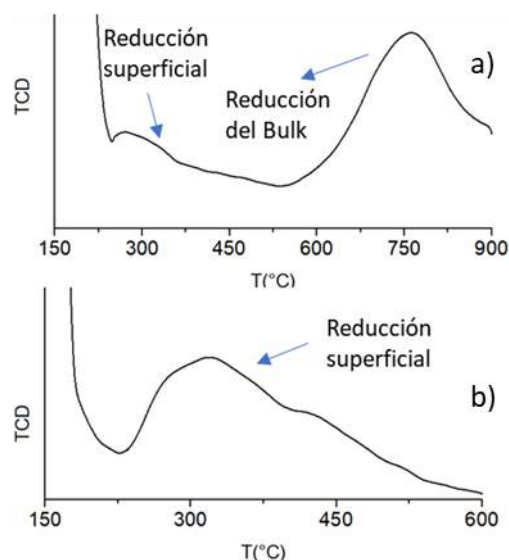


Figura 2. Acercamiento de los perfiles de reducción de los catalizadores en la línea base observada tras la reducción del metal. a) Ru/CeO₂ b) Ru/TiO₂.

3.3 Desorción a Temperatura Programada de NH₃

La **Figura 3** muestra los perfiles de desorción a temperatura programada de NH₃ de los catalizadores de Ru. El orden de acidez de mayor a menor fue Al₂O₃ > TiO₂ ≈ ZrO₂ > CeO₂. Existen diferencias notables en las propiedades ácidas de los materiales. Algunos autores han indicado que hay una relación entre la densidad de sitios ácidos de fortaleza débil e intermedia y la actividad en HDO[5]. Se realizó una clasificación de la fortaleza de los sitios de manera análoga a lo reportado por dichos autores, sin embargo, no se encontró ninguna relación aparente. El catalizador más activo fue el soportado en TiO₂ mientras que el catalizador con mayor cantidad de sitios ácidos presento la menor actividad en la HDO de fenol como se observa en la **Figura 4**. La densidad de sitios de fortaleza débil y media se muestran en la **Tabla 2**.

3.4 Evaluación Catalítica

La **Figura 5** muestra la comparación de las velocidades iniciales de reacción de HDO. A pesar de tener la misma carga metálica los materiales exhiben distintas tasas de reacción. Ru soportado

sobre ZrO_2 la velocidad (*mol fenol transformado /g de catalizador*s*) fue de 8.1×10^{-6} mientras que sobre CeO_2 el valor de la velocidad de reacción fue menor 5.78×10^{-6} . Por otro lado, el catalizador soportado sobre TiO_2 presenta la actividad más alta de 9.6×10^{-6} , hasta casi tres veces más alta que el mismo metal soportado sobre Al_2O_3 2.56×10^{-6} . Estas diferencias en actividad podrían indicar que el proceso de HDO no ocurre únicamente sobre los sitios metálicos, sin embargo se requiere conocer si existen diferencias en el área metálica expuesta. Adicionalmente la **Figura 5** presenta la comparación de la velocidad inicial de HDO, que toma en cuenta la tasa de formación de moléculas no oxigenadas (*mol de producto no oxigenado /g de catalizador*s*).

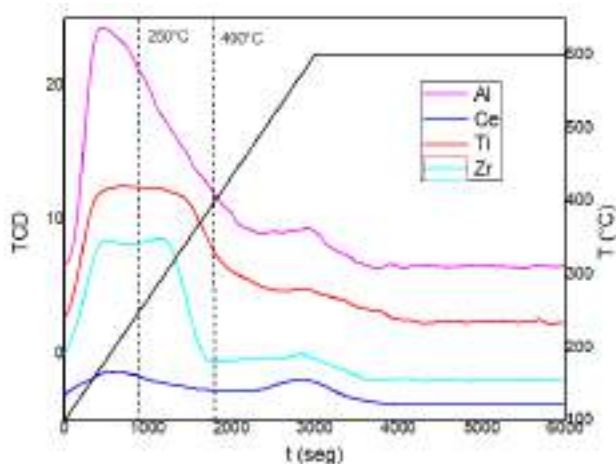


Figura 3 Perfiles de desorción a temperatura programada de NH_3 de los catalizadores de Ru soportados en TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y CeO_2

De acuerdo con los requerimientos descritos por diversos autores [12-13] que indican que el proceso de HDO requiere de sitios ácidos, se esperaría que el catalizador soportado en alúmina tuviera una alta actividad en HDO debido a las vacantes de Al^{3+} que se comportan como sitios ácidos Lewis. Esto debería favorecer las reacciones de deshidratación de alcoholes [12-13] y por ende, proporcionar al catalizador alta actividad en el proceso de HDO. No obstante, este catalizador presentó la menor actividad. Estos resultados sugieren que no sólo sitios ácidos y metálicos son necesarios para el diseño de un catalizador de HDO.

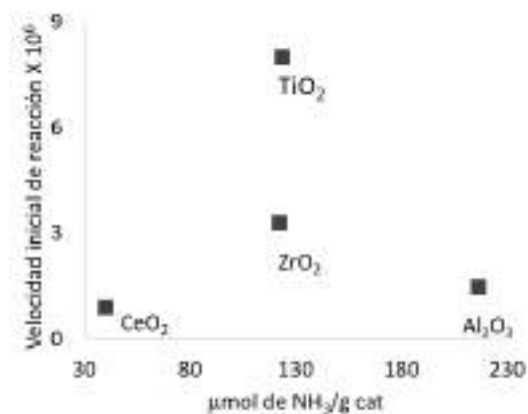


Figura 4 Dependencia de la concentración de sitios ácidos y actividad en HDO de fenol.

En TiO_2 las partículas de Ru podrían facilitar la disociación de hidrógeno y catalizar la reducción de TiO_2 , a Ti_4O_7 o generar algunos otros defectos de Ti^{3+} ya sea en zonas adyacentes a las partículas metálicas, en donde el grupo hidroxilo puede formar un enlace Ti-O, o por un efecto migratorio de las especies TiO_x hacia la superficie metálica. Esto cubriendo parcialmente el Ru^0 y facilitando las reacciones de HDO [14]. El efecto migratorio del TiO_2 causado por la reducibilidad también ha sido mostrado como benéfico para algunos otros metales [15]. Este fenómeno podría indicar que la reducibilidad del soporte podría ser benéfica para este tipo de reacciones.

Al igual que la Titania, la Ceria es conocida por sus propiedades redox, así algunos autores [5] [14] han conferido a ellas su buen desempeño en catalizadores de Ru [16]. Sin embargo, para el catalizador de CeO_2 se observa un decremento de más del 50 % en la velocidad de reacción respecto a la Titania, lo que sugiere que las propiedades de reducibilidad del soporte no son suficientes para el desempeño eficiente del catalizador.

La distribución de productos también se vio influenciada por el tipo de soporte elegido. La **Figura 6** esquematiza las rutas de reacción para la HDO de fenol para la cual se han propuesto 2 vías principales [14]: (i) hidrogenación del anillo bencénico del fenol para la formación de ciclohexanona y ciclohexanol, seguida por la deshidratación del ciclohexano en sitios ácidos para la formación de ciclohexeno y ciclohexano, o bien, (ii) desoxigenación directa, que involucra el rompimiento del enlace $C(sp^2)-O$ por hidrogenólisis para la formación de benceno. Sin embargo, la energía de enlace es alta y su rompimiento poco probable a condiciones típicas de reacción.

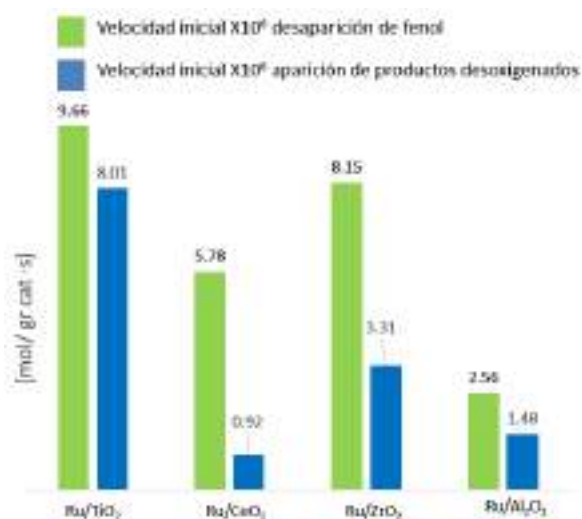


Figura 5. Comparación de la velocidad inicial de reacción para Ru soportado sobre TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ y CeO₂ (5.5 Mpa, 320°C)

En la **Tabla 2** se presenta la relación de selectividad DDO/HYD observada para los catalizadores a isoconversión (30%). Los resultados muestran que para todos los materiales la ruta de hidrogenación (HYD) fue preferida. Estos resultados contradicen lo reportado para este metal, donde se indica que el Ru favorece ampliamente la ruta de desoxigenación directa (DDO) [14] [17-18]. Cabe señalar que a veces las condiciones de T y P difieren en estos trabajos.

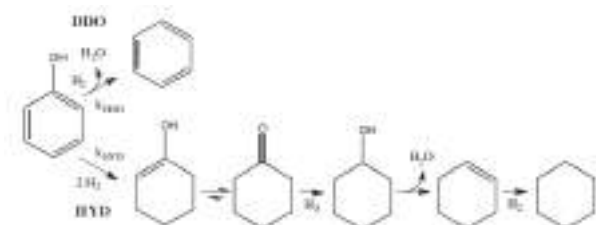


Figura 6 Rutas de reacción para la HDO de fenol, HYD (hidrogenación) y DDO (desoxigenación directa).

La **Figura 7** muestra a manera de ejemplo un diagrama típico de rendimiento-conversión para el catalizador Ru/CeO₂. Se observa que para este material la ruta de reacción preferencial ocurre mediante la hidrogenación del anillo bencénico del fenol para la formación de ciclohexanol como producto principal a conversiones bajas. A conversiones mayores los intermediarios oxigenados son transformados mediante reacciones de deshidratación para la formación de ciclohexeno y ciclohexano. La ruta de

desoxigenación directa, que involucra el rompimiento del enlace C(sp²)-O por hidrogenólisis para la formación de benceno no se ve muy favorecida.

Tabla 2. Relación de las rutas DDO/HYD y densidad de sitios ácidos de los catalizadores.

| Catalizador | $\mu\text{mol NH}_3$ débil ^a | $\mu\text{mol NH}_3$ media ^b | DDO/HYD ^c |
|-----------------------------------|---|---|----------------------|
| Ru/Al ₂ O ₃ | 103 | 112 | 0.14 |
| Ru/TiO ₂ | 49 | 74 | 0.08 |
| Ru/ZrO ₂ | 54 | 68 | 0.36 |
| Ru/CeO ₂ | 17 | 23 | 0.22 |

^a Temperatura de desorción 100 °C – 250 °C
^b Temperatura de desorción 250 °C - 400 °C
^c A conversión de 30%

La **Figura 8** compara la selectividad observada para los catalizadores a isoconversión (30%). Para el caso de Ru soportado en Titania y la Zirconia se observa que favorecieron la formación de benceno en comparación con el resto de los sólidos. La preferencia de la desoxigenación directa en soportes oxofílicos como estos ya había sido reportada con anterioridad [19] y explicada en términos de la fortaleza de la interacción entre los sitios catalíticos y la molécula oxigenada. Adicionalmente se debe resaltar que al usarse el TiO₂ como soporte, se obtuvo menor selectividad a intermediarios oxigenados, lo que indica que la deshidratación de ciclohexano se lleva a cabo de manera más efectiva cuando el rutenio está disperso sobre este soporte.

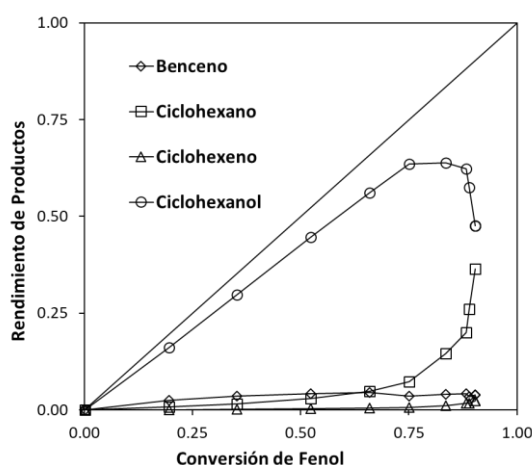


Figura 7 Diagrama rendimiento- conversión para el catalizador Ru/CeO₂.

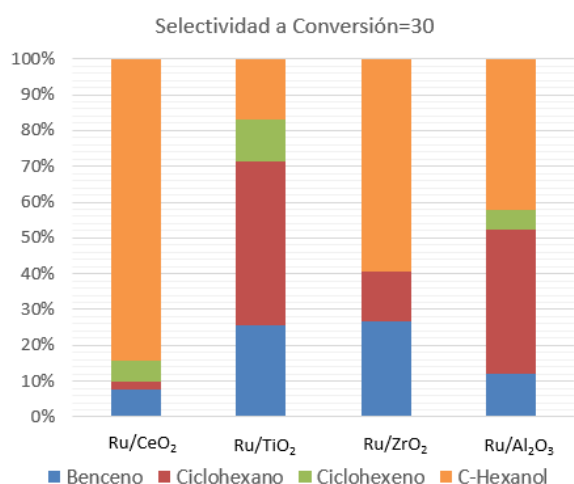


Figura 8 Comparación de la selectividad para la reacción de HDO de fenol a conversión de 30%.

El catalizador Ru soportado en Ceria, mostró para esa conversión un 85% de selectividad hacia moléculas oxigenadas, lo que indica que la tasa de deshidratación de ciclohexanol es menor. Este sólido a pesar de ser capaz de hidrogenar el anillo del fenol, no fue capaz de activar el enlace $C_{arom}O-O$ de manera tan efectiva como sobre los otros soportes. El Ru/Al₂O₃ también mostró mayor selectividad hacia ciclohexanol que los demás sólidos, a pesar de ser el material con mayor acidez y en donde se esperaría que la deshidratación de éste ocurriera a mayor velocidad.

4. Conclusiones

Todos los materiales fueron capaces de llevar a cabo la hidrogenación de fenol. No obstante, las reacciones subsecuentes de deshidratación e hidrogenólisis fueron los pasos controlantes en el proceso de HDO.

Para el mismo metal, la naturaleza del soporte influye en la actividad y selectividad en la HDO de fenol debido a las propiedades que éste confiere al material. Sin embargo, no está claro el tipo de funcionalidades requeridas para mejorar la eficiencia del proceso ya que, las propiedades reportadas como benéficas (acidez y reducibilidad i.e.) de manera individual no tienen ninguna relación con la actividad.

La TiO₂ y ZrO₂, fueron los soportes que más favorecieron la actividad del Ru, ambos exhibieron propiedades ácidas intermedias, además ambos soportes tienen un fuerte carácter oxofílico, lo que podría inducir una interacción con el oxígeno fenol más fuerte, debilitando el enlace C-O y

favoreciendo las reacciones de hidrogenólisis para la eliminación del heteroátomo.

Estos resultados de manera aislada no permiten elucidar acerca del tipo de sitios requeridos para el proceso de HDO. En trabajos en curso se aborda el rol de la oxofilicidad y algunas otras propiedades, como la capacidad de generar vacantes de oxígeno, para comprender la contribución de cada sitio y su relevancia en la HDO.

5. Referencias

- [1] BP Statistical Review of World Energy June 2017.
- [2] Furimsky, E., Catalytic hydrodeoxygenation, Appl. Catal. B, 199, (2000), 147-190.
- [3] Bridgwater, A. V., Catalysis in thermal biomass conversion, Appl. Catal., A 116, (1994), 5-47.
- [4] V. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet, Appl. Catal., B (2011), 101 3-4, 239-245.
- [5] O.U. Valdés-Martínez, V.A. Suárez-Toriello, J.A. de los Reyesa, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, Catal. Today, in press, (2017).
- [6] C. V. Loricera, P. Castaño, A. Infantes-Molina, I. Hita, A. Gutiérrez, J. M. Arandes, J. L. G. Fierro B. Pawelec, Green Chem 14, (2012), 275
- [7] Y. Elkasabi, C. A. Mullen, A. L.M.T. Pighinelli, Fuel Process. Technol. 123, (2014), 11-18.
- [8] P. Mortensen, J. Grunwaldt, A. Jensen. ACS Catalysis, 3, (2013), 1774-1785
- [9] S. M. Schimming, G. S. Foo, O. LaMont, A. K. Rogers, M. M. Yung, A. D. D'Amico, C. Sievers, J. Catal. (2015).
- [10] S. Tadaa, R. Kikuchia, A. Takagakia, T. Sugawaraa, Appl. Catal. B: Environ. 140-141, (2013), 258-264.
- [11] J.M. Rynkowski, T. Paryjczak, Appl. Catal. A, 126, (1995), 257-271.
- [12] Furimsky, E. Appl. Catal., A 199, (2000) 147-190.
- [13] Zhu, X.; Nie, L.; Lobban, L. L.; Mallinson, R. G.; Resasco, D. E. Energy Fuels 28 (2014), 4104-4111
- [14] C. Newman, X. Zhou, B. Goundie, I. T.e Ghampson, R. A. Pollock, Z. Rossa, Appl. Catal. A 477, (2014), 64-74
- [15] P. Reyes, H. Rojas and J. L. G. Fierro, Appl. Catal., A 248, (2003), 59-65.
- [16] P. Panagiotopoulou, Dimitris I. Kondarides, catal. Today 112, (2006), 49-52
- [17] A. Gutierrez, R.K. Kaila, M.L. Honkela, R. Slioor, Catal Today 147, (2009), 239-246.
- [18] L. Wang, C. Li, S. Jin, W. Li, Catal Lett 144, (2014), 809-816.
- [19] M. de Souza Nie L. P. Borges, Noronha F., Resasco Daniel, Catal Lett 144, (2014), 2005-2011

REFORMADO EN FASE ACUOSA DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA CERCERA USANDO CATALIZADORES DE Pt/C: EFECTO DEL SOPORTE, TEMPERATURA DE REACCIÓN Y CARGA ÓRGANICA INICIAL

A. S. Oliveira*, J. A. Baeza, L. Calvo, N. Alonso-Morales, F. Heras, J.J. Rodriguez, M. A. Gilarranz

Sección Departamental de Ingeniería Química, C/Francisco Tomás y Valiente 7, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

**E-mail: adriana.souzade@uam.es*

Resumen

El reformado en fase acuosa (APR) fue investigado usando distintos catalizadores de Pt/C (3 %Pt, en peso) como método de tratamiento y valorización de aguas residuales de la industria cervecera. Se evaluó el efecto del soporte y de la carga orgánica inicial a 473 y 495 K. Los catalizadores fueron preparados mediante impregnación a humedad incipiente utilizando diferentes soportes comerciales: dos negros de humo (ENS250 y ENS350), un negro de humo mesoporoso (C-MESO) y un carbón activado (CAP).

Los experimentos de APR mostraron valores elevados de eliminación de COT y DQO (56-88 %). El incremento de temperatura condujo a una mayor eliminación de COT y DQO, producción de gases, conversión de carbón a gases (*CC a gas*) y rendimiento en H₂ (*Y_{H2}*). El catalizador Pt/ENS250 mostró el mejor comportamiento a 495 K, en términos de producción de gases, *CC a gas* (50,0 %), porcentaje y *Y_{H2}* (48,9 % y 12,2 mmol H₂/g DQO), atribuido al efecto de las propiedades básicas y ausencia de microporosidad del soporte. El tratamiento de alimentaciones más concentradas condujo a una mayor producción de gases y porcentaje de H₂, mientras que la *CC a gas*, el porcentaje de alcanos y *Y_{H2}* fue menor.

Palabras clave: agua residual cervecera, reformado en fase acuosa, catalizadores Pt/C, hidrógeno.

Abstract

Aqueous phase reforming (APR) of brewery wastewater was investigated using different Pt/C catalysts (3 %Pt, wt.) as a treatment and valorisation method. The effect of the supports and organic feed concentration were evaluated at 473 and 495 K. Pt/C catalysts were prepared by incipient wetness impregnation using different commercial supports: two carbon blacks (ENS250 and ENS350), a mesoporous carbon black (C-MESO) and an activated carbon (CAP).

The APR experiments showed high removal of TOC and COD (56-88 %). The increase in temperature allowed a higher TOC and COD removal, gas production, carbon conversion to gas (*CC to gas*) and H₂ yield. The best catalytic performance was observed for Pt/ENS250 catalyst at 495 K, in terms of production of gases, *CC to gas* (50,0 %), H₂ percentage and yield (48,9 % and 12,2 mmol H₂/g DQO), which was ascribed to the effect of the basic properties and the absence of microporosity of the support. The treatment of concentrated feed resulted in higher gas production and H₂ percentage, while the *CC to gas*, percentage of alkanes and H₂ yield was less.

Keywords: brewery wastewater, aqueous phase reforming, Pt/C catalyst, hydrogen.

1. Introducción

El reformado en fase acuosa (APR, del inglés *aqueous phase reforming*) es una tecnología prometedora para la producción de H₂ y/o alcanos a partir de hidrocarburos oxigenados derivados de biomasa en agua [1]. Este proceso es llevado a cabo con condiciones de operación relativamente suaves (473-523 K, 15-50 bar) usando catalizadores metálicos soportados [2]. El estudio del APR de compuestos oxigenados modelo, principalmente con el objetivo de maximizar la producción de H₂ [3], ha generado un especial interés en los últimos años. Los buenos resultados obtenidos señalan que su uso se podría extender a otras aplicaciones, como el tratamiento y valorización de aguas residuales. El éxito y la competitividad de esta nueva aplicación, respecto a los tratamientos tradicionales, estaría asociada a la compensación del consumo energético del proceso a partir de la recuperación energética/económica de los gases producidos.

La actividad catalítica en la reacción de APR depende de numerosos factores, como la concentración y composición de la alimentación, el catalizador (soporte y fase activa) y las condiciones operación en las que se desarrolla el proceso [2]. Con respecto a la carga orgánica inicial, la mayoría de estudios está centrada en compuestos modelo simples [3]. Por lo tanto, el efecto de las impurezas, por ejemplo NaCl, o mezclas de compuestos sobre el rendimiento catalítico ha sido escasamente estudiado [4]. En cuanto al tipo de catalizador, los catalizadores de Pt demostraron ser los más efectivos, entre los catalizadores monometálicos, en términos de actividad y selectividad para la producción de un gas rico en H₂ [5].

El soporte empleado también puede tener influencia en los resultados de las reacciones de APR. Los soportes básicos favorecen una mayor actividad y un mayor rendimiento a H₂, mientras que los soportes ácidos y neutros tienden a aumentar la formación de alcanos [6]. Además, los sitios básicos promueven la reacción de *water gas shift* (WGS), que desempeña un papel clave en la producción de H₂, mejorando el rendimiento en este gas del proceso de APR [7]. Entre el amplio número de soportes empleados, los materiales carbonosos han generado un gran interés, debido a su alta superficie específica, buena estabilidad mecánica, térmica y química [8].

En el presente trabajo, se estudió el proceso de APR de aguas residuales de la industria cervecera utilizando catalizadores de Pt soportados en distintos soportes carbonosos. Asimismo, se

evaluó el efecto del soporte y de la concentración de carga orgánica inicial en el comportamiento catalítico a diferentes temperaturas.

2. Experimental

2.1. Preparación y caracterización de los soportes y catalizadores

Se prepararon diferentes catalizadores de Pt/C (3 %, en peso) mediante impregnación a humedad incipiente empleando distintos soportes comerciales: dos negros de humo (ENSACO250 (ENS250) y ENSACO350 (ENS350), Timcal) un negro de humo grafitizado mesoporoso (C-MESO, Sigma-Aldrich) y un carbón activado (CAPSUPER (CAP), Cabotcorp) como soportes, y una solución de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆, 8 % en peso en H₂O) como precursor de Pt. Se evaluó la estructura porosa de los soportes y catalizadores a través de isotermas de adsorción-desorción a 77 K (TriStar II, Micromeritics). Asimismo, se determinó el pH *slurry* de los soportes.

2.2. Preparación y caracterización de las aguas sintéticas residuales

Las aguas residuales de la industria cervecera fueron preparadas simulando un efluente real, de acuerdo con la composición descrita en la bibliografía [9]. El agua sintética residual estuvo formada por 1000 mg/L de extracto de malta, 500 mg/L de extracto de levadura, 150 mg/L de peptona, 860 mg/L de maltosa, 1000 mg/L de sulfato de amonio, 2,80 ml/L de etanol, 80 mg/L de fosfato monosódico y 140 mg/L de fosfato disódico. El agua residual fue caracterizada mediante análisis de carbono orgánico total (COT), usando el equipo TOC-VCSH de Shimadzu, y de demanda química de oxígeno (DQO), según el método estándar ASTM D1252.

Para analizar el efecto de la concentración de la alimentación, se prepararon aguas residuales con distinta carga orgánica inicial, a partir de la composición descrita anteriormente, tomando en consideración el intervalo de valores de DQO descrito en la bibliografía para este tipo de agua (DQO = 5351 ± 3228 mg/L) [9].

2.3. Reacciones de APR

Las reacciones se llevaron a cabo en reactores discontinuos (BR100, Berghoff) a 473-495 K durante 4 h, usando 0,3 g de catalizador en 15 mL de efluente, bajo atmósfera de Ar y agitación constante de 500 rpm. La presión total de reacción (24-28 bar) fue el resultado de la adición de la presión de vapor del agua y la presión inicial proporcionada por el Ar (10 bar para las reacciones a 473 K y 5 bar para las reacciones a 495 K).

Los efluentes finales de las reacciones fueron filtrados y caracterizados mediante COT y DQO. Los gases generados fueron caracterizados mediante cromatografía gaseosa empleando detectores FID y TCD (7820A, Agilent). Todos los experimentos se realizaron al menos por duplicado.

Los valores de eliminación de COT y DQO, conversión de carbono a gases (*CC a gas*) y rendimiento a H₂ (*Y_{H2}*) fueron calculados a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Eliminación (\%)} = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{inicial}}} \quad (1)$$

donde *C* es la concentración de COT o DQO.

$$\text{CC a gas (\%)} = \frac{C_{\text{gas}} (g)}{C_{\text{inicial}} (g)} \times 100 \quad (2)$$

$$Y_{H_2} \left(\frac{\text{mmol}}{g \text{ DQO}} \right) = \frac{\text{mmol}_{H_2}}{g \text{ DQO}_{\text{inicial}}} \quad (3)$$

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los soportes y catalizadores

La Tabla 1 muestra la superficie específica (BET) y el volumen de poro de los soportes y catalizadores usados en este trabajo. El soporte CAP muestra la mayor superficie específica (1750 m²/g) de todos los soportes analizados, seguido del ENS350 (932 m²/g). Los soportes ENS250 y C-MESO mostraron valores similares (65-100 m²/g) y significativamente menores que los soportes anteriormente citados. Todos los soportes presentaron desarrollo de la mesoporosidad y solamente los soportes CAP y ENS350 presentaron una microporosidad significativa. El pH *slurry* de los soportes varió de ácido (CAP: 2,9), a ligeramente básico (C-MESO: 7,5) y básico (ENS250: 8,9; ENS350: 10,3).

La superficie específica BET y el volumen de poros de todos los catalizadores se redujo con respecto al soporte debido a la impregnación de Pt.

Tabla 1. Área superficial específica y volumen de poro de los soportes y catalizadores

| Muestras | SBET (m ² /g) | Vmicro (cm ³ /g) | Vmeso (cm ³ /g) |
|-----------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Soportes | | | |
| CAP | 1750 | 0,66 | 0,63 |
| ENS250 | 65 | <0,001 | 0,09 |
| ENS350 | 932 | 0,12 | 0,74 |
| C-MESO | 100 | <0,001 | 0,15 |
| Catalizadores 3 %Pt/C | | | |
| Pt/CAP | 1687 | 0,65 | 0,61 |
| Pt/ENS250 | 64 | <0,001 | 0,09 |
| Pt/ENS350 | 901 | 0,12 | 0,69 |
| Pt/C-MESO | 90 | <0,001 | 0,14 |

3.2. Caracterización de las aguas sintéticas residuales

El valor de COT del agua residual inicial fue de aproximadamente 2000 mg/L (1968 ± 111 mg/L), que corresponde al 0,2 % de carbono en peso, y el valor de la DQO fue de aproximadamente 6200 mg/L (6229 ± 341 mg/L), siendo la relación DQO/COT alrededor de 3. Esta relación relativamente alta sugiere que hay una alta concentración de compuestos orgánicos oxidables presentes en el agua residual. El valor de pH inicial fue de 6,9 ± 0,2.

Para analizar el efecto de la concentración de alimentación, se prepararon aguas residuales con distintas composiciones de carga orgánica inicial. La **Tabla 2** muestra los valores de COT y DQO, así como la composición en porcentaje de masa de C, para todas las concentraciones de alimentación estudiadas.

Tabla 2. Contenido de carbono, COT y DQO de las diferentes cargas orgánicas iniciales estudiadas

| C (%) | COT (mg/L) | DQO (mg/L) |
|---------|------------|--------------|
| 0,05 %C | 474 ± 47 | 1531 ± 120 |
| 0,1 %C | 974 ± 24 | 3046 ± 62 |
| 0,2 %C | 1968 ± 111 | 6229 ± 341 |
| 0,4% C | 4124 ± 222 | 11204 ± 1486 |

3.3. Efecto del soporte en el comportamiento catalítico a 473 y 495 K

El efecto del soporte en el comportamiento catalítico se evaluó utilizando diferentes catalizadores 3 %Pt/C y el agua residual con 0,2 %C. Asimismo, se evaluó la actividad de los catalizadores a diferentes temperaturas (473 y 495 K) bajo atmosfera de Ar.

La **Figura 1** representa la eliminación de COT y DQO después de las reacciones de APR llevadas a cabo a las temperaturas estudiadas tanto para los ensayos en blanco (sin catalizador) como en presencia de catalizador. Como se puede observar, la eliminación fue mayor a 495 K que a 473 K en todos los experimentos, por lo que el aumento de la temperatura promovió la ruptura de los enlaces C-C y C-O.

Los experimentos en blanco mostraron valores de eliminación de COT y DQO entre 48 % y 54 %, que pueden ser parcialmente atribuidos a carbonización hidrotermal (HTC), ya que se recuperó un sólido con tonalidad marrón, por filtración de los efluentes tratados.

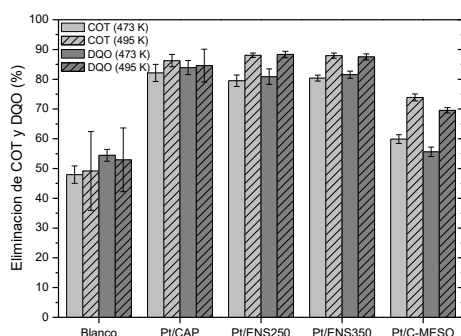


Figura 1. Eliminación de COT y DQO después de las reacciones de APR a 473 y 495 K

Los valores de eliminación de COT y DQO aumentaron cuando se emplearon los catalizadores, respecto al blanco. Los catalizadores Pt/CAP, Pt/ENS250, Pt/ENS350 presentaron altos valores de eliminación de COT y DQO, en un intervalo entre 80 y 88 %, mientras que el catalizador Pt/C-MESO presentó valores más moderados (56-74 %). Los soportes CAP y ENS350 presentan una alta superficie específica y una textura porosa con presencia de micro y mesoporosidad, que podría favorecer la adsorción de compuestos orgánicos de las aguas residuales, contribuyendo a la eliminación de COT y DQO del efluente.

La *CC a gas* y el volumen de gas producido a diferentes temperaturas se muestra en la Figura 2. Como se puede observar, el aumento de la temperatura causó un incremento significativo en la *CC a gas* y en el volumen de gas producido en todos los casos, debido a la fragmentación de los compuestos orgánicos a través de la ruptura de los enlaces C-C y C-O, favorecidos a las temperaturas más altas [2]. El APR en ausencia de catalizador produjo un volumen de gas (2,1-3,1 mL) y una *CC a gas* (3,5-5,1 %) muy bajos. Las reacciones de APR en presencia de catalizador causan un aumento relevante de la *CC a gas* y del volumen de gas producido. El mayor volumen de gas producido (56,1 mL) y valor de *CC a gas* (50,0 %) se obtuvieron para el catalizador Pt/ENS250 a 495 K, que podría ser parcialmente atribuido al efecto de las propiedades básicas del soporte. Los soportes básicos conducen a una mayor actividad catalítica y un mayor rendimiento a H₂, mientras que los soportes ácidos tienden a aumentar la formación de alcanos [6]. Además, se considera que los catalizadores con sitios básicos mejoran el proceso de APR porque promueven la reacción de WGS [7]. El catalizador Pt/ENS350 presentó un peor comportamiento que el catalizador Pt/ENS250, a pesar de que ambos soportes presenten propiedades básicas. Esa diferencia de comportamiento podría atribuirse con las propiedades texturales de estos soportes. Las propiedades texturales, como por ejemplo la estructura de poros irregular y la alta

microporosidad, han sido relacionadas en la bibliografía, no solo con las limitaciones de transporte del reactivo líquido al sitio catalítico activo, sino también con el bloqueo de la evolución de los productos gaseosos del catalizador, que resultarían en un peor desempeño catalítico [8]. Por lo tanto, el mejor comportamiento catalítico presentado por el Pt/ENS250 podría ser explicado por las propiedades básicas del soporte y por su microporosidad poco significativa. De forma análoga se podría explicar el comportamiento presentado por el Pt/C-MESO y el Pt/ENS350, a pesar de que este el soporte C-MESO no presente propiedades tan básicas como el ENS350.

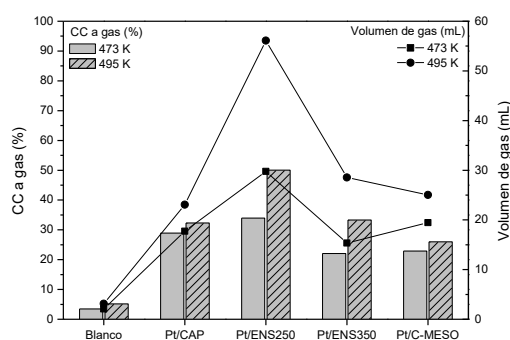


Figura 2. *CC a gas* y el volumen de gas producido a diferentes temperaturas en las reacciones de APR

Los principales gases detectados fueron H₂, CO₂, CH₄ y C₂H₆. CO no fue detectado en ningún experimento. La Tabla 3 muestra la composición de la fracción de gas y el Y_{H_2} obtenidos a 473 y 495 K en las reacciones de APR. El gas producido en las reacciones realizadas sin catalizador está compuesto principalmente por CO₂, atribuible a los productos gaseosos de la HTC [10]. La composición de la fracción de gas y los valores de Y_{H_2} de las reacciones llevadas a cabo con catalizadores, así como los valores de *CC a gas* y volumen de gas producido, sugieren que el comportamiento catalítico depende fuertemente del soporte y de la temperatura de reacción empleada. En los experimentos realizados a la temperatura superior (495 K) la concentración de H₂ en el gas y el Y_{H_2} fueron significativamente mayores, mientras que la concentración de CH₄ y CO₂ fueron menores. Esto es probablemente debido a que las reacciones de metanación y formación de alcanos están termodinámicamente favorecidas a más baja temperatura [11]. Pt/ENS250 y Pt/C-MESO presentaron un mayor porcentaje de H₂ en el gas, por encima del 33 % a 473 K y del 41 % a 495 K, así como un mayor Y_{H_2} debido a las propiedades básicas y texturales de los soportes. Pt/ENS250 presentó el mayor porcentaje de H₂ en la composición de la fracción gaseosa, 48,9 % a 495 K, así como mayores Y_{H_2} (4,7 mmol H₂/g DQO y 12,2 mmol H₂/g DQO a 473 K y 495

K, respectivamente), mientras que Pt/CAP presentó el mayor porcentaje de CH₄, 33,9 % a 473 K, con un valor de Y_{H_2} de solamente 0,4 mmol H₂/g DQO a esta misma temperatura.

Tabla 3. Composición del gas y el Y_{H_2} obtenidos a 473 y 495 K en las reacciones de APR

| Catalizador | Composición del gas (%mol) | | | | Y_{H_2} |
|------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------|
| | H ₂ | CO ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | |
| Blanco | | | | | |
| 473 K | 2,4 | 92,4 | 3,5 | 1,7 | 0,0 |
| 495 K | 4,5 | 84,8 | 8,7 | 2,1 | 0,1 |
| Pt/CAP | | | | | |
| 473 K | 5,7 | 58,3 | 33,9 | 2,2 | 0,4 |
| 495 K | 19,1 | 48,6 | 30,4 | 2,0 | 2,0 |
| Pt/ENS250 | | | | | |
| 473 K | 35,4 | 37,9 | 23,9 | 2,8 | 4,7 |
| 495 K | 48,9 | 28,4 | 21,0 | 1,7 | 12,2 |
| Pt/ENS350 | | | | | |
| 473 K | 19,2 | 54,0 | 22,6 | 4,2 | 1,3 |
| 495 K | 34,3 | 41,7 | 20,6 | 3,3 | 4,4 |
| Pt/C-MESO | | | | | |
| 473 K | 33,2 | 45,5 | 18,5 | 2,8 | 2,9 |
| 495 K | 41,1 | 39,2 | 17,1 | 2,5 | 4,6 |

3.4. Efecto de la carga orgánica inicial en el comportamiento catalítico a 473 y 495 K

El efecto de la carga orgánica inicial en el comportamiento catalítico se estudió para dos temperaturas (473 y 495 K) utilizando el catalizador que presentó mejores resultados: Pt/ENS250. La Figura 3 muestra la eliminación de COT y DQO después de las reacciones de APR a 473-495 K para diferentes cargas orgánicas iniciales.

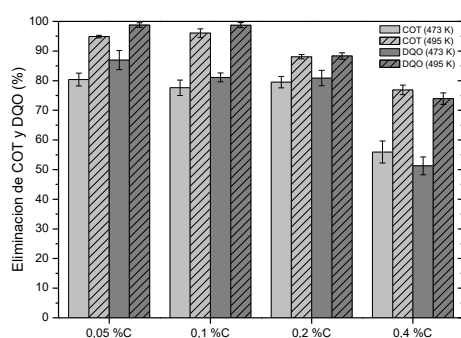


Figura 3. Eliminación de COT y DQO después de las reacciones de APR a 473-495 K para diferentes cargas orgánicas iniciales

Los valores de eliminación de COT y DQO disminuyen a la medida que la concentración de carga orgánica inicial aumenta. Estos resultados concuerdan con los resultados publicados por Kirilin *et al.* [12], quienes observaron que el reformado de alimentaciones más concentradas favorecía que la fase líquida presentase un mayor

contenido de C frente a la fase gaseosa. A menores concentraciones de carga orgánica inicial (0,05 %C), se observaron valores de eliminación en el intervalo de 80-99 %. Al aumentar la carga (0,4 %C) estos valores disminuyeron a 51-77 %.

La Figura 4 muestra la CC a gas y el volumen de gas producido a las dos temperaturas estudiadas usando diferentes cargas orgánicas iniciales. La CC a gas disminuye gradualmente con el incremento de la concentración de la carga orgánica inicial, mientras que el volumen de gas producido aumenta. Así para la menor concentración de carga orgánica inicial se obtuvieron valores de CC a gas y de volumen de gas de 93,0 % y 21,0 mL, respectivamente a 495 K. En los experimentos donde se utilizó el agua residual más concentrada estos valores fueron de 25,4 % y 59,7 mL para esa misma temperatura.

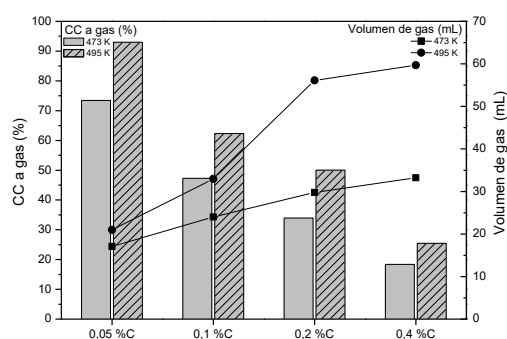


Figura 4. CC a gas y el volumen de gas producido a diferentes temperaturas usando diferentes cargas orgánicas iniciales

La Tabla 4 muestra la composición de la fracción de gas y el Y_{H_2} obtenidos a 473 y 495 K para diferentes cargas orgánicas iniciales. No se pudo observar una tendencia representativa en la composición de la fracción de gas a 473 K. Sin embargo, en los experimentos realizados a mayor temperatura (495 K), la composición de H₂ aumenta desde 40,5 % a 49,4 %, y la composición de alcanos (CH₄ y C₂H₆) disminuye desde 24,5 % a 20,0 %, con el aumento de la concentración de carga inicial. Estos resultados concuerdan con la bibliografía, así, Luo *et al.* [13] observaron que la selectividad a H₂ fue mayor y la selectividad a CH₄ fue menor en el reformado de glicerol a 10 % en agua, que en el reformado a 5 %. Ambos resultados indican que la metanación fue menor a mayor concentración inicial.

Se observó un mayor Y_{H_2} cuando se utilizaron concentraciones iniciales más diluidas (12,6 mmol H₂/g DQO a 473 K y 15,4 mmol H₂/g DQO a 495 K) y significativamente a mayor concentración (2,8 mmol H₂/g DQO a 473 K y 7,3 mmol H₂/g DQO a 495 K).

Tabla 4. Composición del gas y el Y_{H_2} obtenidos a 473 y 495 K para diferentes cargas orgánicas iniciales

| Carga orgánica inicial | Composición del gas (%mol) | | | | Y_{H_2} |
|------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------|
| | H ₂ | CO ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | |
| 0,05 %C | | | | | |
| 473 K | 40,7 | 35,4 | 22,0 | 1,9 | 12,6 |
| 495 K | 40,5 | 35,0 | 20,8 | 3,6 | 15,4 |
| 0,1 %C | | | | | |
| 473 K | 44,2 | 32,0 | 22,1 | 1,8 | 9,7 |
| 495 K | 46,7 | 30,0 | 21,2 | 2,1 | 14,0 |
| 0,2 %C | | | | | |
| 473 K | 35,4 | 37,9 | 23,9 | 2,8 | 4,7 |
| 495 K | 48,9 | 28,4 | 21,0 | 1,7 | 12,2 |
| 0,4 %C | | | | | |
| 473 K | 34,1 | 43,5 | 19,7 | 2,7 | 2,8 |
| 495 K | 49,4 | 30,6 | 17,8 | 2,2 | 7,3 |

4. Conclusiones

Se ha estudiado el APR de aguas residuales de la industria cervecera usando distintos catalizadores 3% Pt/C a diferentes temperaturas de reacción (473 y 495 K). Los experimentos realizados sin catalizador mostraron valores de eliminación de COT y DQO menores (48-54 %) y escasa producción de gases, compuestos principalmente por CO₂, que pueden ser atribuidos principalmente a productos de la HTC. Con la utilización de los catalizadores los valores de eliminación se incrementaron (56-88 %), mostrando también una influencia significativa del soporte empleado.

El aumento de la temperatura en el proceso de APR condujo a una superior eliminación de COT y DQO, una mayor producción de gases y *CC a gas*, indicando que la ruptura de los enlaces C-C y C-O está favorecida a más alta temperatura. Asimismo, se observaron mayores Y_{H_2} , debido a que las reacciones de metanación y formación de alcanos están favorecidas termodinámicamente a temperaturas más baja.

El mayor volumen de gas producido, valor de *CC a gas*, concentración de H₂ en el gas y Y_{H_2} se obtuvieron con el catalizador Pt/ENS250 a 495 K, posiblemente debido a las propiedades básicas y texturales del soporte.

La concentración de la carga inicial ejerce una significativa influencia en el comportamiento catalítico. La *CC a gas* y la concentración de alcanos en el gas disminuyen gradualmente con el incremento de la concentración de la carga orgánica inicial, mientras que el volumen de gas producido y la concentración de H₂ en el gas aumentan. Los mayores Y_{H_2} se obtuvieron para las cargas orgánicas iniciales menores.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del MINECO (CTQ2015-65491-R). A. S. Oliveira agradece la concesión de una ayuda FPI (BES-2016-077244).

6. Referencias

- [1] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, *Nature*, 418 (2002) 964–967.
- [2] I. Coronado, M. Stekrova, M. Reinikainen, P. Simell, L. Lefferts, J. Lehtonen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 11003–11032.
- [3] Y. Wei, H. Lei, Y. Liu, L. Wang, L. Zhu, X. Zhang, G. Yadavalli, B. Ahring, S. Chen, *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 4 (2014) 113–127.
- [4] D.A. Boga, F. Liu, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 134–143.
- [5] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005) 171–186.
- [6] G. Wen, Y. Xu, H. Ma, Z. Xu, Z. Tian, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 6657–6666.
- [7] Y. Guo, M.U. Azmat, X. Liu, Y. Wang, G. Lu, *Applied Energy*, 92 (2012) 218–223.
- [8] T.-W. Kim, H.-D. Kim, K.-E. Jeong, H.-J. Chae, S.-Y. Jeong, C.-H. Lee, C.-U. Kim, *Green Chemistry*, 13 (2011) 1718.
- [9] H. Habte Lemji, H. Eckstädt, *Journal of Zhejiang University-Science B (Biomedicine & Biotechnology)*, 14 (2013) 924–933.
- [10] J.A. Libra, K.S. Ro, C. Kammann, A. Funke, N.D. Berge, Y. Neubauer, M.-M. Titirici, C. Fühner, O. Bens, J. Kern, K.-H. Emmerich, *Biofuels*, 2 (2011) 71–106.
- [11] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, *RSC Advances*, 2 (2012) 2358.
- [12] A. V. Kirilin, A. V. Tokarev, E. V. Murzina, L.M. Kustov, J.P. Mikkola, D.Y. Murzin, *ChemSusChem*, 3 (2010) 708–718.
- [13] N. Luo, X. Fu, F. Cao, T. Xiao, P.P. Edwards, *Fuel*, 87 (2008) 3483–3489.

RUTENIO SOPORTADO EN NANOESFERAS DE CARBONO PARA LA OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA DE BISFENOL A: ROL DEL CATALIZADOR Y DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

E. Serra-Pérez, S. Álvarez-Torrellas, J.A. Delgado, V.I. Águeda, G. Ovejero, J. García

Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain.

**E-mail: estrellaserra@ucm.es*

Resumen

En el presente trabajo se ha realizado la eliminación de un disruptor endocrino, bisfenol A (BPA), mediante oxidación húmeda y húmeda catalítica, empleando un catalizador de rutenio soportado sobre nanoesferas de carbono. La eficiencia del proceso en términos de eliminación de BPA se ha realizado teniendo en cuenta diversas variables operativas, como la temperatura, presión y masa de catalizador. El catalizador se sintetizó mediante impregnación húmeda incipiente y fue caracterizado por varias técnicas de caracterización. Los resultados muestran una alta estabilidad y ninguna pérdida de fase activa del catalizador, así como eliminaciones de BPA del 100% en 90 min de reacción, a 130°C, 20 bar y 2 g·L⁻¹ de catalizador.

Palabras clave: Nanoesferas de carbono, oxidación húmeda catalítica, catalizador, BPA.

Abstract

Degradation of bisphenol A (BPA) has been studied by wet-air oxidation (WAO) and catalytic wet air oxidation (CWAO) using Ru supported on carbon nanospheres as catalyst. The efficiency of BPA removal has been discussed with several operation conditions such as temperature, pressure and catalyst load. Catalysts were synthesized by incipient wetness impregnation technique and were characterized by several techniques. The catalyst load, oxygen pressure and temperature led to a positive effect in the BPA removal efficiency. This catalyst shows a high catalytic stability in the tested reaction conditions.

Keywords: Carbon nanospheres, catalytic wet air oxidation, catalyst, BPA.

1. Introducción

El bisfenol A (BPA) es un compuesto químico producido en grandes cantidades y empleado para la producción de plásticos de policarbonato y resinas epoxy, siendo considerado un disruptor endocrino.

Los disruptores endocrinos son compuestos químicos que imitan a las hormonas. Pueden bloquear la acción natural de una hormona o intensificar sus efectos al provocar la misma respuesta fisiológica que la hormona misma. Los disruptores endocrinos pueden ser productos farmacéuticos, dioxinas y compuestos similares a las dioxinas, bifenilos policlorados, pesticidas y plastificantes como el bisfenol A (BPA) y los ftalatos. Por lo tanto, estos efluentes deben ser tratados antes de su descarga, debiendo alcanzar los estándares requeridos por la legislación.

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs) constituyen una tecnología prometedora para el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos orgánicos, además de ser pretratamientos a los tratamientos biológicos convencionales. Entre los AOPs, la oxidación húmeda (WAO) ya se ha aplicado con éxito para tratar diversos efluentes industriales. Las principales desventajas de WAO son los altos requisitos de temperatura y presión que resultan en altos costes de operación. El uso de un catalizador mejora sustancialmente la degradación de los contaminantes orgánicos mediante el uso de condiciones más suaves de temperatura y presión.

En este contexto, las nanoesferas de carbono (CNS) han atraído una gran atención en los últimos años debido a su facilidad de preparación y sus muchas aplicaciones prácticas como adsorbentes, soportes de catalizadores, etc. Por otro lado, las CNS, como soporte catalítico, tienen superficies moderadas, alta dispersión metálica y buena estabilidad térmica. La facilidad de la incorporación de metales en la estructura de las CNS ha aumentado aún más el interés en este tipo de materiales.

En este trabajo, se ha utilizado BPA como compuesto modelo en la oxidación húmeda catalítica (CWAO) empleando rutenio soportado en nanoesferas de carbono como catalizador.

2. Experimental

Los reactivos ácido plurónico F127, formaldehído (F), resorcinol (R), ácido clorhídrico (HCl), etanol y $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fueron suministrados por Sigma-Aldrich y Fluka. El catalizador empleado en esta investigación fue Ru soportado en nanoesferas de carbono, sintetizado en este

trabajo de acuerdo al procedimiento previamente realizado por *Ovejero et al.* [1]. Brevemente, la síntesis del catalizador comenzó con la preparación de las nanoesferas de carbono, de acuerdo con el método llevado a cabo por *Zhu et al.* (2016) [2]. La relación molar de los reactivos en el sistema de reacción fue 1 R: 2 F: 40 HCl: 0.016 F127. La mezcla resultante se agitó durante 23 h a 70°C, y posteriormente se centrifugó a 5500 rpm durante 10 minutos, secándose durante una noche a 75°C. El sólido obtenido (PNS) se calcinó a 430°C durante 3 h (1°C/min) en un reactor de cuarzo vertical en atmósfera de N_2 (100 mL/min) obteniendo el compuesto calcinado al que denominaremos CNS.

La superficie química de las CNS se modificaron mediante la introducción de grupos carboxílicos (-COOH) por medio de un tratamiento ácido, empleando HNO_3 6M (1 g CNS/10 mL disolución) durante 1 h a 80°C [3]. A continuación, el sólido se tamizó a un tamaño entre 250-355 μm . El catalizador se preparó siguiendo el método de impregnación a humedad incipiente del soporte empleando como precursor metálico $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La masa del precursor empleada se calculó para obtener un sólido con un contenido de Ru del 2% en peso. Más tarde, para reducir el metal, el sólido se secó durante una noche a 110°C y posteriormente se activó bajo una corriente de N_2/H_2 (2:1) a 350°C durante 3 h en un horno. Este catalizador se tamizó previamente, seleccionando la fracción de tamaño de partículas entre 0,8-1,0 mm.

La caracterización del catalizador se llevó a cabo empleando varias técnicas. Así, la cantidad de fase activa se determinó por medio de fluorescencia de rayos X (FRX) con un equipo Axios de PANalytical; la morfología del soporte mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), empleando un microscopio electrónico JSM 6335 F; la fase cristalina se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro Siemens D-501; la adsorción de N_2 a 77 K (BET) se llevó a cabo en un equipo Micromeritics ASAP 2010; el análisis térmico del material se realizó mediante termogravimetría (TGA), empleando un equipo Perkin Elmer STA 6000; la espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) se registró con un equipo Thermo Nicolet AVATAR 360, y el análisis elemental se llevó a cabo en un equipo LECO CHNS-932.

Todos los experimentos (con y sin catalizador) se llevaron a cabo en un reactor Hastelloy de alta presión. El reactor dispone de una vasija de 100 mL de capacidad en la que se introducen los reactivos.

Dispone de un agitador de velocidad ajustable y de una camisa eléctrica, que mediante un lazo de control permite el control de la temperatura de reacción. El aire sirve de oxidante y se introduce a partir de una botella de gas comprimido en el reactor mediante una válvula de aguja que controla la presión de entrada. La toma de muestra se realiza mediante la regulación de una válvula de aguja que se encuentra en una tubería parcialmente sumergida en el medio de reacción.

El reactor fue cargado inicialmente con una disolución de BPA con o sin catalizador, en atmósfera inerte de N_2 . Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, se introdujo aire en el sistema hasta la presión de trabajo y se inició la reacción. Las muestras se tomaron a varios tiempos: 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 180 min. La concentración de BPA se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en un cromatógrafo Varian Prostar empleando una columna Perkin Elmer (220 mm x 4,6 mm x 5 μ m). Se utilizó como fase móvil acetonitrilo-agua (0,1% H_3PO_4) (45:55, v:v) a un caudal constante de 0,4 mL/min. La detección de BPA se realizó a 275 nm, y un volumen de inyección de 20 μ L.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización del catalizador

El soporte catalítico calcinado (CNS) y el catalizador (CNS-Ru) mostraron características micro- y macroporosas como puede observarse en las isotermas de adsorción de N_2 (Figura 1a) y en la distribución de tamaño de poro (Figura 1b) [4].

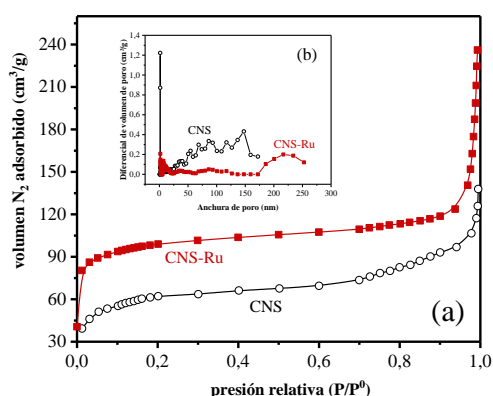


Figura 1. a) Isoterma de adsorción de N_2 a 77K y b) distribución de tamaño de poro de CNS y CNS-Ru.

El área superficial BET de CNS y CNS-Ru fue 220 m^2/g y 340 m^2/g , respectivamente. Se encontró que el valor del área BET del catalizador fue

superior al correspondiente valor del soporte CNS. Esto es debido al tratamiento térmico que ha sufrido el catalizador y que no fue realizado al soporte catalítico CNS. Las propiedades texturales del soporte y el catalizador pueden encontrarse en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades texturales del CNS y CNS-Ru.

| Material | BET (m^2/g) | S_{ext} (m^2/g) | $V_{P\ total}$ (cm^3/g) | V_{microp} (cm^3/g) |
|----------|-----------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------|
| CNS | 220 | 155 | 0,195 | 0,108 |
| CNS-Ru | 340 | 119 | 0,326 | 0,102 |

La morfología del soporte CNS y del catalizador CNS-Ru preparado se estudió empleando micrografías SEM y TEM (Figuras 2 y 3, respectivamente). En la Figura 2, se puede observar la morfología esférica de las partículas de CNS. Además, se encontró un intervalo del diámetro de partícula entre 153-500 nm. La micrografía TEM del catalizador CNS-Ru mostró una buena dispersión del metal en el soporte catalítico (Figura 3).

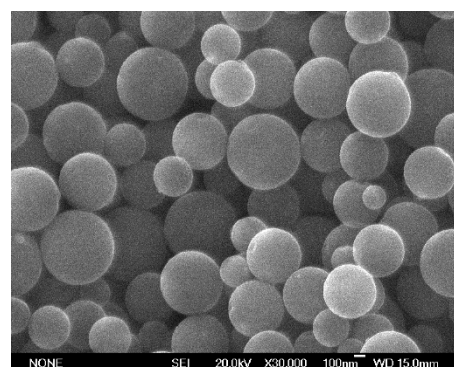


Figura 2. Micrografía SEM de las CNS.



Figura 3. Imagen TEM de CNS-Ru.

La calcinación del soporte se realizó a 430°C debido a la eliminación del F127 a esta temperatura (Figura 4).

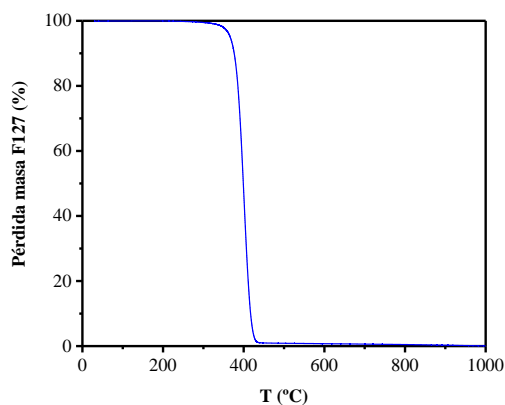


Figura 4. TGA del ácido plurónico F127.

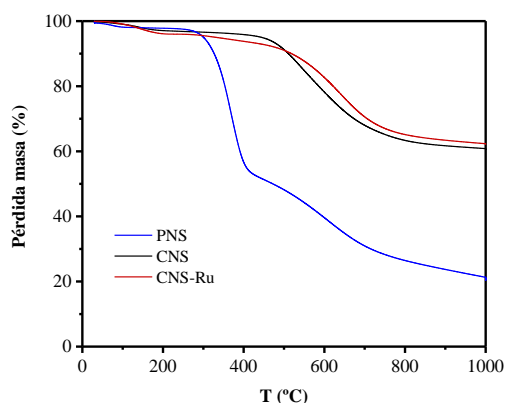


Figura 5. TGA de PNS, CNS y CNS-Ru.

El análisis termogravimétrico de las tres muestras se puede observar en la Figura 5. El material PNS, que no se ha tratado térmicamente, sufrió una pérdida de peso del 50% entre 350-400°C debido a la degradación de la plantilla del sistema (F127). Sin embargo, las muestras CNS y CNS-Ru mostraron una alta estabilidad térmica.

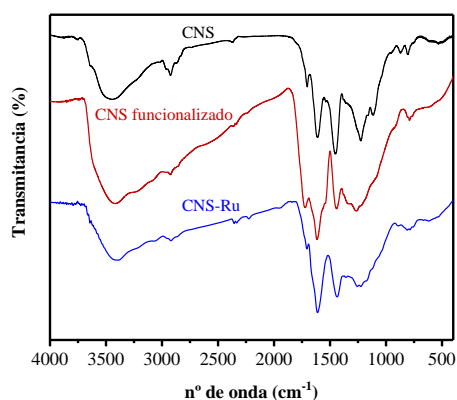


Figura 6. FTIR de CNS, CNS funcionalizado y CNS-Ru.

El tratamiento de funcionalización permitió originar grupos -OH en la superficie del soporte, contribuyendo a un mejor anclaje de las partículas metálicas. La Figura 6 muestra la presencia de grupos -OH en la muestra funcionalizada de CNS (3396 cm^{-1}) presentando un ancho de banda mayor que para las otras dos muestras [5-6]. El pico a 1617 cm^{-1} puede asociarse con las vibraciones del anillo aromático de resorcinol. Las bandas a 1222 y 1092 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de los enlaces C-O-C de los puentes de éter de metileno entre las moléculas de resorcinol. Finalmente, las bandas de absorción a 2942 y 1479 cm^{-1} se asocian a la vibración de los grupos CH_2 [7].

El análisis por DRX permitió confirmar la presencia de Ru en el catalizador, observándose su pico a $2\theta = 44,0$.

3.2. Experimentos WAO y CWAO

Para una concentración inicial de 20 mg/L de BPA, se estudió la influencia de la temperatura ($110\text{-}150^\circ\text{C}$), la presión ($20\text{-}50\text{ bar}$) y la masa de catalizador ($0,05\text{-}0,30\text{ g}$). Una vez optimizadas estas variables se estudió la reutilización del catalizador.

Influencia de la temperatura, presión y masa de catalizador

Para estudiar el efecto de la temperatura, se realizaron experimentos en el intervalo de temperatura de 110 a 150°C , a 700 rpm , 200 mg de CNS-Ru al 2% en peso de Ru y 20 bar . Se observó que la temperatura tiene un efecto pronunciado en la eliminación de BPA. La Figura 7a muestra la evolución de la eliminación de BPA frente al tiempo de reacción en el intervalo de temperaturas estudiado. En general, se alcanzaron conversiones casi completas de BPA (x_{BPA}) a los 90 minutos de reacción. Los valores de velocidad inicial (r_0) calculados para la eliminación de BPA en las reacciones de CWAO entre $110\text{-}150^\circ\text{C}$ fueron $0,0238\text{-}0,0495\text{ mmol/min.g}_{\text{cat}}$, mientras que para las reacciones WAO fueron $6,26\cdot 10^{-5}\text{-}2,21\cdot 10^{-4}\text{ mmol/min.g}_{\text{cat}}$. Se puede observar que la presencia del catalizador hace que las velocidades de reacción se vean aumentadas en dos órdenes de magnitud con respecto a las reacciones WAO. Se puede concluir que las temperaturas más altas fueron más favorables para la eliminación de BPA. Para los siguientes experimentos, se seleccionó la temperatura de 130°C para estudiar el resto de variables.

El cálculo de la energía de activación en los procesos WAO y CWAO condujo a valores de $37,15$ y $24,53\text{ kJ/mol}$, respectivamente. Como se

puede observar, el catalizador permite disminuir la energía de activación del estado de transición de la reacción, viéndose esto reflejado en un aumento de la velocidad de degradación del BPA.

La influencia de la presión en el proceso de oxidación se realizó empleando 200 mg de CNS-Ru al 2%, 700 rpm y 130°C. En la Figura 7b, se puede observar que el efecto de la presión es insignificante en el intervalo ensayado. De esta forma, a 20 bar y 130°C, la eficiencia de eliminación de BPA fue muy cercana al 100% en 90 minutos de reacción, lo que indica que el catalizador CNS-Ru exhibe una excelente actividad catalítica. Los valores de r_0 calculados para la eliminación de BPA en las reacciones de CWAO entre 20-50 bar fueron 0,0620-0,0754 mmol/min.g_{cat}. Dado que 20 bar es la presión del intervalo que menos energía consumirá, se seleccionó ésta como la óptima de todas las estudiadas.

La influencia de la masa de catalizador en la eliminación de BPA se estudió a 130°C, 20 bar y 0,5-3 g/L de catalizador. Un aumento en la cantidad de catalizador hasta 3 g/L condujo a un aumento en la eliminación de BPA (Figura 7c). Los valores de velocidad inicial determinados entre 50-300 mg de catalizador fueron 0,1011-0,0619 mmol/min.g_{cat}. Esta disminución en la r_0 con la masa de CNS-Ru puede atribuirse a que la reacción transcurre por un mecanismo de radicales libres [8]. Asimismo, se seleccionó 2 g/L de catalizador para los siguientes experimentos, dado que las diferencias de velocidad entre 200 y 300 mg fueron mínimas.

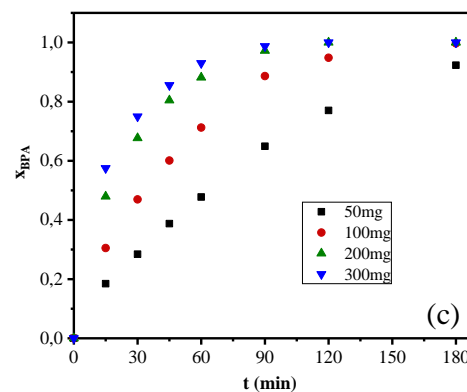
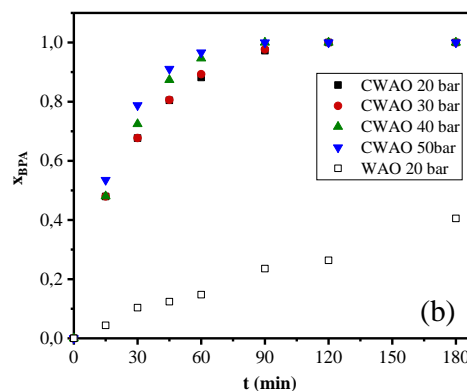
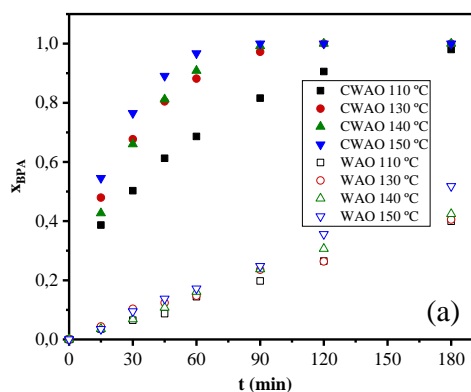


Figura 7. Eliminación de BPA a) Influencia de la temperatura a 20 bar y 200 mg; b) Influencia de la presión a 130°C y 200 mg; c) Influencia de la masa de catalizador a 130°C y 20 bar.

Reutilización del catalizador

La reutilización del catalizador es una importante ventaja al utilizar catalizadores heterogéneos en procesos industriales, es por ello, la necesidad de realizar este estudio. Además, la desactivación del catalizador en fase acuosa puede ocurrir por la transformación del soporte, lixiviación de la fase activa, sinterización de las partículas metálicas en el soporte, o por la formación de coque sobre la superficie del catalizador.

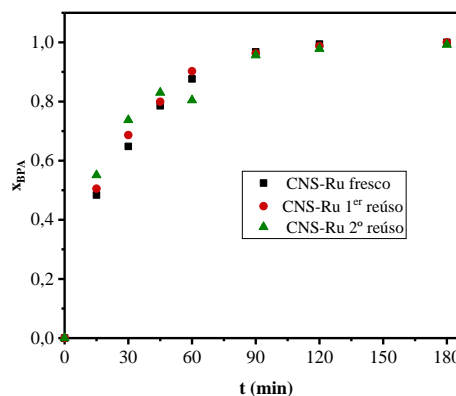


Figura 8. Reutilización del catalizador CNS-Ru en la eliminación de BPA (2 ciclos de reutilización).

En este sentido, los catalizadores usados se recuperaron, lavaron con agua y se secaron a 60°C. A continuación, se llevó a cabo una nueva reacción en un nuevo volumen de disolución de BPA con la misma concentración inicial a 130°C y 20 bar. La eliminación de BPA en todos los casos fue muy similar al comportamiento obtenido en el caso del catalizador fresco (Figura 8). Se observó una alta estabilidad del catalizador en dos reutilizaciones consecutivas, y no se observó lixiviación de la fase activa en ningún caso. Además, la medición por FRX determinó que la cantidad de catalizador de rutenio anclado en el soporte CNS no disminuyó tras los ciclos de reutilización.

El análisis de los catalizadores usados en términos de superficie específica BET, volumen total de poro y volumen de microporos permitió determinar que en todos los casos los valores de los parámetros texturales disminuyeron. Así, tras el segundo ciclo de utilización del catalizador, el área superficial BET disminuyó un 44%, el área externa un 27% y el volumen total de poro y de microporos un 46 y 53%, respectivamente. Este descenso puede ser debido tanto a la propia reacción de oxidación, como al colapso de los poros y la deposición de coque. Los análisis por FTIR del catalizador usado, no revelaron bandas de absorción adicionales a las obtenidas en el catalizador fresco.

El análisis elemental de los catalizadores usados no reveló en ningún caso un aumento del contenido en carbono, descartando cualquier depósito carbonoso en el catalizador, confirmando la alta estabilidad del catalizador CNS-Ru en las condiciones de reacción ensayadas.

4. Conclusiones

La funcionalización del material CNS permitió la incorporación de grupos funcionales oxigenados en la superficie del soporte, que actuaron como centros de anclaje, modificando la química superficial del material. Los resultados de oxidación corroboran la alta eficiencia del proceso CWAQ, que resultó ser el método más efectivo para la eliminación de BPA. El catalizador CNS-Ru, permite degradar el BPA a una alta velocidad de reacción, en comparación con la reacción no catalítica. Asimismo, es posible reutilizar el catalizador, al menos en 2 ciclos de reacción, sin pérdida perceptible en su capacidad para eliminar BPA y obteniendo una alta estabilidad catalítica.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación para la realización de esta investigación al Gobierno de la Comunidad de Madrid a través del Proyecto REMTAVARES S2013/MAE-2716 y el Fondo Social Europeo.

6. Referencias

- [1] G. Ovejero, J. L. Sotelo, A. Rodríguez, C. Díaz, R. Sanz, and J. García, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007), 6449-6455.
- [2] X. Zhu, S. Wang, W. Huang, Y. Tian, and X. Wang, *Carbon N. Y.*, 105 (2016), 521-528.
- [3] C. Aguilar, R. García, G. Soto-Garrido, and R. Arraigada, *Top. Catal.*, 33 (2005), 201-206.
- [4] H. E. Van Dam and H. Van Bekkum, *J. Catal.*, 131 (1991), 335-349.
- [5] R. Chen, L. Li, Z. Liu, M. Lu, C. Wang, H. Li, W. Ma, and S. Wang, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 67, (2017), 1-45.
- [6] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 87 (2015), 1051-1069.
- [7] R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989), 3221-3227.
- [8] H. T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J. L. Figueiredo, and J. L. Faria, *Top. Catal.*, 33 (2005), 59-68.

OPTIMIZACIÓN ENERGÉTICA DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA ASISTIDOS POR MICROONDAS.

Alicia L. Garcia-Costa, Juan A. Zazo, Juan J. Rodriguez, Jose A. Casas

Sección Departamental de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

**E-mail: alicial.garcia@uam.es*

Resumen

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) usan radicales hidroxilo para la eliminación de contaminantes orgánicos en fase acuosa. Dentro de ellos destaca la Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de hidrógeno, que emplea un catalizador sólido en la descomposición redox de H_2O_2 . En los últimos años se ha investigado su intensificación, siendo los procesos basados en altas temperaturas o la aplicación de microondas (MW) los que han demostrado una mayor eficiencia. Las MW permiten que determinados materiales absorban la energía y generen puntos calientes, que pueden alcanzar hasta $1200^{\circ}C$, mejorando la eficiencia del proceso. En trabajos anteriores, se ha estudiado este proceso fijando una temperatura fija de operación, lo que permite su comparación con el proceso sin MW. En el presente trabajo se ha variado la potencia utilizada, trabajando en continuo (400W, 1800 W) y por pulsos (800, 1200, 1800W), aplicando en todos los casos la misma cantidad de energía (240 kJ). Se ha empleado grafito como catalizador ($500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en la eliminación de fenol ($100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) con la dosis estequiométrica de H_2O_2 ($500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Los resultados muestran una mejora significativa del proceso operando por pulsos, aumentando la mineralización un 30% trabajando a 800W, respecto al proceso con radiación continua.

Palabras clave: intensificación, microondas, oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno, optimización, pulsos.

Abstract

Advanced Oxidation Processes (AOPs) use hydroxyl radicals for the depletion of organic pollutants in aqueous phase. Among them, the Catalytic Wet Peroxide Oxidation, which involves the redox decomposition of H_2O_2 on a solid catalyst, stands out. In recent years, its intensification has been studied, being those at high temperature or intensified with microwaves (MW) the more efficient processes. Microwaves (MW) can interact with certain materials, which absorb the radiation and generate hot spots, which can reach up to $1200^{\circ}C$, boosting the efficiency of the process. In previous works, this process was studied at a fixed temperature, so as to compare it with the process without MW. In the present work the applied power has been varied, working in continuous mode (400W, 1800W) and by pulses (800, 1200, 1800W), applying in all cases the same energy (240 kJ). Graphite was used as catalyst ($500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) for the elimination of phenol ($100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) with the stoichiometric dose of H_2O_2 ($500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). The results show a significant improvement of the process operating by pulses, increasing the mineralization by 30% working at 800W, with respect to the continuous process.

Keywords: intensification, microwave, catalytic wet peroxide oxidation, optimization, pulses.

1. Introducción

Las nuevas regulaciones ambientales demandan nuevas tecnologías o la intensificación de las ya existentes para la mejora del tratamiento de efluentes industriales. Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son aquellos basados en la generación de radicales hidroxilo e hidroperóxido (HO_x^*), especies de alto poder oxidante, para la eliminación de contaminantes orgánicos no biodegradables. Dentro de ellos, destaca la Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno. Esta emplea catalizadores sólidos en la descomposición redox de H_2O_2 . Tradicionalmente se ha empleado hierro o cobre soportado sobre materiales porosos como carbón activado, alúmina, etc [1, 2]. No obstante, al trabajar en pH ácido (en torno a 3), la fase activa puede lixiviar, adicionando contaminantes al agua. Para solventar este problema, se ha recurrido al empleo de materiales carbonosos como grafito, carbón activado, negros de humo; con menor actividad pero mayor estabilidad [3].

En las últimas décadas, se ha estudiado la intensificación de los POAs en procesos de alta temperatura o empleando algún tipo de energía como radiación UV-vis, electricidad, ultrasonidos y, más recientemente, radiación microondas (MW) [4-6]. En éstos últimos, resulta de especial interés el uso de materiales carbonosos, capaces de absorber la radiación y de generar puntos calientes, que pueden alcanzar hasta 1200°C , dando lugar a una zona de microplasma que aumenta la eficiencia global del proceso de oxidación.

En los trabajos realizados hasta el momento se ha estudiado la influencia de la temperatura, fijando esta variable en 120°C , lo que ha permitido una fácil comparación con el proceso no asistido [7]. En este trabajo se propone estudiar la influencia de la dosificación de la energía sobre los puntos calientes. Se ha trabajado modificando la potencia del microondas, utilizando procesos continuos de radiación y los equivalentes por pulsos.

2. Experimental

Este estudio se emplearon disoluciones acuosas de fenol ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Sigma-Aldrich) y H_2O_2 ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 30% w/v, Panreac). Estas fueron ajustadas a pH_0 3 con HCl (37% w/v; Panreac). Como catalizador se empleó un grafito comercial ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Sigma-Aldrich, ref.: 282863) de S_{BET} : $12 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{slurry}}$: 4.5, C: 97.2%, Cenizas: 0.5%. Todos los reactivos son de grado analítico y se emplearon tal y como fueron recibidos. Se empleó agua ultrapura a lo largo del trabajo.

Los experimentos se realizaron en un microondas FlexiWave (Milestone) equipado con 15 reactores autoclaves de teflón. Se dejó libre la temperatura de operación, fijando la potencia de trabajo. La tabla 1 muestra las condiciones de operación estudiadas. En los experimentos en pulsos se diseñó el programa ajustando los periodos de operación del magnetrón para introducir un total de 240 kJ.

Tabla 1. Condiciones de operación utilizadas en la programación del microondas.

| Operación | P (W) | t (s) | Energía (kJ) |
|-----------|-------|---------------------|--------------|
| Continuo | 200 | 600 | 120 |
| Continuo | 400 | 600 | 240 |
| Continuo | 1800 | 133 | 240 |
| Pulsos | 800 | 25 x 12 s | 240 |
| Pulsos | 1200 | 25 x 8 s | 240 |
| Pulsos | 1800 | 8 x 6 s 17 x 5 s | 240 |

Para analizar el rendimiento del proceso se analizaron la concentración de Carbono Orgánico Total (TOC) mediante un analizador de TOC (CVS-H, Shimadzu) y de H_2O_2 mediante método colorimétrico con TiOSO_4 . Las concentraciones de fenol e intermedios aromáticos (catecol, hidroquinona, resorcinol y benzoquinona) fueron cuantificados mediante HPLC empleando como fase estacionaria una columna C-18 elipse plus, Zorbax y una disolución $4\text{mM H}_2\text{SO}_4$ como fase móvil a $1 \text{ mL}/\text{min}$. Los ácidos formados a lo largo de la reacción (fórmico, acético, malónico, maleico, oxálico y fumárico) fueron medidos mediante cromatografía iónica con supresión química equipado con detector de conductividad (IC, Metrohm).

3. Resultados y discusión

La Figura 1 recoge los datos correspondientes a la eliminación de TOC y conversión de H_2O_2 en las diferentes condiciones estudiadas. También se incluye en esta figura la temperatura máxima alcanzada al final del proceso. Se puede observar que, trabajando en continuo, es necesario ir a potencias elevadas para lograr la completa descomposición del H_2O_2 . Por otra parte, doblar la energía suministrada de 120 a 240 kJ en 10 min solo conlleva un aumento del 20% en el grado de mineralización de la muestra. Sin embargo, la operación por pulsos permite la rápida excitación

del grafito y generación de puntos calientes, alcanzando un 90% de mineralización en los tres casos estudiados. En el caso de trabajar a 1800W, se puede observar una gran diferencia en la temperatura final del proceso según el modo de operación. Trabajando a pulsos se consigue una mejor disipación del calor generado en los puntos calientes del catalizador, obteniendo mayores conversiones a menor temperatura. Un exceso de puntos calientes en la superficie del catalizador puede provocar una descontrolada generación de HO_x^* , dando lugar a reacciones de autoscavenging y, por lo tanto, un aprovechamiento menos efectivo del H_2O_2 .

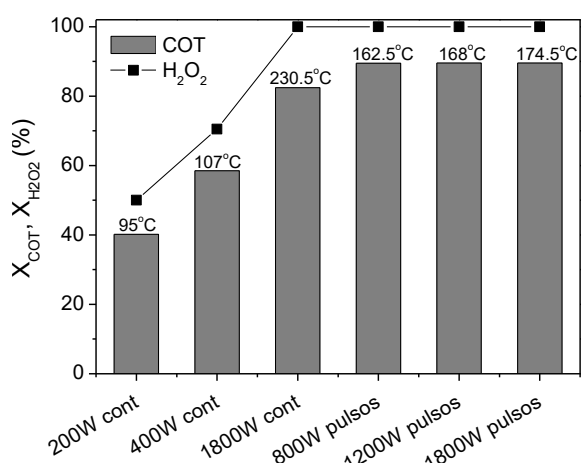


Figura 1. Conversión de COT, H_2O_2 y temperatura máxima alcanzada.

Al trabajar con la dosis estequiométrica para completa mineralización del fenol, se puede definir la eficiencia de consumo de oxidante (ϵ) como el cociente entre el H_2O_2 consumido y el COT eliminado. Este es uno de los parámetros clave en POA, ya que este reactivo suele implicar el mayor coste operativo del proceso. Dicha eficiencia se recoge en la tabla 2. Como se puede observar, trabajar a mayor potencia en continuo no implica una mejora en el rendimiento de H_2O_2 , aunque da lugar a un gran aumento en la temperatura del medio en reacción. Sin embargo, operando a pulsos se obtiene una eficiencia del 90%, independientemente de la potencia suministrada.

Tabla 2. Eficiencia de consumo de H_2O_2 (ϵ)

| Operación | P (W) | ϵ |
|-----------|-------|------------|
| Continuo | 200 | 0,80 |
| Continuo | 400 | 0,83 |
| Continuo | 1800 | 0,82 |
| Pulsos | 800 | 0,90 |
| Pulsos | 1200 | 0,90 |
| Pulsos | 1800 | 0,90 |

Además del COT y H_2O_2 se analizaron los productos finales de reacción. En todos los casos el fenol fue completamente eliminado. La Figura 2 muestra el C asociado a los productos de reacción. Como se puede observar, los únicos intermediarios detectados fueron ácidos de cadena corta, salvo en el proceso a 200 W, en el que se encontró hidroquinona en disolución. En cuanto a los ácidos, los procesos que alcanzaron temperaturas superiores a 150°C lograron una casi completa conversión del ácido oxálico. Por otro lado, en todos los procesos en los que se introdujeron las microondas en pulsos, la distribución de ácidos es prácticamente la misma.

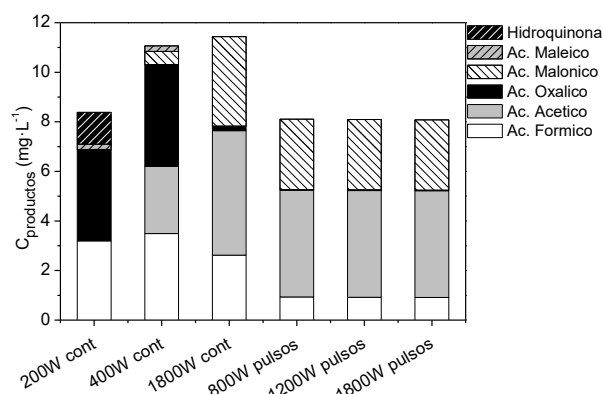


Figura 2. Distribución de C asociado a los productos de reacción.

No obstante, el carbono asociado a los productos de reacción no cuadra en algunos casos con el COT medido en disolución. Diversos autores han descrito la formación de productos de condensación en las primeras etapas de la oxidación de fenol y otros compuestos aromáticos [7, 8]. Pese a que estos oligómeros no han logrado ser identificados, sí pueden ser cuantificados como la diferencia entre el COT medido y el COT calculado a partir de los productos de reacción, recogida en la Figura 3.

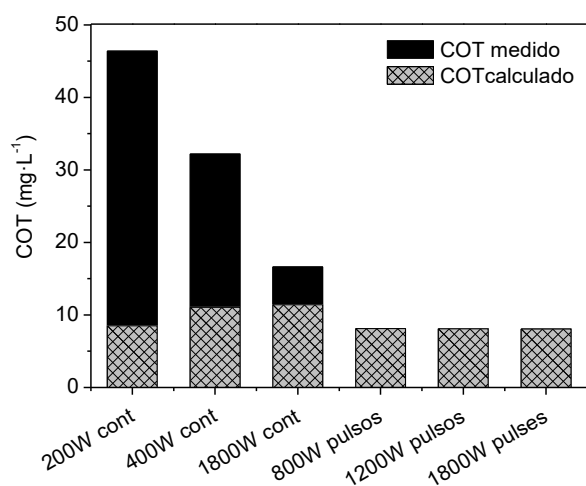


Figura 3. Balance de C en disolución. Subproductos oligoméricos.

Para los tratamientos en continuo, una alta cantidad de COT atribuida a oligómeros permanece en el medio tras la reacción. Sin embargo, la operación en pulsos logra una total eliminación de los mismos. La aplicación intermitente de microondas aumenta la producción efectiva de puntos calientes sobre la superficie del material, consiguiendo eliminar los condensados en disolución.

4. Conclusiones

La aplicación de microondas en pulsos permite una mayor excitación del grafito, con una formación más efectiva de puntos calientes. Así, introduciendo la misma energía (240 kJ), se puede alcanzar un grado de mineralización un 30% superior, además de aumentar el aprovechamiento de H₂O₂, dando lugar a eficiencias del 90%

De esta forma, el proceso MW-CWPO empleando pulsos es un procedimiento rápido (t: 10 min) y eficiente (X_{TOC}: 90%) para el tratamiento de aguas fenólicas, dando lugar a la completa eliminación, minimizando su toxicidad y dando lugar, como únicos productos de oxidación en disolución ácidos de cadena corta, completamente biodegradables.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) la financiación recibida a través del proyecto CTM2016-76454-R. A.L. Garcia-Costa agradece al Fondo Social Europeo y al MINECO la concesión de la beca BES-2014-067598 para llevar a cabo los estudios de doctorado.

6. Referencias

- [1] J.A. Zazo, J. Bedia, C.M. Fierro, G. Pliego, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Catalysis Today* 187 (2012) 115-121.
- [2] M. Munoz, Z.M. de Pedro, N. Menendez, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Applied Catalysis B-Environmental* 136 (2013) 218-224.
- [3] C.M. Dominguez, P. Ocon, A. Quintanilla, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Applied Catalysis B-Environmental* 144 (2014) 599-606.
- [4] G. Pliego, J.A. Zazo, P. Garcia-Munoz, M. Munoz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45 (2015) 2611-2692.
- [5] N. Wang, P. Wang, *Chemical Engineering Journal* 283 (2016) 193-214.
- [6] U.M. Nascimento, E.B. Azevedo, *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering* 48 (2013) 1056-1072.
- [7] A.L. Garcia-Costa, Zazo, J.A., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., *Applied Catalysis B: Environmental* 218 (2017) 5.
- [8] J.L.D. de Tuesta, A. Quintanilla, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Applied Catalysis B-Environmental* 209 (2017) 701-710.

ENCAPSULACIÓN DE TiO₂ EN SÍLICE CON POROSIDAD JERARQUICA PARA LA ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PROPENO

J. Fernández Catalá*, A. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós

Instituto de Materiales y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, España.

**E-mail: j.fernandezcatala@ua.es*

Resumen

En este trabajo se ha llevado a cabo la encapsulación de un material de referencia de TiO₂ (P25) en sílice esférica con porosidad jerárquica, utilizando una metodología sol-gel. El material de referencia P25 también se ha encapsulado en una sílice mesoporosa MCM-41 y una sílice precipitada. Los materiales sintetizados en este trabajo se caracterizaron por ICP-OES, SEM-EDX, TEM, DRX, TG y adsorción de nitrógeno. Se ha observado que la muestra con la P25 encapsulada en la sílice de porosidad jerárquica presenta una mejora en la velocidad producción de CO₂ por mol de P25 en la fotooxidación de propeno, en comparación con la P25 original y los materiales compuestos con distintas sílices. La porosidad jerárquica de la sílice favorece el transporte de materia y una mayor concentración de reactivos mediante la adsorción cerca de la fase activa (P25). Esta mejora de la actividad fotocatalítica se obtiene siguiendo una metodología de síntesis simple y reproducible que emplea un protocolo conocido para la preparación de la sílice. Por lo tanto, la elección de una sílice con una porosidad adecuada para esta aplicación supone un avance prometedor en el desarrollo de fotocatalizadores más eficientes.

Palabras clave: TiO₂, SiO₂, materiales compuestos, actividad fotocatalítica y propeno

In this work, we have performed the encapsulation of a reference TiO₂ material (P25) in spherical silica with hierarchical porosity, using a sol-gel methodology. The same P25 reference material has been encapsulated within a mesoporous silica and a precipitated silica. The materials synthesized in this work were characterized by ICP-OES, SEM, TEM, EDX, XRD, TG, and nitrogen adsorption. It has been observed that the P25 samples encapsulated in hierarchical porosity silica present improved CO₂ production rates per mol of P25 in the photooxidation of propene, compared to P25 alone and the composites with different silicas. The hierarchical porosity of the silica shell favours mass transport and an increased concentration of reagents by adsorption near the titania phase. This improvement of the photocatalytic activity is obtained by following a simple and reproducible synthesis methodology that employs an established silica preparation protocol. Thus, the choice of a silica with an adequate porosity for this application is proven to be a promising advancement in the development of more efficient photocatalysts.

Keywords: TiO₂, SiO₂, composites, photocatalytic activity, and propene

1. Introducción

Uno de los fotocatalizadores más investigados desde las últimas décadas hasta la actualidad es el dióxido de titanio (TiO_2), debido a sus propiedades únicas que incluyen alta eficiencia fotocatalítica, estabilidad física y química, coste relativamente bajo y baja toxicidad [1]. Además, este semiconductor es un producto industrial relevante en muchas aplicaciones tales como la formulación de pigmentos inorgánicos, fotocatalizadores y protectores solares, entre otros [2]. Uno de los óxidos de titanio comerciales más interesante es el P25 (EVONIK), que está formado aproximadamente por 80% de fase anatasa y 20% de fase rutilo. Este material se usa habitualmente como referencia para comparar el potencial de diferentes fotocatalizadores [3].

Existen diversos factores que influyen en las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 , como el tamaño de partícula, la morfología del sólido, los planos reticulares expuestos y la fase cristalina [4]. En este sentido, el óxido de titanio P25 presenta un área superficial baja y grupos superficiales activos (grupos hidroxilos) baja, como principales inconvenientes.

En los últimos años, se han realizado muchos esfuerzos con el objetivo de aumentar la porosidad de TiO_2 mediante la síntesis de óxidos de titanio nanoporosos [5]. La comunidad científica también se ha centrado en la fabricación de materiales compuestos de $\text{Ti}/\text{Adsorbente}$ o TiO_2 soportado sobre adsorbentes [6], con la finalidad de mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

Los materiales de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ han atraído un gran interés debido a las ventajas que presenta el SiO_2 como soporte o en materiales compuestos. En este último caso podemos destacar algunas características como el área superficial y tamaño de poro modificable mediante la modificación del proceso sol-gel, una interconectividad en la red de poros que facilita el transporte de materia, especies con alta acidez superficial (presencia de Ti-O-Si), y transparencia en el rango de longitudes de onda del UV-Vis [7].

Con lo comentado anteriormente, en este trabajo se estudia la encapsulación del óxido de titanio comercial P25 en sílices con diferentes texturas porosas (que pueden combinar micro, meso y macroporosidad) con el objetivo de estudiar el efecto de la porosidad de la sílice en la fotoactividad de los sólidos resultantes. Los materiales compuestos sintetizados en este trabajo han demostrado su eficacia en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) a bajas concentraciones. Estos contaminantes son altamente nocivos para el medio ambiente y la

salud humana [8]. En particular, este trabajo se centra en la eliminación de propeno en bajas concentraciones debido que esta molécula se toma como un ejemplo representativo de COVs de bajo peso molecular.

2. Experimental

2.1 Materiales

En este trabajo se usaron tetrametil ortosilicato (TMOS, 99%, Sigma-Aldrich), tetraetil ortosilicato (TEOS, 99%, Sigma-Aldrich), ácido acético glacial (HAc, 99%, Sigma-Aldrich), Pluronic F-127 (F-127, Sigma -Aldrich), bromuro de cetiltrimetilamonio (Sigma-Aldrich), urea (99%, Merck), hidróxido de amonio (NH_4OH , 30%, Panreac), etanol absoluto (EtOH, 99.8%, Fisher Scientific), TiO_2 (P25, 99.9%, Degussa) y agua desionizada. Todos los reactivos se usaron tal como se recibieron, sin purificación adicional.

2.2 Síntesis de los materiales compuestos

La síntesis de la P25 encapsulada en una sílice esférica con porosidad jerárquica se realizó siguiendo la síntesis sol-gel de la sílice desarrollada por nuestro grupo de investigación [9]: 0,32 g de P25 se dispersaron en 10,1 g de agua usando una sonda de ultrasonido (Bandelin SONOPULS HD 2200) a una potencia de 60 W durante 5 min. Para preparar el material compuesto, la dispersión de P25 en agua se mezcló con 0,9 g de urea, 0,81 g de F-127 y 5,8 μl de HAc glacial. Esta disolución se agitó durante 80 min. Seguidamente se enfrió a 0 °C y se añadieron 4 g de TMOS gota a gota con agitación vigorosa. La disolución resultante se mantuvo en agitación durante 40 minutos a 0 °C. Rapidamente se transfirió a un autoclave de 40 ml de capacidad y se calentó a 40 °C durante 20 h para promover la formación del gel. La temperatura se aumentó a 120 °C durante 6 horas para descomponer la urea y así generar la mesoporosidad. La P25 encapsulada resultante se calcinó a 500 °C durante 6 h con una rampa de calentamiento de 1 °C/min para eliminar las plantillas y los reactivos sobrantes utilizados en la síntesis. La muestra resultante se nombró P25/ SiO_2 . Con la finalidad de comparar los resultados obtenidos del material compuesto P25/ SiO_2 , se preparó una mezcla física del material P25 junto con la sílice de porosidad jerárquica (SiO_2).

La síntesis de la P25 encapsulada en una sílice precipitada se realizó utilizando la síntesis de la sílice descrita en la bibliografía [10]: se dispersaron 0,4 g de la P25 en 20 g de agua con la sonda de ultrasonidos (Bandelin SONOPULS HD 2200) a

una potencia de 60 W durante 5 minutos. Para preparar el material compuesto, la dispersión de P25 en agua se mezcló con 4 ml de NH₄OH, 85 g de EtOH para modular la precipitación de la sílice, 70 g de agua y 8 ml de TEOS, en agitación a 380 rpm durante 1 h. El precipitado formado se filtró y se secó a 100 °C durante 10 horas. El material compuesto resultante se calcinó a 500 °C durante 6 h con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. La muestra resultante se nombró P25/M001.

La síntesis de la P25 encapsulada en una sílice mesoporosa tipo MCM-41 se realizó utilizando la síntesis de la sílice descrita en la bibliografía [11]: se dispersaron 0,4 g de la P25 en 20 g de agua con una sonda de ultrasonidos (Bandelin SONOPULS HD 2200) a una potencia de 60 W durante 5 minutos. El material compuesto se preparó disolviendo 2 g de bromuro de cetiltrimetilamonio en 76 g de agua desionizada. La mezcla se agitó y calentó suavemente hasta conseguir disolver completamente el surfactante. A continuación, se incorporó a la disolución la dispersión de P25 en agua, 4 ml de NH₄OH y 8 ml de TEOS, y se mantuvo en agitación a 380 rpm durante 1 h. El precipitado formado se filtró y se secó a 100 °C durante 10 horas. La P25 encapsulada resultante se calcinó como se ha descrito anteriormente. La muestra resultante se nombró P25/MCM-41.

2.3 Caracterización de las muestras

Los materiales sintetizados en este trabajo se caracterizaron mediante isotermas de Nitrógeno a -196°C mediante un equipo Autosorb-6B de Quantachrome, espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) utilizando el equipo Perkin Elmer, análisis termogravimétrico (TG) con una termobalanza (SDT 2960), difracción de rayos X (DRX) usando un equipo SEIFERT 2002, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) mediante un equipo ZEISS al cual se le incorporó un sistema de microanálisis mediante espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX BRUKER Quantax 400) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un equipo JEOL JEM-2010.

2.4 Test Catalíticos

Los experimentos de fotocatalisis se realizaron en un reactor de cuarzo de lecho fijo en el que se introdujo el fotocatalizador, haciendo pasar una mezcla de 100 ppm de propeno en aire sintético con un caudal de 30 mL/min, irradiando con una lámpara de UV ($\lambda=365$ nm, potencia 1W) hasta alcanzar un régimen estacionario; este sistema ha sido diseñado en nuestro grupo de investigación [12]. Los gases de salida del reactor fueron analizados por un espectrómetro de masas

(Balzers, Thermostar GSD 301 01).

La conversión de propeno fue calculada usando la siguiente expresión:

$$\text{Conversión de Propeno (\%)} = \frac{C_{\text{inicial C}_3\text{H}_6} - C_{\text{estado estacionario C}_3\text{H}_6}}{C_{\text{inicial C}_3\text{H}_6}} \times 100 \quad (1)$$

donde $C_{\text{inicial C}_3\text{H}_6}$ es la concentración inicial de propeno (100 ppmv) y $C_{\text{estado estacionario C}_3\text{H}_6}$ es la concentración de propeno en condiciones de estado estacionario cuando la luz UV está encendida.

Con el objetivo de normalizar los resultados con la cantidad de P25, la velocidad de producción de CO₂ se calculó por mol de P25, considerándola como la fase activa, utilizando la siguiente expresión:

$$\text{Velocidad de producción de CO}_2 = \frac{q_{\text{gen}}}{n} \quad (2)$$

donde “ q_{gen} ” es el caudal molar de CO₂ generado (moles CO₂/s), y “ n ” es los moles de catalizador (moles de P25).

3. Resultados y discusión

En lo referido a la caracterización físico-química de las muestras tal y como muestra la Tabla 1 se observa la presencia de TiO₂ en los materiales compuestos sintetizados en este trabajo mediante el análisis espectroscopía de plasma (ICP-OES). Estos valores se usarán en los cálculos de actividad fotocatalítica. En la figura 1 se observa la presencia de P25 (fase activa) en el material compuesto P25/SiO₂ mediante la técnica DRX. Además se observó la presencia de P25 en todos los materiales compuestos estudiados en este trabajo mediante la técnica DRX así como con otras técnicas tal y como se discute a continuación. En la Figura 2, donde se muestran las imágenes TEM de los materiales compuestos, se comprueba que en todos ellos se observa P25, además de la presencia de sílice en la periferia de la P25 indicando que el TiO₂ puede estar encapsulado. Otra prueba respecto a la encapsulación se comprueba en la Figura 3, donde se presentan las imágenes SEM-EDX de los materiales compuestos sintetizados en este estudio. En este aspecto en todas las imágenes se observa la presencia de TiO₂ encapsulado por SiO₂. Una evidencia significativa de la encapsulación de la P25 en las distintas sílices se muestra en la Figura 4; en ella se comprueba que en la muestra P25/SiO₂ la titania esta encapsulada dentro de la estructura de la sílice, debido a que no se observa una segregación de fases distintas como sí ocurre en la mezcla física del material P25 junto con la sílice de porosidad jerárquica (SiO₂). En lo referido a las propiedades texturales de los materiales utilizados en este trabajo obtenidas a partir de las isotermas de adsorción (Tabla 2), se observa que el área superficial BET y $V_{\text{total } 0,95}$

disminuye con la incorporación de P25 (material no poroso), excepto en el caso de la muestra P25/M001 donde estos valores aumentan. Además se aprecia que las muestras con presencia de MCM-41 presentan el área superficial y el volumen total de poro más altos con respecto a las otras muestras.

Tabla 1. Porcentaje de titanía de los materiales compuestos preparados en este trabajo.

| Muestra | ICP-OES (% TiO ₂) |
|----------------------|-------------------------------|
| P25/SiO ₂ | 8,1±0,2 |
| P25/M001 | 3,2±0,1 |
| P25/MCM-41 | 6,8±0,9 |

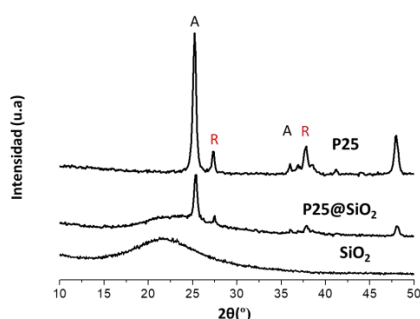


Figura 1. Patrones de difracción de Rayos X de las muestras representativas de este trabajo: P25, P25/SiO₂ y SiO₂

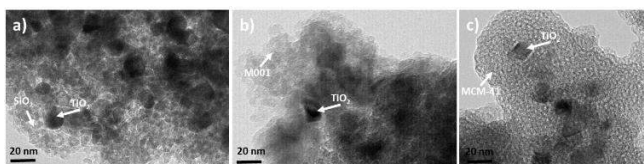


Figura 2. Imágenes TEM de las muestras estudiadas en este trabajo: (a) P25/SiO₂, (b) P25/M001, (c) P25/MCM-41

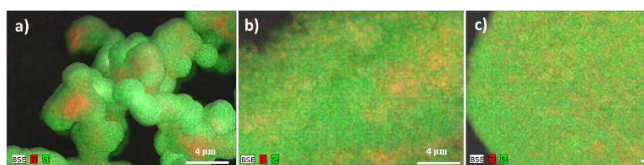


Figura 3. Imágenes SEM-EDX de los materiales sintetizados en este estudio: (a) P25/SiO₂, (b) P25/M001, (c) P25/MCM-41.

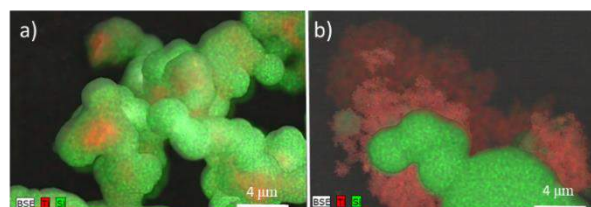


Figura 4. Imágenes SEM-EDX de los materiales sintetizados en este estudio: (a) P25/SiO₂, (b) Mezcla Física del material P25 junto con la sílice jerárquica (SiO₂).

Tabla 2. Propiedades texturales de las muestras preparadas en este estudio obtenidas del análisis de las isotermas de adsorción de N₂. Los valores obtenidos del material P25 original se muestran con fines comparativos.

| Muestra | S _{BET} (m ² /g) | V _{total 0,95} (cm ³ /g) | V _{DRN₂} (cm ³ /g) |
|----------------------|--------------------------------------|--|---|
| M001 | 77 | 0,25 | 0,03 |
| MCM-41 | 973 | 0,85 | 0,39 |
| SiO ₂ | 244 | 0,86 | 0,10 |
| P25/M001 | 317 | 0,39 | 0,17 |
| P25/MCM-41 | 875 | 0,77 | 0,34 |
| P25/SiO ₂ | 215 | 0,57 | 0,09 |
| P25 | 54 | 0,18 | 0,02 |

La velocidad de producción de CO₂ para las muestras con diferentes sílices y parámetros texturales (S_{BET}) se muestran en la Figura 5. Los materiales compuestos en todos los casos presentan una mayor velocidad de producción de CO₂ respecto a la P25 original independientemente de la sílice utilizada, debido a presencia de un adsorbente (SiO₂) en contacto íntimo con la fase de TiO₂, que favorece la transferencia de materia y aumenta la concentración de reactivos en la cercanía de la fase activa (P25). Respecto al efecto de la porosidad de la sílice, sorprendentemente se observa que el material compuesto con sílice de porosidad jerárquica presenta las mejores velocidades de producción de CO₂, incluso con unas propiedades texturales a priori menos favorables. También se observa que la muestra encapsulada en sílice mesoporosa tiene una mejor actividad a la fotooxidación de propeno que en la sílice precipitada. Este resultado evidencia la importancia de usar una sílice con porosidad jerárquica, incluso comparando estas muestras con otras que muestran un área de superficie BET cuatro veces mayor, con el propósito de optimizar el transporte de materia, además de combinarse con una mayor concentración de reactivos en las proximidades de la fase activa.

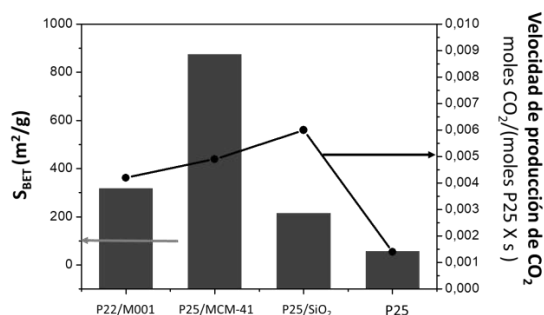


Figura 5. Comparación de las velocidades de producción de CO₂ de las muestras de P25 encapsuladas en diferentes sílices y sus parámetros de textura porosa (S_{BET}). Los valores obtenidos del material P25 original se muestran con fines comparativos.

4. Conclusiones

Las conclusiones más relevantes de este trabajo son que es posible la encapsulación mediante una metodología sencilla de P25 (TiO₂) en diferentes materiales de sílice (sílice de porosidad jerárquica esférica, sílice mesoporosa y sílice precipitada) modificando una metodología establecida. Además, las muestras preparadas en este trabajo donde la P25 está encapsulada presentan una mejor actividad respecto a la P25 sin encapsular si se comparan los resultados por mol de fase activa (P25). Este hecho se debe al efecto sinérgico entre la sílice y P25. La encapsulación proporciona una ventaja añadida debido al contacto íntimo de la P25 con la sílice, lo que favorece la fotoactividad. Otro factor importante es la elección de una red porosa interconectada para la matriz de sílice, siendo la muestra P25/SiO₂, la que presenta una mayor producción de CO₂ por mol de P25 gracias a las propiedades texturales que presenta la sílice con porosidad jerárquica. Este hecho, permite sintetizar nuevos materiales con una transferencia de masa optimizada y eficiencia catalítica mejorada para la oxidación de contaminantes a bajas concentraciones en fase gaseosa.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO (proyecto CTQ2015-66080-R MINECO/FEDER) por la financiación recibida. JFC agradece al MINECO el contrato FPI (BES-2016-078079).

6. Referencias

- [1] G. Liu, J. C. Yu, G. Q. Lu, H.M. Cheng, *Chemical Communication*, 47 (2011) 6763.
- [2] X. Chen, S. S. Mao, *Chemical Communication*, 107(2007) 2891.
- [3] J. Ryu, W. Choi, *Environmental Science & Technology*, 42 (2008) 294.
- [4] M. Ouzzine, M. A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental*, 134 (2013) 333.
- [5] J. Fernández-Catalá, L. Cano-Casanova, M. A. Lillo-Ródenas, A. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, *Molecules*, 22 (2017) 2243.
- [6] Y. Paz, *Solid State Phenomena*, 162 (2010) 135.
- [7] X. Qian, K. Fuku, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *ChemSusChem*, 7 (2014) 1528.
- [8] G. Barrefors, G. Petersson, *Journal of Chromatography A*, 643 (1993) 71.
- [9] J. García-Aguilar, I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 22506.
- [10] Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, Á. Linares-Solano, *Adsorption Science & Technology*, 29 (2011) 443.
- [11] Á. Berenguer-Murcia, A. J. Fletcher, J. García-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, K. M. Thomas, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 1012.
- [12] M. A. Lillo-Ródenas, N. Bouazza, A. Berenguer-Murcia, J.J. Linares-Salinas, P. Soto, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71 (2007) 298–309.

ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE BROMATOS EN AGUAS UTILIZANDO FIBRAS FUNCIONALIZADAS

Jose L. Cerrillo^{a,*}, C. W. Lopes^{a,b}, G. Agostini^c, F. Rey^a, E. Palomares^a

^a *Instituto Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Valencia, España*

^b *CAPES, Ministério da Educação do Brasil, Brasília 70040-020, Brasil.*

^c *Leibniz-Institut für Katalyse, Albert-Einstein-Straße 29a, Rostock 18059, Alemania.*

*E-mail: jlcerol@itq.upv.es

Resumen

La salubridad y la calidad del agua son imprescindibles en la sociedad actual. El objetivo de este estudio es desarrollar un sistema catalítico para la eliminación de bromatos en agua a temperatura ambiente y presión atmosférica, empleándose hidrógeno como agente reductor. Esta investigación se ha realizado utilizando catalizadores de paladio soportado sobre fibras de carbón activo. Este soporte inorgánico de elevada área superficial posee propiedades estructurales y características muy interesantes para su empleo en esta reacción y para un posible escalado a nivel industrial. El trabajo se ha centrado en la caracterización de estos catalizadores y en la evaluación de su actividad catalítica. Se ha comprobado que existe una clara relación entre la dispersión metálica, el contenido en Pd y el tamaño de partícula, influyendo todos estos aspectos en la actividad catalítica. Los resultados obtenidos muestran que el uso de este tipo de catalizadores de Pd es una técnica eficaz y sostenible para la eliminación de bromatos en agua, debido a su elevada eficacia y a la no formación de subproductos.

Palabras clave : bromatos, paladio, fibras, contaminación, agua.

Abstract

Water healthiness and quality are essential for the current society. The aim of this study is the development of a catalytic system for removing bromates from water at room temperature and atmospheric pressure, using hydrogen as reducing agent. This research has been carried out using palladium catalysts supported on activated carbon fibers. These inorganic supports with high surface area present specific structural properties and interesting characteristics for their use in the studied reaction and a possible scale up to industrial level. This study is focused on the characterization of the catalysts and the determination of their catalytic activity. A distinct relation between metallic dispersion, amount of Pd and particle size has been found, and these variables have an effect on the catalytic activity. Concluding, the use of this type of materials doped with Pd is an effective and sustainable method for the removal of bromates from water, due to the high efficacy and to the absence of by-products.

Keywords: bromates, palladium, fibers, pollution, water.

1. Introducción

La seguridad y calidad del agua son una de las necesidades de salud pública más importantes. Para ello, se requiere del uso de distintos métodos y sustancias químicas que aseguren su desinfección [1, 2]. Entre estos se pueden encontrar los procesos de oxidación avanzada, como la ozonización, que garantizan la total desinfección del agua. Sin embargo, estos métodos pueden provocar la formación de otros contaminantes no naturales del agua, como algunos oxoaniones.

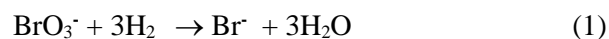
Oxoaniones inorgánicos, como por ejemplo nitratos, bromatos o cloratos, son considerados contaminantes debido a los efectos que tienen sobre la salud humana y el medio ambiente [3, 4]. Por ello, diferentes organizaciones internacionales como la Organización Mundial de la Salud (OMS) o la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos de América (USEPA) han incluido estos oxoaniones dentro de los listados de sustancias contaminantes.

En este trabajo se estudian los bromatos, aniones inorgánicos oxigenados considerados sustancias posiblemente cancerígenas para humanos, además de mutagénicas [5]. Estos contaminantes se generan en aguas que contienen bromuros y que son sometidas a métodos de desinfección a través de procesos de oxidación avanzada, al oxidarse los Br^- a BrO_3^- . La Guía para la calidad del agua potable de la OMS estipula en 0,01 ppm la concentración máxima de bromatos que se pueden encontrar en aguas potables [6].

Diferentes métodos han sido descritos para la eliminación de estos aniones en agua. Sin embargo, la mayoría de ellos son métodos físicos que no eliminan estos contaminantes, sino que los transfieren a otra fase, como por ejemplo la filtración, la adsorción, el intercambio iónico o el uso de membranas selectivas. De esta forma, se produce un residuo que debe ser tratado posteriormente, aumentando el coste final del proceso [7]. Una técnica mucho más sostenible sería el uso de la catálisis para la eliminación de estos contaminantes. Mediante la hidrogenación catalítica de los bromatos se puede conseguir eliminar estas sustancias utilizando exclusivamente hidrógeno como agente reductor y un catalizador efectivo. De esta forma, conseguimos un proceso más amigable con el medioambiente debido a que, entre otras ventajas, no se produce ningún producto secundario.

En este trabajo se prepararon diferentes catalizadores, basados en paladio soportados sobre fibras de carbón activo (ACFs) de elevada área superficial, con el fin de estudiar la hidrogenación

catalítica de bromatos en fase acuosa utilizando hidrógeno como reductor (ecuación 1), en un reactor discontinuo de tanque agitado.



2. Experimental

Se desarrollaron diferentes catalizadores con distinto contenido en paladio (5, 1, 0,5 y 0,25 wt.%) soportados sobre fibras de carbón activo tejidas (ACF, K-20 KYNOL®). Para ello, previamente a la incorporación del metal, las fibras tejidas fueron pretratadas para limpiar la superficie, introduciendo las fibras en una disolución al 15% de HNO_3 en ebullición durante 15 min. Posteriormente, se empleó el método de impregnación por humedad incipiente para incorporar el metal. Con el objetivo de producir catalizadores con diferente cantidad de metal soportado utilizando diversas disoluciones de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. Tras la incorporación del metal, las muestras fueron activadas siendo reducidas bajo unas condiciones suaves de reducción: 10% H_2 en flujo de N_2 a 200 °C durante 1h.

Esta última etapa de reducción fue reproducida, en un estudio in situ de espectroscopia de absorción de rayos X (XAS). Esta técnica se llevó a cabo en la línea BL22 (CLÆSS) de la fuente de luz sincrotrón ALBA (Cerdanyola del Vallés, Barcelona). El estudio se realizó con las muestras previamente a su activación, durante el proceso de reducción y posteriormente a éste, permitiendo conocer la evolución de las especies de Pd.

La reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo de tanque agitado de 1 L de volumen. En cada reacción se emplearon 600 mL de una disolución acuosa con 50 ppm de BrO_3^- (a partir de NaBrO_3) en continua agitación mecánica, empleándose 0,5 g de catalizador. Antes de añadir el catalizador, las disoluciones fueron borboteadas durante dos horas con un flujo de H_2 de 250 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para conseguir disoluciones saturadas de H_2 disuelto. El seguimiento de la reacción se realizó extrayendo alícuotas de la propia reacción y midiéndose simultáneamente bromuros y bromatos en un cromatógrafo iónico 883 Basic IC Plus (Metrohm®).

Finalmente, los diferentes catalizadores empleados en reacción fueron caracterizados empleando diversas técnicas para la determinación de las propiedades físicas, químicas y texturales de las muestras, como por ejemplo FESEM, área superficial BET, EDS, etc...

3. Resultados y discusión

La muestra con mayor contenido en Pd (5%Pd@ACF(K-20)) fue estudiada empleando espectroscopia de absorción de rayos X en diferentes atmósferas. Los resultados (Figura 1) obtenidos al estudiar la muestra a temperatura ambiente en aire presentaron un borde de absorción en la zona XANES del espectro en 24354 eV, característico de especies de Pd²⁺ e idéntico al obtenido para el estándar Pd(NO₃)₂. Las mismas medidas a temperatura ambiente, pero bajo atmósfera reductora (H₂), no ofrecieron cambios en los espectros adquiridos. Sin embargo, al aumentar la temperatura a 200 °C, bajo la misma atmósfera reductora, el borde de absorción se desplazó a menores energías (24350 eV). Esto indica una transformación de las especies metálicas de Pd²⁺ a Pd metálico (Pd⁰). Además, la zona EXAFS del espectro también se vio modificada, apareciendo nuevas oscilaciones tras el borde de absorción. Dichas oscilaciones pueden ser atribuidas a una estructura ordenada fcc, donde 12 átomos de Pd se encuentran a la misma distancia de un átomo de Pd central, típico de nanopartículas metálicas [8, 9]. Sin embargo, cuando la muestra es enfriada de nuevo a temperatura ambiente bajo la misma atmósfera reductora, aparece una leve modificación en las distancias Pd-Pd. Esto puede ser atribuido a la incorporación de átomos de hidrógeno entre Pd-Pd y la consecuente formación de hidruros de paladio, lo que conlleva un ligero aumento del tamaño de las nanopartículas.

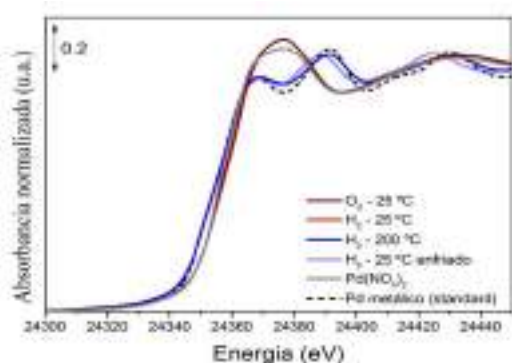


Figura 1. Espectro XANES normalizado de 5%Pd/ACF(K-20) durante la reducción con H₂.

Estos resultados permiten afirmar que el método de activación utilizado reduce los átomos de Pd²⁺, produciendo Pd⁰, especie catalíticamente activa para la reacción de estudio. Además, se puede confirmar que las especies de Pd⁰ formadas son estables en condiciones de reacción (25 °C).

La composición química de los catalizadores fue estudiada por espectroscopia de energía dispersada

de rayos X (EDS) (Tabla 1). Los resultados obtenidos fueron muy similares a los esperados, por lo que se puede afirmar que la técnica de incorporación de metal sobre el soporte es adecuada.

Tabla 1. Contenido en Pd (EDS) y área superficial

| MATERIALES | Wt.% Pd antes reacción | Área BET ^a |
|------------------|------------------------|-----------------------|
| 1%Pd/ACF(K20) | 1,08 | 1811,74 |
| 0.5%Pd/ACF(K20) | 0,48 | - |
| 0.25%Pd/ACF(K20) | 0,22 | 1884,72 |
| ACF(K-20) | 0,00 | 1976,71 |

^a Área BET, criterio Rouquerol .

El área superficial de las ACFs previamente a la impregnación del metal se encuentra en torno a 1976,71 m²·g⁻¹, obtenida a través del método BET pero aplicando los criterios establecidos por Rouquerol [10]. Sin embargo, los resultados de los mismos experimentos realizados a los catalizadores una vez impregnados con Pd ofrecieron valores de área superficial algo menores. La relación entre la cantidad de Pd incorporado y el área superficial de los distintos catalizadores es inversamente proporcional. Así pues, se puede afirmar que la incorporación de nanopartículas de Pd provoca una leve disminución del área superficial de los catalizadores.

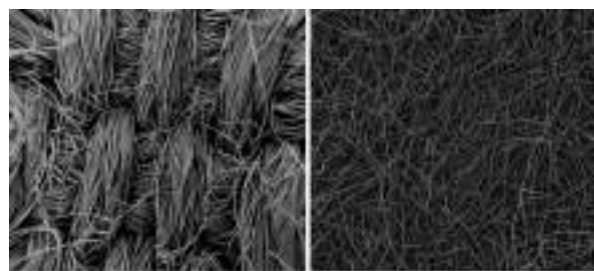


Figura 2. Imágenes FESEM del catalizador 1%Pd/ACF(K-20) antes (izquierda) y después (derecha) de su uso en reacción.

La morfología de los catalizadores fue estudiada empleando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM). En las imágenes obtenidas (Figura 2) se puede comprobar el tejido o entramado de las fibras de carbono antes de ser utilizadas en reacción, pero además, las imágenes obtenidas a mayores aumentos permitieron observar la estructura porosa del material.

Por otro lado, el microscopio electrónico de transmisión (STEM), permitió visualizar las partículas de Pd soportadas sobre las ACFs. El estudio de la composición química de estas partículas empleando EDS confirmó que las partículas visualizadas se componen exclusivamente de átomos de Pd. Como se observa en la Figura 3, las nanopartículas de Pd se encuentran altamente dispersas, de forma más o menos homogénea. Además estas partículas estarían dentro del rango estipulado para ser consideradas nanopartículas metálicas, ya que la distribución del tamaño de partícula se encuentra centrada aproximadamente entre 9 y 12 nm en todos los catalizadores, aunque es el catalizador con 1 wt.% Pd el que posee las partículas de mayor tamaño dentro de este rango.

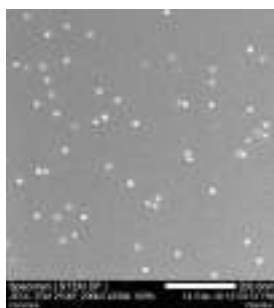


Figura 3. Imagen STEM en campo oscuro del catalizador 1%Pd/ACF(K-20).

En concordancia con estos resultados, los estudios de quimisorción de CO permitieron estudiar la dispersión de Pd en los catalizadores. Al comparar la dispersión de los diferentes catalizadores se observó que ésta era mayor cuanto menor era el contenido en Pd, disminuyendo el tamaño medio de partícula. Según estos resultados, los catalizadores con menor contenido en Pd tendrán un tamaño de partícula menor y una mejor dispersión de las mismas.

Para el estudio catalítico de la hidrogenación de bromatos, primeramente, se realizó un blanco con una reacción no catalítica bajo las condiciones de reacción de nuestro sistema. Los resultados no ofrecieron actividad relevante en ausencia de catalizador. Por tanto, se puede afirmar que no existe reducción de bromatos de forma homogénea y por ello, es necesario el uso de catalizadores para conseguir la eliminación de bromatos en agua empleándose hidrógeno como agente reductor a temperatura ambiente y presión atmosférica.

La actividad catalítica de diversos catalizadores con diferente cantidad de paladio (0; 0,25; 0,5 y 1 wt.%) soportado sobre ACFs se muestra en la

Figura 4. Como se puede observar, los catalizadores sin fase metálica (solamente ACFs) presentan una leve conversión debido a que una mínima cantidad de bromatos reacciona para dar bromuros, llegando a alcanzar un equilibrio químico tras una hora de reacción. Este hecho ya había sido observado por Dong et al. en sus estudios empleando carbón activo [11]. Sin embargo, los catalizadores con diferente contenido en Pd ofrecen resultados mucho más interesantes, obteniéndose conversiones muy cercanas al 100% tras 5 horas de reacción para todos ellos. Se puede observar como el catalizador con mayor contenido en Pd (1 wt. %) presenta la mayor velocidad de reacción. Empleándose dicho catalizador se puede decir que tras tres horas de reacción todos los bromatos han sido eliminados. Realizando los cálculos del TOF de cada uno de estos catalizadores, expresado como moles de bromato convertido por mol de Pd y por tiempo en min, se pudo observar que los catalizadores con menor contenido en Pd (0,25 y 0,5 wt.%) poseen un TOF similar cercano a $0,20 \text{ min}^{-1}$, mientras que el catalizador con un 1 wt.% Pd, posee un TOF menor, aproximadamente $0,17 \text{ min}^{-1}$. Estos resultados sugieren que cuando el contenido en Pd es inferior al 0,5 wt.% Pd, todos los centros activos son accesibles. Sin embargo, un contenido de Pd superior, empeora la dispersión del metal, disminuyendo el número de centros activos metálicos disponibles para la reacción e incluso imposibilitando su acceso. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por quimisorción de CO y los tamaños de partículas obtenidos por TEM. Así se puede concluir que el contenido en Pd sobre este soporte es clave tanto para la estabilización del Pd metálico (especie catalíticamente activa) como para su dispersión. Esto permite disminuir las posibles limitaciones de transferencia de materia.

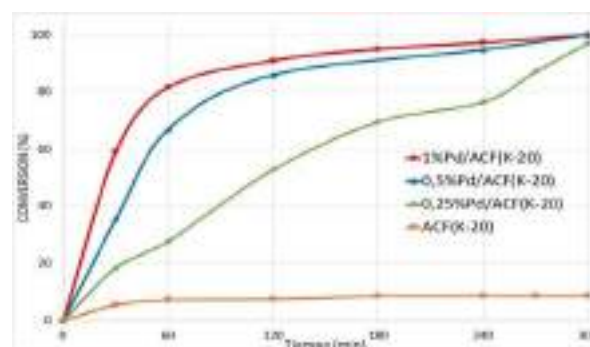


Figura 4. Hidrogenación de bromatos en agua usando 0,5 g de catalizador con diferente contenido en Pd en 600 mL de agua Mili-Q con 50 ppm de bromatos y $250 \text{ mL H}_2 \cdot \text{min}^{-1}$

Como ya se ha comentado en el apartado experimental, todos los análisis de la actividad catalítica se llevaron a cabo empleando un cromatógrafo iónico, que permite medir simultáneamente la concentración de bromatos y bromuro. Los resultados obtenidos en todos los casos nos permiten afirmar que no existen especies intermedias en la reacción estudiada o que estas especies (si existen) tienen un tiempo de vida media ínfimo. Esto se puede asegurar ya que los balances de materia respecto al bromo aseguran que todo el bromato que desaparece, se convierte en bromuro. Así pues, la selectividad de la reacción es del 100%.

Posteriormente, se realizó un estudio de desactivación de los catalizadores. Para ello, se tomó el catalizador 1%Pd/ACF(K-20) y se realizaron varias reacciones consecutivas empleando el mismo catalizador. Los resultados ofrecieron resultados muy similares lo que parece indicar que no existe desactivación de los centros o especies activas durante la reacción, consiguiendo aproximadamente conversiones similares a mismos tiempos. Cabe destacar una ligera mejora de la actividad en el segundo uso del catalizador que se puede atribuir a que tras el primer uso se pierde la morfología de tejido de las fibras y se comienza a trabajar con el catalizador en forma de maraña de fibras. Este hecho se puede observar en la figura 2, donde se observan claras diferencias en la estructura física del catalizador, como la ruptura que sufren las fibras disminuyendo su longitud, lo que puede suponer un aumento en la accesibilidad de los centros activos. Todo ello, podría disminuir las limitaciones de transferencia de materia. Se realizaron diversos estudios de caracterización de los materiales tras su empleo en reacción, y todo ellos, ofrecieron resultados muy similares a los obtenidos previamente. La dispersión y tamaño de partícula medidos por quimisorción de CO fueron casi idénticos. Asimismo, los estudios de HRTEM y EDS ofrecieron resultados muy similares respecto a la morfología, composición y tamaño de partícula de los catalizadores antes y después de su utilización. Todo ello permite confirmar que los catalizadores son estables durante la reacción, y que se pueden emplear de forma sucesiva o continua, sin perder actividad catalítica, independientemente del deterioro físico. Por último, se realizaron estudios de ICP-OES de las aguas de reacción una vez terminada la eliminación de bromatos en todas las reacciones. Los resultados aseguraron un contenido en Pd en las aguas tratadas menor a 1 ppb, valor dentro del rango de error del instrumento de medida, lo que permite afirmar que no existe lixiviado del metal desde el catalizador hacia las aguas tratadas. Estos

resultados están en concordancia con los valores obtenidos por EDS de los catalizadores antes y después de reacción, donde no se observaban pérdidas en la carga metálica del catalizador.

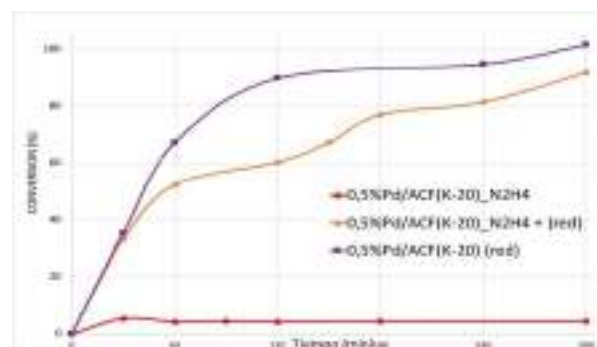


Figura 5. Hidrogenación catalítica de bromatos en agua empleando 0,5%Pd/ACF(K-20) preparados empleando diferentes métodos de reducción.

Finalmente, se preparó un nuevo catalizador empleando un tratamiento de reducción diferente. Para ello se utilizó un catalizador con un 1 wt.% Pd similar a los anteriores, pero su etapa de reducción se realizó usando como agente reductor una disolución etanólica al 5% de hidracina donde el catalizador se introdujo durante 3 horas en agitación a temperatura ambiente. Los resultados catalíticos de este nuevo catalizador no fueron los esperados. Como se puede observar en la Figura 5, el catalizador reducido con hidracina no posee actividad catalítica remarcable. La conversión que alcanza no difiere de la que se obtiene con el catalizador sin fase metálica (Figura 4). Esto se puede deber a que el tratamiento reductor empleado no es el adecuado y no se consigue la reducción del metal hasta Pd^0 , especie catalíticamente activa y necesaria en la reacción o si está se formó, no era estable y se reoxidaba. Sin embargo, este catalizador ya utilizado se activó empleando el método inicial (reducción con H_2 a 200 °C), evaluándose su actividad catalítica. Los resultados (Figura 5) mostraron una actividad muy similar a los catalizadores descritos anteriormente. Esto permite asegurar que para que la reacción tenga lugar es imprescindible contar con la especie metálica de Pd (Pd^0) y que ésta sea estable. La reducción con hidracina no consigue esto y por tanto, no es un método adecuado para la preparación de catalizadores para la reacción de interés.

4. Conclusiones

La eliminación de bromatos en fase acuosa a través de la reacción de hidrogenación catalítica empleando catalizadores basados en paladio soportado sobre fibras de carbono (ACFs) es un método eficaz y sostenible. Eficaz porque se consiguen conversiones totales, es decir, la eliminación completa de los bromatos en fase acuosa y sostenible debido a que la selectividad a bromuros también es completa, sin obtener subproductos que posteriormente precisen de un tratamiento posterior. La caracterización de los catalizadores mostró una gran relación entre la dispersión metálica, el contenido en Pd y la actividad catalítica de los materiales. Así pues, son los catalizadores con un contenido menor al 1% los que poseen mayor actividad por mol de Pd incorporado. Respecto al proceso de síntesis de los catalizadores, el método de reducción es clave para la obtención de la especie Pd(0), única fase catalíticamente activa para la hidrogenación de bromatos. Finalmente, los estudios de reutilización de los catalizadores demostraron que no existe desactivación de los centros activos y que, por tanto, el catalizador puede ser empleado en reacciones sucesivas sin diferencias catalíticas. Así pues, los prometedoros resultados obtenidos junto con las propiedades físicas, químicas y estructurales de los catalizadores usados permiten que este método catalítico de eliminación de bromatos sea un método adecuado para su utilización en la depuración de aguas que contienen bromatos tanto desde el punto de vista de su eficiencia como desde el punto de vista medioambiental.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO por los contratos predoctorales SEVERO OCHOA para la formación de doctores y por la financiación del proyecto MAT2015-71842-P y al CAPES - Brasil (Beca Ciencia sin Fronteras – proceso 13191-13-6). También al Sincrotrón ALBA y al Servicio de Microscopía de la Universitat Politècnica de València por facilitar sus instalaciones y equipamiento para llevar a cabo parte de la investigación.

6. Referencias

[1] F. Al-Otoum, M.A. Al-Ghouti, T.A. Ahmed, M. Abu-Dieyeh, M. Ali, *Chemosphere*, 164, 2016, 649-656.

[2] R.R. Vanderslice, J. Orme, E.V. Ohanian, C. Sonich-Mullin, *Toxicology and Industrial Health*, 5, 1989, 747-755.

[3] C. Topcu, *Talanta*, 161, 2016, 623-631.

[4] K.-Y.A. Lin, C.-H. Lin, H. Yang, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2017, 5085-5090.

[5] U. Pinkernell, U. von Gunten, *Environmental Science & Technology*, 35, 2001, 2525-2531.

[6] W.H. Organization, *Guideline for drinking-water quality*, 4th ed., World Health Organization Press, Geneva (Switzerland), 2011.

[7] A.E. Palomares, C. Franch, T. Yuranova, L. Kiwi-Minsker, E. Garcia-Bordeje, S. Derrouiche, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 146, 2014, 186-191.

[8] E. Groppo, G. Agostini, A. Piovano, N.B. Muddada, G. Leofanti, R. Pellegrini, G. Portale, A. Longo, C. Lamberti, *Journal of Catalysis*, 287, 2012, 44-54.

[9] E. Groppo, W. Liu, O. Zavorotynska, G. Agostini, G. Spoto, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina, *Chemistry of Materials*, 22, 2010, 2297-2308.

[10] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 160, 2007, 49-56.

[11] Z. Dong, W. Dong, F. Sun, R. Zhu, F. Ouyang, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 107, 2012, 231-244.

ELIMINACIÓN DE DICLOFENACO EN AGUAS RESIDUALES MEDIANTE HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA

Julia Nieto-Sandoval*, Macarena Munoz, Zahara M. de Pedro y Jose A. Casas

Sección Departamental de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Ctra. Colmenar km 15, 28049 Madrid, España

**E-mail: julia.nieto-sandoval@uam.es*

Resumen

En este trabajo se evalúa la efectividad del proceso de hidrodechloración catalítica en fase acuosa (HDC) para degradar diclofenaco (DCF), un contaminante clorado de alta toxicidad y baja biodegradabilidad. La reacción ($[DCF]_0 = 0.068 \text{ mmol L}^{-1}$; $50 \text{ mL N H}_2 \text{ min}^{-1}$) se llevó a cabo en condiciones ambientales ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm) utilizando 0.5 g L^{-1} de un catalizador comercial $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1% wt.), lográndose la completa degradación del DCF tras 20 min de reacción. De acuerdo con los resultados obtenidos, se propuso un esquema de reacción en el que el DCF se hidrodeclora dando lugar a la formación de un intermedio clorado, (2 (2-cloroanilino)-fenilacetato (Cl-APA)), que continúa hidrodeclorándose para generar el producto final no clorado (2-anilino-fenilacetato (APA)). La evolución de DCF, Cl-APA y APA fue descrita satisfactoriamente mediante un modelo cinético desarrollado a partir del esquema de reacción propuesto. Para ello, se consideró que las diferentes etapas de reacción transcurren de acuerdo a una cinética de reacciones en serie de pseudo-primer orden. La energía de activación aparente obtenida para la eliminación del DCF fue de 43 kJ mol^{-1} , un valor comparable al obtenido en trabajos previos al hidrodechlorar otros contaminantes organoclorados. El catalizador mostró una buena estabilidad en tres usos sucesivos, alcanzándose en todos ellos la completa degradación del fármaco en menos de 30 min. La disminución de la ecotoxicidad a lo largo de la reacción hasta llegar a obtener efluentes finales no tóxicos se relacionó con la desaparición progresiva de DCF del medio de reacción. Finalmente, la versatilidad del sistema se demostró en dos matrices acuosas reales (efluente de una planta de tratamiento de aguas residuales y agua de río) en las que este fármaco aparece de manera recurrente.

Palabras clave: Hidrodechloración catalítica, diclofenaco, catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, reacciones en serie.

Abstract

The aim of this work is to prove the feasibility of aqueous-phase catalytic hydrodechlorination (HDC) for the fast and environmentally-friendly degradation of diclofenac (DCF). DCF is a pollutant of emerging concern characterized by a strong toxicity and low biodegradability. The complete degradation of DCF during the hydrodechlorination reaction ($[DCF]_0 = 0.068 \text{ mmol L}^{-1}$; $50 \text{ mL N H}_2 \text{ min}^{-1}$) was achieved in short reaction times (20 min) under ambient conditions ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm) using 0.5 g L^{-1} of a commercial $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1% wt.) catalyst. Remarkably, the chlorinated intermediate generated along reaction (2 (2-chloroanilino)-phenylacetate (Cl-APA)) was completely removed, being the catalyst totally selective towards the chlorine-free product 2-anilinophenylacetate (APA). A kinetic model based in a consecutive reaction scheme was proposed to describe the evolution of the different organic species. To obtain the kinetic equations all the reaction steps were assumed to occur according to a pseudo-first order kinetic. An apparent activation energy of 43 kJ mol^{-1} for DCF removal was obtained, a comparable value to those previously reported for the hydrodechlorination of other conventional organochlorinated pollutants. Notably, the catalyst exhibited a good stability upon three successive uses, achieving the complete degradation of the drug in 30 min in all the cases. The evolution of ecotoxicity was intimately related to the disappearance of DCF from the reaction media. In this sense, it was progressively decreased along reaction, being the final HDC effluents non-toxic. The versatility of the system was finally demonstrated in different environmentally-relevant matrices such as wastewater treatment plant effluent and surface water.

Keywords: Catalytic hydrodechlorination, diclofenac, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, consecutive reactions.

1. Introducción

La presencia de fármacos en el medio acuático, especialmente los organoclorados, representa un problema ambiental de creciente preocupación. La baja biodegradabilidad de estos compuestos limita su eliminación en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs), lo que conlleva que se encuentren presentes en los efluentes tratados. Por ello, las propias EDARs representan una de las principales fuentes de vertido de los fármacos y éstos acaban alcanzando los cursos de agua. De hecho, se han detectado fármacos en aguas de río, subterráneas y potables [1]. Aunque aparecen en bajas concentraciones (ng L^{-1} - $\mu\text{g L}^{-1}$), su alta toxicidad, carácter carcinogénico y larga persistencia en los ecosistemas hace que sean una gran amenaza para el medioambiente y la salud pública [2].

Entre los fármacos organoclorados, el antiinflamatorio diclofenaco (DCF) está recibiendo especial atención y ha sido incluido recientemente en la lista de observación de microcontaminantes de la Unión Europea (Decisión 2015/495) [3], por su especial peligrosidad para el medio ambiente [4]. Su eliminación media en EDARs convencionales se sitúa en el 21-40% [4], por lo que aparece frecuentemente en los efluentes de las mismas y por lo tanto en los cauces receptores. Su impacto en los ecosistemas acuáticos ha sido evidenciada y por ejemplo las truchas arcoíris han mostrado una alteración en las branquias, hígado y riñones debido a la exposición prolongada a una concentración de DCF de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ [5].

Con el objetivo de eliminar los fármacos, y más concretamente el DCF, se han investigado distintas técnicas, siendo la adsorción en carbón activo y los procesos de oxidación avanzada (AOPs) los que han recibido mayor atención [5]. Sin embargo, la aplicación de estas técnicas presenta ciertas limitaciones. La adsorción solo consigue la separación del contaminante de la fase acuosa, por lo que requiere un tratamiento adicional del adsorbente saturado [6]. Por su parte, los AOPs, pueden dar lugar a intermedios de reacción aún más tóxicos [7] y, en general, requieren tiempos de reacción largos [8]. En este contexto, la hidrodechloración catalítica (HDC) aparece como una alternativa prometedora para eliminar los compuestos farmacéuticos clorados. En este proceso, el hidrógeno reacciona con el contaminante clorado en presencia de un catalizador dando lugar a un producto hidrogenado sin cloro y a ácido clorhídrico. De este modo, se reduce en gran medida la ecotoxicidad del efluente [9]. La reacción suele llevarse a cabo en condiciones de operación suaves, generalmente

presión y temperatura ambientales [10]. Los catalizadores basados en metales nobles han sido ampliamente estudiados en hidrodechloración, siendo el paladio el metal que constituye la fase activa más adecuada para la HDC en fase líquida por su alta actividad y resistencia al envenenamiento por cloruro [10]. En cuanto al soporte, el carbón activo y la alúmina son los que han recibido una mayor atención [11]. Entre ellos, esta última es particularmente interesante debido a su alta resistencia mecánica y a su fuerte interacción con las nanopartículas de metal soportadas, lo que permite mejorar su dispersión y evitar la lixiviación del metal.

Aunque la HDC tenga un gran potencial para la eliminación de fármacos clorados, apenas ha sido investigada con este objetivo hasta el momento. De corte et al. [7] estudiaron este proceso utilizando catalizadores biogénicos de Pd, en los que las nanopartículas metálicas se generan gracias a la reducción del Pd mediante bacterias. Desafortunadamente, el proceso requería largos tiempos de reacción para alcanzar una eliminación significativa del DCF (44% máximo en 24h) incluso utilizando concentraciones de catalizador relativamente altas ($50 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ L}^{-1}$). En un trabajo más reciente, Wu et al. (2015) [6] evaluaron el efecto del soporte catalítico en la HDC de DCF. El catalizador óptimo seleccionado fue Pd/CeO₂, y aunque dio lugar a una eliminación del DCF relativamente rápida (50 min) en condiciones ambientales, mostró una desactivación significativa y progresiva perdiendo el 75% de su actividad tras 5 usos.

El objetivo de este trabajo es demostrar la efectividad de la hidrodechloración catalítica utilizando catalizadores de paladio sobre alúmina para la eliminación de DCF presente en efluentes acuosos. Se llevó a cabo un estudio de la influencia de las condiciones de operación y se propuso un modelo cinético para describir los resultados obtenidos. La estabilidad del catalizador se evaluó en tres usos consecutivos. Además del DCF y los intermedios de reacción, se analizó la ecotoxicidad de los efluentes obtenidos tras el tratamiento. Finalmente, se demostró la versatilidad del sistema desarrollado en varias matrices acuosas reales en las que el DCF suele aparecer. Se han seleccionado efluentes de EDAR, aguas superficiales y aguas residuales hospitalarias.

2. Experimental

2.1 Materiales

La sal de sodio de diclofenaco (reactivo de grado analítico) y el ácido 2-anilino-fenilacético (88%) fueron suministrados por Sigma-Aldrich. El

acetonitrilo (99.9%) y el ácido acético (99.5%) por Scharlau y Panreac, respectivamente. El catalizador Pd/Al₂O₃ (1% wt.) es distribuido por Alfa Aesar. Todos los experimentos fueron llevados a cabo con agua desionizada.

2.2 Caracterización del catalizador

Las propiedades texturales del catalizador fueron determinadas mediante adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C usando el equipo Micromeritics Tristar II 3020. Las muestras fueron previamente desgasificadas durante 12 h a 150°C a la presión residual de <10⁻³ Torr. El análisis elemental de los catalizadores frescos y usados se llevó a cabo con el equipo LECO CHNS-932 Elemental Analyzer. El contenido de Pd de los catalizadores se midió mediante fluorescencia de Rayos-X por reflexión total con un espectrómetro TXRF 8030c. La Tabla 1 recoge la caracterización del catalizador comercial empleado en este estudio.

Tabla 1. Caracterización del catalizador comercial Pd/Al₂O₃.

| Pd (% wt.) | dp (µm) | BET (m ² g ⁻¹) | Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹) |
|---------------|------------|--|--|
| 0.95 | 24 | 270 | 0.26 |

2.3 Procedimiento experimental

La HDC del DCF se llevó a cabo en un reactor de vidrio tipo tanque agitado de 500 mL de volumen al que se alimentó continuamente un caudal de 50 mL N H₂ min⁻¹. La concentración inicial de DCF se fijó en 20 mg L⁻¹ (0.068 mmol L⁻¹) mientras que la concentración del catalizador se varió entre 0.1 y 0.5 g L⁻¹. La temperatura y velocidad de agitación estuvieron controladas mediante una placa agitadora-calefactora. El efecto de la temperatura se investigó entre 17 y 35 °C. La velocidad de agitación se estudió en un rango entre 600-1000 rpm en experimentos preliminares, siendo 900 rpm la seleccionada para garantizar la ausencia de limitaciones difusionales.

2.4 Métodos analíticos

Las muestras líquidas se extrajeron periódicamente del reactor y tras su filtrado (PTFE 0.45 µm) para separar el catalizador fueron inmediatamente analizadas. La concentración del DCF y de los intermedios de reacción se midieron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (Prostar, Varian modelo 410) utilizando una columna Eclipse Plus C18 (15 cm longitud, 4.6 mm diámetro) (Agilent) como fase estacionaria. Los análisis se llevaron a cabo a 270 nm utilizando una mezcla 57/43% v/v de acetonitrilo y una solución acuosa de ácido acético (75 mM) como

fase móvil. Los productos de reacción se identificaron mediante un cromatógrafo HPLC con detector de masas (LC/MS SQ Agilent 6120) utilizando la misma columna y condiciones de análisis descritos anteriormente. La solución de ácido acético de la fase móvil fue reemplazada por ácido fórmico (21.7 mM). Los cloruros liberados a lo largo de la reacción fueron cuantificados por cromatografía iónica (Metrohm 883 Basic IC Plus). Una columna Metrosep A supp 5-250 (25 cm longitud, 4 mm diámetro interno) fue utilizada como fase estacionaria y una solución acuosa de Na₂CO₃ (3.2 mM) como fase móvil. El carbono orgánico total (COT) se midió con un analizador de carbono (Shimadzu TOC VSCH).

La ecotoxicidad de la disolución inicial de DCF y de las muestras de reacción de HDC fue determinada mediante el test de toxicidad Microtox (ISO11348-3, 1998) utilizando *Vibrio fischeri*. La bioluminiscencia fue medida mediante un fotomultiplicador M500 Microtox Analyzer (Azur Environmental) tras 15 min de incubación. Previamente, la presión osmótica de las muestras se ajustó utilizando una disolución de NaCl (2%). El valor de pH se fijó entre 6 y 8. El test fue llevado a cabo a una temperatura de 15 °C. La ecotoxicidad del DCF se expresó como EC₅₀ (mg L⁻¹), definida como la concentración de compuesto que reduce la intensidad de la emisión de luz en un 50%. Por su parte, la evolución de la ecotoxicidad a lo largo de la reacción se expresó mediante unidades de toxicidad (UTs). El valor de la EC₅₀ o IC₅₀ (muestras complejas) es inversamente proporcional a la toxicidad biológica expresada como UTs, tal como se establece en la Ecuación 1, donde C₀ se corresponde con la concentración del compuesto:

$$TU = \frac{C_0 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}}{EC_{50} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}} = \frac{100}{IC_{50}} \quad (1)$$

3. Resultados y discusión

3.1 Hidrodecoloración catalítica del diclofenaco

El DCF puede ser fácilmente eliminado del agua por un tratamiento de hidrodecoloración catalítica. La Figura 1 muestra los resultados obtenidos en la eliminación de DCF a 25 °C usando una concentración de catalizador de 0.5 g L⁻¹. Como se puede apreciar, el DCF fue eliminado completamente en menos de 30 min. Los productos de reacción identificados fueron 2-(2-cloroanilino)-fenilacetato (Cl-APA) y 2-anilino-fenilacetato (APA). El primero de ellos fue completamente eliminado a lo largo de la reacción, alcanzándose al final de la misma una selectividad completa hacia el producto sin cloro APA. En consecuencia, la concentración de iones cloruro fue

aumentando progresivamente a lo largo de la reacción alcanzando un valor constante a los 20 min. La liberación de HCl durante la HDC del DCF condujo a una disminución del valor del pH del medio de reacción desde el valor inicial ($\text{pH}_0=6.9$) a ~ 4.5 . Los balances de carbono y cloro fueron cerrados aproximadamente en un 85%. Las pequeñas diferencias en los balances se pueden atribuir a la adsorción del DCF en el catalizador, ya que en un ensayo adicional de adsorción llevado a cabo en ausencia de H_2 se obtuvo que la concentración del DCF disminuía en aproximadamente un 15%.

Los resultados obtenidos fueron consistentes con una reacción en serie donde el DCF reacciona con el hidrógeno para producir Cl-APA, el cual es posteriormente hidrodechlorado para dar lugar a APA. Además de estos compuestos, se identificó 2- ciclohexilaminofenilacetato (CPA) cuando se utilizaron condiciones más severas de operación (temperatura de $35\text{ }^\circ\text{C}$ o 2 g L^{-1} de catalizador).

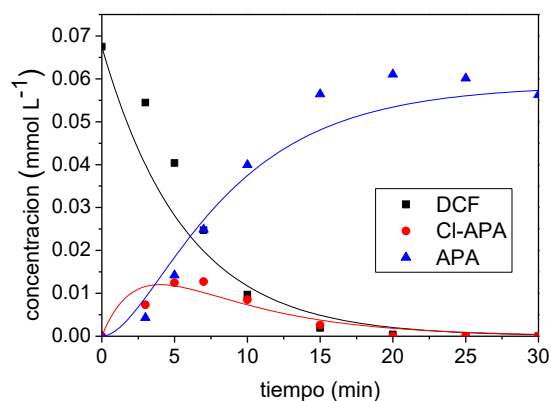


Figura 1. HDC de DCF sobre Pd/Al₂O₃. Datos experimentales (puntos) y ajuste mediante el modelo cinético propuesto (líneas). ($[\text{DCF}]=0.068\text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3]=0.5\text{ g L}^{-1}$; $25\text{ }^\circ\text{C}$).

3.2 Modelo cinético

Se ha propuesto un modelo cinético considerando que el proceso tiene lugar bajo control cinético. De acuerdo con trabajos previos, se descartaron limitaciones de transferencia interna, pues las partículas de catalizador presentan un tamaño inferior a $100\text{ }\mu\text{m}$ [9, 10]. Por otra parte, los ensayos en los que se varió la velocidad de agitación mostraron que la velocidad de reacción no varía en el intervalo de 800 a 1000 rpm. Por otro lado, la constante cinética aumentó linealmente con la concentración de catalizador, quedando así descartadas posibles limitaciones de transferencia externa. De acuerdo con estas consideraciones y teniendo en cuenta que la concentración de catalizador se mantiene constante a lo largo de las reacciones y que el H_2 se encuentra en exceso, se propuso un modelo cinético basado en una cinética

de pseudo-primer orden para las diferentes etapas de la reacción:

$$r_{\text{DCF}} = \frac{-dC_{\text{DCF}}}{dt} = k_1 \cdot C_{\text{DCF}} \quad (2)$$

$$r_{\text{Cl-APA}} = \frac{dC_{\text{Cl-APA}}}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{DCF}} - k_3 \cdot C_{\text{Cl-APA}} \quad (3)$$

$$r_{\text{APA}} = \frac{dC_{\text{APA}}}{dt} = k_3 \cdot C_{\text{Cl-APA}} \quad (4)$$

donde C_{DCF} , $C_{\text{Cl-APA}}$, C_{APA} son las concentraciones de DCF, Cl-APA y APA en disolución (mmol L^{-1}) y k_1 , k_2 y k_3 son las constantes cinéticas de primer orden. Teniendo en cuenta que la desaparición del DCF se debe principalmente a la HDC pero que también hay adsorción, k_1 incluye ambos efectos. El ajuste cinético obtenido tras la integración de las Ecuaciones 2 a 4 se muestra en la Figura 1. Asimismo, la Tabla 2 recoge los valores de las constantes cinéticas y los coeficientes de correlación.

La energía de activación aparente se calculó mediante la ecuación de Arrhenius a partir de las constantes cinéticas k_1 obteniendo un valor de 43 kJ mol^{-1} . Valores similares han sido publicados por otros autores en trabajos centrados en la hidrodechloración con catalizadores Pd/Al₂O₃ de distintos compuestos organoclorados [12].

Tabla 2. Constantes cinéticas obtenidas en la HDC de DCF sobre Pd/Al₂O₃ a diferentes temperaturas.

| T ($^\circ\text{C}$) | $k_1 \cdot 10^2$ (min^{-1}) | $k_2 \cdot 10^2$ (min^{-1}) | $k_3 \cdot 10^2$ (min^{-1}) | R ² |
|---------------------------|---|---|---|----------------|
| 17 | 10.7 | 6.9 | 28.6 | 0.95 |
| 25 | 17.5 | 14.5 | 39.4 | 0.96 |
| 35 | 30.1 | 24.0 | 73.4 | 0.94 |

3.3 Estabilidad

Se ha estudiado la estabilidad del catalizador a lo largo de tres usos consecutivos. De un ciclo a otro el catalizador se secó durante 12 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Cabe destacar que al término de los tres ciclos (30 min), el DCF fue completamente eliminado, obteniéndose exclusivamente APA como producto final.

A pesar de mantenerse un corto tiempo de reacción para la completa eliminación de DCF en los tres ciclos, lo cierto es que se observó una disminución en la velocidad de desaparición de DCF en los ciclos sucesivos. Este efecto podría explicarse por la adsorción del DCF sobre el catalizador, ya que como mostraron los análisis de caracterización el contenido en carbono de la superficie catalítica fue incrementándose en cada ciclo (0.15%, 1.13%, 1.68%, 2.11% de carbono en el catalizador fresco y tras la primera, segunda y tercera etapa, respectivamente).

A pesar de la desactivación observada, es importante destacar que los resultados obtenidos mejoraron significativamente los de Wu et al. [6] en la HDC del DCF con Pd/CeO₂, quienes observaron una notable disminución en la eliminación del fármaco en los 50 min de reacción, pasando de una conversión del 100% en la primera etapa, al 80% y 60% en la segunda y tercera etapa, respectivamente.

Por otro lado, resulta interesante destacar que en las reacciones con catalizador fresco tuvo lugar un periodo de inducción (hasta 5 min) para alcanzar conversiones de DCF significativas. Este periodo de inducción se relacionó con la necesidad de que el DCF se encuentre adsorbido en la superficie catalítica para ser hidrodechlorado ya que cuando la reacción se llevó a cabo empleando un catalizador sobre el que se había adsorbido previamente DCF se alcanzó una conversión del reactivo entorno al 60% en tan solo 3 min de reacción, mientras que en este tiempo solo se alcanza un 20% de conversión al utilizar un catalizador fresco.

3.4 Ecotoxicidad

La ecotoxicidad es un factor importante para comprobar la efectividad de los tratamientos de aguas residuales, ya que los intermedios generados a lo largo de la reacción pueden ser incluso más tóxicos que el compuesto de partida. La EC₅₀ del DCF fue de 6.2 mg L⁻¹, valor consistente con los previamente reportados en la literatura [13].

La Figura 2 muestra la evolución de la ecotoxicidad a lo largo de la hidrodechloración del DCF. Como puede observarse, la reacción de HDC permitió una rápida y progresiva reducción de la ecotoxicidad. Así, las 3.2 UTs de la disolución inicial se redujeron en más de un 90% en tan sólo 10 min de reacción. Estos resultados son consistentes con los mostrados en la Figura 1, donde se puede apreciar que, tras 10 min de reacción, la conversión de DCF fue cercana al 90% y Cl-APA apenas estaba presente, siendo el producto sin cloro APA el compuesto orgánico mayoritario en el medio de reacción. A los 20 min, el efecto resultó aún más acusado ya que en este caso la conversión de DCF fue completa, siendo APA el único producto orgánico en el medio de reacción.

La rápida y progresiva disminución de ecotoxicidad alcanzada en la HDC del DCF supone una clara ventaja respecto al tratamiento de este fármaco mediante procesos de oxidación. De hecho, Wang et al. [14] observaron un considerable aumento de la ecotoxicidad en el efluente tras la oxidación del DCF por dióxido de cloro acuoso debido a la formación de pequeñas cantidades de

oxicloroderivados. En la misma línea, se detectaron varios subproductos de alta toxicidad en la oxidación del DCF a través de procesos a base de ozono [15]. En este caso, era necesario mantener estrictamente una relación molar de 10:1 de O₃:DCF para eliminar completamente el fármaco y los productos tóxicos.

En este contexto, se puede concluir que la HDC representa una tecnología segura y respetuosa con el medioambiente para la eliminación del DCF ya que, en este caso, la evolución de la ecotoxicidad está íntimamente relacionada con la desaparición del DCF y de los intermedios clorados, obteniendo tras el tratamiento efluentes con valores despreciables de ecotoxicidad.

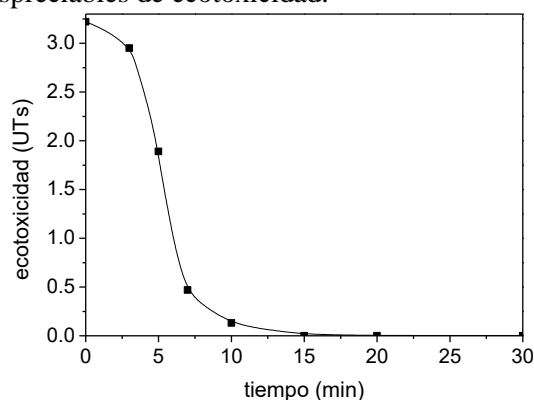


Figura 2. Evolución de la ecotoxicidad en la HDC de DCF. ([DCF]=0.068 mmol L⁻¹; [Pd/Al₂O₃]=0.5 g L⁻¹; 25 °C).

3.5 Operación en matrices acuosas reales.

El DCF suele estar presente en diversos cursos de agua que en general pueden describirse como matrices acuosas complejas. Por ello, se consideró adecuado evaluar la efectividad de la hidrodechloración catalítica en la eliminación de DCF contenido en este tipo de soluciones acuosas. En este trabajo, utilizándose utilizaron diferentes matrices acuosas reales tales como efluente de EDAR, aguas residuales hospitalarias y agua superficial. En todas ellas se introdujo el DCF en una concentración de 0.068 mmol L⁻¹.

En la Figura 3 se recogen los resultados obtenidos durante la HDC de DCF en las matrices reales. Las constantes cinéticas, k_t , obtenidas para el agua desionizada, agua superficial, efluente de EDAR y agua residual hospitalaria fueron $14.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.96$), $8.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.99$), $4.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.99$) y $0.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.95$), respectivamente. Los experimentos en agua superficial y en efluente de EDAR alcanzaron una completa eliminación del DCF y obtención del producto final APA, en un tiempo de reacción de 45 min y 2h, respectivamente. Al trabajar con matrices reales se debe tener en cuenta que las

especies orgánicas pueden bloquear parcialmente los centros activos del catalizador por adsorción y que la presencia de grandes cantidades de sales, especialmente de iones cloruro, pueden provocar el envenenamiento del catalizador. Tanto el agua superficial como el efluente de EDAR mostraron valores bajos y similares de contenido de carbón, por lo que la diferencia entre sus tiempos de reacción se debe principalmente a la cantidad de sales presentes en la matriz. El efluente de EDAR presentaba una conductividad y contenido en iones cloruro de 2.5 y 5 veces mayor, respectivamente, que las aguas superficiales. Por el contrario, en las aguas residuales hospitalarias no se logró la hidrodechloración del DCF tras 100 min de reacción. En este caso, la baja velocidad de reacción se relacionó con el elevado contenido en materia orgánica (110 mg L^{-1}) y su alta conductividad ($1185 \mu\text{S cm}^{-1}$).

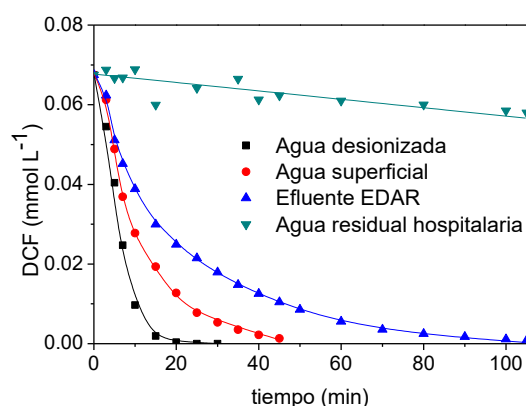


Figura 3. Evolución del DCF a lo largo de la HDC en diferentes matrices acuosas. ([DCF]= $0.068 \text{ mmol L}^{-1}$; [Pd/Al₂O₃]= 0.5 g L^{-1} ; 25 °C).

4. Conclusiones

La HDC se presenta como una solución eficiente y respetuosa con el medio ambiente para la eliminación del DCF en medio acuoso. La completa eliminación del fármaco se alcanzó en un corto tiempo de reacción (20min) en condiciones ambientales y utilizando un catalizador comercial Pd/Al₂O₃. Además, el intermedio clorado (Cl-APA) también se eliminó completamente, obteniendo como producto final el compuesto no clorado APA. La liberación progresiva de cloruros y la formación del correspondiente hidrocarburo permitieron disminuir drásticamente la ecotoxicidad del efluente hasta valores despreciables. Adicionalmente, el sistema catalítico mostró una aceptable estabilidad y resultó versátil en matrices representativas. En conclusión, la HDC es una técnica rápida, respetuosa con el medio ambiente y con un gran potencial para el tratamiento de microcontaminantes clorados presentes en medio acuoso.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda recibida del Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO) a través del proyecto CTM2016-76454-R y de la Comunidad de Madrid a través del proyecto S2013/MAE-2716. Macarena Munoz agradece al MINECO la concesión de su contrato Ramón y Cajal (RYC-2016-20648).

6. Referencias

- [1] M. Gros, M. Petrovic, D. Barcelo, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26 (2007) 1553-1562.
- [2] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, Long Duc Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, *Science of the Total Environment*, 473 (2014) 619-641.
- [3] M.O. Barbosa, N.F.F. Moreira, A.R. Ribeiro, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, *Water Research*, 94 (2016) 257-279.
- [4] S. Chong, G. Zhang, N. Zhang, Y. Liu, T. Huang, H. Chang, *Journal of Hazardous Materials*, 334 (2017) 150-159.
- [5] L.A. Perez-Estrada, S. Malato, W. Gernjak, A. Aguera, E.M. Thurman, I. Ferrer, A.R. Fernandez-Alba, *Environmental science & technology*, 39 (2005) 8300-8306.
- [6] K. Wu, X. Qian, L. Chen, Z. Xu, S. Zheng, D. Zhu, *Rsc Advances*, 5 (2015) 18702-18709.
- [7] S. De Corte, T. Sabbe, T. Hennebel, L. Vanhaecke, B. De Gussemme, W. Verstraete, N. Boon, *Water research*, 46 (2012) 2718-2726.
- [8] J. Hofmann, U. Freier, M. Weeks, S. Hohmann, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70 (2007) 447-451.
- [9] M. Munoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Applied Catalysis A-General*, 488 (2014) 78-85.
- [10] M. Munoz, M. Kaspereit, B.J.M. Etzold, *Chemical Engineering Journal*, 285 (2016) 228-235.
- [11] E. Díaz, J.A. Casas, Á.F. Mohedano, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 3840-3846.
- [12] M. Munoz, M. Kaspereit, B.J.M. Etzold, *Chemical Engineering Journal*, 285 (2016) 228-235.
- [13] M.L. Farre, I. Ferrer, A. Ginebreda, M. Figueras, L. Olivella, L. Tirapu, M. Vilanova, D. Barcelo, *Journal of Chromatography A*, 938 (2001) 187-197.
- [14] Y. Wang, H. Liu, G. Liu, Y. Xie, *Science of the Total Environment*, 473 (2014) 437-445.
- [15] M.M. Sein, M. Zedda, J. Tuerk, T.C. Schmidt, A. Golloch, C. von Sonntag, *Environmental science & technology*, 42 (2008) 6656-6662.

CHABAZITA NATURAL INTERCAMBIADA CON Cu PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO CON NH₃ PARA MOTORES DIESEL

J.C. López-Curiel, M. E. Hernández-Terán, Gustavo A. Fuentes*

Laboratorio de Catálisis y Materiales Avanzados/Dpto. de Ing. de Procesos e Hidráulica/Universidad A. Metropolitana-Iztapalapa, Ciudad de México, México

**E-mail: gfuentes@xanum.uam.mx*

Resumen

En el presente estudio se realizó el análisis de la RCS de NO. Para ello se prepararon 3 catalizadores con 1.3, 2.8 y 6.5-Cu-CHA por intercambio iónico y fueron caracterizados por SAA, DRX, TPR, TPD y UV-vis ex situ. Se evaluaron la actividad y selectividad de los catalizadores Cu-CHA en la NH₃-RCS-NO en un rango de 150-600°C bajo condiciones similares a las de un motor Diesel. Se logró la mayor conversión de NO (100 %) con el catalizador 2.8-Cu-CHA entre 240 y 400 °C operando a 80,000 h⁻¹, con alta selectividad a N₂. Este catalizador mostró alta estabilidad hidrotérmica durante pruebas dinámicas a 350°C al inyectar 5 % vol. de H₂O. Se estimaron las constantes cinéticas de pseudo primer orden y se encontró que en el rango de 150-400°C las mayores correspondieron a 2.8-Cu-CHA y las constantes más pequeñas en todo el rango de operación se obtuvieron con el catalizador con 6.5 % p de Cu. Mediante UV-vis ex-situ se identificaron las especies de Cu en el catalizador 2.8-Cu-CHA (Cu²⁺, O-Cu-O, Cu-O-Cu y posible presencia de nanopartículas de Cu⁰). Después de reacción se observó un ligero incremento en la intensidad de las bandas entre 260 y 360 nm para todos los catalizadores lo que indica una posible reestructuración de los materiales. Por H₂-TPR se encontró que hay una mezcla de Cu²⁺ y Cu⁺ en los catalizadores Cu-CHA.

Palabras clave: Reducción Catalítica Selectiva, NO; NH₃; Cu-Chabazita; Estabilidad hidrotérmica.

Abstract

Catalysts were synthesized with 1.3-6.5 wt % Cu-CHA by ion exchange. The catalysts, natural CHA and washed CHA were characterized by SAA, DRX, TPR, TPD and UV-vis ex situ. The activity and selectivity of the catalysts were tested in the NH₃-RCS-NO at low temperatures under conditions similar to those of a diesel engine. The catalyst with 2.8 % p of Cu had good performance in a wide range of temperature, especially at low temperature. The NO conversion at 80,000 h⁻¹ was 100 % at 240 °C with high selectivity to N₂. This catalyst showed high stability during dynamic tests at 350 °C with 5 %v of H₂O. Both the performance of the catalyst and the reaction rate varied with the metal loading, with the catalyst with the catalysts with 2.8 wt% having the largest rate constants (pseudo first order) and that with 6.5 wt% Cu having the lowest reaction rate constants. By means of UV-vis ex-situ, Cu species (Cu²⁺, O-Cu-O, Cu-O-Cu and possible presence of Cu⁰ nanoparticles) were identified in the most active catalyst. After reaction, a slight increase in the intensity of the bands between 260 and 360 nm was observed for all the catalysts. By H₂-TPR it was found that a mixture of Cu²⁺ and Cu⁺ is present in Cu-CHA.

Keywords: NO; NH₃; Selective Catalytic Reduction; Cu-Chabazite; hydrothermal stability

1. Introducción

Los motores Diesel constituyen una tecnología importante debido a su bajo consumo de combustible, alta potencia y baja generación de CO₂ comparados con los vehículos con motores a gasolina. Sin embargo, estos motores emiten NO_x y bajo estas condiciones el convertidor catalítico de tres vías estequiométrico (A/C=14.7) no es utilizable. Esto requirió el desarrollo de nuevas tecnologías capaces de operar en condiciones oxidantes, con vapor de agua y altas velocidades espaciales. Se requiere también que operen desde bajas temperaturas para reducir las emisiones generadas durante el llamado “arranque en frío”. Una de las tecnologías capaces de operar bajo dichas condiciones es la reducción catalítica selectiva de NO con amoníaco (NH₃-RCS-NO), la cual utiliza catalizadores de Cu-Zeolita o Fe-Zeolita para reducir los NO_x a N₂ eficientemente [1-4]. De ellos destacan los de Cu intercambiado en zeolitas de poro pequeño tipo chabazita (CHA) debido a su alta actividad y selectividad a N₂ en un rango amplio de temperatura, además de que poseen alta estabilidad hidrotermica [5]. La tendencia reciente involucra el uso de catalizadores conteniendo Cu-chabazita sintética con diferente carga metálica y relación Si/Al (SSZ-13, SSZ-39 y SAPO-34) [5-10], lo que ha dejado de lado a la chabazita natural (CHANat). En este trabajo se ha retomado el uso de la CHA natural al estudiar su actividad y selectividad variando la carga metálica del Cu, el contenido de H₂O, y probando su desempeño a altos GHSV durante el calentamiento y enfriamiento. Además, hemos estudiado la resistencia a la desactivación con 5 % vol. de vapor de H₂O bajo periodos largos de alimentación a temperatura constante (350°C), a GHSV=80,000 y 120, 000 h⁻¹ sobre el catalizador con 2 % p de Cu. Esto se ha hecho para determinar las posibilidades de uso práctico de estos materiales sin requerir síntesis complejas o costosas.

2. Metodología Experimental

2.1. Síntesis de los catalizadores

Se utilizó chabazita natural (AZLB-Na de Bowie Arizona (St. Cloud)), con una relación Si/Al ~ 3.5. Primero fueron removidos los iones de los metales alcalinos presentes en la CHANat. El material lavado y seco se le denominó CHAlav. El intercambio de iones de cobre se efectuó usando soluciones de Cu (CH₃COO)₂ * H₂O a distintas concentraciones, obteniendo tres catalizadores con diferentes cargas de Cu (1.3, 2.8 y 6.5 % p Cu), se agitó a temperatura ambiente, se filtró y lavó el sólido con 250 mL de agua desionizada, se secó a

110 °C por 3 h y se calcinó a 600 °C por 3 h.

2.2. Caracterización de los catalizadores

El contenido de Cu en los catalizadores se determinó por absorción atómica estándar (SAA) en un equipo Varian 80. La identificación de las fases cristalinas del Cu, Fe y de la chabazita tanto en los catalizadores como en la CHANat y CHAlav se realizó por difracción de rayos X (DRX) de polvo (DACO-MP D500, difractómetro Siemens). Se empleó la radiación K α del Cu ($\lambda=1.5406$ Å), con un intervalo de 4 a 50° (2 θ).

Las especies de Cu y Fe en los catalizadores frescos y en los catalizadores después de la NH₃-RCS-NO fueron identificadas por UV-vis ex-situ (Cary 5000, Agilent) bajo condiciones ambientales. El rango estudiado fue 200-2500 nm con 1 nm de resolución a 600 nm/min. Se utilizaron unidades Kubelka-Munk, F(R).

El H₂-TPR se realizó en un reactor de cuarzo tipo U conectado a un detector de conductividad térmica (TCD), se utilizó una mezcla de H₂/Ar al 10 %, así como 25 mg de catalizador y un flujo de 25 cm³/min. Previo a la reducción la muestra fue calentada hasta 150°C por 1h con un flujo de 30 cm³/min de N₂. Después la muestra fue enfriada a temperatura ambiente y se inició el análisis por TPR desde 100 hasta 1000°C, la velocidad de calentamiento fue de 10°C/min.

NH₃-TPD fue realizado en un analizador FTIR (MultiGasTM Analyzer, Instruments MKS), en un reactor de cuarzo tipo U conectado a un TCD. Para ello, 50 mg de la muestra fue pretratada pasando un flujo de He de 40 cm³/min hasta 450°C por 1 h. Después del pretratamiento la muestra fue saturada con 40 cm³/min de NH₃ a 100°C por 1 h. Para remover el NH₃ en la fase gas y el fisisorbido se pasó un flujo de 40 cm³/min de He a la misma temperatura por 1 h. A continuación las muestras fueron calentadas a una tasa de 10°C/min hasta 500°C con un flujo de 40 cm³/min de He.

2.3. Evaluación catalítica

La evaluación catalítica en la NH₃-RCS de NO se realizó en un reactor tubular de cuarzo. Se utilizaron 150 mg de catalizador, un flujo de 300 cm³/min a 80,000 h⁻¹. La mezcla de alimentación contenía 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 2.5 % de O₂, balance de N₂. La temperatura de reacción se incrementó desde 150 hasta 600 °C a 5 °C/min. Tanto las concentraciones de gases de alimentación como y de los productos fueron obtenidos usando un analizador de NO_x por quimioluminiscencia (CLD 70S ECO PHYSICS) en línea con un FTIR (Bruker Tensor 27).

3. Resultados y discusión

Por medio de absorción atómica se determinó que la relación másica Si/Al es de ~ 4.5 para la CHANat y la CHAlav. En la literatura se menciona que la relación Si/Al es de 3.1 [11], lo que exhibe la variabilidad en la composición del material natural. Otro elemento detectado en la zeolita natural fue el Hierro (Fe). Después del lavado la cantidad de hierro disminuyó 10 %, aunque siguió presente de manera considerable, (~ 3 % p).

La Figura 1 muestra los DRX realizados para la chabazita natural y lavada, donde se muestran las reflexiones características de la Chabazita además de las de Clinoptilolita y Erionita [12], con un buen grado de cristalinidad.

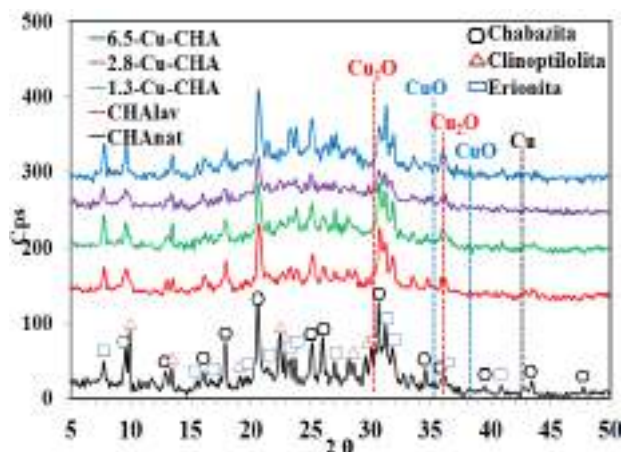


Figura 1. DRX de la CHANat, CHAlav, y catalizadores con 1.3-6.5 % p de Cu-CHAlav

Se observó un corrimiento a ángulos grandes de los picos característicos de la CHA $2\theta=9.6, 20.7, 25.15$ y 30.7 [JPCDS-34-0137] debido a un posible cambio en el parámetro de red, así como una reestructuración después de lavar la Chabazita y calcinarla a 600°C , lo cual coincide con lo reportado por Gunter *et al.*, [11]. No se observaron reflexiones para las distintas fases del Fe debido a su bajo contenido o a una alta dispersión, tanto en la CHANat como en la CHAlav (3.27 y 2.96-% p). Los catalizadores con 1.3-6.5 % p de Cu no mostraron reflexiones para CuO, Cu₂O o Cu, lo cual podría deberse a que el Cu está presente como ion aislado en los sitios de intercambio o a una alta dispersión de especies CuOx, además de su bajo contenido. La incorporación del Cu no afectó la estructura de la CHA, sólo se observa un ligero corrimiento de la señal en $2\theta=20.5$ hacia ángulos bajos, lo que podría deberse a la incorporación del Cu²⁺ a la red de la CHA.

La acidez total de los catalizadores fue determinada por NH₃-TPD. La cantidad total de los sitios ácidos calculados para la CHAlav fue de 1.45 mmol/g. Los perfiles de desorción mostraron que la CHAlav tiene tres picos de desorción de NH₃ en el rango $100-430^\circ\text{C}$, correspondientes a sitios ácidos de naturaleza débil/media. Los picos de desorción de NH₃ en el catalizador con 6.8 % p se presentan a ligeramente menores temperaturas y además se observa un pico adicional a 500°C , sugiriendo que la adición de Cu promueve la generación de nuevos sitios de naturaleza fuerte. La acidez total del catalizador con 6.5 % p de Cu fue de 2.025 mmol/g.

Los espectros de UV-vis del soporte (Figura 2) muestran que después del lavado y calcinado de la chabazita se crearon nuevos sitios de Fe; las bandas de absorción corresponden a TCO \rightarrow Fe³⁺ (<300 nm) en coordinación tetrahédrica y octahédrica, de 300-400 nm a los clusters oligoméricos Fe_xO_y, >400 nm a agregados de Fe₂O₃ con diferentes tamaños [13].

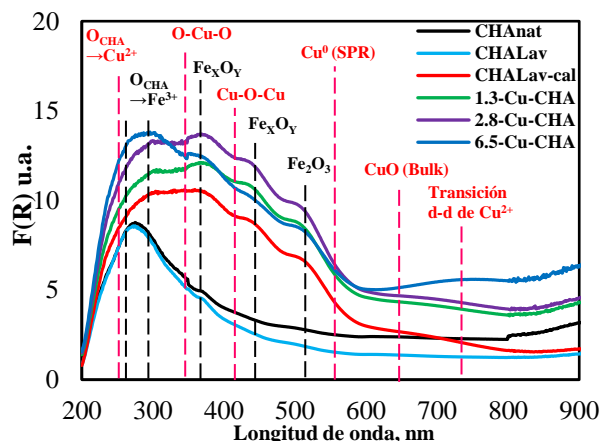


Figura 2. UV-vis ex situ de la CHANat, CHAlav-calcinada y catalizadores con 1.3-6.5 % p de Cu.

Después del intercambio con Cu, en todos los catalizadores la intensidad de la banda de absorción entre 200-600 nm aumentó, lo que podría corresponder a la TCO_{CHA} \rightarrow Cu²⁺ (250 nm), (O-Cu-O y Cu-O-Cu) y posiblemente nanopartículas de Cu⁰. La ausencia de absorción alrededor de 650 nm en los catalizadores con 1.3 y 2.8 % p de Cu indica que no hay formación de CuO en bulto. La banda entre 600-1200 nm se ha asignado a la transición d-d de los Cu²⁺ (Figura 2). Después de evaluar el catalizador en la reacción de NH₃-RCS-NO con 0 y 5 % vol. de H₂O sólo se observó un aumento ligero en la intensidad de la banda de los Cu²⁺ en todos los catalizadores.

En la Figura 3 se muestra el perfil de H₂-TPR de la CHANat, CHAlav y los catalizadores con diferente contenido de Cu. Tanto la CHANat como la CHAlav presentaron dos picos de consumo de hidrogeno a 490 y 725°C en el H₂-TPR, asignados a la reducción de las especies de Fe contenidas en la CHA, el primer pico debido a la reducción de Fe³⁺ y/o Fe₂O₃ → Fe²⁺, mientras que el segundo asignado a la reducción de Fe²⁺ → Fe⁰ [14,15]. Los catalizadores de Cu-CHA presentaron dos picos de consumo de H₂ a 260°C y 360°C atribuidas a la reducción de Cu²⁺ → Cu¹⁺ y Cu⁺ a Cu⁰ [16]. Al comparar las áreas de cada proceso se encuentra que hay una fracción importante de Cu⁺ en los tres catalizadores. Esto parece deberse a la reducción de Cu²⁺ durante la calcinación previa al análisis por TPR. El pico a 360°C se recorrió a menores temperaturas en el catalizador con 6.5 % p de Cu, probablemente debido a la presencia de especies menos estables (agregados de CuO). Todos los catalizadores presentaron los picos de reducción correspondientes a la reducción del Fe.

El que el catalizador con 2.8 % p de Cu presentara buena actividad en la NH₃-RCS-NO a baja temperatura, podría deberse a que éste contiene más Cu⁰⁺ en los sitios de intercambio, sin interferencia importante con especies CuOx en canales o cavidades de la zeolita.

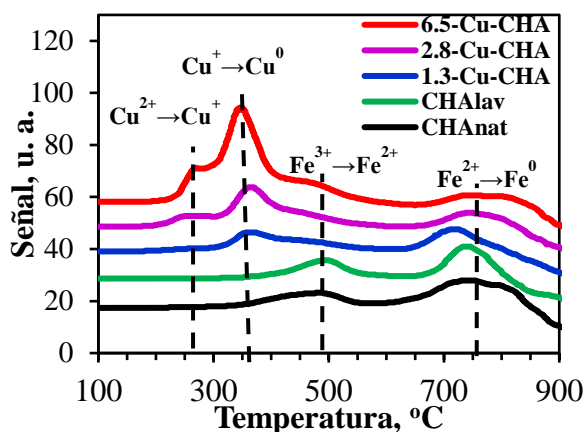


Figura 3. Perfil de H₂-TPR de CHANat, CHAlav-calcinada y catalizadores con 1.3-6.5 % p de Cu.

Las pruebas catalíticas, ver Figura 4, muestran que la CHAlav tiene actividad, pero a alta temperatura, ya que se obtuvo 30 % de conversión de NO a 600°C, lo que parece deberse a la presencia del Fe.

La adición de 1.3 % p de Cu incrementó la conversión máxima de NO a 57 %, un aumento del Cu a 2.8 % p disminuyó ~50°C la temperatura de encendido e incrementó la máxima conversión

de NO a 100 % entre 250-400°C. Con 6.5 % p de Cu la máxima conversión disminuyó a 93 %. En todos los casos la conversión de NO decreció después de los 400°C debido a que el NH₃ parece estar reaccionando preferentemente con el O₂.

Todos los catalizadores mostraron baja producción de N₂O (<5 ppm) en el rango de temperatura estudiada. El resultado del contenido metálico óptimo (2.8 % p Cu) en la NH₃-RCS de NO coincide con otros reportes (entre 2.4 y 3.4 % p de Cu) [1,3,4].

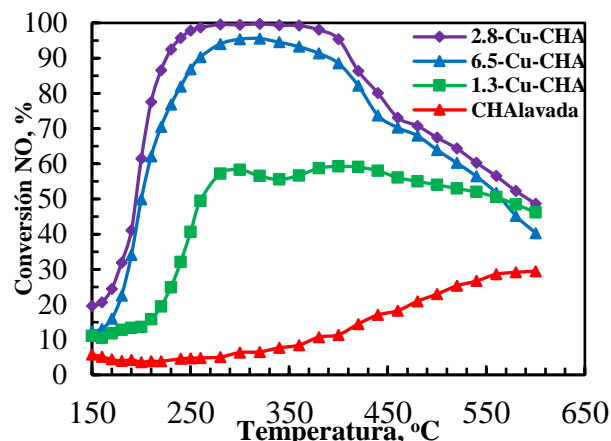


Figura 4. Conversión de NO en catalizadores con 1.3-6.5 % p de Cu-CHAlav. Condiciones de reacción: 500 ppm de NH₃, 500 ppm de NO, 2.5 % O₂ balance N₂; GHSV=80,000 h⁻¹

Con objeto de profundizar en el análisis del efecto del contenido de Cu, se calculó la constante cinética de pseudo primer orden hasta 260°C utilizando un modelo de reactor de flujo pistón, los resultados se presentan en la Figura 5. La constante, con unidades cm³/s g Cu, fue consistentemente más alta con el catalizador con 2.8 % p de Cu.

En la Figura 5 se muestran los datos a 260°C para los tres catalizadores. Los resultados con otros órdenes de reacción son similares. La comparación de constantes de reacción muestra que con alto contenido de Cu parte del mismo no es activo para la RCS, presumiblemente debido a que no está en sitios de intercambio, sino formando especies CuOx.

El análisis usando la constante cinética no es válido a mayores temperaturas, sin embargo, debido a que la conversión es del 100 % y no es posible establecer diferencias en comportamiento. En la zona de alta temperatura se requiere considerar además la segunda reacción. Eso está siendo analizado en el grupo y será presentado próximamente.

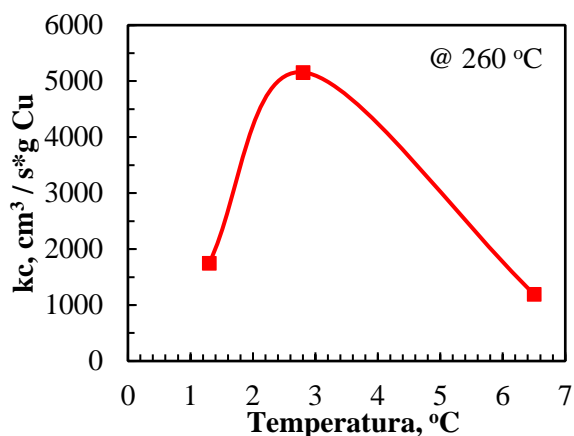


Figura 5. Constantes cinéticas de pseudo primer orden a 260°C de los catalizadores con 1.3-6.5 % p de Cu-CHAlav.

En la Figura 6 se muestra el resultado de la prueba de desactivación del catalizador 2.8-Cu-CHA durante 24 h de operación a 350°C. En principio se realizó una prueba a GHSV de 80,000 h⁻¹ sin que hubiera algún efecto por la presencia de vapor de H₂O, por lo que se optó por aumentar la GHSV a 120,000 h⁻¹. Bajo estas condiciones se observó una disminución en la conversión de NO durante la primera hora de operación de la RCS sin vapor de H₂O en la alimentación. Cuando la conversión se estabilizó (a las 2 h), se inyectó 5 % vol. de vapor de H₂O, sin que hubiera efecto sobre la conversión de NO. Al parar la alimentación de H₂O tampoco hubo efecto sobre la conversión de NO. Esta prueba mostró que el catalizador presenta alta resistencia a la desactivación por vapor de H₂O a 120,000 h⁻¹ operando a 350 °C.

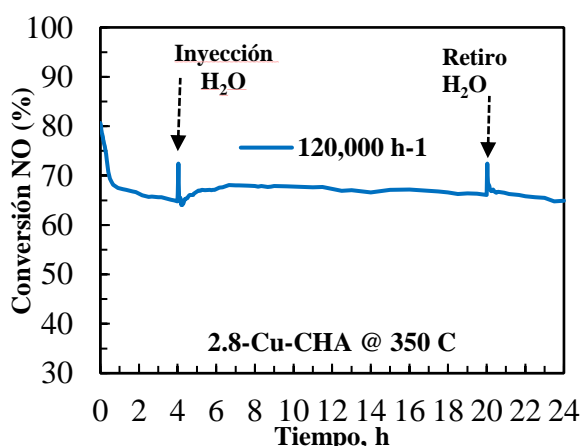


Figura 6. Desactivación con respecto al tiempo del catalizador con 2.8 % p de Cu-CHAlav a 350°C. Condiciones de reacción: 500 ppm de NH₃, 500 ppm de NO, 2.5 % O₂, 0-5 % vol de H₂O a y 120,000 h⁻¹.

4. Conclusiones

Se determinó la actividad de los catalizadores de Cu-CHA con varios contenidos de Cu en la NH₃-RCS-NO, encontrando un mejor desempeño en todo el rango de temperatura con un contenido de Cu de 2.8 % p. Se determinó que éste catalizador tiene una alta resistencia a la desactivación por H₂O (5 % vol.) a 350°C, a altos GHSV y durante tiempos largos de operación.

La estructura y la acidez del soporte y catalizadores también fueron analizadas, observándose algunos cambios en la CHA al eliminar los metales alcalinos, y la formación de nuevos sitios de Fe al calcinar la CHAlav. Se confirmó la presencia de las especies de Cu en todos los catalizadores. El número de sitios ácidos de la CHAlav incrementó con el contenido metálico, generándose nuevos sitios ácidos fuertes.

El contenido óptimo de Cuⁿ⁺ intercambiado, así como su reducibilidad a menor temperatura parece explicar el buen desempeño del catalizador con 2.8 % p de Cu.

El análisis de las constantes cinéticas de pseudo primer orden para los tres catalizadores muestra la existencia de un óptimo para el catalizador con 2.8 % p Cu presumiblemente debido a que el Cu está presente como especies catiónicas de intercambio. A mayores contenidos de Cu una parte no es activa en la NH₃-RCS-NO.

5. Agradecimientos

Julio. C. López Curiel y M. E. Hernández- Terán agradecen al CONACYT la beca para realizar estudios de posgrado. Agradecemos el apoyo financiero de CONACYT a través del proyecto CB-166363, y el apoyo de UAM-Iztapalapa.

6. Referencias

- [1] G. Qi, R.T. Yang, R. Chang, Appl. Catal. B 51 (2004) 93-106.
- [2] Z.C. Si, D. Weng, X.D. Wu, J. Li, G. Li, J. Catal. 271 (2010) 43-51.
- [3] H. Sjövall, R.J. Blint, L. Olsson, Appl. Catal. B 92 (2009) 138-153.
- [4] J.H. Kwak, D. Tran, J. Szanyi, C.H.F. Peden & J. H. Lee, Catal. Lett. 142 (2012) 295-301.
- [5] D.W. Fickel, E. D'Addio, J.A. Lauterbach, R.F. Lobo, Appl. Catal. B 102 (2011) 441-448.
- [6] T. Komatsu, M. Nunokawa, I.S. Moon, T. Takahara, S. Namba, T. Yashima, J. Catal. 148 (1994) 427-437.

- [7] S. Kieger, G. Delahay, B. Coq, *Appl. Catal. B* 25 (2000) 1-9.
- [8] R. Kefirov, A. Penkova, K. Hadjiivanov, S. Dzwigaj, M. Che, *Micro. Meso. Mater.* 116 (2008) 180-187.
- [9] I. Bull, W.M. Xue, P. Burk, R.S. Boorse, W.M. Jaglowski, G.S. Koermer, A. Moini, J.A. Patchett, J.C. Dettling, M.T. Caudle, US Patent 7,610,662, 2009.
- [10] J.H. Kwak, R.G. Tonkyn, D.H. Kim, J. Szanyi, C.H.F. Peden, *J. Catal.* 275 (2010) 187-190.
- [11] T. Günter, M. Casapu, D. Doronkin, S. Mangold, V. Trouillet, T. Augenstein, J.-D. Grunwaldt, *Chemie Ingenieur Technik* 85 (5) (2013), 632-641.
- [12] J. Xue, X. Wang, G. Qi, J. Wang, M. Shen, W. Li, *J. Catal.* 297 (2013) 56-64.
- [13] I. Ellmers, R. Pérez-Vélez, U. Bentrup, A. Brückner, W. Grünert, *Journal of Catalysis*, 311(2014)199-211.
- [14] S. R. P. Siva, D. J. Anker, R. Anders & F. Rasmus, *Topics in Catalysis* 54 (2011) 1286-1292.
- [15] F.D. Liu, H. He, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) (16929-16936).
- [16] F. Gao, E. D. Walter, E. M. Karp, J. Luo, R.G. Tonkyn, J. H. Kwak, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *Journal of Catalysis*, 300 (2013)20-29.

INFLUÊNCIA DO SINERGISMO DE COMPLEXOS ENZIMÁTICOS NA HIDRÓLISE DA CELULOSE OBTIDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PRÉ-TRATADO COM H₂SO₄/H₂O₂, EM MEIO ALCALINO

Leila Campos^{a,*}, Samira Assumpção^{a,b}, Luciene Carvalho^c, Luiz Pontes^b

^a Núcleo de Química Verde, Escola de Arquitetura, Engenharia e TI, Universidade Salvador, Departamento de Engenharia Química, Salvador, Avenida Cardeal da Silva, Federação, Cep 40.220-141, Brasil.

^b Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Pós-Graduação em Engenharia Química, Salvador, Rua Aristides Novis, Federação, Cep 40.210-91, Brasil.

^c Laboratório de Tecnologias Energéticas, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Avenida Senador Salgado Filho, Lagoa Nova Campus Universitário, Cep 59.072-970, Brasil.

*E-mail: aguilera.leila@gmail.com

Resumo

A celulose é um polímero linear de D-glicose, sendo o polissacarídeo mais amplamente distribuído na natureza. Existe grande interesse na hidrólise da celulose para produção de glicose, cujo campo de atuação envolve o setor de alimentos, produção de combustível e de substâncias químicas, utilizando o conceito de biorrefinaria. Vários microrganismos são capazes de promover a biodegradação da celulose, dentre eles, os dos gêneros *Trichoderma*, *Aspergillus* e *Penicillium*. Neste trabalho, o bagaço de cana-de-açúcar (BCA) foi pré-tratado usando uma combinação de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, em meio alcalino. A celulose obtida foi separada e submetida à hidrólise com diferentes complexos enzimáticos, separadamente e misturados, com 10, 20 e 30 FPU/g substrato, sendo a cooperação entre enzimas celulolíticas, parte do mecanismo de hidrólise da celulose. O uso de combinações de diferentes complexos enzimáticos com cargas enzimáticas equivalentes a 30 FPU foi mais efetivo na hidrólise de celulose do que suas atividades individuais, indicando sinergismo entre as enzimas que degradam celulose. Tal sistema é complexo e envolve uma série de variáveis físicas e bioquímicas a serem consideradas na hidrólise da celulose.

Palavras chave: bagaço de cana-de-açúcar, celulose, hidrólise enzimática, sinergismo, catálise.

Abstract

Cellulose is a linear polymer of D-glucose, the polysaccharide being more widely distributed in nature. There is great interest in the hydrolysis of cellulose for the production of glucose, whose field of activity involves the food, fuel production and chemical sectors, in the concept of biorefinery. Several microorganisms are capable of promoting the biodegradation of cellulose, among them, the genera *Trichoderma*, *Aspergillus* and *Penicillium*. In this work, sugarcane bagasse (BCA) was pretreated using a combination of sulfuric acid and hydrogen peroxide in alkaline medium. The obtained cellulose was separated and subjected to hydrolysis with different enzymatic complexes, separately and mixed, with 10, 20 and 30 FPU/g substrate, since the cooperation between cellulolytic enzymes is part of the hydrolysis mechanism of the cellulose. The use of combinations of different enzymatic complexes with enzymatic charges equivalent to 30 FPU was more effective in cellulose hydrolysis than their individual activities, indicating synergism between enzymes that degrade cellulose. Such a system is complex and involves a number of physical and biochemical variables to be considered in the hydrolysis of cellulose.

Keywords: Sugarcane bagasse, cellulose, hydrolysis, synergism, enzymes.

1. Introdução

A desconstrução das fibras lignocelulósicas constituintes do bagaço de cana-de-açúcar, visando maior aproveitamento da celulose para conversão em glicose, tem sido um dos grandes desafios tecnológicos a ser superado na produção de etanol celulósico em escala industrial. Novas tecnologias envolvendo as etapas de pré-tratamento e hidrólise, com a utilização de enzimas, têm sido estudadas de modo a garantir viabilidade econômica para este processo.

Coquetéis enzimáticos estão sendo desenvolvidos por empresas, tais como Novozymes, Dupont-Genecor e Abengoa, para atender aos diferentes tipos de biomassa. Entretanto, a falta de especificidade leva a uma perda de eficiência do processo de hidrólise. Uma estratégia considerada promissora consiste na customização de coquetéis para cada tipo de biomassa, o que pode levar à redução dos custos do processo de sacarificação da biomassa [1].

Os complexos enzimáticos celulase são biocatalisadores altamente específicos capazes de atuar sobre materiais lignocelulósicos, e atuam em sinergia, ou seja, apresentam um rendimento melhor em conjunto do que a soma dos rendimentos individuais. Tanto os substratos naturais como os resultantes de processos de pré-tratamentos contêm lignina e hemicelulose, que podem impedir o acesso de componentes de celulase às ligações 1,4- β -glucosídicas, exigindo assim para a hidrólise, atividades enzimáticas distintas das envolvidas na degradação da celulose [2]. Desta forma, a realização de uma etapa de pré-tratamento eficiente é fundamental para desestruturar a biomassa, liberando lignina e/ou cinco açúcares hemicelulósicos, tornando a celulose remanescente acessível à hidrólise enzimática. Um pré-tratamento ameno, associado a formulações enzimáticas avançadas, pode permitir a diminuição da produção de compostos inibidores e maior rendimento da fração hemicelulose. Tal abordagem exigirá o uso de enzimas "acessórias" para degradar a hemicelulose restante e interagir com as celulases, que são tipicamente responsáveis por uma parcela significativa da produção de açúcar durante a conversão enzimática da biomassa. Estas enzimas podem ser divididas em três principais tipos de reações, as endoglucanases, as exoglucanases (ou celobiohidrolases) e as β -glucosidases.

O sinergismo entre endoglucanases e exoglucanases tem sido muito estudado, por ser considerado um dos mais importantes para a hidrólise da celulose cristalina, entretanto, por se

tratar de um conjunto envolvendo várias celulases em um sistema de reação heterogênea, apresenta um mecanismo altamente complexo.

A hidrólise da celulose também requer a ação de β -glucosidases (BGs), que hidrolisam a celobiose, liberando duas moléculas de glicose fornecendo uma fonte de carbono, que é fácil de metabolizar. A primeira etapa da hidrólise ocorre na superfície de substratos sólidos e libera açúcares solúveis com um grau de polimerização (DP) até 6, na fase líquida, por hidrólise, através das endoglucanases e exoglucanases, que são limitantes da velocidade de todo o processo de hidrólise da celulose. A segunda etapa envolve, principalmente, a hidrólise de celobiose em glicose, por β -glucosidases, embora algumas dessas enzimas também hidrolisam celodextrinas mais longas. As ações combinadas de endoglucanases e exoglucanases modificam as características de superfície da celulose ao longo do tempo, resultando em rápidas mudanças nas taxas de hidrólise [3].

Este sistema complexo de enzimas necessita ser mantido estável para a atividade celulolítica elevada. A celobiose e a glicose são obtidas a partir da ação destas enzimas na celulose e, enquanto a concentração dos respectivos produtos aumenta gradualmente no meio reacional, a atividade destas enzimas é inibida por estes produtos, tendo como resultado uma diminuição final na taxa e no rendimento do processo de sacarificação.

As combinações enzimáticas aparecem como opções promissoras para atingir rendimentos glicosídicos próximos ao teórico e o emprego de técnicas modernas de microbiologia e engenharia genética podem otimizar o processo integrado. O grande desafio consiste em tornar o processo enzimático viável, de modo que a produção de etanol a partir de biomassas lignocelulósicas possa tornar-se competitiva com as demais rotas de produção de biocombustíveis em larga escala.

O objetivo deste trabalho consiste em avaliar o sinergismo de misturas de complexos enzimáticos com diferentes cargas, utilizadas na hidrólise da celulose oriunda do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com H_2SO_4 e H_2O_2 , em meio ácido, visando a maximização da produção de glicose.

2. Experimental

2.1 Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço foi previamente lavado em água para remover o resíduo de caldo, seco em estufa, à 100 °C, peneirado e triturado até 42-60 mesh. Em seguida, foi submetido a tratamento com H_2SO_4 1,45% (v/v) a 120 °C, 1:10 (m/v) durante 75

minutos, sob agitação constante, em evaporador rotativo Fisatom (Modelo 802 D). O bagaço foi transferido para um balão contendo H₂O₂ 7,5% (v/v) com pH 11,5, ajustado com NaOH 4,0% (v/v), na proporção 1:20 (m/v), à temperatura de 80 °C, sob agitação constante, durante 3 horas. A fração sólida remanescente foi lavada com água destilada até atingir a neutralidade e seca, em estufa Quimis (Q317B252), à 100 °C até estabilização da massa. A celulose obtida foi quantificada através de metodologia de caracterização química desenvolvida por Sluiter *et al* [4]. As alíquotas foram analisadas por espectroscopia UV-Vis (Cary 60 – Agilent) para lignina solúvel, gravimetria para lignina insolúvel e, por cromatografia líquida de alta eficiência (Chromaster 600 – Merck) para açúcares estruturais.

2.2 Hidrólise Enzimática

Todas as hidrólises foram realizadas em frascos de Erlenmeyer de 125 mL com 5,5 g de bagaço pré-tratado, solução tampão citrato de sódio (pH = 4,8) e complexos enzimáticos comerciais Celluclast® 1,5L (CL) e CelC (CC), ambas da Novozymes, com cargas enzimáticas iguais a 10, 20 e 30 FPU/g de bagaço pré-tratado, com 8,71% de teor de umidade. Inicialmente, os ensaios foram realizados utilizando CL e CC em separado, com diferentes cargas enzimáticas a fim de verificar o desempenho individual quanto à liberação de glicose e, em seguida foram utilizadas misturas destes complexos, nas mesmas condições (Tabela 1).

Tabela 1. Misturas de complexos enzimáticos

| Exp. | Carga Enzimática | |
|------|----------------------|----------------------|
| | CL (FPU/g substrato) | CC (FPU/g substrato) |
| 1 | 10 | 10 |
| 2 | 30 | 10 |
| 3 | 10 | 30 |
| 4 | 30 | 30 |
| 5 | 20 | 20 |

Os frascos foram mantidos em mesa incubadora de agitação orbital (HX430 – TECNAL) a 50 °C e 200 rpm, durante 120 horas, rotação 200 rpm. No decorrer da hidrólise, foram coletadas amostras do líquido reacional nos tempos 0h, 2h, 4h, 8h, 12h, 24h, 48, 72h, 96h e 120h, e centrifugadas (Eppendorf, Minispin) por 7 minutos na rotação de 10.000 rpm, sendo os sobrenadantes, após filtração em membrana de 0,45 µm, utilizados para a quantificação de glicose por cromatografia

líquida de alta eficiência (Chromaster 600 – Merck).

3. Resultados e discussão

3.1 BCA pré-tratado

A composição química do BCA, antes e depois do pré-tratamento, está listada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química do BCA *in natura* e pré-tratado com H₂SO₄ + H₂O₂, em meio alcalino.

| Amostras | Composição Mássica (% m/m) | | |
|------------------|----------------------------|--------------|----------|
| | Celulose | Hemicelulose | Lignina* |
| <i>In natura</i> | 39,58 | 20,50 | 24,57 |
| Pré-tratado | 71,04 | 7,48 | 11,91 |

*Lignina Total = Lignina Solúvel + Lignina Insolúvel

Observa-se que após a etapa de pré-tratamento, o bagaço resultante apresentou um enriquecimento significativo de celulose, 71,04%, em relação ao BCA *in natura*, 39,58%, resultando em uma fração sólida rica em celulose, com redução de hemicelulose e lignina, componentes que envolvem a celulose e dificulta a acessibilidade das enzimas, na posterior etapa de hidrólise enzimática.

A Figura 1 apresenta a comparação entre a morfologia do bagaço *in natura* e após o pré-tratamento obtida através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

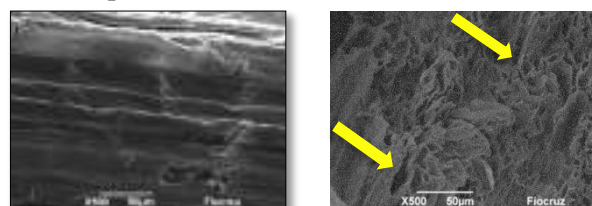


Figura 1. Micrografia da fibra BCA *in natura* (A) e pré-tratado (B).

Na Figura 1A observa-se uma estrutura uniforme, com fibras ordenadas, paralelas e lisas características da cadeia ao material lignocelulósica [5][6]. Entretanto, após o pré-tratamento (Figura 1B), as fibras tornaram-se mais desestruturadas, com a formação de uma parede celular estratificada (indicada pela seta vermelha) e abertura de fendas ou canais (indicada pela seta amarela), tornando-se mais exposto para ação de agentes hidrolíticos. Verifica-se ainda, a presença de espaços entre as fibras decorrentes da remoção e solubilização da capa protetora formada pela

lignina e hemicelulose com consequente perda da cristalinidade da celulose [7].

3.2 Hidrólise enzimática *versus* sinergismo

A Figura 3 apresenta os perfis da conversão da celulose em glicose, construído a partir da quantificação das alíquotas extraídas em intervalos de tempo pré-estabelecidos durante a hidrólise, utilizando Celluclast®1,5L e CelC com diferentes cargas enzimáticas, separadamente, durante 120 horas.

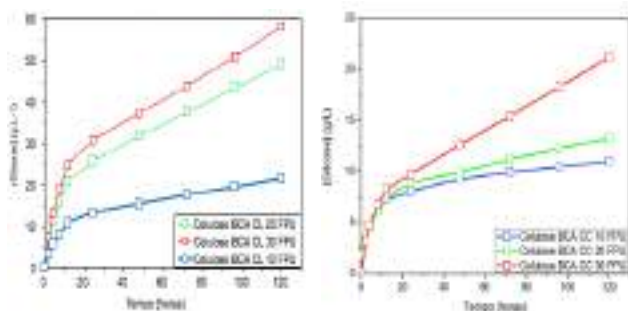


Figura 3. Perfis de concentração de glicose, obtidas a partir da hidrólise enzimática da celulose com (A) Celluclast®1,5L (CL) e (B) CelC (CC).

Observa-se que durante as primeiras 12 horas o processo de sacarificação foi acelerado e, que em 120 horas obteve-se uma concentração maior de glicose, sendo que a maior concentração, 30,72 g/L, foi observada para o complexo Celluclast®1,5L, com 30 FPU/g substrato, seguido do mesmo complexo, com carga enzimática de 20 FPU/g substrato, 25,92 g/L. Ao comparar o desempenho dos dois complexos, verificou-se que o desempenho da Celluclast® 1,5L foi três vezes maior em relação à CelC.

A Figura 4 ilustra as curvas referentes à produção de glicose utilizando misturas dos complexos Celluclast®1,5L e CelC, com variações nas cargas enzimáticas, nas mesmas condições.

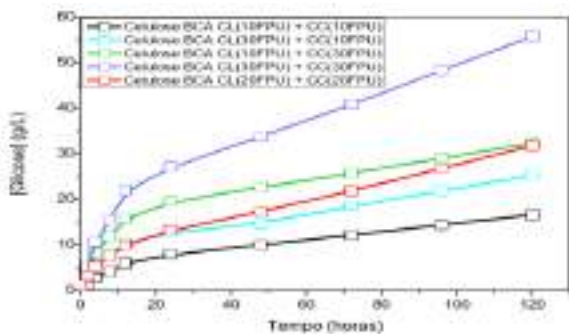


Figura 4. Perfis de concentração de glicose, obtidas a partir da hidrólise enzimática da celulose utilizando misturas dos complexos Celluclast®1,5L (CL) e (B) CelC (CC).

Na Figura 4 está mostrado que os resultados obtidos apresentaram conversão variável, em função das misturas dos complexos enzimáticos com diferentes cargas, observando-se, que ocorreu maior obtenção de glicose, 55,77 g/L, com CL (30 FPU/g) e CC (30 FPU/g), com conversão de hidrólise igual a 25,48%. A menor liberação de glicose ocorreu quando se utilizou CL (10 FPU/g) e CC (10 FPU/g), cuja conversão enzimática foi de 5,28%. Verificou-se, ainda, que ao se trabalhar com CL (10FPU/g) e CC (30 FPU/g), a conversão enzimática, 15,30%, foi maior que a da mistura CL (30FPU/g) e CC (10 FPU/g), correspondendo a 11,52%.

Na avaliação da eficiência da hidrólise leva-se em conta o sinergismo, que estabelece a razão entre a concentração de glicose liberada na mistura de enzimas e o somatório da concentração de glicose liberada pela ação das enzimas, individualmente. Assim, quando há sinergismo entre as enzimas, geralmente a resposta obtida (concentração de glicose após 120 horas de hidrólise) na reação onde ambas estavam presentes deveria ser maior do que a soma da concentração de glicose liberada nas reações pela ação individual de cada uma.

4. Conclusões

Neste trabalho, foi verificado que a concentração de glicose obtida durante a hidrólise enzimática, quando se utilizaram misturas de complexos enzimáticos foi inferior ao obtido quando se utilizaram os complexos enzimáticos separadamente. Desta forma, pode-se inferir que o não houve o sinergismo esperado entre os complexos enzimáticos Celluclast 1,5L e CelC, apesar da utilização de diferentes cargas enzimáticas. Um das justificativas possíveis para a falta de sinergismo pode estar relacionada ao fato do complexo enzimático utilizado não estar devidamente balanceado em relação às enzimas individuais. Outra justificativa pode ser atribuída à presença de enzimas com a mesma capacidade hidrolítica, ou ainda, possuir parte das atividades presentes nas enzimas isoladas de maneira que a sua adição pouco contribuiu para um aumento na conversão da biomassa.

5. Agradecimentos

Os autores reconhecem o apoio das instituições MCT/FINEP, CNPq e FAPESB, UFSCar pela caracterização química, UNIFACS, UFBA e UFRN, pela disponibilidade dos laboratórios.

6. Referências

- [1] Klein-Marcuschamer, D.; Oleskowicz-Popiel, P.; Simmons, B. A.; Blanch, H. W.; *Biotechnology and Bioengineering, Califórnia, Estados Unidos*, 2012, 109.
- [2] Castañeda, R. E. Q.; Mallol, J. L. F., in *Intech*, Chandel A. K. e Silva S. S., *Morelos, México*, 2013.
- [3] Selig M. J., Knoshaug E. P., Adney W. S., Himmel M. E., Decker Stephen R. *Bioresource Technology*, 99 (2008) 4997–5005.
- [4] Sluiter A.; Hames B., Ruiz R.; Scarlata C.; Sluiter J., Templeton D., Crocker C. *Tech. Rep. NREL/ TP – 510-42618*, 2008.
- [5] Rezende, C. A.; Lima, de M. A.; Maziero, P.; Azevedo, de E.R.; Garcia, W. Polikarpov, I. *Biotechnology for Biofuels*, 4 (2011) 1-18.
- [6] Singh, R.; Tiwari, S.; Srivastava, M.; Shukla, A. *Agricultural Engineering International CIGR Journal*, 16 (2014).
- [7] Sun, Y.; Du, R.; Guo, H.; Cao, M.; Wu, Q.; Su, R.; Qi, W.; He, Z. *Food and Bioproducts Processing*, 94 (2015) 322 – 330.

**ESTUDIO DE LA VARIACIÓN ESTRUCTURAL DEL Cu EN Cu-SSZ-13
MEDIANTE UV-VIS IN SITU DURANTE LA REDUCCIÓN CATALÍTICA
SELECTIVA DE NO_x USANDO NH₃**

G.I. Hernández-Salgado, J.C. López-Curiel, M.E. Hernández-Terán, G.A. Fuentes

Laboratorio de Catálisis y Materiales Avanzados/Depto. de Ing. de Procesos e Hidráulica/Universidad A. Metropolitana-Iztapalapa, Ciudad de México, México

**E-mail: gfuentes@xanum.uam.mx*

Resumen

Se investigó la reactividad y estructura de los catalizadores Cu-SSZ-13 con contenidos de cobre de 1.2, 2.12 y 14.8 % p en la reducción catalítica selectiva de NO_x usando NH₃ como agente reductor (NH₃-RCS-NO_x) en condiciones similares a las de un motor Diesel. Utilizamos espectrometría UV-vis in situ y ex situ para determinar la estructura de las especies de Cu. Se observaron cambios apreciables en ellas debido a la reacción al estudiar un catalizador con un contenido de Cu de 2.12% p. Existen diferentes especies de Cu⁺/Cu²⁺, dímeros de Cu y Cu⁰ (plasmón de superficie de Cu). Estas cambian durante reacción, observándose su reestructuración tanto durante el calentamiento como enfriamiento en mezcla de reacción. Es posible que las especies catiónicas sean las que controlan la reacción a baja temperatura, mientras que las nanopartículas de Cu parecen jugar un papel importante a alta temperatura de reacción. Estas observaciones de UV-Vis in situ son las primeras reportadas para catalizadores Cu-SSZ-13.

Palabras clave: NH₃-RCS-NO_x, Diesel, Cu-SSZ-13, Especies de Cobre, UV-Vis *in situ*.

Abstract

We investigated the reactivity and structure of Cu-SSZ-13 catalysts with copper contents of 1.2, 2.12 and 14.8% p in the selective catalytic reduction of NO_x using NH₃ as a reducing agent (NH₃-RCS-NO_x) under conditions similar to those of a diesel engine. UV-vis in situ and ex situ spectrometry was used to determine the structure of Cu species. There were significant changes in their distribution because of reaction when a 2.12 wt% catalyst was studied. There are different species of Cu⁺ / Cu²⁺, dimers of Cu and Cu⁰ (surface plasmon of Cu), and their distribution is affected by reaction. They restructure both during heating and cooling in the reaction mixture atmosphere. It is possible that the cationic species may control reaction at low temperature, whereas Cu nanoparticles appear to have an important role at high reaction temperature. These in situ UV-Vis measurements are the first reported for Cu-SSZ-13 catalysts.

Keywords: NH₃-RCS-NO_x, Diesel, Cu-SSZ-13, Copper species, *in situ* Uv-vis.

1. Introducción

Los motores Diesel son del tipo "Lean Burn" y tienen una eficiencia energética elevada, buenas características de operación y emisión de dióxido de carbono menor que los motores estequiométricos a gasolina [1]. Dado que los catalizadores convencionales de tres vías (TWC) no son eficaces para reducir los óxidos de nitrógeno (NOx) que se emiten en condiciones oxidantes ha sido necesario la implementación de nuevas tecnologías para su control. La tecnología más eficaz para abatir la emisión de los NOx en efluentes de motores Diesel es la reducción catalítica selectiva de NOx con NH₃ (NH₃-RCS-NOx), la cual es catalizada por zeolitas intercambiadas con cobre [2]. Los catalizadores basados en zeolitas de poro pequeño tipo Chabazita (CHA) han mostrado alta actividad a baja temperatura, alta selectividad a N₂ y una gran estabilidad hidrotérmica [3]. Entre estos catalizadores, el Cu-SSZ-13 ha recibido atención debido particularmente a su alta estabilidad térmica. Sin embargo, aún quedan preguntas por responder como: ¿cuáles son las especies de Cu participantes en la NH₃-RCS-NO?, o ¿qué sucede con esas especies durante la RCS-NH₃ con NO? En este trabajo se presentan resultados de caracterización *in situ* mediante UV-vis de catalizadores de Cu-SSZ-13 en la RCS-NOx con NH₃ bajo condiciones de reacción a temperatura programada. Se detectaron cambios que ocurren durante reacción de las posibles especies de cobre activas en el catalizador en la NH₃-RCS-NOx entre 200-400°C.

2. Experimental

2.1 Síntesis de los catalizadores

La zeolita SSZ-13 se sintetizó usando el procedimiento reportado por Fickel y Lobo [4], para obtener un material con una relación Si/Al=12. El intercambio de iones de cobre se efectuó usando soluciones de Cu (CH₃COO)₂ * H₂O a distintas concentraciones y obteniendo tres catalizadores con diferentes contenidos de Cu (1.2% p Cu, 2.12% p Cu y 14.8% p Cu).

2.2 Caracterización de los catalizadores

La zeolita SSZ-13 protónica e intercambiada con Cu fue caracterizada por difracción de rayos X (DACO-MP D500, difractómetro Siemens). Para ello, se utilizó la radiación de K α del Cu ($\lambda=1.5406$ Å), el voltaje del tubo y la corriente fueron de 35 kV y 20 mA, el intervalo fue de 2 θ =4 a 50° el cual

fue escaneado con una etapa de 0.03°. Los DRX muestran que la CHA es altamente cristalina y no contiene trazas de impurezas. Se utilizó fluorescencia de rayos X (XRF) para obtener composición elemental. También se llevó a cabo un análisis por fisiorción de N₂ que mostró la presencia de microporos consistente con la estructura de la zeolita (640.57 m²/g) y la ausencia de mesoporos.

2.3 Evaluación catalítica *in situ*

Las especies de Cu fueron analizadas por UV-vis *in situ* y *ex situ* usando un espectrofotómetro Agilent CARY 5000. Las pruebas de reacción *in situ* se llevaron a cabo en una celda de reflectancia difusa (Harrick Praying Mantis) haciendo uso de una cámara de alta temperatura conectada a un controlador (Watlow serie 988) con un flujo de 40 cm³/min con una composición consistente en 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 2.5 % de O₂ y N₂ en balance. Se utilizaron 50 mg de cada catalizador (1.2% p Cu, 2.12% p Cu y 14.8% p Cu) y se comprimieron a 100 Kg/cm² hasta formar una pastilla; después se tamizó a un tamaño de malla de 150 para posteriormente introducirlo en la celda. La temperatura se incrementó desde 200 hasta 400 °C durante el calentamiento y enfriamiento, tomando espectros cada 50 °C. El rango espectral estudiado fue 200-2500 nm con 1 nm de resolución, y una rapidez de 600 nm/min. Se utilizó la función de Kubelka-Munk, F(R).

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis y caracterización de catalizadores

La Tabla 1 presenta las relaciones Cu/Al para los tres catalizadores estudiados, así como sus respectivas concentraciones.

Tabla 1. Contenido metálico en catalizadores Cu-SSZ-13

| Catalizador | %Cu p/p | Cu/Al |
|-------------|---------|-------|
| 1.2%CuSSZ- | 1.20 | 0.12 |
| 2.1%CuSSZ- | 2.12 | 0.34 |
| 14%CuSSZ-13 | 14.85 | 2.39 |

Experimentos de reacción RCS-NO con NH₃ previamente reportados por el grupo [5] mostraron su alta actividad bajo condiciones similares a las de un motor Diesel. Aunado a esto, al usar el catalizador con contenido de Cu de 2.12% en peso

se lograron conversiones por arriba del 95%.

La caracterización mediante DRX mostró que la chabazita sintética SSZ-13 no pierde cristalinidad al realizar el intercambio de Cu (Figura 1). En los catalizadores con 1.2 y 2.1 % p de Cu no se detectaron señales debidas a especies de Cu, únicamente se observaron las de la zeolita. En el caso del catalizador con 14.8% p de Cu se observaron también las reflexiones en $2\theta=35.8^\circ$ y 38.8° correspondientes a los planos (002) y (111) de la estructura monoclinica del CuO.

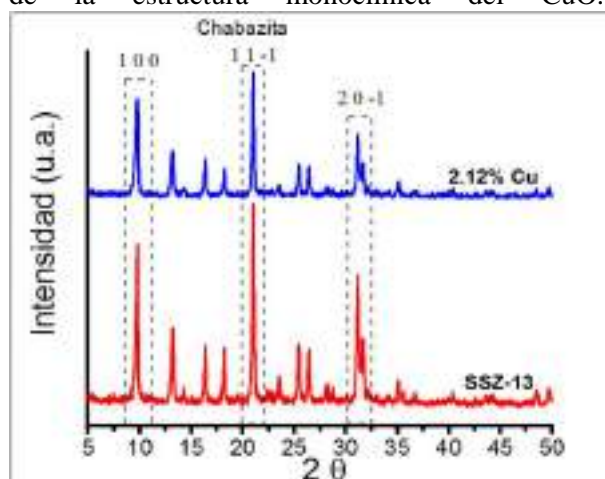


Figura 1. DRX del catalizador con 2.12% p Cu-SSZ-13 y SSZ-13, con sus respectivas reflexiones características de estructura CHA.

3.2 Espectroscopía UV-vis *ex situ* después de reacción $\text{NH}_3\text{-RCS-NO}_x$

Se ha mencionado previamente que las especies Cu^{2+} son las responsables de la actividad en la $\text{NH}_3\text{-RCS-NO}$ [6]. En nuestro caso la asignación de las especies de Cu se hizo en base a la literatura y los resultados obtenidos mediante UV-vis *ex situ* de los catalizadores calcinados mostraron dos bandas de absorción, una entre 200-260 nm centrada a 217 nm ($\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$) y la otra en el rango espectral entre 600-1200 nm (transición d-d de los Cu^{2+}). Ambas aumentaron en intensidad al incrementar el contenido metálico de 1 a 2% p de Cu. El primer pico de absorción de este último catalizador además presentó un ensanchamiento hasta los 400 nm (aparentemente especies de O-Cu-O), Figura 2. El catalizador con 14.8% p presentó además del corrimiento de la primera señal, una banda con fuerte absorción entre 300 nm hasta 870 y continua con menor intensidad hasta los 1200 nm, lo que puede sugerir además de las especies ya mencionadas la presencia de nanopartículas de Cu, así como óxido de cobre de mayor tamaño.

Después de evaluar el catalizador con 2% p de Cu en la reacción de $\text{NH}_3\text{-RCS-NO}$ la banda

correspondiente a los $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ presentó un corrimiento de 23 nm hacia mayores longitudes de onda. Tanto ésta como la banda entre 500-1200 nm presentaron un incremento en su intensidad, lo cual sugiere un posible cambio estructural después de su evaluación en reacción, y la posible formación de nanopartículas de Cu en el catalizador con 2% p de Cu. Es importante mencionar que, aunque este catalizador ya se encuentra comercializado, el mecanismo por el cual se lleva a cabo la $\text{NH}_3\text{-RCS-NO}$ y la estructura de la especie activa de Cu que participa en la reacción aún está en discusión.

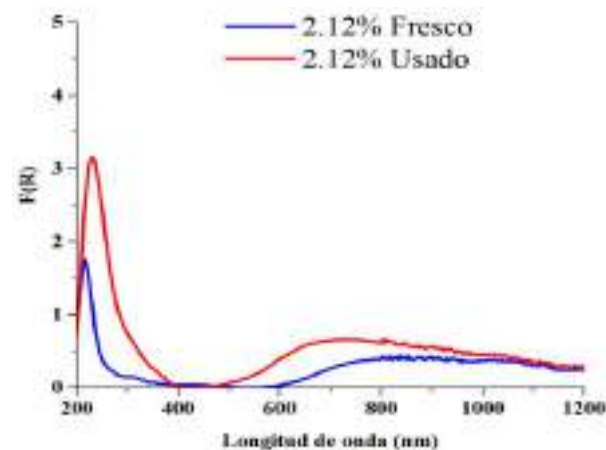


Figura 2. Espectros de UV-vis *ex situ* para el catalizador con 2.12% p de Cu antes y después de la $\text{NH}_3\text{-RCS-NO}_x$, a $120,000 \text{ cm}^3/\text{gcat}^*\text{h}$.

3.3 Espectroscopía UV-vis *in situ* durante la reacción de $\text{NH}_3\text{-RCS-NO}_x$ catalizada por Cu-SSZ-13.

La mayor parte de los reportes en la literatura han usado caracterización *ex-situ*, por lo que el estudio en condiciones *in situ* presenta una gran alternativa para observar dichas variaciones o cambios en transferencia de carga del Cu bajo condiciones de operación.

Se reportan aquí resultados para el catalizador con 2.12% p de Cu. Se eligió este catalizador debido a que presentó alta actividad. Se realizó un análisis *in situ* de UV-vis en un amplio rango espectral bajo las condiciones de reacción mencionadas anteriormente. A 200°C se observó tanto la banda correspondiente a los $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ como la banda de transición d-d. Al incrementar la temperatura a 300°C se observó un corrimiento en la banda de los $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ y su ensanchamiento (O-Cu-O y Cu-O-Cu). Se observó también un incremento en la intensidad, principalmente entre 400-800 nm, la cual podría corresponder a la formación de nanopartículas de Cu. No se observaron cambios apreciables a mayores longitudes de onda. A 400°C se observó además

del ligero corrimiento y ensanchamiento de la primera banda ya mencionados, la formación de una banda más definida entre 400-950 nm (plasmón de Cu), la cual presenta mayor intensidad que a menores temperaturas. Una disminución en la intensidad de la banda entre 950 y 1200 nm (transición d-d- de Cu^{2+}) también fue observada.

Los cambios en las señales asociadas a la transición d-d del Cu^{2+} apunta a que esta especie podría ser la responsable de la reacción a baja temperatura (150-200°C), mientras que a temperaturas mayores la actividad podría relacionarse también con la presencia de nanopartículas de Cu, y a alguna especie de Cu (Cu_xO_y) con diferente configuración a la obtenida después de calcinación.

Una vez alcanzada la temperatura de 400°C, en la rampa de enfriamiento se observó la reestructuración de las especies de Cu^{2+} lo que muestra su labilidad durante reacción.

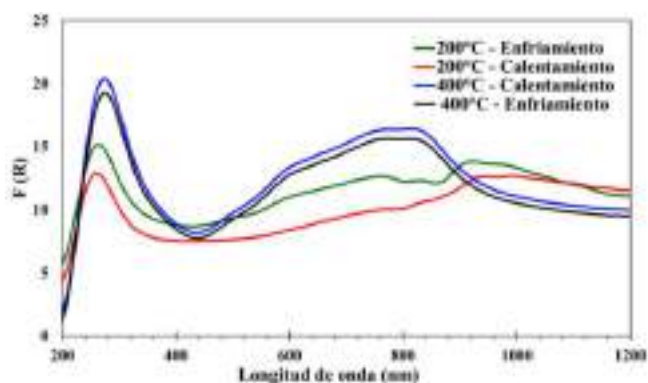


Figura 3. UV-vis in situ del catalizador con 2.12 % p de Cu-SSZ13 durante la NH_3 -RCS-NO. Condiciones de operación: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH_3 , 2.5 % de O_2 y N_2 en balance a $120,000 \text{ cm}^3/\text{gcat}\cdot\text{h}$.

4. Conclusiones

El análisis UV-Vis *in situ* en reacción se reporta por primera vez en la NH_3 -RCS-NO con catalizadores Cu-SSZ-13. Se observó un cambio apreciable en las especies de Cu^{2+} , las que parecen ser responsables de la actividad a bajas temperaturas. A altas temperaturas se observa el plasmón de superficie del Cu, lo que sugiere que las nanopartículas de Cu también podrían participar como especies activas bajo esas condiciones. Al disminuir la temperatura se observa una reestructuración de las especies de Cu, lo que muestra la necesidad de llevar a cabo estudios in-situ para detectar las especies responsables de la actividad de estos catalizadores bajo condiciones de operación.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por CONACYT a través del proyecto CB-166363. GIHS agradece al grupo del Dr. Lobo por su valioso apoyo en la síntesis de la SSZ-13, y a SACHEM por los agentes directores de estructura. Agradecemos el apoyo de M.A. Ortega-Morales en algunas determinaciones. GIHS, JCLC y MEHT agradecen a CONACYT la beca otorgada para realizar estudios de posgrado.

6. Referencias

- [1] G. Busca, Appl. Catal. B Environ. 18 (1998) 1–36.
- [2] I. Bull, W.-M. Xue, P. Burk, R.S. Boorse, W.M. Jaglowski, G.S. Koermer, A. Moini, J.A. Patchett, J.C. Dettling, M.T. Caudle, B.C. Llc, Copper CHA Zeolite Catalysts, 2008.
- [3] D.W. Fickel, E. D’Addio, J.A. Lauterbach, R.F. Lobo, Appl. Catal. B Environ. 102 (2011) 441–448.
- [4] D.W. Fickel, E. D’Addio, J.A. Lauterbach, R.F. Lobo, Appl. Catal. B Environ. 102 (2011) 441–448.
- [5] G.I. Hernandez-Salgado, Síntesis, Caracterización Y Evaluación Del Comportamiento Catalítico de Cu-SSZ-13 En La RCS-NO Con NH_3 Para Motores Diesel, Universidad Autonoma Metropolitana, 2017.
- [6] F. Gao, E.D. Walter, M. Kollar, Y. Wang, J. Szanyi, C.H.F. Peden, J. Catal. 319 (2014) 1–14.

IMPREGNACIÓN DE PLATINO EN SOPORTES DE ALÚMINA Y CARBÓN ACTIVADO PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES CIANURADOS

Evelin Arcos*, Diana Endara, Ernesto de la Torre, Sebastián Gámez

DEMEX, Escuela Politécnica Nacional, Ecuador

**E-mail: evelin.arcos@epn.edu.ec*

Resumen

La extracción de oro ha causado impactos ambientales significativos por el uso de cianuro. Debido a que los métodos convencionales no permiten la degradación completa de este compuesto tóxico, se ha optado por buscar un proceso de oxidación catalítica heterogéneo. Para lo cual se sintetizaron compósitos alúmina-platino y carbón activado-platino por 3 diferentes procesos de impregnación. El primero por agitación continua de los soportes con una solución de 1000 mg/L de ácido cloroplatínico durante 48 h, filtrado y secado a 110 °C. El segundo por evaporación completa de la solución, y el tercero por calentamiento directo y agitación. La reducción de platino de todos los métodos se llevó a cabo en una atmósfera reductora a una temperatura de 600 °C durante 4 h. Finalmente, el proceso de remoción del ion cianuro se realizó utilizando soluciones sintéticas de cianuro de sodio con una concentración de 500 mg/L a un pH de 10,5 y un flujo de aire de 180 NL/h. Después de 8 h se obtuvo un 90% y un 95% de remoción de cianuro con los compósitos de alúmina y carbón activo respectivamente. La disolución máxima de platino fue de 0,15% demostrando que el catalizador puede ser recuperable y reutilizable sin disminuir su actividad catalítica.

Palabras clave: cianuro, platino, catálisis, remoción, compósito.

Abstract

The extraction of gold has caused significant environmental impacts due to the use of cyanide. Due to the fact that conventional methods do not allow complete degradation of this toxic compound, it has been decided to look for a heterogeneous catalytic oxidation process. For this, alumina-platinum and activated carbon-platinum composites were synthesized by 3 different impregnation processes. The first by continuous agitation of the supports with a solution of 1000 mg/L chloroplatinic acid for 48 h, filtered and dried at 110 °C. The second by complete evaporation of the solution, and the third by direct heating and agitation. The reduction of platinum of all method was carried out in a reducing atmosphere at a temperature of 600 °C for 4 h. Finally, the cyanide ion removal process was carried out using synthetic solutions of sodium cyanide with a concentration of 500 mg/L at a pH of 10,5 and air flow of 180 NL/h. After 8 h, 90% and 95% removal of cyanide was obtained with the alumina and activated carbon composites respectively with a maximum dissolution of platinum of 0,15%, demonstrating that the catalyst can be recovered and reusable without diminishing its catalytic activity.

Keywords: cyanide, platinum, catalyst, removal, composite.

1. Introducción

El cianuro es un producto químico con alto grado de toxicidad y potencialmente letal, que actúa rápidamente sobre el sistema respiratorio si supera una concentración de 150 mg/L [1].

El 18% del total de la producción mundial de cianuro, se utiliza en la minería con concentraciones entre 100 a 500 partes por millón, puesto que el cianuro al entrar en contacto con el oro forma complejos estables, que lo convierte en un buen agente lixivante para la extracción de oro en la industria metalúrgica [2].

En Ecuador, se estima que para la producción de 10 g de oro mediante procesos de lixiviación con sales de cianuro se genera en promedio 7000 L de agua contaminada con concentración de cianuro libre de 300 mg/L aproximadamente [3].

Debido a la alta toxicidad que presentan los efluentes cianurados, se han reportado numerosos estudios que desarrollan varias metodologías para mejorar los procesos de oxidación del ion cianuro [4].

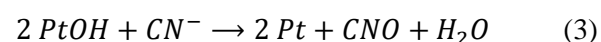
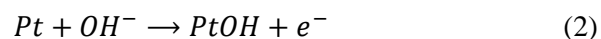
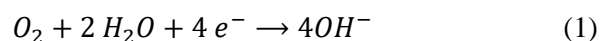
Sin embargo, debido a la elevada demanda de reactivos utilizados en los tratamientos del ion cianuro como el ácido peroxosulfúrico o el peróxido de hidrógeno, es necesario indagar otras alternativas de oxidación [3].

Una estrategia utilizada es el uso de compósitos de cobre metálico impregnado en carbón activado, los cuales han demostrado una elevada cinética en la oxidación del ion cianuro. No obstante, cabe resaltar que durante los procesos de oxidación se da una prominente disolución del cobre en la solución de cianuro tratado [5].

En el caso del platino, se sabe que es un metal noble y de gran versatilidad que puede actuar tanto en reacciones de oxidación como en reacciones de transformación de hidrocarburos pesados.

Un ejemplo es la oxidación catalítica de propano a propanal el cual es utilizado en la industria farmacéutica. Esta reacción se da mediante la activación del enlace CH por el platino, posteriormente el oxígeno se adsorbe en este para reaccionar finalmente con el propano permitiendo así su oxidación [6].

En el caso de la oxidación del ion cianuro, el oxígeno es reducido en la superficie del platino produciendo dos moléculas de OH^- que son adsorbidas en la superficie del metal. El ion cianuro es adsorbido simultáneamente y las dos moléculas OH^- reaccionando con este [7], se propone el siguiente mecanismo de reacción:



Otro ejemplo de aplicación del catalizador de platino es el utilizado en la Unidad de Reformado Continuo Catalítico (CCR), el cual tiene un porcentaje de impregnación de platino en alúmina de 0,2%, mismo que actúa de manera eficiente en el proceso de transformación de nafta pesada en aromáticos de alto octanaje (95-100 octanos) [8].

Debido a que los métodos convencionales no permiten la degradación completa del ion cianuro, se ha optado por buscar un proceso de oxidación catalítica heterogéneo, para lo cual se evaluó el proceso de impregnación de platino sobre soporte de alúmina y carbón activado comercial, para tratar efluentes de cianuro de sodio sintéticos a escala de laboratorio.

2. Experimental

2.1 Determinación de las mejores condiciones de impregnación de platino

Para los diferentes métodos de impregnación, se utilizó una solución de estándar de platino de 1000 mol/L de H_2PtCl_6 . Con el fin de evaluar el mejor método de impregnación del platino en alúmina y carbón activado se procedió a realizar las siguientes metodologías:

2.1.1 Impregnación mediante proceso de filtración:

Inicialmente, se colocó el material que sirvió de soporte con la solución madre previamente preparada con una relación de 1g soporte/100 mL de solución, se lo llevó a un proceso de agitación continua por 48 h, se filtró el contenido del vaso de precipitación y los sólidos restantes se los secó en una estufa a 110 °C por un tiempo de 3 h [9].

2.1.2 Impregnación mediante proceso de evaporación:

Se colocó en un vaso de precipitación el material que sirvió de soporte con la solución madre previamente preparada con una relación de 1g de soporte/100 mL de solución, se lo agitó a 400 rpm por un tiempo de 4 h, finalmente se vertió el contenido del vaso en una bandeja y se evaporó la solución en una estufa a 110 °C por un tiempo de 3 h [10].

2.1.3 Impregnación mediante proceso de calentamiento:

En un vaso de precipitación se colocó el soporte con la solución madre previamente preparada con una relación de 1 g de soporte/100 mL de solución.

Se lo trasladó a una plancha de calentamiento y mediante agitación continua a 400 rpm se dejó que la solución se evapore por completo. Luego se llevó los sólidos restantes a una estufa a 110 °C por un tiempo de 1 hora para asegurar que el compuesto se secó completamente [9].

Para evitar que el soporte de alúmina se solubilice al momento de la impregnación del metal, se trabajó a un pH de 7 con la adición de amoníaco líquido (NH₄OH).

2.2 Reducción a platino metálico

Al final de cada uno de los métodos, se procedió a realizar un tratamiento térmico post impregnación, donde se realizó la reducción de los compósitos con el fin de obtener platino metálico, se trabajó en un horno Nichols a 600°C y una atmósfera reductora con $\lambda=0,9$, por un tiempo de 4 h.

Para determinar cuál de los procesos de impregnación resultó ser el más efectivo, se realizó una disgregación ácida de los compósitos con la aplicación de ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico y ácido nítrico para su posterior análisis en un espectrofotómetro de marca Perkin Elemer AA300 que confirmó el porcentaje de impregnación del platino metálico sobre la alúmina y el CA.

2.3 Evaluación de la oxidación del ion cianuro con el uso del compósito con mayor impregnación obtenida.

Para evaluar la oxidación del ion cianuro con la aplicación del mejor compósito obtenido, se preparó una solución sintética de cianuro de sodio con concentración de 500 mg/L. El pH de la solución se mantuvo a 10,5 y se añadió un flujo de aire constante de 180 NL/h. Una vez estabilizado el sistema se añadió el compósito obtenido en una relación de 15 g/L de solución.

Se tomaron alícuotas de 5 mL de la solución de cianuro cada 30 min para determinar mediante volumetría la variación de la concentración del ion cianuro empleando como titulante una solución 4,33 g/L de nitrato de plata.

En todos los ensayos de oxidación del ion cianuro, se tomaron alícuotas de 10 mL que fueron analizados en un espectrofotómetro Perkin Elmer AA300 con el fin de determinar la cantidad de platino que se disuelve durante el proceso de oxidación.

2.4 Determinación de los ciclos de vida útil de los mejores compósito sintetizados.

Se realizaron ensayos de oxidación del ion cianuro con los compósitos ya utilizados una

primera vez, con el fin de evaluar si existía un descenso en la actividad catalítica de los compósitos sintetizados.

De esta forma se pudo estimar el tiempo de vida útil de los catalizadores sintetizados y se comprobó el comportamiento de los compósitos.

3. Resultados y discusión

Los resultados del porcentaje de impregnación de platino sobre los soportes con los diferentes métodos son mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Porcentaje de impregnación de platino mediante los procesos de filtración, evaporación y calentamiento.

| Método | Impregnación Carbón Activado (%) | Impregnación Alúmina (%) |
|---------------|----------------------------------|--------------------------|
| Filtración | 0,28 | 0,28 |
| Evaporación | 0,08 | 0,21 |
| Calentamiento | 0,09 | 0,28 |

Tras aplicar los diferentes procesos de impregnación de platino sobre carbón activado, el proceso de filtración mostró un mayor porcentaje de deposición del metal noble sobre el soporte con un valor de impregnación de 0,28% en comparación al proceso de evaporación y calentamiento. Al tener mayor tiempo de contacto entre la solución de ácido cloroplátnico y el soporte, se mejoró el porcentaje de impregnación.

Estos resultados se pudieron verificar mediante un análisis de microscopia de barrido electrónico (MEB) como se observa en la Figura 1.

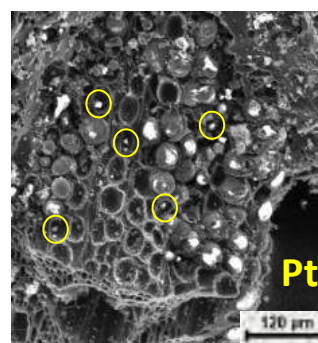


Figura 1. Imagen MEB del compósito platino-carbón activado a un aumento de 800x.

Para el caso del compósito platino-alúmina, los tres procesos de impregnación resultaron eficientes dado que tienden a duplicar los resultados de impregnación obtenidos en el carbón activado bajo las mismas condiciones de operación, obteniendo

así impregnaciones de 0,28% para el proceso de filtración, 0,21% para evaporación y 0,28% para calentamiento.

Como se sabe, la alúmina es un soporte macroporoso, lo que al parecer benefició la deposición del metal sobre su superficie. Por facilidades operativas, el método elegido para el proceso de impregnación en este caso fue el calentamiento.

Se realizó un análisis de microscopia de barrido electrónico (MEB) como se observa en la Figura 2, con el fin de constatar la presencia de platino sobre el soporte de alúmina.

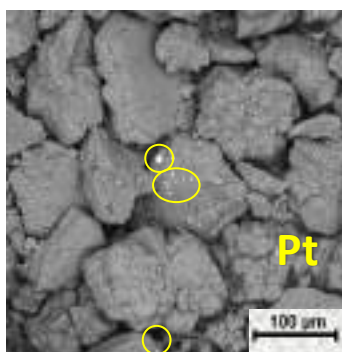


Figura 2. Imagen MEB del compuesto platino-alúmina a un aumento de 900x.

En los procesos de oxidación del ion cianuro, se tomó como línea base a la alúmina y el carbón activado (CA) sin la presencia de platino, con el fin de obtener datos comparables con respecto a la actividad catalítica que presenta el platino. Los resultados de dicha comparación se encuentran en la Figura 3, mostrada a continuación.

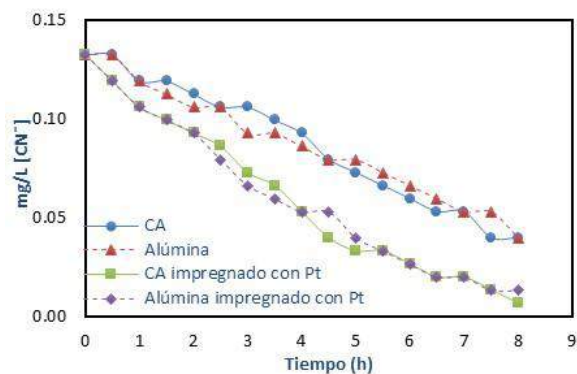


Figura 3. Influencia de la adición de platino impregnado en alúmina y CA, concentración de 15 mg/L del catalizador, pH: 10.5, aire 180 NL/h, área de alúmina 180 m²/g y área de CA 280 m²/g.

Se aprecia que la oxidación con el compuesto carbón activado-platino presenta la cinética más alta, alcanzando un valor del 95% de oxidación del ion cianuro en un tiempo de 8 h. No obstante, también se observa que la cinética de oxidación del

compósito alúmina-platino, presenta un comportamiento similar al catalizador carbón activado-platino, alcanzando un valor de oxidación del 90%.

El comportamiento que presentan los compósitos podría deberse a que la oxidación del ion cianuro, se da tanto en la superficie del soporte como en la superficie del platino metálico. El mecanismo de reacción en el que interviene el platino comienza con la reducción del agua en la superficie del metal formándose iones OH⁻.

Estos reaccionan en la superficie del platino con el ion cianuro previamente absorbido formando así una molécula de agua y otra de cianato. Como puede observarse, este mecanismo de reacción muestra que tanto la alúmina como el carbón activado sin la presencia del metal alcanzan porcentajes de oxidación del ion cianuro del 70%, resultando ser menor a los obtenidos con los compósitos.

Es importante tener en cuenta que la acción catalítica también es llevada a cabo en la superficie de la alúmina y el carbón activado. Es así que en el caso de los compósitos alúmina-platino y carbón activado-platino se tiene la acción catalítica tanto del soporte como del platino, permitiendo así alcanzar porcentajes de oxidación elevados.

Para la determinación de los ciclos de vida útil de los compósitos, se realizaron ensayos de oxidación repetitivos con el fin de observar si existe un descenso en la actividad catalítica de los catalizadores de platino sintetizados. Datos mostrados en la Figura 4.

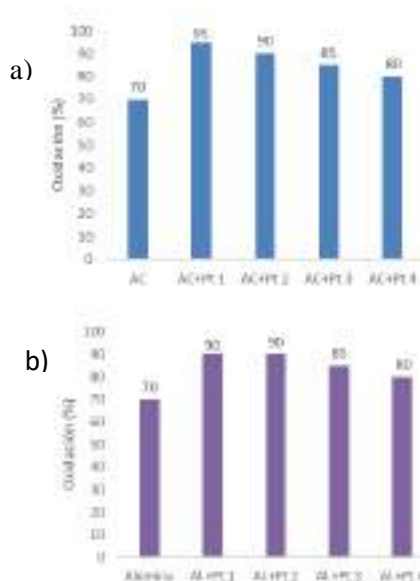


Figura 4. a) Reciclo de CA impregnado con platino, pH: 10.5, aire 180 NL/h y área de CA 280 m²/g. b) Reciclo de alúmina impregnado con platino, pH: 10.5, aire 180 NL/h, área de alúmina 180 m²/g.

En el proceso de reciclado de los compósitos, tras 4 ciclos, se alcanzó una oxidación mínima del 80% del ion cianuro. Se observó que, por cada ciclo aplicado a los compósito, el porcentaje de oxidación se redujo en un 0,5%, esto se debió a que, durante el proceso de oxidación el compósito tiende a romperse por atrición porque se trabaja en un lecho agitado.

En el caso de la alúmina, debido a su baja resistencia mecánica tiende a romperse su estructura, motivo por el cual se pierde soporte y catalizador en cada ensayo. En cuanto al carbón activado, presenta una mayor resistencia mecánica, por lo que se notó que el descenso de la actividad catalítica no es muy pronunciado, esto se demostró con el porcentaje de disolución del platino en cada ensayo obteniendo valores menores al 1% como se observa en la Tabla 2, donde se muestran los porcentajes de disolución de platino en los diferentes compósitos.

Tabla 2: Porcentaje de disolución de platino en los compósitos durante ciclos de oxidación.

| Ciclo | Disolución de platino (%) | | | |
|------------------|---------------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Alúmina- platino | 0,09 | 0,11 | 0,14 | 0,15 |
| CA-platino | 0,02 | 0,04 | 0,07 | 0,09 |

Mediante los ensayos de oxidación del ion cianuro, se observó un descenso en su actividad catalítica en cada reciclado, esto se dio porque la matriz que soportaba el platino se vio afectada por la agitación en el sistema, por lo que se perdió el metal que se encontraba en los compósitos conjuntamente con ellos.

Para el caso de la alúmina, se obtuvo un mayor porcentaje de disolución del platino debido a que la estructura física del soporte tiende a solubilizarse a pH mayores a 10. Al perder soporte también se pierde el metal, mismo que se disuelve en la solución de cianuro alcanzando valores de 0,09% para el primer ciclo, 0,11% para el segundo ciclo, 0,14% y 0,15% para el tercer y cuarto ciclo respectivamente.

Mientras que, para el platino soportado en carbón activado en el primer ciclo de reutilización el porcentaje de disolución fue de 0,02, resultando ser bajo en comparación con los obtenidos en los posteriores ciclos donde se observa un ascenso de 0,04% para el segundo ciclo y 0,07% para el tercer y 0,09% para el cuarto ciclo. La estructura del carbón es estable a cualquier valor de pH, es por ello que el pH del medio del proceso de oxidación

no le afecta y la pérdida del metal resulta ser menor en comparación a la alúmina.

4. Conclusiones

El mejor método de impregnación de platino sobre carbón activado fue el proceso de filtración con un porcentaje de impregnación de 0,28%. Para el caso de la alúmina, a causa de su macro porosidad, los 3 métodos de impregnación resultaron ser eficientes con porcentajes de impregnación mayores a 0,21%.

En el proceso de oxidación del ion cianuro, tanto el carbón activado como la alúmina sin la presencia de platino alcanzaron un valor máximo de oxidación del 70% por un tiempo de 8h.

El compósito carbón activo-platino, tras 8 h de oxidación del ion cianuro, alcanzó un valor del 95%, mientras que la alúmina-platino un valor del 90% en el primer ciclo de tratamiento del cianuro.

En vista a la actividad catalítica que presentan los compósitos de carbón activado y alúmina con platino metálico se elevó el porcentaje de oxidación del ion cianuro, dado que dicho proceso se lleva a cabo tanto en la superficie de los soportes como en la del platino metálico evitando así la disolución del metal.

El carbón activado presentó una mayor resistencia mecánica en comparación a la alúmina, por lo que se obtuvo un porcentaje de disolución de platino de menor al 0,5% tras cuatro procesos de reciclado, mientras que con la alúmina se obtuvo un porcentaje de disolución del metal menor al 1% bajo las mismas condiciones.

La presencia de platino en las soluciones de cianuro se debió a que el compósito en base a alúmina tiende a solubilizarse en el medio de reacción generando pérdida del compósito y del metal utilizado como catalizador.

El carbón activado al poseer una estructura estable no se ve afectado por el pH del medio, es por ello que posee menores porcentajes de disolución del platino en comparación a la alúmina.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Escuela Politécnica Nacional y su Proyecto Interno PII-DEMEX-03-2017, por el apoyo financiero para llevar a cabo esta investigación, además al personal del Departamento de Metalurgia Extractiva.

6. Referencias

- [1] Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR). (2006). *Reseña Toxicológica de Cianuro: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU*, Servicio de Salud Pública. Atlanta. (2006). p. 81.
- [2] Guerrero, J. (2013). *Cianuro: Toxicidad y Destrucción Biológica. El Ingeniero de Minas*. Año X-Nº35. (2013). p. 23.
- [3] Campos, C. *Diseño de una planta de tratamiento de efluentes cianurados por oxidación con dióxido de azufre, aire y catalizadores de cobre*. Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico. Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador. (2015).
- [4] Cordero, T. & Rodríguez, J. *Catalizadores para la protección del medio ambiente*. Universidad internacional de Andalucía. (2008). p. 65.
- [5] Pesántez, D. *Estudio de la influencia de sales de cobre en la oxidación del ion cianuro con aire y carbón activado*. Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico. Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador. (2010).
- [6] Carlsson, A., Mollner, S., Arnby, K., Skoglundh, M. *Effect of periodic operation on the low-temperature activity for propane oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts*. Chemical Engineering Science, 59. (2004) .p 4322.
- [7] Sawyer, D. & Day, R. *Electrochemical oxidation of cyanide ion at platinum electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry. (2010). p.196.
- [8] Vallejo, M. *Diseño de una planta de recuperación de platino a partir de un catalizador que fue utilizado en la unidad de reformado continuo catalítico (CCR)*. Anexo II. Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico. Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador. (2014).
- [9] Cordero, T. & Rodríguez, J. *Catalizadores para la protección del medio ambiente*. Universidad internacional de Andalucía. (2008). p. 65
- [10] Pesántez, D., de la Torre, E. & Guevara, A. (2010). *Influencia del ion cúprico y del cobre metálico en la oxidación del cianuro libre con aire y carbón activado*. Revista Politécnica. Volumen 29 (1), p. 1-7.

PLANEJAMENTO FATORIAL APLICADO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Marcio J. Silva^{a*}, Joil J. Celino^a, Sarah A. R. Soares^a, Ingrid D. F. Santos^a, Iuri M. Pepe^b, Leandro R. Teixeira^b, Lucas G. Pereira^b, Lucas B. A. Silva^b

^a *Laboratório de Estudos do Petróleo/ Instituto de Geociências/ Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil.*

^b *Laboratório de Propriedades Óticas/ Instituto de Física/ Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil.*

*E-mail: msilva.quimica@gmail.com

Resumo

O presente trabalho teve o objetivo de utilizar o planejamento fatorial completo para avaliar a fotodegradação do acenafileno e acenafeno em sedimento de manguezal. A amostra de sedimento foi limpa com diclorometano e contaminada com solução padrão de acenafileno e acenafeno. A concentração final no sedimento foi aproximadamente 0,66 mg Kg⁻¹. O planejamento fatorial completo 2³ foi aplicado para avaliar os efeitos dos fatores: Massa de catalisador, Tempo de reação e Condição no processo de fotodegradação. Empregou-se a resposta múltipla (RM) para estabelecer uma condição simultânea de fotodegradação dos compostos em questão. Com o pacote qualityTools do software livre R foi possível construir a planilha de experimentos em ordem aleatória, como também fazer a interpretação dos dados através da tabela de análise de variância (ANOVA), gráfico de Pareto e gerar modelo linear. Com a ANOVA e gráfico de Pareto foi possível observar que a massa de catalisador, a interação de segunda ordem entre Tempo e Condição e a interação de terceira ordem foram significativas. O modelo linear mostrou a contribuição de cada fator e suas interações para descrever a variável resposta. O planejamento fatorial completo 2³ se mostrou uma ferramenta excelente para avaliar os efeitos de um processo de fotodegradação.

Palavras chave: Processos Oxidativos Avançados, Fotocatálise heterogênea, Planejamento fatorial completo, Fotodegradação

Abstract

The objective of this work was to apply the factorial design to evaluate the photodegradation of acenaphthene and acenaphthene in mangrove sediment. Sediment sample was cleaned with dichloromethane and contaminated with standard solution of acenaphthylene and acenaphthene. Final concentration in the sediment was approximately 0.66 mg Kg⁻¹. Factorial design 2³ was applied to evaluate the effects of the factors: catalyst mass, reaction time and condition in the photodegradation process. The multiple response (RM) was used to establish a simultaneous condition of photodegradation of the compounds in question. With the qualityTools package of the free software R it was possible to construct the spreadsheet of experiments in random order, as well as to perform the interpretation of the data through the analysis of variance table (ANOVA), Pareto graph and generate linear model. With ANOVA and Pareto graph, it was possible to observe that the mass of the catalyst, the second order interaction between Time and Condition and the third order interaction were significant. The linear model showed the contribution of each factor and its interactions to describe the response variable. Factorial design 2³ proved to be an excellent tool to evaluate the effects of a photodegradation process.

Keywords: Advanced Oxidative Process, Heterogeneous Photocatalysis, Full Factorial Design, Photodegradation

1 Introdução

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) integram uma classe de compostos orgânicos que podem causar efeitos toxicológicos no crescimento, metabolismo e reprodução de toda a biota, causando também efeitos adversos na saúde humana. Estes efeitos estão associados com as propriedades carcinogênicas, mutagênicas e genotóxicas [1-4]. Dentre a classe de HPAs tem-se o acenaftileno e acenafteno ambos apresentam anéis aromáticos condensados, sendo que, os carbonos nas posições 1 e 8 estão ligados a uma unidade C_2H_2 (acenaftileno) e C_2H_4 (acenafteno). A diferença no número de hidrogênio entre estes compostos proporciona propriedades físico-químicas distintas.

Diante das propriedades toxicológicas, a facilidade de adsorção em partículas sólidas e ubiquidade os HPAs tornaram-se o centro de muitas pesquisas. Com isso, novas tecnologias de remediação estão sendo desenvolvidas para removê-los do ambiente ao qual estão inseridos. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido utilizados para remediação de ambientes contaminados como nos trabalhos de Kou et al. [5], Jia et al. [6], Pinhati et al. [7], Tran et al. [8] e Vela. et al. [9].

Os POAs tem uma elevada capacidade de degradar os poluentes orgânicos. Esses processos têm como característica a formação do radical hidroxila ($\bullet OH$). Dentre os POAs a fotocatalise heterogênea utiliza um semicondutor como catalisador para gerar o $\bullet OH$, sendo que dióxido de titânio, TiO_2 , é o mais utilizado devido a sua fotoestabilidade, baixo custo, elevada atividade catalítica, baixa toxicidade [10,11].

Os semicondutores apresentam uma estrutura de bandas semiccheia (banda de valência, BV), semivazia (banda de condução, BC) e não permitida, ou seja, banda na qual há uma pequena probabilidade para encontrar o elétron, denominada de “*bandgap*” (E_g). Para ocorrer a transição de elétrons da BV para a BC a energia do fóton deve está acima do valor de E_g do semicondutor. Com isso, há formação de portadores de carga positiva (lacunas, h^+) que estão em movimento e contribuindo para a formação do radical hidroxila. É valido ressaltar que, o processo de degradação do poluente e formação do $\bullet OH$ ocorrem na superfície do semicondutor [5-11]. A fotocatalise heterogênea vem tendo ampla atenção na comunidade científica devido à sua eficácia na degradação e mineralização de compostos orgânicos persistentes no meio ambiente [12-15]

O processo de degradação do poluente orgânico pode ser influenciado por fatores como: massa de catalisador, tempo, temperatura dentre outros. Numa tentativa para compreender os efeitos destes fatores, reduzir o tempo e custo da otimização é realizado um planejamento experimental [10-15].

O planejamento de experimentos é constituído por um conjunto de ferramentas estatísticas com o intuito de planejar, conduzir e interpretar dados oriundos de um processo. Desse modo, busca-se encontrar os fatores (variáveis) que estão influenciando diretamente na resposta do processo [16]. O princípio básico do planejamento de experimentos está relacionado com a variação dos níveis dos fatores simultaneamente. Portanto, há uma redução no número de experimentos, custo e tempo de execução quando comparado com o método clássico de experimentação. Dentre as ferramentas encontradas no planejamento de experimentos tem-se o planejamento fatorial completo [17].

Com o planejamento fatorial completo é possível avaliar os efeitos e as interações dos fatores num sistema. Segundo Calado e Montgomery [16], Cox e Reid [17] o conjunto de experimentos são organizados em uma matriz de planejamento com os níveis inferior e superior que são codificados com simbologia matemática (-) e (+), respectivamente. Os experimentos devem ser conduzidos numa ordem aleatória para garantir uma distribuição equânime dos fatores não considerados. O número de experimentos (N) para um determinado sistema em estudo está atrelado à fórmula $N = 2^k$, onde k é o número de fatores em estudo.

O erro experimental do planejamento é determinado através de repetições dos experimentos, ou seja, duplicar a quantidade de experimentos efetuados [18]. Tal fato pode ser contornado com repetições do ponto central, que são valores situados entre o nível inferior e superior dos fatores admitidos no planejamento. Esses valores são encontrados por meio da média aritmética dos níveis (inferior e superior) e codificados com a simbologia (0) [16-18].

É válido ressaltar que, o planejamento fatorial completo estabelece um modelo linear ao qual faz indicação da contribuição dos fatores sobre a variável resposta. Em outras palavras, o planejamento fatorial completo somente indica o efeito dos fatores e suas interações na variável resposta.

Neste contexto, objetivo deste trabalho foi utilizar o planejamento fatorial completo para avaliar a fotodegradação de hidrocarbonetos

policíclicos aromáticos em sedimento de manguezal.

2 Experimental

2.1 Tratamento da amostra

Cerca de 30g de sedimento foi lavado com 150 mL de diclorometano por quatro horas num sistema soxhlet. Essa lavagem foi realizada para retirar compostos orgânicos que pudessem interferir nos experimentos. Em seguida o sedimento limpo foi contaminado com uma solução padrão com os HPAs (acenaftileno e acenafteno) com concentração de 1000 µg L⁻¹. Colocou-se a referida mistura numa mesa agitadora numa velocidade de 150rpm por 50min. Passado o tempo de agitação a mistura ficou em repouso até a total evaporação do solvente. A concentração final no sedimento foi aproximadamente 0,66 mg Kg⁻¹.

2.2 Fotocatalisador

O dióxido de titânio, TiO₂, comercialmente disponível (Degussa P-25) com percentual das fases anatásio 80% e rutilo 20% foi utilizado sem qualquer tipo de alteração estrutural.

2.3 Reator

Os experimentos de fotodegradação dos HPAs foram realizados no reator fotoquímico construído no Laboratório de Propriedades Óticas – LaPO, localizado no Instituto de Física – Universidade Federal da Bahia. Esse reator é constituído por uma fonte de radiação ultravioleta composta de 13 *leds* emitindo comprimento de onda de 365 nm. Essa fonte foi colocada dentro de uma caixa de madeira revestida no seu interior com fórmica preta. Na parte externa do reator tem-se uma fonte de corrente para *led* variando entre 0 a 60mA conectada com a fonte de radiação e multímetro para a medição da corrente gerada. O comprimento de onda emitido pelos *leds* tem a energia necessária para a ativação do fotocatalisador.

2.4 Extração e quantificação

A extração dos compostos orgânicos fotodegradados foi realizada num forno de microondas seguindo o método EPA 3546 [19]. A quantificação destes compostos foi feita através do método EPA 8270-D [20] para análise via Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (CG/EM). O cromatógrafo Agilent Technologies 7890B acoplado com amostrador

automático 7693 e detector de massas 5977A foi utilizado na quantificação dos compostos fotodegradados. O equipamento operou sob o modo *Singular Ion Monitoring* (SIM). Utilizou-se a coluna capilar de sílica (HP-5MS, 30m x 250µm de espessura x 0,25µm de espessura de filme). A temperatura inicial do forno foi 40°C com aquecimento de 22°C min⁻¹ até 230°C permanecendo por 2 minutos nessa temperatura. A temperatura voltou a subir em dois momentos. No primeiro com o aquecimento de 10°C min⁻¹ até 280°C e mantendo-se nessa temperatura por 6 minutos, já no segundo momento o aquecimento foi 5°C até atingir 300°C.

A temperatura do íon quadrupolo foi de 230°C e do quadrupolo 150°C. Utilizou-se Hélio como gás de arraste com grau de pureza 5.0 e taxa de fluxo 1mL min⁻¹.

2.5 Planejamento fatorial Completo

Para avaliar os efeitos dos parâmetros: Massa de catalisador (**A**), Tempo de reação (**B**) e Condição (**C**) no processo de fotodegradação de HPAs em sedimento de manguezal foi realizado um planejamento fatorial completo 2³, ou seja, três fatores com dois níveis. Como o último fator estudado é qualitativo o planejamento fatorial completo com ponto central foi construído a partir da triplicata de cada nível. A Tabela 1 apresenta os fatores com seus respectivos níveis (inferior e superior).

Tabela 1. Níveis codificados e valores reais dos fatores estudados para os ensaios de fotodegradação de HPAs em sedimento

| Variável | Nível inferior (-1) | Ponto central (0) | Nível superior (+1) |
|-----------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| Massa Catalisador (g) | 0,1 | 0,55 | 1,0 |
| Tempo (min) | 30 | 75 | 120 |
| Condição | Sem mistura | - | Com Mistura |

O fator qualitativo “Condição” foi colocado com o intuito de avaliar o efeito do catalisador misturado ou não sob o processo de degradação dos HPAs. Com os dados obtidos no planejamento foi construída uma tabela de ANOVA, gráfico de Pareto e gráficos para análise de resíduos do modelo linear gerado. Com o pacote qualityTools foi gerada a planilha de experimentos, como também a realização da interpretação dos dados no software livre R.

3 Resultados e discussão

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos para os ensaios de fotodegradação de HPAs (acenaftileno e acenafteno) conduzidos na presença do catalisador TiO₂.

Tabela 2. Fatores do planejamento fatorial completo 2³ com seis pontos centrais, como também o percentual de degradação do Acenaftileno e do Acenafteno e resposta múltipla.

| Ensaio | A | B | C | D (%) | E (%) | R.M. |
|--------|----|----|----|--------|--------|-------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | 75.119 | 58.355 | 1.421 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | 93.774 | 94.128 | 2.000 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 90.972 | 86.215 | 1.886 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | 89.833 | 86.884 | 1.881 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | 93.695 | 93.328 | 1.991 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 90.611 | 87.534 | 1.896 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 84.333 | 64.927 | 1.589 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 91.689 | 92.717 | 1.963 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 92.317 | 91.637 | 1.958 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 90.388 | 88.501 | 1.904 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 88.778 | 80.285 | 1.800 |
| 12 | 0 | 0 | 0 | 85.003 | 79.499 | 1.751 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 85.196 | 80.700 | 1.766 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 87.349 | 84.016 | 1.824 |

A = M. catalisador; **B** = Tempo; **C** = Condição, **D** = Acenaftileno; **E** = Acenafteno; R.M. = Resposta Múltipla

A resposta múltipla (RM) foi construída visando estabelecer uma condição promissora para a uma simultânea fotodegradação do acenaftileno e acenafteno. Primeiramente, considerou-se o resultado da maior degradação para cada analito (93,774 para o acenaftileno e 94,128 para o acenafteno). Cada série de resposta foi padronizada e feita um somatório para a obtenção da RM conforme a Equação 1. Esse método matemático foi aplicado nos trabalhos de Santos et al., [21], Portugal et al, [22], Santos et al., [23], Ferreira et al., [24]

$$RM = \frac{Acenaftileno}{93,774} + \frac{Acenafteno}{94,128} \quad (1)$$

O ensaio 2 apontou as melhores condições para ocorrer um maior percentual de fotodegradação dos analitos acenaftileno e acenafteno.

Utilizou-se de análise de variância (ANOVA) (Tabela 3) e gráfico de Pareto (Figura 1) para verificar a significância dos fatores avaliando a um nível de significância de 95% ($p < 0,05$) para o planejamento fatorial completo 2³. A Massa de

catalisador foi um fator influente na resposta da degradação, assim como, a interação de segunda ordem entre Tempo de reação e Condição e a interação de terceira ordem, ou seja, a interação de todos os fatores. Isso significa dizer que há uma diferença significativa entre os fatores e a interação dos fatores proporciona um melhor percentual de fotodegradação dos HPAs em questão.

Tabela 3. Análise de variância (ANOVA)

| | DF | SS | MS | F | p-valor |
|---------|----|---------|---------|--------|----------------|
| A | 1 | 0.08536 | 0.08536 | 15.221 | 0.00797 |
| B | 1 | 0.00002 | 0.00002 | 0.03 | 0.95976 |
| C | 1 | 0.00789 | 0.00789 | 1.407 | 0.2804 |
| A:B | 1 | 0.00168 | 0.00168 | 0.299 | 0.60441 |
| A:C | 1 | 0.01089 | 0.01089 | 1.942 | 0.21283 |
| B:C | 1 | 0.0584 | 0.0584 | 10.413 | 0.01798 |
| A:B:C | 1 | 0.13892 | 0.13892 | 24.77 | 0.00251 |
| Resíduo | 6 | 0.03365 | 0.00561 | | |

A = M. catalisador; **B** = Tempo; **C** = Condição.

Com o gráfico de Pareto (Figura 1) percebe-se que o fator massa de catalisador e a interação dos três fatores apresentaram um efeito positivo. Ferreira [25] diz que um efeito positivo implica que a resposta aumenta à medida que o fator aumenta do nível inferior para o nível superior. Porém, tal fato não foi visto com o fator massa de catalisador supostamente a análise deste fator não deve ser feita separada dos outros fatores. A interação de terceira ordem indica que para a obtenção de uma melhor resposta para a fotodegradação dos HPAs (acenaftileno e acenafteno) os três fatores estudados devem ser levados em consideração.

A interação de segunda ordem demonstrou um efeito negativo. Isso significa que um efeito negativo ocorre o inverso há uma diminuição do nível superior para o inferior [25]. O gráfico de Pareto confirmou os resultados encontrados na ANOVA.

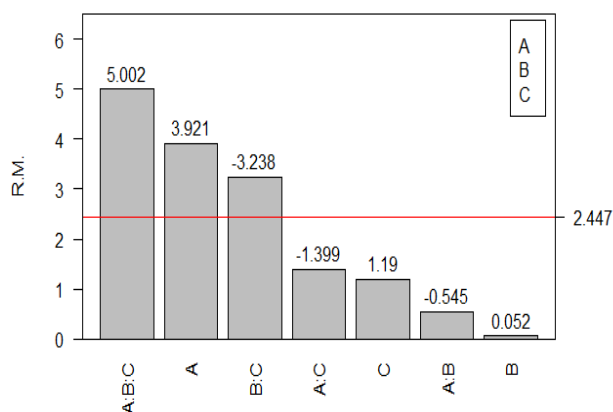


Figura 1. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para a fotodegradação do acenaftileno e acenafteno considerando a variável resposta R.M. (resposta múltipla). **A** = M. catalisador; **B** = Tempo; **C** = Condição; R.M. = Resposta Múltipla

Com o objetivo de mensurar a contribuição de cada fator e suas interações para descrever a variável resposta (R.M.) foi construído um modelo linear (Tabela 4).

A Tabela 4 mostra os coeficientes do modelo linear para o conjunto de ensaios do planejamento 2^3 . Com o modelo linear é possível prever valores futuros de um fator, como também, explicar valores de um fator em função do outro configurando, assim, uma relação de causa e efeito entre dois ou mais fatores.

Tabela 4. Coeficientes do modelo linear

| Coeficiente | Estimativa | Erro Padrão | p-valor |
|-------------|------------|-------------|-----------------------|
| Intercepto | 1.6724 | 0.0793 | 7.46×10^{-7} |
| A | 0.2831 | 0.1143 | 0.0480 |
| B | 0.0004 | 0.0009 | 0.6642 |
| C | 0.4873 | 0.0812 | 0.0009 |
| A:B | -0.0007 | 0.0013 | 0.6044 |
| A:C | -0.5700 | 0.1143 | 0.0024 |
| B:C | -0.0054 | 0.0009 | 0.0010 |
| A:B:C | 0.0065 | 0.0013 | 0.0025 |

A = M. catalisador; **B** = Tempo; **C** = Condição.

Conforme visto na ANOVA que a interação dos três fatores foi significativa, portanto no modelo linear não podemos recusar os três fatores, mesmo que os fatores tempo de reação e Condição não sejam significativos. Desse modo, tem-se a Equação 2:

$$R.M. = 1.6724 + 0.2831 A + 0.0004 B + \quad (2)$$

$$0.4873 C - 0.007 AB - 0.5700 AC \\ - 0.0054 BC + 0.0065 ABC$$

O ajuste do modelo linear para o planejamento é avaliado através dos gráficos da Figura 2.

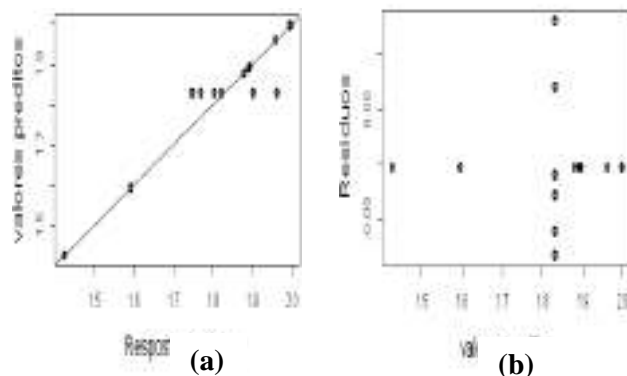


Figura 2. Análise de resíduo do modelo linear proposto para o planejamento 2^3 . (a) valores preditos versus resposta e (b) resíduos versus valores preditos.

Percebe-se que os gráficos (Figura 2) não apontam afastamentos sérios das suposições inerentes ao modelo. Sendo assim, o modelo final (Equação 2) ajusta adequadamente os dados, ou seja, fornece um bom ajuste.

4 Conclusão

O planejamento fatorial completo 2^3 indicou que o fator massa de catalisador e a interação de terceira ordem influenciam positivamente o processo de fotodegradação dos HPAs (acenaftileno e acenafteno), sendo que, a interação de segunda ordem entre o fator tempo e o fator condição demonstrou um efeito contrário. Na construção do modelo linear admitiu-se os fatores não significativos por conta da interação de terceira ordem, sendo assim, faz necessário novos estudos para esse sistema para a otimização do mesmo.

Nesse contexto, o planejamento fatorial completo 2^3 se mostrou uma ferramenta excelente para avaliar os efeitos de um processo de fotodegradação, como também desenvolver um modelo empírico para a compreensão da contribuição dos fatores na variável resposta.

5 Referencias

- [1] A. Bolden, J. R. Rochester, K. Schultz, S. F. Kwiatkowski, *Reproductive Toxicology*, 73(2017) 61-74.
- [2] L. Singh, J. G. Varshney, T. Agarwal, *Food Chemistry*, 199 (2016) 768-781.
- [3] S. Kuppusamy, P. Thavamani, K. Venkateswarlu, Y. B. Lee, R. Naidu, M. Mgaharaf, *Chemosphere*, 168 (2017) 944-968.
- [4] H. I. Abdel-Shafy, M. S. M. Mansour, *Egyptian Journal of Petroleum*, 25 (2016) 107-123.
- [5] J. Kou, Z. Li, Y. Guo, J. Gao, M. Yang, Z. Zoua, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 325 (2010) 48–54.
- [6] H. Jia, L. Lia, H. Chen, Y. Zhao, X. Li, C. Wang, *Journal of Hazardous Materials*, 287 (2015) 16–23.
- [7] F. R. Pinhati, E. M. Del Aguila, A. P. R. Tôrres, M. P. de Sousa, V. M.J. Santiago, J. T. Silva, V. M. F. Paschoalin, *Quimica Nova*, 37:8 (2014) 1269-1274.
- [8] L. Tran, P. Drogui, G. Mercier, J. Blais, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40 (2010) 1493–1510
- [9] N. Vela, M. Martínez-Menchón, G. Navarro, G. Pérez-Lucas, S. Navarro, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 232 (2012) 32– 40
- [10] J. Feltrin, M. N. Sartor, A. Noni Jr., A. M. Bernardin, D. Hotza, J. A. Labrincha, *Cerâmica*, 59 (2013) 620-632.
- [11] S. AHMED, M. G. RASUL, W. N. MARTENS, R. BROWN, M. A. HASHIB, *Water, Air, & Soil Pollution*, 215 (2011). 3-29.
- [12] R. Guz, C. Moura, M. A. A. Cunha, M. B. Rodrigues, *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (2017) 6055–6060.
- [13] N. F. Andrade Neto, L. M. P. Garcia, E. Longo, M. S. Li, C. A. Paskocimas, M. R. D. Bomio, F. V. Motta, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (2017) 12273–12281.
- [14] E. Ambrosio, D. L. Lucca, M. H. B. Garcia, M. T. F. Souza, T. K.F. S. Freitas, R. P. de Souza, J. V. Visentainer, J. C. Garcia, *Science of the Total Environment*, 581–582 (2017) 1–9
- [15] N. Barka , M. Abdennouri, A. Boussaoud, A. Galadi, M. Baa`lala , M. Bensitel, A. Sahibed-Dine, K. Nohair, M. Sadiq, *Arabian Journal of Chemistry*, (2014) 7, 752–757
- [16] *Planejamento de experimentos usando Statistica*. V. CALADO; D. C. MONTGOMERY, E-Papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, 2003, p. 9-41.
- [17] *The theory of the design experiments*. COX, D. R.; REID, N. Chapman & Hall/CRC, New York, USA, 2000, cap. 1.
- [18] *Statistical Design and analysis of experiments*, R. L. Mason, R. F. Gunst, J. S. Hess. 2ª. Ed, John Wiley & Sons, 2003, p. 107-213.
- [19] EPA - United States Environmental Protection Agency: Method 3546 - Microwave extraction. February 2007.
- [20] EPA - United States Environmental Protection Agency: Method 8270 D –Semivolatile organic compound by gas chromatography/mass spectrometry (gc/ms). February 2007.
- [21] W. P. C. Santos, J. T. Castro, M. A. Bezerra, A. P. Fernandes, S. L. C. Ferreira, M. G. A. Korn, *Microchemical Journal*, 91 (2009) 153–158.
- [22] L. A. Portugal, H. S. Ferreira, W.N.L. dos Santos, S. L. C. Ferreira. *Microchemical Journal*, 87 (2007) 77-80.
- [23] D.C.M.B. Santos, L.S.B. Carvalho, D.C. Lima, D.J.Leão, L.S.G.Teixeira, M.G.A.Korn. *Journal Food Composition Analysis*, 34 (2014) 75-80
- [24] S.L.C. Ferreira, M.A. Bezerra, W.N.L. dos Santos, B.B. Neto, *Talanta*, 61(2003) 295-303.
- [25] *Introdução às técnicas de planejamento de experimentos*, Sérgio L. C. Ferreira, 1ª Ed., Vento Leste, 2015, 29-64.

PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN PROCESOS TIPO FOTO-FENTON DE ARCILLA NATURAL MODIFICADA CON Cu, Fe y Al

Mayra Rodríguez, Sofia Hagopian, Juan Bussi, Andrea De León*

Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies/DETEMA/Facultad de Química/Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

**E-mail: adeleon@fq.edu.uy*

Resumen

Se prepararon catalizadores a partir de una montmorillonita natural mediante pilareado con cobre, hierro y aluminio: Cu,Al-PILC, Fe,Al-PILC y Cu,Fe,Al-PILC. Los sólidos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, fluorescencia de rayos X, análisis termogravimétrico e isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. La cantidad de hierro incorporado en los catalizadores Fe,Al-PILC y Cu,Fe,Al-PILC, 2.9% y 2.5 %, respectivamente, es francamente superior a la cantidad de cobre incorporada en Cu,Al-PILC y Cu,Fe,Al-PILC. El catalizador Fe,Al-PILC presentó los mayores valores de área específica ($99 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y volumen de microporos ($0.042 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). Los catalizadores resultaron activos en el proceso foto-Fenton heterogéneo aplicado a la degradación de fenol. El Fe,Al-PILC mostró el mejor desempeño catalítico, alcanzando la degradación total del fenol en 150 min. Durante los ensayos se formaron los intermediarios de reacción: benzoquinona, catecol e hidroquinona. Estos intermediarios fueron degradados totalmente durante los ensayos con Fe,Al-PILC y Cu,Fe,Al-PILC, pero no con el catalizador Cu,Al-PILC. Se verificó la alta estabilidad de los catalizadores frente a la pérdida de hierro y/o cobre por lixiviación durante los ensayos catalíticos.

Palabras clave: arcilla, Cu,Fe,Al-PILC, foto-Fenton, fenol.

Abstract

A natural montmorillonite was pillared with Cu, Fe and Al to prepare the catalysts: Cu,Al-PILC, Fe,Al-PILC and Cu,Fe, Al-PILC. The solids were characterized by scanning electron microscopy, X ray fluorescence spectroscopy, thermogravimetry analysis and nitrogen adsorption-desorption isotherms. The amount of iron incorporated in Fe,Al-PILC and Cu, Fe, Al-PILC are 2.9% and 2.5%, respectively. These values are superior to the amount of copper incorporated in Cu, Al-PILC and Cu,Fe,Al-PILC. The Fe,Al-PILC catalyst presented the highest values of specific surface area ($99 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) and micropores volume ($0.042 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). The catalysts were active in the heterogeneous photo-Fenton process applied to phenol degradation. The Fe,Al-PILC showed the best catalytic performance, achieving total phenol degradation in 150 min. The reaction intermediates: benzoquinone, catechol and hydroquinone were formed during the test. These intermediates were completely degraded during the tests with Fe,Al-PILC and Cu,Fe,Al-PICL, but not with Cu,Al-PILC. The high stability of the catalysts against the loss of iron and/or copper by leaching during the catalytic tests was verified.

Keywords: clay, Cu,Fe,Al-PILC, photo-Fenton, phenol.

1. Introducción

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) que permiten oxidar en forma eficiente la materia orgánica. Estos procesos involucran la generación y uso de especies transitorias de alto poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet). El proceso Fenton, uno de los PAO más estudiado, se basa en la generación de HO^\bullet mediante la combinación de iones Fe^{2+} y H_2O_2 en solución acuosa. A su vez, en el proceso foto-Fenton, esta solución se irradia con una fuente de luz adecuada que da lugar a la fotólisis del complejo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Esto contribuye a la generación de radicales hidroxilos adicionales y a la regeneración de Fe^{2+} .

Las concentraciones de Fe^{3+} necesarias para lograr eficiencias razonables muchas veces exceden los límites permitidos para el vertido de efluentes. Esto presenta como desventaja la necesidad de remover el hierro luego del tratamiento, incidiendo en el costo del proceso y constituyendo una barrera para su implementación.

Los inconvenientes asociados al uso de Fe^{3+} en solución (proceso homogéneo) pueden evitarse utilizando sólidos catalíticamente activos en este tipo de procesos. Esto facilita la recuperación del catalizador y posibilita su reutilización. Es así como en los últimos años se han desarrollado los denominados procesos foto-Fenton heterogéneos. Las arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILCs) han sido utilizadas como catalizadores en procesos foto-Fenton heterogéneos aplicados principalmente a la degradación de colorantes y compuestos fenólicos [1-3]. Estos materiales han mostrado una buena actividad catalítica, logrando la degradación prácticamente total del contaminante y elevados niveles de mineralización.

De manera similar al hierro, el cobre también puede promover las reacciones de Fenton. En este sentido, se han preparado diferentes materiales mediante la modificación de arcillas con cobre, que han mostrado un buen desempeño catalítico en el proceso tipo Fenton heterogéneo: arcillas pilareadas con aluminio (Al-PILC) dopadas con cobre [4], arcillas pilareadas con cobre (Cu-PILC) [5], así como Al,Cu-PILC [6] y arcillas conteniendo Cu, Al y Fe [7]. Además, para el proceso foto-Fenton se ha estudiado existe como antecedente el uso de una Fe-PILC dopada con cobre [8]. Considerando estos antecedentes, resulta interesante estudiar la aplicación de arcillas pilareadas con Fe, Cu y Al como catalizadores en el proceso tipo foto-Fenton heterogéneo.

El presente trabajo reporta la preparación, a partir de una montmorillonita natural, de arcillas pilareadas: Cu,Al-PILC, Fe,Al-PILCs y Cu,Fe,Al-PILC, la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas y la evaluación de su actividad catalítica en el proceso foto-Fenton aplicado a la degradación de fenol en solución acuosa.

2. Experimental

2.1 Material de partida

Los catalizadores se prepararon a partir de una arcilla natural extraída de Bañado de Medina, Departamento de Cerro Largo, Uruguay. La arcilla está constituida por un 80% de montmorillonita, con una capacidad de intercambio catiónico de 1.12 meq g^{-1} . La arcilla se secó, molió y tamizó. Para la preparación de los catalizadores se seleccionó la fracción con tamaño de agregado menor a $250 \mu\text{m}$ que se denominó M.

2.2 Preparación de catalizadores

Se preparó una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ cuya concentración total de metales (Cu + Al) fue 1 mol L^{-1} y la relación molar $\text{Cu}/(\text{Cu} + \text{Al}) = 1/10$. A ésta se agregó lentamente una solución de NaOH 0.4 mol L^{-1} hasta alcanzar una relación molar $\text{OH}/(\text{Cu} + \text{Al}) = 2$. El agregado se realizó a 45°C con agitación y una vez finalizado se dejó envejecer por 2 h en iguales condiciones. La solución anterior se agregó lentamente y a temperatura ambiente sobre una suspensión de arcilla (M) al 10% (p/p) que se mantuvo agitada, hasta alcanzar una relación metal/masa de arcilla de $5 \text{ mmol/g}_{\text{arcilla}}$. La suspensión se dejó envejecer por 72 h. Luego la arcilla intercambiada se separó por filtración a vacío, se lavó sucesivas veces con agua desionizada, se secó en estufa a 60°C y se denominó Cu,Al-M. Este sólido se calcinó en aire a 500°C durante 2 h para dar lugar a la arcilla pilareada que se denominó Cu,Al-PILC.

El procedimiento anterior se repitió en iguales condiciones utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en lugar de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. En este caso la arcilla intercambiada se denominó Fe,Al-M y la arcilla pilareada Fe,Al-PILC. Además se prepararon de igual manera la arcilla intercambiada Cu,Fe,Al-M y la arcilla pilareada Cu,Fe,Al-PILC, empleando en este caso $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, y las relaciones $\text{Cu}/(\text{Cu} + \text{Fe} + \text{Al}) = 0.5/10$ y $\text{Fe}/(\text{Cu} + \text{Fe} + \text{Al}) = 0.5/10$.

2.3 Caracterización de los catalizadores

Los sólidos se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico en un equipo Shimadzu TGA-50, empleando flujo de aire de 50 mL min^{-1} y velocidad de calentamiento de 1°C min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 800°C . La

composición química se determinó por Fluorescencia de Rayos X (FRXDE). La morfología se caracterizó por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con un equipo JEOL JS M-5900LV, operando a 20 kV. Las propiedades texturales se determinaron a partir de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C en un equipo Beckman-Coulter SA 3100.

2.4 Reactor

El reactor está constituido por un tubo de vidrio borosilicato irradiado por cuatro lámparas Philips TLD 18W/08, ubicadas simétricamente alrededor del mismo. Las lámparas emiten radiación UVA entre 340 nm y 420 nm, con máximo de emisión en 360 nm. El reactor incluye un reservorio encamisado que se mantiene a temperatura constante mediante la recirculación de agua proveniente de un baño termostatizado y un agitador magnético que permite mantener el catalizador en suspensión. El medio de reacción se recircula a través del tubo mediante una bomba peristáltica.

2.5 Evaluación catalítica

Se realizaron ensayos en condiciones foto-Fenton (fenol, H_2O_2 , catalizador y luz), ensayos de adsorción (fenol y catalizador) y un ensayo en ausencia de catalizador (fenol, H_2O_2 y luz). Se emplearon, según corresponda, las siguientes condiciones experimentales: concentración inicial de fenol 0,2 mM, concentración inicial de H_2O_2 10 mM, carga de catalizador $1,0 \text{ g L}^{-1}$, pH 3 y temperatura 30 °C. Durante las experiencias se tomaron muestras del medio de reacción que se filtradas (acetato de celulosa de 0,2 μm) para separar el catalizador. El fenol y los intermediarios aromáticos: benzoquinona (BQ), hidroquinona (HQ) y catecol (Cat) se cuantificaron por HPLC con un cromatógrafo Shimadzu equipado con detector UV y columna Nucleosil 100-5 C18 (Macherey-Nagel). La fase móvil consistió en una mezcla agua/metanol/ácido acético (69:30:1) con un flujo de 1 mL min^{-1} . Las concentraciones de hierro y cobre en el medio de reacción se determinaron por medidas de absorción atómica en un espectrómetro Perkin Elmer AAnalyst 200.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la arcilla de partida y de los catalizadores. En la Figura 1.a correspondiente a la arcilla se observa la estructura laminar y ordenada característica de las partículas planas de la montmorillonita. Las partículas son irregulares y se acoplan formando agregados con diferentes tamaños. Además, se observa una

morfología en escamas con bordes irregulares, donde están presentes sólo poros interpartícula. Las Figuras 1.b-d muestran las imágenes de los catalizadores donde se evidencia que las arcillas pilareadas retienen la estructura laminar característica de la arcilla, aunque el proceso de pilareado causó la hinchazón de la arcilla y cierto desorden estructural. Además, tienen una apariencia esponjosa que es atribuida al aumento de microporos generados al intercalar pilares de óxido de metales en el espacio interlaminar de la arcilla.

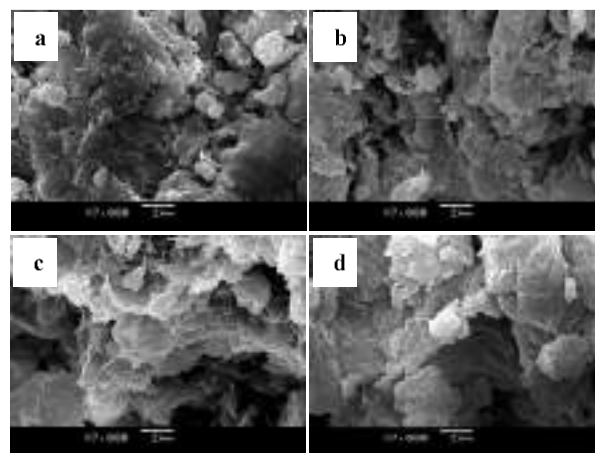


Figura 1. Imágenes SEM de la arcilla de partida y los catalizadores: a) M, b) Fe,Al-PILC, c) Cu,Al-PILC y d) Cu,Fe,Al-PILC.

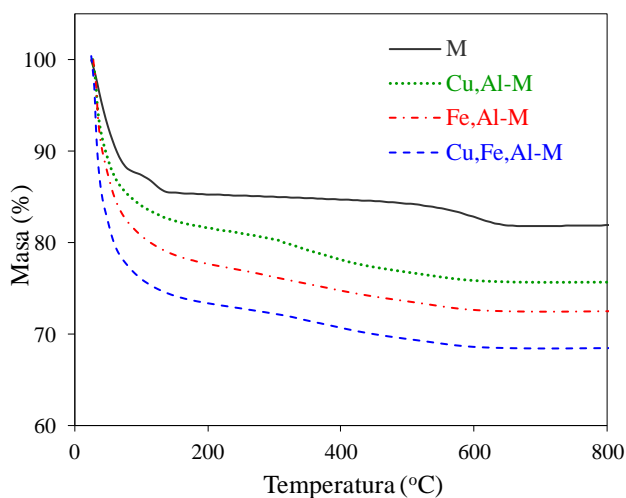
La composición química de la arcilla y los catalizadores determinada por fluorescencia de rayos X se presenta en la Tabla 1. Los resultados indican que la arcilla se caracteriza por ser rica en calcio y tener bajos contenidos de sodio y potasio. Sus contenidos de aluminio, hierro y cobre son 7.8% , 1.2% y $8.1 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Los resultados en la Tabla 1 indican además que la preparación de los catalizadores permitió la incorporación de estos metales, demostrando la eficiencia del método de preparación utilizado. El contenido de aluminio de los catalizadores se incrementó respecto al de la arcilla entre un 31% y un 42%. El contenido de hierro en la Fe,Al-PILC (2.9%) es un 142% superior al de la arcilla y en el caso de la Cu,Al-PILC, el contenido de cobre se incrementó en forma importante, alcanzando un valor de $3853 \mu\text{g g}^{-1}$. No obstante, este valor es mucho menor que el logrado por el hierro en la Fe,Al-PILC. Para el catalizador Cu,Fe,Al-PILC se observa un incremento tanto del contenido de hierro (2.5%) como de cobre ($2618 \mu\text{g g}^{-1}$), observándose nuevamente una mayor facilidad de incorporación para el hierro.

Tabla 1. Composición química de la arcilla y los catalizadores determinada por FRX

| Elemento | Sólido | | | |
|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | M | Fe,Al-PILC | Cu,Al-PILC | Cu,Fe,Al-PILC |
| Na | < LD ^a | < LD ^a | < LD ^a | < LD ^a |
| Mg (%) | < 2 | < 2 | < 2 | < 2 |
| Al (%) | 7.8 ± 0.8 | 10.2 ± 1.0 | 11.1 ± 1.0 | 11.0 ± 1.0 |
| Si (%) | 30 ± 3 | 29.4 ± 3.0 | 31.7 ± 3.0 | 30.5 ± 3.0 |
| K (%) | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| Ca (%) | 1.45 ± 0.05 | < 1 | < 1 | < 1 |
| Fe (%) | 1.2 ± 0.5 | 2.9 ± 0.2 | 1.3 ± 0.1 | 2.5 ± 0.2 |
| Cu (µg g ⁻¹) | 8.1 ± 1.0 | 7.9 ± 1.0 | 3853 ± 350 | 2618 ± 250 |

^aLD_{Na} = 100 ppm.

En la Figura 2 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico de la arcilla y de las arcillas intercambiadas. El termograma obtenido para la arcilla (M) muestra el comportamiento característico de una montmorillonita. Se observa una abrupta pérdida de masa (14.6%) hasta 170 °C, debida a la liberación de agua adsorbida sobre la superficie de la arcilla y asociada a los cationes intercambiables presentes en el espacio interlamilar. Entre 540 °C y 670 °C ocurre un segundo cambio en la masa que es atribuido a la pérdida de los grupos hidroxilo estructurales de la montmorillonita. En cambio, para las muestras de arcillas intercambiadas (Fe,Al-M, Cu,Al-M y Cu,Fe,Al-M), la pérdida de masa ocurre en forma continua al aumentar la temperatura hasta aproximadamente 670 °C. Esta pérdida se asigna a la liberación de hidroxilos desde las especies poliméricas de aluminio, hierro y cobre intercaladas en las arcillas [9].

**Figura 2.** Termogramas para la arcilla y las arcillas intercambiadas.

En la Tabla 2 se presentan las propiedades texturales de los sólidos determinadas a partir de

las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno: el área específica (S_{BET}) determinada por el método BET, el volumen específico de microporos ($V_{\mu p}$) determinado por el método Dubinin-Radushkevich y el volumen específico total de poros (V_T) determinado a partir de la adsorción a $p/p^0 = 0,95$. Los valores de área específica y de volumen de microporos son mayores para los catalizadores que para la arcilla. Para el catalizador Cu,Al-PILC estos parámetros aumentaron en el entorno del 15%. En cambio, para los catalizadores en los que se incorporó hierro el incremento fue mucho mayor, llegando el catalizador Fe,Al-PILC prácticamente a triplicar los valores de área específica y volumen de microporos de la arcilla. Por lo tanto, el pilareado con hierro y aluminio, en las condiciones empleadas en este trabajo, resultó más efectivo a la hora de generar una red microporosa e incrementar la superficie específica del catalizador, que el pilareado con cobre y aluminio, e incluso con los tres metales.

Tabla 2. Propiedades texturales de la arcilla y los catalizadores.

| Sólido | S_{BET} (m ² g ⁻¹) | $V_{\mu p}$ (cm ³ g ⁻¹) | V_T (cm ³ g ⁻¹) |
|---------------|--|---|---|
| M | 31 | 0.013 | 0.049 |
| Fe,Al-PILC | 99 | 0.042 | 0.079 |
| Cu,Al-PILC | 35 | 0.015 | 0.037 |
| Cu,Fe,Al-PILC | 46 | 0.020 | 0.052 |

La Figura 3 muestra los resultados de los ensayos de degradación de fenol en condiciones foto-Fenton. Para el catalizador Cu,Fe,Al-PILC el perfil de la curva presenta, durante los primeros 30 min de ensayo, un corto período de inducción durante el cual la disminución de la concentración de fenol es despreciable. A tiempos mayores la

velocidad de degradación de fenol aumenta, alcanzando la degradación total a los 180 min de reacción. Este período de inducción puede estar relacionado con la activación de especies de hierro superficiales y con la adsorción de fenol en la superficie del catalizador [10,11]. La Fe,Al-PILC mostró un desempeño catalítico levemente superior al de la Cu,Fe,Al-PILC. En este caso también se observa un pequeño período de inducción en los primeros 30 min, en el que la remoción de fenol alcanza apenas el 3%. La degradación total se logra a los 150 min, un tiempo menor que el requerido por la Cu,Fe,Al-PILC. En el caso de la Cu,Al-PILC, no se observa un claro período de inducción, pero sí una velocidad de degradación muy baja hasta los 60 min (11% de degradación). A partir de ese tiempo la velocidad aumenta, pero es mucho menor que la observada para los otros catalizadores. Al final del ensayo (240 min) la remoción de fenol es 94%, no alcanzando la degradación total.

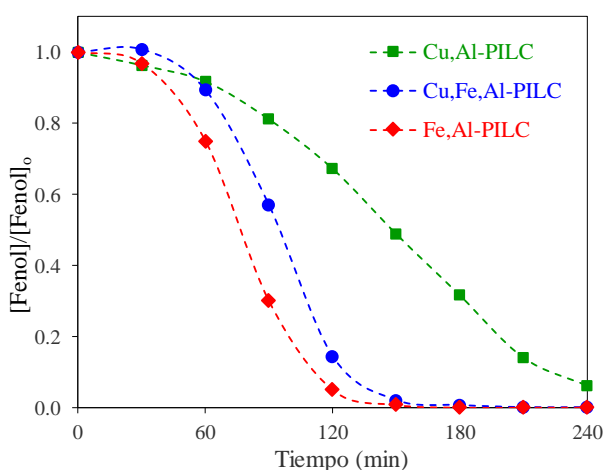


Figura 3. Evolución de la concentración de fenol durante los ensayos en condiciones foto-Fenton.

Durante los ensayos foto-Fenton con los catalizadores Cu,Al-PILC y Cu,Fe,Al-PILC, el cobre en solución se encontró por debajo del límite de detección (0.1 mg L⁻¹). En cambio, el hierro sí fue detectado en el medio de reacción durante los ensayos con los catalizadores en que se incorporó este metal (Fe,Al-PILC y Cu, Fe,Al-PILC), pero su concentración no superó el límite permitido por la Unión Europea (2 ppm). Las concentraciones resultaron 0.65 ppm para la Fe,Al-PILC y 0.33 ppm para Cu,Fe,Al-PILC. La cantidad de hierro lixiviado por éstos catalizadores representa 2.2% para Fe,Al-PILC y 1.3 % para Cu,Fe,Al-PILC. Por tanto, se puede concluir que los tres catalizadores muestran una buena estabilidad frente a la pérdida de fase activa.

Los ensayos de adsorción permitieron evaluar la remoción de fenol exclusivamente por adsorción

sobre la superficie de los catalizadores. Los niveles de remoción alcanzados al final de los ensayos resultaron: 5.1% para Cu,Al-PILC, 8.2% para Cu,Fe,Al-PILC y 9.7% para Fe,Al-PILC. Estos valores resultan muy bajos al compararlos con los niveles de remoción logrados en los ensayos catalíticos. Por tanto, en los mismos, la remoción de fenol puede ser atribuida en gran medida a la degradación del contaminante y no a su adsorción sobre el catalizador.

En el ensayo denominado blanco, realizado en iguales condiciones que el foto-Fenton, pero en ausencia de catalizador, no se detectó degradación de fenol. Esto permite descartar la posibilidad de una contribución a la degradación del contaminante por fotólisis y por radicales HO[•] fotogenerados por la acción de la radiación UV sobre el H₂O₂.

En las Figuras 4 a 6 se presenta la evolución de la concentración de intermediarios aromáticos benzoquinona (BQ), hidroquinona (HQ) y catecol (Cat), en los ensayos en condiciones foto-Fenton para los tres catalizadores. Para el catalizador Cu,Al-PILC (Figura 4), al aumentar la velocidad de degradación de fenol comienza a ser apreciable la presencia BQ, HQ y Cat. A medida que el fenol se degrada, estos intermediarios, principalmente BQ y Cat, comienzan a acumularse en el medio de reacción. Al final del ensayo los mismos se encuentran aún en solución aunque su concentración es baja. Es posible pensar que un mayor tiempo de reacción permitiría eliminarlos totalmente.

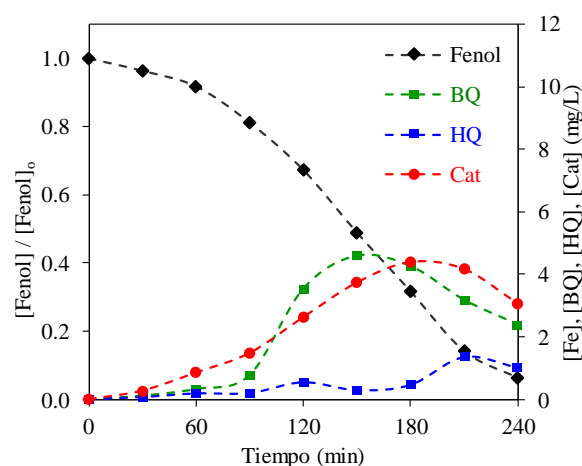


Figura 4. Intermediarios aromáticos de reacción en el ensayo foto-Fenton con Cu,Al-PILC.

Para los catalizadores Fe,Al-PILC y la Cu,Fe-PILC (Figuras 5 y 6) se aprecia la formación de los mismos intermediarios aromáticos. A diferencia de lo observado para Cu,Al-PILC, los intermediarios son degradados completamente durante el ensayo. El mejor desempeño de los

catalizadores que contienen hierro en la degradación de los intermediarios aromáticos de reacción está de acuerdo con su mayor actividad catalítica en la degradación de fenol.

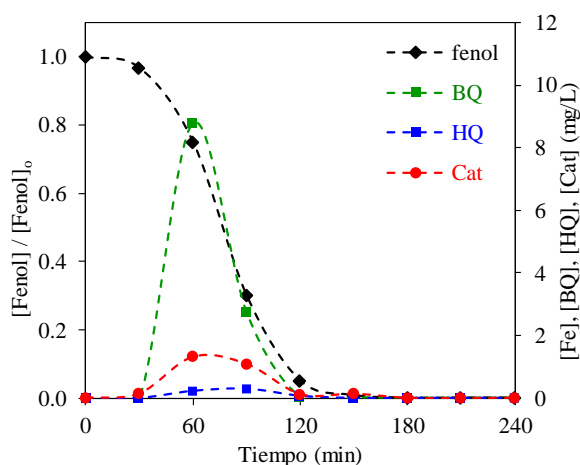


Figura 5. Intermediarios aromáticos de reacción en el ensayo foto-Fenton con Fe,Al-PILC.

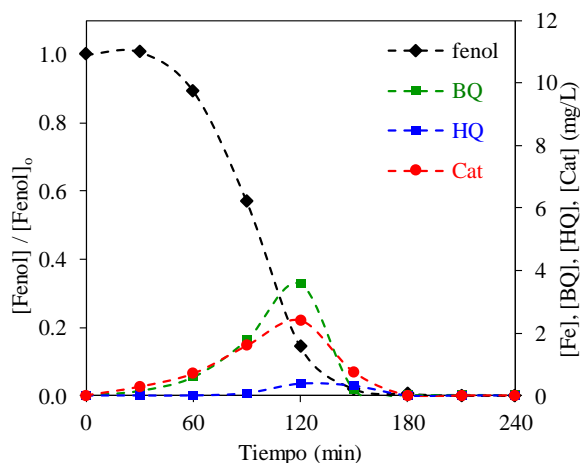


Figura 6. Intermediarios aromáticos de reacción en el ensayo foto-Fenton con Cu,Fe,Al-PILC.

En la literatura también se reporta la formación de intermediarios de reacción no aromáticos, producto de la ruptura del anillo aromático del fenol, tales como ácido acético, ácido oxálico y ácido maleico [12]. Se trata de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular. Si bien su mineralización a dióxido de carbono y agua es posible mediante el proceso foto-Fenton, su degradación puede resultar más difícil que la de los intermediarios aromáticos. En este sentido, se planea continuar en el futuro con el estudio de la formación y cuantificación de intermediarios de reacción diferentes a los aquí estudiados, así como con la determinación del carbono orgánico total en el medio de reacción. Esto permitiría completar este trabajo al evaluar si se logra la mineralización total del medio y en caso contrario cuáles son los productos finales (intermediarios persistentes) del proceso.

4. Conclusiones

Se obtuvieron los catalizadores Cu,Al-PILC, Fe,Al-PILC y Cu,Fe,Al-PILC mediante la modificación de una montmorillonita natural por la técnica de pilareado. La composición química de estos sólidos indica que la cantidad de hierro que fue posible incorporar es muy superior a la de cobre. Los catalizadores retuvieron la estructura laminar característica de la arcilla, aunque el pilareado causó cierto desorden estructural. El catalizador Fe,Al-PILC presentó los mayores valores de las propiedades texturales, aunque los de Cu,Al-PILC y Cu,Fe,Al-PILC también superan los de la arcilla de partida. Los catalizadores resultaron activos en el proceso tipo foto-Fenton aplicado a la degradación de fenol. El catalizador Fe,Al-PILC mostró el mejor desempeño catalítico degradando totalmente el fenol en 150 min. Durante las experiencias se forman los intermediarios aromáticos: benzoquinona, hidroquinona y catecol. Estos compuestos se acumulan en el medio en bajas concentraciones y son degradados por completo salvo para el catalizador Cu,Al-PILC. Durante los ensayos catalíticos no se detectó cobre en el medio de reacción y se verificó que la lixiviación de hierro es escasa. Esto demuestra la alta estabilidad de los catalizadores frente a la pérdida de fase activa.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA) por su contribución a la financiación de este trabajo, al Laboratorio de Tecnogestión del Ministerio de Industria, Energía y Minería por los análisis FRX, al Dr. Alejandro Amaya por obtener las isotermas de adsorción de nitrógeno y la Dra. Mariela Pistón por los análisis de absorción atómica.

6. Referencias

- [1] J. Herney-Ramirez; A.V. Miguel; L.M. Madeira, *Applied Catalysis B: Environmental*, 98 (2010) 10.
- [2] M.A. De León, M. Sergio, J. Bussi, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 110 (2013) 101.
- [3] M.A. De León, M. Rodríguez, S.G. Marchetti, K. Sapag, R. Faccio, M. Sergio, J. Bussi, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017) 4742.
- [4] R. Ben Achma, A. Ghorbel, A. Dafinov, F. Medina, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73, (2012) 1524.
- [5] S. Caudo, C. Genovese, S. Perathoner, G. Centi, *Microporous and Mesoporous Materials*, 107 (2008) 46.

- [6] Z. Majovic, P. Bankovic, A. Milutinovic-Nikolic, J. Dostanic, N. Jovic-Jovicic, D.Jovanovic, *Chemical Engineering Journal* 154 (2009) 149.
- [7] M.N. Timofeeva, S.Ts. Khankhasaeva, E.P. Talsi, V.N. Panchenko, A.V. Golovin, E.Ts. Dashinamzhilova, S.V. Tsybulya, *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (2009) 618.
- [8] H.B. Hadjltaief, M.B. Zina, M.E. Galvez, P. Da Costa, *Comptes Rendus Chimie*, 18 (2015) 1161.
- [9] C. Volzone, A.m. Cesio, *Materials Chemistry and Physics*, 79 (2003) 98.
- [10] M. Luo, D. Bowden, P. Brimblecombe, *Applied Catalysis B: Environmental*, 85 (2009) 201.
- [11] J.G. Carriazo, E. Guelou, J. Barrault, J.M. Tatibouet, S. Moreno, *Applied Clay Science*, 22 (2003) 303.
- [12] M.S. Yalfani, S. Contreras, F. Medina, J. Sueiras, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 519.



CATÁLISE AMBIENTAL

POSTERS



NANOTUBOS DE CARBONO COMO CATALISADORES INTERFACIAIS NA OXIDAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO

Jose L. Diaz de Tuesta^{a,b,*}, Bruno F. Machado^b, Phillip Serp^c, Adrián M.T. Silva^b, Joaquim L. Faria^b, Helder T. Gomes^{a,b}

^a Centro de Investigação de Montanha (CIMO), Instituto Politécnico de Bragança, 5300-253 Bragança, Portugal.

^b Laboratório de Processos de Separação e Reação-Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 4200-465 Porto, Portugal.

^c Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR CNRS 8241, composante ENSIACET, Université de Toulouse UPS-INP-LCC 4 allée Emile Monso BP 44362, 31030 Toulouse Cedex 4, France.

*E-mail: jl.diazdetuesta@ipb.pt

Resumo

Nanotubos de carbono (CNTs) anfifílicos foram testados como emulsionantes *Pickering* e como catalisadores interfaciais na remoção de poluentes em sistemas aquosos e bifásicos por oxidação com peróxido de hidrogénio (CWPO). Os materiais foram sintetizados por deposição química em fase vapor num reator de leito fluidizado, alimentando etileno e/ou acetoneitrilo. Os CNTs foram testados como catalisadores para a remoção do 2-nitrofenol, usado como poluente lipofílico modelo, em fase aquosa e em mistura bifásica de ciclohexano-água, para simular águas residuais oleosas. O catalisador mais ativo na CWPO em meio aquoso foi CNTs sintetizados com apenas etileno, devido ao seu maior carácter lipofílico. Na CWPO do 2-nitrofenol em mistura bifásica, só os CNTs anfifílicos (contendo uma secção não dopada sintetizada a partir de etileno e outra dopada com N sintetizada a partir de acetoneitrilo) mostraram atividade catalítica. Esta atividade foi atribuída à formação de uma emulsão *Pickering*, que permitiu a decomposição do H₂O₂ em radicais hidroxilo, na secção hidrofílica do catalisador e a adsorção e posterior reação do 2-nitrofenol com os radicais hidroxilo, na secção lipofílica.

Palavras chave: Oxidação húmida com peróxido de hidrogénio, nanotubos de carbono, catalisadores anfifílicos, oxidação bifásica.

Abstract

Amphiphilic carbon nanotubes (CNTs) were tested as Pickering emulsifiers and interfacial catalysts in the removal of pollutants from aqueous and biphasic systems by catalytic wet peroxide oxidation (CWPO). The materials were synthesized by catalytic chemical vapour deposition in a fluidized-bed reactor by feeding ethylene and/or acetonitrile. The CNTs were tested as catalysts on the degradation of 2-nitrophenol, used as model lipophilic pollutant, in aqueous phase and in a biphasic mixture of cyclohexane-water to simulate oily wastewaters. The most active catalyst in aqueous CWPO was the CNTs synthesized with ethylene alone, due to its high lipophilic character. In the biphasic CWPO, only the amphiphilic CNTs (containing a lipophilic undoped section synthesized using ethylene and a hydrophilic N-doped section synthesized using acetonitrile) revealed catalytic activity for the removal of 2-nitrophenol. This was ascribed to the formation of Pickering emulsions, which enabled the decomposition of H₂O₂ into hydroxyl radicals at the hydrophilic section of the catalyst, and the adsorption and further reaction of 2-nitrophenol with the hydroxyl radicals, at the lipophilic section.

Keywords: Catalytic wet peroxide oxidation, carbon nanotubes, amphiphilic catalysts, biphasic oxidation.

1. Introdução

O aumento da população, assim como o desenvolvimento industrial, faz com que produtos oleosos sejam cada vez mais utilizados, acabando invariavelmente por ser transferidos para os sistemas aquáticos. As indústrias, refinarias, armazéns e transporte de óleos produzem grandes quantidades de águas residuais oleosas que devem ser tratadas [1-4]. Em alguns casos, como nas refinarias de petróleo, as águas residuais oleosas contêm compostos orgânicos lipofílicos tóxicos e perigosos para o meio ambiente, e cujo tratamento constitui atualmente um grande desafio [5]. Por vezes, o óleo é um produto de elevado valor que se encontra contaminado com um composto que faz com que o óleo perca qualidade. Neste sentido, é necessário o desenvolvimento de técnicas que eliminem seletivamente o contaminante presente no óleo, para que este possa ser comercializado. A principal área de estudo para eliminação de poluentes em fases oleosas é em combustíveis, com o objetivo de diminuir o conteúdo dos mesmos em S ou N para estarem dentro dos limites da legislação.

A remoção de um poluente lipofílico da fase oleosa de uma água residual pode ser feita mediante a sua eliminação direta ou favorecendo a sua transferência desde a fase orgânica para a fase aquosa. Neste caso, a oxidação do contaminante origina componentes mais polares e, por tanto, mais hidrofílicos, originando a sua migração entre fases. Entre os tratamentos de oxidação aplicados geralmente à descontaminação de águas, a *CWPO* (*Catalytic Wet Peroxide Oxidation*) destaca-se por ser um tratamento que usa um catalisador sólido para decompor o H_2O_2 em radicais hidroxilo e hidroperóxido que oxidam os poluentes presentes na água residual. No tratamento de águas oleosas focadas na oxidação de poluentes lipofílicos, o desenvolvimento de catalisadores anfifílicos é necessário para assegurar o maior contacto possível do catalisador com as duas fases líquidas. Assim, é favorecida quer a decomposição do H_2O_2 na fase aquosa, quer a oxidação dos poluentes orgânicos na fase oleosa, junto à interface. Os nitrofenóis são poluentes lipofílicos, presentes em alguns inseticidas ou formados durante a degradação destes, como acontece com o *parathion*.

Este trabalho consiste na remoção de 2-nitrofenol (2-NP), usado como poluente lipofílico modelo, de uma mistura óleo-água usando a *CWPO* e nanotubos de carbono anfifílicos (*ACNTs*) como catalisadores, com a finalidade de poder reutilizar a fase oleosa.

2. Experimental

2.1. Reagentes

Os principais reagentes envolvidos neste trabalho foram 2-NP (98 wt%) e H_2O_2 (30%, w/v), tendo sido fornecidos pela *Sigma-Aldrich* e *Fluka*, respetivamente.

A fase móvel usada em *HPLC* foi composta por metanol, ácido acético glacial e acetonitrilo (99.99%), fornecidos por *Fisher Chemical*.

Outros reagentes utilizados incluem NaOH (98 wt%; *Panreac*), HCl (37 wt. %; *Sigma-Aldrich*), KNO_3 , (99 wt%; *Sigma-Aldrich*), $TiOSO_4$ (15 wt.% em ácido sulfúrico, 99.99%; *Sigma-Aldrich*), e Na_2SO_3 (98 wt.%; *Sigma-Aldrich*).

Na preparação de diluições e amostras foi usada água destilada.

2.2. Catalisadores

Os *ACNTs* utilizados neste trabalho foram sintetizados por deposição química em fase de vapor *CVD* (*Chemical Vapor Deposition*) [6, 7] num reator de leito fluidizado alimentando: 1) etileno durante 30 min (amostra E30); 2) acetonitrilo durante 20 min, seguido de etileno durante 20 min (A20E20); 3) acetonitrilo durante 20 min, seguido de etileno durante 10 min (A20E10); 4) etileno durante 10 min, seguido de acetonitrilo durante 20 min (E10A20); e 5) acetonitrilo durante 30 min (A30). O crescimento dos nanotubos foi conduzido na presença de um catalisador Fe/ γ - Al_2O_3 (20 % em peso de Fe) a 650 °C.

A utilização sequencial dos precursores de etileno e acetonitrilo na síntese dos *ACNTs* permitiu a produção de materiais com secções distintas, apresentado um carácter lipofílico de um lado e hidrofílico do outro (Figura 1).

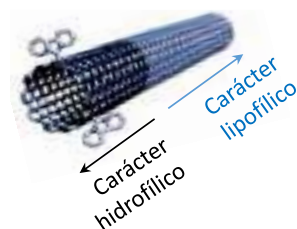


Figura 1. Representação dos *ACNTs*.

2.3. Caracterização

A composição dos *ACNTs* sintetizados foi determinada por análise elementar (*Elementar Carlo Erba Instrument*, modelo EA 1108).

O carácter lipofílico e hidrofílico dos *ACNTs* (na forma de *buckypapers*) foi determinado por medidas do ângulo de contato de água com as

amostras usando um tensiómetro ótico *Attension* (modelo *Theta*). Cada ângulo de contato foi medido pelo menos em cinco locais diferentes para determinar o valor médio de cada um dos materiais.

Adicionalmente, efetuaram-se análises termogravimétricas usando uma balança térmica *Elmer Diamond TG/DTA*, aquecendo as amostras a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de ar ($50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$).

2.4. Experiências de CWPO

As experiências de oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio foram realizadas em descontínuo, usando um reator de vidro de 250 mL bem agitado (600 rpm) equipado com um condensador.

A atividade catalítica dos ACNTs foi avaliada na CWPO de 2-NP, usado como poluente lipofílico modelo, em fase aquosa. Para tal, em primeiro lugar foram aquecidos 50 mL de uma solução de 500 mg L^{-1} de 2-NP até $50\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, o pH da solução foi ajustado a 3 adicionando H_2SO_4 (não foi usada solução tampão) e foi colocado 150 mg de ACNT (3 g L^{-1}). Finalmente, foi adicionada a quantidade estequiométrica de H_2O_2 (1.78 g L^{-1}) necessária para a mineralização, dando início à reação de oxidação ($t_0 = 0\text{ h}$).

Os ensaios em sistemas bifásicos foram realizados em condições semelhantes (carga de ACNT = 150 mg, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $pH_0 = 3$ e quantidade estequiométrica de H_2O_2 para mineralização). O volume da fase aquosa e oleosa foram 16 e 50 mL, respetivamente, de acordo com um trabalho publicado previamente [7]. Nestes ensaios a concentração inicial de 2-NP usada foi 5 g L^{-1} na fase oleosa. A concentração inicial nas duas fases é fixada pelo coeficiente de partição do poluente ($P_{ow} = 1.52$ numa mistura ciclohexano-água, [8]). Durante os primeiros 10 minutos dos ensaios, o meio de reação foi irradiado por ultrassons para estabilizar a emulsão (tempo mínimo necessário para a estabilização de emulsões para outros materiais de carbono [9]).

Durante as experiências, foram retiradas e centrifugadas várias amostras para desestabilizar a emulsão e separar o catalisador sólido das duas fases líquidas. A fase aquosa de cada amostra foi analisada por espectrofotometria UV-Vis ($\lambda = 405\text{ nm}$) e HPLC ($\lambda = 277\text{ nm}$, *Jasco System*) para determinar a concentração de H_2O_2 e de 2-NP, respetivamente [10-11]. A fase oleosa foi analisada por GC-FID (*Scion 436-GC* de *Bruker*) para determinar a concentração do poluente, assim como avaliar a oxidação do ciclohexano, acompanhando a evolução de ciclohexanol e

ciclohexanona. As colunas de cromatografia usadas neste trabalho foram *Kromasil 100-5-C18* e *CP-Sil 88*, para o HPLC e o GC-FID, respetivamente.

Foram também realizadas experiências de adsorção (sem peróxido de hidrogénio) nas mesmas condições descritas para a CWPO, com o objetivo de avaliar a remoção do poluente por adsorção nos materiais.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização

Na Tabela 1 são apresentados os teores de C, H, e N obtidos através da análise elementar dos catalisadores, bem como o ângulo de contacto, θ .

Tabela 1. Composição e ângulo de contacto dos catalisadores ACNTs.

| | C (%) | H (%) | N (%) | θ [°] |
|--------|-------|-------|-------|-------------------|
| E30 | 97.0 | 0.0 | 0.0 | 60 ± 2 |
| E10A20 | 90.7 | 0.0 | 3.2 | 47 ± 2 |
| A20E20 | 91.0 | 0.0 | 3.3 | n.d. ^a |
| A20E10 | 88.4 | 0.1 | 4.5 | n.d. ^a |
| A30 | 84.7 | 0.5 | 5.6 | 11 ± 1 |

^a n.d. = não determinado.

Como esperado, não existe N na amostra sintetizada unicamente com etileno; o teor de N nos materiais anfílicos depende significativamente da ordem de alimentação dos precursores, sendo maior o teor de N em A20E10 que em E10A20, apesar de cada precursor ter sido alimentado durante o mesmo tempo. Isto deve-se à elevada cinética de crescimento dos CNTs não dopados (utilizando inicialmente etileno), levando a uma maior diluição do teor de N presente. Desta forma, é possível controlar o teor em N dos catalisadores variando o tempo de alimentação de cada precursor (etileno para a secção não dopada e acetonitrilo para a secção dopada com N).

A quantidade máxima de N foi obtida para o material sintetizado apenas com acetonitrilo (A30). Como pode ser observado pelos valores de ângulo de contacto medidos, um maior teor de N induz um carácter hidrofílico aos materiais.

As análises termogravimétricas permitiram observar diferentes perfis de perda de massa nos materiais (Figura 2). As amostras sintetizadas com um único precursor (apenas etileno ou acetonitrilo) mostraram uma perda de massa homogénea centrada em $562.5\text{ }^\circ\text{C}$ e $539.2\text{ }^\circ\text{C}$ (segundo a derivada), para o material E30 e A30,

respetivamente. Estes resultados revelam uma maior estabilidade da amostra E30 relativamente à amostra A30. No caso dos materiais anfífilos, sintetizados com a alimentação sequencial dos precursores, é observada a presença de dois picos exatamente às mesmas temperaturas de decomposição, evidenciando duas estruturas nos materiais, uma dopada com o N (proveniente do acetonitrilo) e outra não dopada, o que confere aos materiais uma estrutura tipo *Janus* (a divisão em duas partes de um material, diferenciadas por uma química superficial diferente); assim, estes materiais podem ser utilizados como emulsionantes *Pickering* (emulsões estabilizadas por partículas sólidas).

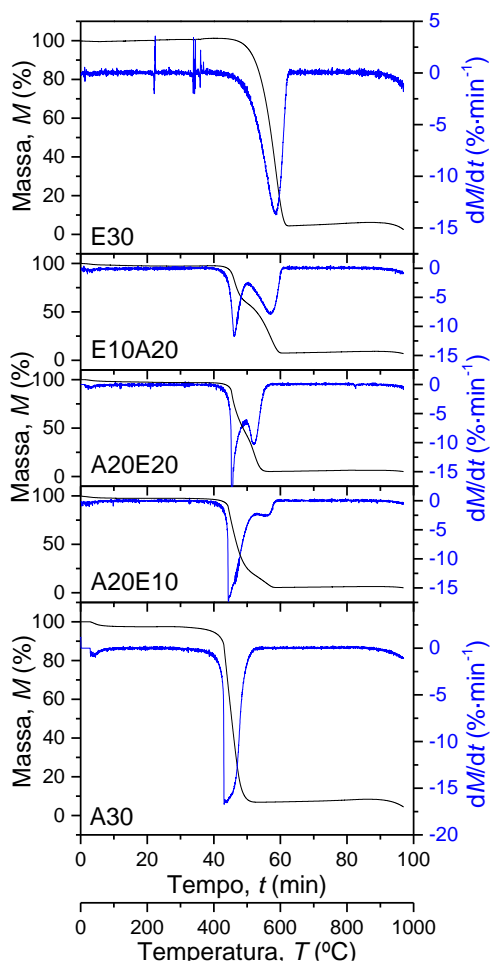


Figura 2. Perda de massa (negro) e a sua derivada (azul) medida por TGA.

3.2. ACNTs como agentes emulsionantes

A capacidade dos ACNTs para estabilizar emulsões *Pickering* foi testada com uma mistura ciclohexano-água nas condições de reação (3 g de ACNT por litro de fase orgânica, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $pH_0 = 3$, e a quantidade estequiométrica de peróxido de hidrogénio para ser usada nos ensaios de oxidação). A Figura 3 amosta a mistura das fases com os ACNTs antes e após a dispersão com

ultrassons durante 10 minutos.

Como pode ser visto, só os materiais anfífilos (A20E20, A20E10, e E10A20), têm a capacidade de estabilizar as emulsões ciclohexano-água nas condições estudadas. Isto é devido, como já foi explicado, à sua estrutura anfífila (Figura 1) que faz com que os ACNTs estabilizem a emulsão: a parte mais hidrofílica (dopada com N) permanece na fase aquosa enquanto a parte não dopada (lipofílica) se orienta preferencialmente para a fase oleosa.

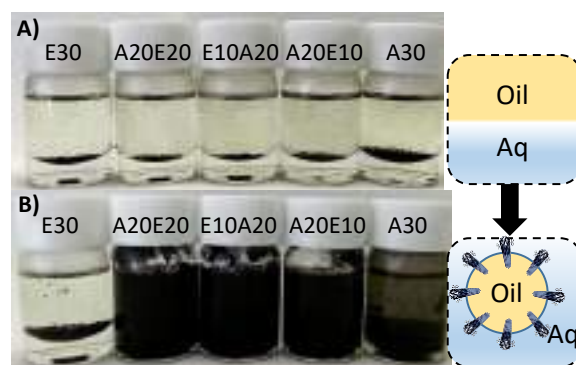


Figura 3. Fotografia de uma mistura ciclohexano-água com os ACNTs (A) antes e (B) depois de dispersão com ultrassons.

3.3. CWPO do 2-NP em fase aquosa

Na Figura 4 apresentam-se as conversões do poluente (2-NP) e do oxidante (H_2O_2) após 24 h nos ensaios de oxidação (CWPO) e de adsorção (Ads.) em fase aquosa.

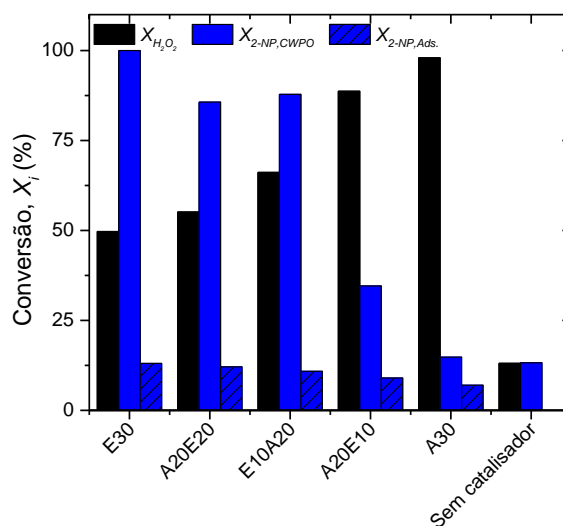


Figura 4. Conversões de H_2O_2 (preto) e de 2-NP (azul) depois de 24 h em ensaios de CWPO e de adsorção em fase aquosa.

Como pode ser observado, a adsorção não superou uma remoção superior a 13 % do contaminante, sendo as conversões obtidas maiores na oxidação com H_2O_2 no processo CWPO; assim, é possível dizer *a priori* que todos os materiais

mostraram atividade no processo *CWPO* do 2-NP. Não obstante, a atividade catalítica dos materiais variou bastante. As experiências de *CWPO* revelam que um maior teor de N (correspondendo a um maior carácter hidrofílico) nos *ACNTs*, origina uma maior conversão do peróxido de hidrogénio, que foi de 49.7, 55.1, 66.2, 88.7, e 98.0% para os materiais E30, A20E20, E10A20, A10E10, e A30, respetivamente. Porém, a conversão obtida para o poluente mostrou uma relação inversa com o teor de N, sendo 100.0, 85.7, 87.7, 34.5, e 14.8% para os mesmos materiais.

Desta forma, o material A30 mostrou ser o mais ativo na decomposição do H_2O_2 . Porém, a conversão do 2-NP obtida com este material foi semelhante à obtida na ausência de catalisador (13.2%), pelo que o material não é ativo na oxidação do poluente e a eficácia no consumo do peróxido de hidrogénio (medida como moles convertidas de poluente por moles consumidas de H_2O_2 , $X_{2-NP}/X_{H_2O_2}$, retirando a contribuição homogénea e de adsorção) é praticamente zero. Tal pode ser explicado pela maior taxa de geração de radicais hidroxilo, conduzindo a reações secundárias (eliminação dos radicais), que tornam o processo de *CWPO* do poluente ineficiente.

Nestas condições, E30 foi o catalisador mais ativo, devido ao seu maior carácter lipofílico, permitindo nesta situação uma maior eficiência no consumo do peróxido de hidrogénio (13.8%). Com os materiais anfífilicos A20E20, E10A20 e A20E10, a eficiência no consumo do peróxido de hidrogénio medida como definida anteriormente, foi 9.7, 8.0, e 0.8%, respetivamente. Mesmo tendo o etileno e o acetonitrilo sido alimentados durante o mesmo tempo (10 e 20 minutos) para os materiais E10A20 e A20E10, estes mostram atividades muito diferentes devido à ordem da adição durante a síntese, o que origina materiais com propriedades distintas (estes resultados são corroborados pelos obtidos durante a análise termogravimétrica). Foram obtidos resultados similares usando como poluente o 4-NP, com catalisadores semelhantes [10].

3.4. *CWPO* do 2-NP em sistemas bifásicos

Em primeiro lugar, avaliou-se a difusão do 2-NP entre as duas fases, uma vez que se a oxidação só ocorrer na fase aquosa, a difusão do poluente a partir da fase oleosa pode limitar a velocidade do processo. Observou-se que a concentração do 2-NP na fase aquosa demorou menos de um minuto para atingir as condições de equilíbrio definidas pelo seu coeficiente de partição.

Na Figura 4 mostram-se as conversões do peróxido de hidrogénio e do poluente após 24 h nos

ensaios bifásicos de *CWPO* realizados com uma mistura composta por ciclohexano-água. A conversão do poluente foi determinada em ambas as fases utilizando HPLC e GC-FID.

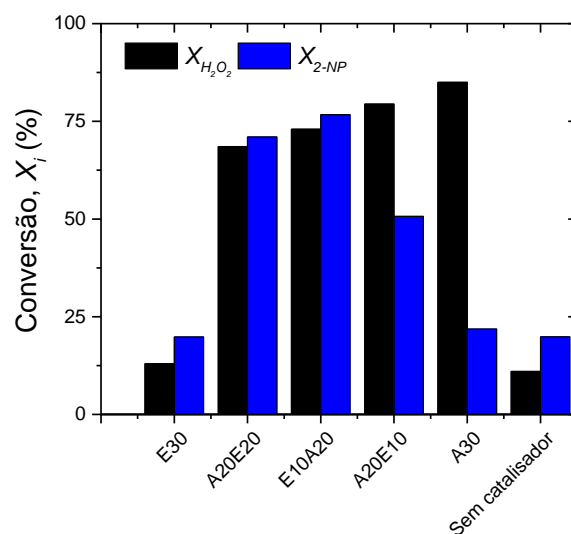


Figura 5. Conversões de H_2O_2 (preto) e 2-NP (azul) após 24 h nos ensaios de *CWPO* realizados com a mistura ciclohexano-água.

Nos ensaios de *CWPO* realizados em mistura bifásica, apenas os materiais anfífilicos (A20E20, E10A20, e A20E10) demonstraram uma atividade catalítica significativa na remoção de 2-NP ($X_{2-NP} > 50\%$). Esta atividade tem sido atribuída à capacidade destes materiais para formar e estabilizar emulsões *Pickering*, permitindo o contacto dos materiais com ambas as fases e maximizando a área da interface, garantindo uma maior transferência entre fases; estas emulsões favorecem também o aumento da decomposição do peróxido de hidrogénio nas proximidades da interface (concretamente na secção do material mais hidrofílica) onde o 2-NP apresenta uma concentração máxima.

O material mais ativo na *CWPO* em fase aquosa (E30) foi o material menos ativo na *CWPO* em mistura bifásica, originando conversões de oxidante e poluente semelhantes às obtidas no ensaio sem catalisador ($X_{2-NP} < 20\%$ e $X_{H_2O_2} < 15\%$). A ausência de atividade catalítica com o material E30 pode ser explicada pelo seu carácter lipofílico, fazendo com que este se distribua preferencialmente pela fase orgânica; a conversão do peróxido de hidrogénio observada foi atribuída à contribuição homogénea (oxidação térmica sem catalisador). Por outro lado, o material mais hidrofílico (A30), distribuiu-se preferencialmente pela fase aquosa, demonstrando conversões elevadas na decomposição do peróxido de hidrogénio, mas uma eficiência no consumo do oxidante baixa ($X_{2-NP}/X_{H_2O_2}$); pois a conversão do

poluente não foi significativamente maior que aquela obtida na CWPO na ausência de catalisador ($X_{2-NP} < 20\%$).

Entre os materiais anfifílicos com estrutura *Janus* (A20E20, E10A20 e A20E10), observou-se uma tendência semelhante à encontrada na CWPO em fase aquosa. Assim, o material A20E10 (mais hidrofílico e com maior teor de N), mostrou maiores conversões de peróxido de hidrogênio, mas com baixas eficiências no consumo da decomposição do oxidante H₂O₂.

A produção de ciclohexanol ou ciclohexanona (fase oleosa) não foi observada em nenhuma das experiências de oxidação realizadas; assim, a oxidação do ciclohexano foi descartada e só a oxidação do 2-NP ocorreu nos ensaios de CWPO com os ACNTs.

4. Conclusões

Neste trabalho desenvolveram-se nanotubos de carbono com propriedades anfifílicas e uma estrutura dupla diferenciada (*Janus*) através de CVD com alimentação sequencial de dois precursores diferentes (neste caso, acetonitrilo e etileno). O aumento do tempo de alimentação do acetonitrilo em relação ao do etileno, leva à produção de ACNTs com maior caráter hidrofílico contendo N. Nanotubos de carbono não dopados com N, *i.e.*, sintetizados apenas com etileno (E30), mostram uma maior atividade catalítica na remoção do poluente 2-NP da solução aquosa por CWPO. No entanto, apenas as amostras anfifílicas (A20E20, A20E10 e E10A20), permitiram estabilizar emulsões água-ciclohexano, demonstrando atividade catalítica na remoção de 2-NP presente em meio bifásico por CWPO; foram observadas remoções de 2-NP da fase orgânica de 77 e 71% com A20E20 e E10A20, respetivamente.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “AIProcMat@N2020 - *Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020*”, com referência NORTE-01-0145-FEDER-000006, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) e do Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM financiado pelo FEDER, através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e

por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P. B.F. Machado (IF/00301/2015) agradece o financiamento pelo programa investigador da FCT, financiado com o fundo social europeu e o programa operacional de potencial humano.

6. Referências

- [1] A. Al-Futaisi, A. Jamrah, B. Yaghi, R. Taha, *Journal of hazardous materials*, 141 (2007) 557.
- [2] C. Machín-Ramírez, A.I. Okoh, D. Morales, K. Mayolo-Deloisa, R. Quintero, M.R. Trejo-Hernández, *Chemosphere*, 70 (2008) 737.
- [3] G. Chen, G. He, *Separation and Purification Technology*, 31 (2003) 83.
- [4] L. Yu, M. Han, F. He, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) S1913.
- [5] B.H. Diya'uddeen, W.M.A.W. Daud, A.R. Abdul Aziz, *Process Safety and Environmental Protection*, 89 (2011) 95.
- [7] A.D. Purceno, B.F. Machado, A.P.C. Teixeira, T.V. Medeiros, A. Benyounes, J. Beausoleil, H.C. Menezes, Z.L. Cardeal, R.M. Lago, P. Serp. *Nanoscale*, 7 (2015) 294.
- [8] M.H. Abraham, C. My Du, J.A. Platts, *The Journal of Organic Chemistry*, 65 (2000) 7114.
- [9] Y. He, F. Wu, X. Sun, R. Li, Y. Guo, C. Li, L. Zhang, F. Xing, W. Wang, J. Gao, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013), 4843.
- [10] M. Martín-Martínez, R.S. Ribeiro, B.F. Machado, P. Serp, S. Morales-Torres, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes. *ChemCatChem*, 8 (2016) 2068.
- [11] R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141 (2013) 356.

DEPOSICIÓN DE Co Y Ce SOBRE PAPELES CERÁMICOS POR EL MÉTODO DE SPRAY HÚMEDO: ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN DIESEL

Sacco Nicolás*, Miró Eduardo, Milt Viviana, Bortolozzi Juan Pablo, Banús Ezequiel

INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina.

*E-mail: nsacco@fiq.unl.edu.ar

Resumen

La emisión de contaminantes a la atmósfera es un tema de gran preocupación hoy en día. El sector del transporte liviano y pesado representa un alto porcentaje de incidencia en esta problemática. El material particulado (hollín) y los óxidos de nitrógeno son los principales contaminantes emitidos por los motores diésel, los cuales han aumentado su participación en el mercado en las últimas décadas debido a las ventajas frente a los motores de ciclo Otto. En este sentido, la cantidad de contaminantes generados por los motores diésel está estrictamente regulada, siendo muy claros los límites bajo los cuales se pueden emitir al ambiente. Para que los gases de escapes cumplan con las legislaciones, una de las soluciones aplicables son los sistemas de postratamiento. Los filtros catalíticos constituyen una tecnología eficiente para la reducción del hollín emitido.

En este trabajo se estudia el uso de papeles cerámicos como sustratos para conformar filtros catalíticos. Se desarrollaron sistemas basados en cobalto y cerio para evaluarlos en la combustión de hollín diésel. Para ello, se depositaron soluciones acuosas de Co y Ce (con diferentes proporciones molares) sobre papeles cerámicos mediante un método de spray húmedo, empleando un nebulizador ultrasónico. Estos sistemas se caracterizaron y evaluaron en la combustión catalítica de hollín diésel. Se evaluó la estabilidad catalítica de los mismos ya sea mediante numerosos ciclos consecutivos de oxidación o bien a través de tratamientos térmicos severos (900°C).

Palabras clave: cobalto, cerio, papeles cerámicos, hollín diésel, spray.

Abstract

Nowadays, emission of pollutants to the atmosphere constitutes a subject of great concern. The light and heavy transport sector represents a high percentage of incidence in this problem. Particulate matter and nitrogen oxides are the main contaminants emitted by diesel engines that have increased their participation in the market in recent decades, due to their advantages over Otto-cycle engines. Catalytic filters represent an efficient technology for soot diesel abatement. In this sense, the amount of pollutants generated by diesel engines is strictly regulated, being the limits that can be emitted to the environment very clear. In order to comply with legislations, the after-treatment of exhaust gases constitutes one kind of solution which is compatible with gaseous systems. Catalytic filters are an efficient technology for reducing the soot emitted.

In this work, the use of ceramic papers as substrates to conform catalytic filters is investigated. Catalytic systems based on Co and Ce were developed, in order to evaluate their behavior in the combustion of diesel soot. For this purpose, aqueous solutions of Ce and Co (with different molar ratios) were deposited on ceramic papers through a wet spray method using an ultrasonic nebulizer. These systems were characterized and catalytically evaluated in the soot combustion reaction. Catalytic stability was studied through numerous consecutive oxidation cycles or through severe thermal treatments (900°C).

Keywords: cobalt, ceria, ceramic papers, diesel soot, spray.

1. Introducción

El cuidado del medioambiente es una de las mayores preocupaciones hoy en día. La emisión de contaminantes a la atmósfera, en parte causada por los motores de combustión interna, representa un problema que afecta tanto al ambiente como a la salud humana. Los óxidos de nitrógeno y el material particulado (hollín) son contaminantes de alta peligrosidad producidos por los motores diésel [1]. El principal problema radica en que la venta de vehículos que emplean este tipo de motores se incrementó en las últimas décadas, así como la contaminación generada. Existen normativas específicas (EURO) que regulan los límites aceptables para las emisiones y resultan cada vez más estrictas. Actualmente, existen tecnologías que tratan los gases de escape minimizando su peligrosidad. Sin embargo, el elevado costo de los sistemas y su elevada complejidad animan a direccionar las investigaciones sobre sistemas que resulten más económicos y sencillos.

En este trabajo se investiga la utilización de papeles cerámicos como sustratos para el diseño de sistemas estructurados basados en cerio y cobalto, que funcionen como filtros de partículas y como catalizadores en la oxidación de hollín. En un trabajo previo [2] se estudió el agregado de cobalto y cerio mediante el método de spray seco. Si bien los papeles cerámicos catalíticos obtenidos resultaron activos para la oxidación de hollín diésel, se encontró desactivación de los mismos luego de numerosas evaluaciones catalíticas sucesivas o luego de tratamientos térmicos a elevadas temperaturas (900°C). Por ello, en esta contribución se apunta a mejorar la estabilidad catalítica y térmica a partir del empleo del método de "spray húmedo" para la incorporación de las fases activas.

2. Experimental

La conformación de los papeles catalíticos se llevó a cabo mediante un método en dos etapas: formación del papel cerámico y posterior impregnación de los precursores de las fases activas mediante el método de spray húmedo.

2.1. Preparación de los papeles cerámicos

Los papeles cerámicos empleados como sustratos se componen de fibras de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con nanopartículas de un agente ligante. Para la preparación de los mismos se procedió de manera similar a la síntesis de papeles celulósicos

convencionales, empleando polielectrolitos (aniónico y catiónico) y un ligante para favorecer la formación y obtener adecuadas propiedades mecánicas. La preparación se llevó a cabo en un reactor de vidrio con una solución acuosa de NaCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ bajo agitación, en el cual se agregaron los reactivos en el orden y cantidades adecuados: 66 g de polivinilamina, 10 g de fibras cerámicas, 5 g de suspensión coloidal de CeO_2 o Al_2O_3 , 5 g de fibras celulósicas y 23 g de poli(acrilamida aniónica). Para la formación de la hoja de papel cerámico se empleó un método estandarizado SCAN [3].

2.2. Incorporación de las fases activas

Se llevó a cabo empleando un nebulizador ultrasónico ASPEN NU 410 el cual genera gotas de tamaño micrométrico, que luego se depositan en un papel cerámico ($\varnothing = 16 \text{ mm}$) dispuesto en un soporte polimérico. A través de este soporte circula la niebla de precursores (asistida por vacío) generada por el ultrasonido, como se muestra en la Figura 1.

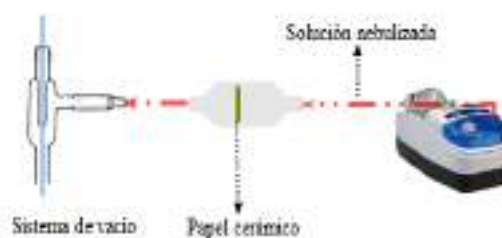


Figura 1. Equipo para deposición fases activas en papeles cerámicos.

Se prepararon soluciones acuosas de nitratos de cobalto y cerio, en distintas proporciones molares: 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 y 0:100, respectivamente. Se depositaron sobre los discos cerámicos durante 2 minutos por cada lado. Luego, los papeles se colocaron 12 h en estufa a 130°C y por último se calcinaron durante 2 h a 600°C.

Los sistemas catalíticos se identificaron como CoXCeY (Z) , donde X e Y son las proporciones molares de Co y Ce, y Z es la concentración de la solución precursora (simple o mixta) expresada en mol.L^{-1} . Se empleó una concentración $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ para la solución mixta. Además, se prepararon sistemas solamente con nitrato de cobalto $0,05$ y $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ con fines comparativos.

2.3. Caracterización

Los sistemas catalíticos se caracterizaron mediante diferentes técnicas.

Las fases cristalinas se estudiaron mediante Difracción de Rayos X (XRD) con un difractómetro Shimadzu XD-D1 con radiación Cu-K α . Los difractogramas se tomaron entre $2\theta = 15$ a 85° , con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$.

La morfología se estudió empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Phenom modelo World ProX con un voltaje de 20 kV. La composición y las relaciones atómicas entre elementos se cuantificaron por Análisis de la Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

Los espectros Raman (LRS) se obtuvieron con un espectrómetro Horiba-Jobin-Yvon LabRam con un láser de longitud de onda 532,13 nm. La potencia se fijó en 30 mW. El equipo está acoplado a un microscopio confocal Olympus y cuenta con detector tipo CCD enfriado a -70°C .

2.4. Actividad catalítica

Los estudios de actividad catalítica se llevaron a cabo empleando un equipo de oxidación a temperatura programada (TPO) conectado a un cromatógrafo gaseoso (Shimadzu GC 2014) con detector de conductividad térmica (TCD). Los papeles catalíticos ($\varnothing = 16$ mm) se impregnaron con una suspensión de hollín de 600 ppm en n-hexano y se dejaron toda la noche a temperatura ambiente para eliminar el solvente. Para la evaluación, se colocaron 3 discos en un reactor de cuarzo y se elevó la temperatura del sistema desde 25°C hasta 600°C , a una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La corriente de reactivos utilizada fue de O_2 (18%) y NO (0,1%) diluidos en Helio, con un flujo total de 20 ml/min.

Para evaluar la estabilidad catalítica de los sistemas, se realizaron varios ciclos de TPO consecutivos utilizando los mismos papeles evaluados previamente e impregnando nuevamente con hollín entre ciclo y ciclo.

3. Resultados y discusión

3.1. Preparación de papeles cerámicos catalíticos

En la Tabla 1 se resumen las ganancias en peso de los papeles cerámicos impregnados con las diferentes soluciones preparadas.

Tabla 1. Ganancia en peso de fase activa y carga de hollín empleada en las evaluaciones catalíticas.

| Catalizador | Masa de fase activa (mg) | Ganancia en peso ^a (%) | Masa de hollín (mg) ^b |
|-----------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Co100Ce0 (0,05) | 1,30 | 0,55 | ---- ^c |
| Co100Ce0 (0,15) | 6,80 | 2,29 | 0,94 |
| Co100Ce0 (0,3) | 23,10 | 7,20 | 0,87 |
| Co75Ce25 (0,3) | 20,50 | 6,39 | 0,82 |
| Co50Ce50 (0,3) | 38,00 | 11,77 | 0,86 |
| Co25Ce75 (0,3) | 46,40 | 14,20 | 1,08 |
| Co0Ce100 (0,3) | 35,50 | 11,14 | 0,88 |

^a Masa de fase activa respecto del papel cerámico.

^b Suspensión de hollín de 600 ppm en normal hexano.

^c Papeles sólo usados para caracterización.

Se puede observar que el aumento de la concentración de Co en los papeles Co100Ce0 ($Z \text{ mol.L}^{-1}$) desde 0,05 hasta $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, genera una mayor ganancia en peso, aunque este incremento no resulta proporcional al cambio en la concentración de la solución precursora.

3.2. Caracterización

En la Figura 2 se muestran las micrografías SEM de los sistemas Co100Ce0 ($Z \text{ mol.L}^{-1}$). Se puede observar que, empleando una solución de nitrato de cobalto $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, no se obtuvo una dispersión de Co considerable ni homogénea (Figura 2A). Sin embargo, con la solución de concentración $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ se generó una mayor carga de Co y un mayor cubrimiento de las fibras cerámicas (Figura 2B).

La impregnación con la solución de concentración $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ resultó en dos tipos de morfologías bien diferenciadas. En primer lugar se observan aglomerados en forma de gotas de $50 \mu\text{m}$ de tamaño promedio (Figura 2C). Por otro lado, se observan partículas de aproximadamente de $2 \mu\text{m}$, dispersas sobre la superficie de las fibras (Figura 2D).

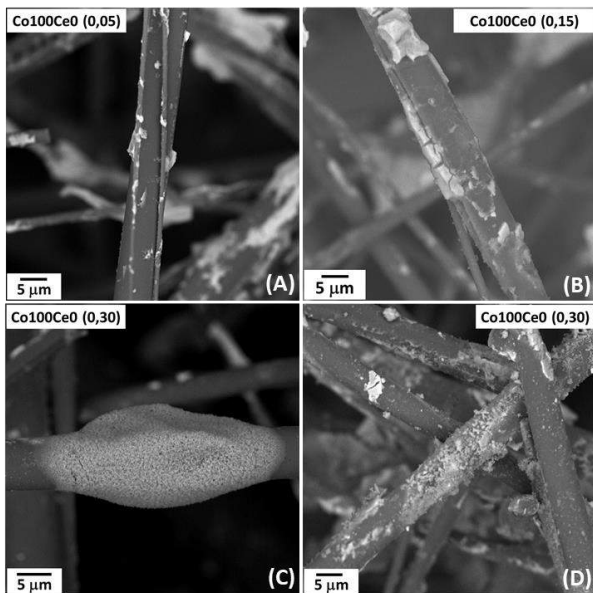


Figura 2. Micrografías SEM de papeles catalíticos impregnados con diferentes soluciones precursoras: Efecto de la concentración de la solución precursora de cobalto en la morfología.

En las Figuras 3 y 4 se muestran los difractogramas de rayos X y los espectros Láser Raman de los papeles cerámicos catalíticos, respectivamente. A partir de los resultados obtenidos, se pudo evidenciar la presencia de la fase fluorita del óxido de cerio (CeO_2) y la espinela del óxido cobaltoso-cobáltico (Co_3O_4).

Los difractogramas de los sistemas se compararon con estándares de difracción en polvo (CeO_2 JCPDS N° 34-0394 y Co_3O_4 JCPDS N° 42-1467).

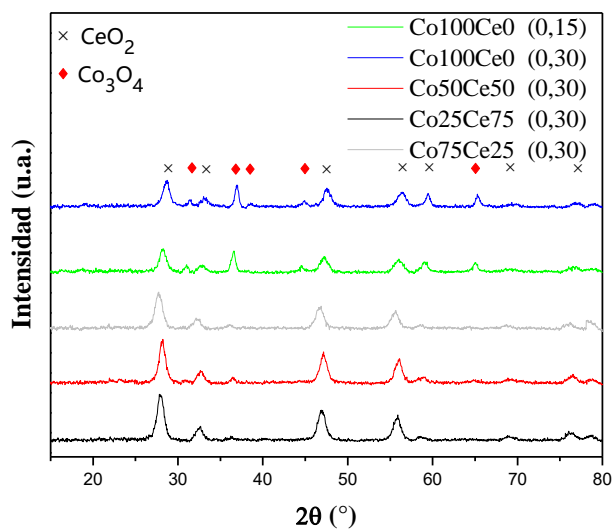


Figura 3. Fases cristalinas presentes en los papeles cerámicos catalíticos.

En los espectros Raman se observan las señales correspondientes a los cinco modos de vibración característicos del Co_3O_4 [4]. Además se visualiza la señal característica de la estructura cúbica del óxido de cerio con estructura tipo fluorita en 465 cm^{-1} . Esta banda corresponde a la vibración de átomos de oxígeno alrededor del catión Ce^{4+} , denominado “*breathing mode*” [5].

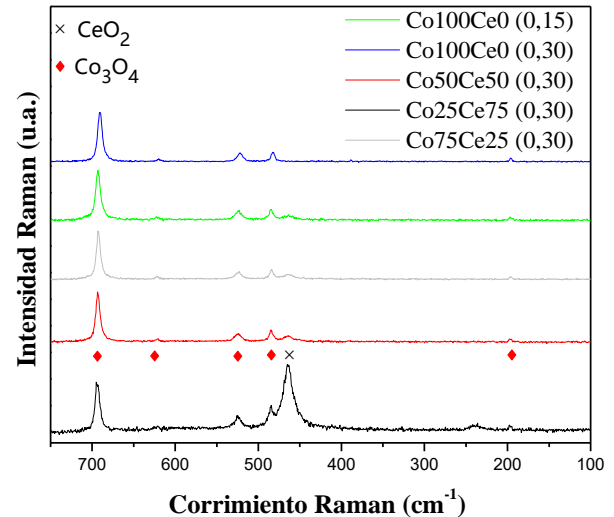


Figura 4. Espectros Láser Raman de los papeles cerámicos catalíticos.

3.3. Evaluación catalítica

En la Figura 5 se muestran las curvas de conversión de hollín, obtenidas con los papeles catalíticos y con los papeles cerámicos con CeO_2 o Al_2O_3 como ligante, designados como PCer CeO_2 y PCer Al_2O_3 , respectivamente.

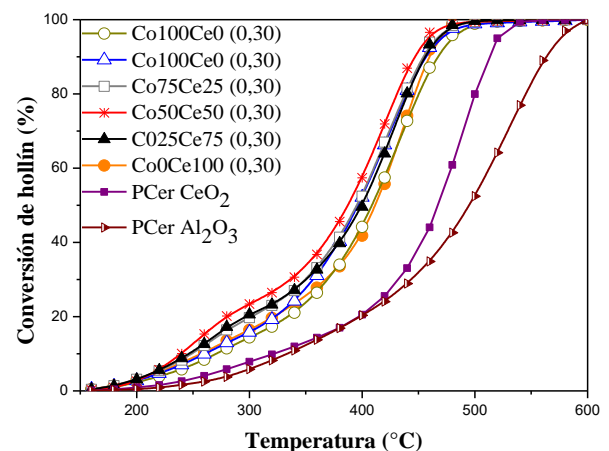


Figura 5. Conversión de hollín para los papeles cerámicos y papeles catalíticos preparados con diferentes ligantes. Alimentación del reactor: 20 ml/min (18% O_2 , 0,1% NO diluido en helio).

Se puede observar que el agregado de los

elementos activos, Ce y Co, sobre el papel cerámico produce una disminución en la temperatura de máxima velocidad de combustión, confirmando el efecto catalítico. El mismo comportamiento se observa cuando se aumenta la concentración de la solución de Co de 0,15 a 0,30 mol.L⁻¹ o cuando se agrega Ce entre los precursores. El mejor desempeño catalítico se detectó para los sistemas impregnados con la solución de Co:Ce equimolar.

En la Tabla 2 se representan las temperaturas para el 10; 50 y 90% de conversión de hollín de los ensayos de estabilidad, donde se sometieron los mismos papeles Co100Ce0 (0,15) a 15 ciclos consecutivos de TPO, impregnándolos con la suspensión de hollín de 600 ppm entre cada ciclo. Se puede observar una elevada estabilidad catalítica de los sistemas puesto que no se alteran los valores de temperaturas de combustión. Asimismo, la estabilidad mecánica es elevada ya que los papeles no sufrieron desgaste ni pérdida de fase activa tras varios ciclos de manipulación para su impregnación con hollín y posterior disposición en el reactor.

Tabla 2. Temperaturas para 10; 50 y 90% de conversión de hollín en ensayos de estabilidad.

| Número de Ciclo | T _{10%} (°C) | T _{50%} (°C) | T _{90%} (°C) |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | 271 | 408 | 465 |
| 5 | 286 | 404 | 455 |
| 10 | 278 | 405 | 458 |
| 15 | 279 | 408 | 463 |

Además, se realizaron ensayos de estabilidad térmica con papeles Co100Ce0 (0,15): algunas muestras se calcinaron a 900°C durante 1, 30 y 120 minutos y luego se evaluaron catalíticamente. En la Figura 6 se muestran las curvas de conversión de hollín, donde se observa una pequeña desactivación de los mismos, desplazándose la temperatura de máxima velocidad de combustión. Este comportamiento se podría deber a la formación de aluminato de cobalto, inactivo en la reacción de oxidación de hollín.

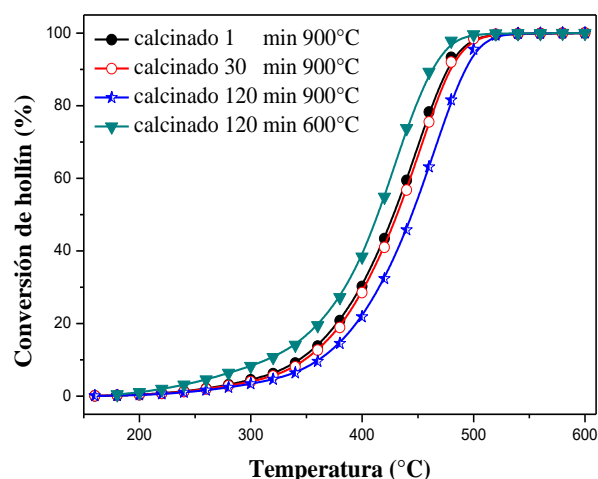


Figura 6. Conversión de hollín en función de la temperatura para los papeles catalíticos Co100Ce0 (0,15) tratados a diferentes temperaturas y tiempos. Alimentación del reactor: 20 ml/min (18% O₂, 0,1% NO, bce. He). Hollín impregnado a partir de una suspensión en n-hexano de 600 ppm.

4. Conclusiones

La deposición del material activo por el método de spray húmedo sobre los papeles cerámicos resultó conveniente. Se obtuvo una correcta distribución de las fases activas y una elevada estabilidad mecánica de las mismas sobre las fibras. Ello redundó en una muy alta estabilidad catalítica verificada con más de 15 ciclos de TPO consecutivos donde no se observó desactivación.

El severo tratamiento térmico a 900°C durante 120 minutos sólo produjo un corrimiento de 20°C en la temperatura de máxima velocidad de combustión, manifestando también una alta estabilidad térmica.

Las técnicas de caracterización reflejaron la presencia de los óxidos de cobalto (II) y (III) y la fase fluorita del óxido de cerio (DRX, Raman).

Los ensayos de TPO demostraron que las partículas de los óxidos actúan como centros activos para la combustión de hollín. Los papeles que presentaron mejor rendimiento catalíticos son los impregnados con la mezcla Co:Ce de relación equimolar, Co50Ce50 (0,30).

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento recibido de ANPCyT (Grant PME-87 PAE 36985) para la compra del equipo Láser Raman, así como el apoyo económico del CONICET y la Universidad Nacional del Litoral.

Además, se agradece al Instituto de Tecnología Celulósica (ITC) por brindar sus instalaciones para la conformación de los papeles cerámicos.

6. Referencias

- [1] V. Milt, C. Querini, E. Miró, M. Ulla, *Journal of Catalysis*, 220 (2003) 424.
- [2] F. Tuler, E. Gaigneaux, E. Miró, V. Milt, M. Ulla, D. Debecker, *Catalytic Communications*, 72 (2015) 116.
- [3] F. Tuler, E. Banús, M. Zanuttini, E. Miró, V. Milt, *Chemical Engineering Journal*, 246 (2014) 287.
- [4] V. Hadjiev, M. Iliev, I. Vergilov, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21 (1988) L 199.
- [5] J. Cui, G. Hope, *Journal of Spectroscopy*, Volume 2015, Article ID 940172.

DESACTIVACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE Mg-Zr EN LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE CICLOPENTANONA Y FURFURAL: ESTUDIOS EN REACTOR CONTINUO DE LECHO FIJO

Laura Faba, Jennifer Cueto, Eva Díaz, Salvador Ordóñez

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, Oviedo, España

**E-mail: fabalaura@uniovi.es*

Resumen

Se ha estudiado la condensación aldólica de furfural y ciclopentanona en un reactor de flujo continuo teniendo en cuenta las condiciones optimizadas previamente en un reactor discontinuo. Se ha observado una fuerte desactivación del catalizador empleado (MgZr) en dichas condiciones por lo que se plantea que no sólo pueda desactivarse por la deposición de coque sobre la superficie, sino también por una fuerte adsorción inicial del furfural. Por lo tanto, se han hecho distintos experimentos a distintos pH siendo este parámetro un factor determinante en la interacción del furfural con la superficie catalítica. Se ha conseguido un perfil constante de ambos productos (C10 y C15) a pH 8 coincidiendo con el punto isoeléctrico del catalizador. En estas condiciones el rendimiento global a productos es del 10 % y se obtienen un 40 y un 15 % de conversión de furfural y ciclopentanona, respectivamente.

Palabras clave: condensación aldólica, biocombustibles, reactor continuo, MgZr, furfural

Abstract

The furfural-cyclopentanone aldol-condensation in continuous flow is presented in this study, considering as starting point the optimum conditions obtained in the previous studies in batch configuration. A strong deactivation of the Mg-Zr mixed oxide is observed, concluding that, not only coke deposition, but also furfural adsorption are the causes of this deactivation. As consequence, different experiments at different pH were carried out, observing a key role of this parameter. A constant profile of both products (C10 and C15) was obtained only at pH 8 (no deactivation), in good agreement with the isoelectric point of this catalyst. Under these conditions, the global yield of both products is 10 %, with 40 and 15 % of conversion of furfural and cyclopentanone, respectively.

Keywords: aldol condensation, biofuels, continuous flow, MgZr, furfural

1. Introducción

La escasez de petróleo, sus condicionantes geoestratégicos y la creciente preocupación por el cambio climático han fomentado el desarrollo de fuentes de energía y procesos alternativos para obtener compuestos químicos. Si bien la obtención de electricidad mediante fuentes renovables es ya un hecho desarrollado industrialmente, la obtención de compuestos químicos y combustibles líquidos requiere un mayor desarrollo tecnológico, siendo la biomasa la única fuente renovable que se puede postular como materia prima de esa "bio-refinería" [1,2]. Teniendo en cuenta los principios de la química verde, la transformación de biomasa lignocelulósica residual mediante procesos en fase acuosa se considera como una de las tecnologías más prometedoras [3]. El uso de biomasa residual como materia prima, la disponibilidad y la variedad de la misma, así como las condiciones suaves de operación, impulsan el desarrollo de esta tecnología. Así, por ejemplo, la obtención de combustibles fósiles sustituyentes del diésel mineral se plantea como un proceso en cuatro etapas: hidrólisis ácida de la hemicelulosa; posterior deshidratación de los azúcares, obteniendo 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) a partir de las hexosas y furfural (FFL) a partir de las pentosas; condensación aldólica de dichos aldehídos; e hidrogenación de los condensados para la obtención de alcanos lineales [4].

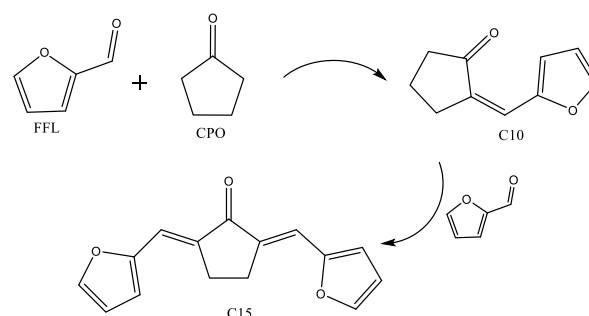
La condensación aldólica es la etapa clave de este proceso, convirtiendo selectivamente moléculas pequeñas (C5-C6) en moléculas más grandes con 8 a 15 átomos de carbono [5, 6]. Los aductos de condensación son precursores de una gran variedad de productos químicos renovables y, tras la hidrodesoxigenación total, se convierten en potenciales sustitutos del diésel actual. La condensación aldólica implica la interacción entre dos moléculas con grupos carbonilo (aldehídos - furfural o (5-HMF) - y cetonas), siendo la acetona la molécula de enlace más estudiada [7-10] y los hidróxidos (NaOH, Ca(OH)₂) [11,12] y óxidos mixtos (Mg-Zr o Mg-Al) [7,10], los catalizadores con los que se han obtenido los mejores resultados.

Sin embargo, al día de hoy, la obtención de acetona a partir de la biomasa se contempla como subproducto de un proceso biológico (fermentación ABE), totalmente diferente a la obtención de los aldehídos, condicionando la hipotética economía del proceso a la necesidad de purificar dos corrientes: la del aldehído y la de la acetona. Tratando de eliminar esta barrera, este estudio presenta a la ciclopentanona (CPO) como molécula alternativa, sustituta de la acetona. Esta molécula también posee el α -H requerido para la

reacción y, a diferencia de la acetona, se obtiene cuantitativamente a partir de la hidrogenación catalítica de furfural [13]. El uso de CPO permite además obtener aductos de condensación de cadena más larga, alcanzándose los C15 (más próximos a las longitudes típicas del diésel mineral) y, por tanto, mejorando su potencial como combustible [14].

A pesar de estas ventajas teóricas, existen escasos estudios de la condensación de CPO con furfural. Hronec y colaboradores han obtenido un rendimiento al segundo condensado (C15, compuesto de mayor interés) cercano al 95 % en menos de dos horas, utilizando NaOH como catalizador [15]. En el mismo periodo, y utilizando los propios reactivos como disolventes, Deng *et al.* han publicado selectividades globales superiores al 85%, también con catalizador NaOH [16].

Basados en estos resultados preliminares, en un primer estudio, hemos abordado la reacción de condensación de la CPO y el furfural, en fase acuosa, utilizando el óxido mixto Mg-Zr como catalizador (catálisis heterogénea). Tras optimizar diferentes parámetros de reacción, como la temperatura o la relación de reactivos, se obtuvo una conversión final de la CPO del 68 %, tras 4 horas de reacción, con un rendimiento global a los productos del 77 %, según el esquema general mostrado en el Esquema 1 [14]. El análisis de los productos requirió una resolubilización de los mismos, ya que son sólidos en fase acuosa. Si bien pudieron ser cuantificados, la viabilidad técnica de la reacción está condicionada a obtener un proceso en fase líquida. Por ello, en una segunda aproximación al proceso, se planteó el uso de sistemas binarios agua-etanol [17]. Se determinó el equilibrio entre la necesidad de agua, para llevar a cabo la condensación, y la proporción de etanol requerida para garantizar la solubilidad de los aductos. Una vez optimizada, (1:2, agua:etanol), tras 24 h de reacción, el rendimiento global a los aductos superó el 36,5 %.



Esquema 1. Mecanismo de condensación aldólica en fase líquida de furfural y ciclopentanona

Estos resultados son el punto de partida del trabajo presentado en esta comunicación. En él se aborda el paso del proceso discontinuo a un reactor continuo de lecho, a escala de laboratorio. Este paso implicaría un gran avance previo al estudio del proceso en escala planta piloto. El estudio presentado pretende mostrar la optimización de las variables para obtener la máxima producción de aductos de condensación posible, prestando especial atención a la desactivación del catalizador (Mg-Zr).

2. Experimental

2.1. Síntesis de MgO-ZrO₂

El procedimiento de síntesis de este óxido mixto se basa en la técnica sólido-gel desarrollada previamente en la bibliografía [18], utilizando los correspondientes nitratos como precursores: Mg(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich, 98 %), ZrO(NO₃)₂ (Sigma Aldrich, 99 %). En cada batch de 1 L se disuelven 50,9 g de nitrato de magnesio y 4,04 g de nitrato de zirconio. La mezcla se agita a temperatura ambiente y se le agrega NaOH (25 % en peso) hasta alcanzar un pH de 10. El sólido blanquecino obtenido se envejece a 353 K durante 24 h para, posteriormente, ser filtrado y lavado hasta recuperar el pH de 7. El gel se seca a 373 K durante 24 h y se tamiza para obtener un tamaño de partícula homogéneo entre 250 y 355 μm. De esta forma se evitan limitaciones por efectos difusionales. El sólido tamizado se calcina en flujo de He, con una rampa de 5 K/min, manteniendo la temperatura final de 873 K durante 3 h.

2.2. Equipo experimental y procedimiento de operación

En la Figura 1 se muestra un esquema del equipo utilizado para llevar a cabo la reacción en continuo. La alimentación consta de una disolución de un 5 % en masa de FFL (Sigma Aldrich, 99 %) y CPO (Sigma Aldrich, 99 %) disueltos en un disolvente binario etanol:agua, con una relación 2:1. Uno de los parámetros que se estudiará es el efecto del pH de la disolución. Para ello, se añadirá la cantidad necesaria de una disolución de bicarbonato de potasio hasta alcanzar pH 7 y 8 o de NaOH para alcanzar pH 9. La alimentación se precalienta a la temperatura de operación (323 K), introduciéndose en el sistema mediante una bomba de HPLC que regula el caudal a 1 mL/min.

El reactor consiste en un lecho de 6 cm de longitud y ½" de diámetro que contiene 0.5 g de MgZr (250-355 μm) y bolas de vidrio, tanto a la

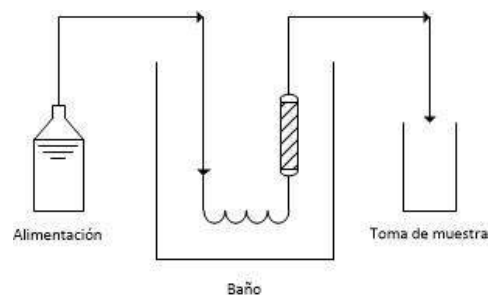


Figura 1. Esquema del equipo utilizado para llevar a cabo la reacción en continuo.

entrada como en la salida. El reactor se encuentra en un baño que permite regular la temperatura de reacción (323 K).

La evolución de la reacción se analiza periódicamente, mediante cromatografía de gases, utilizando un Shimadzu GC-2010 equipado con un detector FID (CP-Sil 8 CB de 30 m de longitud como fase estacionaria). La identificación de los principales productos se verificó con GC-MS (Shimadzu GC / MS QP2010 Plus), utilizando una columna capilar TRB-5MS de 30 m de longitud. La calibración de CPO y FFL se realizó utilizando estándares comerciales, mientras que para los aductos de condensación y para el acetal se utilizó método de factores de respuesta propuesto por Scanlon [19]. Los rendimientos de los aductos de reacción se calculan con las ecuaciones 1 y 2:

$$\Psi_{C10}\% = \frac{10 \cdot \text{mol } C10}{5 \cdot \text{mol } FFL_{t=0} + 5 \cdot \text{mol } CPO_{t=0}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\Psi_{C15}\% = \frac{15 \cdot \text{mol } C15}{5 \cdot \text{mol } FFL_{t=0} + 5 \cdot \text{mol } CPO_{t=0}} \cdot 100 \quad (2)$$

3. Resultados y discusión

3.1. Ensayos preliminares

Teniendo en cuenta los resultados optimizados para discontinuo [17], los primeros estudios se realizaron con una relación etanol / agua 2:1, una temperatura de 323 K y una relación molar 1:1 de reactivos, CPO:FFL. En la Figura 2 se muestra el perfil de los diferentes compuestos involucrados en la reacción. Se observa una clara desactivación, marcada por un descenso acusado en la conversión de los reactivos. Así, en menos de 2 h, la conversión de la CPO desciende del 33 % inicial hasta un 17 %. En el mismo intervalo, la conversión del furfural varía entre el 21 % y un 5 %. Tras las 8 h analizadas, la conversión es prácticamente nula, en ambos casos. En paralelo a estos resultados, los perfiles de los productos son, en ambos casos, decrecientes, hasta la total

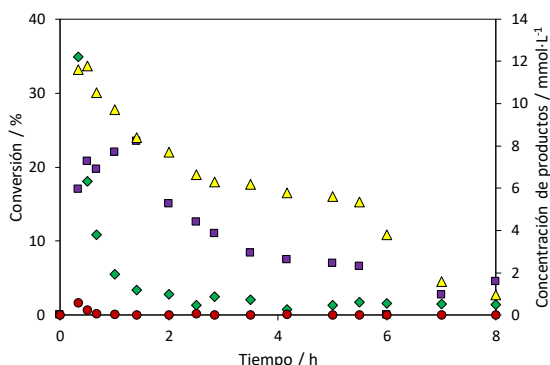
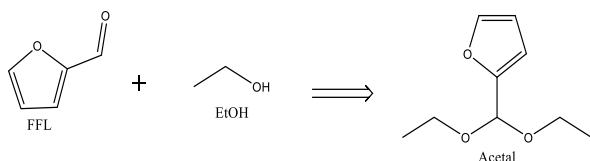


Figura 2. Evolución de la conversión de CPO (▲), FFL (■) y concentración del C10 (◆) y C15 (●) en la reacción de condensación a 323 K con una relación CPO:FFL en la alimentación de 1:1

desactivación. El producto mayoritario es el C10, que en los primeros momentos alcanza una concentración de 12 mmol/L. Por el contrario, el C15 apenas puede detectarse en cantidades cuantitativas, ni en los primeros momentos.

En los análisis, destaca la aparición de un producto no deseado, identificado como el acetal correspondiente a la coexistencia de furfural y etanol. La aparición de este producto, cuya estructura se muestra en el Esquema 2, está relacionada con medios ácidos. Dado el pH inicial de la alimentación, 4,75, su aparición está justificada, alcanzando una concentración estacionaria de 2 mmol/L.

La baja concentración de este producto no justifica la fuerte desactivación del material (esa concentración se correspondería con una conversión del furfural del 0,7 %). Con la finalidad de intentar identificar las causas de la desactivación, el lecho catalítico utilizado para el experimento se recuperó y sometió a un proceso de secado a 100 °C. El sólido recuperado se analizó por ICP, obteniendo la misma composición relativa de Mg y Zr. En congruencia, el análisis de la corriente de salida no indicó presencia de estos materiales, descartando la desactivación por lixiviación. Por otro lado, el catalizador recuperado se sometió a un análisis de termogravimetría (TG), detectando un pico de descomposición a una temperatura de 665 K. Este valor es apenas 20 K



Esquema 2. Reacción de obtención del acetal 2-dietoximetilfurano

superior a la temperatura teórica de desorción del

aducto C15, pudiendo corresponderse con la degradación de este compuesto. El ligero incremento en la temperatura queda justificado por el efecto de la interacción con la superficie catalítica. Esta hipótesis es congruente con ensayos de lavado del catalizador, donde se aprecia C15 en el líquido tras ponerlo en contacto con catalizador usado. Tras este ciclo de limpieza, sin embargo, el catalizador no recupera su actividad inicial, sugiriendo la presencia de otras sustancias adsorbidas. En esta línea, se propone la obtención de furoatos mediante la reacción de Cannizzaro [20] como opción más plausible. Estos compuestos se quimisorben sobre el Mg, generando compuestos muy estables que no se degradarían en el intervalo de temperatura analizado en la TG, provocando una desactivación por bloqueo permanente de los centros activos del catalizador.

3.2. Influencia de la relación CPO:FFL

Las opciones de desactivación indicadas implican, en todos los casos, un efecto negativo del exceso de furfural. En consonancia con esta premisa, se plantea un estudio de la influencia de la relación de reactivos en los resultados de reacción. En la Figura 3 se muestra la comparación, en términos de concentración, de la evolución de ambos aductos tras 1, 2, 4 y 8 h en reacción, a las mismas condiciones de reacción que en el caso anterior. Tal y como cabía esperar, se observa una clara mejora en la concentración de productos a

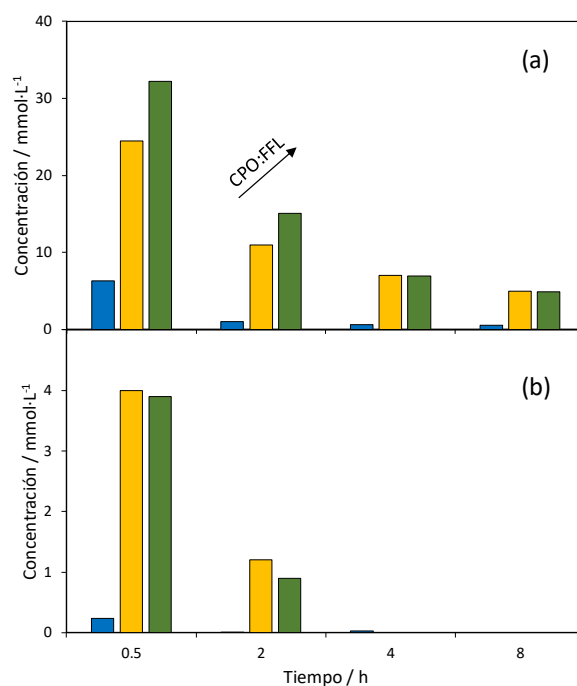


Figura 3. Evolución de la concentración de (a) C10 y (b) C15 en función de la relación molar CPO:FFL. Colores: azul, 1:1; amarillo, 1:2; verde 1:10

medida que aumenta la relación CPO:FFL, siendo más evidente en el caso del primer aducto de condensación. El C10 alcanza valores superiores a los 32 mmol/L, manteniendo una concentración en torno a los 5 mmol/L tras la 8 h. Este valor supone un rendimiento del 1,6 %. El efecto positivo es también observable para el C15, aunque de forma mucho menos significativa. Las conversiones de los reactivos aumentan a medida que aumenta la relación CPO:FFL, llegando a alcanzar valores estables tras 8 h, de 30 y 20 % para FFL y CPO, respectivamente, cuando trabajamos en condiciones 10:1. En cualquiera de los casos, la desactivación es aún evidente. Cabe destacar la ausencia del acetal, tanto en la reacción 2:1 como en la 10:1, por lo que se descarta como causa principal de la pérdida de actividad. Los resultados de la TG de los materiales recuperados tras la reacción siguen indicando la presencia significativa de un compuesto que se descompone en torno a los 665 K.

3.3. Influencia del pH

Manteniendo la hipótesis de que la desactivación pueda estar ligada a la interacción del furfural con la superficie (bien adsorción física o bien quimisorción con los furoatos) y las posibles reacciones de oligomerización que ello implica, las condiciones de operación se modifican para analizar la influencia del pH de la reacción. El pH de la muestra de partida, 4,75, puede dar lugar a adsorciones estables en condiciones ácidas. Utilizando diferentes proporciones de disoluciones básicas, el pH de la disolución se incrementó a 7, 8 y 9. Manteniendo las condiciones de 10:1 para la relación molar de reactivos. Los perfiles obtenidos se muestran en la Figura 4. Se obtienen perfiles decrecientes para ambos reactivos, con la única excepción de la reacción llevada a cabo a pH 8. En estas condiciones, se alcanzan unas concentraciones estables de 30 y 1 mmol/L de C10 y C15, respectivamente. Estos datos representan un rendimiento global del 10 % y se corresponden con una conversión constante del 40 y 15 % de furfural y ciclopentanona, respectivamente.

El análisis de los sólidos recuperados mediante TG, tal y como se observa en la Figura 5, no refleja cambios significativos en los sólidos depositados, con señales a temperaturas similares. Tras las TG's, los materiales mantienen un color marrón-grisáceo, indicando que aún quedan compuestos adsorbidos sobre la superficie, cuya temperatura de descomposición en condiciones inertes es superior a la máxima analizada (873 K). Analizando el porcentaje de masa perdido, destaca la diferencia

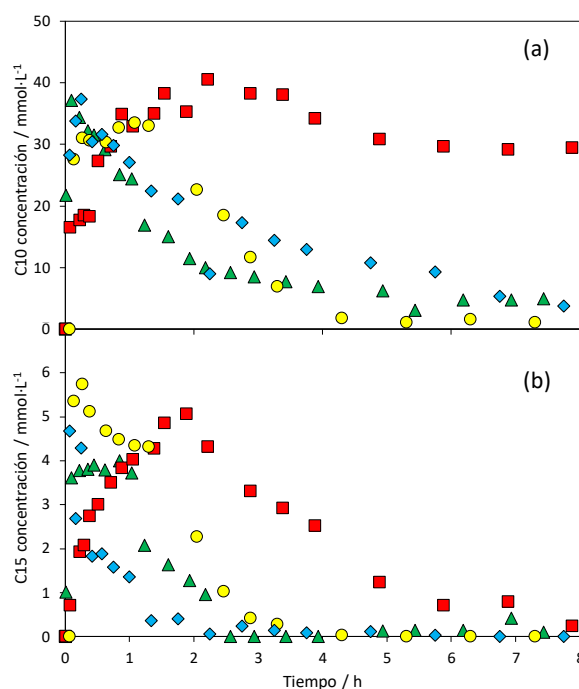


Figura 4. Evolución de la concentración de (a) C10 y (b) C15 en función del pH de la alimentación: 4.5 (▲); 7 (●); 8 (■); 9 (◆)

entre la reacción a pH 8 y el resto de las muestras. En el caso del pH 8 este porcentaje es cercano al 40 %, mientras que en el resto de los casos no supera el 30 % (ni a pH superiores ni a inferiores). En paralelo, los catalizadores se sometieron a análisis de oxidación a temperatura programada (TPO). En todos los casos, tras el análisis, los materiales recuperan el color blanco inicial, sugiriendo que se ha recuperado la superficie catalítica del Mg-Zr, desapareciendo todo lo que pudiera estar adsorbido. A pesar de que el pico principal es análogo en todos los casos (con una temperatura de oxidación alrededor de 600 K), en el caso del catalizador a pH 8 existe otro pico a 535 K, que no aparece en el resto de condiciones. Por el contrario, a este pH no se observa un pico tan significativo a 640 K, constante para el resto de los pH estudiados. Por lo tanto, a pH 8 los productos depositados son, en general, menos pesados que los depositados al resto de condiciones de operación. Para intentar justificar este resultado, se ha determinado el punto isoeléctrico del MgZr (carga neta cero sobre la superficie del catalizador), obteniendo un valor de 7,8.

La buena correspondencia entre este valor y los resultados de operación permiten sugerir que bajo las condiciones isoeléctricas las interacciones entre la materia carbonosa depositada sobre el material y la propia superficie son más débiles, permitiendo que parte de los centros activos se mantengan libres para continuar con la reacción.

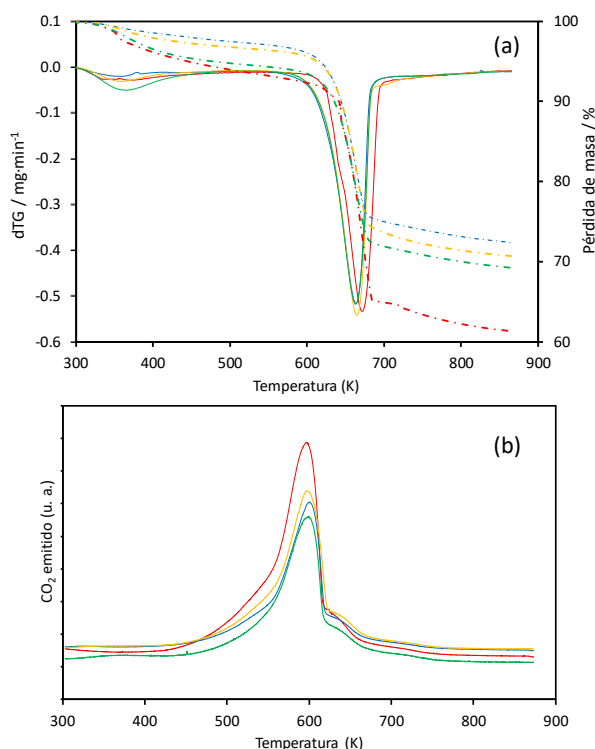


Figura 5. Análisis de (a) TG y (b) TPO de los catalizadores usados a diferente pH de reacción: 4.5 (verde); 7 (amarillo); 8 (rojo); 9 (azul)

4. Conclusiones

Se ha estudiado la condensación aldólica de FFL y CPO partiendo de las condiciones optimizadas en discontinuo. Se ha observado que, si se parte del pH inicial de alimentación, tiene lugar una reacción lateral de formación de acetal junto con una desactivación total del catalizador. Por lo tanto, se ha incrementado el pH hasta 8 obteniendo perfiles constantes tras ocho horas de reacción, consiguiendo un rendimiento global a productos del 10% con conversiones cercanas al 40 % de furfural.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO) (contrato CTQ2014-52956-C3-1-R).

6. Referencias

- [1] D. M. Alonso, J. Q. Bond, J. A. Dumesic, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1493.
- [2] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chemical Reviews*, 107 (2007)2411.
- [3] M. Stocker, *Angewandte Chemie-International Edition*, 47 (2008) 9200.
- [4] G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Catalysis Today*, 111(2006), 119.

- [5] M. Hronec, K. Fulajtárova, T. Liptaj, N. Prónayová, T. Soták, *Fuel Processing Technologies*, 138 (2015) 564.
- [6] D. Liang, G. Li, Y. Liu, J. Wu, X. Zhang, *Catalysis Communications*, 81 (2016) 33.
- [7] L. Hora, V. Kelbichová, O. Kikhtyanin, O. Bortnovskiy, D. Kubička, *Catalysis Today*, 223 (2014) 138.
- [8] D. Nguyen Thanh, O. Kikhtyanin, R. Ramos, M. Kothari, P. Ulbrich, T. Munshi, D. Kubička, *Catalysis Today*, 277 (2016) 97.
- [9] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Applied Catalysis B*, 113–114 (2012) 201.
- [10] J. Cueto, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Applied Catalysis B*, 201 (2017) 221.
- [11] H. Olcay, A.V. Subrahmanyam, R. Xing, J. Lajoie, J.A. Dumesic, G.W. Huber, *Energy Environmental Science*, 6 (2013) 205.
- [12] R.M. West, Z.Y. Liu, M. Peter, C.A. Gärtner, J.A. Dumesic, *Journal of Molecular Catalysis A*, 296 (2008) 18.
- [13] J. Guo, G. Xu, Z. Han, Y. Zhang, Y. Fu, Q. Guo, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2 (2014) 2259.
- [14] M. Hronec, K. Fulajtárova, I. Vávra, R. Soták, E. Dobrocka, M. Micusík, *Biomass Bioenergy*, 63 (2014) 291.
- [15] J. Cueto, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *ChemCatChem*, 9 (2017) 1765.
- [16] M. Hronec, K. Fulajtárova, T. Liptaj, M. Štolcová, N. Prónayová, T. Soták, *Biomass Bioenergy*, 63 (2014) 291.
- [17] Q. Deng, J.S. Xu, P.J. Han, L. Pan, L. Wang, X.W. Zhang, J.J. Zou, *Fuel Processing Technologies*, 148 (2016) 361.
- [18] J. Cueto, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, (2017) online.
- [19] M. A. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, A. Marinas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 218 (2004), 81.
- [20] J.T. Scanlon, D.E. Willis, *Journal of Chromatography Science*, 23 (1985) 333.
- [21] O. Kikhtyanin, E. Lesnik, D. Kubicka, *Applied Catalysis A: General*, 525 (2016) 215.

TRATAMIENTO DE CONCENTRADOS DE NITRATO DE PLANTAS DE DESALINIZACIÓN DE AGUA POR REDUCCIÓN CATALÍTICA: UTILIZACIÓN DE CATALIZADOR Pd, In/Al₂O₃ DE BAJA CARGA METÁLICA

F. Miranda Zoppas^{ab}, A. Moura Bernardes^b, E. Miró^{a*}, F. A. Marchesini^a

^a Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ, UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina

^b Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M-UFRGS), Porto Alegre, Brazil

*E-mail: emiro@fiq.unl.edu.ar

Resumen

El nitrato es un contaminante persistente en aguas superficiales y subterráneas. Entre las posibles técnicas de tratamiento, se ha propuesto la reducción catalítica. El objetivo de este trabajo es analizar la posibilidad de tratar agua con una alta concentración de nitrato, utilizando el proceso de reducción catalítica, a través del uso de un catalizador con baja carga metálica (Pd:In/ γ -Al₂O₃, 1:0.25 % wt). Además, se evaluó la eliminación del nitrato utilizando ácido fórmico como agente reductor, como una forma de aportar nueva información sobre la aplicación de este ácido en concentrados provenientes de electrodiálisis. De las condiciones evaluadas, los pH 4 y 5 fueron las mejores condiciones encontradas para obtener total conversión de nitratos. De las condiciones que promovieron total reducción del nitrato, la mejor selectividad hacia N₂ fue obtenida a pH 4 (97,1%). La caracterización de los catalizadores mostró que las partículas metálicas están bien dispersas en la superficie. Este estudio sugiere que el ácido fórmico puede ser utilizado con alta eficiencia en la reducción catalítica de concentrados de electrodiálisis. Además, la baja carga metálica utilizada presentó resultados muy prometedores para futuras aplicaciones.

Palabras clave: reducción catalítica, catalizador de baja carga, remoción de nitrato, tratamiento de agua.

Abstract

Nitrate is a persistent contaminant in ground and surface water. Among the possible treatment techniques, the catalytic reduction was proposed as promissory one. This work aims to treat water with high nitrate concentration with catalytic reduction process, using low noble metal loading catalyst (Pd:In/ γ -Al₂O₃, 1:0.25 % wt). In addition, the elimination of nitrate was evaluated using formic acid as a reducing agent, in order to provide new information about the application of formic acid in electro dialysis concentrates. Between studied conditions, the pH 4 and 5 were found as the best ones to obtain total nitrate conversion. The best selectivity towards N₂ was obtained at pH 4 (97.1%). The catalysts characterization showed that metallic nanoparticles are homogeneously dispersed on the surface. This study showed that formic acid could be used with high efficiency for the catalytic reduction of nitrates concentrates. In addition, the low metal loading used in the catalysts presented very promising results in future applications.

Keywords : catalytic reduction, low charge catalyst, nitrate removal, water treatment.

1. Introducción

El alto nivel de contaminación del agua con nitratos es un problema mundial. Esta contaminación está relacionada con el uso intensivo de fertilizantes en la agricultura, los lixiviados del desagüe urbano, las aguas residuales industriales sin tratar [1] y las fuentes naturales. Hay muchas formas de tratar el nitrato [2, 3], como por ejemplo: los procesos biológicos, la reducción catalítica, la electrodiálisis (ED), el intercambio iónico y la ósmosis inversa [4, 5]. Los procesos biológicos presentan complicaciones por exigir constante monitorización del crecimiento de los microorganismos [6], lo cual puede generar dificultades operativas y generación de lodo. En los casos de electrodiálisis y ósmosis inversa, la eliminación del efluente salino concentrado, generado durante la desalinización del agua también es un problema a resolver [7]. Esos procesos generan dos tipos de soluciones, una concentrada en aniones (concentrado) y una diluida (solución tratada) [8, 9]. Por otro lado, la reducción catalítica del nitrato se considera uno de los métodos más prometedores para la desnitrificación del agua [10-13]. En este proceso, los nitratos se reducen a nitrógeno gaseoso usando un agente reductor. Sin embargo, en este procedimiento, también se pueden formar compuestos indeseables tales como amonio y nitrito.

El mecanismo generalmente aceptado para la desnitrificación catalítica es el que ocurre en dos etapas: un primer paso, con la reducción de NO_3^- a NO_2^- por un metal promotor (por ejemplo: Cu, In, Sn), y un segundo paso, con la reducción de NO_2^- a N_2 o NH_4^+ , llevada a cabo por Pd o Pt. El metal noble además cumple la función de regenerar el In, de este modo la partícula bimetálica Pd:In es la que en conjunto actúa en el proceso [14]. Los gases de nitrógeno presentes en los productos son óxidos de nitrógeno y nitrógeno molecular, pero se ha demostrado que la concentración de óxidos de nitrógeno es insignificante [15]. El agente reductor más comúnmente usado y estudiado en esta reacción es el hidrógeno. Trabajos recientes estudian formas de proveer el hidrógeno para la reacción sin necesitar burbujear el gas directamente al sistema, por una cuestión económica y también de seguridad operacional [16, 17]. Como alternativa al uso del hidrógeno en su forma convencional, el ácido fórmico (AF) ha sido propuesto, debido a su habilidad en descomponerse en H_2 y CO_2 [18] en la superficie de varios metales nobles, como el Pd [15], lo que suministra agente reductor y control de pH in situ. En comparación con el gas H_2 , el ácido fórmico es fácil de manejar y dosificar la cantidad correcta. Hay que destacar

que el hidrógeno que se forma en la superficie del catalizador a partir de la reacción de descomposición del AF, se produce in situ y queda adsorbido en la partícula de Pd del catalizador [18]. Además, hay algunos estudios que reportan buenos resultados de conversión de nitratos utilizando catalizadores en polvo [14, 17], sin embargo, los estudios presentan concentraciones iniciales de nitrato muy bajas y carga metálica altas, en general 5%. No hay información en la literatura de la reducción catalítica de altas concentraciones de nitrato utilizando el AF como agente reductor, y por eso ese estudio busca aportar nuevos resultados.

El objetivo de ese trabajo fue evaluar la eliminación de nitrato en altas concentraciones (443 mg/L), para simular un efluente de concentrado de electrodiálisis. Se analiza la eficacia del ácido fórmico para la reacción de reducción de nitrato con un catalizador de baja carga de metal: Pd, In (1:0,25)% en peso, soportado en alúmina. Los catalizadores fueron caracterizados por ICP y DRX.

2. Experimental

2.1 Preparación

Los catalizadores conteniendo Pd, In se prepararon por impregnación húmeda del soporte. Se usaron soluciones de cloruro de paladio (PdCl_2) y cloruro de indio (InCl_3) para obtener el catalizador bimetálico, siendo el Pd como metal noble e In como metal promotor. Se añadió una masa de soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CK 300, área superficial 160 m^2/g , 0.5 cm^3/g volumen de poro) a un vaso de precipitado con un volumen de soluciones de Pd e In para obtener el % en peso del metal deseado, es decir, 1,00% de Pd y 0,25% de In. Seguidamente, se calentó la suspensión (80 °C) con agitación, hasta la evaporación total del líquido y se secó en estufa a 80°C durante 12 h. Posteriormente, los catalizadores fueron calcinados en flujo de aire 4 h a 500°C. Luego de la calcinación, se redujeron con hidracina a 40°C, por 1h, se enjuagaron con agua desionizada y secaron en estufa a 80°C.

2.2 Caracterización

El catalizador fue caracterizado por la técnica de ICP (plasma de acoplamiento inductivo) ICP-OPTIMA 2100, Perkin Elmer y DRX (Difracción de rayos X) equipo Shimadzu XD-D1 usando $\text{CuK}\alpha$ radiación a 30 kV y 40 mA. La velocidad de scan fue 2°/min en el rango de $2\theta=10-90^\circ$. Por ICP se determinó que la carga metálica del catalizador es Pd (0,95%) In (0,23%).

2.3 Evaluación catalítica

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor tipo batch, de 250 mL, de fondo redondo, de 3 bocas, equipado con agitación magnética y control de temperatura. La concentración inicial en nitratos del medio de reacción fue de 443 mg/L de NO_3 , con 200 mg de catalizador y el agente reductor, siendo el volumen total final de reacción igual a 80 mL. En las reacciones se utilizó AF con la proporción molar 2:5, nitrato : reductor, es decir, la proporción estequiométrica [14]. Para corrección del pH se usó una solución de ácido fórmico 0,4 M en cantidades que resultan despreciables si se las compara con la concentración de los reactivos. En la tabla 1 están descritas las condiciones de operación de cada reacción. La diferencia entre C y D es que al inicio se ajusta el pH a 5 para iniciar la reacción, pero en D no se corrige el pH durante la reacción.

Tabla 1. Condiciones de reacción.

| Reacción | pH | Corrección pH |
|----------|----|---------------|
| A | 3 | AF |
| B | 4 | AF |
| C | 5 | AF |
| D | 5 | - |

Los resultados se expresan como conversión X (%) y selectividad S (%), como definido en las ecuaciones 1 y 2.

$$X(\%) = \left[1 - \left(\frac{C}{C_0} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

$$S(\%) = \left[\frac{C_A}{C_0 - C} \right] \times 100 \quad (2)$$

Donde C_0 es la concentración de nitratos al inicio de la reducción, C es la concentración de nitratos al tiempo t, y C_A es la concentración de productos (nitritos o amonio) al tiempo t. La selectividad a compuestos de nitrógeno, principalmente N_2 es calculada con la ecuación 3 por balance de masa, siendo la diferencia entre las selectividades a nitrito y amonio, obtenidas con la ecuación 2

$$S(\text{N}_2) = 100 - (S_{\text{NH}_4}) - (S_{\text{NO}_2}) \quad (3)$$

3. Resultados y discusión

3.1 Evaluación catalítica

En primer lugar, es importante mencionar que el nitrato y el ácido fórmico no reaccionan en ausencia de un catalizador en el medio acuoso, es decir, en fase homogénea. Otro punto importante es que el catalizador de Pd 1%, In 0,25%/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ promueve la descomposición del ácido fórmico. El AF se descompone totalmente en aproximadamente 40 minutos (datos no

mostrados). En la figura 1 es posible ver las concentraciones de nitrato (Fig. 1-I), amonio (Fig. 1-II) y nitrito (Fig. 1-III) en función del tiempo de reacción.

Efecto de la corrección del pH

En la figura 1-I es posible inferir que la actividad catalítica evoluciona en el orden $\text{pH } 3 < 4 \leq 5$. En ausencia de un corrector de pH (D), se obtuvo la actividad catalítica más baja entre los experimentos comparados. Este efecto observado en D puede estar asociado a la cantidad insuficiente de los productos de la degradación del AF, una vez que, por ser un sistema abierto, parte de los gases pueden salir del sistema antes de reaccionar. Al comparar C y D se observa que la diferencia en actividad catalítica puede ser debida a la cantidad de ácido fórmico que fue agregada durante la corrección de pH, una vez que en C hay más cantidad de ácido fórmico disponible para descomponerse en la superficie del catalizador.

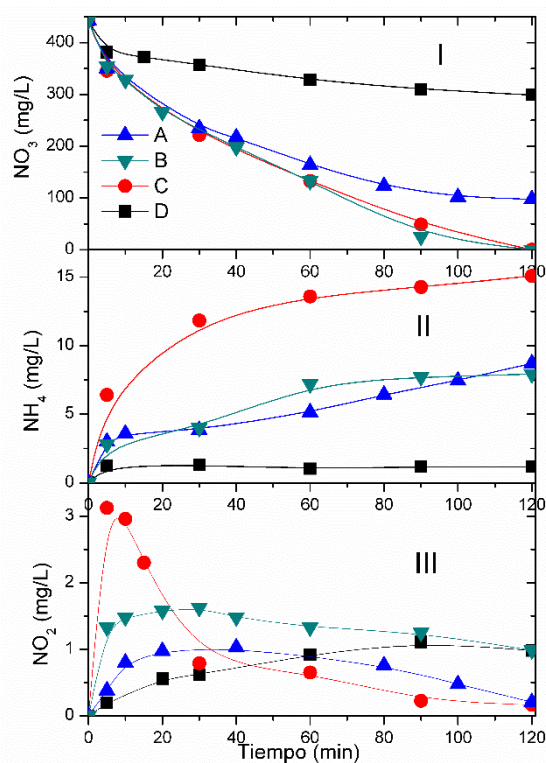


Figura 1. Concentración de iones versus tiempo de reacción.

Formación de amonio

En la figura 1-II es posible ver que a pH 5 la formación de amonio es de 15,0 mg /L. Con pH 4 se logra obtener la misma conversión de nitrato, pero generando sólo 7,5 mg/L de amonio, por lo que sería la condición más viable, considerando el compromiso entre alta conversión y baja selectividad a amonio. En ausencia de corrección

de pH, la cantidad de amonio generado es 1,5 mg/L, 10 veces menor que la reacción C. Eso puede estar relacionado con el hecho de que la menor conversión promueve menos formación de los productos de reacción.

Formación de nitrito

Cuando el pH no está controlado, el nitrito no se consume por completo (Fig. 1-III) después de 120 minutos de reacción (D). De hecho, aquí también es posible ver que la mejor opción para el control del pH es la adición de pequeñas cantidades de ácido fórmico. Además, el hidrógeno formado durante la descomposición del ácido fórmico no está disponible solo para la reducción de nitrato, sino también para reducir el nitrito a N_2 o NH_4^+ , por lo que la mezcla de alícuotas de ácido fórmico no solo controla el pH, sino que también proporciona un agente reductor adicional para completar la reacción.

En comparación con otros trabajos en la literatura, Choi et al [17] estudiaron la reducción de 50 mg/L de nitratos con catalizador de Pd 5%-Cu 1,25%/ γ - Al_2O_3 , igual relación molar que del catalizador utilizado en ese estudio, utilizando el ácido fórmico como agente reductor. Ellos obtuvieron la mejor conversión de 77% de NO_3^- utilizando el ácido fórmico con una concentración dos veces la proporción estequiométrica. El presente estudio usa 5 veces menos carga metálica de Pd y logró reducir totalmente el nitrato en pH 4 (B) y 5 (C), lo que muestra que las condiciones elegidas son muy prometedoras para su aplicación en tratamiento de aguas contaminadas con nitratos. La diferencia también puede estar asociada a los distintos metales promotores, y el In podría ser más efectivo que el cobre en la reducción catalítica, en la etapa de reducción del nitrato a nitrito, considerando la misma proporción molar. Esa comparación ya fue realizada utilizando fibras naturales como soporte y el catalizador bimetálico Pd, In fue diez veces más activo que Pd, Cu en iguales condiciones [19].

En el estudio de Garron y Epron [14], ellos evaluaron un catalizador de Pd (5%), Sn (1,5%), soportado en SiO_2 y controlaron el pH utilizando el AF. Los resultados fueron comparados con los obtenidos utilizando el control de pH con los gases CO_2/H_2 . Se comprobó que el uso del AF in situ promueve menor selectividad a NH_4^+ . En el mismo trabajo se logró la total conversión de nitratos y eliminación del AF al utilizar la concentración estequiométrica AF: NO_3^- 5:2. Cabe señalar que la concentración inicial de nitrato era 180 veces menor que la del presente trabajo.

En la Tabla 2 están expuestos los resultados

obtenidos para la selectividad a nitrógeno gas, calculados en misma conversión.

Tabla 2. Selectividad a N_2 determinada en misma conversión (34%) y a los 120 minutos de reacción.

| Reacción | SN_2^a | SN_2 120' | $X_{120'}$ (%) |
|----------|----------|-------------|----------------|
| A | 96,8 | 93,1 | 78,9 |
| B | 97,1 | 93,6 | 100,0 |
| C | 92,6 | 88,2 | 100,0 |
| D | 98,5 | 98,9 | 34,0 |

^a Conversión de 34%.

Es posible visualizar que en condiciones de igual conversión la mayor selectividad a N_2 fue lograda en el caso D. Eso estaría asociado a la baja conversión, que genera menos productos de reacción. Sin embargo, si miramos hacia altas conversiones de nitrato, la mejor condición es B, ya que promueve total conversión de nitratos a los 120 minutos y con 97,1% de selectividad hacia N_2 . Ese valor de selectividad a la misma conversión es comparable con la literatura al utilizar H_2 como agente reductor, en donde con catalizador de Pd, In/ Al_2O_3 se obtuvo 95% de selectividad hacia N_2 a la conversión total [11].

El comportamiento observado a 120 minutos (caída de la selectividad a N_2) es esperado, ya que el amonio formado se acumula en el reactor como producto final. La caída de la selectividad hacia los compuestos deseados también podría estar asociada a cambios en la superficie del catalizador.

3.2 caracterización

Los patrones de XRD de Pd, en catalizadores soportados de alúmina se muestran en la Figura 2.

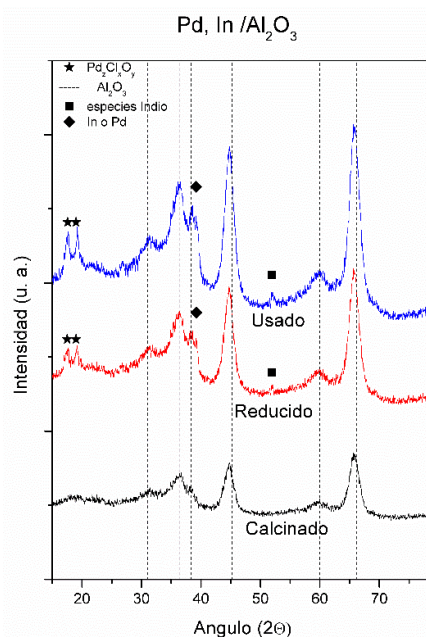


Figura 2. Señales de DRX de los catalizadores de Pd, In/ γ - Al_2O_3 : calcinado, fresco y usado en la reacción C.

Los catalizadores preparados, antes de la reacción (calcinados, reducidos con hidracina) y después de la reacción C muestran picos correspondientes a γ - Al_2O_3 . Esos picos se pueden ver en todas las muestras a 36.7 °, 40.0 °, 45.7 ° y 66.7 °. No se detectan señales correspondientes a In_2O_3 o PdO en muestras frescas y reducidas. Estos resultados indican que las partículas de metal u óxido en γ - Al_2O_3 están muy dispersas o, considerando la baja carga de catalizador, están por debajo del límite de detección del equipo de XRD. Las señales ligeras a ángulos bajos en muestras reducidas y usadas, están asociadas a especies de Pd_2OCl_2 , probablemente formadas a partir de las sales de precursores. Alrededor de 52 ° se detecta la señal de óxido de indio (PDF 6-416), que está acorde con el proceso redox, porque esta banda aumenta su intensidad en la muestra usada. El aumento de la intensidad de las señales en la muestra usada podría indicar un leve aumento en el tamaño de partícula, pero eso se confirmará por medio de otras técnicas de caracterización como SEM (*Scanning Electron Microscopy*), por ejemplo.

4. Conclusiones

Los datos experimentales obtenidos en este estudio mostraron que catalizadores con baja carga metálica poseen alta eficiencia en la reducción catalítica de altas concentraciones de nitrato. El control del pH en el proceso es esencial ya que influye directamente en la actividad catalítica y la selectividad al amonio, que es un producto indeseable. Además, se logró obtener altas selectividades hacia el gas N_2 en las condiciones estudiadas.

Ese hecho muestra que además de ser viable técnicamente el empleo de catalizadores de baja carga, también es viable económicamente, por utilizar 5 veces menos metal noble que los estudios tradicionales empleados para la reducción de nitratos.

Ese estudio aporta nueva información para el tratamiento de concentrados de electrodiálisis y osmosis inversa. El ácido fórmico fue capaz de suministrar continuamente hidrógeno a través de la reacción de descomposición, de modo que el nitrato se redujo por completo en pH 4 y pH 5. Utilizar el ácido fórmico proporciona un agente reductor de una manera más controlada, evitando la sobre- y como consecuencia el aumento de la selectividad a amonio.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero recibido de ANPCyT (PICT) (2014-1379, 2014-

2408), UNL, CYTED y Proyecto CAPES-MERCOSUR (CAPG-BA).

6. Referencias

- [1] C. Franch, E. Rodríguez-Castellón, Á. Reyes-Carmona, A.E. Palomares, *Applied Catalysis A: General* 425–426 (2012) 145-152.
- [2] M.H. Mahmoud, E. Abdel-Aal, R. M. Abdelhamed, A. Kandil, *Denitration of Coke Plant Wastewater Using A Bench-Scale Electrodialysis Unit Via Statistical Design*, 2015.
- [3] A. Kapoor, T. Viraraghavan, *Journal of Environmental Engineering* 123 (1997) 371-380.
- [4] P.M. Ayyasamy, K. Shanthi, P. Lakshmanaperumalsamy, S.-J. Lee, N.-C. Choi, D.-J. Kim, *J Biosci Bioeng* 104 (2007) 129-134.
- [5] C. Della Rocca, V. Belgiorno, S. Meriç, *Desalination* 204 (2007) 46-62.
- [6] V. Matějů, S. Čížinská, J. Krejčí, T. Janoch, *Enzyme and Microbial Technology* 14 (1992) 170-183.
- [7] M.L. Bosko, M.A.S. Rodrigues, J.Z. Ferreira, E.E. Miró, A.M. Bernardes, *J Membrane Sci* 451 (2014) 276-284.
- [8] L.J. Banasiak, T.W. Kruttschnitt, A.I. Schäfer, *Desalination* 205 (2007) 38-46.
- [9] A.M. Bernardes, R.F.D. Costa, V.L.V. Fallavena, M.A.S. Rodrigues, M.D. Trevisan, J.Z. Ferreira, *Metal Finishing* 98 (2000) 52-114.
- [10] F.M. Zoppas, F.A. Marchesini, A. Devard, A.M. Bernardes, E.E. Miró, *Catal Commun* 78 (2016) 59-63.
- [11] F.A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miró, *Applied Catalysis A: General* 348 (2008) 60-70.
- [12] F.A. Marchesini, N. Picard, E.E. Miró, *Catal Commun* 21 (2012) 9-13.
- [13] N. Barrabés, J. Sá, *Applied Catalysis B: Environmental* 104 (2011) 1-5.
- [14] A. Garron, F. Epron, *Water Res* 39 (2005) 3073-3081.
- [15] U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.-D. Vorlop, *Catalysis Today* 55 (2000) 79-90.
- [16] Y. Ding, W. Sun, W. Yang, Q. Li, *Applied Catalysis B: Environmental* 203 (2017) 372-380.
- [17] E.-k. Choi, K.-h. Park, H.-b. Lee, M. Cho, S. Ahn, *Journal of Environmental Sciences* 25 (2013) 1696-1702.
- [18] U. Prüsse, K.-D. Vorlop, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 173 (2001) 313-328.
- [19] D.P. Durkin, T. Ye, J. Choi, K.J.T. Livi, H.C.D. Long, P.C. Trulove, D.H. Fairbrother, L.M. Haverhals, D. Shuai, *Applied Catalysis B: Environmental* 221 (2018) 290-301.

REAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ALARANJADO DE METILA COM TiO₂ IMOBILIZADO EM TELA DE SERIGRAFIA

Daiane Marques de Oliveira, Joelma Ribeiro de Melo, Nádia Regina Camargo Fernandes, Marcos de Souza*

LabCat/DEQ/Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil

**E-mail: msouza2@uem.br*

Resumo

A fotocatalise é reconhecida por pesquisadores como uma alternativa para a degradação de efluente, principalmente utilizando o dióxido de titânio (TiO₂) como fotocatalisador, que por ser um pó muito fino apresenta algumas dificuldades na sua aplicação, como a perda contínua do catalisador ou a necessidade de tratamento posterior para removê-lo da solução tratada, gerando elevação de custos de processos e inviabilizando sua utilização prática. Por isso a importância da imobilização do fotocatalisador em um substrato estruturado (suporte), com a qual é possível excluir a necessidade de filtração posterior e ainda permitir a sua reutilização. Neste trabalho, o TiO₂ foi imobilizado em uma tela de nylon, cujo resultado foi confirmado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). Essa tela foi utilizada em uma reação de degradação de alaranjado de metila (AM). A descoloração foi de 64,68%. Para confirmar se houve degradação do corante, realizou-se a análise de carbono orgânico total (COT), com a qual verificou-se uma degradação de 55,56%. Apesar dos resultados de degradação serem bons, o revestimento do substrato de nylon apresentou algumas falhas.

Palavras chave: Fotocatálise, Processos oxidativos avançados, Catalisador estruturado, Dióxido de titânio, Kronos.

Abstract

Photocatalysis is well recognized by researchers for effluent degradation, especially using its best catalyst titanium dioxide (TiO₂), however it is a very fine powder, using this catalyst, we have some difficulties, such as the continuous loss of the catalyst or need for further treatment to remove it from the treated solution, thus generating a cost increase of processes and making its use unviable, therefore the need for a methodology of immobilization of the photocatalyst in a support, thus excluding the need for posterior filtration and still makes possible the reuse of the same. In this work, TiO₂ was immobilized on a nylon screen, we confirmed its immobilization by scanning electron microscopy (SEM) and by dispersive energy spectroscopy (EDS), this screen was used in a degradation reaction of methyl orange (MO), the discoloration was 64.68% and to confirm if there was degradation we performed the total organic carbon (TOC) analysis. A degradation of 55.56% was confirmed. Although the degradation results were good, the coating showed some flaws.

Keywords: Photocatalysis, Advanced oxidation processes, Structured catalyst, Titanium dioxide, Kronos.

1. Introdução

A poluição das águas tem recebido atenção mundial significativa, uma vez que se tornou um problema ambiental de longa duração que ameaça a sobrevivência humana, especialmente a poluição orgânica [1]. Um grande exemplo desses poluentes são os corantes têxteis. Devido a não-biodegradabilidade e a elevada solubilidade dos corantes em água, processos de lodos ativados foram considerados ineficazes para a remoção de corantes, que são resistentes ao tratamento aeróbio. Também tem sido relatado que a produção de compostos cancerígenos, tais como aminas aromáticas podem ocorrer durante o tratamento anaeróbio de corantes [2].

Os métodos de tratamento de efluentes convencionais, tais como a coagulação, floculação, filtração, electro-floculação, osmose reversa e adsorção, não resolvem o problema em uma única etapa, eles retiram a carga tóxica do efluente e formam um efluente mais concentrado, criando deste modo uma poluição secundária, que necessita de tratamento posterior [2].

Um método alternativo e eficiente utilizado para mitigar a presença de corantes nas águas residuais é a fotocatalise, que consegue mineralizar a carga tóxica do efluente. Entre vários fotocatalisadores de óxidos semicondutores, o dióxido de titânio (TiO_2) é um fotocatalisador importante devido ao seu forte poder de oxidação e não toxicidade. Embora degradações fotocatalíticas de compostos orgânicos tóxicos presentes em água ou no ar terem sido investigadas intensamente nos últimos dez anos, ainda há alguns problemas para as aplicações práticas [3].

O TiO_2 é convencionalmente comercializado sob a forma de pó, podendo ser aplicado diretamente no tratamento de águas residuais em suspensão [4]. Embora, quando utilizado dessa forma ele possua uma maior área específica disponível para a reação, o que leva a uma alta eficiência, esse método ainda apresenta algumas desvantagens, como por exemplo, os elevados custos de recuperação do catalisador após a reação.

Por isso a necessidade de imobilizar o catalisador em um suporte estável, e a importância de encontrar uma técnica adequada para a imobilização que irá minimizar as desvantagens de se utilizar o catalisador em suspensão.

O presente estudo visa encontrar uma metodologia de imobilização de TiO_2 para uma eficiente degradação fotocatalítica do azo-corante alaranjado de metila.

2. Procedimento Experimental

2.1. Preparo da Solução Precursora

A metodologia utilizada foi adaptada do procedimento proposto por Jo e Tayade [2]. Inicialmente 2,5 ml de tetraisopropóxido de titânio $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (97%, Sigma Aldrich) foram adicionados a 0,5 ml de ácido acético glacial (PA-NUCLEAR) sob agitação em atmosfera inerte de nitrogênio, após a homogeneização foi adicionado 50 ml de água de osmose reversa, gota a gota, sob agitação. Na sequência adicionou-se 0,3 ml de ácido nítrico (65% PA - QUÍMICA MODERNA) até se obter um gel branco, mantendo agitação por 30 min. Este gel foi aquecido, sob refluxo, a 80°C durante 3 h. O Sol resultante foi agitado até retornar à temperatura ambiente. Após arrefecimento, adicionou-se 1 g de catalisador comercial de TiO_2 (o titanium dioxide KRONOS® 1171) à solução. A suspensão resultante foi agitada em banho ultrassônico durante 30 min. Após a agitação, utilizou-se o sobrenadante para o revestimento.

2.2. Imobilização

A imobilização foi realizada por wash-coating. A tela de serigrafia com dimensões de 10 cm \times 20 cm (Nylon), limpa e com sua massa aferida inicialmente, ficou submersa na solução por 10 min, posteriormente ela foi levada à estufa por 30 min a 80°C , sempre em posição vertical. Esse procedimento foi repetido por três vezes. Após essa etapa, a tela foi mantida em estufa por 36 h. As telas contendo TiO_2 imobilizado por imersão foram então chamadas de KR/36h, em referência ao TiO_2 fornecido pela KRONOS e às 36h de tratamento térmico.

2.3. Caracterizações

As imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em microscópio QUANTA 250-Oxford Instruments contendo a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplado, localizado no Complexo de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM. Antes da análise, as amostras (cerca de 1cm^2) foram coladas sobre fita de carbono dupla face, metalizadas com uma fina camada de ouro, no equipamento SHIMADZU IC-50 ION COAT, através do processo de "Sputtering", para propiciar condutividade elétrica ao material e evitar o efeito de carregamento.

As amostras foram submetidas à análise de infravermelho de refletância total atenuada. (ATR) em um espectrômetro Bruker modelo Vertex 70v, localizado no DFI-UEM, à temperatura ambiente. As amostras ficaram em

contato físico com o cristal que apresenta um alto índice de refração (2 a 4) na banda do infravermelho, a qual foi realizada com um acessório atenuador universal de refletância total (UATR - Platinun ATR). A tela após a imobilização foi cortada em pedaços de tamanhos adequados para preencher o porta-amostra.

Foram realizadas 15 varreduras para cada amostra, com uma faixa espectral de 4000 – 400 cm^{-1} e uma resolução de 4 cm^{-1} .

2.4. Reação fotocatalítica

A reação foi conduzida em um reator anular de vidro borossilicato de 8 cm de diâmetro e 13cm de altura, onde uma tela de 20 × 10 cm^2 com TiO_2 imobilizado em sua superfície ficou totalmente imersa em solução (350 ml) de azo-corante modelo, no caso, o alaranjado de metila (AM) 10 ppm.

O ponto de carga zero do TiO_2 é pH 6,83 [5] e como o AM é aniônico, sua degradação é favorecida em pHs ácidos. Ainda, de acordo com a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico Europeia (OCDE), em seu guia de orientações para o teste de produtos químicos, o pH dos efluentes varia de 4 a 9 [6], assim estabeleceu-se o pH ácido mínimo da OCDE para avaliar a reação de fotocatalise.

O conjunto de fonte de radiação (lâmpada UVC-7 W e tubo de quartzo) foi imerso na solução (Figura 1), ficando posicionado no centro do reator.

O meio reacional ficou 30 min no escuro para avaliar a adsorção do corante na superfície da tela. Decorridos esse tempo, retirou-se uma alíquota do meio reacional (3,5 ml) que foi filtrada em filtro de 0,22 μm . A reação seguiu-se por mais seis horas, sendo que nas três horas iniciais foram retiradas alíquotas a cada 30 min e posteriormente apenas na sexta e última hora de reação. As amostras retiradas foram analisadas utilizando um espectrofotômetro UV-Visível de varredura (UV-1601PC UV-visible spectrophotometer - Shimadzu), para confirmar a descoloração do corante através da relação da sua absorbância com a concentração de corante.

Com as mesmas condições anteriores realizou-se o ensaio com 350 ml de solução de AM (10 ppm/pH 4), porém, nesse caso, sem a tela com catalisador, apenas com a radiação para avaliar a contribuição da fotólise na reação.

2.4.1. Carbono Orgânico Total

A fim de confirmar a mineralização do efluente, foram realizadas análises de Carbono Orgânico

Total (COT) da solução inicial, da solução após 6 h de reação de fotocatalise e da solução após 6 h de fotólise (sem a tela catalítica). O COT foi determinado pelo método colorimétrico. 10 mL de amostra foram adicionados a um erlenmeyer de 50 mL juntamente com 0,4 mL da solução Tampão de pH 2,0. A solução foi agitada moderadamente por dez minutos. Em cada tubo de digestão ácida foi colocado o conteúdo de um envelope de COT Persulfato e 1,0 mL de amostra. Em seguida, a ampola azul, depois de lavada e seca cuidadosamente, foi colocada com o gargalo quebrado no tubo de digestão. Depois de tampados, os tubos foram colocados no reator de DQO por 2 h a 103 °C. Ao término da digestão, os tubos, já frios, foram lidos no espectrofotômetro utilizando o programa 425 zerado com o branco preparado da mesma forma que as amostras, porém utilizando água livre de orgânicos. O kit utilizado foi o Total Organic Carbon Direct Method Mid Range Test 'N Tube™ Reagent Set produzido pela HACH be right.

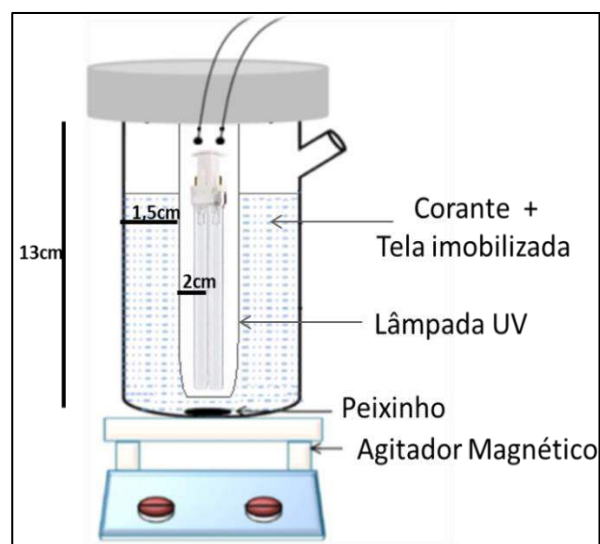


Figura 1: Esquema do Reator de fotocatalise

3. Resultados e discussão

3.1. MEV

A partir das imagens de MEV foi possível observar como o revestimento de TiO_2 ficou aderido ao suporte. Pela imagem da Figura 2, observa-se que existe um revestimento sobre a superfície da tela, porém ele não é tão uniforme quanto desejado, pois existem algumas imperfeições.



Figura 2: Imagem de MEV da KR/36h com ampliação de 500X

A partir da imagem do EDS acoplado ao MEV da Figura 2, observa-se o pico de titânio (Figura 3), confirmando que o que se apresenta no revestimento da tela é realmente TiO_2 , porém os picos foram pequenos, mas ainda presentes.

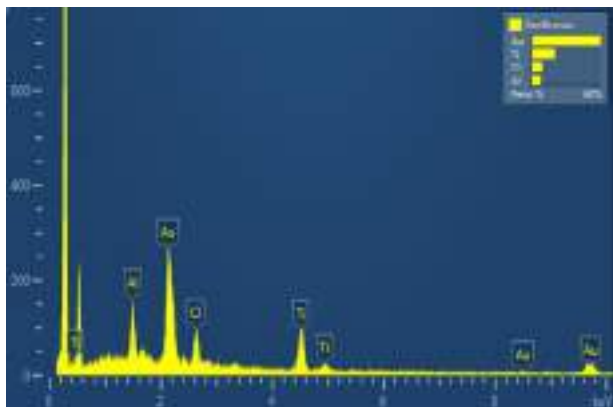


Figura 3: Imagem de EDS da KR/36h.

Em uma aproximação maior da imagem do MEV (4000X) nota-se que as rachaduras são profundas (Figura 4), o que pode inviabilizar a reutilização da tela pois, com o revestimento quebradiço é possível que ele se solte do suporte, se solubilizando no meio reacional.

Para um revestimento uniforme, é necessário que as partículas sejam finas e que tenha uma forte aderência entre a solução e o suporte [7]. Como o catalisador Kronos possui um tamanho de partícula maior, quando comparado a outros catalisadores comerciais, como o da Evonik e o da Sigma-Aldrich, apesar de deixar as partículas maiores decantarem antes de realizar a imersão do suporte, podem ter restado em solução algumas dessas partículas na solução imobilizante, o que justifica o revestimento ter apresentado algumas falhas.

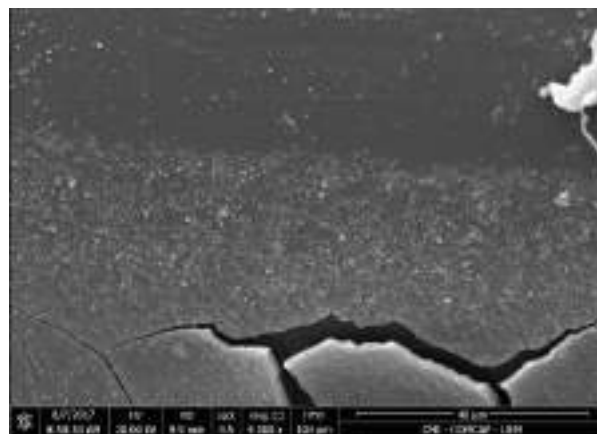


Figura 4: Imagem de MEV da KR/36h com ampliação de 4000X

3.2. Espectroscopia de infravermelho com Refletância Total Atenuada (ATR)

Na Figura 5 são apresentados os espectros de IR-ATR para a tela limpa e revestida com a suspensão de TiO_2 . Pelo revestimento obtido ser fino, não foi possível detectar picos referentes ao TiO_2 imobilizado e nem diferenças significativas entre os dois espectros, o mesmo ocorreu com ZHIYONG *et al* [8], que em 2006 imobilizou TiO_2 em filmes de fluoreto polivinílico (Tedlar®) e seus espectros de Tedlar carregado com TiO_2 são semelhantes ao espectro Tedlar sem o catalisador. Isso deve-se ao fato que do revestimento ter uma baixa espessura, ou até mesmo o fato dele ser quebradiço. Mesmo não encontrando os picos de titânio, sua presença no suporte foi confirmada anteriormente através do resultado de EDS.

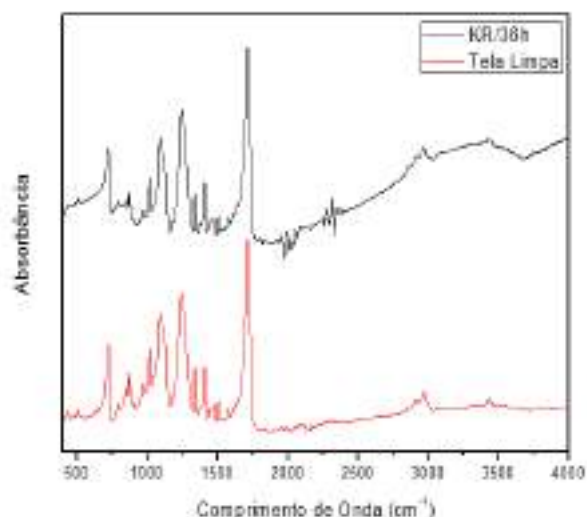


Figura 5: Espectro de Infravermelho da tela limpa e da tela imobilizada com P25.

3.3. Reações Fotocatalíticas

A descoloração foi avaliada em UV-vis e através de uma curva de calibração relacionando a absorbância com a concentração do corante

encontrou-se os dados que completam a Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Descoloração do Alaranjado de Metila

| Tempo (min) | AM | | |
|-------------|--------|------------------|--------|
| | C(ppm) | C/C ₀ | %Desc |
| 0 | 8,927 | 1,000 | 0,000 |
| 30 | 8,371 | 0,938 | 6,229 |
| 60 | 7,582 | 0,849 | 15,068 |
| 90 | 7,128 | 0,798 | 20,158 |
| 120 | 6,997 | 0,784 | 21,620 |
| 150 | 6,313 | 0,707 | 29,285 |
| 180 | 5,314 | 0,595 | 40,478 |
| 210 | 4,928 | 0,552 | 44,795 |
| 390 | 3,153 | 0,353 | 64,681 |

A adsorção obtida após 30 minutos foi baixa, cerca de 6%, já quanto a fotólise, a sua comparação com a fotocatalise está apresentada da Figura 6.

Com as informações anteriores, se confirma que, apesar do revestimento não ser uniforme, houve reação de descoloração, com resultado final de 64,68%, porém a fotólise é responsável por 37,83% dessa reação. Comportamento esperado, pois a lâmpada utilizada na reação é uma UVC com comprimento de onda de 354 nm.

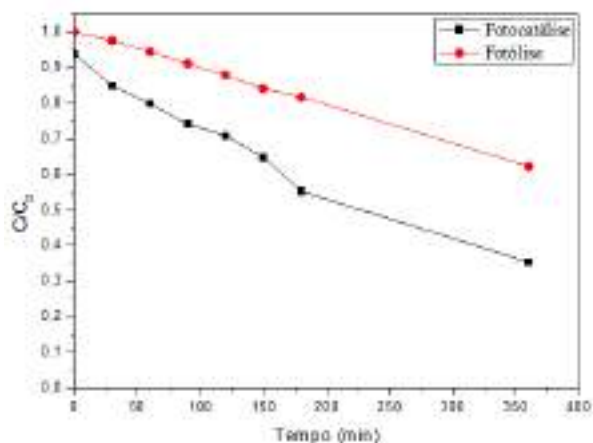


Figura 6: Comparação da fotólise com a fotocatalise da reação com o corante alaranjado de metila (10 ppm pH 4)

3.4. Carbono orgânico total (COT)

A degradação foi confirmada pela análise de COT e os resultados podem ser vistos na Tabela 2.

Os resultados foram semelhantes aos encontrados por UV-Vis, comprovando que houve degradação de mais da metade do efluente bruto

durante a reação de fotocatalise. A fotólise foi responsável pela degradação apenas de 22,22%, confirmando a possibilidade de utilização da tela como suporte de TiO₂ em reações fotocatalíticas.

Tabela 2. Análise de Degradação pela análise de COT

| Reação | % Degradação |
|--------------|--------------|
| Fotocatalise | 55,56 |
| Fotólise | 22,22 |

Um dos objetivos para imobilizar o fotocatalisador em suporte é a possibilidade de reutilização do mesmo. A fim de confirmar essa possibilidade, realizou-se uma análise de MEV da tela após a reação de fotocatalise, tendo como objetivo verificar o estado do revestimento ao final de sua utilização (Figura 7). A partir dos resultados obtidos dessa análise detectou-se novas rachaduras, não presentes inicialmente. Como o revestimento não está uniforme a sua reutilização fica impossibilitada em reações seguintes.

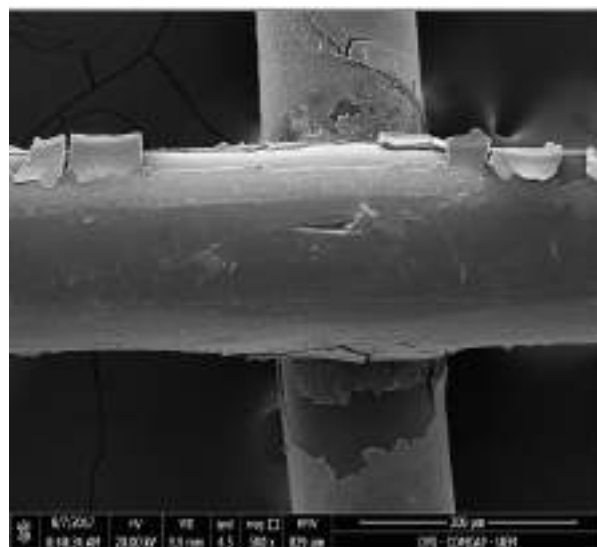


Figura 7: Imagem de MEV da tela KR/36h após sua utilização na reação de fotocatalise do corante alaranjado de metila (10ppm pH4)

Na análise de acúmulo de massa da tela antes e depois da imobilização, observa-se que a quantidade de massa aderida à tela foi de 0,315 mg/cm², e analisando a tela antes e após fotocatalise, verificou-se que houve perda de massa para a solução durante a reação (Tabela 3).

Tabela 3. Variação da massa de catalisador

| Acúmulo / perda de massa da tela | |
|----------------------------------|---------------------|
| Imobilização | Acúmulo de: 63,6 mg |
| Fotocatálise | Perda de: 20,1mg |

4. Conclusões

A tela de nylon foi revestida com TiO₂, resultado confirmado por EDS, porém não formou uma superfície fotocatalítica homogênea. Nas imagens de MEV, se observa que não houve estabilidade da imobilização, e que após a reação sofreu mudanças consideráveis.

A degradação do AM foi confirmada, o que indica que a tela pode ser efetivamente utilizada para esse fim. Porém necessita de uma melhor metodologia e imobilização, que o torne uniforme e que possibilite a reutilização da mesma sem perda de catalisador.

5. Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado.

6. Referências

- [1] D. Liú, G. Wang, D. Liū, J. Lin, Y. He, X. Li, Z. Li, *Optical Materia*, 53 (2016) 155-159.
- [2] W.-K. Jo, R. J. Tayade, *Chinese Journal of Catalysis*, 35, 11, (2014) 1781-1792.
- [3] R. J. Tayade, P. K. Surolia, R. G. Kulkarni, R. V. Jasra, *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, 6 (2007) 455-462.
- [4] S. Singh, H. Mahalingam, P. K Singh, *Applied Catalysis A: General*, 462-463 (2013) 178-195.
- [5] A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi, S. A. Rashid, *Applied Catalysis A: General*, 389, 1-2 (2010) 1-8.
- [6] OCDE, GUIDELINES FOR THE TESTING OF CHEMICALS Hydrolysis as a Function of pH, publicado: 13 de abril de 2004. Disponível: https://archive.epa.gov/scipoly/sap/meetings/web/pdf/111e_hydrolysis.pdf / Acesso em Dezembro, 2017.
- [7] C. Siwińska-Stefańska, M. Nowacka A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, *Corantes e pigmentos*, 97, 2 (2012) 338-348.
- [8] Y. Zhiyong, E. Mielczarski, J. A. Mielczarski, D. Laub, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, J. Kiwi. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 260, 1-2, (2006) 227-234,

Comparación del método de autocombustión y coprecipitación para la síntesis de óxidos mixtos Fe-MgAl empleados en la remoción del cristal violeta

Katherin Archila^a, Alejandro Pérez^b, Crispín Celis^b, Lorena Lugo^b, Rafael Molina^a, Sonia Moreno^a*

^a Estado Sólido y Catálisis Ambiental/Departamento de Química/Facultad de Ciencias/Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

^b Línea de Investigación en Tecnología Ambiental y de Materiales/Departamento de Química/Facultad de Ciencias/Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia

*E-mail: smorenog@unal.edu.co

Resumen

Los colorantes se consideran uno de los mayores contaminantes generados por las industrias textiles, farmacéuticas, de pinturas, etc. Uno de los colorantes que genera mayor impacto negativo sobre el medio ambiente es el cristal violeta (CV), el cual es un compuesto altamente tóxico, cancerígeno y mutagénico. En el presente trabajo, se describe la eliminación del CV en aguas residuales mediante la oxidación catalítica en fase húmeda (CWAO) a condiciones moderadas (temperatura y presión ambiente) utilizando óxidos mixtos de Fe-MgAl obtenidos a partir de dos métodos de síntesis: coprecipitación y auto-combustión. Los sólidos se caracterizaron por DRX, FRX, TPR-H₂ y área superficial BET. El seguimiento del proceso de remoción de CV se realizó durante 8h mediante espectrofotometría UV-Vis para determinar la actividad catalítica, y la selectividad, por TOC y DQO. Los sólidos sintetizados por el método de auto-combustión presentaron los mejores comportamientos catalíticos alcanzando una degradación del 100% del CV, 78% de TOC y 60% de DQO, valores que superan los resultados de otros sistemas reportados en la literatura.

Palabras clave: Autocombustión; Coprecipitación; CWAO; PAOs; Óxidos Mixtos

Abstract

Dyes are considered one of the biggest pollutants generated by the textile, pharmaceutical, paint industries, etc. The crystal violet (CV) is one of the dyes that generates the greatest negative impact on the environment, which is a highly toxic, carcinogenic and mutagenic compound. In the present work, the elimination of the CV in wastewater is described by means of the catalytic oxidation in humid phase (CWAO) at moderate conditions (temperature and pressure) using mixed oxides of Fe-MgAl obtained from two synthesis methods: coprecipitation and self-combustion. The solids were characterized by XRD, XRF, TPR-H₂ and BET surface area. The monitoring of the CV removal process was carried out during 8h by UV-Vis spectrophotometry to determine the catalytic activity and the selectivity, by TOC and COD. The solids synthesized by the auto-combustion method presented the best catalytic results with a 100% degradation of the CV, 78% of TOC and 60% of COD. This catalyst reveals an excellent catalytic behavior compared to other systems reported in the literature.

Keywords: Self-combustion; Coprecipitation; CWAO; AOPs; Mixed Oxides

1. Introducción

En la actualidad la contaminación de los recursos hídricos es uno de los problemas ambientales que aqueja a todos los seres vivos, afectando la salud pública y amenazando el

equilibrio de los ecosistemas. Existen una gran variedad de contaminantes, entre los cuales se destacan los colorantes, debido a sus diversos usos, su alta toxicidad y baja biodegradabilidad. Uno de los más importantes es el cristal violeta (CV) por su alto impacto negativo sobre los cuerpos de

agua y su interacción con la superficie de las células con carga negativa de los diversos seres vivos; por esta razón, los colorantes catiónicos suelen ser más tóxicos que los aniónicos [1,2]. Se han desarrollado diferentes técnicas para la remoción del CV tales como la adsorción, biorremediación, procesos de oxidación avanzada (PAOs), entre otros.

Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química por la generación y uso de especies transitorias, en particular, el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) el cual posee alta eficiencia en la oxidación de la materia orgánica [3]. Dentro de los diferentes PAOs, la oxidación catalítica en fase húmeda (CWAO) permite la mineralización de los contaminantes orgánicos e inorgánicos tales como cianuros y amoníaco; ésta utiliza el aire o el oxígeno como agente oxidante [4]. Además, el uso de un catalizador hace posible la operación en condiciones de temperatura y presión moderadas.

Se han estudiado numerosos catalizadores para los procesos CWAO en aguas residuales, entre los que se incluyen los metales nobles, óxidos metálicos y óxidos mixtos, estos últimos, permiten tener sólidos con altas áreas superficiales y buena dispersión de la fase activa, generando un efecto positivo en la velocidad de reacción y degradación total de los contaminantes. Estos catalizadores están formados por la combinación de dos o más óxidos generalmente de metales que tienen valencias +2, +3, y +4, en una matriz de óxido [5, 6]. Las ventajas que ofrecen los óxidos mixtos son entre otras: la modulación de la acidez superficial, la actividad catalítica y la estabilidad térmica, que conducen a una mayor aplicación en diferentes campos, que la de los óxidos puros [6].

Los óxidos mixtos se preparan mediante numerosos métodos entre los cuales se encuentran: la síntesis hidrotérmica, la coprecipitación, sol-gel, auto-combustión, microemulsión e impregnación [7,8]. Uno de los métodos más empleados es la síntesis por coprecipitación, la cual emplea precursores (uno de los más reportados es la hidrotalcita (HT)), que generan sólidos con alta dispersión y estabilidad de los metales constituyentes, adicional a una elevada área específica [9]. La síntesis de la HT requiere de horas y en algunos casos días, para obtener el óxido mixto después de un tratamiento térmico, por ello, no es el método más apropiado para un escalado industrial. Por esta razón, se desarrollan otros tipos de síntesis más novedosos como la auto-combustión, el cual es un método muy versátil y rápido que permite obtener sólidos con elevada área superficial, buenos desempeños

catalíticos y ricos en defectos que resultan útiles en las reacciones de oxidación [10].

En este trabajo se comparan dos métodos de síntesis para la producción de óxidos mixtos, la coprecipitación y la auto-combustión, utilizando como fase activa el hierro. Los sólidos obtenidos por los dos métodos de síntesis mostraron un mejor comportamiento catalítico que otros sistemas reportados en la literatura para esta reacción, destacándose la auto-combustión por proveer sólidos con gran estabilidad y actividad catalítica en la degradación del cristal violeta.

2. Experimental

2.1. Materiales

Los reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores fueron: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,5% pureza), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,0% pureza), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 95,0% pureza), NaOH (Merck, reactivo grado analítico), carbonato de sodio y Glicina (Merck, reactivo grado analítico).

2.2. Síntesis de óxidos mixtos de FeMgAl por auto-combustión

Para la síntesis de los óxidos mixtos de Fe-MgAl, por el método de auto-combustión, se varió la cantidad de Fe desde 4 mmol hasta 15 mmol y se empleó MgAl en relaciones molares de $\text{M}^{2+}/\text{Al}=3$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}$ y/o Fe) y una relación $\text{NO}_3^-/\text{Glicina}$ de 0.8 [11]

Este método se desarrolló en etapas: primero la mezcla de los nitratos con la glicina en una solución acuosa con agitación constante. Posteriormente, la solución obtenida se evaporó entre los 90-100°C manteniendo agitación constante hasta la formación de un gel donde se eleva la temperatura hasta 500°C para la ignición y formación del óxido respectivo. Finalmente, el sistema se enfrió y los óxidos fueron calcinados a 700°C durante 14 horas para retirar residuos de glicina y nitratos aún presentes (**Figura 1**).



Figura 1. Síntesis de los óxidos mixtos

2.3. Síntesis de óxido mixto de Fe-MgAl por el método de coprecipitación

Para la producción del óxido mixto por coprecipitación se utilizó como precursor la hidrotalcita (HT) de Fe-MgAl con relaciones molares de $M^{2+}/Al=3$ ($M^{2+} = Mg$ y/o Fe) y empleando una carga de 5 mmol de Fe (cantidad óptima del metal). La solución de nitratos (200mmol) se adicionó por goteo a una solución de carbonato de sodio (150mmol) la cual se precalentó a 60°C y se mezcló vigorosamente durante 1 hora, manteniendo el pH a 10.5 el cual se ajustó con una solución de NaOH (0.5M). Posteriormente se dejó en maduración a la misma temperatura durante 24h sin agitación. El sólido fue lavado con agua desionizada y secado en aire a 80°C durante 24h. Para obtener el óxido mixto, la HT se calcinó a 700°C durante 14 horas, con el fin de retirar los residuos de carbonatos y nitratos presentes.

2.4. Caracterización de los sólidos sintetizados

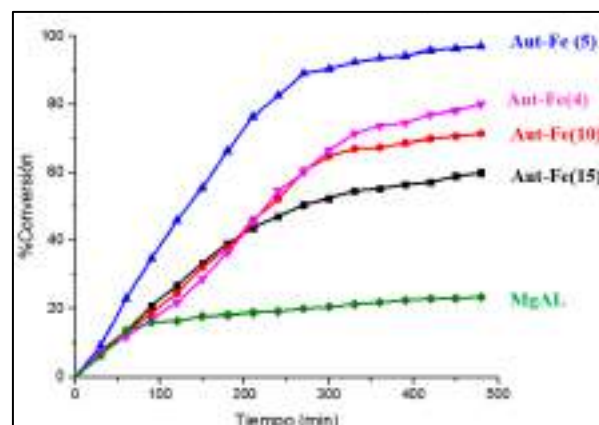
Para determinar las fases cristalográficas se empleó la técnica de DRX en polvo, usando un difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD equipado con un ánodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) y utilizando una velocidad angular de 1 °/min y un tamaño de paso de 0.02° θ . El análisis químico de los catalizadores se llevó a cabo mediante la técnica de fluorescencia de rayos X en un equipo Philips MagiX Pro PW2440. Las características texturales de los óxidos mixtos fueron determinadas empleando un sortómetro ASAP 2020 Micromeritics, donde las muestras fueron sometidas a un pretratamiento a 350°C durante 8 h en vacío (10^{-3} torr); posteriormente se realizó el proceso de adsorción-desorción de N_2 , manteniendo la temperatura del sistema a 77 K usando un baño de N_2 líquido. Las propiedades oxido-reductoras se determinaron por TPR- H_2 utilizando un equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME equipado con un detector de conductividad térmica.

2.5. Degradación del CV

Para determinar la remoción de 50 ppm de CV (concentración de colorante ampliamente reportada en los estudios de literatura) [2,16] se empleó un espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 20, utilizando una celda de cuarzo (transparentes a la luz visible). El proceso de degradación se midió a una longitud de onda de 590 nm. El seguimiento de la selectividad se realizó con un analizador modelo TOC-L CPH

marca Shimadzu, que usa un detector infrarrojo no dispersivo para analizar cuantitativamente el dióxido de carbono originado por la muestra. Las mediciones de DQO se realizaron empleando una adaptación del método *USEPA 410.4*, usando el Kit de rango bajo (referencia *HI93754A-25 COD LR*) y midiendo en un fotómetro multiparamétrico *HANNA HI 83099*.

La reacción se empleó como criterio de selección de la cantidad óptima de Fe sobre los óxidos obtenidos por autocombustión, para la síntesis del óxido sintetizado por coprecipitación que, como se aprecia en la **gráfica 1**, fue de 5 mmol de Fe (**Fe (5)**).



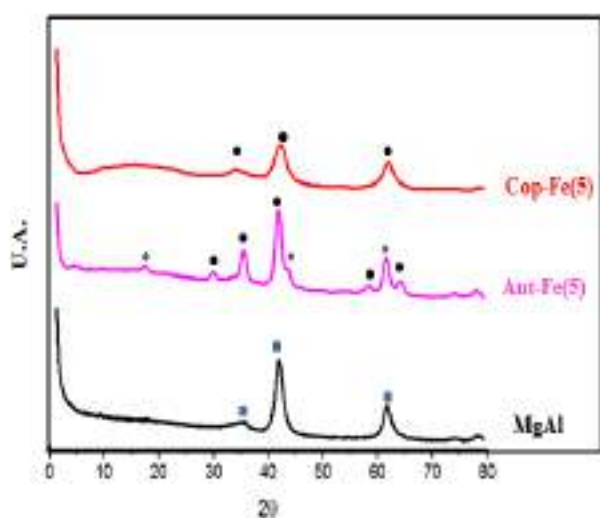
Gráfica 1. Actividad catalítica en función de la cantidad de Fe

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

En la **gráfica 2** se muestran los difractogramas de los óxidos mixtos de hierro, donde el prefijo Aut y Cop, corresponde a su método de síntesis: autocombustión y coprecipitación respectivamente. Se puede observar que para el sólido que no tiene el metal activo (MgAl) la fase predominante es la periclase, la cual está justificada por la relación empleada de Mg/Al. Cuando la fase activa (Fe) está presente en el óxido mixto, se observa una transformación de la fase periclase a una espinela de $MgAl_2O_4$, debido a la estabilidad que le confiere el tercer metal [12].

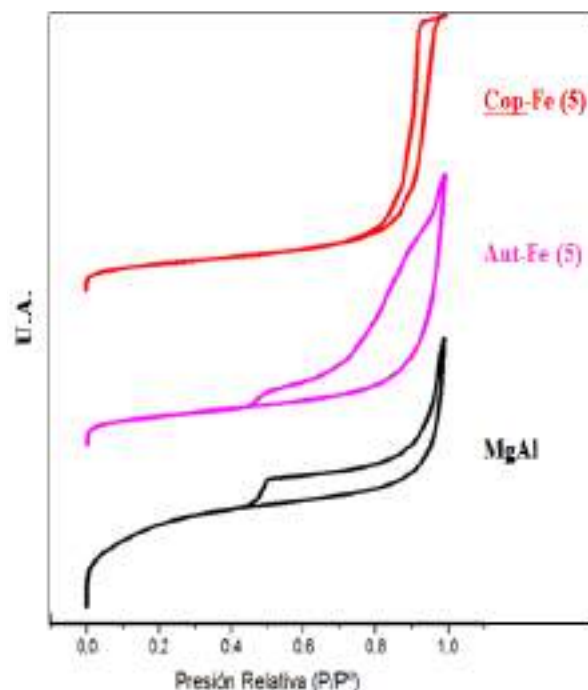
En cuanto a los catalizadores con hierro y el empleo de los dos métodos de síntesis, la fase predominante es la **magnetita** ($Fe_2^{2+}Fe^{3+}O_4$), la cual se encuentra en los planos 2θ 30°, 35.5°, 42.7°, 56.1° y 61.5°, y la cual ha sido reportada como la fase más activa en reacciones de oxidación[12]. Adicionalmente, es evidente que el sólido obtenido por coprecipitación Cop-Fe es más amorfo que el obtenido por autocombustión (Aut-Fe).



Gráfica 2. DRX de los óxidos mixtos de Fe MgAl
* MgAl₂O₄, • Fe₃O₄, ■ MgO

Una determinación aproximada del tamaño de partícula (τ) del hierro, tomando el plano en 2θ de 35.5° característico de la fase Fe₃O₄ (**tabla 1**), evidenció un cambio drástico en el tamaño de cristalito obtenido por los dos métodos de síntesis ésto, posiblemente debido a la amorficidad del material y a posibles solapamientos de fase (espinela y magnetita) en el sólido sintetizado por coprecipitación.

En la **gráfica 3** se muestran las isothermas de adsorción de los sólidos evaluados que presentan isothermas tipo IV (clasificación IUPAC). Es evidente una diferencia en el tipo de histéresis dependiendo del tipo de síntesis. El sólido sintetizado por auto-combustión presenta una hysteresis tipo H3, que corresponde a sólidos con superficies rugosas que se encuentra en agregados de partículas en forma de placas y que dan lugar a poros en forma de rendijas [13], mientras que el sólido obtenido por coprecipitación genera histéresis tipo H1, característica de materiales que tienen canales casi cilíndricos y cuyos poros se caracterizan por tener un tamaño y forma uniformes [13]. Esto es posible, debido a que en la coprecipitación las condiciones de síntesis implican tratamientos térmicos moderados mientras que en la autocombustión, la reacción es espontánea, y la temperatura de ignición no es uniforme en todo el sólido. Por otro lado, en la **tabla 1** se observa que el sólido obtenido por coprecipitación presenta mayor área superficial y volumen de poro, en comparación con el obtenido por autocombustión debido, probablemente, a que en la autocombustión se producen materiales con poros mucho mayores, lo que implica una disminución en el área específica.



Gráfica 3. Sortometría de N₂ para los óxidos mixtos de Fe MgAl

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores

| Sólidos | τ (nm) | SBET (m ² /g) | V_{poro} (cm ³ /g) |
|---------|-------------|--------------------------|---------------------------------|
| Aut-Fe | 1.54 | 85 | 0.322 |
| Cop-Fe | 0.75 | 191 | 0.763 |
| MgAl | | 211 | 0.154 |

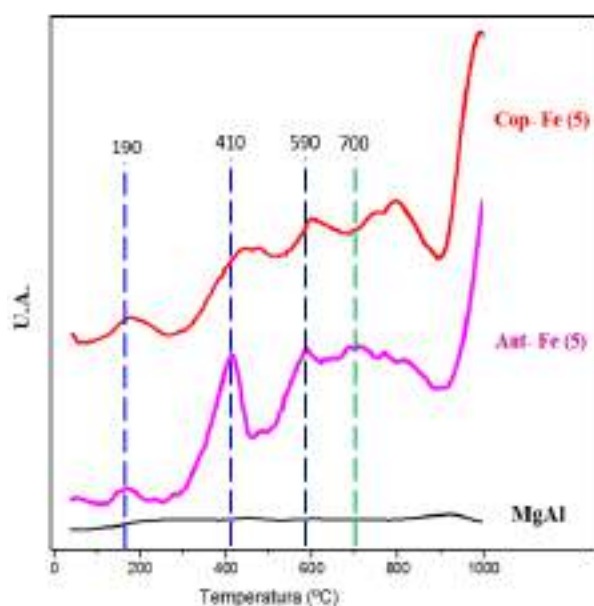
En la **tabla 2** se indica, mediante relaciones entre elementos, la composición química de los sólidos. Ambos catalizadores revelan una composición química similar y consistente con la relación nominal empleada en la síntesis. Sin embargo, cabe resaltar que por el método de autocombustión el material no presenta ninguna pérdida respecto al valor nominal.

Tabla 2. XRF para los sólidos sintetizados

| Sólidos | Teórico | | Experimental | |
|---------|---------|-------|--------------|-------|
| | Fe/Al | Mg/Al | Fe/Al | Mg/Al |
| Aut-Fe | 0.4 | 1.8 | 0.4 | 1.8 |
| Cop-Fe | 0.4 | 1.8 | 0.3 | 1.6 |

En la **gráfica 4** se muestran los perfiles de reducción del hierro, donde se encuentra una primera zona de reducción a temperaturas entre 200-400 °C que corresponde a la reducción de Fe_2O_4 a Fe_3O_4 . En la segunda región comprendida entre 500°C y 600°C la señal se asigna a la transición de la especie Fe_3O_4 a FeO . La tercera región cuyo pico se centra en el rango comprendido entre 700°C y 900°C corresponde a la reducción del FeO al Fe^0 y la última región, corresponde al hierro fuertemente asociado al volumen (1000 °C) [12,14]. Es evidente que el sólido Aut-Fe exhibe mejores propiedades de reducibilidad que el Cop-Fe, ya que éste último presenta un perfil bastante amplio asociado a los múltiples estados de oxidación y a posibles aglomeraciones de la fase activa.

Adicionalmente, se puede evidenciar que los porcentajes de reducibilidad para el sólido obtenido por autocombustión es mayor (95%) que el obtenido por coprecipitación (80%), lo cual probablemente resulte por que el Fe en el sólido sintetizado por autocombustión este más disperso o expuesto en la superficie del sólido [15].

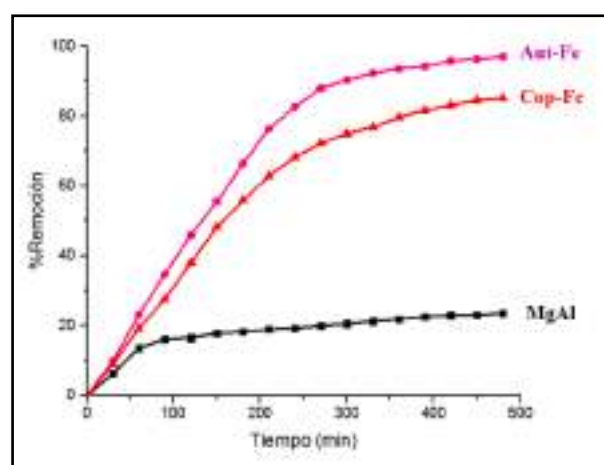


Gráfica 4. TPR- H_2 de los óxidos mixtos Fe MgAl

3.2. Actividad Catalítica

El óxido MgAl (sin presencia de Fe) presenta una conversión cercana al 20%, actividad que se atribuye a procesos de adsorción sobre la estructura y no necesariamente a una reacción de oxidación. Por otra parte, los sólidos que contienen hierro revelan actividad catalítica, la cual se atribuye a la presencia del metal mayoritariamente en fase magnetita.

El sólido obtenido por autocombustión permite degradar el cristal violeta en un 100% en tan solo 8 horas de reacción (**gráfica 5**). El carbono orgánico total se disminuyó en un 78% y la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) se estableció por encima del 60% (**tabla 3**). Estos resultados están asociados a las buenas propiedades redox del hierro las cuales se potencian cuando se emplea esta metodología de síntesis. Estos resultados revelan la excelente actividad de estos sistemas comparados con los reportados en la literatura donde, por ejemplo, G. Ovejero [16] determina para sólidos similares, una actividad de 86% y selectividad a CO_2 de 64% en condiciones de T y P elevadas, lo cual contrasta con los resultados de este trabajo que se obtienen en condiciones de T y P ambiente.

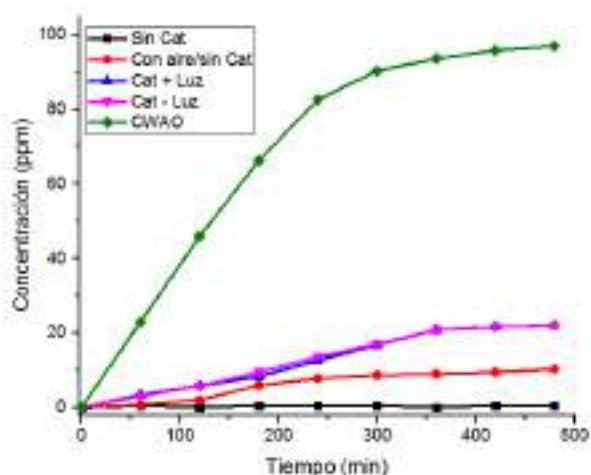


Gráfica 5. Remoción de 50 ppm de CV durante 8 horas

Tabla 3. Actividad catalítica de los óxidos mixtos de Fe

| Sólidos | Mg Al | Aut-Fe | Cop-Fe | Ni/MgAl ^[16] |
|---------------|-------|-------------|--------|-------------------------|
| %Remoción | 26 | 100 | 83 | 86 |
| %TOC | 40 | 78 | 61 | 64 |
| %DQO | 5 | 60 | 52 | ----- |
| Tiempo (h) | | 8 | | 350 |
| Presión (bar) | | Atmosférica | | 60 |
| Temp. (°C) | | 25 | | 180 |

3.3. Ensayos de adsorción del CV



Gráfica 6. Evaluación de la adsorción y el efecto de la luz en la reacción

En la gráfica 6 se observa el efecto de algunos parámetros evaluados (presencia o no del catalizador, presencia o no de aire y de luz) sobre el porcentaje de degradación del CV. Los resultados indican que la degradación del colorante durante el tiempo evaluado fue bastante rápido con la presencia del catalizador, es decir, para el proceso CWAO (oxidación), mientras que, cuando no hay catalizador en la disolución (sin Cat-aire, aire sin cat), el proceso es mucho menos eficiente (la degradación no supera el 10%). Por otra parte y como bien es sabido, la gran mayoría de los colorantes son fotosensibles lo que indica que son inestables en presencia de luz, posibilitando su degradación en presencia de la misma [17]. En la gráfica se observa que independientemente de la presencia o no de la luz, el CV es muy estable y no reacciona únicamente por su presencia, lo que demuestra que no se trata de un proceso fotocatalítico o de un simple proceso de adsorción sobre la superficie del catalizador y que la degradación se rige fundamentalmente por un proceso de oxidación catalítica en fase húmeda (CWAO).

4. Conclusiones

El método de síntesis define propiedades como la textura, la cristalinidad y las propiedades redox del sólido final.

El método de autocombustión conduce a sólidos con mejores comportamientos catalíticos, remoción del CV del 100% en ocho horas de reacción, selectividad de 76% a CO₂ y reducción considerable del DQO.

6. Referencias

[1] O.J. Hao, H. Kim, P.C. Chiang, *Environmental Science & Technology*, 30 (2000) 449–505.

[2] S. Li, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 2197–2202.

[3] P. Ghosh, A.N. Samanta, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88 (2010) 1021–1026.

[4] S.K. Bhargava l., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 1221–1258

[5] M.R. Morales, M.P. Yeste, H. Vidal, J.M. Gatica, L.E. Cadus, *Fuel*, 208 (2017) 637–646

[6] A.O Juma, E.A. Arbab, C.M Muiva, L.M. Lepodise, G.T. Mola, *Journal of Alloys and Compounds*, 723 (2017) 866–872

[7] C. Lucarelli, P. Moggi, F. Cavani, M. Devillers, *Applied Catalysis A: General*, 325 (2007) 244–250

[8] X. Wu, Q. Liang, D. Weng, J. Fan, R. Ran, *Catalysis Today*, 126 (2007) 430–435

[9] T. Baskaran, J. Christopherb, A. Sakthivel, *RSC Advances*, 5 (2015) 98853–98875

[10] O.V. Komova, V.I. Simagina, S.A. Mukha, O.V. Netskina, G.V. Odegova, O.A. Bulavchenko, A.V. Ishchenko, A.A. Pochtar, *Advanced Powder Technology*, 27 (2016) 496–503

[11] M.H. Castaño, R. Molina. S. Moreno, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 370 (2013) 167–174

[12] J. Zielinski, I. Zglinicka, L. Znak, Z. Kaszkur, *Applied Catalysis A: General*, 381 (2010) 191–196

[13] Leofanti, G., M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, *Surface area and pore texture of catalysts*. *Catal. Today*, 1998. **41**(1-3): p. 207–219.

[14] R. Medeiros, H.P. Macedo, V. Melo, A. Oliveira, J. Barros, M. Melo, D. Melo, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 14047–14057

[15] J.C. Cortés, M. Muñoz, L. Macías, R. Molina, S. Moreno, *Catalysis Today*, 296 (2017) 205–213

[16] G. Ovejero, A. Rodríguez, A. Vallet, J. García, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 166–171

[17] H.J. Kumari, P. Krishnamoorthy, T.K. Arumugam, S. Radhakrishnan, D. Vasudevan, *International Journal of Biological Macromolecules*, 96 (2017) 324–333

CATALIZADORES DE COBALTO DEPOSITADO SOBRE FIBRAS MICRO Y NANOMÉTRICAS DE CERIA Y ZIRCONIA SINTETIZADAS POR DIFERENTES MÉTODOS PARA APLICACIONES AMBIENTALES

María Ángeles Stegmayer^a, Silvia Irusta^b, Viviana Milt^a, Eduardo Miró^{a*}

^a Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, FIQ-UNL)/Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.

^b Instituto de Nanociencia de Aragón (INA)/Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

*E-mail: emiro@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se sintetizaron nano y microfibras cerámicas de CeO₂, tanto mediante síntesis hidrotermal como por electrospinning, y además nanorods de ZrO₂ por síntesis hidrotermal, con el fin de obtener soportes para catalizadores activos para la combustión de hollín diesel. Para ello, sobre las fibras sintetizadas se depositó cobalto. Si bien hasta la actualidad se ha reportado una gran variedad de catalizadores en polvo para la combustión de hollín, el empleo de fibras permite obtener un mejor contacto entre las partículas y el catalizador, dando como resultado mayor actividad catalítica. Las fibras de ceria obtenidas por síntesis hidrotermal resultaron activas (máxima velocidad de combustión a T_M=420°C), resultando más activas aún las fibras obtenidas por electrospinning (T_M=380°C). El agregado de 2%p Co a las fibras de CeO₂ mejoró la actividad catalítica, aunque no se observaron diferencias al incrementar el porcentaje de Co desde 2%p hasta 12%p. Por otro lado, las nanoestructuras de zirconia con 12%p Co mostraron mejor actividad catalítica (T_M=360°C) que aquellas conteniendo 2%p Co. Mediante STEM se estudió la distribución del cobalto sobre las diferentes estructuras. La muy buena actividad catalítica observada para ambos sistemas con Co alienta el estudio de deposición de estos catalizadores soportados sobre estructuras monolíticas para su aplicación en filtros catalíticos de partículas.

Palabras clave: contaminantes atmosféricos, combustión de hollín, fibras cerámicas, Co/fibras.

Abstract

In order to obtain active supported catalysts for the combustion of diesel soot, ceria and zirconia ceramic fibers were synthesized. Cerium oxide nano and microfibers were prepared both by hydrothermal synthesis and by electrospinning synthesis; whereas nanorods of zirconium oxide were prepared by hydrothermal synthesis. To date, many catalysts for the catalytic combustion of soot have been tested, but in particular the fiber's morphology enhances the contact between the soot and the catalyst, resulting in better catalytic activity. Good activity was obtained for ceria supports obtained by hydrothermal synthesis (maximum combustion rate at T_M=420°C), whereas fibers synthesized by electrospinning resulted still better, being T_M=380°C. On the ceria/zirconia supports the deposition of Co₃O₄ was carried out by wet impregnation. The addition of 2 wt. % Co to the ceria support improved the catalytic activity, but no differences in activity were observed when increasing the amount of cobalt loaded from 2wt. Co to 12 wt.% Co. In contrast, the zirconia nanostructures with 12 wt. % Co showed better catalytic activity (T_M=360°C) than samples containing 2 wt. % Co. The good catalytic activity of both Co-supported catalysts makes it interesting to deposit them on suitable substrates for their use as particulate diesel filters.

Keywords: atmospheric pollutants, soot combustion, ceramic fibers, Co/fibers.

1. Introducción

Los motores diesel se hallan ampliamente difundidos en el mercado debido a que poseen alta eficiencia, durabilidad, y emiten menor cantidad de CO e hidrocarburos. Sin embargo, una de sus principales desventajas con respecto a la protección del ambiente y la salud es la producción de material particulado (MP) [1], el cual constituye una de las principales fuentes de la contaminación del aire y ocasiona daños en la salud. Por ello, las legislaciones que regulan su emisión son cada vez más estrictas: la norma vigente en Europa (Euro 6) limita la cantidad de material particulado emitido a 0,0045 g/km, el número máximo de partículas emitidas a 6.10^{11} /km y la cantidad de NO_x a 0,08 g/km.

El hollín posee un núcleo de carbono con pequeñas cantidades de materiales inorgánicos y otras especies adsorbidas. La captura en filtros de partículas diesel (DPF) es una forma eficaz de eliminación de partículas de hollín de los gases de escape. Con el fin de evitar el bloqueo del filtro, se incorpora un catalizador para que las partículas retenidas sean quemadas catalíticamente a medida que son atrapadas en las condiciones de los gases de escape (200-400 °C) [2].

El proceso de combustión de hollín sobre los catalizadores convencionales está fuertemente limitado por dos factores, el contacto pobre de hollín-catalizador y la actividad restringida del sitio activo [2]. Con el fin de superar estas limitaciones se han desarrollado novedosos catalizadores mediante procesos de síntesis basados en el control morfológico de la estructura. En particular, el empleo de fibras catalíticas permite aumentar el área de contacto entre los catalizadores y las partículas, dando como resultado catalizadores más activos que los convencionales [3-4]. De esta manera, las fibras catalíticas son una vía muy prometedora para maximizar el número de puntos de contacto catalizador-hollín [3].

La síntesis de micro y nano-fibras se puede realizar por diversas rutas. Una de ellas es electrospinning [5]. Básicamente consiste en la aplicación de alta tensión a una solución polimérica del precursor de interés, de modo de deformar y atraer el fluido desde una boquilla o inyector hacia una superficie colectora. En su camino al colector se evapora el solvente y se depositan nanofibras sólidas. Otra ruta es la síntesis hidrotermal a partir de soluciones precursoras [6].

En este contexto, el objetivo de este trabajo es desarrollar catalizadores de cobalto soportado sobre fibras de diferentes materiales cerámicos,

CeO₂ y ZrO₂, y que sean activos para la combustión del hollín proveniente de motores de combustión.

2. Experimental

2.1. Preparación de fibras catalíticas de ceria

Con el objeto de obtener estructuras fibrosas se realizaron dos estrategias de síntesis. La primera consistió en sintetizar las fibras por electrospinning, utilizando un equipo 2.2.D-500 YFlow electrospinner. Para ello se disolvieron 0,29g de Ce(NO₃)₃·6 H₂O en una mezcla de etanol (10 ml)-agua (2 ml) bajo agitación magnética por 15 minutos y luego se adicionó 1g de PVP (polivinilpirrolidona) y se mantuvo bajo agitación magnética toda la noche. La solución viscosa resultante se cargó en una jeringa que se conectó con la parte interior de la aguja coaxial, utilizándose etanol como solución externa. La punta de la jeringa se colocó a 25 cm de la placa colectora. Los caudales en las bombas se fijaron en 1 ml / h para la solución interna y 0,2 ml / h para la solución externa. La placa colectora se conectó a un voltaje de -2 kV y la aguja metálica se conectó a un voltaje positivo. Las fibras generadas se calcinaron a 0,5 °C/min hasta 550 °C durante 6 h y se denominaron CeO₂ (spin).

La segunda estrategia consistió en utilizar el método de síntesis hidrotermal [7], utilizando una solución 0,1 M de Ce(NO₃)₃ como solución precursora de cerio y soluciones 0,3 M de NaOH y 0,375 M de ácido cítrico (relación molar NaOH/C₆H₈O₇= 0,8). Iguales volúmenes de estas soluciones se vertieron en un vaso de precipitados cuya mezcla resultante fue trasvasada a un núcleo de teflón para luego ser colocado en autoclave a 90°C. Los tiempos de síntesis se variaron entre 6 y 24 h. Luego, los precipitados formados se filtraron y lavaron con agua destilada y posteriormente se secaron y calcinaron a 600 °C durante 5 h, calentando a 1°C/min. Las muestras así preparadas se denominaron CeO₂(6h), CeO₂(12h) y CeO₂(24h), respectivamente.

2.2. Preparación de fibras catalíticas de zirconia

Las nanoestructuras de ZrO₂ se realizaron mediante síntesis hidrotermal [8]. Se utilizaron una solución 0,5 M de nitrato de zirconilo (ZrO(NO₃)₂) y una solución 5 M de NaOH como materiales de partida. La solución de NaOH se añadió lentamente a la solución de ZrO(NO₃)₂ bajo agitación manual. A continuación, la mezcla se colocó en un equipo de ultrasonido durante 30 minutos, cargando luego 10 ml de la solución anterior en un núcleo de teflón. Se agregaron además 2 ml de etanol absoluto (agente buffer) y se colocó el núcleo de teflón en un autoclave que se mantuvo a 200 °C durante 3 o

72 h. El precipitado obtenido se separó por filtración al vacío, se lavó con etanol absoluto y agua destilada varias veces, y después se secó al aire a 80 °C durante 1 h. Las muestras así obtenidas se denominaron $ZrO_2(3\text{ h})$ y $ZrO_2(72\text{ h})$.

2.3. Incorporación de Co a las fibras de ceria y zirconia

Para obtener catalizadores con cobalto se realizó impregnación húmeda utilizando las fibras de ceria o zirconia como soporte. Para esto, se realizó una disolución acuosa del precursor $Co(NO_3)_2$ en un vaso de precipitados y posteriormente se añadió el soporte manteniendo bajo agitación magnética la solución. La suspensión se llevó a sequedad en una placa calefactora a 100-120 °C. El sólido resultante se secó a 120 °C durante 24 h y a continuación se calentó a 1 °C/min en aire hasta 600 °C (2 h). Se prepararon catalizadores con 2 y 12 %p Co sobre los soportes de ceria o zirconia, los cuales se nombraron colocando primero el porcentaje de cobalto y luego el soporte utilizado, por ejemplo, $Co(12\%)/CeO_2(12\text{ h})$.

2.4. Caracterización de los catalizadores

Los difractogramas de Rayos X fueron obtenidos con un instrumento Shimadzu XD-D1 con monocromador empleando radiación $Cu\ K\alpha$ y una velocidad de barrido de 2°C/min, de $2\theta=10$ a 80°. Mediante el equipo Horiba JOBIN YVON LabRAM HR se adquirieron los espectros Raman. La fuente de excitación fue la línea de 514,5 nm de un láser de iones Spectra 9000 Photometrics Ar con la potencia del láser ajustada a 30 mW. Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para analizar la morfología y tamaño de las fibras sintetizadas. Algunas muestras selectas se estudiaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM), para lo cual se utilizó un Microscopio Electrónico FEI Tecnai F30 acoplado con un equipo FEI-Titan 60-300 para corrección de aberración. Se combinó con Espectroscopia de Rayos X de energía dispersiva (EDXS) para caracterizar el tamaño, morfología y distribución del cobalto en las fibras.

2.5. Test de actividad catalítica

Las partículas de hollín se obtuvieron por combustión de combustible diesel comercial (YPF, Argentina) en un recipiente de vidrio. Se recogieron estas partículas de las paredes del vaso y se secaron en estufa a 120 °C por 24 h. Con el fin de producir suspensiones homogéneas, las partículas de hollín se dispersaron en n-hexano usando baño ultrasónico. Para obtener un contacto hollín-catalizador que se aproxime al que ocurre en un filtro catalítico real, se introduce cada muestra

en la suspensión de hollín en n-hexano de modo tal que la relación hollín-catalizador fuera 1:20, y luego se colocó en placa calefactora hasta sequedad.

La actividad catalítica para la combustión de hollín se estudió por oxidación a temperatura programada (TPO). Las mezclas hollín/catalizador se calentaron a 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C en $O_2(18\%) + NO(0,1\%)$ diluido en He (flujo total 20 ml / min). Los gases se analizaron con un cromatógrafo Shimadzu GC-2014 (con detector TCD). De esa manera se obtuvo la concentración de CO_2 en el gas de salida en función de la temperatura. La temperatura correspondiente al máximo de concentración de CO_2 (T_M) corresponde a la máxima velocidad de combustión y representa un índice de la actividad catalítica: cuanto menor es el valor de T_M , mayor será la misma.

3. Resultados y discusión

3.1. Morfología de las estructuras obtenidas por diferentes métodos

En la Fig. 1 se presentan imágenes SEM de las muestras de CeO_2 . En las imágenes a-c se puede observar la estructura morfológica de los precipitados obtenidos a distintos tiempos de síntesis hidrotérmica. Cuando el tiempo fue de 6 h se observó la formación de esferas huecas. En

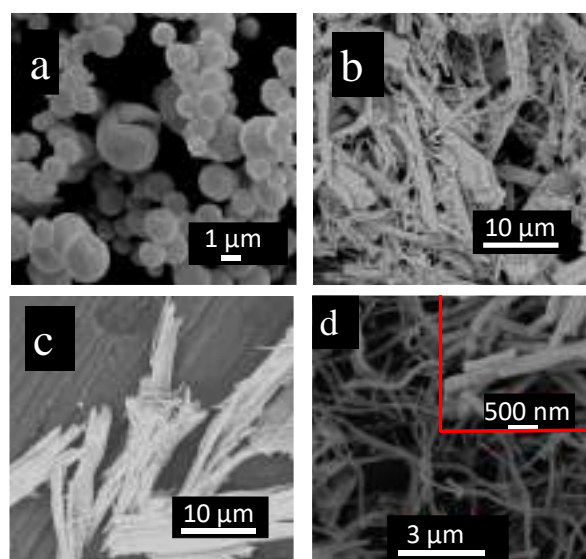


Figura 1. Imágenes SEM de las muestras de CeO_2 preparadas mediante síntesis hidrotérmica: a) $CeO_2(6\text{ h})$, b) $CeO_2(12\text{ h})$ y c) $CeO_2(24\text{ h})$ y mediante electrospinning: d) $CeO_2(\text{spin})$.

cambio las muestras $\text{CeO}_2(12\text{h})$ y $\text{CeO}_2(24\text{h})$ presentaron la morfología esperada de fibra, de 10-15 μm de longitud y 0,2-0,3 μm de diámetro en $\text{CeO}_2(12\text{h})$ y 22-28 μm de longitud y 0,1-0,2 μm de diámetro en $\text{CeO}_2(24\text{h})$. Por el método electrospinning se obtuvieron fibras pequeñas de

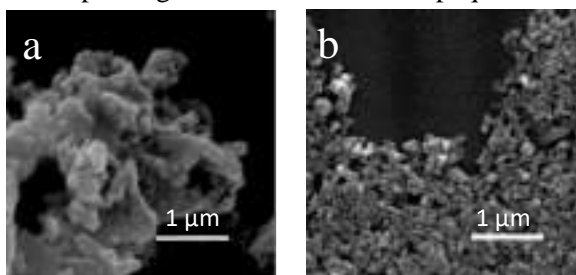


Figura 2. Imágenes SEM de las muestras de ZrO_2 obtenidas luego de diferentes tiempos de síntesis hidrotérmica: a) $\text{ZrO}_2(3\text{h})$ y b) $\text{ZrO}_2(72\text{h})$.

pocos nanómetros, unidas en arreglos de nanofibras huecas de 200 nm de diámetro, siendo más pequeñas éstas que las fibras obtenidas por síntesis hidrotermal, tal como se puede observar en la Fig.1 d.

En la Fig. 2 se presentan las imágenes SEM de las muestras $\text{ZrO}_2(3\text{ h})$ y $\text{ZrO}_2(72\text{ h})$. Se observa que 3 h de síntesis no fueron suficientes para que las nanoestructuras estén definidas. Por el contrario, luego de 72 h de síntesis se obtuvieron nanorods homogéneos de 15-20 nm de diámetro por 50-60 nm de longitud.

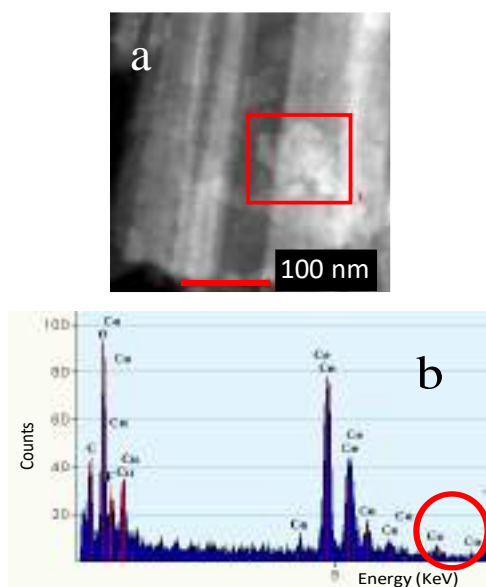


Figura 3. Micrografía STEM de a) $\text{Co}(2\%)\text{-CeO}_2(24\text{h})$ y b) espectro EDX de a).

3.2. Deposición de Co en las fibras

Mediante XRD (difractogramas no mostrados) se caracterizaron los catalizadores obtenidos a partir de las distintas fibras sintetizadas. En las fibras de ceria con 12%p Co se observó claramente el pico principal de Co_3O_4 , mientras que en los demás

catalizadores de ceria no se observó cobalto por este método. En los catalizadores de zirconia el pico principal de cobalto se encuentra presente en las dos muestras con cobalto, apareciendo con mayor intensidad en la muestra con 12%p Co. LRS (no mostrado) permitió observar claramente la presencia de Co_3O_4 en todas las muestras impregnadas con cobalto.

En la Fig. 3a se muestra una micrografía STEM de $\text{Co}(2\%)\text{-CeO}_2(24\text{h})$ con el fin de estudiar la distribución del cobalto sobre las fibras. Se observa que las imágenes presentan heterogeneidad en el contraste, lo cual es indicativo de cambios en la nanoestructura de la muestra debido a que la formación de imágenes en STEM se basa en la dispersión en lugar de la difracción y es por lo tanto sensible a dichos cambios en la nanoestructura [9].

El espectro EDX en la zona de contraste claro del STEM (Fig. 3b) permite atribuir esta zona clara a Co_3O_4 , presentándose como pequeños agregados de aproximadamente 50 nm. En cambio, en la imagen STEM y en el espectro EDX de $\text{Co}(12\%)\text{-}$

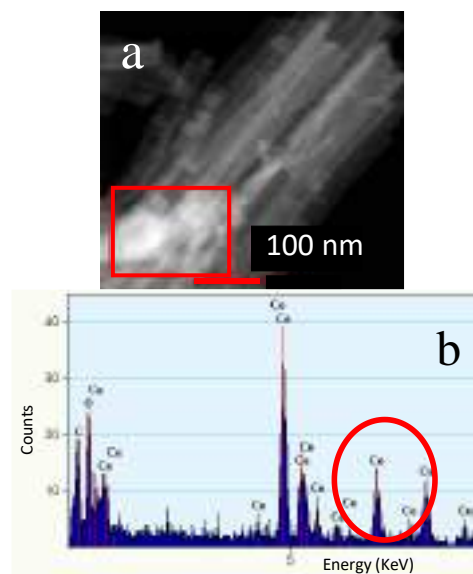


Figura 4. Micrografía STEM de a) $\text{Co}(12\%)\text{-CeO}_2(24\text{h})$ y b) espectro EDX de a).

$\text{CeO}_2(24\text{h})$ (Fig. 4 a y b), los aglomerados sobre las fibras aparecen más grandes, entre 100 nm y 200 nm de tamaño. Para los catalizadores $\text{Co}(2\%)\text{-CeO}_2(\text{spin})$ y $\text{Co}(12\%)\text{-CeO}_2(\text{spin})$ también se obtuvieron imágenes STEM y espectros EDX: la Fig. 5 a y b muestra que el cobalto se encuentra como aglomerados de 50 nm sobre las fibras de ceria realizadas por electrospinning. Por el contrario, al aumentar el contenido de cobalto a 12% se observan aglomerados de Co_3O_4 más grandes (>500 nm) distribuidos en forma heterogénea sobre las fibras (Fig. 6). Por último, el estudio de los nanorods de zirconia mediante STEM y EDX que se presenta en la Fig. 7 para la

muestra Co(12%)-ZrO₂ muestra que el cobalto se halla formando agregados de aproximadamente 30 nm. En la muestra con 2% de Co fue difícil identificar las partículas de Co.

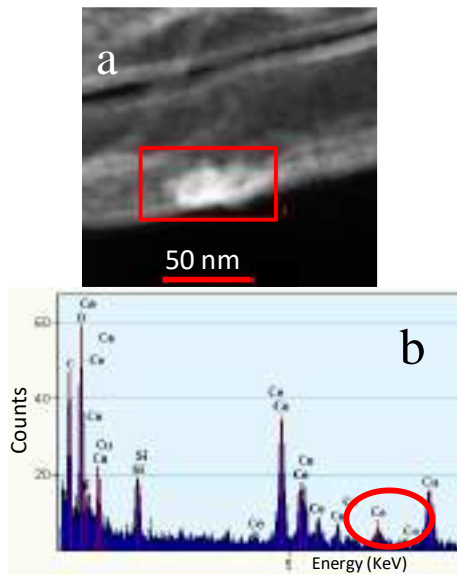


Figura 5. Micrografía STEM de a) Co(2%)-CeO₂(spin) y b) espectro EDX de a).

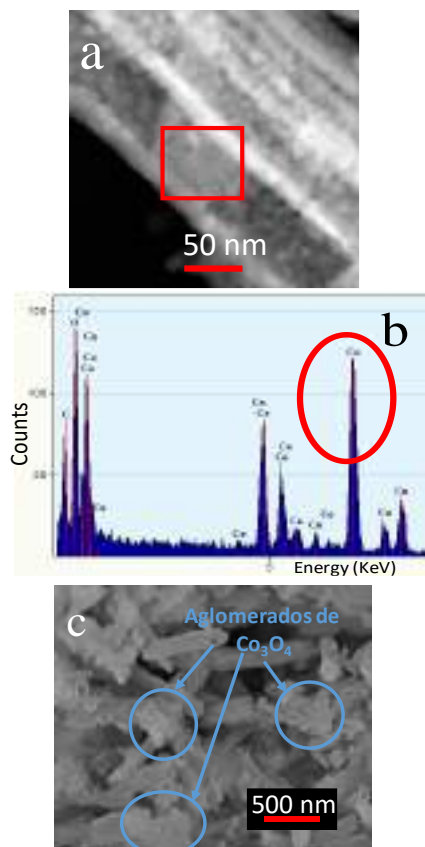


Figura 6. Micrografía STEM de a) Co(12%)-CeO₂(spin) y b) espectro EDX de a) y c) imagen SEM de éste mismo catalizador.

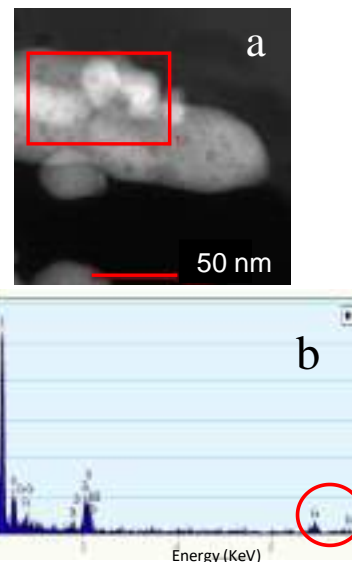


Figura 7. a) Micrografía STEM de Co(12%)-ZrO₂ y b) espectro EDX de a).

3.3. Actividad catalítica

En la Fig. 8 a se muestran resultados de TPO de las nanoestructuras de ceria realizadas por el método de electrospinning. Se puede observar que el agregado de cobalto sobre el soporte de CeO₂ preparado por electrospinning no muestra un marcado efecto en mejorar la actividad catalítica, siendo T_M=380 °C para CeO₂(spin) y T_M=360 °C tanto Co(2%)-CeO₂(spin) como para Co(12%)-CeO₂(spin).

También se estudió el efecto de la deposición de cobalto sobre las estructuras de ceria realizadas por síntesis hidrotermal, mostrándose solamente los perfiles de TPO correspondientes a las fibras sintetizadas en 24 horas (Fig. 8 b). Se evidencia que el agregado de cobalto mejora la actividad catalítica, siendo T_M=420 °C para CeO₂ (24h) y T_M=360 °C tanto para Co(2%)-CeO₂(24h) como para Co(12%)-CeO₂(24h). En este caso se presentan los resultados para las fibras preparadas en 24 horas de síntesis, ya que mostraron mejor actividad en comparación a las realizadas en 6 y 12 horas de síntesis. Cabe destacar que al estudiar solo las fibras de ceria (sin agregado de cobalto), aquellas realizadas por el método de electrospinning fueron más activas (T_M=380 °C) que las fibras preparadas por síntesis hidrotermal (T_M=420 °C). Esto puede atribuirse al menor tamaño que presentan las fibras sintetizadas por el primer método (Fig. 1), lo cual incrementa la superficie de contacto hollín-catalizador.

También se estudió la actividad catalítica de los nanorods de zirconia. En la Fig. 8 c se muestran los resultados.

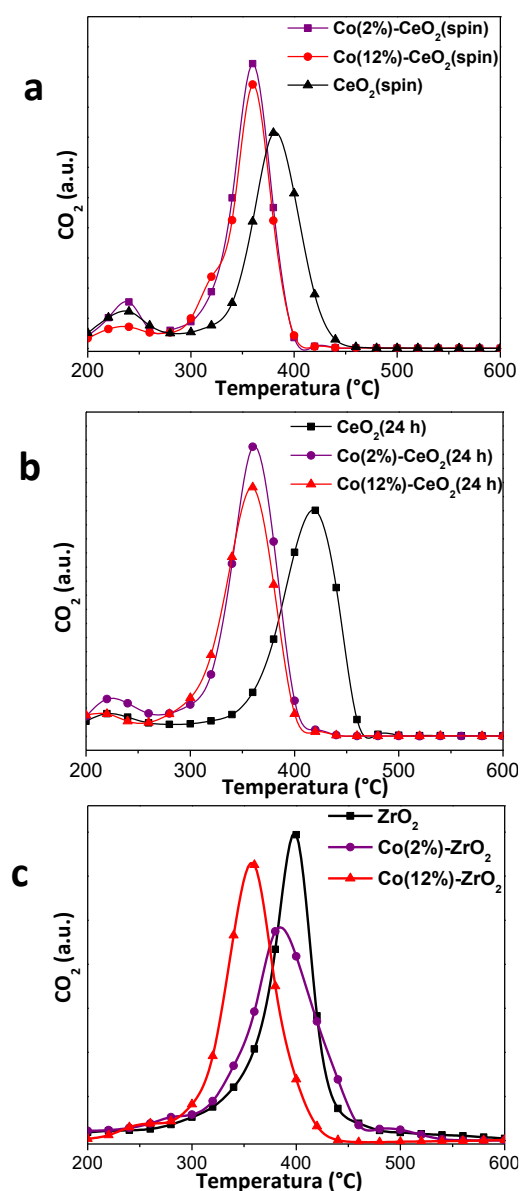


Figura 8. Actividad catalítica de: a) $\text{CeO}_2(\text{spin})$ y con 2 o 12 % de Co, b) $\text{CeO}_2(24\text{h})$ y con 2 o 12% de Co y c) ZrO_2 y con 2 o 12% de Co.

El perfil de TPO de ZrO_2 muestra una velocidad máxima de quemado de hollín a $398\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_M=398\text{ }^\circ\text{C}$). La deposición de 2 o 12% de cobalto sobre circonia mostró un efecto positivo sobre la actividad catalítica, observándose un efecto mayor cuando se depositó 12% p Co, siendo $T_M=385\text{ }^\circ\text{C}$ para $\text{Co}(2\%)\text{-ZrO}_2$ y $T_M=360\text{ }^\circ\text{C}$ para $\text{Co}(12\%)\text{-ZrO}_2$. Esto puede explicarse a través del menor tamaño de las partículas de cobalto obtenidas sobre ZrO_2 , acorde a lo reportado por Zhao et al. [10].

4. Conclusiones

A través de la optimización de las condiciones de síntesis se lograron sintetizar nano y micro fibras cerámicas de CeO_2 y ZrO_2 . Si bien ya las fibras solas mostraron ser buenos catalizadores para la

combustión de hollín diesel, el agregado de cobalto mejoró aún más dicha actividad. A pesar de que se utilizó el mismo método de incorporación de cobalto para todos los catalizadores, se encontró mediante SEM, STEM y EDX que la deposición del cobalto resultó poco homogénea sobre las fibras de ceria, formándose aglomerados de Co_3O_4 de tamaño variable entre 50 y 500 nm, dependiendo del método de preparación de las fibras y de la carga de cobalto. En cambio sobre los nanorods de zirconia se encontró que el cobalto, aún agregando 12%, forma agrupaciones de partículas de menor tamaño ($<30\text{nm}$). Esto es coincidente con los resultados catalíticos, donde el efecto de mayor carga de cobalto sobre ceria no mejora la actividad, mientras que en las estructuras de zirconia una mayor carga de cobalto incrementa la actividad catalítica. Todos los valores de T_M se encuentran próximos a los valores esperables para la temperatura de salida de los gases de escape de motores diesel, lo cual resulta beneficioso apuntando a futuras aplicaciones prácticas de los sistemas estructurados.

5. Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero recibido de ANPCyT, CONICET y UNL.

6. Referencias

- [1] T. Johnson; *SAE International Journal Engines*, 7 (2014) 1207-1227.
- [2] L. Shuang, W. Xiaodong, W. Duan, R. Rui; *Journal of Rare Earths*, 33 (2015) 567-590.
- [3] S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, *Catalysis Today*, 216 (2013) 57-63.
- [4] F. Tuler, E. Banús, M. Zanuttini, E. Miró, V. Milt, *Chemical Engineering Journal*, 246 (2014) 287-298.
- [5] I. Moreno, N. Navascues, S. Irusta, J. Santamaria, *Journal of Catalysis*, 329 (2015) 479-489.
- [6] X. Ge, Z. Li, Q. Yuan, *Journal of Materials Science & Technology*, 31 (2015) 645-654.
- [7] P. A. Kumar, M. D. Tanwar, N. Russo, R. Pirone, D. Fino, *Catalysis Today*, 184 (2012) 279-287.
- [8] L. Kumari, G. H. Du, W. Z. Li, R S. Vennila, S. K. Saxena, D.Z. Wang, *Ceramic International*, 35 (2009) 2401-2408.
- [9] E. Kleebusch, C. Patzig, T. Hoche, C. Rusell, *Ceramics International*, 44 (2018) 2919-2926.
- [10] Z. Zhao, M. Yung, U. Ozkan, *Catalysis Communication*, 9 (2008) 1465-1471.

REFORMADO DE ETANOL: ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN Y DESCOMPOSICIÓN DE ETANOL SOBRE SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE CERIO-GALIO

Julia Vecchietti^{a,*}, Sofía Giordano^a, Susanne Mohr^b, Sebastián Collins^a, Jörg Libuda^b, Adrian Bonivardi^a

^a Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, UNL-CONICET, 3000 Santa Fe, Argentina.

^b Lehrstuhl für Physikalische Chemie II, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 3, D-91058 Erlangen, Alemania.

*E-mail: jvecchietti@santafe-conicet.gov.ar

Resumen

En este trabajo se estudió la adsorción y reacción superficial a temperatura programada de etanol sobre CeO₂ puro y óxidos mixtos de Ce-Ga mediante espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa y espectrometría de masas. La correlación de los resultados obtenidos por ambas técnicas permitió plantear un mecanismo para la reacción de etanol con la superficie de los soportes estudiados. El etanol se adsorbe disociativamente formando especies etoxi. Dichas especies se descomponen a partir de 150 °C para dar grupos acetato. Por encima de 190 °C se observó la liberación de etileno en el caso del CeO₂ y Ga₂O₃, pero no para los óxidos mixtos de Ce-Ga. Luego de la descomposición, los restos carbonosos fueron oxidados a temperatura programada con O₂, y se observó que la evolución de CO₂ fue al menos el 40 % mayor en el CeO₂ respecto de los óxidos mixtos. Estos resultados sugieren que el etileno puede ser una de las fuentes de formación de coque sobre estos materiales. Se propone que la incorporación de cationes Ga³⁺ a la ceria mejora su comportamiento oxidativo, lo que redundaría en una mayor estabilidad de los catalizadores basados en Ce-Ga frente al reformado de etanol con vapor de agua para la producción de hidrógeno.

Palabras clave: ceria promovida, galia, TPSR, desactivación, reformado de alcoholes

Abstract

In this work, the adsorption and temperature programmed surface reaction of ethanol on pure CeO₂ and Ce-Ga mixed oxides was studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy and mass spectrometry. The correlation of the experimental results obtained by these techniques allowed us to propose a mechanism for the reaction of ethanol with the surface of the supports. Ethanol is dissociatively adsorbed as ethoxy species. These species decompose upon heating the oxides above 150 °C to form acetate groups. Above 190 °C, ethylene was released in the case of CeO₂ and Ga₂O₃, but not for Ce-Ga mixed oxides. After the decomposition, the carbonaceous remains were oxidized by temperature programmed heating with O₂, and it was observed that the CO₂ evolution was at least 40% higher in the CeO₂ with respect to the mixed oxides. These results suggest that ethylene could be one of the sources of coke formation on these materials. It is proposed that the incorporation of Ga³⁺ cations to ceria improves its oxidative behavior, which would result in a greater stability of the catalysts based on Ce-Ga in the hydrogen production by steam reforming of ethanol.

Keywords: promoted ceria, galia, TPSR, deactivation, steam reforming of alcohols

1. Introducción

Hace un par de décadas atrás la preocupación por el calentamiento global originado a partir de las emisiones de CO₂ (principal gas causante del efecto invernadero) provenientes de la quema de combustibles fósiles, disparó el interés en el uso de H₂ como vector de energía para ser empleado en celdas de combustible. Por razones asociadas al almacenaje y transporte, resulta claro que es altamente conveniente que el “portador” de dicho vector se encuentre en estado líquido y que además posea baja toxicidad. Así, el etanol, que goza del privilegio de poder producirse a partir de recursos renovables [1], es un candidato propicio para tal fin ya que puede producir hidrógeno a partir de su reformado [2].

Uno de los desafíos en cuanto a la formulación de materiales catalíticos que se emplean en el reformado de etanol radica en el desarrollo de catalizadores activos que inhiban la formación de coque y la producción de CO. Se ha reseñado que el óxido de cerio puede ser adecuado como soporte de dichos catalizadores debido a su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno, al mismo tiempo que la movilidad de oxígeno puede mejorar la estabilidad catalítica evitando la sinterización de las partículas metálicas y suprimir la formación de especies carbonosas [3]. En particular, el Ga³⁺ se incorpora en la estructura fluorita de la ceria y su adición mejora notoriamente la reducibilidad y las propiedades ácido-base respecto de la ceria pura [4,5]. Un aspecto no menor, es la adicional propiedad de estos óxidos mixtos de facilitar la disociación de H₂ en especies superficiales Ga-H, o en su defecto favorecer la recombinación de Ga-H para liberar hidrógeno molecular [5,6]. De lo anterior se espera que las propiedades catalíticas resultantes se vean beneficiadas con el empleo de óxidos mixtos de cerio-galio como nuevos soportes para el reformado de etanol.

Así, en este trabajo se estudió la adsorción y reacción superficial a temperatura programada (TPSR) de etanol sobre CeO₂ puro y un óxido mixto de Ce-Ga mediante espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa (TPSR-IR) y espectrometría de masas (TPSR-MS).

2. Experimental

Los soportes CeO₂, Ga₂O₃ y dos óxido mixto de cerio dopado con galio (Ce/Ga = 90/10 y 80/20 mol/mol, de aquí en más, Ce90Ga10 y Ce80Ga20) fueron preparados a partir de sales de alta pureza y caracterizados en estudios previos [4-6]. La Tabla 1 resume las propiedades más importantes de la caracterización de los mismos.

Tabla 1. Características de los soportes.

| Muestra | Ga ^a % p/p | S _{BET} ^b m ² /g | OSC ^c μmol O/g |
|--------------------------------|--------------------------|--|------------------------------|
| CeO ₂ | 0 | 58 | 50 |
| Ce90Ga10 | 4.26 | 108 | - |
| Ce80Ga20 | 8.85 | 100 | 475 |
| Ga ₂ O ₃ | 100 | 76 | - |

^aXRF. ^bSuperficie específica, método BET. ^cCapacidad de almacenamiento de oxígeno, TGA en H₂ a 200 °C.

2.1. Reacción y descomposición superficial de etanol a temperatura programada

2.1.1. Espectroscopía infrarroja en modo reflectancia difusa (TPSR-IR)

Aprox. 100 mg de cada soporte se cargaron en una celda Harrick de alta temperatura con ventanas de ZnSe, montada en un espectrómetro FTIR Nicolet 8700 (detector MCT). Las muestras fueron pretratadas como sigue: 1) H₂ puro a 450 °C (15 min); 2) He a 450 °C (15 min); 3) O₂ a 450 °C (15 min); 4) O₂ hasta 100 °C; y 5) He a 100 °C (15 min). Luego, se introdujo una corriente gaseosa de etanol en He (2.3% v/v) a 100 °C (15 min), eliminándose el exceso de etanol mediante barrido con He (15 min, 100 °C). Finalmente, se calentó celda hasta 450 °C (5 °C/min) bajo flujo de He. En todos los casos el caudal de los gases fue de 60 cm³/min. Los espectros se registraron consecutivamente con un promedio de 25 scans y una resolución de 4 cm⁻¹.

2.1.2. Espectrometría de masas (TPSR-MS)

Una cantidad de muestra equivalente a 10 m² de soporte se colocó en un microreactor conectado a un espectrómetro de masas cuadrupolar (Balzers QMG 112A) y se llevó a cabo el mismo protocolo para el pretratamiento, adsorción y TPSR de etanol detallado anteriormente para los experimentos DRIFTS. Durante el TPSR-MS se escanearon las siguientes especies a la salida del reactor: H₂, He, N₂, CH₄, H₂O, etileno, CO, acetaldehído, etanol, O₂, CO₂, acetona, dietil éter, ácido acético y acetato de etilo (m/e = 2, 4, 14, 16, 18, 27, 28, 29, 31, 32, 44, 58, 59, 60 y 61, respectivamente).

2.2. Oxidación a temperatura programada (TPO).

Luego del TPSR-MS las muestras se enfriaron y se calentaron hasta 450 °C bajo flujo de O₂ puro (10 °C/min) y se midió la evolución de las mismas señales mencionadas anteriormente.

3. Resultados y discusión

Los espectros IR luego de la adsorción de etanol

sobre CeO_2 mostraron las bandas típicas de especies etoxi [$\nu(\text{CH})$: 2962, 2925, 2866, 2845 y 2692 cm^{-1} , $\delta_{\text{as}}(\text{CH})$: 1440 cm^{-1} , $\delta_s(\text{CH})$: 1380 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$: 1120, 1103, 1063 y 1053 cm^{-1} , $\nu_s(\text{CCO})$: 904 y 887 cm^{-1}] [7,8] acompañadas con el consumo de grupos oxidrilos (bandas negativas a 3710, 3685 y 3660 cm^{-1}) propio de la quimisorción disociativa de etanol. Una banda adicional a 1572 cm^{-1} ha sido atribuida a especies acetato como producto de la oxidación de los grupos etoxi por parte de los O superficiales de la ceria [7,8]. Así y todo, una fracción de etanol fisisorbido aún permanece sobre la superficie de la ceria (banda a 1250 cm^{-1} asignada a $\delta(\text{OH})$) [7,8] que desaparece luego del purgado con He). Sobre la superficie del Ga_2O_3 se observaron los mismos tipos de bandas pero con intensidades notoriamente inferiores a las de CeO_2 . Sin embargo, los espectros IR sobre los óxidos mixtos de Ce-Ga, fueron muy similares a los de ceria pura quizás por el efecto contrapuesto del incremento de la S_{BET} (ver Tabla 1) concurrente con la presencia de nanodominios superficiales de galia [9].

A modo de ejemplo, la Fig. 1 presenta los espectros IR resultantes de la descomposición de las especies adsorbidas sobre CeO_2 puro al incrementarse la temperatura (TPSR-IR). Todas las bandas correspondientes a las especies etoxi disminuyen en intensidad entre los 150 y los 300 $^\circ\text{C}$. Se notó, sin embargo, que las señales de $\nu(\text{CO})$ y $\nu_s(\text{CCO})$ evolucionan a diferentes velocidades con el aumento de la temperatura: el conjunto de señales a 1099, 1053 y 887 cm^{-1} disminuye más lentamente que el de los picos a 1120, 1063 y 902 cm^{-1} , lo que sugiere que existen

al menos dos tipos de especies etoxi. Por el tipo de estabilidad térmica, y en analogía con la reactividad de los grupos metoxi superficiales [10], resulta tentador asignar el primer grupo de aquellas señales a etoxi bidentado, mientras que el segundo correspondería a etoxi monodentado. Esto se contradice parcialmente con lo informado por Yee et al. [7] que sugirieron que los picos a 1107 y 1057 cm^{-1} son originados por especie etoxi mono y bidentado, respectivamente. Pero la situación, por cierto, parece ser más compleja según el estudio de adsorción de etanol de Li et al. sobre CeO_2 cristalizado con diferentes nanoformas que exhiben planos cristalográficos superficiales preferenciales y diferenciados: (100) para nanocubos, (111) para nanooctaedros y una mezcla de ambas facetas para nanovarillas de ceria [8]. Los nanooctaedros desarrollaron bandas a 1096, 1050 y 885 cm^{-1} , mientras que en el caso de los nanocubos y nanovarillas, adicionalmente se detectaron bandas a 1120 y 905 cm^{-1} . Por lo tanto, también es factible pensar que nuestro soporte de CeO_2 policristalino exhibe una mezcla de planos cristalográficos y las bandas observadas en la región del estiramiento C-O y C-C-O son el resultado de distintos tipos de especies etóxi (mono y bidentado) adsorbidos sobre dichos planos. Está claro entonces que para una más ajustada asignación de estos conjuntos de bandas son necesarios estudios más detallados que involucren no solo el empleo de ceria en diferentes nanoformas sino también la combinación de cálculos teóricos, por ejemplo, mediante la teoría funcional de la densidad. Resultados similares se obtuvieron para el caso de

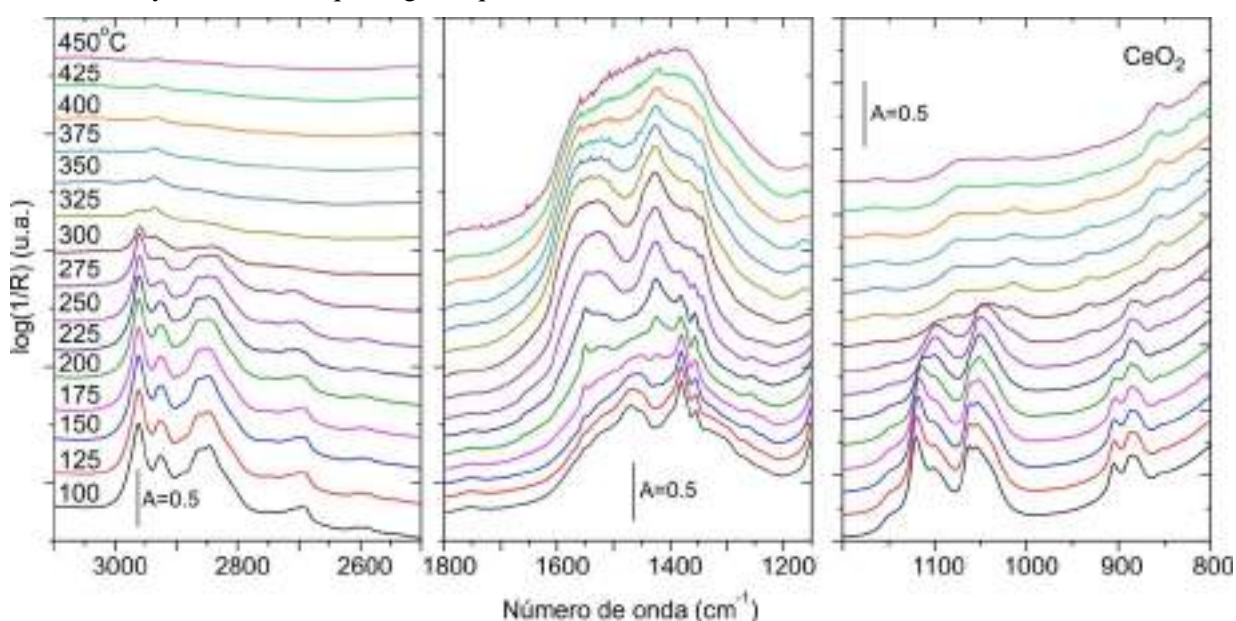


Figura 1. Espectros DRIFT a distintas temperaturas obtenidos durante el TPSR-IR de etanol para el CeO_2 puro.

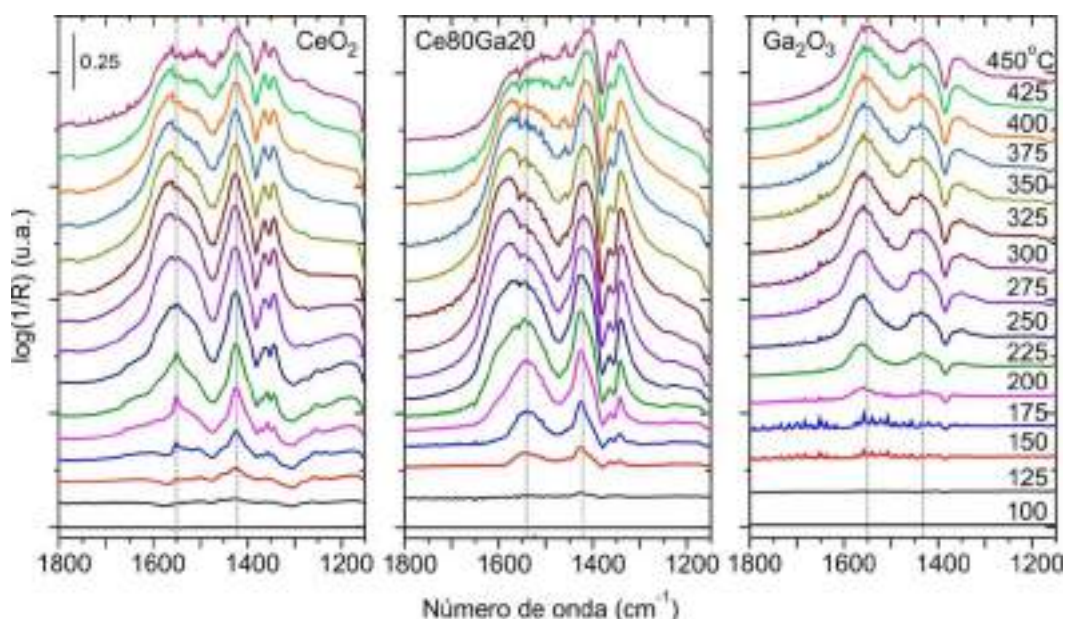


Figura 2. Espectros DRIFT registrados durante el TPSR-IR de etanol sobre los diferentes soportes.

Ce90Ga10 y Ce80Ga20 en esta región espectral. La Fig. 2 muestra los espectros IR adquiridos durante el TPSR de etanol sobre los soportes, en la región de 1800-1150 cm^{-1} y luego de restarle el espectro registrado antes del incremento de la temperatura. A modo de ejemplo se presentan los resultados del soporte mixto con 20% at/at de Ga, pero se obtuvieron resultados similares para Ce90Ga10 en todos los experimentos. A partir de 150 $^{\circ}\text{C}$ comienzan a desarrollarse bandas a 1550 y 1425 cm^{-1} tanto sobre CeO_2 puro como ceria dopada con galio, que son atribuidas a especies acetato [7,8], posiblemente en coordinación puenteada ya que son siempre las más favorecidas cuando un grupo carboxilo reacciona con un óxido (i.e., formiato sobre ceria [11], ftalato sobre CoO_x [12]). Estas especies se descompusieron por encima de 250 $^{\circ}\text{C}$, al mismo tiempo que se forman especies carbonatos que se evidencian a partir del ensanchamiento de los picos en la región comprendida entre 1800-1200 cm^{-1} por la formación de múltiples bandas originadas por las diferentes coordinaciones de tales carbonatos. En el caso del Ga_2O_3 , las especies acetato se generan a mayor temperatura que sobre los soportes basados en ceria (por encima de los 200 $^{\circ}\text{C}$), y la intensidad de sus bandas IR fue notablemente menor, como es de esperarse por la menor concentración de especies etoxi sobre este óxido y la mayor labilidad de los carbonatos sobre galia. La menor temperatura requerida para formar especies acetato sobre los soportes basados en CeO_2 puede deberse a su mayor reducibilidad respecto de la galia [5,9], es decir a una mayor movilidad de oxígeno superficial capaz de oxidar las especies etoxi a especies acetato. Además, las especies acetato son más estables sobre el Ga_2O_3 ,

permaneciendo adsorbidas en todo el rango de temperatura, al mismo tiempo que se formaron menos especies carbonato. Finalmente, sobre ambos soportes basados en CeO_2 a partir de los 250 $^{\circ}\text{C}$ se observó la evolución de una banda a 2130 cm^{-1} asignada a la transición electrónica $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ de iones Ce^{3+} , cuya intensidad creció con el aumento de la temperatura, estabilizándose a ~ 450 $^{\circ}\text{C}$. Se sugiere que la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} es la resultante del proceso de descomposición de las especies etoxi, las que liberan H capaces de reducir la ceria [11]. En los soportes que contienen Ga se detectó adicionalmente una banda a 1940, 1955 y 1970 cm^{-1} en Ce90Ga10, Ce80Ga20 y Ga_2O_3 , respectivamente, atribuida a especies Ga-H [5, 6, 9]. En la Figura 3 se muestra la evolución de las especies Ga-H y Ce^{3+} con la temperatura durante

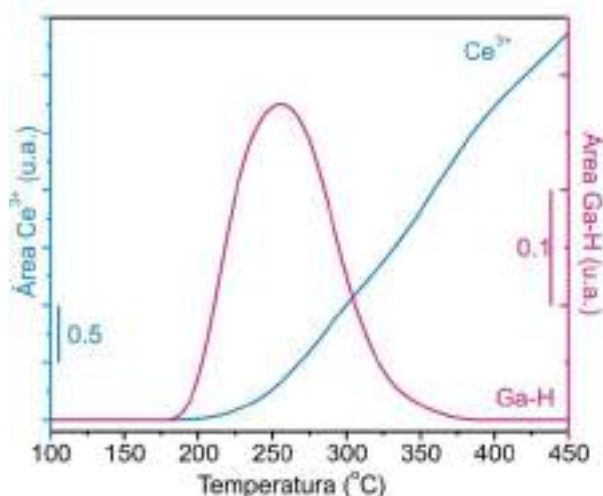


Figura 3. Evolución de la señal de Ce^{3+} (2130 cm^{-1}) y Ga-H (1955 cm^{-1}) con la temperatura durante el TPSR de Ce80Ga20.

el TPSR de Ce80Ga20. Podemos observar que la intensidad de la señal de Ga-H aumenta por dar acetato, mientras que por encima de los 250 °C son consumidas en la reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ [9]. En otras palabras, la formación de especies Ga-H asiste el proceso de oxidación de los fragmentos carbonáceos.

Los resultados del análisis de los productos gaseosos de los experimentos TPSR-MS y TPO se resumen en la Fig. 4. Se detectó la liberación de H₂ sobre todos los soportes entre 170 y 320 °C. En el caso del CeO₂ aparecen cuatro picos de liberación de H₂ a 200, 238, 272 y un hombro a 295 °C. Conjuntamente se detectó la desorción de etileno cuya evolución fue similar a la del H₂ tanto en las temperaturas de picos como en sus intensidades relativas. Finalmente, por encima de los ~ 300 °C, se observa un aumento en las cantidades de agua, metano y CO₂.

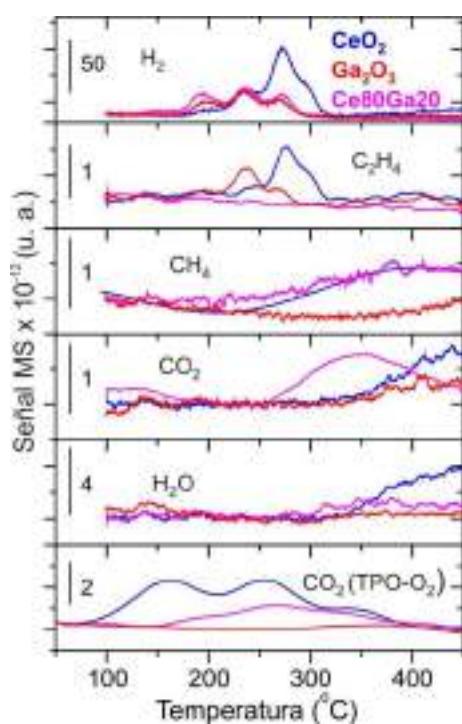


Figura 4. Trazas de TPSR-MS y TPO en CeO₂, Ce80Ga20 y Ga₂O₃.

La evolución de H₂ a partir de la galia mostró tres picos a similares temperaturas que los tres primeros registrados sobre la ceria y fueron casi idénticos a los de Ce80Ga20, con la desaparición del pico a ~ 300 °C. Sobre Ga₂O₃ son notorias también: la liberación de etileno, que hace mímica de la de H₂ pero con máxima intensidad a 240 °C, la menor eliminación de CO₂ y la ausencia de CH₄ y H₂O como productos de las reacción superficial de etanol. En particular, sobre el óxido mixto de Ce-Ga la liberación CH₄ fue similar a la de ceria, pero a diferencia de los otros soportes el CO₂ se desorbe a 100 °C menos y con un máximo a 350

°C. Quizas lo más destacable/llamativo sobre este soporte mixto de Ce-Ga fue la ausencia de C₂H₄.

La correlación de los resultados de TPSR-MS con los de DRIFTS permite plantear un mecanismo para la reacción de etanol con la superficie de los soportes estudiados. El etanol se adsorbe disociativamente formando especies etoxi y dejando H disponible en la superficie. Al calentar la ceria por encima de los 150 °C, las especies etoxi comienzan a descomponerse, al mismo tiempo que se detecta H₂ a la salida del reactor. El primer pico de H₂, se puede asociar a la recombinación de los átomos de H resultantes de la deprotonación de las especies etoxi para dar acetato, mientras que el resto de los picos parecen acompañar a la formación del etileno. Li et. al. observaron un pico agudo de etileno a ~300 °C acompañado por H₂ sobre nanocubos y nanovarillas de ceria, pero no en nanooctaedros, y lo atribuyeron a la ruptura de los enlaces β-CH y C-O de las especies etoxi [8]. Ellos sugieren que a esta temperatura la barrera cinética es superada resultando en una desorción acelerada de etileno, y que la ruptura del β-CH es fuertemente dependiente de la estructura y se ve afectada por la presencia de H⁺ cercanos o vacancias de oxígeno. En nuestro caso, también se ve un pico agudo a 270 °C y un hombro a 300 °C, que podría deberse a los dos tipos de etoxi con estabilidad térmica diferente observados por DRIFTS. En cuanto a la desorción de etileno a temperaturas menores a 250 °C, Li y col. propusieron dos mecanismos: 1) la ruptura de β-CH y C-OH que puede ocurrir cuando el etanol es adsorbido en óxidos ácidos adyacentes a un sitio de O básico [8,13] y 2) la adición de un átomo de H al α-C junto con la escisión del enlace C-O de un enolato [8]. Por encima de 250 °C la desorción de metano y CO₂ pueden estar ligadas a la descomposición de especies acetato, observados mediante DRIFTS a esta temperatura, dejando vacancias de oxígeno en la superficie [8]. El agua liberada a T > 300 °C es atribuida al proceso de reducción de la ceria por parte del H₂. En el caso de la galia, vemos que el pico de H₂ a 200 °C es mayor que en el caso de la ceria pura, y esto podría deberse a que la formación de especies Ga-H observadas por DRIFTS facilita la recombinación a H₂. Por otro lado, el etileno es desorbido principalmente a 240 °C, lo que podría significar que en Ga₂O₃ se ve beneficiado el mecanismo propuesto de menor energía, es decir, la ruptura β-CH y C-OH del etanol adsorbido como fue sugerido para óxido de aluminio [13]. En cambio, la formación de etileno a 300 °C, notoriamente menor en comparación con la ceria, está en concordancia con la menor cantidad de especies etoxi superficiales observada

por DRIFTS, y la ausencia de vacancias de oxígeno en la galia. Finalmente, la ausencia de metano y la menor cantidad de CO₂ observadas, puede explicarse a la luz de la menor concentración y mayor estabilidad de especies acetato detectadas por DRIFTS, mientras que la ausencia de agua se atribuye a la menor reducibilidad de este óxido. Finalmente, la sorpresiva no detección de etileno en el caso de los óxidos mixtos de Ce-Ga, encuentra sentido si se piensa en que estos óxidos poseen la capacidad de disociar con mayor facilidad el H₂ que la galia (y la ceria) para formar especies Ga-H [9] y que además los oxígenos de los enlaces Ce-O-Ga son mucho más lábiles respecto de los correspondientes a los óxidos puros [5]. Los resultados de TPSR mediante DRIFTS mostraron que la formación de especies Ga-H comienza al mismo tiempo que la descomposición de las especies etoxi, favoreciendo a su vez la reducción del Ce⁴⁺. Así, es posible que las especies etoxi se deshidrogenen y oxiden más fácilmente a especies acetato sobre los óxidos mixtos, sin dar tiempo a la formación, al menos detectable por espectrometría de masas, de etileno gaseoso. Además, la descomposición de las especies acetato también se ve favorecida por la mayor movilidad de oxígeno de los óxidos mixtos de Ce-Ga, reflejado en la liberación de CO₂ a menor temperatura respecto de los óxidos puros, como se describe a continuación.

El último panel de la Fig. 4 presenta la evolución del CO₂ durante el TPO. En el caso del CeO₂, se observan tres picos de CO₂ a 160, 255 y 340 °C, lo que sugiere la oxidación de distintos tipos de especies carbonaceas remanentes sobre la superficie del óxido luego del TPSR de etanol. Se ha reportado en la bibliografía que la polimerización del etileno puede ser una de las principales fuentes de carbón en estos materiales [3]. Ahora, si bien el Ga₂O₃ liberó etileno, su polimerización estaría inhibida ya que el TPO no muestra rastros de CO₂ o, menos probable, que las especies carbonosas remanentes sean más estables que sobre ceria o de otra naturaleza. Finalmente, los óxidos mixtos de Ce-Ga, en consonancia con su incapacidad de producir C₂H₄ en cantidades detectables, liberó CO₂ en proporciones inferiores a las de ceria, con picos a 190, 265 y 330 °C. Esto puede explicarse por la mayor labilidad de oxígeno en los óxidos mixtos de Ce-Ga frente a CeO₂ (ver Tabla 1 y [4, 5 9]) originada a partir de los O de la interface Ce-O-Ga [11] que permiten la oxidación de los fragmentos carbonáceos aún a bajas temperaturas como lo anticipa la evolución de la traza de CO₂ durante el TPSR-MS del óxido mixto de Ce-Ga.

4. Conclusiones

Este trabajo fuertemente sugiere que el comportamiento oxidativo de la ceria frente a etanol se ha mejorado con la incorporación de cationes Ga³⁺ y permite avizorar una mayor estabilidad de los catalizadores basados en Ce-Ga frente al reformado de etanol con vapor de agua para la producción de hidrógeno.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con los proyectos ANPCyT (PICT 2015-3651) y UNL-CAID (PI 50420150100066LI).

6. Referencias

- [1] P. Ramírez de la Piscina, N. Homs; Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 2459-2467.
- [2] D. Zanchet, J. B. O. Santos, S. Damyanova, J. M. R. Gallo, J. M. C. Bueno; ACS Catal. 5 (2015) 3841-3863.
- [3] H. Song, U.S. Ozkan; Energy Fuels 30 (2016), 5309-5322.
- [4] S. Collins, G. Finos, R. Alcántara, E. del Río, S. Bernal, A. Bonivardi, Appl. Catal. A: Gen. 388 (2010) 202-210.
- [5] J. Vecchietti, S. Collins, W. Xu, L. Barrio, D. Stacchiola, M. Calatayud, F. Tielens, J. J. Delgado, A. Bonivardi, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 8822-8831.
- [6] G. Vilé, P. Dähler, J. Vecchietti, M. Baltanás, S. Collins, M. Calatayud, A. Bonivardi, J.J. Pérez-Ramírez, J. Catal. 324 (2015) 69-78.
- [7] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss; J Catal 186 (1999) 279-295.
- [8] M. Li, Z. Wu, S.H. Overbury; J. Catal. 306 (2013) 164-176.
- [9] J. Vecchietti, M. A. Baltanás, C. Gervais, S. E. Collins, G. Blanco, O. Matz, M. Calatayud, A. Bonivardi; J. Catal. 345 (2017) 258-269.
- [10] S. E. Collins, L. E. Briand, L. A. Gambaro, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; J. Phys. Chem. C 112 (2008) 14988-15000.
- [11] P. G. Lustenberg, M. V. Bosco, A. L. Bonivardi, H. F. Busnengo, M. V. Ganduglia-Pirovano, JPCC 119 (2015) 21452-21464.
- [12] T. Xu, M. Schwarz, K. Werner, S. Mohr, M. Amende, J. Libuda, Chem. Eu. J. 22 (2016) 5384-5396.
- [13] S. Roy, G. Mpourmpakis, D.-Y. Hong, D.G. Vlachos, A. Bhan, R.J. Gorte, ACS Catal. 2 (2012) 1846-1853.

HIDRODECLORACIÓN DE DICLOROMETANO CON CATALIZADORES DE Ni SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃, SiO₂ Y CARBÓN ACTIVADO

Sandra Liliana Herrera, Aída Luz Villa*

Laboratorio Catálisis Ambiental/Departamento de Ingeniería Química/Facultad de Ingeniería/Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

**E-mail: aida.villa@udea.edu.co*

Resumen

Se sintetizaron catalizadores de níquel por el método de impregnación húmeda incipiente sobre γ -Al₂O₃ obtenida mediante el método sol-gel, SiO₂ obtenida por precipitación de metasilicato de sodio comercial y carbón activado (CA) pretratado con HCl y H₂SO₄. Tanto los soportes como los catalizadores fueron caracterizados mediante análisis químico por absorción atómica (AA), difracción de rayos X (DRX), área superficial BET (S_{BET}), reducción a temperatura programada (RTP-H₂), desorción de NH₃ a temperatura programada (DTP-NH₃) y espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis). De acuerdo a los resultados de DRX, solo se detectó la fase NiO en el catalizador Ni/CA; sin embargo, mediante UV-vis se detectó la presencia NiO también en Ni/ γ -Al₂O₃ y Ni/SiO₂. Esta información, de presencia de la fase NiO, también fue posible confirmarla mediante RTP en los tres catalizadores. Los materiales fueron probados en la hidrodechloración de 1000 ppmv de diclorometano (DCM) entre 100 y 300°C, presión atmosférica, velocidad espacial de $2.0 \cdot 10^{-3}$ g_{cat}*min/mL y relación molar H₂/DCM de 100, obteniendo conversiones de 33% con el catalizador Ni/ γ -Al₂O₃, 51% con el catalizador Ni/SiO₂ y 35% con el catalizador Ni/CA.

Palabras clave: hidrodechloración, diclorometano, alúmina, sílice, níquel.

Abstract

Nickel catalysts were synthesized by the incipient wet impregnation method on γ -Al₂O₃ obtained by sol-gel method, SiO₂ obtained by precipitation of commercial sodium metasilicate and activated carbon (CA) pretreated with HCl and H₂SO₄. The synthesized materials were characterized by chemical analysis by atomic absorption (AA), X-ray diffraction (XRD), BET surface area (S_{BET}), programmed temperature reduction (H₂-TPR), NH₃ desorption at programmed temperature (NH₃-TPD) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis). According to the results of DRX, only the NiO phase was detected in the Ni/CA catalyst; however, by UV-vis it was possible to observe the presence of NiO also in Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni/SiO₂. This information, of presence of the NiO phase, was also possible to confirm by means of TPR in the three catalysts. The materials were tested in the hydrochlorination of 1000 ppmv of dichloromethane (DCM) between 100 and 300°C, atmospheric pressure, space velocity of $2.0 \cdot 10^{-3}$ g_{cat}*min/mL and molar ratio H₂/DCM of 100, obtaining conversions of 33% with Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst, 51% with Ni/SiO₂ catalyst and 35% with Ni/CA catalyst.

Keywords: hydrodechlorination, dichloromethane, alumina, silica, nickel.

1. Introducción

El diclorometano (DCM), líquido incoloro, muy volátil y levemente soluble en agua, está incluido en la lista de las 17 sustancias químicas altamente peligrosas del Programa de Reducción de Emisiones de la EPA, debido a su contribución al calentamiento global, agotamiento de la capa de ozono y formación de smog fotoquímico [1]; adicionalmente, es considerado potencialmente cancerígeno.

Entre las diferentes técnicas de remoción para este organoclorado, la hidrodechloración catalítica (HDC) muestra ventajas económicas y ambientales comparadas con otras técnicas [2]. Este método reductor consiste en poner en contacto la corriente gaseosa contaminada con una fuente de hidrógeno, para dar lugar a productos no clorados. No obstante, para que la hidrodechloración transcurra bajo condiciones suaves de presión y temperatura es necesario el uso de un catalizador. En la literatura abierta se reporta alta eficiencia en la hidrodechloración de compuestos organoclorados con catalizadores de metales nobles. Sin embargo, el alto costo de estos catalizadores, la desactivación por deposición de coque, la formación de haluros metálicos en la superficie y la sinterización del metal, hacen que sea necesario limitar la cantidad de estos metales en el catalizador [3]. Los catalizadores basados en Ni son catalizadores industriales atractivos en muchas reacciones tales como reformado, hidrocrackeo, deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros e hidrodechloración [4]. Estos catalizadores han demostrado ser más estables y resistentes al envenenamiento en comparación con los catalizadores de metales nobles en reacciones de hidrodechloración [3].

Con el fin de evaluar el efecto del soporte en la HDC de compuestos organoclorados sobre catalizadores de Ni, en esta investigación se estudió la hidrodechloración de diclorometano con Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/SiO₂ y Ni/CA.

2. Experimental

2.1. Síntesis de los soportes γ -Al₂O₃, SiO₂ y carbón activado

La γ -Al₂O₃ se sintetizó por el método sol-gel [5] a partir de isopropóxido de aluminio-AIP (98%, Sigma-Aldrich), hexilenglicol (99%, Sigma-Aldrich) y agua desionizada. La SiO₂ fue obtenida por precipitación de 600g de metasilicato de sodio comercial [6]. El carbón activado comercial (CA) fue usado después de realizar un pretratamiento con HCl y H₂SO₄ [7].

2.2. Síntesis de los catalizadores soportados

Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda incipiente a temperatura ambiente, usando solución de la sal precursora de níquel (nitrato de níquel hexahidrato, 99.5%, Merck), en la concentración requerida para una carga nominal de 1% en masa. El catalizador Ni/ γ -Al₂O₃ se calcinó hasta 700°C a una velocidad de calentamiento de 3°C/min en aire estático, dejándolo en las temperaturas de 200°C, 300°C, 400°C, 500°C y 700°C, durante 1 h [8]. La calcinación del catalizador Ni/SiO₂ fue hasta 450°C a una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min en aire estático, durante 4 h [8]. La calcinación del catalizador Ni/CA fue a 500°C en una corriente de N₂ gaseoso (25 mL/min), durante 2 h [6], [8].

2.3. Caracterización de los catalizadores soportados

Todas las caracterizaciones fueron realizadas con los catalizadores calcinados. El contenido de níquel en cada catalizador sintetizado, se determinó por espectroscopia de absorción atómica (AA). Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos en un difractómetro Siemens D500, utilizando radiación CuK α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). El área superficial específica BET (S_{BET}) y el volumen de poro (V_{poro}) fueron determinados por adsorción y desorción física de N₂ a 77 K en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920. Los espectros UV-vis se obtuvieron en un espectrómetro UV-vis-NIR Cary 5000 (Agilent Technologies). La desorción de amoníaco a temperatura programada (DTP-NH₃) se llevó a cabo en un detector de conductividad térmica en un equipo AMI-80 a presión atmosférica. Las medidas de reducción con temperatura programada (RTP-H₂) se realizaron utilizando un detector de conductividad térmica en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920 a presión atmosférica.

2.4. Evaluación catalítica

La actividad catalítica se evaluó en un sistema de reacción a presión atmosférica, compuesto por un reactor tubular Pyrex de lecho fijo de 17 mm de diámetro interno y 39 cm de longitud, con una frita de cuarzo en la zona central, en la cual se situó un lecho de lana de vidrio para garantizar el contacto entre el extremo del termopar y el lecho catalítico (200 mg). El reactor se ubicó en el interior de un horno eléctrico equipado con un controlador de temperatura automático, cuya temperatura se varió entre 100 y 300 °C. Entre la salida del reactor al sistema de análisis cromatográfico, se instaló una trampa de agua para retener el HCl generado en la reacción. Los experimentos se realizaron de forma

continua, manteniendo una relación molar entre el hidrógeno y diclorometano de 100. La velocidad espacial (masa del catalizador/flujo volumétrico de la mezcla, W/F) fue de $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}/\text{mL}$. La alimentación de los gases al reactor se realizó mediante dos líneas de flujo procedentes de cilindros independientes que contenían: CH_2Cl_2 en N_2 (1000 ppmv) e H_2 puro. Los productos de la reacción en fase gaseosa se detectaron en un cromatógrafo de gases Agilent 7820A, con detector FID. Se utilizó una columna capilar (DB-WAX) de 60 m de longitud y 0.53 mm de diámetro interno, He como gas portador y N_2 como gas de arrastre a la entrada del detector.

La conversión de diclorometano y la descomposición del enlace C-Cl [9] se calcularon con la Ecuación 1 y 2, respectivamente.

$$\text{Conversión (\%)} = \left(1 - \frac{n_{\text{DCM},f}}{n_{\text{DCM},o}}\right) * 100 \quad (1)$$

$$\text{Descomp. C - Cl (\%)} = \frac{n_{\text{HCl}}}{x * n_{\text{DCM},o}} * 100 \quad (2)$$

Donde $n_{\text{DCM},f}$ y $n_{\text{DCM},o}$ son las moles de DCM final e inicial, respectivamente y x es el número de cloros en el DCM; es decir, 2. Las moles iniciales y finales de DCM fueron calculadas a partir de las áreas cromatográficas y la curva de calibración de DCM, obtenida previamente.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los soportes y catalizadores

3.1.1. Análisis químico y propiedades texturales

El análisis químico y propiedades texturales de los catalizadores calcinados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Contenido de metal y propiedades texturales

| Catalizador | Antes de reacción | | | Después de reacción |
|--|-----------------------------|---------------------------------------|---|-----------------------------|
| | Contenido de metal (% masa) | V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | Contenido de metal (% masa) |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0.00 | 0.168 | 356 | 0.00 |
| $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 1.07 | 0.137 | 290 | 1.03 |
| SiO_2 | 0.00 | 0.047 | 100 | 0.00 |
| Ni/SiO_2 | 0.86 | 0.047 | 100 | 0.87 |
| CA | 0.00 | 0.338 | 713 | 0.00 |
| Ni/CA | 1.01 | 0.311 | 657 | 0.78 |

El contenido de metal en los catalizadores fue analizado antes y después de la reacción, obteniendo en ambos casos, valores similares, excepto con el catalizador Ni/CA , en el cual se evidenció una disminución de 22.3% del metal, después de la reacción. No es posible concluir con esto, que el Ni de este catalizador está lixiviano y reaccionando con el Cl generado en la reacción,

sería adecuado realizar otras caracterizaciones para confirmarlo.

En comparación con el soporte alúmina, el catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó una disminución de aproximadamente 18%, tanto en el área superficial, como en el volumen de poro; el catalizador Ni/CA , presentó una disminución de alrededor de 8% en ambos parámetros. Estas disminuciones indican que hubo cambios texturales en los soportes durante la etapa de impregnación. Por el contrario, el catalizador Ni/SiO_2 no presentó variación ni en su área, ni en el volumen de poro, con respecto al soporte SiO_2 .

3.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

La síntesis por el método sol-gel permitió obtener un óxido de aluminio con estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con picos (Figura 1) a 2θ de 20° , 33° , 37° , 46° , 61° y 67° [10]. La SiO_2 presentó el pico característico en 2θ de 22° [11]. Los patrones de difracción para el carbón activado presentan la fase en los ángulos 23° y 44° [12].

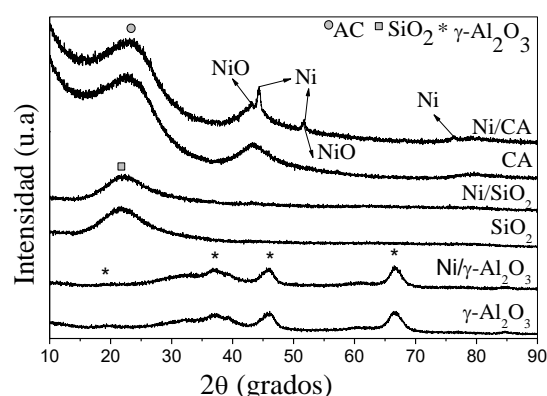


Figura 1. Difractogramas de los soportes y catalizadores calcinados.

La Figura 1 indica que los catalizadores $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Ni/SiO_2 no presentan los picos de las fases de óxidos metálicos NiO ($2\theta = 39.0^\circ$ y 61.0° [13]), posiblemente debido a la alta dispersión de las especies que muy probablemente se encuentren como fase amorfa o como cristalitas demasiado pequeños para ser detectados por análisis DRX. El catalizador Ni/CA presentó pequeños picos característicos de NiO a $2\theta = 43^\circ$ y 51° , indicando que la descomposición del nitrato de níquel en el carbón activado comienza a formar especies cristalinas de NiO. También se observan picos característicos de Ni a $2\theta = 44^\circ$, 52° y 76° [14].

3.1.3. Espectroscopia UV-vis

Las bandas de absorción de reflectancia difusa (Figura 2) del catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por debajo de 300 nm corresponden a la transición transferencia - carga de las especies de Ni, tanto tetraédrica como

octaédrica. Las bandas alrededor de 620 y 650 nm se asignan al complejo $(\text{NiO}_4)^{6-}$, iones Ni^{2+} con simetría en coordinación tetraédrica [15]. Las dos bandas de absorción a 592 y 630 nm son características de una espinela NiAl_2O_4 [16]. En el catalizador Ni/SiO_2 , se detecta una señal en la región 200 - 350 nm, con dos máximos en 215 nm y 280 nm, las cuales se pueden asignar a la transferencia de carga de especies Ni^{2+} octaédricas en estructuras de NiO [17]. El espectro manifiesta un recorrido de absorción entre 350 y 800 nm sin máximos definidos, lo que sugiere la presencia de iones Ni^{3+} debido a la formación (durante la calcinación) de una fase de "NiO" de baja dispersión que tiene oxígeno superesquiométrico (exceso de oxígeno incorporado en el NiO) en su estructura [18].

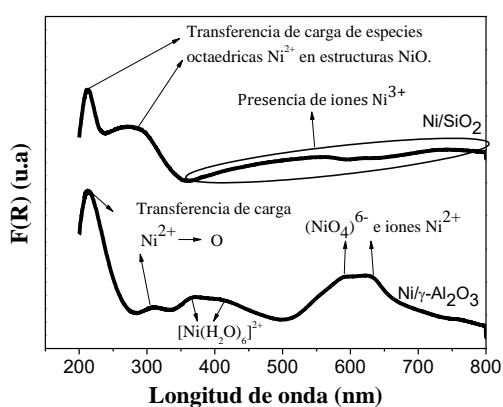


Figura 2. Espectros UV-Vis de los catalizadores calcinados $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Ni/SiO_2

3.1.4. Desorción de NH_3 a Temperatura Programada de (DTP - NH_3)

Tanto la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, como el catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Figura 3, muestran un solo pico de desorción de NH_3 en el intervalo de 300–500 °C con una temperatura máxima de aproximadamente 392 °C, el cual corresponde a sitios ácidos medios que surgen de enlaces de hidrógeno y cationes Al^{3+} coordinadamente insaturados [19]. En la Tabla 2 se presentan la concentración de sitios ácidos obtenida por deconvolución de los picos obtenidos entre 200 y 500 °C.

El soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene un pico de desorción con mayor intensidad comparada con el catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, atribuido a la formación de una espinela NiAl_2O_4 debido a la interacción del Ni^{2+} incorporado a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual disminuye la cantidad de sus sitios ácidos. Esto también, posiblemente, se deba al bloqueo de los poros y la disminución del área superficial, que inhibe la adsorción de NH_3 [19]. El perfil de la SiO_2 mostró dos picos situados en 250 °C y 425 °C, los cuales son atribuidos a sitios ácidos medios y fuertes,

respectivamente [20]. El perfil del CA mostró un pico amplio en la región entre 300 °C y 500 °C, con temperatura máxima en aproximadamente 425 °C. El tratamiento con HNO_3 concentrado pudo haber aumentado la acidez de este soporte mediante el cambio de los grupos funcionales de la superficie y la producción de grupos más ácidos.

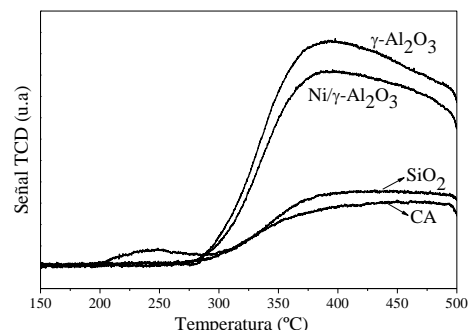


Figura 3. Desorción de NH_3 de los soportes y el catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tabla 2. Concentración de sitios ácidos de fuerza débil, media y fuerte de los soportes y el catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

| Catalizador | Sitios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$) | | |
|--|---|----------------------|--------------------|
| | Débil (<200°C) | Media (250-400°C) | Fuerte (>400°C) |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0 | 168 | 0 |
| $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0 | 136 | 0 |
| SiO_2 | 0 | 0 | 19 |
| CA | 0 | 0 | 50 |

El orden descendente de acidez total de los soportes y catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue el siguiente: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CA} > \text{SiO}_2$

3.1.5. Reducción a Temperatura Programada (RTP- H_2)

Los perfiles de reducción térmica programada (RTP) de los catalizadores de Ni soportados se muestran en la Figura 4.

El catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostró un pico a 460°C, asociado con las especies de NiO que interactúan con la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y otro a 910°C, asociado a la reducción de NiAl_2O_4 , formado por migración de Ni^{2+} al soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante la calcinación, lo que indica una fuerte interacción entre el Ni y el soporte [21]. En el catalizador Ni/SiO_2 , se pueden evidenciar tres picos de consumo de hidrógeno, los cuales pueden ser atribuidos a la reducción de diferentes especies de níquel. Los picos de reducción a baja temperatura entre 400-500 °C ($T_{\text{máx}}$ en 405 °C), podría atribuirse a la reducción de las especies de níquel que interactúan débilmente con el soporte de sílice. Los picos de reducción entre 500-600 °C ($T_{\text{máx}}$ en 570 °C), podrían asignarse a la reducción

de especies de níquel moderadamente interpuestas con el soporte [22]. Un pico amplio a $T_{\text{máx}}$ de 630 °C, podría atribuirse a la reducción de especies de níquel que interactúan fuertemente con el soporte de sílice o silicato de níquel difícilmente reducible que puede formarse a través de la reacción de pequeñas partículas de óxido de níquel con sílice [22].

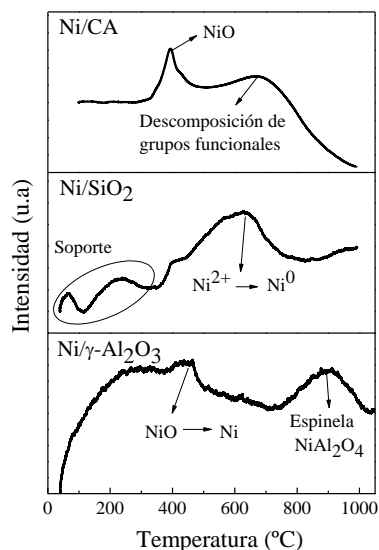


Figura 4. Perfiles TPR de los catalizadores de Ni soportados y calcinados.

En el catalizador Ni/CA se observa un pico que corresponde a una temperatura alrededor de 393°C, el cual podría ser asignado a la reducción de las especies NiO que interactúan con el soporte. También se observa un máximo de consumo de hidrógeno a una temperatura alrededor de 660 °C, la cual se ha atribuido a la interacción de H₂ con los sitios reactivos de la superficie de carbono creado por la descomposición de los grupos funcionales. Sin embargo, no se podría descartar, la posibilidad de una gasificación de metal promovido del soporte de carbono durante la reducción.

3.2. Actividad catalítica

Se puede observar en la Figura 5 que la conversión disminuye con la disminución de la temperatura. Estellé y colaboradores [23] encontraron que esto no solo se debe a la disminución en la velocidad de reacción, sino también a la desactivación del catalizador por formación de especies de NiCl₂ debidas al HCl generado durante la reacción, las cuales se favorecen a bajas temperaturas, y compiten con la hidrodechloración.

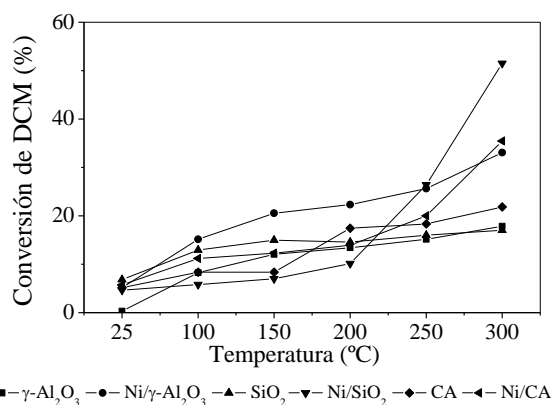


Figura 5. Hidrodechloración catalítica de DCM. Condiciones: 1000 ppmv de DCM, presión atmosférica, H₂/DCM = 100, velocidad espacial $2.0 \cdot 10^{-3}$ g_{cat}*min/mL.

En la Figura 6 se observa que, en todos los catalizadores, la adición del Ni sobre cada soporte mejora la actividad catalítica. En el caso de los catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ y Ni/CA casi se duplica la conversión de DCM a 300 °C, con relación a su respectivo soporte; por otro lado, el catalizador Ni/SiO₂, triplica el valor de la conversión de DCM a 300°C, con relación a su soporte. También se puede observar que, a 300 °C, el catalizador Ni/SiO₂, presenta la más alta conversión (51.51%).

Ordoñez y colaboradores [24] estudiaron la hidrodechloración de diclorometano a 300°C y presión entre 60 y 70 bar, en fase líquida, sobre un catalizador comercial Ni/SiO₂, encontrando conversiones inferiores a 25%. Aristizábal [8], estudió también el catalizador Ni/SiO₂ a la misma temperatura (300°C), encontrando conversiones de diclorometano alrededor de 70%.

El catalizador Ni/SiO₂ es el que presenta el mayor porcentaje de descomposición de enlace C-Cl (16.25 %), casi 22 veces más que el valor obtenido solo con el soporte. Con el catalizador Ni/CA se obtiene un valor de 6.48 %, casi 13 veces más que el soporte CA; mientras que con el catalizador Ni/ γ -Al₂O₃, este valor es de solo 0.49 % y es inferior a su respectivo soporte. El parámetro de descomposición del enlace C-Cl es importante ya que en varios mecanismos de la reacción de hidrodechloración, la etapa controlante se ha asignado al rompimiento del enlace C-Cl del compuesto organoclorado, transcurriendo las demás etapas prácticamente en equilibrio [25].

El orden de actividad catalítica, tanto en términos de conversión, como de descomposición de enlace C-Cl, fue Ni/SiO₂ > Ni/CA > Ni/ γ -Al₂O₃, lo que indica la influencia del soporte en la reacción de hidrodechloración.

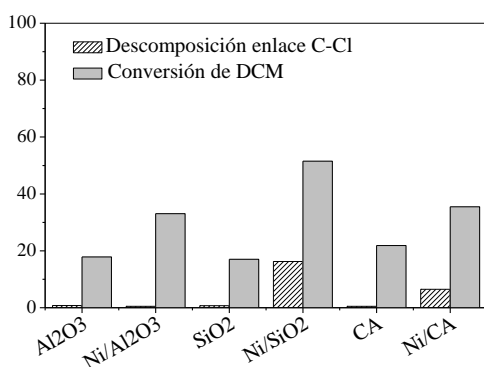


Figura 6. Conversión de DCM y descomposición del enlace C-Cl. Condiciones: 1000 ppmv de DCM, 300°C, presión atmosférica, H₂/DCM = 100, velocidad espacial 2.0*10⁻³ g_{cat}*min/mL.

4. Conclusiones

Se observaron cambios texturales en los soportes durante la etapa de impregnación, por los cambios detectados en el área superficial y el volumen de poro luego de la adición del Ni en CA y γ -Al₂O₃. En los análisis de DRX, solo se detectó la fase NiO en el catalizador Ni/CA; mediante UV-vis fue posible observar la presencia de NiO en γ -Al₂O₃ y SiO₂. La presencia de la fase NiO, se confirmó mediante RTP en los tres catalizadores. Los materiales fueron probados en la hidrodecloración de 1000 ppmv de diclorometano (DCM) entre 100 y 300°C, presión atmosférica, velocidad espacial de 2.0*10⁻³ g_{cat}*min/mL y relación molar H₂/DCM de 100, obteniendo conversiones de 33% con el catalizador Ni/ γ -Al₂O₃, 51% con el catalizador Ni/SiO₂ y 35% con el catalizador Ni/CA.

5. Agradecimientos

Las autoras agradecen a la Universidad de Antioquia la financiación de este trabajo mediante el proyecto CODI PRG13-2-06.

6. Referencias

[1] B. Huang, C. Lei, C. Wei, G. Zeng, *Environ. Int.* 71 (2014) 118–138.
 [2] J. Bedia, L.M. Gómez-Sainero, J.M. Grau, M. Busto, M. Martín-Martínez, J.J. Rodríguez, *J. Catal.* 294 (2012) 207–215.
 [3] A. Gampine, D.P. Eyman, *J. Catal.* 179 (1998) 315–325.
 [4] I.I. Kamińska, A. Ćębowata, *Res. Chem. Intermed.* 41 (2015) 9267–9280.
 [5] F. Mizukami, S. Niwa, J. Mine, *Process for Producing Alumina with High Specific Surface Area*, 1998.
 [6] L.M. González, S.E. Arango, J.D. Ecahvarría, *Reducción Catalítica Selectiva de Óxidos de*

Nitrógeno Sobre Pd-Pt-H-Mordenita Usando Metano Como Agente Reductor, Universidad de Antioquia, 1999.

[7] J. Bian, M. Xiao, S.J. Wang, Y.X. Lu, Y.Z. Meng, *Chinese Chem. Lett.* 20 (2009) 352–355.

[8] B. Aristizábal, *Hidrodecloración Catalítica En Fase Gaseosa de Compuestos Organoclorados Sobre Catalizadores Sol-Gel*, Universidad de Antioquia, 2003.

[9] Q. Guo, L. Ren, *Catal. Today* 264 (2016) 158–162.

[10] A. Bazyari, Y. Mortazavi, A.A. Khodadadi, L.T. Thompson, R. Tafreshi, A. Zaker, O.T. Ajenifujah, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 312–323.

[11] S. Musić, N. Filipović-Vinceković, L. Sekovanić, *Brazilian J. Chem. Eng.* 28 (2011) 89–94.

[12] J. Chirinos, Jeanmelys; Maldonado, Rainier; Diaz, Yraida y Brito, *Rev. Fac. Ing. UCV [Online]*. 20 (2005) 55–60.

[13] Y.-W. Wu, W.-C. Chung, M.-B. Chang, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 8071–8080.

[14] J. Guo, J. Liang, Y. Chu, H. Yin, Y. Chen, *Chinese J. Catal.* 31 (2010) 278–282.

[15] L. Smoláková, Š. Botková, L. Čapek, P. Prieceľ, A. Soľtysek, M. Kout, L. Matějová, *Chinese J. Catal.* 34 (2013) 1905–1913.

[16] R. Zhang, G. Xia, M. Li, Y. Wu, H. Nie, D. Li, *J. Fuel Chem. Technol.* 43 (2015) 1359–1365.

[17] P.M. Carraro, A.A. García Blanco, C. Chanquía, K. Sapag, M.I. Oliva, G.A. Eimer, *Microporous Mesoporous Mater.* 248 (2017) 62–71.

[18] K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, D. Klissurski, P. Stefanov, N. Abadjieva, E. Vassileva, L. Mintchev, 323 (1999) 314–323.

[19] D. Huang, M. Ke, X. Bao, H. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 1192–1201

[20] F. Saad, J.D. Comparot, R. Brahmi, M. Bensitel, L. Pirault-Roy, *Appl. Catal. A Gen.* 544 (2017) 1–9.

[21] H. Li, D. Yu, Y. Hu, P. Sun, J. Xia, H. Huang, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 4547–4555.

[22] F. Huang, R. Wang, C. Yang, H. Driss, W. Chu, H. Zhang, *J. Energy Chem.* 25 (2016) 709–719.

[23] J. Estelle, J. Ruz, Y. Cesteros, R. Fernandez, P. Salagre, F. Medina, J.E. Sueiras, *J. Chem. Soc. Trans.* 92 (1996) 2811–2816.

[24] S. Ordóñez, H. Sastre, F. V. Díez, *Appl. Catal. B Environ.* 25 (2000) 49–58.

[25] C.A. González, F. Bustamante, C. Montes de Correa, *Rev. Fac. Ing.* 38 (2006) 73–87.

CORRELATIONS BETWEEN THE CHEMICAL NATURE OF Fe-CONTAINING PHASES IN P-Fe/C NANOCOMPOSITES AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY UNDER SOLAR IRRADIATION

Juan Matos^{a,*}, Ricmary Montaña^a, Gustavo R. Goncalves^b, Miguel A. Schettino Jr^b, Edson C. Passamani^c, Jair C.C. Freitas^{b,*}

^a *Hybrid and Carbon Materials Group, Bioenergy Department, Technological Development Unit, University of Concepción, Chile.*

^b *Laboratory of Carbon and Ceramic Materials, Department of Physics, Federal University of Espírito Santo, Vitória, ES, Brazil.*

^c *Laboratory of Magnetometry and Mössbauer Effect, Department of Physics, Federal University of Espírito Santo, Vitória, ES, Brazil.*

*E-mails: jmatoslale@gmail.com; jairccfreitas@yahoo.com.br

Resumen

Se encontraron correlaciones entre la actividad fotocatalítica y el tipo de fases cristalinas de nanocompuestos a base de P-Fe soportados en carbón activado. El carbón activado se preparó por activación química del endocarpio de coco *babassu* con H_3PO_4 . La síntesis se realizó por impregnación acuosa del carbón activado con $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y NH_4OH , seguido de tratamiento térmico bajo flujo de N_2 a temperaturas desde 700 a 1000 °C. Se estudió la capacidad de adsorción y la actividad fotocatalítica de los materiales bajo irradiación solar para eliminar azul de metileno (MB). Los resultados se compararon contra un carbón activado comercial. La formación de fosfatos y fosfuros de hierro mejoran las capacidades de adsorción de los nanocompuestos. El fosfato de hierro ($FePO_4$) es responsable del aumento en la fotodegradación del MB con un aumento de la fotoactividad hasta 10 veces mayor al carbono comercial. El aumento de la temperatura hasta 900 °C condujo a una reducción de fosfatos de hierro (III) a hierro (II) con una disminución de la fotoactividad. La formación de fosfuros de hierro a 1000 °C fue perjudicial para la actividad fotocatalítica. Se puede concluir que la formación de nuevas fases cristalinas es consecuencia de las reacciones químicas entre las nanopartículas de óxido de hierro dispersas en el carbono que contiene fósforo. Los nanocompuestos basados en Fe-P exhibieron una actividad fotocatalítica importante para la degradación del MB bajo irradiación solar, lo que apunta a una aplicación prometedora de estos materiales.

Palabras clave: Carbono, P-Fe, fotocatalisis, azul de metileno, irradiación solar.

Abstract

Correlations between the photocatalytic activity and the chemical constitution of the Fe-containing phases present in P-Fe-based nanocomposites supported on activated carbon were found. Activated carbon was prepared by chemical activation with H_3PO_4 of the endocarp of *babassu* coconut. The synthesis of the nanocomposites was conducted by aqueous impregnation of the activated carbon with $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and NH_4OH , followed by heat treatments under N_2 flow at temperatures from 700 to 1000 °C. The adsorption capacity of the composites to remove methylene blue by adsorption and the photodegradation under solar irradiation were studied. Results were compared against a commercial activated carbon. The formation of iron phosphates and phosphides phases enhanced the adsorption capacities of the nanocomposites. The formation of iron phosphates ($FePO_4$) was the driven-force for the enhancement in the methylene blue degradation, with a remarkable increase in the photocatalytic activity up to 10 times higher than the commercial activated carbon. The increase of the temperature up to 900°C led to a reduction of iron (III) to iron (II) phosphates, with a concomitant decrease in the photoactivity. The formation of iron phosphides at 1000°C was detrimental to the photocatalytic activity. It can be concluded that the formation of new Fe-containing phases is due to the chemical reactions involving the iron oxide nanoparticles dispersed in the phosphorus-containing carbon support. The P-Fe-based nanocomposites exhibited an important photocatalytic activity for the methylene blue degradation under solar irradiation, pointing to a promising application of these materials.

Keywords: Carbon, P-Fe, photocatalysis, methylene blue, solar irradiation.

1. Introduction

Iron-containing materials including oxides [1,2], hydroxides [3], nitrides [4], carbides [1,4,5], phosphides [5-9], and phosphates [10,11] have received an increasing attention. It is important to mention the applications concerning to radiation absorbers [5], pollutant adsorbents [3], sodium ion batteries [9], catalysis [2,6,10,11], electrocatalysis [4,7,8], and photocatalysis [1,7]. Also, because of its remarkable properties (thickness-dependent band gap, high carrier mobility, anisotropy of electron conductance and highly tunable band gap), a novel kind of two-dimensional material (2D) such as phosphorene [12-14] is receiving a special attention in catalytic photo-assisted reactions. In addition, nanoporous carbons have shown a template role for the formation of pyrophosphates within the graphene-like carbon layers [15,16]. The influence of different Fe- and P-containing phases formed during the synthesis of P-Fe/C nanocomposites upon the adsorption capacity and photochemical activity of samples in the photodegradation of methylene blue under solar irradiation was studied in the present work.

2. Experimental

Activated carbon (AC) was prepared by chemical activation with H_3PO_4 (85 %) of the endocarp of *babassu* coconut (EBC) with an impregnation weight ratio H_3PO_4 :EBC equal to 3.75:1, followed by pyrolysis at 1 atm under N_2 flow (ca. $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) at 700°C during 1 h [17]. The solid obtained was washed with distilled water and dried under vacuum. The material was denoted EBC_P. The synthesis of the nanocomposites was conducted by mixing 133 g of EBC_P with 57.7 g of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 250 mL of distilled water; an aqueous solution of NH_4OH ($1.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) was then gradually added (rate of ca. $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), with continuous stirring for 24 h at room temperature. This material was repeatedly washed with distilled water until reaching a pH around 7 and then it was filtered and dried under vacuum at 110°C for 2 h; the obtained product was named EBC_P_OxFe. The amount and concentration of iron nitrate were chosen to give a Fe content of ca. 6 wt. % after impregnation. This sample was submitted to heat treatments under N_2 flow at temperatures from 700 to 1000°C during 2 h. These samples were denoted as EBC_P_OxFe_T, with T equal to 700, 800, 900 and 1000°C . The materials were characterized by elemental analysis (C, H, N and O), textural analysis (N_2 adsorption/desorption isotherms at 77 K), X-ray diffraction (with Cu-K α radiation at room temperature), and Si, P and Fe

contents were determined by X-ray fluorescence. In addition, the hyperfine properties of P-Fe/C nanocomposites were studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy [11,18,19], at room temperature and using a $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ source.

The capacity of the nanocomposites to remove methylene blue (MB) by adsorption as well as their photochemical activity were verified. The MB adsorption was studied at 25°C varying the initial concentrations from 2 to 20 ppm by using 0.125 L volume of solution and 6.3 mg weight of sample. The Langmuir and Freundlich isotherm models were used to fit the experimental adsorption data [20]. The photochemical activity of the P-Fe/C nanocomposites was verified in absence of photoactive semiconductors following the kinetics of MB degradation by using a solar box equipped with a Xe-lamp [21]. The experimental conditions were the same used in the adsorption study and 20 ppm MB was selected as the initial MB concentration. Aliquots were taken at different times and the MB concentration was analyzed by UV-visible spectroscopy at 664 nm.

Before irradiation, 60 min was considered as the time required to achieve adsorption equilibrium. The kinetic data for the photodegradation were normalized to the MB concentration after 60 min of adsorption in the dark. Even considering that some samples did not follow perfectly a first-order reaction-rate, the experimental data of the kinetics of MB's photodegradation were analyzed using a first-order reaction-rate mechanism to estimate the first-order apparent rate-constant (k_{app}) as the best parameter to compare the photocatalytic activity. Results of MB adsorption and photodegradation were compared against those obtained with a commercial carbon (Merck), denoted AC_{Merck} .

3. Results and discussion

Table 1 shows a summary of the elemental analysis of the samples. The commercial carbon is a bacteriological-degree adsorbent (ashes ca. 0.3 wt. %). It can be noted that EBC_P carbon showed negligible Fe and significant O (ca. 39 wt. %) and P (9.1 wt. %) contents, which agrees with previous reports of AC obtained by chemical activation with H_3PO_4 [17]. The non-pyrolyzed EBC_P_OxFe nanocomposite showed enhanced H and O contents in comparison to the EBC_P sample, which is due to the formation of hydrated iron oxides and oxy-hydroxides because of the impregnation of the AC matrix with the iron salt [19]. Then, the influence of thermal treatment is evident. All samples showed an important increase in C content, with values in the range 64-68 wt. % for samples treated from 700°C to

1000°C. Accordingly, the O and P contents varied between 11-15 wt. % and 8-9 wt. % for O and P, respectively. It can be noted that all heat-treated samples showed an almost constant Fe content of ca. 7 wt. % which is very close to the nominal expected value (ca. 6 wt%). Besides these elements, Si is also present in the nanocomposites (with contents around 1-2 wt % for all samples), because of the natural occurrence of SiO₂ in the endocarp of *babassu* coconut [17].

Table 1. Elemental contents of the activated carbons and nanocomposites.

| Sample | C ^a (wt. %) | H ^a (wt. %) | N ^a (wt. %) | O ^a (wt. %) | P ^b (wt. %) | Fe ^b (wt. %) |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| AC _{Merck} | 95.0 | 0.2 | -- ^c | 4.5 | -- ^c | -- ^c |
| EBC_P | 45 | 0.9 | 0.5 | 39 | 9.1 | n.d. ^d |
| EBC_P_OxFe | 35 | 5.0 | 1.3 | 52 | 4.9 | 4.5 |
| EBC_P_OxFe_700 | 64 | 0.4 | 1.5 | 14.7 | 7.5 | 6.8 |
| EBC_P_OxFe_800 | 65 | 0.6 | 1.2 | 15.5 | 9.0 | 6.8 |
| EBC_P_OxFe_900 | 66 | 0.4 | 1.0 | 14.6 | 8.4 | 7.2 |
| EBC_P_OxFe_1000 | 68 | 0.5 | 0.6 | 11.4 | 8.1 | 7.1 |

^a C, H, N, O contents: elemental analysis; ^b P and Fe contents: X-ray fluorescence; ^c Ashes different to P or Fe, ca. 0.3% estimated from TG analysis; ^d n.d. = not detected.

Table 2 shows a summary of the textural properties of the samples. All samples showed a micro- and mesopore structure, in a similar way to the commercial carbon. The iron-free AC (EBC_P sample) showed a BET surface area 2.5 times higher than that observed for AC_{Merck}. After the incorporation of iron, the BET surface area of the EBC_P_OxFe sample decreased to 1679 m². g⁻¹, in agreement with the incorporation of ca. 4.5 wt. % Fe discussed above. The thermally treated Fe-containing samples showed an increase in the BET surface areas as a function of the heat treatment temperature, with the sample heat-treated at 1000°C exhibiting a surface area even slightly higher than the iron-free AC. This result suggests that increasing the temperature, the reactions involving the Fe- and P-containing species and the carbon matrix play a significant role in the evolution of the structural and textural characteristics of the nanocomposites prepared. In addition, the micropore contribution to total volume of pores in AC_{Merck} is about 63%. As expected, a remarkable contribution of mesopore volume to the total volume of pores in EBC_P and EBC_P_OxFe samples is observed. It can be seen from Table 2 that after the heat treatments, the mesopore contribution to the total volume of pores increases up to 58% for the sample prepared at 900°C; the heat treatment at 1000°C causes a small increase in the micropore contribution (to 45%), together with a slight reduction in the average pore width.

Table 2. Summary of the textural properties.

| Sample | S _{BET} ^a (m ² /g) | V _{micro} ^b (cm ³ /g) | V _{meso} ^c (cm ³ /g) | V _{total} ^d (cm ³ /g) | w ^e (nm) |
|---------------------|--|---|--|---|------------------------|
| AC _{Merck} | 762 | 0.301 | 0.180 | 0.481 | 0.98 |
| EBC_P | 1940 | 0.671 | 0.596 | 1.267 | 1.91 |
| EBC_P_OxFe | 1679 | 0.634 | 0.450 | 1.084 | 1.81 |
| EBC_P_OxFe_700 | 1726 | 0.553 | 0.701 | 1.254 | 1.96 |
| EBC_P_OxFe_800 | 1752 | 0.563 | 0.723 | 1.286 | 2.04 |
| EBC_P_OxFe_900 | 1836 | 0.580 | 0.794 | 1.374 | 2.33 |
| EBC_P_OxFe_1000 | 1964 | 0.627 | 0.756 | 1.383 | 1.91 |

^a Surface area, BET method; ^b Micropore volume, cumulative pore volume below 2 nm, QSDFT method; ^c Mesopore volume, cumulative pore volume between 2-50 nm, QSDFT method; ^d Total pore volume at p/p₀ ≅ 0.99; ^e Average pore width, obtained from the QSDFT pore-size distributions.

Figure 1 shows that no well-defined diffraction peaks associated with Fe-containing crystalline phases are detected in the patterns obtained for the samples prepared up to 900°C, indicating that these phases are either nanostructured (with too small crystallite sizes) or amorphous, so their contribution is overlapped with the XRD pattern of turbostratic carbon [19].

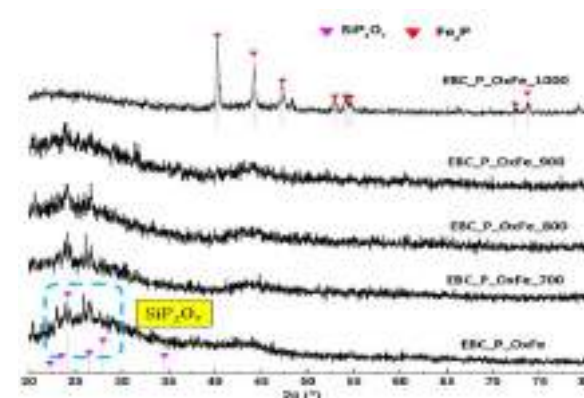


Figure 1. XRD patterns of the P-Fe/C nanocomposites.

By contrast, the diffraction peaks due to silicon pyrophosphate phase are observed for the samples prepared below 1000°C; as previously reported [17,19], this compound is formed by the reaction between SiO₂ (naturally present in the endocarp of *babassu* coconut) and the chemical (H₃PO₄) used in the preparation of the AC. The formation of SiP₂O₇ is interesting, since this compound is one of the few oxides stable at ambient pressure with silicon in six-fold coordination and it has many promising applications in fuel cells and as acid catalysts [22,23]. This phase is not found when the EBC_P_OxFe sample is treated at 1000°C; on the other hand, the diffraction peaks of iron phosphide phase are clearly observed for this sample. A more detailed analysis of the XRD pattern of the EBC_P_OxFe_1000 sample shows that it is composed of a mixture of Fe₂P (major) and FeP (minor) phases, with crystallite sizes around 80 nm [19].

Figure 2 shows the Mössbauer spectra collected at room temperature for the as-prepared and heat-treated nanocomposites. It is interesting to remark the evolution of the P- and Fe-containing phases as a function of the temperature of thermal treatment. No P-Fe interaction was observed for the as-prepared sample where only Fe-oxides and hydroxides phases were found.

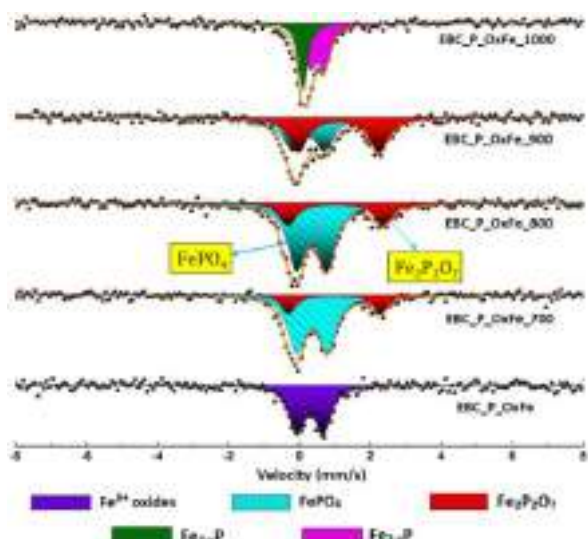


Figure 2. Mössbauer spectra collected at room temperature for the P-Fe/C nanocomposites.

The formation of iron (III) phosphate (FePO_4) and iron (II) pyrophosphate ($\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$) is clearly observed at 700 and 800°C. When the as-prepared sample is treated at 900°C an important decrease of FePO_4 is observed, with a remarkable increase in the amount of the $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ phase, indicating that the reduction of Fe(III) to Fe(II) occurred at temperatures higher than 800°C. The formation of the iron phosphide phase was confirmed when the sample was treated at 1000°C. The results of Mössbauer spectroscopy, complemented by previously reported magnetic measurements [19], show the formation of a non-stoichiometric Fe_{2-x}P phase, possibly combined to superparamagnetic Fe_2P nanoparticles. As seen, the reduction both of Fe (III) to Fe (II) and phosphates (P^{5+}) to phosphides (P^{3-}) is promoted at high temperature (1000°C) by the diffusion of electron density from carbon matrix, whose role to induce chemical reduction reactions is well-known [24,25].

The kinetic of MB adsorption on AC_{Merck} , EBC_P, and EBC_P_OxFe are shown in Fig. 3. MB adsorption is practically constant after 60 min, indicating that the equilibrium was reached for the adsorption process at this time. Similar trends were observed for the heat-treated samples. From the kinetics trends of adsorption can be suggested that 60 min of adsorption is the minimum time require to achieve equilibrium of adsorption. Table 3 shows a summary of the Langmuir and

Freundlich parameters obtained from the linear regression of the kinetic data from Fig. 3. It was verified that no-iron lixiviation was detected during adsorption experiments.

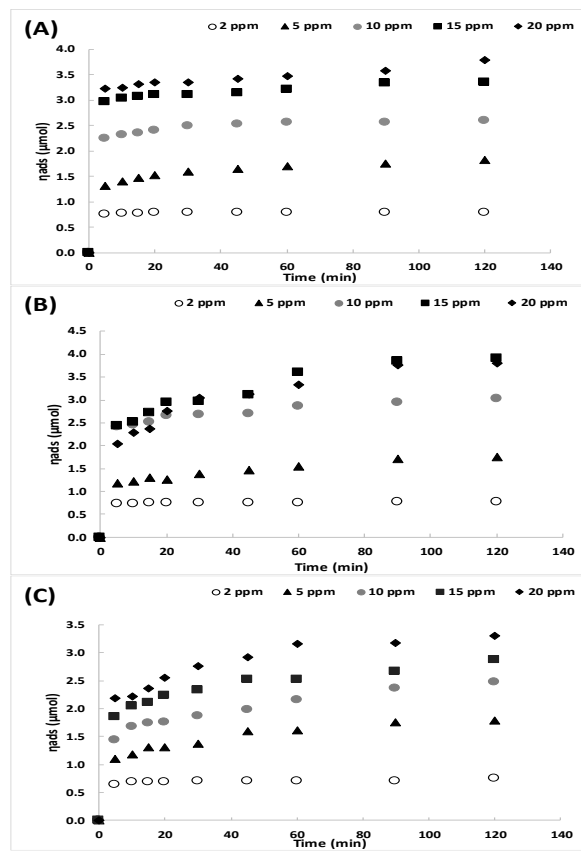


Figure 3. Kinetics of methylene blue adsorption in the dark. (A): AC_{Merck} ; (B): EBC_P; (C): EBC_P_OxFe.

Comparison of results of Table 2 and Table 3 shows that no correlation between the Langmuir or Freundlich parameters with the BET surface area of the nanocomposites is evident. However, some interesting features can be discussed. The as-prepared and heat-treated samples showed higher values of the maximum adsorption capacity (n_L) for MB according to Langmuir model than AC_{Merck} .

Table 3. Summary of Langmuir and Freundlich parameters for the methylene blue adsorption

| Sample | n_L^a (μmol) | K_L^b ($\text{L}/\mu\text{mol}$) | K_F^c (mg/g) | n_F^d |
|----------------------------|--------------------------------|---|-------------------------------------|---------|
| AC_{Merck} | 2.70 | 28.50 | 57.32 | 4.97 |
| EBC_P | 3.06 | 3.08 | 56.05 | 3.32 |
| EBC_P_OxFe | 2.75 | 2.36 | 46.65 | 3.98 |
| EBC_P_OxFe_700 | 2.90 | 2.96 | 51.67 | 3.56 |
| EBC_P_OxFe_800 | 3.30 | 4.88 | 62.52 | 3.98 |
| EBC_P_OxFe_900 | 3.48 | 1.10 | 50.15 | 3.48 |
| EBC_P_OxFe_1000 | 3.03 | 25.77 | 69.41 | 4.72 |

^a Maximum adsorption capacity obtained from Langmuir model; ^b Langmuir adsorption constant; ^c Freundlich adsorption constant; ^d Freundlich heterogeneity parameter.

By contrast, except for EBC_P_OxFe_1000, the other samples showed a decrease by one order magnitude in the adsorption constant (K_L) according to Langmuir model. The surface concentration [26] of MB molecules adsorbed on AC_{Merck} is ca. 0.34 molecules.nm², it means 2 times higher than the other samples. Accordingly, the sectional area for one MB molecule adsorbed is more than 2 times higher on the P-Fe/C nanocomposites than on AC_{Merck} . This suggest that although the formation of iron phosphates and phosphides phases enhanced the adsorption capacities of the nanocomposites according to Langmuir model the P-Fe phases can modulate the geometrical shape of the adsorbed molecules of MB. This fact has been early reported by our group for aromatic molecules [27]. In addition, the Freundlich parameter (n_F) indicates a high heterogeneity in the samples, mainly in AC_{Merck} and EBC_P_OxFe_1000. EBC_P_OxFe_800 and EBC_P_OxFe_1000 samples showed higher Freundlich adsorption constant (K_F) values than AC_{Merck} , indicating that the chemical nature of P-Fe phases is the driving force for the MB adsorption instead of S_{BET} .

Figure 4 shows the kinetics of MB degradation (20 ppm initial concentration) on the samples irradiated with artificial solar light. The kinetic parameters for the MB photodegradation were estimated considering 60 min of MB adsorption in the dark before irradiation.

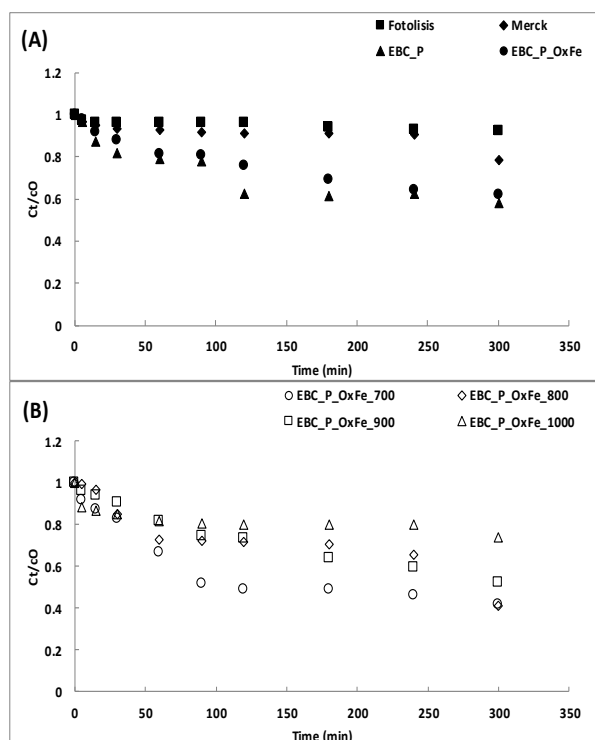


Figure 4. Kinetics of photocatalytic degradation of MB. (A): Direct photolysis, AC_{Merck} , EBC_P, EBC_P_OxFe; (B): Heat-treated samples.

Table 4 shows a summary of the kinetic parameters obtained. As seen, direct photolysis is negligible in the present experimental conditions (ca. 7% conversion after 5h). MB concentration decreases only ca. 22% on the AC_{Merck} , showing that the photochemical activity of this AC is low. By contrast, EBC_P samples shows an important photochemical activity (ca. 42% MB converted after 5h), with ca. 5.4 times higher photoactivity than AC_{Merck} than can be ascribed to the silicon pyrophosphates. The as-prepared EBC_P_OxFe sample showed a lower photoactivity than the EBC_P samples probably due to the blocking of pores due to the formation of the nanostructured iron oxides phases. This result agrees with the low adsorption parameters discussed above (Table 3). The heat-treated samples showed a remarkable increase in the photocatalytic activity. The most remarkable activity was achieved for the EBC_P_OxFe_700 (ca. 58% MB converted after 5h), exhibiting an increase up to 10.3 times higher photoactivity than that on AC_{Merck} . The higher the temperature the lower the photoactivity, suggesting that the formation of iron phosphates ($FePO_4$) seems to be the driving force for the increased MB photodegradation.

Table 4. Kinetic parameters for the MB photodegradation.

| Sample | $k_{app} \times 10^{-3}$ (min ⁻¹) ^a | R^2 ^b | ϕ_{rel} ^c | C_{5h} ^d (%) |
|-----------------|---|--------------------|---------------------------|------------------------------|
| Photolysis | 0.20 | 0.892 | -- | 7 |
| AC_{Merck} | 0.60 | 0.848 | 1.0 | 22 |
| EBC_P | 3.22 | 0.882 | 5.4 | 42 |
| EBC_P_OxFe | 2.18 | 0.917 | 3.6 | 38 |
| EBC_P_OxFe_700 | 6.15 | 0.978 | 10.3 | 58 |
| EBC_P_OxFe_800 | 3.15 | 0.854 | 5.3 | 59 |
| EBC_P_OxFe_900 | 2.66 | 0.966 | 4.4 | 48 |
| EBC_P_OxFe_1000 | 1.36 | 0.849 | 2.3 | 26 |

^aFirst-order apparent rate-constant according to Eq. 5; ^bQuadratic linear factor (R^2); ^cPhotoefficiency relative to AC_{Merck} ; ^dMB converted after 5h irradiation.

The increase of the temperature up to 900°C led to a reduction of iron (III) to iron (II) phosphates with a clear decrease in the photoactivity, and the formation of iron phosphides at 1000°C was detrimental to the photocatalytic activity. The present results suggest that oxygen functional groups in the surface of carbons, mainly peroxy groups, can interact under irradiation with $FePO_4$ phases, promoting Fenton-like reactions reducing iron (III) to iron (II) [1,28,29]. Thus, further experiments are being conducted to probe this suggestion.

4. Conclusions

It can be concluded that new Fe- and P-containing phases were formed by the chemical reactions involving the iron oxide nanoparticles dispersed in the phosphorus-containing carbon support. These P-Fe/C nanocomposites exhibited an important photocatalytic activity for the MB degradation under solar irradiation, pointing to a promising application for water remediation.

5. Acknowledgements

J. Matos thanks the support of Chilean projects: FONDECYT 1161068 and Basal Program PFB-27. J.C.C. Freitas and E.C. Passamani acknowledge the support from Brazilian agencies CNPq, CAPES and FAPES.

6. References

- [1] J. Matos, M. Rosales, A. García, C. Nieto-Delgado, J. R. Rangel, *Green Chem.*, 13 (2011) 3431.
- [2] S.R. Pourn, A. Azis, A. Raman, W.M. Ashri, W. Daud, *J. Cleaner Prod.*, 64 (2014) 24.
- [3] C. Nieto-Delgado, J.R. Rangel-Mendez, *Water Res.*, 46 (2012) 2973.
- [4] Y. Hu, J.O. Jensen, W. Zhang, L.N. Cleemann, W. Xing, N.J. Bjerrum, Q. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014) 3675.
- [5] D. Chuai, X. Liu, R. Yu, J. Ye, Y. Shi, *Comp. A: Appl. Sci. Manuf.*, 89 (2016) 33.
- [6] X. Wang, P. Clark, S.T. Oyama, *J. Catal.* 208 (2002) 321.
- [7] J.F. Callejas, J.M. McEnaney, C.G. Read, J.C. Crompton, A.J. Biacchi, E.J. Popczun, T.R. Gordon, N.S. Lewis, R.E. Schaak, *ACS Nano*, 8 (2014) 11101.
- [8] X. Zhu, M. Liu, Y. Liu, R. Chen, Z. Nie, J. Li, S. Yao, *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 8974.
- [9] Z. Li, L. Zhang, X. Ge, C. Li, S. Dong, C. Wang, L. Yin, *Nano Energy*, 32 (2017) 494.
- [10] M. Ai, K. Ohdan, *Appl. Catal. A. Gen.*, 165 (1997) 461.
- [11] V.D.B.C. Dasireddy, F.B. Khan, D. Hanzel, K. Bharuth-Ram, B. Likozar, *Hyper. Inter*, 238 (2017) 29
- [12] F. Xia, H. Wang, Y. Jia, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4458
- [13] G.C. Guo, X.L. Wei, D. Wang, Y. Luo, L.M. Liu, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 11246.
- [14] H. Liu, A.T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, P.D. Ye, *ACS Nano*, 8 (2014) 4033.
- [15] J. Matos, T. Marino, A. García, R. Molinari, H. García, *Appl. Catal. A Gen.*, 417–418 (2012) 263.
- [16] J. Goscianska, R. Pietrzak, J. Matos. *Catal. Today*, 301 (2018) 204.
- [17] T.R. Lopes, D.F. Cipriano, G.R. Gonçalves, H.A. Honorato, M.A. Schettino Jr., A.G. Cunha, F.G. Emmerich, J.C.C. Freitas. *J. Chem. Environ. Eng.*, 5 (2017) 6016.
- [18] X. Li, K. Zhu, J. Pang, M. Tian, J. Liu, A.I. Rykov, M. Zheng, X. Wang, X. Zhu, Y. Huang, B. Liu, J. Wang, W. Yang, T. Zhang, *Appl. Catal. B. Environ.*, 224 (2018) 518.
- [19] G.L. Viali, G.R. Goncalves, E.C. Passamani, J.C.C. Freitas, M.A. Schettino Jr., *J. Magnetism Magnet. Mater.*, 401 (2016) 173.
- [20] L.H. Velazquez-Jimenez, R.H. Hurt, J. Matos, J.R. Rangel-Mendez, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 1166.
- [21] J. Matos, S. Miralles-Cuevas, A. Ruíz-Delgado, I. Oller, S. Malato, *Carbon*, 122 (2017) 361.
- [22] K. Leinenweber, L.A. Stearns, J.M. Nite, P. Németh, T.L. Groy, *J. Solid State Chem.*, 190 (2012) 221.
- [23] J. Zhang, Y. Yan, Q. Chu, J. Feng, *Fuel Process. Technol.*, 135 (2015) 2.
- [24] J. Matos, J. Brito, J. Laine. *Appl. Catal. A: Gen.*, 152 (1997) 27.
- [25] M.C. Pereira, F.S. Coelho, C.C. Nascentes, J.D. Fabris, M.H. Araujo, K. Sapag, L.C.A. Oliveira, R.M. Lago, *Chemosphere*, 81 (2010) 7.
- [26] J. Matos, V. Fierro, R. Montaña, E. Rivero, A. Martínez de Yuso, W. Zhao, A. Celzard, *Appl. Catal. A: Gen.*, 517 (2016) 1.
- [27] J. Matos, J. Laine, J.-M. Herrmann, *J. Catal.*, 200 (2001) 10.
- [28] J.H. Ramirez, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C.A. Costa, L.M. Madeira, *Appl. Catal. B. Environ.*, 75 (2007) 312.
- [29] M. Muñoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodríguez, *Appl. Catal. B. Environ.*, 176-177 (2015) 249.

ELIMINACIÓN DE LOS FÁRMACOS RECOGIDOS EN LA LISTA DE OBSERVACIÓN DE LA UE (DECISIÓN 495/2015) MEDIANTE EL PROCESO CWPO CON UN CATALIZADOR MAGNÉTICO DE BAJO COSTE

Estefanía Serrano*, Macarena Munoz, Zahara M. de Pedro, Jose A. Casas

Sección Departamental de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Crta. Colmenar, km. 15, 28049, Madrid, España

**E-mail: estefania.serranodela@uam.es*

Resumen

En este trabajo se ha evaluado la efectividad del proceso CWPO (*Catalytic Wet Peroxide Oxidation*) para la eliminación de los fármacos incluidos en la Lista de Observación de la UE (Decisión 495/2015) por su peligrosidad para el medio ambiente: diclofenaco (DCF), etinilestradiol (EE2), β -estradiol (E2) y estrona (E1). La concentración a tratar de cada uno de los fármacos se fijó en $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ al considerarse un valor representativo de un efluente real (efluentes de depuradora). Las reacciones se llevaron a cabo en condiciones ambientales y con pH próximo a la neutralidad ($\text{pH}_0 = 5$) empleando la cantidad estequiométrica teórica de H_2O_2 para su completa mineralización ($4 - 6 \text{ mg L}^{-1}$ en función del compuesto). En base a estudios previos, se utilizó un catalizador magnético de bajo coste ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) obtenido a partir de la reducción de magnetita. Tanto los fármacos como los intermedios aromáticos fueron completamente degradados en tiempos relativamente cortos ($\sim 60 \text{ min}$). Asimismo, se alcanzaron grados de mineralización de la materia orgánica superiores al 50%, siendo los productos finales de reacción ácidos orgánicos de cadena corta. El proceso resultó efectivo no sólo en el tratamiento de los fármacos aislados, sino también en el de sus mezclas, alcanzando la completa eliminación de los mismos en 60 min. El catalizador mostró una alta estabilidad en lo que se refiere a lixiviación de hierro, siendo ésta menor del 0,3%, lo que supone una concentración de hierro en el medio inferior a $0,4 \text{ mg L}^{-1}$. En base a los resultados se ha propuesto un modelo cinético sencillo para poder predecir el comportamiento del sistema.

Abstract

In this work, the application of CWPO for the removal of several pharmaceuticals included in the EU Watch List has been investigated. In particular, the treatment was focused on diclofenac (DCF), ethinylestradiol (EE2), β -estradiol (E2) and estrone (E1). The initial concentration of the drugs was established at $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, which is representative of this kind of emerging pollutants. The reactions were carried out under ambient conditions and a circumneutral pH value ($\text{pH}_0 = 5$) using H_2O_2 for the complete mineralization of the pollutants ($4 - 6 \text{ mg L}^{-1}$ depending on the drug). According to previous works, a low-cost magnetic catalyst obtained from the reduction of magnetite was employed. The complete removal of the pharmaceuticals and the aromatic intermediates generated along the process was achieved in relatively short reaction times ($\sim 60 \text{ min}$), using a low catalyst concentration and the mineralization yield was above 50% in all cases, being the final reaction products short-chain acids with negligible significance in terms of ecotoxicity. Remarkably, the process was effective not only in the removal of the isolated drugs but also in the mixtures. Finally, it should be mentioned that the catalyst showed a high stability, with leached iron concentrations below 0.4 mg L^{-1} , which represents less than 0.3% wt. of its initial amount of iron.

Keywords: magnetite, CWPO, H_2O_2 , diclofenac, hormones.

1. Introducción

La creciente preocupación de la sociedad por el estado de contaminación de las aguas ha impulsado la aprobación de regulaciones de vertido cada vez más estrictas y, consecuentemente, ha favorecido el desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento [1]. La Unión Europea aprobó en el año 2000 la Directiva Marco del Agua (2000/60/CE), estableciendo un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de las aguas. Dicha legislación impone unos límites de vertido muy restrictivos tanto a aguas residuales industriales como a aguas residuales urbanas [2]. El tratamiento de estas últimas ha estado fundamentalmente enfocado a la eliminación de materia orgánica y nutrientes. Sin embargo, diversos estudios han demostrado en los últimos años que las aguas residuales urbanas contienen una gran variedad de compuestos, como fármacos y plaguicidas, que no son completamente eliminados en las estaciones de tratamiento de aguas residuales (EDARs), y que, por tanto, alcanzan finalmente los ecosistemas acuáticos [3]. Dichos compuestos, denominados contaminantes de preocupación emergente, aún no están regulados por la legislación, pero su gran impacto ambiental permite prever que lo serán en los próximos años.

Los contaminantes de preocupación emergente o contaminantes emergentes, son compuestos de diverso origen y naturaleza química, cuya presencia e impacto en el medio ambiente han pasado inadvertidas hasta hace pocos años. El gran avance de los métodos analíticos ha permitido evidenciar que, aunque en muy baja concentración (ng L^{-1} - $\mu\text{g L}^{-1}$), estos compuestos están presentes en los efluentes de las EDAR. Este hecho implica su continua introducción al medio ambiente, propiciando que se hayan detectado en aguas superficiales y subterráneas, e incluso, en aguas de consumo humano [4]. Los posibles efectos de estos contaminantes sobre la salud pública y el medio ambiente se encuentran actualmente en fase de estudio. No obstante, numerosos trabajos han demostrado que causan multitud de efectos dañinos en los organismos acuáticos, como variaciones en el metabolismo, problemas en el crecimiento y fertilidad, y feminización [5].

Debido a la elevada frecuencia de aparición de los contaminantes emergentes en los ecosistemas acuáticos, y teniendo en cuenta sus potenciales efectos perjudiciales, la Unión Europea ha aprobado recientemente la Decisión 2015/495. En ésta se recoge una Lista de Observación de diecisiete compuestos de especial impacto sobre el medio ambiente con el objetivo de analizarlos en las masas de agua de la UE. En función de los

resultados obtenidos, dichos compuestos podrían pasar a ser considerados como contaminantes prioritarios en los próximos años. Siete de los compuestos recogidos en la Lista de Observación son fármacos. Estas sustancias están concebidas para producir efectos en los seres vivos en concentraciones muy bajas, de modo que su impacto ambiental puede ser especialmente relevante. Entre los efectos perjudiciales derivados de la presencia de fármacos en los ecosistemas acuáticos se incluyen el desarrollo de resistencia a antibióticos por parte de microorganismos, la aparición de cambios en la reproducción de los peces debido a la presencia de hormonas y la inhibición de la fotosíntesis en algas por la presencia de betabloqueantes, entre otros muchos [6]. En este contexto, la implementación de tecnologías avanzadas de tratamiento que permitan la completa eliminación de estos contaminantes en los efluentes procedentes de las EDAR es crucial.

La principal tecnología desarrollada para la eliminación de fármacos en las EDAR es la adsorción sobre materiales carbonosos [7]. No obstante, este proceso no permite degradar los fármacos, sino transferirlos a una fase sólida por lo que es necesario una adecuada gestión del residuo resultante. En este sentido, los procesos de oxidación avanzada, en los que los contaminantes son degradados por especies radicalarias en condiciones suaves de presión y temperatura, constituyen una alternativa eficiente y respetuosa con el medio ambiente. En concreto, la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrogeno (catalytic wet peroxide oxidation, CWPO) destaca por su simplicidad y bajo coste. En este sistema, un catalizador sólido de hierro promueve la descomposición de H_2O_2 generando radicales hidroxilo que atacan de forma no selectiva una amplia variedad de contaminantes orgánicos [2]. Los minerales de hierro son una interesante alternativa como catalizadores de esta reacción debido a su alta disponibilidad y bajo coste [2]. En concreto, la utilización de minerales magnéticos es especialmente atractiva ya que ofrecen importantes ventajas para la recuperación y reutilización del catalizador [8]. De acuerdo con trabajos previos [9, 10], la magnetita se presenta como el mineral más activo en el proceso CWPO, además de mostrar una razonable estabilidad. Recientemente, nuestro grupo ha demostrado que la actividad de este mineral puede ser mejorada mediante un tratamiento de reducción a 400°C [2]. El sólido obtenido tras la reducción ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R400}$) resultó ser notablemente más activo que la magnetita fresca. Así, tiempo de reacción para la completa eliminación del antibiótico sulfametoxazol se vio reducido de 3,5 (con magnetita fresca) a 1,5 h (con

magnetita reducida) cuando se trataron 5 mg L⁻¹ del fármaco en condiciones ambientales de presión y temperatura.

El objetivo de este trabajo es demostrar la viabilidad del proceso CWPO como alternativa de bajo coste para la eliminación de fármacos de naturaleza orgánica. En concreto, el proceso se ha aplicado a cuatro de los fármacos recogidos en la Lista de Observación establecida por la UE: tres hormonas (etinilestradiol (EE2), β -estradiol (E2), estrona (E1)) y un antiinflamatorio (diclofenaco (DCF)). De acuerdo con un trabajo previo [2], se ha empleado magnetita modificada (Fe₃O₄-R400) como catalizador, operando en condiciones ambientales.

2. Experimental

2.1. Materiales

Los fármacos DCF (reactivo de grado analítico), E2 (>98%), E1 (>99%), EE2 (reactivo de grado analítico), la disolución de peróxido de hidrógeno (30%), el ácido nítrico (65%) y el ácido acético (>99%) fueron suministrados por Sigma-Aldrich. El hidróxido de sodio (>98%) y el acetonitrilo (99,8%) fueron proporcionados por Panreac y Scharlau, respectivamente. Todos los productos químicos se usaron sin purificación adicional. El mineral de magnetita fue adquirido en Marphil S.L. (ref: 50121500). El agua desionizada fue la matriz empleada en los experimentos de CWPO.

2.2. Procedimiento experimental

Los experimentos de oxidación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tipo tanque agitado de 500 mL. El volumen de reacción se estableció en 450 mL y la agitación en 750 rpm. El efecto de la temperatura de operación se investigó en el rango de 17 a 50°C. El pH inicial del medio de reacción se ajustó a 5 añadiendo el volumen necesario de una disolución de ácido nítrico (1 M). En todos los experimentos la concentración inicial de fármaco fue de 1000 μ g L⁻¹, buscando un compromiso entre la aplicación del proceso a cantidades representativas del contaminante en aguas reales y la posible cuantificación del fármaco con las técnicas de análisis disponibles. Se empleó la cantidad estequiométrica de H₂O₂ para su completa mineralización (4 – 6 mg L⁻¹ en función del fármaco utilizado). Por su parte, la concentración de catalizador (Fe₃O₄-R400) se fijó en 0,2 g L⁻¹. Se llevaron a cabo experimentos adicionales en ausencia de catalizador bajo las condiciones de operación de las reacciones CWPO con el fin de establecer la contribución del proceso no catalítico. Asimismo, se evaluó la posible adsorción de los contaminantes en el catalizador operando en

ausencia de H₂O₂. En ninguno de estos casos se obtuvo una eliminación significativa de los fármacos, situándose por debajo del 5%. Todos los ensayos se realizaron por triplicado, siendo la desviación estándar inferior al 5%.

2.3. Métodos analíticos

El seguimiento de las reacciones se realizó mediante la extracción de muestras del reactor de forma periódica. Previo al análisis de las muestras, el catalizador se separó por decantación magnética. Los diferentes fármacos se cuantificaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detector UV (Shimadzu, mod. Prominence-i, LC-2030C LT). Se empleó una columna Eclipse Plus C18 de 5 μ m (MV 100, 15 cm de longitud, 4,6 mm de diámetro) como fase estacionaria. Como fase móvil, se utilizó una mezcla de solución acuosa de ácido acético (75 mM) y acetonitrilo (0.8 mL min⁻¹) en porcentajes variables en función de los fármacos objeto de estudio (DCF: 57/43% v/v, hormonas: 50/50% v/v). Los análisis se llevaron a cabo a 270 nm. El carbono orgánico total (COT) al término de las reacciones se midió con un analizador carbono (Shimadzu, mod. TNM-L) y la concentración de H₂O₂ se determinó mediante valoración colorimétrica usando el método del oxisulfato de titanio [11] con un espectrofotómetro Shimadzu UV / Vis 1603. El hierro lixiviado del catalizador se midió mediante el método de la *o*-fenantrolina [12].

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización del catalizador (Fe₃O₄)

La concentración de hierro en el sólido fue del 73% en peso, valor próximo al teórico para la magnetita pura. Asimismo, el patrón de DRX corresponde al perfil de este mineral. Además, el material mostró fuertes propiedades magnéticas, presentando un valor de saturación magnética de 77,9 emu g⁻¹, valor que se vio incrementado a 81,5 emu g⁻¹ al reducir la magnetita a 400°C [2]. Por otro lado, el catalizador mostró una baja superficie específica (7,5 m² g⁻¹), lo que es consistente con este tipo de material natural [13]. Por su parte, el punto cero de carga (pH_{PZC} = 7,8) también es coherente con los valores observados en bibliografía para el mineral puro [14]. La caracterización del catalizador por microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió confirmar que las partículas presentaban una forma esférica, con un tamaño promedio de 203 nm.

3.2. Eliminación de DCF

En la Figura 1 se muestra la evolución de la concentración de DCF a lo largo de la reacción de oxidación en presencia de Fe₃O₄-R400 en el

rango de temperatura estudiado (17 – 50°C). Como se puede observar, el proceso mostró ser efectivo en la eliminación del antiinflamatorio, alcanzándose la completa degradación del mismo en 40 min, 2 y 5 h cuando se operó a 50, 25 y 17°C, respectivamente. La oxidación del DCF se describió adecuadamente mediante una ecuación cinética de pseudo-primer orden. En la Tabla 1 se recogen los valores de las constantes cinéticas obtenidas a las tres temperaturas. La energía de activación correspondiente a la oxidación de DCF con el catalizador Fe₃O₄-R400 fue de 76 kJ mol⁻¹ (r²=0,99).

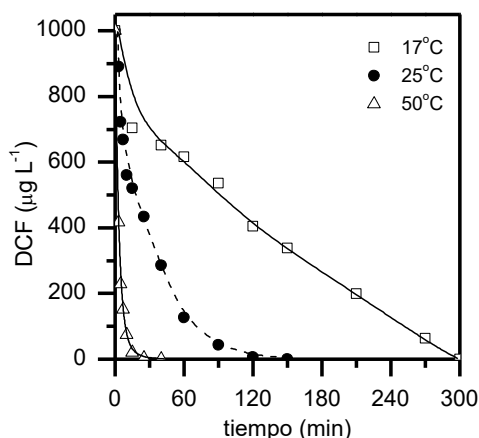


Figura 1. Evolución de la concentración de DCF durante su oxidación con H₂O₂ en presencia de Fe₃O₄-R400 ([DCF]₀ = 1000 mg L⁻¹; [H₂O₂]₀ = 3,8 mg L⁻¹; [Fe₃O₄-R400] = 0,2 g L⁻¹; pH₀ = 5).

Tabla 1. Parámetros cinéticos obtenidos en la oxidación del DCF con H₂O₂ en presencia de Fe₃O₄-R400.

| Temperatura (°C) | k·10 ² (min ⁻¹) | r ² |
|------------------|--|----------------|
| 17 | 0,9 | 0,94 |
| 25 | 2,9 | 0,95 |
| 50 | 26 | 0,99 |

Durante el proceso de oxidación, se generaron intermedios de naturaleza aromática, cuya evolución también se siguió mediante HPLC. De acuerdo con la bibliografía se trata de compuestos hidroxilados producidos por la adición de uno o varios grupos hidroxilo a la molécula, así como por la sustitución de algún grupo funcional de la misma por dichos grupos OH. Aunque no se pudo cuantificar su concentración al no existir patrones comerciales de los mismos, si se comprobó que todos los intermedios de naturaleza aromática detectados fueron completamente eliminados al final de la reacción cuando se operó a temperaturas

iguales o superiores a 25°C. En el caso de la menor temperatura estudiada (17°C), la eliminación de los intermedios fue superior al 95%. A modo de ejemplo, la Figura 2 recoge la evolución del área determinada por HPLC correspondiente a los intermedios aromáticos formados cuando la reacción se llevó a cabo a 25°C. Por otro lado, es importante destacar que al término de las reacciones se alcanzaron grados de mineralización del efluente de entre el 50 y el 60%, siendo los productos finales presentes en el medio de reacción ácidos orgánicos de cadena corta, fundamentalmente acético, fórmico y oxálico.

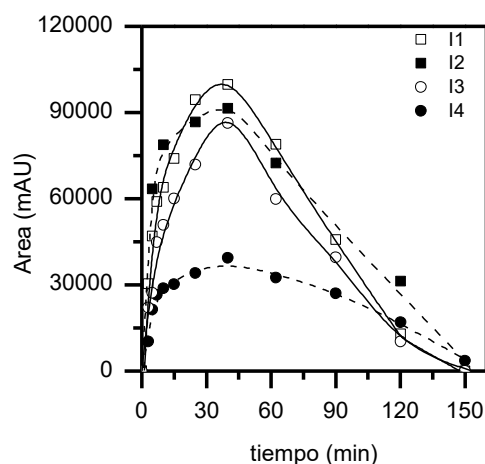


Figura 2. Evolución de los intermedios de reacción formados durante la oxidación de DCF a 25°C ([DCF]₀ = 1000 µg L⁻¹; [H₂O₂]₀ = 3,8 mg L⁻¹; [Fe₃O₄-R400] = 0,2 g L⁻¹; pH₀ = 5).

Además de ser activo en el proceso, el catalizador mostró una buena estabilidad. Así, la concentración de hierro lixiviado al medio de reacción no superó los 0,4 mg L⁻¹ en el rango de condiciones de operación estudiado.

3.3. Eliminación de hormonas (E1, E2, EE2)

En la Figura 3 se muestra la evolución de la concentración de las tres hormonas a lo largo de la reacción a las tres temperaturas de operación estudiadas. Nuevamente, se alcanzó la completa eliminación de los fármacos en todos los experimentos. No obstante, el tiempo de reacción fue significativamente inferior que en el caso del DCF. Así, fueron requeridos tiempos de 2 – 2,5 h para eliminar los tres compuestos a 17°C, 1 – 1,5 h a 25°C y tan sólo 15-40 min a 50°C.

La evolución de la concentración de las hormonas durante el proceso de oxidación mostró dos etapas. Así, en el primer minuto de reacción la concentración de las hormonas sufrió un brusco descenso, del 25 al 75% en función de las condiciones de operación utilizadas. Esto podría explicarse por la rápida reacción de la misma con

los grupos hidroxilo presentes en la superficie del catalizador al comienzo del ensayo. Posteriormente, la evolución de la hormona se pudo describir de acuerdo con una cinética de pseudo-primer orden. En la Tabla 2 se muestran las constantes cinéticas obtenidas. Con estos datos se puede concluir que el orden de velocidad de eliminación de las hormonas fue de EE2 > E1 > E2. Los valores de energía de activación para la oxidación de las hormonas fueron de 49,6 ($r^2 = 0,96$), 56,4 ($r^2 = 0,96$) y 52,6 ($r^2 = 0,96$) kJ mol⁻¹ para E1, E2 y EE2, respectivamente.

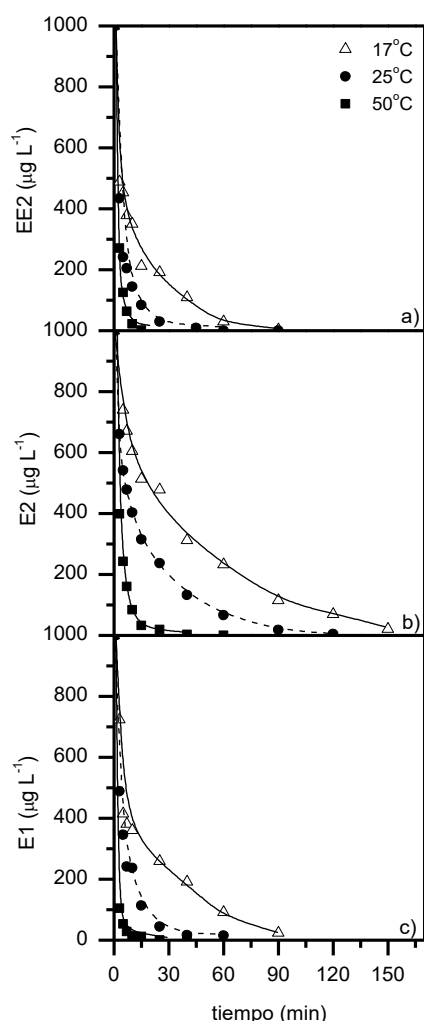


Figura 3. Evolución de la concentración de E1, E2, EE2 durante su oxidación en presencia de Fe₃O₄-R400 ([Hormona]₀ = 1000 µg L⁻¹; [H₂O₂]₀ = 5,7 mg L⁻¹; [Fe₃O₄-R400] = 0,2 g L⁻¹; pH₀ = 5).

Al igual que en el estudio del DCF, los intermedios de naturaleza aromática generados en la reacción de oxidación de las hormonas también se siguieron mediante HPLC. En la Figura 4 se muestra, a modo de ejemplo, la evolución de los intermedios formados en la oxidación de EE2 a 25°C. Cabe destacar que los mismos fueron eliminados en el proceso en tiempos de reacción

similares a los necesarios para eliminar completamente la hormona. En este caso, el porcentaje de eliminación de los intermedios generados a 17°C también fue superior al 95%. Por su parte, la eliminación de TOC también se situó entre el 50 y el 60%. Asimismo, los compuestos finales en el medio de reacción fueron ácidos orgánicos de cadena corta (acético, fórmico y oxálico).

Tabla 2. Constantes cinéticas obtenidas en la oxidación de las hormonas con H₂O₂ en presencia de Fe₃O₄-R400.

| Hormona | k _{17°C} · 10 ² (min ⁻¹) | k _{25°C} · 10 ² (min ⁻¹) | k _{50°C} · 10 ² (min ⁻¹) |
|-----------------------|---|---|---|
| E1 (r ²) | 3,2 (0,97) | 9,0 (0,98) | 30 (0,99) |
| E2 (r ²) | 2,0 (0,99) | 3,9 (0,99) | 22 (0,99) |
| EE2 (r ²) | 4,6 (0,97) | 8,4 (0,98) | 43 (0,99) |

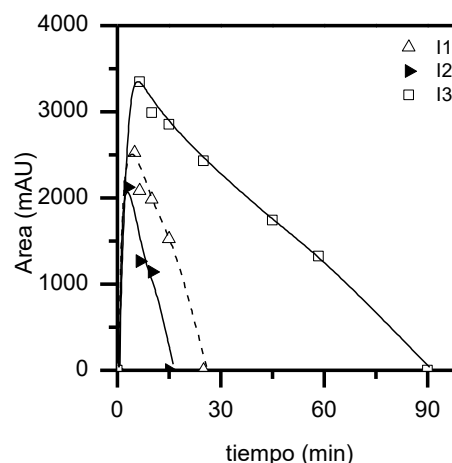


Figura 4. Evolución de los intermedios de reacción formados durante la oxidación de EE2 a 25°C ([EE2]₀ = 1000 µg L⁻¹; [H₂O₂]₀ = 5,7 mg L⁻¹; [Fe₃O₄-R400] = 0,2 g L⁻¹; pH₀ = 5).

3.4. Tratamiento de la mezcla de fármacos

Los fármacos no suelen aparecer de forma aislada en el agua residual, de modo que el estudio de la oxidación de mezclas de estos compuestos es fundamental. En este trabajo, se llevó a cabo la reacción de oxidación de una disolución que contenía una concentración inicial de 1000 µg L⁻¹ de cada fármaco (DCF, E1, E2 y EE2). El experimento se realizó a 25°C, empleándose la cantidad estequiométrica de H₂O₂ para la completa eliminación de todos los contaminantes y una concentración de catalizador de 1 g L⁻¹. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 5.

Como se puede observar la evolución de los diferentes fármacos en la mezcla es consistente con los observados previamente en la oxidación de

cada compuesto de forma individual. En general, las hormonas fueron oxidadas a mayor velocidad que el antiinflamatorio, siguiendo el orden de reactividad EE2>E1>DCF~E2. Los valores de las constantes cinéticas obtenidas en la oxidación de cada compuesto contenido en la mezcla fueron de 0,19 ($r^2=0,99$), 0,15 ($r^2=0,99$), 0,075 ($r^2=0,99$) y 0,069 ($r^2=0,98$) min^{-1} para EE2, E1, DCF y E2, respectivamente.

El catalizador también mostró una estabilidad adecuada en el tratamiento de la mezcla, no observándose un aumento significativo en la lixiviación de metal. El valor de hierro disuelto en el medio de reacción no superó los 0,5 mg L^{-1} . Asimismo, el área superficial del catalizador y sus propiedades magnéticas se vieron prácticamente inalteradas.

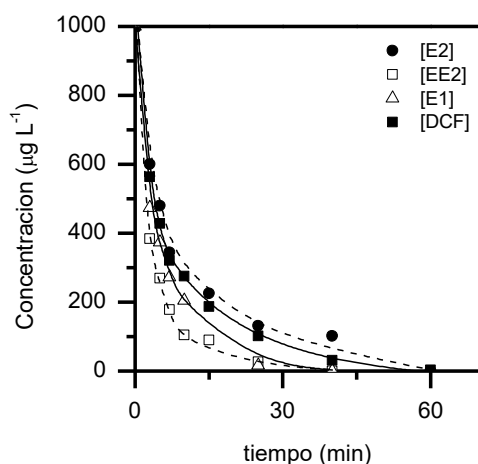


Figura 5. Evolución de la concentración de E1, E2, EE2 y DCF durante su oxidación con H_2O_2 en presencia de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R400}$ ($[\text{Fármaco}]_0 = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 21 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R400}] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5$).

4. Conclusiones

El proceso CWPO ha mostrado ser efectivo para la eliminación de los fármacos objeto de estudio, un antiinflamatorio y tres hormonas. Operando en condiciones ambientales y con concentraciones representativas de estos contaminantes ($\mu\text{g L}^{-1}$), se alcanzó la completa eliminación tanto de los fármacos como de los intermedios aromáticos de reacción en tiempos relativamente cortos (~60 min). Asimismo, se obtuvieron grados de mineralización de la materia orgánica superiores al 50%, siendo ácidos orgánicos de cadena corta, compuestos no tóxicos y biodegradables, los productos finales presentes en los efluentes. Cabe destacar que el proceso también resultó efectivo cuando los fármacos fueron tratados en mezclas.

El catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R400}$ mostró ser muy activo y estable en este proceso, representado una interesante alternativa de bajo coste para este sistema.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda recibida del Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO) a través del proyecto CTM2016-76454-R y de la Comunidad de Madrid a través del proyecto S2013/MAE-2716. Macarena Muñoz agradece al MINECO la concesión de su contrato Ramón y Cajal (RYC-2016-20648).

6. Referencias

- [1] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chemical Reviews*, 93 (1993) 671-698
- [2] S. Alvarez, M. Muñoz, V. Mondejar, Z. M de Pedro, J. A Casas, *Applied Catalysis B: Environmental*, (2017, en revisión)
- [3] M. H. Gerzabek, D. Barceló, A. Bellin, H.H.M. Rijnaarts, A. Slob, D. Darmendrail, H.J. Fowler, Ph. Négrel, E. Frank, P. Grathwohl, D. KuntzJ. A.C. Barth, *Journal of Environmental and Management*, 84 (2007) 237-43
- [4] M. Stuart, D. Lapworth, E. Crane, A. Hart, *Science of the Total Environment*, 416 (2012) 21
- [5] T. Heberer, *Journal of Hydrology*, 266 (2002) 175-189
- [6] B. I. Escher, K. Fenner, *Environmental Science and Technology*, 45 (2011) 3835-3847
- [7] S. Alvarez-Torrellas, J.A Peres, V. Gil-Alvarez, G. Ovejero, J. Garcia, *Chemical Engineering journal*, 320 (2017) 319-329
- [8] A. Dhakshinamoorthy, S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, *ChemSusChem*, 5 (2012) 46
- [9] M. Muñoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodríguez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177 (2015) 249
- [10] S.R. Pourn, A.A.A. Raman, W.M.A.W. Daud, *Journal of Cleaner Production*, 64 (2014) 24
- [11] M. Muñoz, P. Domínguez, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodríguez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 203 (2017) 166
- [12] G.M. Eisenberg, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 15 (1943) 327-328
- [13] E.B. Sandell, *Interscience Publishers*, 3 (1959)
- [14] R.C.C. Costa, M.F.F. Lelis, L.C.A. Oliveira, J.D. Fabris, J.D. Ardisson, R.R.V.A. Rios, C.N. Silva, R.M. Lago, *Journal of Hazardous Materials*, 129 (2006) 171-178

SÍNTESIS DE COMPOSITOS TiO₂ JERÁRQUICA/ZEOLITA PARA LA ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PROPENO

J. Fernández Catalá*, A. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós

Instituto de Ciencia Materiales y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, España.

**E-mail: j.fernandezcatala@ua.es*

Resumen

La eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) a baja concentración es un tema de gran interés porque estos compuestos son muy nocivos para el medio ambiente y la salud humana. En este trabajo, se estudia la síntesis de TiO₂ con porosidad jerárquica, desarrollada en nuestro grupo de investigación, en presencia de la zeolita ZSM-5 obteniendo materiales compuestos TiO₂/ZSM-5. Los materiales sintetizados en este trabajo se caracterizaron mediante adsorción de nitrógeno, análisis termogravimétrico (TG), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido acoplada a análisis elemental (SEM-EDX). Las actividades fotocatalíticas de las muestras obtenidas se evaluaron mediante la fotooxidación de propeno a baja concentración. Se estudió el efecto del catión intercambiado en la zeolita (H-ZSM-5 y K-ZSM-5) tanto en la síntesis de los materiales compuestos como en su actividad fotocatalítica, mejorando en ambos casos la actividad fotocatalítica con respecto al material de TiO₂ original.

Palabras clave: TiO₂, zeolitas, composites, actividad fotocatalítica y propeno.

Abstract

The removal of volatile organic compounds (VOCs) at low concentration is a subject of great interest because these compounds are very harmful to the environment and human health. In the present work, we study the synthesis of TiO₂ with hierarchical porosity, developed in our research group, in the presence of zeolite ZSM-5 obtaining TiO₂/ZSM-5 composites. The materials synthesized in this work were characterized by nitrogen adsorption, thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy coupled to elemental analysis (SEM-EDX). The photocatalytic activities of the obtained samples were evaluated by photooxidation of propene at low concentration. The effect of the cation exchanged in the zeolite (H-ZSM-5 and K-ZSM-5) was also studied both in the synthesis of the composite materials as well as in the photocatalytic activity, improving in both cases the photocatalytic activity of the parent TiO₂ sample.

Keywords: TiO₂, zeolites, composites, photocatalytic activity and propene.

1. Introducción

Un tema de gran interés para la sociedad actual es la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) a baja concentración [1,2], debido a que estos compuestos son muy perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana. Entre los diferentes COVs, el propeno se considera un gas altamente contaminante, ya que es uno de los causantes del smog fotoquímico. Una forma novedosa de eliminar este contaminante es mediante fotocatalisis heterogénea que puede realizarse a temperatura ambiente y presiones atmosféricas. Uno de los fotocatalizadores más investigados es el dióxido de titanio (TiO_2) [3], debido a sus propiedades únicas que incluyen alta eficiencia fotocatalítica, estabilidad física y química, coste relativamente bajo y baja toxicidad. Además, este semiconductor es un producto industrial importante en muchas aplicaciones, como pigmentos inorgánicos, fotocatalizadores, protectores solares y almacenamiento de energía, entre otros. En los últimos años se pueden encontrar estudios, donde se modifica la síntesis del TiO_2 con la finalidad de optimizar las características de este material (área superficial, tamaño y estructura de poros, tamaño de cristal, proporción anatasa rutilo, dopado con metales) y así mejorar su actividad fotocatalítica [4,5]. Sin embargo otro enfoque puede ser combinar el TiO_2 con diversos materiales porosos como sílices porosas, materiales de carbón y polímeros en forma de mezclas físicas, impregnaciones o síntesis de materiales compuestos, entre otras metodologías, con la finalidad de sintetizar materiales con elevada porosidad [6]. El enfoque de usar sólidos adsorbentes en materiales híbridos (TiO_2/Ads) es muy interesante, debido a que las propiedades adsorbentes de estos materiales pueden aumentar la concentración de compuestos orgánicos diluidos cerca de la superficie del TiO_2 mejorando su actividad fotocatalítica. De entre los distintos materiales adsorbentes las zeolitas presentan un gran interés como soportes o materiales para formar materiales compuestos con la finalidad de eliminar contaminantes mediante fotocatalisis a baja concentración, debido a sus propiedades interesantes como su distribución de tamaños de poro y tamaño de canal uniformes así como una gran área superficial disponible para la adsorción y su capacidad de intercambio iónico [7-9].

Con todo lo comentado anteriormente en el presente trabajo se estudia la síntesis de TiO_2 con una porosidad jerárquica, desarrollada en nuestro grupo de investigación [10], en presencia de la zeolita ZSM-5 obteniendo materiales compuestos $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$. También se estudió efecto del catión

presente en la zeolita (H-ZSM-5 y K-ZSM-5) tanto en la síntesis de los materiales como en la actividad fotocatalítica resultante. Las actividades fotocatalíticas de las muestras obtenidas se evaluaron mediante la fotooxidación de propeno a baja concentración a temperatura ambiente y presión atmosférica.

2. Experimental

2.1 Materiales

En el presente trabajo se emplearon $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$, $\text{Si/Al}=15.0$, (Zeolyst International), butóxido de titanio (IV) (TTB, 97%, Sigma-Aldrich), ácido acético glacial (HAc, 99%, Sigma-Aldrich), Pluronic F-127 (F-127, Sigma-Aldrich), etanol absoluto (EtOH, 99,8%, Fisher Scientific), formamida (FA, 99,5%, Sigma-Aldrich), urea (99%, Merck) y agua desionizada. Todos los reactivos se usaron tal como se recibieron, sin purificación previa.

2.2 Preparación de ZSM-5 en su forma protonada y con potasio intercambiado

La zeolita comercial $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ que presenta el catión amonio en la red se preparó en sus formas ácida y potásica siguiendo la metodología propuesta por M. Navlani-García y col. [11], con la finalidad de estudiar el efecto del catión presente en la estructura de la zeolita. La zeolita H-ZSM-5 se obtuvo por un tratamiento térmico en aire a 450 °C durante 6 h con una velocidad de 5 °C min^{-1} . Por otra parte la zeolita K-ZSM-5 se preparó por intercambio iónico de la zeolita H-ZSM-5 con KNO_3 (0,2 M) como precursor de K mediante agitación en un baño termostático a 60 °C durante 1 h.

2.3 Síntesis de los composites $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$

Los composites se sintetizaron siguiendo la síntesis de TiO_2 con porosidad jerárquica, realizada en estudios previos [10], incorporando la correspondiente zeolita en la disolución de síntesis.

Como ejemplo ilustrativo, la síntesis de los composites se realizó de la siguiente manera: 5 g del precursor de titanio (Tetrabutóxido de titanio o TTB) se disuelven en 7,9 g de EtOH. La disolución se dejó en agitación durante 10 minutos ("disolución A"). A continuación se dispersan 0.8 g de la zeolita correspondiente (H-ZSM-5 o K-ZSM-5) en 0.8 g de EtOH y 0.3 g de H_2O con una sonda de ultrasonidos con una potencia de 60 W y durante 5 min, seguidamente se añade a la dispersión 1,6 g HAc Glacial, 0,3 g de Pluronic P127, 0,4 g de Formamida y 0,4 g de Urea. La disolución se dejó en agitación durante 10 minutos

(“disolución B”). La “disolución B” se añade gota a gota sobre la “disolución A” en agitación. Rápidamente se trasvasó la disolución resultante a un autoclave y se calentó a 60 °C durante 24h para favorecer la formación del gel. Seguidamente la temperatura se aumentó a 120 °C y se mantuvo dicha temperatura durante 24 horas, para favorecer la descomposición de la urea. Las muestras obtenidas se calcinaron a 250 °C con la finalidad de eliminar la materia orgánica usada en la síntesis.

La nomenclatura de las muestras utilizada en este trabajo es TiO₂/H-ZSM-5 y TiO₂/K-ZSM-5 para las muestras con presencia de zeolitas H-ZSM-5 y K-ZSM-5 respectivamente. Además, a efectos comparativos, se ha realizado la síntesis de la TiO₂ calcinada a 250°C sin presencia de zeolita.

2.4 Caracterización de las muestras

Los materiales sintetizados en este trabajo se caracterizaron mediante isothermas de Nitrógeno a -196°C con un equipo Autosorb-6B de Quantachrome, análisis termogravimétrico (TG) con una termobalanza (SDT 2960), difracción de rayos X (DRX) usando un equipo SEIFERT 2002.), microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) mediante un equipo ZEISS al cual se le incorporó un sistema de microanálisis de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX BRUKER Quantax 400) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un equipo JEOL JEM-2010.

2.5 Test Catalíticos

Los experimentos de fotocatalisis se realizaron en un reactor de cuarzo de lecho fijo en el que se introdujo el fotocatalizador, haciendo pasar una mezcla de 100 ppm de propeno en aire sintético con un caudal de 30 mL/min, irradiando con una lámpara de UV ($\lambda=365$ nm, potencia 1W) hasta alcanzar un régimen estacionario, este sistema fue diseñado en nuestro grupo de investigación [2]. Los gases de salida del reactor fueron analizados por un espectrómetro de masas (Balzers, Thermostat GSD 301 01).

La conversión de propeno fue calculada usando la siguiente expresión:

$$\text{Conversión de Propeno (\%)} = \frac{C_{\text{inicial C}_3\text{H}_6} - C_{\text{estado estacionario C}_3\text{H}_6}}{C_{\text{inicial C}_3\text{H}_6}} \times 100 \quad (1)$$

donde $C_{\text{inicial C}_3\text{H}_6}$ es la concentración inicial de propeno (100 ppmv) y $C_{\text{estado estacionario C}_3\text{H}_6}$ es la concentración de propeno en condiciones de estado estacionario cuando la luz UV está encendida.

La velocidad de formación de CO₂ se calculó por mol de TiO₂, considerándolo como la fase activa, utilizando la siguiente expresión (con el objetivo de normalizar los resultados con la cantidad de TiO₂):

$$\text{Velocidad de formación de CO}_2 = \frac{q_{\text{gen}}}{n} \quad (2)$$

donde q_{gen} es el flujo molar de CO₂ generado (moles CO₂/s) y n los moles de catalizador (moles de TiO₂)

3. Resultados y discusión

En lo que concierne a la caracterización físico-química de las muestras, tal y como muestra la Tabla 1, la presencia de TiO₂ se observa en ambos materiales compuestos mediante el análisis Espectroscopía de Plasma (ICP-OES). Además, observando la Figura 1, donde se muestran las imágenes TEM de los materiales así como del TiO₂ original sin ZSM-5, se comprueba que en los dos materiales compuestos existe la presencia de cristales de ZSM-5 y partículas de TiO₂ de un tamaño similar en las tres muestras. Sin embargo, cuando se mide el tamaño de partícula mediante las imágenes de TEM (Tabla 2) se observa una pequeña disminución de los tamaños de los cristales de TiO₂ en presencia de las zeolitas H-ZSM-5 y K-ZSM-5 respecto al tamaño de cristal del TiO₂ original. Otro prueba de la existencia de TiO₂ en presencia de ZSM-5 se aprecia en las imágenes obtenidas mediante la técnica SEM-EDX (Figura 2). En estas imágenes se observa la presencia de silicio de la zeolita ZSM-5 y titanio correspondiente a las partículas de TiO₂ dispersadas en la superficie de la zeolita en ambos casos, obteniendo mediante esta síntesis materiales compuestos TiO₂/ZSM-5 donde la titania esta dispersada sobre la superficie de la zeolita.

Tabla 1. Porcentaje de titania de las muestras preparadas en este trabajo

| Muestra | ICP-OES (% TiO ₂) |
|-------------------------|-------------------------------|
| H-ZSM5/TiO ₂ | 18,8 ± 0,4 |
| K-ZSM5/TiO ₂ | 9,7 ± 0,5 |

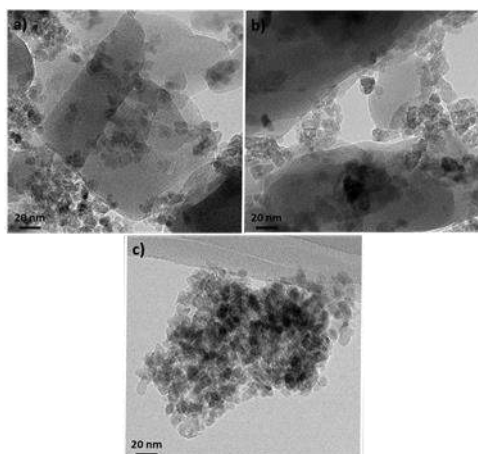


Figura 1. Imágenes TEM de las muestras estudiadas en este trabajo: (a) $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$, (b) $\text{TiO}_2/\text{K-ZSM-5}$, (c) TiO_2 .

Tabla 2. Tamaño de partícula obtenido mediante TEM de los materiales compuestos y el TiO_2 obtenidos mediante el conteo de 100 partículas separadas y promediando los resultados.

| Sample | Tamaño TiO_2 (nm) |
|------------------------|----------------------------|
| H-ZSM5/ TiO_2 | $6,8 \pm 0,9$ |
| K-ZSM5/ TiO_2 | $6,7 \pm 0,7$ |
| TiO_2 | $7,3 \pm 0,9$ |

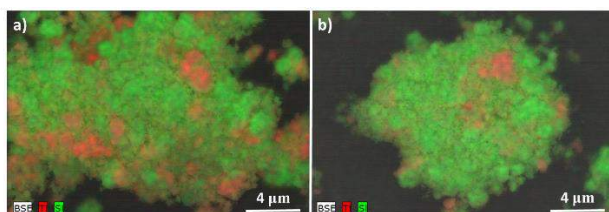


Figura 2. Imágenes SEM-EDX de los materiales sintetizados en este estudio: (a) $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$, (b) $\text{TiO}_2/\text{K-ZSM-5}$.

A continuación se comentarán los resultados más relevantes de la actividad fotocatalítica de los materiales compuestos y de la TiO_2 original. La Figura 3 muestra que la TiO_2 original presenta el valor más elevado de conversión de propeno respecto a los materiales compuestos debido que esta muestra está formada al 100% por la especie fotocatalíticamente activa (TiO_2). Sin embargo la muestra $\text{TiO}_2/\text{K-ZSM-5}$ presenta aproximadamente un 10% menos de conversión de propeno presentando solo un contenido algo inferior a un 10% de la fase activa (TiO_2). Además, esta muestra presenta un valor de conversión mayor que la muestra $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$ que contiene una cantidad de TiO_2 sensiblemente superior (18%).

Para una mejor comprensión de los resultados de

fotoactividad se expresan con respecto a los moles de fase activa (moles CO_2 producidos/(moles $\text{TiO}_2 \cdot \text{s}$)) (Figura 3). Se observa que los materiales que tienen zeolita presentan unos valores de actividad superiores a la muestra original, siendo aproximadamente el doble de actividad para la muestra $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$ respecto a la TiO_2 original. Este hecho se puede deber al efecto de concentración del propeno que ejerce la zeolita en las proximidades de la TiO_2 como muestran los estudios de F. Varela-Gandía y col. [12]. Otro efecto clave es el aumento muy notable de la actividad fotocatalítica de la muestra K-ZSM-5 (0.011 s^{-1}) respecto a la muestra H-ZSM-5 (0.0015 s^{-1}). Este efecto indica la importancia que tiene el catión presente en la zeolita en la adsorción del contaminante y así favorecer la eliminación de este. La muestra H-ZSM-5 presenta una elevada afinidad por el propeno provocando que cuando lo adsorbe lo retiene con tal intensidad que no puede reaccionar en la superficie de la TiO_2 como muestran los estudios realizados por M. Navlani-García y col [11], de tal modo que su presencia no supone un incremento importante en la actividad a diferencia de lo que sucede en K-ZSM-5.

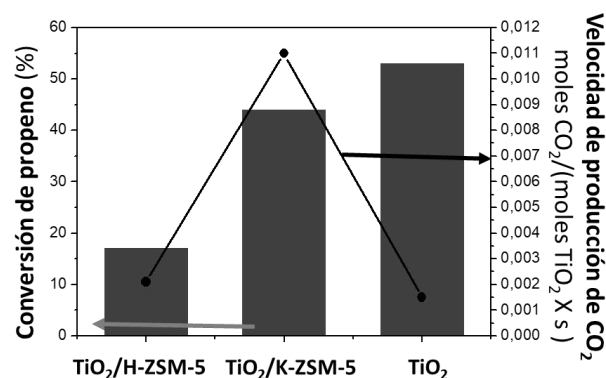


Figura 3. Comparación de la conversión de propeno y la velocidad de producción de CO_2 para muestras estudiadas en este trabajo.

4. Conclusiones

Se ha desarrollado una estrategia de síntesis de materiales compuestos de TiO_2 de porosidad jerárquica con zeolitas ($\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$) de una manera sencilla, mediante la metodología de síntesis sol-gel de la titania en presencia de la zeolita ZSM-5 dispersada en agua, para su aplicación como fotocatalizadores en la eliminación de propeno. Los materiales preparados ($\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$) presentan una mejora en la actividad fotocatalítica por masa de fase activa (TiO_2) respecto a la TiO_2 original indicando que la presencia de la ZSM-5 mejora la actividad catalítica del TiO_2 de porosidad jerárquica. Otro

aspecto clave en este trabajo es el efecto que tiene el catión presente en la estructura zeolítica, siendo la muestra TiO₂/K-ZSM-5 la que presenta una mayor velocidad de formación de CO₂ respecto a la muestra TiO₂/H-ZSM-5 y a la TiO₂ original.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO (proyecto CTQ2015-66080-R MINECO/FEDER) por la financiación recibida. JFC agradece al MINECO por el contrato FPI (BES-2016-078079).

6. Referencias

- [1] G. Barrefors, G. Petersson, *Journal of Chromatography A*, 643 (1993) 71.
- [2] M. A. Lillo-Ródenas, N. Bouazza, A. Berenguer-Murcia, J.J. Linares-Salinas, P. Soto, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71 (2007) 298–309.
- [3] X. Chen, S.S. Mao, *Chemical. Reviews*, 107 (2007) 2891.
- [4] M. Ouzzine, M. A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental*, 134 (2013) 333.
- [5] H. Xu, J. Liao, S. Yuan, Y. Zhao, M. Zhang, Z. Wang, L. Shi, *Materials Research*, 51 (2014) 326.
- [6] Y. Paz, *Solid State Phenomena*, 162 (2010) 135.
- [7] Y. Kuwahara, H. Yamashita, *Journal of Materials Chemistry A*, 21 (2011) 2407.
- [8] M. Takeuchi, M. Hidaka, M. Anpo, *Journal of Hazardous Materials*, 237 (2012) 133.
- [9] I. Jansson, S. Suárez, F. J. Garcia-Garcia, B. Sánchez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 178 (2015) 100.
- [10] J. Fernández-Catalá, L. Cano-Casanova, M. A. Lillo-Ródenas, A. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, *Molecules*, 22 (2017) 2243.
- [11] M. Navlani-García, M. Martis, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, K. Mori, H. Yamashita, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 364.
- [12] F. J. Varela-Gandía, A. Berenguer-Murcia, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, D. R. Sellick, S. H. Taylor, *Applied Catalysis B: Environmental* 129 (2013) 98.

MICROMONOLITOS DE TiO₂/PET E TiO₂/LATÃO PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL

E. F. M. Da Silva^a, L. N. Ribeiro^a, E.R.B. Ximenes^a, L.B.V. de Sales, G. Machado^b, L. C. Almeida^{a,*}

^aLaboratório de Processos Catalíticos/DEQ/UFPE, Recife, Brasil

^bCentro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, CETENE, Recife, Pernambuco, Brazil

*E-mail: luciano.deqfpe@gmail.com

Resumo

Os efluentes industriais são os principais responsáveis pela poluição dos corpos hídricos. Neste cenário destacam-se o setor têxtil e seus corantes. Estes por serem recalcitrantes não são degradados pelos métodos convencionais de tratamento. Desde modo, os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm se destacando como um processo promissor para solucionar este problema. Entretanto, estes processos de fotodegradação ocorrem, geralmente, em reatores de mistura contendo o efluente contaminado e o TiO₂ em suspensão, o que torna necessária a recuperação do fotocatalisador ao final do tratamento, gerando mais custo ao processo. Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo investigar a fotodegradação do corante reativo preto 5 (RB5) sobre reatores de microcanais utilizando como substratos PET de reuso e Latão, recobertos com TiO₂-P25 por meio da técnica *washcoating* e irradiadas com um simulador solar. Os resultados mostraram por meio de MEV das superfícies das placas de latão a formação de nanofios de óxido de zinco. Com os filmes de TiO₂ sobre placas foi possível obter fotodegradações de 64 e 82% para o PET e o latão calcinado a 500°C, respectivamente. Foram obtidos com o uso dos reatores de microcanais fotodegradações de 32 % após três horas de irradiação para ambos substratos.

Palavras chave : PET de reuso, Latão, Fotodegradação, RB5, TiO₂.

Abstract

Industrial effluents are primarily responsible for the pollution of water bodies. In this scenario, the textile sector and its dyes stand out. These being recalcitrant are not degraded by conventional methods of treatment. Since then, the Advanced Oxidative Processes have been highlighted as a promising process to solve this problem. However, these photodegradation processes generally occur in mixing reactors containing the contaminated effluent and TiO₂ in suspension, which makes it necessary to recover the photocatalyst at the end of the treatment, generating more cost to the process. In view of the above, this work aims to investigate the photodegradation of the reactive dye 5 (RB5) on microchannel reactors using reuse and brass PET substrates, coated with TiO₂-P25 by means of the washcoating technique and irradiated with a solar simulator. The results showed by means of SEM of the surfaces of the brass plates the formation of zinc oxide nanowires. With TiO₂ films on plates it was possible to obtain photodegradations of 64 and 82% for PET and brass calcined at 500 °C, respectively. The microchannel reactors were photodegraded at 32% after three hours of irradiation for both substrates.

Keywords: Reuse of PET, Brass, Photodegradation, Reactive Black 5, TiO₂.

1. Introdução

Atualmente, uma série de processos utilizando métodos físico-químicos estão disponíveis para tratamento de água residual. No entanto, tais técnicas não são eficazes para a remoção de corantes, uma vez que os mesmos não são degradados, ocorrendo apenas uma transferência de fase [1]. À vista disso, torna-se necessário buscar novas alternativas convenientes para o tratamento deste tipo de poluentes. Diante do exposto, uma alternativa de tratamento que vem se mostrando promissora por degradar um grande número de substâncias recalcitrantes e por ser de baixo custo e simples operação, são os processos oxidativos avançados (POA) [2,3,4,5]. Esses processos são baseados na geração de radicais, *in situ*, entre eles as hidroxilas, que possuem um alto potencial oxidante [6]. Neste sentido, a fotocatalise heterogênea se destaca entre os POA, em razão da sua versatilidade, uma vez que o semicondutor é caracterizado por possuir Banda de Valência (BV) e Banda de Condução (BC). Quando o semicondutor é fotoativado por uma energia igual ou superior ao seu *band-gap*, excita o elétron da BV para a BC, gerando um par eletro/buraco, sítios redutores e oxidantes. A eficácia do processo está relacionada às moléculas de água, adsorvidas à superfície do semicondutor, gerarem radicais hidroxilas devido a não recombinação eletrônica [6]. A Figura 1 mostra um esquema representativo da ativação do semicondutor.

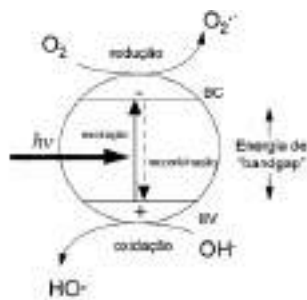


Figura 1. Esquema representativo da ativação do semicondutor

O TiO_2 é o semicondutor mais utilizado para a fotodegradação por possuir um baixo custo, ser ativado pela luz solar, não ser tóxico, possuir uma alta área superficial e ser estável quimicamente [7,8]. Entretanto, outros semicondutores vêm se destacando como ótimos fotocatalisadores, tais como óxidos de zinco e óxidos de cobre. A junção química do cobre e zinco é um dos sistemas de interesse industrial devido às suas aplicações catalíticas. Srilakshmi et. al. (2017) [9] estudaram a estrutura e realizaram análises morfológicas de várias nanopartículas de Cu/Zn originados através de uma massa de latão sob diferentes condições

experimentais. A técnica utilizada resultou na separação dos átomos da liga Cu e Zn, onde foram observados o crescimento e a nucleação dos componentes que estavam presentes na liga, assim verificando os respectivos rendimentos. Já Behera et. al (2015)[10] estudaram a síntese de nanoestruturas de ZnO e ZnO-CuO na forma de nanofios, nanorods e nanopartículas em substratos de silício. Para efeito de comparação, filmes na composição de latão puro ($\text{Cu}_{0,65}\text{-Zn}_{0,35}$) foram depositados no silício oxidado por CVD.

Um dos inconvenientes observados em processos fotocatalíticos heterogêneos é a dificuldade de remoção dos catalisadores quando esses se encontram em suspensão no meio a ser tratado. Para mitigar este inconveniente, alguns estudos indicam o uso do catalisador suportado em substratos como o vidro, polímeros e metais. [8,11,12].

A escolha do substrato é geralmente direcionada observando as propriedades térmicas, químicas e mecânica [13,15]. Porém neste trabalho, a escolha dos substratos PET (Polietileno Tereftalato) e Latão (Liga metálica de cobre e zinco) foi motivada pelo custo, facilidade de moldagem em diversas geometria e sua flexibilidade, além da sustentabilidade, onde foram reutilizadas garrafas de água mineral fabricadas a partir do PET.

No entanto, a diminuição da superfície de contato do catalisador com o efluente reduz a eficiência desses sistemas, e a melhoria da atividade e seletividade dos fotocatalisadores necessária. Sabe-se das vantagens obtidas pela miniaturização dos reatores, como é o caso dos monolitos de cerâmica e metal, usados com nanopartículas impregnadas para remoção de contaminantes gasosos (catalisadores automotivos).

Geralmente, a impregnação de um fotocatalisador sobre substrato envolve três etapas: (1) Tratamento do substrato; (2) Preparação de uma suspensão estável contendo o fotocatalisador; (3) Utilização de uma metodologia de recobrimento, comumente, constituída por outros passos, tais como, recobrimento do substrato pela suspensão catalítica; eliminação do excesso; e a secagem do solvente. Diversas técnicas têm sido utilizadas para executar a impregnação de maneira que o catalisador tenha uma distribuição uniforme nos diferentes tipos de suporte. Os métodos de impregnação podem ser físicos, como: o tratamento térmico (RAMASUNDARAM et al., 2016), imersões (washcoating) (BRANCHER et al., 2016) e centrifugação (spin coating) (WANG et al., 2013) ou químicos como a deposição a vapor (SHAN et al., 2010), eletrodeposição (ZHANG et

al., 2011), sol-gel e hidrotérmico (et al., 2012) entre outros. [16-21]

Desta forma o objetivo desse trabalho foi desenvolver e construir reatores de microcanais utilizando substrato polimérico e metálico de elevada área superficial impregnados com TiO_2 , capaz de degradar corante têxtil.

2. Experimental

2.1. Materiais

O Corante azo Reactive Black 5 com fórmula $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$, peso molecular = 991,82 g/mol e absorção no comprimento de onda de 595 nm foi doado pela indústria Nacional Têxtil. A estrutura do Reactive Black 5. Foi utilizada uma concentração inicial de $25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O catalisador utilizado na degradação do corante foi o TiO_2 -P25, da Evonik Industries, antiga Degusa. Para o ajuste do pH da solução de corante utilizou-se H_2SO_4 e para o ajuste da suspensão do catalisador usou-se HNO_3 . O álcool polivinílico (PVA), da Sekisui Specialty Chemicals America, foi usado como aditivo na preparação da suspensão do fotocatalisador.

Os substratos usados na preparação dos reatores de microcanais foram o latão e o PET. O latão comercial com uma composição de aproximadamente 30% de Zn e 70% de Cu. O PET foi adquirido a partir do reuso de garrafas de água mineral da marca Schin.

2.2. Placas de PET e latão

Inicialmente, se fez necessário o recobrimento de placas de PET e Latão para estudar o comportamento e as características do filme formado. Foram preparadas placas de tamanho 2x2 cm de ambos substratos. As placas de PET foram lavadas com solução de Extran 10% por 15 min no ultrassom, enxaguadas com águas destilada e depois lavadas com uma solução etanólica 10% v/v. Já as placas de latão foram lavadas com Extran 10% por 15 min no ultrassom, enxaguadas com água destilada e depois lavadas com acetona. Visando a obtenção de uma superfície rugosa e formação das espécies de ZnO e CuO, as placas de latão foram calcinadas em mufla à temperaturas diferentes: 500°C , 600°C e 700°C .

2.3. Construção dos reatores de microcanais

Os reatores de microcanais de PET e Latão foram construídos com características dimensionais e estruturais ajustadas ao sistema de avaliação catalítica. Para tanto, fez-se uso de uma máquina *Homemade* para construir canais longitudinais e paralelos sobre as lâminas do polímero e do metal (Figura 2). Posteriormente, uma lamina lisa e outra ondulada foram enroladas obtendo assim os

sistemas monolíticos.



Figura 2. Micromonólitos de PET e latão

2.4. Impregnação de TiO_2

Para formação do filme de TiO_2 sobre os reatores de microcanais foi preparada uma suspensão de TiO_2 a 10% em massa de TiO_2 -P25 e PVA a uma concentração de 12,5% em relação a massa de TiO_2 , Evonik, ajustando o pH da água destilada para 4 com HNO_3 , de modo a garantir a estabilidade da suspensão. Os filmes catalíticos foram preparados usando a técnica de *washcoating* de recobrimentos sucessivos. Após cada recobrimento, os filmes foram secos por 15 min a 50°C para o PET e 15 min a 120°C para o latão. O procedimento se repetiu até que a relação massa/área nominal desejada fosse obtida: $0,125\text{mg}/\text{cm}^2$ para as placas e $0,125$; $0,1875$ e $0,25\text{mg}/\text{cm}^2$ para os micromonólitos. Por último, as placas e micromonólitos foram submetidas a um tratamento térmico por 90 minutos a 50°C para o PET. Já os micromonólitos de latão foi seco a 120°C por 90 minutos, e em seguida calcinados a 400°C por duas horas.

2.5. Caracterização e análise:

Os filmes preparados foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). E as análises de fotodegradação foram realizados por Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do UV-Visível (UV-Vis).

2.6. Avaliação Fotocatalítica

Para os testes fotocatalíticos foram utilizados reatores com volume de 18cm^3 (batelada) e 100cm^3 (com reciclo), para as placas e reatores de microcanais, respectivamente. Os reatores com janela de quartzo encamisados com sistema de refrigeração mantendo o meio reacional a 23°C e servindo como filtro infravermelho. Para as placas foi utilizado um sistema em batelada e para os reatores um sistema contínuo com circulação da solução de RB5 (Figuras 2 (a) e (b)). Como fonte de radiação com incidência de $100\text{mW}/\text{cm}^2$, foi utilizado um simulador Newport modelo 69907

com lâmpada de Xenônio de potência de 150 W (Newport Corporation), também se fez uso de um filtro 1.5 A.M. ajustando a medida de um sol com base em célula solar padrão de silício.

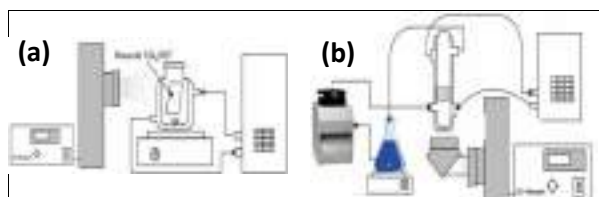


Figura 2. Esquema ilustrativo dos sistemas fotocatalíticos. (a) placas de PET e latão. (b) monolitos de PET e latão.

Para efeito de comparação, todas as relações foram mantidas constantes a massa TiO_2 /volume de solução de corante para ambos os reatores.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos Sistemas fotocatalíticos

A tabela a seguir mostra algumas características dos suportes preparados a partir de PET e latão.

Tabela 1. Características dos sistemas fotocatalíticos de PET e latão.

| Suporte fotocatalítico | Placas | Micromonólitos |
|--|----------|-----------------------------------|
| | | |
| Dimensões | 2 x 2 cm | diâmetro=1,6 cm altura = 2,5cm |
| Área foto-irradiada (cm^2) | 4 | 146,5 |
| Massa aderida (mg) | 0,5 | 18,3 |
| | | 27,5 |
| | | 36,6 |
| Massa específica (mg/cm^2) | 0,1250 | 0,1250 |
| | | 0,1875 |
| | | 0,2500 |

3.2 Caracterização das placas de Latão

Devido ao fato de o substrato de PET ser inerte a reações fotocatalíticas, neste trabalho não foi realizado nenhuma caracterização do mesmo. Já o substrato de latão, por apresentar metais precursores (70% Cu e 30% Zn), podendo formar semicondutores, o material foi caracterizado por MEV-EDX no intuito de observar a formação de óxidos fotocataliticamente ativos. A Figura 4 mostra a morfologia das superfícies das placas de latão após tratamento térmico, avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). É possível constatar também a formação de rugosidade na superfície, o que era desejável para facilitar a impregnação do fotocatalisador através da ancoragem física do TiO_2 . Segundo as análises

do EDS, os percentuais encontrados de óxidos de cobre e zinco foram de 11% Cu-71% Zn-16% O; 56% Cu-29% Zn-15% O; 0% Cu-84% Zn-16% O, para as temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C, respectivamente. Nota-se que houve um aumento do percentual de ZnO com o aumento da temperatura, porém com morfologias diferentes. Para a temperatura de 700°C (Fig. 4c2) houve uma sinterização das agulhas de ZnO formadas, diminuindo a rugosidade da superfície. Ainda, pode-se observar a formação de nanofios de óxido de zinco nas superfícies com tamanho próximo a 1-2 μm , principalmente quando calcinadas na temperatura de 500°C. O material calcinado a esta temperatura foi escolhido para estudo das demais variáveis como referência devido a quantidade de ZnO e maior rugosidade presente na superfície.

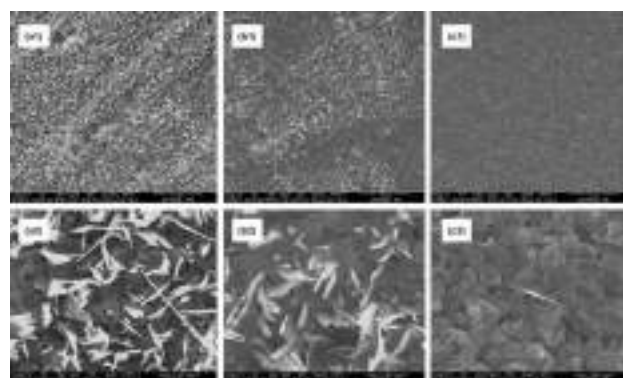


Figura 4. Imagens de MEV das superfícies das placas de latão calcinadas a diferentes temperaturas. (a1) e (a2): 500°C; (b1) e (b2): 600°C; (c1) e (c2): 700°C.

3.3 Estudo de Fotodegradação

Os resultados da fotodegradação e fotólise das placas de PET recobertas com 0,1875 mg/cm^2 de TiO_2 , assim como a degradação com TiO_2 em suspensão, são mostrados na Figura 5.

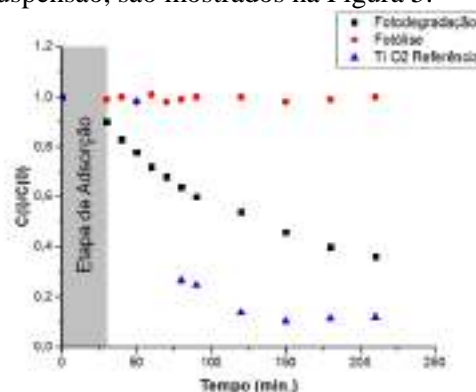


Figura 5. Fotodegradação com placa de PET

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que não há degradação do corante sem a presença do fotocatalisador. Já com o filme de TiO_2 sob a placa de PET foi possível obter uma degradação de 64% do corante. Valor bem próximo do obtido pelo

TiO₂ que referencia, que corresponde a mesma massa de TiO₂ suspensa na solução de corante.

A Figura 6 mostra os resultados para os reatores de microcanais de PET recobertos com as diferentes massas específicas e a degradação pelo TiO₂ em suspensão no sistema contínuo. Pode-se observar que foram obtidas degradações de 22, 31 e 33% para os monólitos recobertos com 0,125, 0,1875 e 0,250 mg/cm², respectivamente.

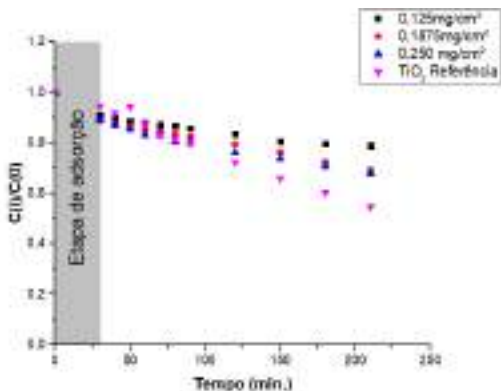


Figura 6. Fotodegradação com reatores de microcanais de PET recobertos nas diferentes relações massa/área

Os resultados apresentados na figura 7 mostram a fotodegradação das placas de latão com os diferentes tratamentos térmicos, 500°C (L-500), 600°C (L-600) e a 700°C (L-700). Na figura 7 é possível observar também a degradação obtida com a placa sem tratamento térmico (L-ST), além do resultado da fotólise e o TiO₂ em suspensão.

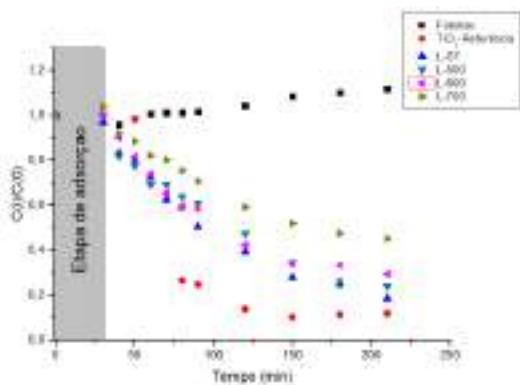


Figura 7. Fotodegradação com placas de latão calcinadas as temperaturas de 500, 600 e 700 °C

Na Figura 7 observa-se que fotodegradação, 86,3; 82,4; 78,3; 66,7 % para as placas sem tratamento térmico, calcinadas a 500, 600 e 700° C, respectivamente. Dentre os sistemas estudados, os melhores resultados foram de 86,3 e 82,4 para as placas sem calcinar e calcinada a 500°C, respectivamente. Mostrando que a maior eficiência, aparentemente, foi da placa de latão sem tratamento térmico. Neste resultado pode estar relacionado com o fato de o latão sem rugosidade

não apresentar boa aderência ao filme de TiO₂, ocasionando o desprendimento das nanopartículas de TiO₂ (observado visualmente) no meio reacional, aumentando a eficiência do processo. Já que o sistema em pó apresenta maior área superficial e, portanto, maior fotodegradação, fato este evidenciado pela Figura 7 no TiO₂ de referência. Entre os sistemas tratados termicamente, o que apresentou maior porcentagem de degradação foi o de calcinação a 500°C, provavelmente devido a formação dos semicondutores de ZnO e CuO, como mostrados nas análises de MEV (Figura 4).

Já os resultados dos sistemas com micromonólitos de latão calcinados a 500 °C recobertos com diferentes massas específicas e sem recobrimento são mostrados na Figura 8. A Figura mostra que houve uma degradação de 23,5; 31,4; 32,1% para os sistemas recobertos por 0,125, 0,1875 e 0,250 mg/cm², respectivamente. Já para o sistema sem recobrimento de TiO₂ a degradação do corante foi de 12,8%, mostrando que o óxido de ZnO formado na superfície do latão contribui no processo de fotodegradação.

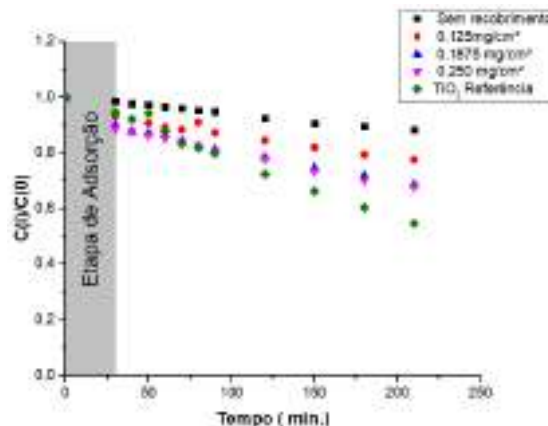


Figura 8. Fotodegradação com reatores de microcanais de latão recobertos nas diferentes relações massa/área

O uso do latão como substrato por meio da formação de ZnO, excelente semicondutor na fotodegradação de contaminantes, e quando recoberto com TiO₂, proporcionou uma sinergia no sistema, conduzindo a um melhor resultado de fotodegradação quando comparados aos outros sistemas, como por exemplo, o PET.

Os resultados mostram que nenhum dos sistemas apresentou melhor resultado do que o TiO₂ de referência, ou seja, em suspensão. Porém, os resultados obtidos com os sistemas de micromonólitos se aproximaram bastante do resultado de referência, mostrando com esse tipo de sistema é promissor. Outra vantagem do uso desse sistema é o aumento da relação

superfície/volume, e conseqüentemente uma maior quantidade de fotocatalisador presente pode ser imobilizado.

4. Conclusões

Este trabalho investigou a fotodegradação do RB5 utilizando o TiO₂ como fotocatalisador impregnado sobre substratos de diferentes naturezas: uso do latão, uma liga metálica de baixo custo e precursora semicondutores para fotocatalise como ZnO e CuO e o PET reutilizado, dando um novo destino para esse polímero após seu uso. Dois sistemas foram investigados, as placas em reatores batelada e reatores de microcanais (micromonólitos) em reatores com reciclo. As placas de latão mostraram a formação de nanofios de ZnO e CuO, evidenciando as vantagens em usar o latão como substrato na fotodegradação do corante. Os micromonólitos se apresentaram como uma proposta promissora para degradação de corantes têxteis, com apenas 3 horas de reciclo da solução de RB5, a fotodegradação do corante foi de 32%.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a FACEPE pela bolsa e ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pelas caracterizações realizadas.

6. Referências

- [1] M. Muruganandham, N. Sobana, M. Swaminathan. *Journal of Hazardous Materials B* 137 (2006).
- [2] V.B. Vianna, A.R. Tôrres, E.B. Azevedo, *Química Nova*, Vol. 31, No. 6, 1353-1358, 2008
- [3] M. Muruganandham, M. Swaminathan. *Separation and Purification Technology* 48 (2006) 297-303
- [4] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva. *Environment International* 75 (2015) 33-51
- [5] C. Yua, C. Wub, T. Ho, P.K.A. Hongc. *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 578-583
- [6] R.F.P. Nogueira, W.F. Jardim. *Química Nova* 21(1) (1998).
- [7] M.S. Lucas, P.B. Tavares, J.A. Peres, J.L. Faria, M. Rochac, C. Preirac, C. Freire. *Catalysis Today* 209 (2013) 116-121
- [8] T.Luenloi, B. Chalermisinsuwan, T.Sreethawong, N. Hinchiranan. *Desalination* 274 (2011) 192-199
- [9] Srilakshmi P.; Bhaskar Balaji; R.Jagirdar, *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 15 2017, 581-595

- [10] B. Behera, S. Chandra, *Synthesis and Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31(5): 1069-1078
- [11] A.L. Barros, A.A.Q. Domingos, P.B.A. Fechine, D. Keukeleire, R.F. Nascimento. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131
- [12] R.M. Cámara, R. Portela, F. Gutiérrez-Martín, B. Sánchez. *Chemical Engineering Journal* 283 (2016) 535-543
- [13] G.M. Wallner, R.W. Lang, *Sol. Energy* 79 (2005) 603-611.
- [14] L. C. Almeida, F. J. Echave, O. Sanz, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, M. Montes, 2010, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 175, 25-33.
- [15] O. Sanz, L. C. Almeida, Juan M. Zamaro, Maria A. Ulla, Eduardo E. Miro, Mario Montes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 78, 166-175.
- [16] S. Ramasundaram, M. G. Sei, J. W. Choe, E.J. Kim, Y.C. Chung, K. Cho, C. Lee, S. W. Hong, *Chemical Engineering Journal*, 306 (2016) 344-351
- [17] M. Brancher; D. Franco; H. M. Lisboa, *Environmental Technology*, 37, p. 2852-2864, 2016.
- [18] A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi; S.A. Rashid, *Applied Catalysis A-General*, 389, p. 1-8, 2010.
- [19] W-Y.Wan, Y. Ku, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 302, p. 261-268, 2007.
- [20] S. Zhang; F. Peng; H. Wang; H. Yu, *Catalysis Communications*, 12, p. 689-693, 2011.

NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ INMOVILIZADAS EN PELÍCULAS DE QUITOSANO: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS

Marin-Silva Diego^a, Herrera Julián^b, Damonte Laura^c, Giannuzzi Leda^a, Pinotti Adriana^{a,d}, Pizzio Luis^{b,*}

^aCentro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), CONICET-CIC, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

^bCentro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT, CONICET.

^cDepartamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

^dFacultad de Ingeniería, UNLP, La Plata (1900), Argentina

*E-mail: lpizzio@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

La combinación de una matriz de quitosano (Q) con nanopartículas inorgánicas de TiO₂ como fase de relleno constituye una alternativa interesante para mejorar las propiedades de los materiales biopoliméricos. Los objetivos fueron: i) obtener películas partir quitosano incluyendo nanopartículas de TiO₂; ii) estudiar las propiedades microestructurales y antimicrobianas de las matrices obtenidas. Las suspensiones filmogénicas se prepararon por disolución de Q en una solución de ácido acético y posterior inclusión de diferentes concentraciones de TiO₂, con el propósito de obtener películas conteniendo 0, 10, 20 y 30% (p/p).

La caracterización de las películas de Q se realizó mediante diferentes técnicas como DRX, SEM, AFM, ATR-FTIR y PALS. La incorporación de TiO₂ modificado con ácido tungstofosfórico (ATP) a películas de quitosano permitió la absorción en el rango de luz visible. A través de análisis por ATR-FTIR y PALS, las matrices mostraron la presencia de dos fases bien definidas con interacciones débiles entre los componentes. La rugosidad de la superficie, evidenciada por técnicas como SEM y AFM, sufrió un incremento con concentraciones crecientes de nanopartículas de TiO₂.

Las películas presentaron capacidad antimicrobiana contra diferentes microorganismos, *E.coli*, *S.aureus*, *Salmonella* sp. y *Pseudomonas* sp. Las matrices desarrolladas mostraron potencial aplicación en el área de envasado de alimentos.

Palabras clave: quitosano, TiO₂, AFM, PALS, propiedades antibacterianas

Abstract

The combination of a chitosan matrix of (CH) with inorganic TiO₂ nanoparticles as a filler phase constitutes an interesting alternative to improve the properties of biopolymeric materials. The purposes of this work were: i) to obtain chitosan films including TiO₂ nanoparticles; ii) to study the microstructural and antimicrobial properties of the obtained matrices. The filmogenic suspensions were prepared by dissolution of CH in an acetic acid solution followed by the incorporation of different concentrations of TiO₂, to obtain films containing 0, 10, 20 and 30 % (w/w).

The characterization of the CH films was carried out by means of different techniques such as DRX, SEM, AFM, ATR-FTIR and PALS. The incorporation of TiO₂ modified with tungstophosphoric acid (ATP) allowed CH films the absorption in the range of visible light. By means the analysis by ATR-FTIR and PALS, the films showed the presence of two phases well defined with weak interactions among the components. The surface roughness, demonstrated by SEM and AFM techniques underwent an increase with increasing concentrations of TiO₂ nanoparticles.

The films presented antimicrobial capacity against different microorganisms, *E.coli*, *S.aureus*, *Salmonella* sp., and *Pseudomonas* sp. The developed matrices showed a potential application in the area of food packaging.

Keywords: chitosan, TiO₂, PALS, AFM, antimicrobial properties

1. Introducción

El quitosano (Q) es un poliaminosacárido lineal compuesto por unidades monoméricas de N-acetil glucosamina y D-glucosamina, unidas a través de enlaces glucosídicos β -(1-4). Este polielectrolito catiónico ha despertado interés debido a sus propiedades como biodegradabilidad, biocompatibilidad, y comportamiento antimicrobiano [1]. Estas propiedades permiten su uso en biomedicina, cosmética, tratamiento de aguas residuales, agricultura, alimentos, ingeniería de tejido, entre otros [2].

Las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) poseen la capacidad de absorber la radiación UV. El uso de TiO_2 como desinfectante fotocatalítico en recubrimientos está siendo estudiado para su aplicación en envases [3].

La combinación de una matriz orgánica con nanopartículas inorgánicas de TiO_2 como fase de relleno constituye una alternativa interesante para mejorar las propiedades de los materiales biopoliméricos. A pesar del potencial del TiO_2 en este tipo de aplicaciones, presenta una gran limitación relacionada a la falta de absorción de luz visible por parte del semiconductor. Para superar este inconveniente se han reportado diferentes estrategias para incrementar el espectro de absorción del TiO_2 hacia longitudes de onda del visible, como por ejemplo la modificación con ácido tungstofosfórico (TPA) [4].

En este contexto, los objetivos del trabajo fueron: i) obtener películas partir quitosano incluyendo nanopartículas de TiO_2 ; ii) estudiar las propiedades microestructurales y antimicrobianas de las matrices obtenidas.

2. Experimental

2.1. Preparación del TiO_2 modificado con TPA

Se preparó una solución de isopropóxido de titanio (Aldrich, 26,7 g) con etanol absoluto (Merck, 186,6 g) bajo atmósfera de N_2 y temperatura ambiente. Se agregó lentamente una solución acuosa 0,28 M de HCl para catalizar la reacción de sol-gel. Después de 3 h, se incorporaron 120 g de una solución de urea-etanol-agua (1:5:1 en peso), conjuntamente con una solución alcohólica del ácido tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, Fluka p.a.). El gel se secó a temperatura ambiente, se molió y se sometió a lavados con agua destilada. Finalmente, se los calcinó a 500°C durante 2h.

2.2. Obtención de películas de quitosano modificadas con TiO_2

Se usó quitosano (Q) proveniente de

caparazones de cangrejos con un grado desacetilación del 95% y un peso molecular de $4,8 \times 10^4$ Da.

Las suspensiones filmogénicas se prepararon por disolución de Q 1% (p/v) en una solución al 1% (v/v) de ácido acético y posterior inclusión de diferentes concentraciones de TiO_2 , con el propósito de obtener películas conteniendo 0, 10, 20 y 30% (p/p) denominadas Q/ TiO_2 00, Q/ TiO_2 10, Q/ TiO_2 20 y Q/ TiO_2 30, respectivamente. Las muestras se homogeneizaron utilizando un equipo sonicador Sonic Vibra-Cell y las películas se obtuvieron por moldeo y secado a 37 °C.

2.3 Caracterización de las películas

Espectroscopía de infrarrojo en el modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR): el espectro ATR-FTIR de las muestras se registró por medio de un equipo Nicolet, iS10 Thermo Scientific (Madison, USA) en el rango 4000-400 cm^{-1} por acumulación de 64 barridos, sobre un cristal de diamante (Smart iTX accessory).

Microscopía electrónica de barrido (SEM): los estudios de la morfología de las películas se realizaron un equipo SEM FEI QUANTA 200 (Holanda), sobre muestras criofracturadas por inmersión en N_2 líquido. Las muestras se montaron en tacos de bronce con una cinta bifaz, permitiendo así la visualización de las superficies y de las secciones transversales.

La espectroscopía de aniquilación de positrones (PALS) se utilizó para determinar la vida media del positrón en los materiales de estudio y obtener información del volumen libre en los mismos. Se empleó una fuente radioactiva $^{22}\text{NaCl}$ (10 μCi), depositada en un alambre de kapton (1,42 g/cm^3) e intercalada entre dos muestras. Los espectros de tiempo del positrón fueron deconvolucionados usando el programa POSITROFIT dando tres componentes discretas de tiempo de vida media (τ_1 , τ_2 y τ_3)

Para asegurar que la mayor parte de los positrones emitidos por la fuente penetre en la muestra, la fuente se colocó entre especímenes en forma de discos de grosor 1,3-1,5 mm, en una disposición tipo *sandwich*.

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron mediante un equipo X'Pert Pro P Analytical Model PW 3040/60 (Holanda), utilizando la línea Cu $K\alpha$ (1,542 Å), con una diferencia de potencial de 40 kV y una densidad de corriente de 30 mA. Las medidas se registraron entre 3–60° grados (2θ).

Microscopía de fuerza atómica (AFM): La topografía de las muestras fue analizada por medio de un equipo AFM (NT-MDT Solver Pro). Las imágenes fueron adquiridas en modo *tapping*

en aire, usando una punta cónica de Si con un radio de 10 nm y una longitud $\sim 20 \mu\text{m}$. Los valores de *spring constant* y frecuencia de resonancia utilizados fueron de 3 Nm^{-1} y 75–95 kHz, respectivamente. La raíz cuadrada de la rugosidad de la superficie (RMS) se determinó sobre un área de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Las imágenes de AFM y los cálculos de rugosidad se procesaron usando el programa Nova.

2.4 Evaluación de las propiedades micobianas

Staphylococcus aureus ATCC 25923, *Salmonella* sp., *Escherichia coli* ATCC 25922 y *Pseudomonas* sp. fueron obtenidos de la colección de patógenos del Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA). La incubación se realizó a 37°C en aerobiosis hasta alcanzar una concentración de microorganismos aproximada de 10^9 - 10^{10} UFC/ml (cultivo inicial).

Se realizaron diluciones 1:10 para obtener una concentración aproximada de 10^8 UFC/ml. Alícuotas de $100 \mu\text{l}$ de la suspensión diluida se inocularon en la superficie de placas de Petri conteniendo agar nutritivo. Películas de quitosano cargadas con nanopartículas de TiO_2 cortadas en discos fueron dispuestas sobre la superficie de las placas de Petri previamente inoculadas con el patógeno. Placas sin películas fueron incluidas como control de crecimiento del patógeno. Las películas fueron sujetas a períodos de luz/oscuridad de 12 h durante 48 h.

Las zonas de inhibición se determinaron usando el software Image J (NIH, Estados Unidos). Se determinaron el diámetro total de inhibición (Dti) y el área del halo de inhibición (Ahi), considerada como el área de inhibición adyacente a la película. Los ensayos se realizaron por triplicado.

2.5 Análisis estadístico

Para el análisis de los resultados obtenidos se empleó el test de comparación de medias de Fisher (LSD) y análisis de varianza (ANOVA), utilizando el paquete estadístico Systat (versión 10, USA), con un nivel de significación de 0,05.

3. Resultados y discusión

Caracterización de las películas

Las micrografías de la película de Q obtenidas por SEM (Figura 1a) mostraron una matriz homogénea y compacta, la cual se modificó por el agregado de nanopartículas (Figura 1b). Las nanopartículas de TiO_2 exhibieron una dispersión uniforme en una fase continua de Q. Independientemente de la proporción de partículas incorporadas, estas se distribuyeron al azar en la

matriz de Q con un mínimo de agregación.

Las películas, consistentes en dos fases bien diferenciadas, matriz y nanopartículas, presentaron un aspecto rugoso de tipo granular (Figura 1b). La matriz biopolimérica constituyó la fase continua y las partículas, la discontinua, con interfases bien definidas entre ambos materiales.

Como puede observarse en la ampliación de la Figura 2b, las imágenes de las nanopartículas de TiO_2 ilustran el pequeño tamaño de las partículas. Se ha reportado previamente [5] que las mismas están formadas por aglomerados de partículas esféricas, cuyo tamaño varía entre los 200 y 800 nm, las cuales están formadas por nanopartículas de entre 10 y 40 nm.

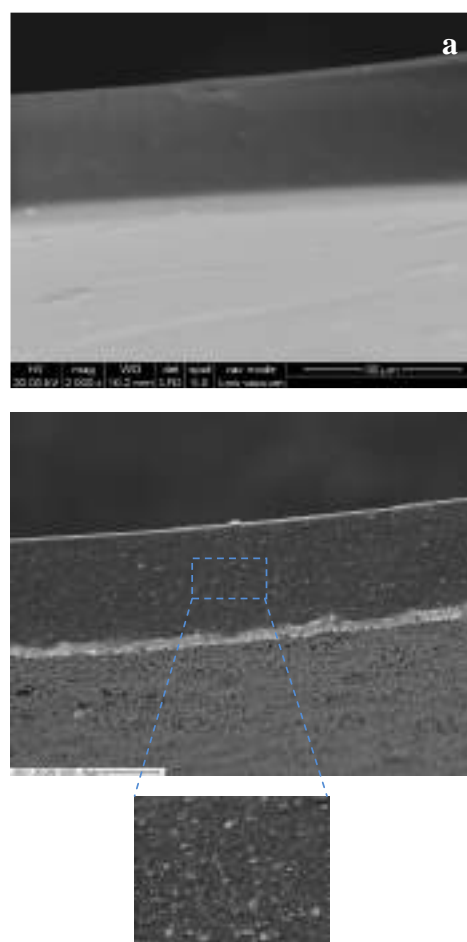


Figura 1. Micrografías obtenidas por SEM de cortes transversales de películas de: (a) quitosano y (b) Q/ TiO_2 30 con detalle de las nanopartículas de TiO_2 .

El carácter semicristalino del quitosano es debido no sólo a sus fuertes uniones de hidrógeno a lo largo de la cadena, sino también una consecuencia de sus unidades heterocíclicas que le confieren una estructura rígida amorfa.

En la Figura 2, el patrón de XRD de las películas de Q/ TiO_2 mostró picos ubicados en

valores de 2θ iguales a: 8,0, 10,9, 17,8 y 22,6°. Por otra parte, el correspondiente a las nanopartículas de TiO_2 (no mostrado) expuso los picos característicos de la fase anatasa localizados a $2\theta = 25,3^\circ$ (101), $37,9^\circ$ (004), $47,8^\circ$ (200) y $54,3^\circ$ (211). Estos picos de difracción aparecen con intensidad creciente en las películas Q/TiO_2 10, Q/TiO_2 20 y Q/TiO_2 30 [6] al aumentar la concentración de nanopartículas en las películas.

El tamaño promedio de cristal en las películas Q/TiO_2 , estimado a partir de la ecuación de Scherrer utilizando el pico correspondiente al plano (101), se muestra en la Tabla inserta en la Figura 2. Los valores obtenidos, similares a los reportados (8 nm) para las nanopartículas de TiO_2 [6], demostraron que el tamaño del cristal de las películas disminuyó con el aumento en la proporción de Q [7]. Mientras tanto la intensidad del pico a $25,3^\circ$ disminuyó y el ancho del pico se incrementó.

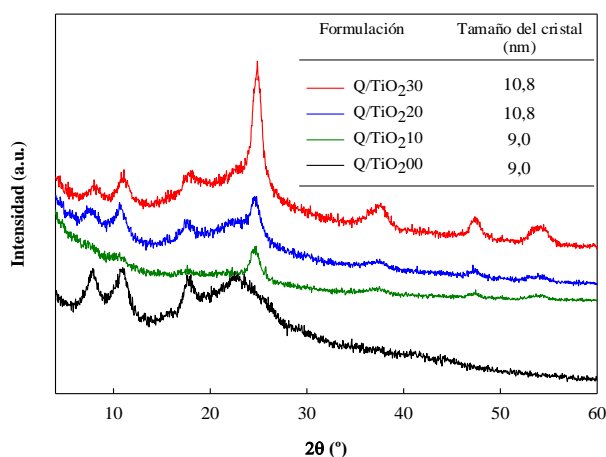


Figura 2. Difractogramas de RX de películas de Q y matrices formulados con TiO_2 . La Tabla inserta muestra el tamaño del cristal.

El espectro ATR-FT-IR de las películas de quitosano, muestran una banda de absorción ancha en la región $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ que se asigna al estiramiento de los grupos --OH y --NH unidos por puentes de hidrógeno. Las bandas a 2865 y 2912 cm^{-1} , se atribuyen a las vibraciones C-H y C-N del anillo del carbohidrato, y la banda a 1336 cm^{-1} , es considerada la contribución de la amida III. También exhibe un pico a 1581 cm^{-1} asignado a la protonación parcial del grupo amino --NH_2 y otro a debido al estiramiento C=O (del grupo acetamida amida I) a 1648 cm^{-1} . Este último tiene el aporte de la banda asignada a la vibración Ti-OH. La banda de absorción a 1031 cm^{-1} (vibraciones del esqueleto que involucran a la tensión C-O) es propia de la estructura del polisacárido. En los espectros de las muestras Q/TiO_2 aparece adicionalmente la banda asignada

al estiramiento Ti-O-Ti ubicada a valores de número de onda menores a 850 cm^{-1} . No se observó un cambio apreciable en la frecuencia de las bandas correspondientes al quitosano debido a la débil interacción entre los grupos que conforman su estructura y el TiO_2 .

La técnica PALS se puede aplicar para caracterizar materiales semicristalinos o amorfos, debido a la sensibilidad para detectar sitios vacantes o defectos donde los positrones se pueden aniquilar. Los positrones forman un estado ligado con un electrón de la superficie, que se denomina positronio (Ps). En las Figuras 3a y b se muestran los tiempos de vida de cada componente (τ_i) y sus intensidades asociadas (I_i).

El espectro obtenido del material se puede ajustar por medio de tres vidas medias, correspondientes a la aniquilación de p-Ps (τ_1, I_1), positrón (τ_2, I_2), y o-Ps (τ_3, I_3). Los valores de las tres componentes de vidas medias permanecieron prácticamente constantes independientemente del contenido de TiO_2 en la muestra (Figura 3a). La vida media mayor, de alrededor de 1700 ps , también mantuvo constante su intensidad (I_3). Esta vida media representa la aniquilación de o-Ps que está relacionada con los volúmenes libres. En consecuencia, estos volúmenes permanecieron constantes tanto en cantidad como en tamaño.

Según la curva de Tao y Eldrup, el radio de la cavidad es del orden de $R=2,60\text{ \AA}$. La variación de las intensidades de las otras dos componentes (I_1 e I_2) llevó a la disminución de la vida media promedio con el incremento de la concentración de nanopartículas. Esta variación fue una consecuencia de la modificación de los sitios de captura del positrón. El incremento de la intensidad I_2 puede ser explicada sobre la base del aumento del número de interfaces con la incorporación de nanopartículas.

Las interacciones interfaciales entre el quitosano y las nanopartículas pueden restringir la movilidad de las cadenas del biopolímero, llevando a una disminución de la vida media promedio (τ_{aprom}) como puede observarse en la Figura 3c. Esta τ_{prom} representa una combinación de la aniquilación de positrones en la cadena de Q y en las interfaces con las nanopartículas.

La Figura 4 presenta las imágenes AFM de las películas de quitosano con diferentes concentraciones de TiO_2 . Como puede deducirse, la concentración de TiO_2 afectó la rugosidad superficial de las películas modificadas por la incorporación de las nanopartículas.

La superficie de la película de quitosano sin TiO₂ (Q/TiO₂00) mostró pequeñas protuberancias (Figura 4a) compatibles con una superficie relativamente lisa [8]. Por otra parte, la superficie de los films conteniendo TiO₂ resultaron más rugosas en relación a las películas Q/TiO₂00 (Figura 4b, c y d). Resultados similares fueron informados por Xiao y col. [9]. La Figura 4 ilustra una dispersión uniforme de las nanopartículas en coincidencia con los resultados morfológicos obtenidos por SEM.

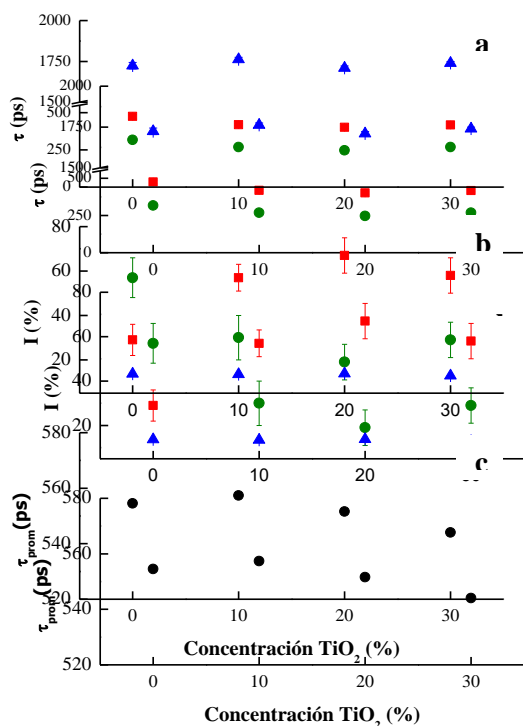


Figura 3. Parámetros obtenidos por PALS: (a) Tiempo de vida media, (b) intensidad y (c) vida media promedio. Círculos verdes (●), cuadrados rojos (■) y triángulos azules (▲) corresponden a la 1°, 2° y 3° componente, respectivamente

En las figuras insertas, se observa cómo están distribuidas las variaciones de topografía de la muestra. Para el caso de la película Q/TiO₂00, la muestra presentó la mayor cantidad de variaciones de topografía a los 70 nm. Para las películas Q/TiO₂10 y Q/TiO₂20 (Figuras 4b y c) se obtuvieron rugosidades de 60 y 120 nm, en promedio. Por último, para la película formulada con TiO₂30, el material presentó variaciones a los 30, 130 y 200 nm (Figura 4c).

Los valores de rugosidad promedio (R_a) y de la media de la raíz cuadrática (RMS) fueron incluidos en la Tabla 1. Con las concentraciones más bajas de TiO₂ (10 y 20%), la rugosidad superficial no presentó diferencias significativas entre las muestras (P > 0,05). Aumentando la concentración al 30%, se obtuvo un valor mayor

de rugosidad superficial. Estas diferencias significativas (P < 0,05) en los valores de rugosidad serían una consecuencia de las fuerzas de interacción establecidas entre el quitosano y las nanopartículas TiO₂ [9].

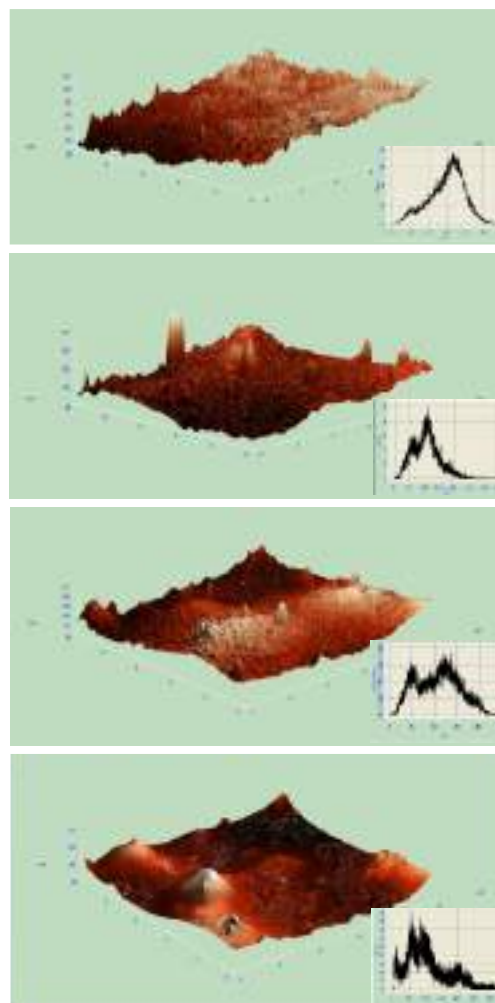


Figura 4. Imágenes obtenidas a través de AFM de (a) Q, (b) Q/TiO₂10, (c) Q/TiO₂20 y Q/TiO₂30. Las Figuras insertas muestran la topografía de la muestra.

Como puede ver en la Tabla 1, la rugosidad superficial de Q/TiO₂00 presentó un valor de 15,3 nm y el RMS 19,1 nm. La presencia de las nanopartículas incrementó la rugosidad de las películas. El incremento fue más significativo cuando se aumentó el contenido de TiO₂ del 20 al 30% p/p.

Tabla 1. Valores de rugosidad promedio (R_a) y de la media de la raíz cuadrática (RMS) obtenidos por AFM sobre películas de Q/TiO₂

| Formulation | R _a (nm) | RMS (nm) |
|-----------------------|---------------------|----------|
| Q/TiO ₂ 00 | 15,3 | 19,1 |
| Q/TiO ₂ 10 | 34,7 | 44,4 |
| Q/TiO ₂ 20 | 39,9 | 47,6 |
| Q/TiO ₂ 30 | 102,5 | 129,9 |

Capacidad antimicrobiana

La Figura 5 muestra las placas de agar con las películas Q/TiO₂30 sometidos a tratamientos luz/oscuridad. Las líneas punteadas circunscriben el área del halo de inhibición (A_{hi}) cuyos diámetros (D_{ti}) representan la capacidad antimicrobiana de las películas y se muestran en la Tabla 2. Todas las películas cargadas con nanopartículas y en contacto directo con el patógeno presentaron un efecto bacteriostático contra los microorganismos ensayados. La acción inhibitoria fue más efectiva sobre las bacterias Gram-negativa, especialmente *E.coli*, por formación de especies reactivas bajo la acción de la luz visible.

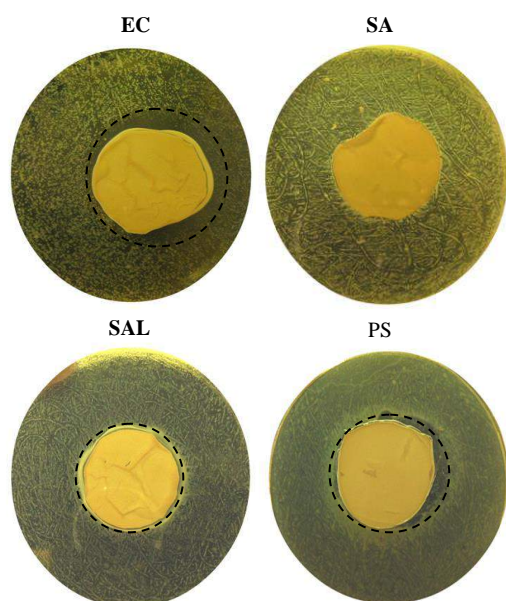


Figura 5. Propiedades antimicrobianas de nanocompuestos Q/TiO₂30 contra: a) *Escherichia coli* (EC), b) *Staphylococcus aureus* (SA), c) *Salmonella* sp.(SAL) y d) *Pseudomonas* sp. (PS).

Tabla 2. Área del halo de inhibición (A_{hi}) e inhibición por contacto (I_c) para los microorganismos ensayados.

| Microorganismos | A _{hi} (cm ²) | I _c |
|-----------------------------------|------------------------------------|----------------|
| <i>Escherichia coli</i> (EC) | 4.8 | + |
| <i>Staphylococcus aureus</i> (SA) | nd | -/+ |
| <i>Salmonella</i> sp. (SAL) | 1.7 | + |
| <i>Pseudomonas</i> sp. (PS) | 1.6 | + |

D_{ti}: diámetro total de inhibición; I_c: inhibición por contacto; +: inhibición total; -/+: inhibición parcial

4. Conclusiones

La incorporación de TiO₂ modificado con ATP a películas de quitosano permitió la absorción en el rango de luz visible. A través de análisis por ATR-FTIR y PALS mostraron la presencia de dos fases bien definidas con interacciones débiles entre los componentes. La rugosidad de la superficie, evidenciada por técnicas como SEM y AFM, sufrió un incremento con concentraciones crecientes de nanopartículas de TiO₂.

Las películas presentaron capacidad antimicrobiana contra diferentes microorganismos, *E.coli*, *S.aureus*, *Salmonella* sp. y *Pseudomona* sp. Las matrices desarrolladas mostraron potencial aplicación en el área de envasado de alimentos.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (Proyecto PICT 2012-0415) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PIP 2013-0109).

6. Referencias

- [1] M. Rinaudo, *Progress in Polymer Science*, 31 (2006) 603.
- [2] L. Cano, E. Pollet, L. Avérous, A. Tercjak, *Composites: Part A*, 93 (2017) 33.
- [3] C. Silvestre, D. Duraccio, S. Cimmino, *Progress in Polymer Science*, 36 (2011) 1766.
- [4] J.A. Rengifo-Herrera, M.N. Blanco, J. Wist, P. Florian, L.R. Pizzio, *Applied Catalysis B-Environmental*, 189 (2016) 99.
- [5] Mirta Blanco, Luis Pizzio, *Applied Catalysis A-General*, 405 (2011) 69.
- [6] V.M. Fuchs, E.L. Soto, M.N. Blanco, L.R. Pizzio, *Journal of Colloid and Interface Science*, 327 (2008) 403.
- [7] R. Saravanan, J. Aviles, F. Gracia, E. Mosquera, Vinod Kumar Gupta, *International Journal of Biological Macromolecules*, 109 (2018) 1239
- [8] S. Talu, N. Patra, M. Salerno, *Progress in Organic Coatings*, 89 (2015) 50.
- [9] G. Xiao, X. Zhang, Y. Zhao, H. Su, T. Tan, *Applied Surface Science*, 292 (2014) 756.

EVALUACIÓN DE MATERIALES CATALÍTICOS Ce-Cu-Co/Al₂O₃ PARA LA OXIDACIÓN DE FORMALDEHÍDO EN FASE GAS

Ilse Berenice Galicia Aviña, Mirella Gutiérrez-Arzaluz, Miguel Torres-Rodríguez*

Área de Química Aplicada, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

*E-mail: trm@correo.azc.uam.mx

Resumen

La contaminación del ambiente en espacios abiertos o cerrados continúa siendo un problema importante en todo el mundo. Los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's) incluso en concentraciones bajas son parte de los compuestos tóxicos que es necesario eliminar. Para remediar este problema de contaminación se ha propuesto como tecnología limpia y eficiente la oxidación catalítica y el uso de los catalizadores de óxidos mixtos es una buena alternativa. En este trabajo se reporta la síntesis de catalizadores que tienen como fase activa un óxido mixto trimetálico de Ce-Cu-Co, soportados en dos soportes con diferente configuración; por una parte, sobre una membrana cerámica comercial con geometría tubular y configuración asimétrica conformado por α -alúmina y γ -alúmina, que función como soporte, y por otro lado, alfa alúmina comercial en polvo, en los dos soportes se depositó por la técnica de impregnación húmeda, el óxido mixto Ce-Cu-Co. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas: Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis Químico Elemental (SEM/EDS). Finalmente, el objetivo principal de este trabajo ha sido comparar la oxidación catalítica de formaldehído en fase gas en dos diferentes configuraciones de catalizador, por una parte se estudió en un reactor de membrana y por otra parte, en una cámara de alta presión instalada en un espectrómetro FTIR, los resultados mostraron que se obtiene un mejor resultado con la membrana catalítica, dado que en esta se intensifica el contacto de los reactivos al interior de los poros de la membrana.

Palabras clave: formaldehído, oxidación catalítica, óxidos mixtos, reactor de membrana.

Abstract

Pollution of the environment in open or closed place continues to be a major problem throughout the world. Volatile Organic Compounds (VOC's) even at low concentrations are part of the toxic compounds that need to be eliminated. To remedy this contamination problem, catalytic oxidation has been proposed as a clean and efficient technology and the use of mixed oxide catalysts is a good alternative. In this work we report the synthesis of catalysts that have as an active phase a mixed oxide of Ce-Cu-Co, supported in two supports with different configuration; on the one hand, on a commercial ceramic membrane with tubular geometry and asymmetric configuration formed by α -alumina and γ -alumina, which function as a support, and on the other hand, commercial alpha-alumina powder, in both supports was deposited by the technique of wet impregnation, the mixed oxide Ce-Cu-Co. The synthesized materials were characterized by different techniques: X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Elemental Chemical Analysis (SEM / EDS). Finally, the main objective of this work was to compare the catalytic oxidation of formaldehyde in the gas phase in two different catalyst configurations besides it was studied in a membrane reactor and also, in a high pressure chamber installed in a FTIR spectrometer, the results showed that a better result is obtained with the catalytic membrane, since in this the contact of the reactants inside the pores of the membrane intensifies.

Keywords: formaldehyde, catalytic oxidation, mixed oxide, membrane reactor.

1. Introducción

La contaminación del medio ambiente producida por los compuestos orgánicos volátiles es una de las más alarmantes, ya que las emisiones tóxicas a la atmósfera de los COV's constituyen un serio peligro para la salud. El Formaldehído (HCOH), forma parte de los COV's y es un compuesto que se encuentra en muchos productos de limpieza, por lo que es uno de los contaminantes que se encuentra con mucha frecuencia en interiores de casas, edificios, oficinas, escuelas, etc., éste contaminante, incluso a concentración muy baja representa un riesgo potencial para la salud de las personas. Para una eficiente eliminación es deseable el desarrollo de procesos amigables para el medio ambiente y con un bajo consumo energético, bajo esta consideración, la oxidación catalítica completa de los COV's a baja temperatura, es una opción prometedora para su eliminación, con un considerable ahorro de energía. Este tema es de actualidad, por lo que podemos encontrar que recientemente, Huang y cols., presentan una revisión de los esfuerzos realizados en los últimos años para desarrollar catalizadores eficientes en la oxidación catalítica de los COV's, además de examinar varios metales que son ampliamente usados como fases activas para la oxidación catalítica de COV's, destacando el efecto de algunas propiedades tales como: el tipo de metal, el soporte, la dispersión, el tamaño de partícula y la morfología de los metales [1]. Además, Ji et al., reportan los resultados de la eliminación de formaldehído usando un catalizador de Pt/ZSM-5 con una conversión cercana al 100% a baja temperatura [2]. Ma et al., reportan el uso de microesferas de Ag/CeO₂ sintetizadas por el método hidrotérmico y presentan una alta selectividad para la eliminación del formaldehído a 110°C y altas velocidades espaciales [3]. Recientemente Gobina et al., reportan la destrucción de propano, butano y propileno a CO₂ y H₂O usando un reactor de membrana (MRs) tipo flujo forzado en un rango de temperaturas de 245 a 420°C, alcanzando conversiones de 52% al 95%. En 2016, Shangguan et al., presentan una revisión, sobre el estado del arte en la tecnología para la remoción de los COV's a baja temperatura, usan metales nobles soportados, resaltando que muchas investigaciones se centran en catalizadores combinados con metales nobles soportados sobre óxidos metálicos (por ejemplo, Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, MnO_x), óxidos no metálicos como la SiO₂ y zeolitas (como, ZSM, MCM, NaY) y materiales de carbono. Obviamente, los catalizadores soportados pueden tener un área superficial

relativamente alta, por lo que pueden ofrecer una buena dispersión de los metales nobles y en consecuencia, aumentar la actividad catalítica. En comparación con los metales nobles que son caros y escasos, los catalizadores de óxidos de metales de transición son mucho más baratos, por lo que son viables y suficientemente activos en algunas reacciones. Los óxidos metálicos utilizados como catalizadores de oxidación de COV's son principalmente derivados de elementos de los grupos III-B a II-B de la tabla periódica, por ejemplo, Ti, Cu, Mn, Al, Ce, Co, Fe, etc. [4]. Gobina y cols., muestran que las series de catalizadores soportados por Pt, Pd y Au han mostrado un excelente rendimiento en la oxidación de formaldehído a temperatura ambiente y se han utilizado para purificar exclusivamente aire en interiores, por ejemplo, en hogares o talleres de muebles, [5]. Con base en estos antecedentes, presentamos la síntesis de catalizadores trimetálicos a base de óxido de Ce-Cu-Co, evaluados en dos diferentes sistemas de reacción.

2. Experimental

2.1 Síntesis de catalizadores

Para depositar los metales en los catalizadores en polvo se empleó el método de impregnación húmeda; inicialmente se prepararon 5 ml de solución a diferentes concentraciones molares como se indica en la Tabla 1. Las sales precursoras fueron de la marca Sigma Aldrich. Se agregaron 0.5 ml de cada una de las tres soluciones precursoras en un vial de vidrio y se homogenizó la mezcla durante 5 minutos en un baño ultrasónico. Posteriormente se pesó 1 g de α -alúmina comercial, marca Sigma Aldrich; el soporte de alúmina se dispersó en una caja petri y se añadió gota a gota la mezcla de las soluciones previamente preparada (Ce, Cu y Co) de manera a obtener una impregnación uniforme sobre el soporte, finalmente se dejó secar a temperatura ambiente durante 48 h. El catalizador seco se calcinó en una mufla a 400°C durante 2 horas con aire. Posteriormente se almacenó para llevar a cabo la caracterización y evaluación en la reacción de oxidación del formaldehído.

Tabla 1. Concentraciones de sales precursoras.

| Compuesto | Concentración [M] |
|---|-------------------|
| Ce(NO ₃) ₅ 6H ₂ O | 2 |
| Cu(NO ₃) ₂ H ₂ O | 0.5 |
| Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O | 0.5 |

Con respecto a la membrana catalítica, se usó un soporte de geometría tubular de 15 cm de longitud y un diámetro externo de 1 cm, con una estructura asimétrica (conformado en el exterior por una capa de α -alúmina y en el interior por una capa mesoporosa de γ -alúmina), el depósito de los metales se realizó por el método de co-impregnación. La membrana, se colocó en un recipiente de teflón donde se depositaron las soluciones de cerio (2 M), cobre (0.5 M) y cobalto (0.5 M), el recipiente se colocó durante 15 minutos en un baño ultrasónico. El recipiente de teflón se cerró y fue colocado en una autoclave de acero inoxidable donde se dejó reposar durante 2 h. La autoclave fue llevada a la estufa por 24 h a 100°C y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente, finalmente fue llevada a la mufla durante 3.5 h a 350°C con una velocidad de calentamiento de 3°C·min⁻¹.

2.2 Caracterización de los catalizadores.

La caracterización de los materiales catalíticos se realizó usando un Microscopio Electrónico de Barrido marca Carl Zeiss, modelo Supra 55VP, el cual cuenta con detector de electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (AsB) y detector de energía dispersiva de Rayos X para el estudio elemental (EDS) para el análisis morfológico superficial y elemental del catalizador en polvo Ce-Cu-Co/Al₂O₃. Además, se realizó un ensayo de difracción de rayos X para identificar las fases cristalinas del material. El análisis se llevó a cabo en un difractómetro marca Philips modelo X-Pert.

2.3 Sistema experimental.

El diagrama simplificado del sistema para oxidación de formaldehído se muestra en la figura 1

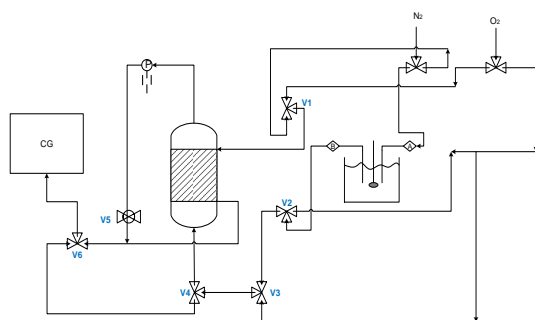


Figura 1. Diagrama esquemático del sistema experimental.

El Sistema consta de 6 válvulas de tres vías y una de micro regulación, un termopar, un

transductor de presión, dos controladores de flujo másico para regular los caudales de aire y nitrógeno (este último, empleado como gas de arrastre) y un reactor de policarbonato donde se coloca la membrana. Para el análisis de los productos de reacción se acopló la línea de salida del sistema experimental a un cromatógrafo de gases marca Agilent modelo 5890 N con detector FID y una columna HP FFAP de 30 m, 0.32 x 0.25 μ m.

2.4 Cámara de reacción para el FTIR

La oxidación de formaldehído se realizó in-situ en una cámara de alta presión instalada en un Espectrofotómetro de Infrarrojo marca Varian modelo 3600 Excalibur con Transformada de Fourier, en la región media con rango de número de onda de 600 a 4000 cm⁻¹. Dentro de la cámara de alta presión se colocaron 40 mg de catalizador Ce-Cu-Co/Al₂O₃ al que se le dio tratamiento térmico, este consistió en mantener el catalizador a 350°C durante 1 hora con flujo de nitrógeno a 75 ml/min y se dejaba enfriar hasta los 25°C. El formaldehído se alimentó en fase vapor con ayuda de un saturador de gases, que se mantuvo a temperatura constante de 22°C y contenía 20 ml de solución de formaldehído al 37% en peso por donde se hacía pasar una corriente de N₂ con una velocidad de 75 ml·min⁻¹ que proporcionaba una concentración de alimentación de 0.06 mol·L⁻¹ de HCOH, esta corriente se mezclaba con una corriente de oxígeno con un caudal de 15 ml·min⁻¹ para ser alimentado a la cámara de alta presión, simulando las condiciones del reactor de membrana. La reacción se realizó a diferentes temperaturas de reacción, de 25, 50, 75 y 100°C y para cada corrida se realizaron análisis cada 5 minutos durante 30 minutos. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo con la técnica de Reflectancia Difusa (DR) en modo de absorbancia, al inicio de cada análisis se realizó un background con el fin de no alterar con las condiciones del medio los datos obtenidos.

3. Resultados y discusión

3.1 Resultados de caracterización

La micrografía (SEM) del catalizador en polvo Ce-Cu-Co/Al₂O₃ se muestra en la figura 2 por a una magnificación de 300x, en esta se observan partículas de forma irregular, típicos de la alúmina comercial en polvo, asimismo se ven los cristales con un recubrimiento homogéneo correspondiente a los metales impregnados del catalizador.

A partir de los cúmulos observados en las micrografías obtenidas y con la finalidad de confirmar la composición se realizó el análisis químico elemental del catalizador, con la técnica SEM/EDS, en la Figura 3 se muestran elementos que constituyen el catalizador, expresados en cantidades porcentuales en peso.

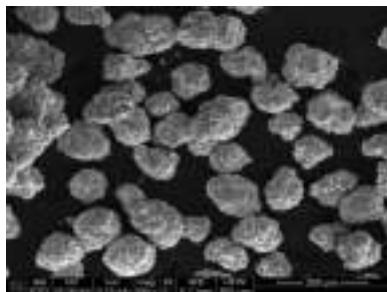


Figura 2. Micrografía SEM del catalizador en polvo, Ce-Cu-Co/Al₂O₃; 200 μ m.

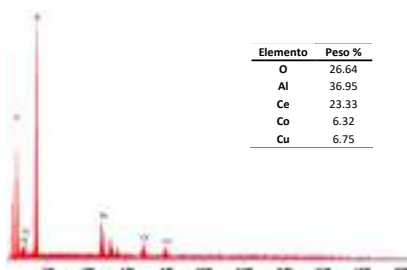


Figura 3. Análisis SEM/EDS de catalizador en polvo Ce-Cu-Co/Al₂O₃.

Los resultados del análisis EDS confirma la presencia de cerio, cobalto y cobre sobre el soporte de alúmina. También se observa un mayor porcentaje de contenido de cerio seguido de cobre y cobalto; los elementos aluminio y oxígeno presentes en mayor cantidad pertenecen al soporte.

El difractograma de Difracción de Rayos X (XRD) del catalizador Ce-Cu-Co/Al₂O₃ se presenta en la Figura 4 en el que se observa la principalmente la presencia de alúmina y cerio. Los picos característicos del óxido de cerio (cerianita) corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras. Este polvo muestra las reflexiones principales de los materiales típicos de fluorita, correspondientes a los planos [111], [200], [220], [311], [222] y [400], [6].

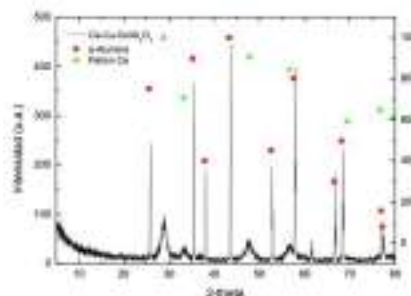


Figura 4. Difractograma XRD del catalizador en polvo.

La Figura 5 presenta la micrografía de SEM realizada sobre la superficie interna de la membrana catalítica, obtenidas con el detector de electrones secundarios. Se observa una película homogénea sobre la superficie del soporte con pequeños espacios sin cubrir.

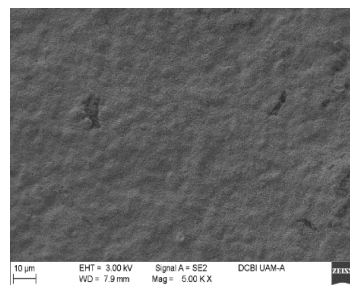


Figura 5. Micrografía SEM membrana catalítica.

Con una magnificación de 20.00 Kx se ve la sección transversal de la membrana en la Figura 6 donde se distinguen dos de las capas que constituyen el soporte y la presencia de la película metálica perteneciente a la fase activa depositada sobre la superficie interna con un espesor aproximado de 2 μ m.

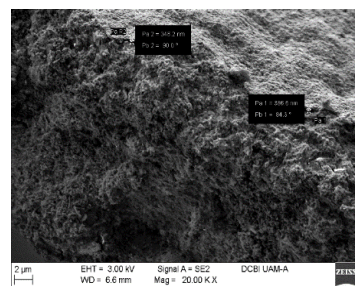


Figura 6. Sección transversal de la membrana catalítica.

En la Figura 7 se muestra el análisis SEM/EDS, en la que se observa que los tres metales se encuentran distribuidos sobre la superficie de la alúmina en la película catalítica, se ve una mayor concentración de Ce, con respecto a los otros dos metales, siendo el cobalto el que se ve en menor concentración, este análisis corrobora los resultados obtenidos del análisis de XRD.

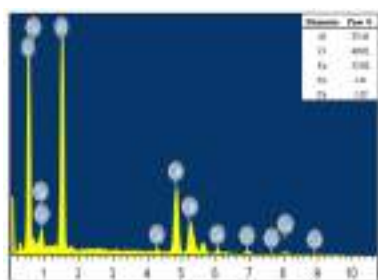


Figura 7. Análisis SEM/EDS de membrana catalítica Ce-Cu-Co/Al₂O₃

El difractograma de la superficie interna de la membrana donde se encuentra la película del óxido mixto de Ce-Cu-Co es presentado en la Figura 8, se observan los picos de difracción correspondientes al óxido de cerio, de acuerdo a lo reportado por Lui et al., 2016 y Ma et al., 2014 son picos característicos de los óxidos mixtos a base de cerio, además de que fue posible que el óxido mixto se conformó con la estructura de la cerianita (tipo fluorita), por lo que no se observan difracciones de los óxidos de cobre y cobalto a causa de que la temperatura de calcinación empleada fue muy baja [7].

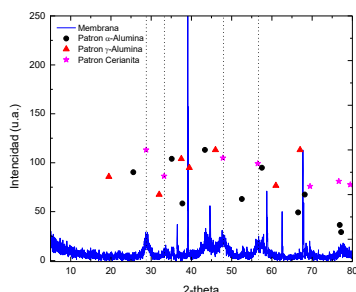


Figura 8. Difractograma XRD de membrana catalítica Ce-Cu-Co/Al₂O₃.

3.2 Resultados de evaluación catalítica

En el sistema experimental con reactor de membrana las pruebas se analizaron a temperatura ambiente, durante 2 h (Figura 9). Se puede observar que en los primeros 15 minutos de reacción la conversión se incrementa hasta un 35% (velocidad de reacción inicial 7.2×10^{-4} mol•mim⁻¹) y durante los siguientes minutos disminuye la velocidad de reacción en un orden de magnitud (7.6×10^{-5} mol•mim⁻¹), alcanzando menos de 60% de conversión al cabo de 2 h de reacción, esto debido probablemente al aumento de la humedad y la baja temperatura, que como ya

han reportado otros autores [8] la presencia de humedad siempre es una de las principales causas de la dramática pérdida de actividad catalítica, especialmente a baja temperatura.

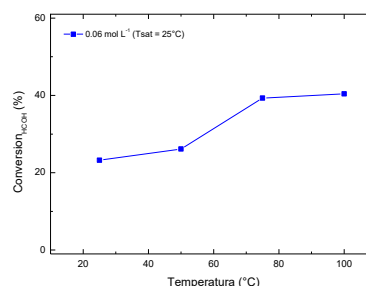


Figura 9. Conversión de HCOH en sistema con reactor de membrana catalítica.

En este sistema fue posible comprobar la mineralización del HCOH haciendo burbujear los productos de reacción en una solución de Ca(OH)₂ de concentración 0.01 M y en todos los casos se observó la formación de un precipitado blanco al término de cada experimento, el cual fue analizado por FTIR y se comprobó la formación del CaCO₃ representada por la siguiente ecuación



Los datos espectrales obtenidos para el carbonato de calcio se presentan en la Figura 10, revelaron los picos característicos de transmitancia de la calcita, que son el (v4) en el plano y fuera de plano (v2) bandas vibracionales en 713 cm⁻¹ y 877 cm⁻¹, respectivamente, y anti-simetría (v3) en torno a 1432 cm⁻¹ y estiramiento simétrico (v1) en torno a 1800 cm⁻¹ [9, 10, 11]. Otros autores reportan que la banda a 1400 cm⁻¹ corresponde al C=O [12].

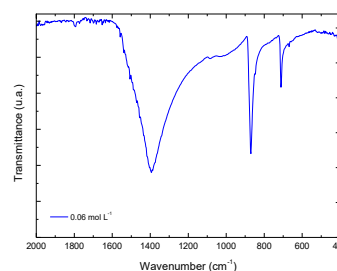


Figura 10. Espectros de FT-IR del precipitado generado en la oxidación del HCOH con la membrana para ambas concentraciones.

La Figura 11 a, presenta los resultados del ensayo realizado en la cámara catalítica con concentración inicial de HCOH de 0.06 mol•L⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 100°C, se observa que a la temperatura de 25°C aparece una banda en 1597 cm⁻¹ correspondiente a una de las

especies del ión carboxilato (-COO^-) y conforme se aumentó la temperatura la intensidad de esta banda se fue incrementando, lo que sugiere la formación de ácidos carboxílicos como productos secundarios de la oxidación parcial del HCOH, de acuerdo a lo reportado en la literatura del metanol y los ácidos carboxílicos más comunes son el ácido acético y el ácido fórmico [13].

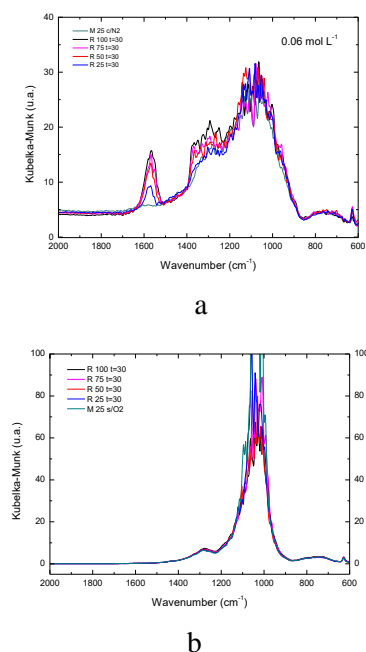


Figura 11. Conversión de HCOH en cámara de alta presión, FTIR; concentración de HCOH $0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (a) con Ce-Cu-Co/ Al_2O_3 y (b) con Al_2O_3 (soporte).

La figura 11 b, muestra el estudio usando como catalizador en polvo de alúmina a una concentración $0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y en este caso no se observa la banda del ion carboxilato (COO^-), con lo que se puede afirmar que la alúmina no cataliza la reacción de oxidación del HCOH.

La comparación entre los dos sistemas, reactor de membrana y catalizador en polvo muestra una mayor eficiencia en la mineralización del formaldehído, debido al mejor contacto de los reactivos al interior de los poros de la membrana.

4. Conclusiones

Los ensayos de actividad catalítica para la oxidación de HCOH utilizando una membrana catalítica a base de Ce-Cu-Cu/ Al_2O_3 presentaron una conversión de 60% a una temperatura de 100°C , teniendo como producto principal CO_2 mostrando una oxidación completa; la alta actividad catalítica se atribuye al intenso contacto entre el formaldehído y el oxígeno y el catalizador, este último debido a que presenta una

alta área superficial. Los ensayos de actividad catalítica con catalizador en polvo mostraron conversión total hacia productos de reacción de una oxidación incompleta, esto se comprobó por medio del estudio de la reacción in-situ en una cámara de alta presión adaptada al espectrómetro de IR, en donde se observó la formación del ión carboxilato, entre otros; esto conforme aumentó la temperatura. Por lo que se puede concluir que la evaluación de los diferentes catalizadores con diferente geometría (membrana y polvo) para la oxidación de HCOH permiten decir que la membrana catalítica facilita el contacto de los reactivos favoreciendo la oxidación total del contaminante.

5. Referencias

- [1] Huang, H., Xu, Y., Feng, Q., Leung, D. Y., *Catalysis Science & Technology* 5(5) (2015) 2649–2669.
- [2] Chen, H., Rui, Z., Wang, X., Ji, H., *Catalysis Today*, 258 (2015) 56-53.
- [3] Ma, L., Wang, D., Li, J., Bai, B., Fu, L., Li, Y., *Applied Catalysis B: Environmental*, 148-149 (2014) 36–43.
- [4] Zhang, Z., Jiang, Z., Shangguan, W., *Catalysis Today*, 264 (2016) 270-278.
- [5] Kajama, M. N., Shehu, H., Okon, E., Orakwe, I., Gobina, E., *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 16529-16534
- [6] Gutiérrez-Arzaluz, M., Noreña-Franco, L., Ángel-Cuevas, S., Mugica-Álvarez, V., Torres-Rodríguez M., *Molecules*, 21(6) (2016), 668.
- [7] Yu, F., Qu, Z., Zhang, X., Fu, Q., Wang, Y., *Journal of Energy Chemistry*, 22(6) (2013) 845–852.
- [8] Liu, P., He, H., Wei, G., Liang, X., Qi, F., Tan, F., Zhu, R., *Applied Catalysis B: Environmental*, 182(1) (2016) 476–484.
- [9] Islam, K., Bakar, M., Noordin, M., Hussein, M., Rahman, N., Ali, M., *Powder Technology*, 213(1) (2011) 188–191.
- [10] Rodríguez-Blanco, J., Shaw, S., Benning, L., *Nanoscale*, 3(1) (2011) 265.
- [11] Menahem, T., Mastai, Y., *Journal of Crystal Growth*, 310(15) (2008) 3552–3556.
- [12] Garrido Pedrosa, A., Souza, M., Melo, D., Araujo, A., Zinner, L., Fernandes, J., Martinelli, A., 5(5) (2003) 725–728.
- [13] Gamelas, J., Oliveira, F., Evtuygina, M., Portugal, I., Evtuguin, D., *Applied Catalysis A: General*, 509 (2016) 8-16.

OTIMIZAÇÃO DE CATALISADORES ESTRUTURADOS NA FORMA DE MONOLITO PARA A OXIDAÇÃO DE ACETATO DE ETILO EM CORRENTES GASOSAS

Diogo F.M. Santos, Olívia S.G.P. Soares*, José L. Figueiredo, Manuel Fernando R. Pereira

Laboratório de Processos de Separação e Reação – Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal

**E-mail: salome.soares@fe.up.pt*

Resumo

Monólitos cerâmicos foram revestidos com óxidos de manganês do tipo criptomelano e aplicados como catalisadores na oxidação de acetato de etilo. As condições de preparação dos monólitos foram otimizadas de forma a maximizar a atividade catalítica. Para tal estudou-se a influência de vários parâmetros, tais como: o número de revestimentos, o cobrimento dos monólitos com uma camada de alumina antes da deposição da fase ativa e a presença de agentes ligantes na solução para revestimento dos monólitos. A presença de uma camada inicial de alumina e a presença de um agente ligante na solução de revestimento melhoram significativamente a atividade do monólito. No entanto, a quantidade de agente ligante não pode ser muito elevada (<2 %), pois este pode cobrir as partículas de criptomelano, diminuindo a atividade catalítica do monólito. O monólito otimizado apresentou uma elevada atividade na conversão de acetato de etilo em CO₂ (90 % de conversão a temperaturas inferiores a 260 °C) e elevada estabilidade durante 100 h de reação.

Palavras chave: Monólito cerâmico, Criptomelano, Oxidação catalítica, COV.

Abstract

Ceramic monoliths were coated with cryptomelane-type manganese oxides and applied in the oxidation of ethyl acetate. Several preparation conditions were optimized in order to maximize the catalytic activity of the monoliths. The number of coatings, the presence of an alumina layer prior to the deposition of the active phase and the presence of a binding agent in the coating solution were some of the parameters studied. The presence of both an initial alumina layer and a binding agent in the coating solution significantly improves the activity of the monolith. Nevertheless, the amount of binding agent needs to be well controlled (lower than 2 %) in order to avoid covering the cryptomelane particles, thus decreasing the activity of the monolith. The optimized monolith presented high catalytic activity for the conversion of ethyl acetate into CO₂ (90 % conversion under 260 °C) and high stability during 100 h of reaction.

Keywords: Ceramic monoliths, Cryptomelane, catalytic oxidation, VOCs.

1. Introdução

A poluição atmosférica é um problema transfronteiriço causado pela emissão de poluentes com um impacto ambiental negativo. Os compostos orgânicos voláteis (COV) são um grupo importante de poluentes atmosféricos constituídos por vários compostos com diferentes propriedades mas comportamentos similares na atmosfera [1]. Os COV causam vários problemas ambientais, tais como a depleção de ozono estratosférico, a formação de “smog” fotoquímico, o aumento da matéria particulada e o efeito de estufa [2-4]. Assim, a eliminação destes compostos antes da sua descarga na atmosfera é fundamental.

A oxidação térmica é o processo convencional para a eliminação de COV. Este processo converte os COV em CO_2 e H_2O por aumento de temperatura numa atmosfera contendo oxigénio. Dependendo do tipo de COV, são necessárias temperaturas entre 600 e 1200 °C para a oxidação completa [1, 5]. Tecnologias alternativas começaram a ser desenvolvidas devido ao alto consumo energético.

A oxidação catalítica a baixas temperaturas é uma das tecnologias mais eficientes e economicamente viáveis para a remoção de COV [3]. Este processo apresenta elevada eficácia de remoção a baixas temperaturas (tipicamente inferiores a 400 °C) e normalmente não há formação de subprodutos tóxicos [3, 6, 7]. No entanto, esta tecnologia apresenta alguns problemas, como por exemplo, a presença de compostos clorados pode diminuir a eficiência da reação [1, 5] e a formação de depósitos carbonáceos pode levar à desativação do catalisador [8]. Assim, um bom catalisador tem de ser muito ativo, produzir apenas CO_2 e H_2O e ser estável nas condições de reação.

Os catalisadores mais utilizados para estas reações são os metais nobres, principalmente platina e paládio [9-12], devido à sua elevada atividade catalítica. No entanto, a utilização destes catalisadores apresenta vários inconvenientes, como o seu elevado custo e sensibilidade a certos compostos, como os compostos clorados, o que limita a sua aplicação. Óxidos metálicos têm vindo a ser estudados como alternativa aos metais nobres, e têm sido reportadas atividades elevadas [13-15].

Óxidos de manganês do tipo criptomelano têm recebido bastante atenção devido à elevada atividade catalítica que apresentam na remoção de vários COV [16-18]. O criptomelano apresenta uma estrutura em túnel, constituída por octaedros MnO_6 ligados 2 a 2 pelos vértices com um catião de potássio no interior dos túneis [19]. A elevada atividade catalítica deste material é normalmente

atribuída ao estado de valência entre 3+ e 4+ do Mn, e à mobilidade do oxigénio de rede [14, 19].

Estes catalisadores são normalmente estudados em forma de pó, no entanto a sua aplicação sob uma forma estruturada, por exemplo num monólito, apresenta várias vantagens, como menor perda de carga (o que diminui o consumo de energia, e consequentemente o custo do processo), elevada atividade catalítica por massa de fase ativa, condições de operação mais seguras e maior facilidade na separação e limpeza do catalisador [20-22]. A utilização de monólitos também pode apresentar algumas desvantagens, como um menor controlo da temperatura, baixa condutividade térmica do exterior para o interior do monólito e a quantidade de fase ativa depositada no monólito pode não ser suficiente para a reação [23, 24]. Comparando com os catalisadores convencionais, a preparação de monólitos é mais complexa e cara [22]. Assim, o estudo deste tipo de materiais estruturados é fundamental para a sua potencial aplicação em condições reais.

Neste trabalho, monólitos de cordierite foram revestidos com óxidos de manganês do tipo criptomelano preparados por um método sem utilização de solventes. Foram estudadas várias condições de preparação dos monólitos de forma a maximizar a sua atividade catalítica na oxidação de acetato de etilo.

2. Experimental

2.1. Preparação dos catalisadores

Óxidos de manganês do tipo criptomelano foram sintetizados por um método mecânico-térmico sem utilização de solventes [25]. Inicialmente, acetato de manganês e permanganato de potássio foram misturados e moídos num moinho de bolas com uma frequência de vibração de 5 vibrações/s durante 1 h. O sólido resultante foi colocado num recipiente fechado e este mergulhado num banho a 80 °C durante 4 h. De seguida o material foi lavado com água destilada e posteriormente calcinado. O catalisador resultante (K-OMS-2) foi ainda moído a 10 vibrações/s durante 1 h (BM 1h10) de forma a diminuir o tamanho das partículas do catalisador, facilitando a sua aderência ao monólito [26].

Utilizaram-se monólitos cerâmicos com 400 cpsi (cordierite) em forma de cilindro com um diâmetro de 2 cm e uma altura de 4,3 cm. Os monólitos foram mergulhados numa solução de nyacol (alumina coloidal):água, para aumentar a sua rugosidade e área superficial. O nyacol em excesso foi removido com ar comprimido e os monólitos foram colocados a secar a 100 °C. De seguida, os monólitos foram calcinados a 500 °C em ar. Para

proceder ao revestimento dos monólitos, estes foram mergulhados numa solução contendo criptomelano, nyacol e água (conteúdo de criptomelano de 0,4% em massa). O pH desta solução é ajustado para valores entre 3,5 e 4. O procedimento da imersão e secagem do monólito usado foi igual ao referido para a solução de nyacol. Os monólitos foram então calcinados a 450 °C. Durante a otimização certos parâmetros foram modificados de forma a maximizar a atividade catalítica.

2.2. Caracterização dos catalisadores

Os criptomelanos em pó, antes e depois do tratamento final no moinho de bolas, foram caracterizados recorrendo a várias técnicas. As propriedades texturais foram determinadas por adsorção de azoto a -196 °C num Quantachrome Nova 4200e. A distribuição dos tamanhos de partículas foi medida por difração laser com um Coulter LS230. A pureza das amostras foi determinada por difração de raios-X (XRD) com um Philips X'Pert MPD (Cu K α = 0,15406 nm). O oxigénio superficial e o número de oxidação médio (NOxM) foram determinados por espectroscopia fotoelectrónica de raios-X (XPS) com um Kratos AXIS Ultra HAS. A morfologia das amostras foi estudada por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) num FEI Quanta 400FEG/EDAX Genesis X4.

Os monólitos foram caracterizados por adsorção de azoto a -196 °C e por SEM como explicado anteriormente.

2.3. Procedimento experimental

Os ensaios catalíticos de oxidação do acetato de etilo foram realizados num reator com passagem contínua da corrente gasosa. O reator consiste num tubo de quartzo, colocado dentro de um forno com temperatura controlada. O monólito é colocado dentro do reator de quartzo e é efetuado um pré-tratamento a 400 °C em ar durante 1 h. Uma corrente gasosa com uma concentração de VOC de aproximadamente 4000 ppmv de carbono é usada nos ensaios catalíticos. O ensaio consiste em 3 etapas: i) aquecimento do reator até 400 °C; ii) passo isotérmico a 400 °C durante 1 h; iii) arrefecimento do reator até 50 °C. Durante a reação, a composição do gás de saída do reator foi analisada com um detetor de CO₂ (Vaisala CARBOCAP® Carbon Dioxide Transmitter Series GMT220) e com um cromatografo gasoso (DANI Master Fast Gas Chromatograph).

A conversão em CO₂ (X CO₂) foi calculada como $X_{CO_2} = F_{CO_2} / (v \cdot F_{COV,in})$, em que F_{COV,in} é o caudal molar de entrada do COV, F_{CO₂} é o caudal

molar de saída do CO₂ e v é o número de átomos de carbono na molécula de COV (v=4 para acetato de etilo).

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos catalisadores em pó

As características texturais dos materiais podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características texturais.

| Amostra | Isotérmica de N ₂ | | Tamanho de partículas (µm) | |
|---------|--|---|----------------------------|-----|
| | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _p (cm ³ g ⁻¹) | Média | DP* |
| K-OMS-2 | 120 | 0,36 | 257 | 105 |
| BM 1h10 | 112 | 0,28 | 21 | 19 |

*DP – Desvio padrão

A área BET (S_{BET}) diminui quando o tratamento mecânico é realizado. Fenómenos de compressão durante o tratamento podem explicar estes resultados. Quanto ao tamanho das partículas, um decréscimo muito acentuado é observado depois do tratamento mecânico, mostrando a importância deste tratamento na diminuição do tamanho das partículas.

Por SEM (Figura 1) é possível ver que a morfologia dos catalisadores é significativamente diferente. O catalisador original (K-OMS-2) apresenta uma morfologia em agulhas, enquanto que depois do tratamento mecânico as agulhas deixam praticamente de ser visíveis e nota-se uma aparência mais compactada. Isto está de acordo com os resultados obtidos por adsorção de azoto, onde a S_{BET} diminui após o tratamento no moinho de bolas, possivelmente devido à compactação do material.



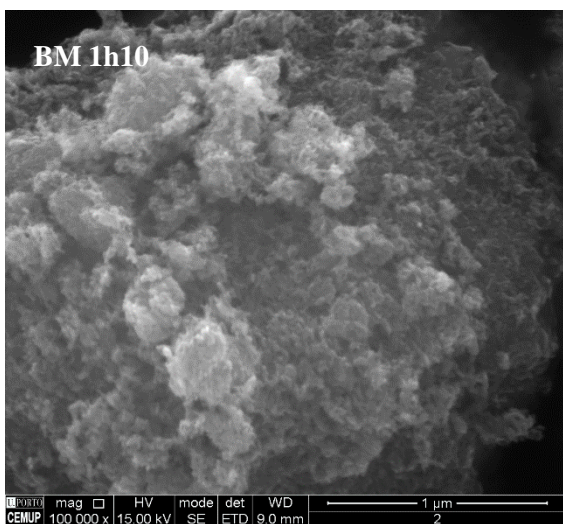


Figura 1. Imagens SEM dos materiais em pó.

Ambos os materiais foram identificados como criptomelano puro por XRD.

3.2. Otimização da produção dos monólitos

Inicialmente, avaliou-se a atividade catalítica dos catalisadores em pó e observou-se que esta diminuía com a moagem do catalisador. Este resultado pode ser explicado pela diminuição da S_{BET} como mostra a Tabela 1. No entanto, a moagem é necessária para diminuir o tamanho das partículas de criptomelano, de forma a facilitar a sua deposição no monólito [26].

De forma a confirmar a importância do tratamento mecânico, foram preparados dois monólitos utilizando o criptomelano antes e depois da moagem como fase ativa. Nestes ensaios foram realizadas 2 imersões dos monólitos na solução com a fase ativa. As temperaturas correspondentes a 50 e 90% de conversão (T_{50} e T_{90} , respetivamente) de acetato de etilo (X_{EtAc}) e conversão em CO_2 (X_{CO_2}) obtidas durante os ensaios catalíticos estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados catalíticos dos monólitos revestidos com os dois criptomelanos.

| Fase ativa | X EtAc | | X CO ₂ | |
|------------|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | T ₅₀ | T ₉₀ | T ₅₀ | T ₉₀ |
| K-OMS-2 | 259 | 281 | 270 | 295 |
| BM 1h10 | 255 | 278 | 268 | 290 |

Ambos os monólitos, apresentaram conversões quase completas (>98 %) a temperaturas inferiores a 300 °C. O monólito preparado com BM 1h10 obteve melhores conversões, o que mostra que a diminuição do tamanho das partículas da fase ativa é efetivamente benéfico para a preparação de um monólito ativo. Este catalisador foi utilizado para a

otimização do número de imersões na solução com o catalisador (Tabela 3).

Tabela 3. Efeito do número de imersões na atividade catalítica dos monólitos.

| Fase ativa | Nº de imersões | X EtAc | | X CO ₂ | |
|------------|----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | | T ₅₀ | T ₉₀ | T ₅₀ | T ₉₀ |
| BM 1h10 | 2 | 255 | 278 | 268 | 290 |
| | 3 | 245 | 264 | 253 | 275 |
| | 4 | 242 | 261 | 251 | 282 |

O aumento do número de imersões de 2 para 3 resultou num aumento considerável da atividade catalítica. Quando o número de imersões é aumentado para 4 não há uma modificação significativa da atividade dos monólitos. Isto pode-se dever ao facto de nas imersões subsequentes se bloquear o acesso ao catalisador depositado nas primeiras imersões. Como o monólito que apresentou os melhores resultados foi o preparado com 3 imersões, estas condições foram usadas para otimizar os parâmetros seguintes.

De forma a estudar a influência da camada inicial de nyacol foram preparados 3 monólitos com diferentes quantidades deste reagente: i) 1:4 nyacol:água; ii) sem camada inicial; iii) 1:1 nyacol água.

Tabela 4. Influência da camada inicial de nyacol na atividade catalítica dos monólitos.

| Solução inicial de nyacol | X AcEt | | X CO ₂ | |
|---------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | T ₅₀ | T ₉₀ | T ₅₀ | T ₉₀ |
| 1:4 Nyacol:água | 245 | 264 | 253 | 275 |
| Sem nyacol | 250 | 283 | 257 | 286 |
| 1:1 Nyacol:água | 252 | 275 | 265 | 286 |

Como é possível ver pela Tabela 4 a camada inicial de nyacol tem uma clara influência na atividade catalítica dos monólitos. A solução de nyacol:água de 1:4 (v:v) apresenta os melhores resultados, obtendo 90 % conversão de acetato de etilo com temperaturas entre 10 a 20 °C inferiores às outras soluções. A análise de SEM a estas amostras (não apresentado) sugere que as partículas de criptomelano tendem a agrupar (diminuindo a sua disponibilidade para a reação) quando se usam grandes quantidades de nyacol. O mesmo acontece quando se remove este composto por completo. Assim, no próximo grupo de experiências, os monólitos foram preparados com uma solução inicial de 1:4 (v:v) nyacol:água.

De forma a avaliar a importância do agente ligante na solução para revestimento, foram preparados vários monólitos utilizando diferentes quantidades de nyacol ou álcool polivinílico (PVA). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5 e na Figura 2.

Tabela 5. Influência do agente ligante na atividade catalítica dos monólitos.

| Agente ligante | X EtAc | | X CO ₂ | |
|------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | T ₅₀ | T ₉₀ | T ₅₀ | T ₉₀ |
| 5 mL nyacol | 245 | 264 | 253 | 275 |
| 2 mL nyacol | 228 | 245 | 234 | 256 |
| 1 mL nyacol | 239 | 259 | 258 | 270 |
| 5 mg PVA | 253 | 277 | 263 | 284 |
| 2 mL nyacol + 2 mg PVA | 235 | 250 | 245 | 269 |

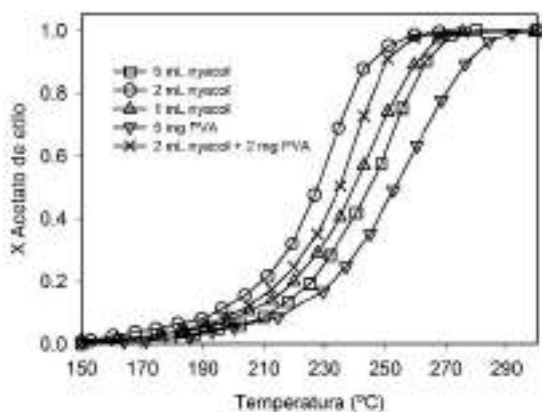


Figura 2. Conversão de acetato de etilo com os monólitos preparados com diferentes agentes ligantes.

Com estas experiências foi possível identificar 2 mL de nyacol como a quantidade ótima deste reagente, obtendo 90 % conversão em CO₂ a 256 °C, 19 °C menos do que quando foram usados 5 mL. Com baixas quantidades de nyacol, a suspensão usada para o revestimento não é estável, o que leva a uma baixa deposição da fase ativa no monólito. No entanto, se grandes quantidades forem usadas, o ligante pode depositar-se por cima das partículas de criptomelano, impedindo o acesso destas aos reagentes. Uma quantidade ótima de nyacol deve ser usada de forma a permitir uma boa dispersão das partículas de catalisador na solução para revestimento e boa aderência ao monólito, sem as cobrir quando a deposição ocorre. Quando foi utilizado PVA como agente ligante a atividade catalítica do monólito diminuiu significativamente. O PVA não foi capaz de produzir uma boa suspensão, visto que as partículas de criptomelano começavam a sedimentar muito rapidamente. Quando se adicionou PVA à quantidade ótima de nyacol, a atividade catalítica também diminuiu. O PVA não é necessário para formar uma boa suspensão e pode estar a cobrir as partículas de catalisador. Para o ensaio seguinte, o monólito testado foi produzido utilizando 2 mL de nyacol na solução de revestimento.

Para os monólitos poderem ser aplicados em aplicações reais é necessário que eles apresentem

não só elevada atividade, mas também elevada estabilidade. De forma a estudar a estabilidade do monólito otimizado, foi realizado um ensaio de 100 h a 255 °C. O monólito permanece estável na oxidação de acetato de etilo durante as 100 h de reação, obtendo conversões em CO₂ entre os 89 e 94 %.

Piotrowska et al. [27] sintetizaram 2 monólitos metálicos impregnados com metais nobres (platina e paládio) e um monólito cerâmico (cordierite) impregnado com uma perovskite (La_{0.5}Ag_{0.5}MnO₃). Estes materiais foram utilizados na oxidação de vários COVs, entre eles, acetato de etilo (1000 ppm). Foi observada uma conversão de acetato de etilo de 90 % aos 340, 360 e 330 °C para o monólito impregnado com platina, paládio e a perovskite, respetivamente.

Aguero et al. [28] testaram a atividade de um monólito de FeCrAlloy[®] incorporado com MnO_x na oxidação de acetato de etilo (4000 Cppmv). A preparação deste monólito foi otimizada quanto ao conteúdo de sólidos (30 ou 40 % em massa), ao número de imersões (1 ou 2) e à presença de nyacol (0 ou 6% em massa) na suspensão para recobrimento do monólito. Os autores concluíram que um maior conteúdo de sólidos é benéfico quando se realiza apenas 1 imersão. Para duas imersões, apesar de a massa aderida ao monólito ser superior com um conteúdo de sólidos de 40 %, a atividade é inferior. A falta de homogeneidade para um conteúdo de sólidos de 40 % foi apontada como a causa deste resultado. A suspensão preparada era estável mesmo sem a adição de nyacol. O catalisador otimizado apresentou 50 % conversão de acetato de etilo a 230 °C

4. Conclusões

Monólitos de cordierite revestidos com óxidos de manganês do tipo criptomelano foram preparados e testados como catalisadores na oxidação de acetato de etilo. Foram otimizados vários parâmetros na preparação destes materiais de forma a maximizar a sua atividade catalítica. O monólito otimizado (BM 1h10 como fase ativa, 3 imersões na solução com a fase ativa, solução inicial de nyacol:água de 1:4 (v:v), solução com a fase ativa preparada com 2 mL de nyacol) apresentou uma elevada atividade catalítica para a oxidação de acetato de etilo, obtendo-se 90 % de remoção de acetato de etilo e 90 % de conversão em CO₂ a 245 e 256 °C, respetivamente. Este monólito apresentou elevada estabilidade durante 100 h de reação a 255 °C, com conversões de acetato de etilo em CO₂ entre 89 e 94 %.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “AIProcMat@N2020 - Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020”, com referência NORTE-01-0145-FEDER-000006, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) e do Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado FEDER, através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P. Diogo F.M. Santos agradece a bolsa FCT PD/BD/105983/2014. Os autores agradecem a assistência do Dr. Carlos M. Sá (CEMUP) para as análises de SEM e XPS.

6. Referências

- [1] V.P.d.C.O. Santos, *Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds*, Departamento de Engenharia Química, University of Porto, 2010.
- [2] W. Tang, X. Wu, S. Li, W. Li, Y. Chen, *Catalysis Communications*, 56 (2014) 134.
- [3] *Atmospheric chemistry of VOCs and NOx*, *Atmospheric Environment* 34R. Atkinson, 2000.
- [4] *Volatile organic compounds in the atmosphere*, Royal Society of Chemistry, 1995.
- [5] W.B. Li, J.X. Wang, H. Gong, *Catalysis Today*, 148 (2009) 81.
- [6] Z. Zhang, Z. Jiang, W. Shangguan, *Catalysis Today*, 264 (2016) 270.
- [7] M.H. Castaño, R. Molina, S. Moreno, *Applied Catalysis A: General*, 492 (2015) 48.
- [8] J.J. Spivey, J.B. Butt, *Catalysis Today*, 11 (1992) 465.
- [9] H.-J. Joung, J.-H. Kim, J.-S. Oh, D.-W. You, H.-O. Park, K.-W. Jung, *Applied Surface Science*, 290 (2014) 267.
- [10] C. Zhang, H. He, K.-i. Tanaka, *Applied Catalysis B: Environmental*, 65 (2006) 37.
- [11] Z. Abdelouahab-Reddam, R.E. Mail, F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, *Applied Catalysis A: General*, 494 (2015) 87.
- [12] S.C. Kim, W.G. Shim, *Applied Catalysis B: Environmental*, 92 (2009) 429.
- [13] L. Lamaita, M.A. Peluso, J.E. Sambeth, H.J. Thomas, *Applied Catalysis B: Environmental*, 61 (2005) 114.
- [14] V.P. Santos, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 353.
- [15] X. Chen, S.A.C. Carabineiro, S.S.T. Bastos, P.B. Tavares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 795.
- [16] R. Wang, J. Li, *Environmental Science & Technology*, 44 (2010) 4282.
- [17] V.P. Santos, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2011) 1236.
- [18] C. Almquist, M. Krekeler, L. Jiang, *Chemical Engineering Journal*, 252 (2014) 249.
- [19] V.P. Santos, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 550.
- [20] P. Avila, M. Montes, E.E. Miro, *Chemical Engineering Journal*, 109 (2005) 11.
- [21] L.M. Martinez T, F. Romero-Sarria, W.Y. Hernandez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Applied Catalysis A: General*, 423-424 (2012) 137.
- [22] V. Tomašić, F. Jović, *Applied Catalysis A: General*, 311 (2006) 112.
- [23] R.M. Heck, S. Gulati, R.J. Farrauto, *Chemical Engineering Journal*, 82 (2001) 149.
- [24] F. Kapteijn, T.A. Nijhuis, J.J. Heiszwolf, J.A. Moulijn, *Catalysis Today*, 66 (2001) 133.
- [25] O.S.G.P. Soares, R.P. Rocha, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Chinese Journal of Catalysis*, 39 (2018) 27.
- [26] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000) 815.
- [27] A.M. Piotrowska, K. Syczewska, *Catalysis Today*, 73 (2002) 333.
- [28] F.N. Agüero, B.P. Barbero, L.C. Almeida, M. Montes, L.E. Cadús, *Chemical Engineering Journal*, 166 (2011) 218.

ESTUDIO CINÉTICO Y ESPECTROSCÓPICO DE LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO_x CON EL CATALIZADOR Cu-SSZ-13 EXPUESTO A AZUFRE

Juan M. González^a, Arthur J. Shih^b, Hui Li^c, Ashok Kumar^d, Ishant Khurana^b, Fabio H. Ribeiro^b, Rajamani Gounder^b, Aída L. Villa^{a,*}

^a *Catálisis Ambiental/Dpto. de Ingeniería Química/Facultad de Ingeniería/Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia*

^b *Purdue Catalysis Center/School of Chemical Engineering /Purdue University, West Lafayette IN, USA*

^c *Schneider Research Group/Department of Chemical and Biomolecular Engineering/College of Engineering/Notre Dame University, Notre Dame IN, USA*

^d *Corporate Research and Technology / Cummins Inc., Columbus IN, USA*

*E-mail: aida.villa@udea.edu.co

Resumen

En este trabajo se evaluó el efecto de los óxidos de azufre en la reducción catalítica selectiva con NH₃ (SCR) de NO_x, sobre el catalizador Cu-SSZ-13. Se preparó el catalizador con relaciones Si:Al de 4.5 y 25, en los cuales se aislaron respectivamente las especies Cu²⁺ y CuOH¹⁺. Los catalizadores fueron saturados con SO₂ a 200°C y 400°C y se caracterizaron mediante AAS, DRX, ICP-MS y NH₃-TPD. Los materiales saturados se utilizaron para estudios cinéticos a las condiciones estándar de la reacción SCR, y se caracterizaron mediante *in-situ* UV-Vis-NIR y *operando* XAS (XANES). La disminución en la velocidad de reacción de NO en las muestras saturadas con SO₂, permitió concluir que el catalizador Cu-SSZ-13 se envenena con azufre. Experimentos *in-situ* UV-Vis-NIR en muestras de Cu-SSZ-13 activadas con oxígeno, mostraron que los sitios CuOH¹⁺ pierden la capacidad de formar dímeros de cobre en presencia de azufre. Mediante XANES se observó que parte de los sitios activos pierden su capacidad de ser reducidos por NH₃ y NO a causa del azufre.

Palabras clave: SCR, azufre, Cu-SSZ-13, CHA

Abstract

The effect of sulfur oxides on the selective catalytic reduction with NH₃ (SCR) of NO_x over Cu-SSZ-13 catalyst was investigated. Cu-SSZ-13 catalysts were synthesized with Si/Al molar ratio of 4.5 and 25 to isolate Cu²⁺ and [CuOH]¹⁺ species, respectively. The materials were exposed to SO₂ at 200°C and 400°C and they were characterized by AAS, NH₃-TPD, ICP-MS and powder XRD. Kinetic experiments performed on sulfated Cu-SSZ-13 samples showed a significant drop in NO reaction rates for standard SCR of NO_x when the amount of sulfur in Cu-SSZ-13 increased. *In-situ* UV-Vis-NIR and *operando* XAS (XANES) characterizations were carried out to identify the formation of sulfur intermediate species and their effect on SCR reaction. Copper dimers related d-d transitions bands in UV-Vis-NIR spectra from O₂ activated [CuOH]¹⁺, disappeared in sulfur exposed samples. Cu K-edge XANES experiments at *operando* SCR revealed that part of Cu-SSZ-13 active sites lost their reducibility after sulfur exposition.

Keywords: SCR, sulfur, Cu-SSZ-13, CHA

1. Introducción

La reducción catalítica selectiva con amoníaco (SCR) es la metodología preferida en la eliminación de las emisiones de óxidos de nitrógeno, NO_x, generados por los motores diésel en aplicaciones móviles [1], [2]. Este proceso consiste en la inyección controlada de amoníaco en la corriente de los gases de combustión diésel y el uso de un catalizador heterogéneo, generalmente Cu-SSZ-13, para lograr la reducción de los NO_x a N₂ y agua [3], [4].

Cobre soportado en tamices moleculares con estructura tipo CHA, tales como SSZ-13 y SAPO-34 están siendo ampliamente utilizados para la reacción SCR gracias a su alta actividad catalítica y a su estabilidad hidrotérmica [1], [3]–[5]. Cu-SSZ-13 presenta dos tipos de sitios activos de cobre para la reacción SCR (Cu²⁺ y [CuOH]¹⁺), dependiendo de la distribución de aluminio en el soporte. Se reportó la presencia de especies de Cu en la mayoría de los sitios como Cu²⁺ y [CuOH]¹⁺, en SSZ-13 sintetizado con relaciones Si:Al = 4.5 y 25, respectivamente [6].

Sin embargo, aunque la cantidad de azufre en los combustibles ha sido considerablemente reducida, gracias a estrictas regulaciones ambientales, aún es posible encontrar cerca de 15 ppm de azufre en el diésel. Por lo tanto, es necesario estudiar el efecto de los óxidos de azufre en el desempeño del catalizador Cu-SSZ-13 durante la reacción SCR [7], [8].

En este trabajo se realizó un estudio cinético para identificar cambios en el mecanismo de la reacción SCR atribuibles a la presencia de azufre. Además, se realizaron caracterizaciones UV-Vis-NIR y XAS en condiciones *in-situ* y *operando*, con el fin de identificar los efectos del azufre en los diferentes tipos de sitios activos del Cu-SSZ-13.

2. Experimental

2.1. Síntesis y caracterización del catalizador

Para la obtención de Cu-SSZ-13, primero se sintetizó el soporte SSZ-13 mediante el método hidrotérmico reportado por Fickel *et al* [9], el cual está basado en una patente desarrollada por Zones [10]. Se varió la composición inicial de los reactivos para obtener materiales con relaciones Si:Al = 4.5 y 25.

La forma Na-SSZ-13 obtenida se transformó en NH₄-SSZ-13 mediante intercambio iónico con 0.1 M NH₄NO₃ (>99%, Aldrich) usando 100 g de solución/g de catalizador a 80°C por 10 h. Finalmente, se obtuvo la forma ácida H-SSZ-13 al calcinar NH₄-SSZ-13 a 550°C por 6 h en un flujo

de 10 mL min⁻¹ de aire. La estructura tipo CHA de todas las H-SSZ-13 obtenidas fue confirmada mediante DRX, utilizando un difractómetro de rayos X Rigaku Smart Lab®, con una fuente de radiación CuK(α) operada a 1.76 kW.

El cobre fue soportado en H-SSZ-13 mediante intercambio iónico, utilizando soluciones de Cu(NO₃)₂ (99.9% Aldrich); las muestras Si:Al = 4.5 y 25 intercambiadas con cobre se denominaron Z₂Cu y ZCuOH, respectivamente. Durante este proceso, se agregó NH₄NO₃ (>99% Aldrich) 0.1 M mediante goteo para controlar el pH en un valor de 5. Las muestras de Cu-SSZ-13 fueron saturadas con 100 ppm SO₂ en un flujo de 600 mL min⁻¹ de N₂ a 200°C y 400°C por aproximadamente 11 h. Por convención, las muestras saturadas con azufre a 200°C y 400°C se identifican con las siglas 200CSO₂ y 400CSO₂, respectivamente.

El contenido de Cu, Si y Al de todas las muestras se determinó mediante absorción atómica en un espectrómetro de absorción atómica Perkin-Elmer AAnalyst® 300. La composición de azufre en las muestras saturadas con SO₂ se determinó mediante ICP-MS. Finalmente, se cuantificó la relación entre la cantidad de aluminio dentro de la estructura del SSZ-13 y por fuera de esta mediante el procedimiento descrito por Bates *et al* [11].

2.2. Estudio cinético

El estudio cinético de la reacción SCR se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo de 2.5 cm de diámetro, con una frita de cuarzo ubicada en el centro para fijar el catalizador, el cual fue tamizado a un tamaño nominal de 125 - 250 μm, se diluyó en esferas de carbón (2-12 μm, 99.95%, Aldrich) y se ubicó entre dos capas de lana de cuarzo. Se ubicó una termocupla en la parte superior y otra en la parte inferior del reactor para garantizar una temperatura constante y se adicionaron esferas de cuarzo (3 mm de diámetro) sobre una malla metálica antes del catalizador para asegurar una mezcla homogénea de los gases. La composición de los gases correspondió a las condiciones estándar para la SCR (*operando*): 300 ppm NO (3000 ppm in N₂, Matheson Tri-Gas), 300 ppm NH₃ (3000 ppm in He, Matheson Tri-gas), 8% CO₂, 10% O₂ (20% in He, Airgas), 6% H₂O (mediante humidificador Perma Pure MH®) y N₂ como balance, para un flujo total de 1200 mL min⁻¹ y se utilizó una temperatura estándar de 200°C.

2.3. *In-situ* UV-Vis-NIR

Se utilizó UV-Vis-NIR para identificar cambios en el estado de oxidación de los sitios activos del cobre, como evidencia de la formación de enlaces entre el cobre y el azufre. Se recolectaron espectros

a 24°C y 200°C luego de activar los catalizadores con 100 mL min⁻¹ de aire (99.99%, Indiana Oxygen) a 250°C por 6 h. Durante las mediciones se continuó el flujo de aire.

2.4. Operando e in-situ XAS

Se realizaron experimentos de absorción de rayos X (CuK-edge) en muestras Z₂Cu y ZCuOH a condiciones operando SCR. Típicamente, una mezcla de 8-10 g de esferas de carbón (2-12 µm, 99.95%, Aldrich) y del catalizador se soportaron dentro de un reactor de carbón de 4 mm de diámetro utilizando dos capas de lana de cuarzo. El reactor se aseguró en una coraza de calentamiento de aluminio, la cual disponía de una ranura de 25.4 x 2 mm para permitir el paso del haz de rayos X a través de la muestra [12].

Para los experimentos a condiciones *operando*, una mezcla de gases estándar, como se describió en la sección 2.2., se ingresó secuencialmente al reactor. El N₂ se humidificó mediante una membrana humidificadora Perma Pure MH[®]. Luego, se ingresaron en la corriente de N₂, NO (3000 ppm in N₂, Matheson Tri-Gas), O₂ (20% in He, Airgas) y CO₂ (100%, Airgas) y finalmente se ingresó NH₃ (3000 ppm in He, Matheson Tri-gas) para evitar la formación de NH₄NO₃.

Los espectros de rayos X fueron tomados aproximadamente cada dos minutos hasta observar estabilización. Al mismo tiempo, la composición de los gases a la salida del reactor se midió mediante un analizador FTIR Multi-Gas 2030[®].

3. Resultados y discusión

3.1. Síntesis y caracterización del catalizador

La estructura tipo chabazita de los catalizadores sintetizados fue confirmada mediante difracción de rayos X; en la Figura 1 se presentan los resultados para las muestras ZCuOH. Se observa que durante el proceso de saturación con azufre, no se altera la estructura del SSZ-13.

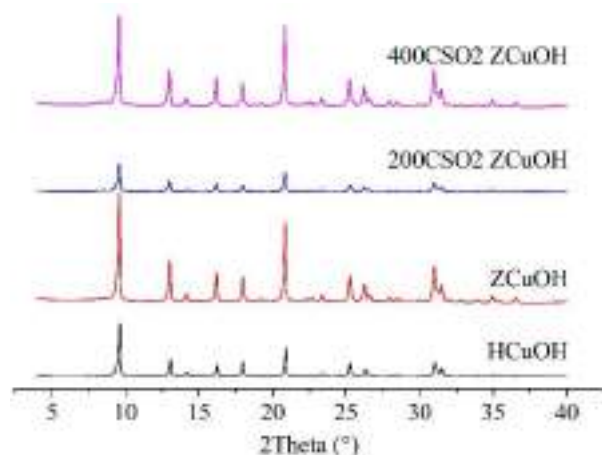


Figura 1. Difracción de rayos X para las muestras ZCuOH

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la cuantificación de la composición de silicio, aluminio y azufre en los catalizadores sintetizados.

Tabla 1. Cuantificación de Si, Al y S mediante AA e ICP-MS

| Sample | Si/Al (AA) | Cu/Al (AA) | S/Cu (ICP) |
|----------------------------|------------|------------|------------|
| 200C SO2 Z ₂ Cu | 4.5 | 0.21 | 0.36 |
| 200C SO2 ZCuOH | 25 | 0.37 | 0.75 |
| 400C SO2 Z ₂ Cu | 4.5 | 0.21 | 0.51 |
| 400C SO2 ZCuOH | 25 | 0.37 | 1.52 |

La relación entre el aluminio presente en la estructura del catalizador y el aluminio por fuera de la estructura del catalizador, obtenida mediante NH₃-TPD, se presenta en la Tabla 2. Se observa que, en las muestras sintetizadas, el 90% del aluminio se encuentra dentro de la estructura del SSZ-13.

Tabla 2. Cuantificación de la relación Al/Al_{total} de Z₂Cu y ZCuOH

| Sample | Si/Al _{total} | Al/Al _{total} |
|-------------------|------------------------|------------------------|
| Z ₂ Cu | 4.5 | 0.9 ± 0.1 |
| ZCuOH | 25 | 0.9 ± 0.1 |

3.2. Estudio cinético

Se estimaron los parámetros cinéticos de la reacción SCR en muestras Z₂Cu y ZCuOH, limpias y saturadas con azufre. Tanto para Z₂Cu como para ZCuOH, la velocidad de reacción de NO tendió a disminuir a medida que aumentaba la concentración de azufre, indicando pérdida de la actividad catalítica de ambos sitios activos. La energía de activación aparente para las muestras sin tratamiento con azufre estuvieron de acuerdo con resultados publicados previamente [6], [13]–[15].

Para las muestras ZCuOH, la energía de activación aparente disminuyó a medida que aumentaba la concentración de azufre; además se observó un aumento en los órdenes de reacción para O₂ y NO, Figura 4. Ambos resultados indican cambios en el mecanismo de la reacción SCR para el caso de los sitios activos [CuOH]¹⁺.

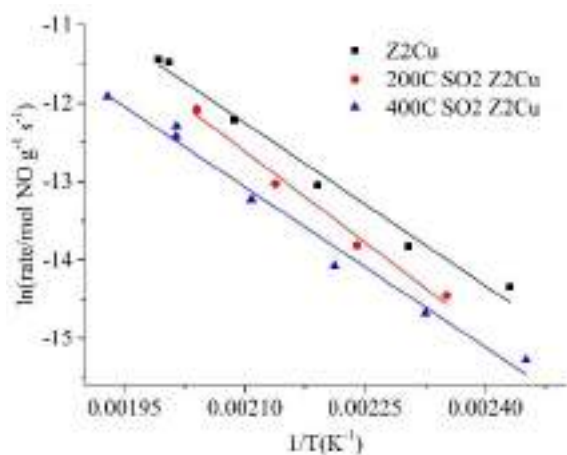


Figura 2. Grafica de Arrhenius para SCR de Z_2Cu

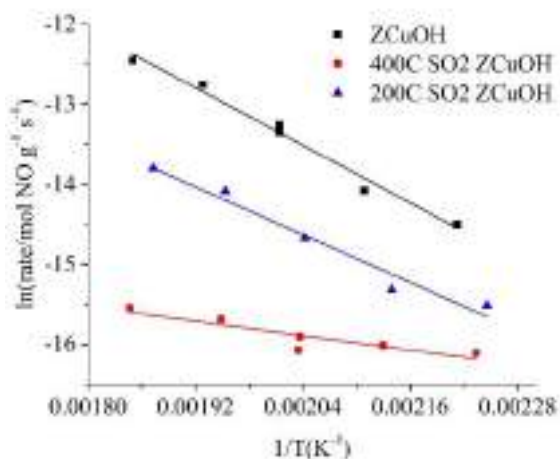


Figura 3. Grafica de Arrhenius para SCR de $ZCuOH$

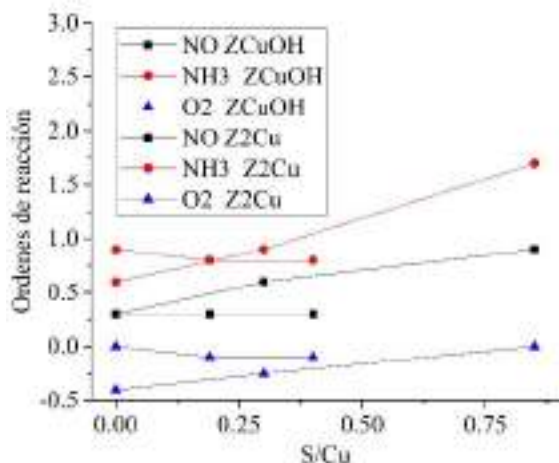


Figura 4. Ordenes de reacción para SCR de $ZCuOH$ y Z_2Cu

3.3. *In-situ* UV-Vis-NIR

Se realizaron caracterizaciones *in-situ* UV-Vis-NIR en muestras Z_2Cu y $ZCuOH$, con el fin de identificar cambios en el estado de oxidación de los

sitios activos de cobre por la presencia de azufre. Las muestras se activaron con un flujo de O_2 a $250^\circ C$ por 6 h, con el fin de incrementar la intensidad de las bandas de absorción en la región de transiciones d-d, además de causar la desaparición de la banda de agua en la región NIR.

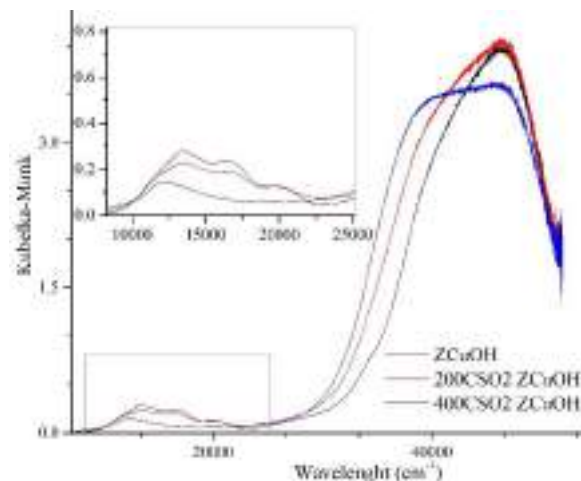


Figura 5. UV-Vis-NIR en muestras $ZCuOH$ activadas con O_2

Los resultados que se presentan en la Figura 5 muestran cuatro bandas en la región d-d para $ZCuOH$ luego de la activación con O_2 (12500 , 13750 , 16750 y 20100 cm^{-1}), observadas en reportes previos [15], [16]. Albarracín-Caballero *et al* [15], sugieren que las bandas a 16750 and 20100 cm^{-1} están relacionadas con la formación de dímeros de cobre, los cuales ocurren cuando sitios $[CuOH]^{+1}$ suficientemente cercanos se enlazan en presencia de oxígeno [16], [17]. Las bandas a 16750 y 20100 cm^{-1} tienden a desaparecer en muestras $Z-CuOH$ a medida que aumenta la concentración de azufre, lo cual indica que los sitios $[CuOH]^{+1}$ pierden la capacidad de formar dímeros de cobre. Por otra parte, no se observaron cambios significativos en la región de transiciones d-d para el caso de las muestras Z_2Cu .

3.4. *Operando* e *in-situ* XAS

Varios autores han reportado el uso de la espectroscopia de rayos X para identificar cambios tanto en el estado de oxidación como en la coordinación de los sitios activos de cobre [6], [12], [17], [18]. En este trabajo, se rastreó la banda XANES a $\sim 8.983\text{ keV}$, conocida por estar asociada a la presencia de Cu^{+1} , y se relacionó con el efecto del azufre en el mecanismo de reacción SCR.

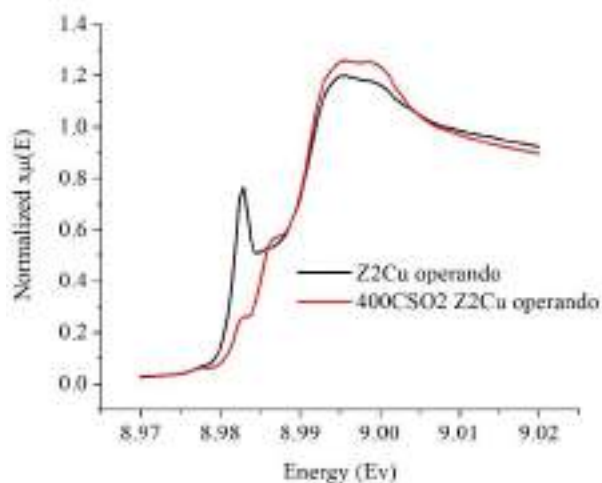


Figura 6. Operando XANES en muestras Z_2Cu

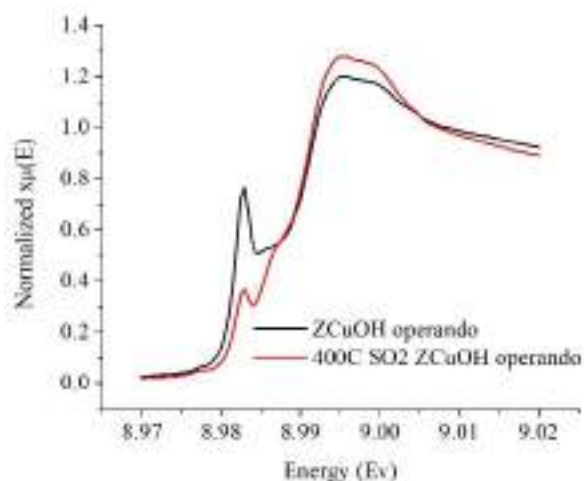


Figura 7. Operando XANES en muestras $ZCuOH$

Para el caso de ambos sitios activos, la presencia de azufre causa que parte de los sitios activos (tanto Z_2Cu como $ZCuOH$) pierdan la capacidad de reducirse, Figuras 6 y 7, y por lo tanto se afecta el ciclo de óxido-reducción propuesto como mecanismo de reacción para la SCR [19], [20].

4. Conclusiones

Se sintetizó $Cu-SSZ-13$ variando la relación $Si:Al$ con el fin de aislar los diferentes tipos de sitios activos para la reducción catalítica selectiva de NO_x con amoníaco, SCR. Los materiales obtenidos fueron saturados con SO_2 a $200^\circ C$ y $400^\circ C$ y posteriormente caracterizados mediante DRX, NH_3 -TPD, ICP-MS y absorción atómica.

Mediante estudio cinético se determinó que la presencia de azufre causa una disminución en la actividad catalítica de los sitios Cu^{2+} y $[CuOH]^{1+}$. Para el caso particular de los sitios $[CuOH]^{1+}$ se determinó que el azufre cambia el mecanismo de la reacción. Además, se evidenció mediante *in-situ*

UV-Vis-NIR, que la formación de dímeros de cobre en los sitios activos $[CuOH]^{1+}$ se ve bloqueada por la presencia de azufre, lo cual confirma los cambios en el mecanismo de reacción causados por el; azufre.

Luego de realizar caracterizaciones operando XAS en las muestras Z_2Cu y $ZCuOH$ se determinó que el azufre disminuye la cantidad de sitios activos capaces de reducirse a Cu^{1+} , por lo tanto, el mecanismo de óxido-reducción asociado a la reacción SCR es parcialmente interrumpido.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a La Universidad de Antioquia por la financiación de este trabajo a través del proyecto CODI PURDUE-14 2-05 y al Laboratorio Argonne National Lab de Estados Unidos por permitir la realización de los análisis XAS. J.M.G. agradece al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia (Colciencias), por la financiación de beca doctoral, cohorte 647 de 2014.

6. Referencias

- [1] B. Guan, R. Zhan, H. Lin, and Z. Huang, *Applied Thermal Engineering*, 66, (2014) 395.
- [2] T. Curtin, in *Environmental Catalysis*, V. Grassian, Ed. Taylor and Francis, 2005, pp. 197–210.
- [3] C. Paolucci, J. R. Di Iorio, F. . Ribeiro, R. Gounder, and W. F. Schneider, *Catalysis Science of NO_x Selective Catalytic Reduction with Ammonia over $Cu-SSZ-13$ and $Cu-SAPO-34$* , 1st ed., vol. 59, no. x. Elsevier Inc., 2016.
- [4] X. Cheng and X. T. Bi, *Particuology*, 16 (2014) 1.
- [5] S. J. Schmieg, S. H. Oh, C. H. Kim, D. B. Brown, J. H. Lee, C. H. F. Peden, and D. Heui, “Thermal durability of $Cu-CHA$ NH_3 -SCR catalysts for diesel NO_x reduction,” *Catalysis Today*, 184 (2012). 252.
- [6] S. A. Bates, A. a. Verma, C. Paolucci, A. a. Parekh, T. Anggara, A. Yezerets, W. F. Schneider, J. T. Miller, W. N. Delgass, and F. H. Ribeiro, *Journal of Catalysis*, 312 (2014) 87.
- [7] M. C. H. Lim, G. A. Ayoko, L. Morawska, Z. D. Ristovski, and E. R. Jayaratne, *Fuel*, 86 (2007) 1831.
- [8] A. Kumar, M. A. Smith, K. Kamasamudram, N. W. Currier, H. An, and A. Yezerets, *Catalysis Today*, 231 (2014) 75.
- [9] D. W. Fickel and R. F. Lobo, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010)1633.
- [10] S. Zones, “Zeolite SSZ-13 and its method of

- preparation,” US4544538A, 1985.
- [11] S. a. Bates, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, J. T. Miller, and R. Gounder, *Journal of Catalysis*, 312 (2014) 26.
- [12] V. F. Kispersky, A. J. Kropf, F. H. Ribeiro, and J. T. Miller, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 2229.
- [13] F. Gao, J. H. Kwak, J. Szanyi, and C. H. F. Peden, *Top. Catal.*, 56 (2013) 1441.
- [14] F. Gao, E. D. Walter, E. M. Karp, J. Luo, R. G. Tonkyn, J. H. Kwak, J. Szanyi, and C. H. F. Peden, *J. Catal.*, 300 (2013) 20.
- [15] J. D. Albarracín-Caballero, “Structure-Activity Relationships of SSZ-13 and other Small Pore Zeolites for Catalytic NO_x Abatement,” Purdue, 2016.
- [16] F. Giordanino, P. N. R. Vennestrøm, L. F. Lundegaard, F. N. Stappen, S. Mossin, P. Beato, S. Bordiga, and C. Lamberti, *Dalton Transactions*, 42 (2013) 12741.
- [17] A. A. Verma, S. A. Bates, T. Anggara, C. Paolucci, A. A. Parekh, K. Kamasamudram, A. Yezerets, J. T. Miller, W. N. Delgass, W. F. Schneider, and F. H. Ribeiro, *J. Catal.*, 312 (2014) 179.
- [18] J.-S. McEwen, T. Anggara, W. F. Schneider, V. F. Kispersky, J. T. Miller, W. N. Delgass, and F. H. Ribeiro, *Catalysis Today*, 184 (2012) 129.
- [19] C. Paolucci, A. A. Verma, S. A. Bates, V. F. Kispersky, J. T. Miller, R. Gounder, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, and W. F. Schneider, *Angewandte Chemie - International Edition*, 53 (2014) 11828.
- [20] C. Paolucci, A. A. Parekh, I. Khurana, J. R. Di Iorio, H. Li, J. D. Albarracín Caballero, A. J. Shih, T. Anggara, W. N. Delgass, J. T. Miller, F. H. Ribeiro, R. Gounder, and W. F. Schneider, *Journal of American Chemical Society*, 138 (2016) 6028.

APLICAÇÃO DE CATÁLISE HOMOGÊNEA NA DEGRADAÇÃO DE ÓLEO DIESEL EMULSIONADO

Soraya Moreno Palácio*, Fábio Rafael Gauer, Márcia Teresinha Veit

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo-Pr, Brasil

**E-mail: soraya_palacio@yahoo.com.br*

Resumo

O objetivo do estudo foi avaliar o desempenho das reações de Fenton convencional (RF) e Fenton Modificadas (RFM) utilizando o complexante hexametáfosfato de sódio (SHMP) na degradação de efluente sintético contendo óleo diesel emulsionado pelo surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS). Foram realizados ensaios em diferentes condições de pH e relações molares entre o íon ferroso (Fe^{2+}), complexante e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). As reações foram realizadas em béquer de borossilicato com volume máximo de 600 mL em sistema batelada, aberto, em temperatura ambiente e sob agitação constante de 220 rpm em *Jar-Test*. O procedimento consistiu na adição de 250 mL de efluente ao reator, seguido de sulfato ferroso e H_2O_2 para as RF e sulfato ferroso, complexante e H_2O_2 para as RFM. Foram coletadas alíquotas do efluente nos tempos: 0, 15, 30, 45, 60, 120, 240, 360, 480, 600 e 720 min. Este estudo indicou que as RFM utilizando o complexante SHMP foi mais eficiente na remoção de COT do efluente sintético contendo óleo diesel emulsionado.

Palavras chave: processos oxidativos avançados, complexante inorgânico, hexametáfosfato de sódio.

Abstract

The objective of the study was to evaluate the performance of Fenton's conventional (CF) and Fenton Modified (MFR) reactions using the complex sodium hexametaphosphate (SHMP) in the degradation of synthetic effluent containing diesel oil emulsified by the surfactant dodecylsulfate sodium (SDS). Tests were carried out at different pH conditions and molar ratios between ferrous ion (Fe^{2+}), complexing agents and hydrogen peroxide (H_2O_2). The reactions were carried out in borosilicate beaker with a maximum volume of 600 mL in a batch system, open at room temperature and under constant stirring at 220 rpm in *Jar-Test*. The procedure consisted in the addition of 250 mL of effluent to the reactor, followed by ferrous sulfate and H_2O_2 for CF and ferrous sulfate, complexant and H_2O_2 for MFR. Aliquots of the effluent were collected at times: 0, 15, 30, 45, 60, 120, 240, 360, 480, 600 and 720 min. This study indicated that the MFR using the SHMP complexer was more efficient at removing TOC from the synthetic effluent containing diesel oil emulsified.

Keywords: advanced oxidative processes, inorganic complexing, sodium hexametaphosphate.

1. Introdução

Os compostos presentes em efluentes contendo derivados de petróleo são de natureza orgânica apolar, cuja característica mais importante é a baixa afinidade com a água [1]. Assim, a forma mais simples em que derivados de petróleo se apresentam nas misturas de água e óleo é a que contém óleo livre, o qual se separa da fase aquosa em função do seu caráter hidrofóbico e diferença de densidades. Em decorrência desta tendência natural de separação, a remoção do óleo pode ser realizada pela ação da flotação natural. Entretanto, com a aplicação de elevada tensão de cisalhamento mediante agitação mecânica ou adição de substâncias surfactantes, a mistura se apresenta na forma de emulsão. Nesta condição, o óleo está misturado com a água em forma de gotículas e estabilizado mecanicamente ou quimicamente. Desta forma, a separação gravitacional será bastante lenta e a remoção da fração oleosa demandará métodos mais elaborados.

As reações de Fenton são recomendadas em aplicações em larga escala devido a vários benefícios, como a facilidade de aplicação, cinética química elevada e não geração de resíduos durante o processo de tratamento [2]. O processo Fenton clássico exige controle do pH entre 2,0-4,0 para que haja a formação de $\text{OH}\cdot$ e para evitar a precipitação de oxi-hidróxidos férricos [3,4]. Vários estudos demonstraram que as reações de Fenton ou foto-Fenton no tratamento de efluente têxtil são dependentes do pH inicial, sendo recomendados valores próximos a 3,0 [5,6,7,8,9].

O uso de agentes complexantes nas reações de Fenton pode evitar ou retardar a formação de oxi-hidróxidos férricos e possibilitar o tratamento de efluentes em valores de pH próximos a neutralidade. Segundo Pignatello et al. (2006) [3], as RFM têm ganho grande atenção, sendo que o uso de agentes complexantes possibilitou a solubilização do ferro em pH neutro e, conseqüentemente, a ampliação da faixa de trabalho das RF.

Os resultados apresentados por Rachmilovich-Calis et al. (2011) [10], indicam que a utilização de complexantes inorgânicos a base de polifosfatos aceleram as velocidades de reação de Fenton. Adicionalmente, o estudo relata que o maior rendimento na produção de radicais hidroxila se deu pela estabilização de íons Fe^{3+} oxidados na reação, inibindo o consumo de radicais oxidantes por estes, propiciando maior eficiência na degradação de contaminantes.

Desta forma, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar o desempenho das RFM utilizando o complexante inorgânico hexametáfostato de sódio na degradação de efluente sintético contendo óleo diesel emulsionado.

2. Experimental

2.1. Reagentes

O peróxido de hidrogênio, hexametáfostato de sódio (SHMP), sulfato ferroso, dodecilsulfato de sódio (SDS) e os padrões analíticos utilizados nas RF e RFM apresentaram grau de pureza analítica. Todas as soluções foram preparadas em água destilada.

2.2. Preparo do efluente

Para o preparo da emulsão oleosa se utilizou o óleo Diesel S-500 Petrobras, da forma como recebido do posto fornecedor de combustíveis e sem qualquer tratamento prévio, e o surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS). O efluente utilizado nos testes foi preparado mediante adaptação das metodologias apresentadas por Galvão et al. (2006) [11]. Este consistiu na adição de 200 mL de óleo diesel comercial em 1.800 mL de água destilada contendo 28 mg L^{-1} de SDS. Procedeu-se a agitação mecânica a 220 rpm pelo período de 1 hora, seguida de 1 hora de descanso para completa separação de fases. Coletou-se a fase aquosa, a qual após filtração em papel filtro qualitativo 80 g, foi utilizada como o efluente dos testes de avaliação das RF e RFM.

2.3. Reator

Todos os experimentos de RF e RFM foram realizadas em agitadores *Jar-Test* (Policontrol, modelo FlocControl IV) de seis posições, utilizando béqueres de borossilicato com volume máximo de 2 L. Assim, o meio reacional se configura em sistema batelada, aberto, com agitação mecânica e em condição de pressão e temperatura ambientes.

2.4. Procedimento experimental

As reações RF foram realizadas em pH 3,00 e as RFM foram avaliadas em ampla faixa de pH de 3,00 a 11,00. Em ambos os processos se adicionou 250 mL do efluente, solução de sulfato ferroso e o oxidante ao reator com agitação constante a 220 rpm e tempo de reação de 3 horas. Nas RFM se acrescenta o complexante, o qual será adicionado imediatamente após a solução de sulfato ferroso.

Serão avaliadas as relações molares ótimas que resultem na melhor eficiência de remoção de carbono orgânico total (COT). Assim, serão consideradas as relações molares entre íon ferroso

[Fe²⁺], peróxido de hidrogênio [H₂O₂] e complexante.

Definida a composição do meio em termos de relações molares, se procederá à etapa de avaliação cinética do processo para definição do tempo ótimo de reação que resulte na maximização da remoção de COT. Paralelamente serão analisados os parâmetros de ferro dissolvido e peróxido de hidrogênio, o que permitirá avaliar a dinâmica do consumo de reagentes ao longo do processo.

Em todas as alíquotas coletadas ao longo dos ensaios, com exceção das destinadas à análise de peróxido de hidrogênio, foi adicionado o sulfito de sódio em relação estequiométrica ao teor inicial de peróxido de hidrogênio, de forma a se eliminar o oxidante e cessar as reações [12].

2.4.2. Otimização das reações de fenton e fenton modificadas

Foram propostos delineamentos experimentais para avaliar a influência dos principais fatores envolvidos nas RF e RFM, estes tendo como objetivo definir as condições operacionais ótimas. A metodologia aplicada na elaboração e execução dos planejamentos seguiu o proposto por Barros Neto et al. (2007) [13], sendo buscada a racionalização entre número de ensaios e significância estatística dos mesmos.

Os ensaios foram estruturados seguindo o Delineamento do Composto Central Rotacional (DCCR), sendo para as RF o DCCR 2² + 4 axiais e para as RFM o DCCR 2⁴ + 8 axiais. Ambos os delineamentos contam com quintuplicata no ponto central e totalizam 13 e 29 ensaios, respectivamente.

Os níveis e pontos axiais para cada delineamento serão apresentados em termos das concentrações mássicas de cada reagente e do pH para as RFM (Tabela 1).

Tabela 1. Níveis e pontos axiais para as variáveis das reações de FC e RFM com SHMP.

| Fatores | Variáveis | Níveis [mg L ⁻¹] | | | | |
|----------------------------------|----------------|------------------------------|-----------|----------|----------|---------------|
| FC | | -1,414 | -1 | 0 | 1 | +1,414 |
| [Fe ²⁺] | x ₁ | 459 | 500 | 600 | 700 | 741 |
| [H ₂ O ₂] | x ₂ | 32 | 40 | 60 | 80 | 88 |
| RFM com SHMP | | -2 | -1 | 0 | 1 | +2 |
| [Fe ²⁺] | x ₁ | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| [H ₂ O ₂] | x ₂ | 50 | 200 | 350 | 500 | 650 |
| [SHMP] | x ₃ | 220 | 520 | 820 | 1120 | 1420 |
| pH inicial | x ₄ | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 |

Nota: (Fe²⁺) íon ferroso; (H₂O₂) peróxido de hidrogênio; (SHMP) hexametáfosfato de sódio.

A análise estatística dos resultados foi realizada com uso do Software Statistica® (Copyright 1984-2007 by statsoft, Inc), sendo avaliados os principais efeitos de interação, análise de variância (ANOVA), superfícies de respostas, curvas de nível e valores críticos da modelagem estatística.

2.4.3. Determinações analíticas

Os parâmetros físico-químicos foram analisados seguindo metodologias apresentadas no Standard Methods for Examination of Water & Wastewater ([14]. A análise de peróxido de hidrogênio segue metodologia apresentada por Oliveira et al. (2011)

Tabela 2. Observou-se que o efluente apresentou pouca variação no conteúdo de matéria orgânica, avaliada em termos de COT e demanda química de oxigênio (DQO), em diferentes bateladas de

[15] e a análise de toxicidade aguda *Vibrio fischeri* teve como referência a norma ABNT NBR 15411-3 [16].

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do efluente contendo óleo diesel

O efluente preparado pelo procedimento de emulsificação do óleo diesel apresentou os parâmetros relacionados na

preparo do efluente. Os ensaios de biodegradabilidade aeróbia seguiram o método padronizado 301-F apresentado por OECD (1992) [17], sendo que o efluente bruto não atingiu o

percentual de 60% no intervalo de 28 dias requerido pelo método. Desta forma, se concluiu que o efluente não pode ser considerado prontamente biodegradável.

A análise de toxicidade aguda foi realizada segundo a norma ABNT NBR 15411-3 [16], a qual mensura o efeito de inibição agudo na luminescência da bactéria marinha *Vibrio fischeri*, fornecida pelo fabricante Umwelt. Os resultados indicaram que o efluente deve ser diluído ao menos 2.800 vezes para não provocar efeito tóxico no organismo teste.

3.2. Tratamento do efluente por CF

A avaliação do desempenho das RF na remoção de COT do efluente foi realizada considerando a **Tabela 2**. Caracterização do efluente não tratado.

| Parâmetro | Valor \pm desvio padrão | Unidade |
|----------------------------|-------------------------------|--|
| COT | 130,0 \pm 15,0 | mg C L ⁻¹ |
| DQO | 845,0 \pm 23,5 | mg O ₂ L ⁻¹ |
| Ferro dissolvido | < 0,02 ¹ | mg Fe L ⁻¹ |
| Ferro total | < 0,02 ¹ | mg Fe L ⁻¹ |
| Fósforo reativo | < 0,075 ¹ | mg PO ₄ ³⁻ L ⁻¹ |
| Fósforo total | < 0,075 ¹ | mg P L ⁻¹ |
| pH | 6,15 \pm 0,2 | - |
| Biodegradabilidade aeróbia | Não prontamente biodegradável | - |
| Toxicidade aguda | 2.048 | FT ² |

Nota: (1) Valor abaixo do limite de detecção do método analítico; (2) FT é o fator de toxicidade.

A validade do ajuste do modelo proposto aos resultados experimentais, bem como a significância estatística dos efeitos e suas interações foram verificadas pela Análise de Variância (ANOVA).

O valor de $F_{\text{calculado}}$ (8,35) foi maior que o valor de F_{tabelado} (3,97). Assim, os dados indicam que o modelo proposto é válido no intervalo de confiança de 95% e que este apresenta boa reprodução dos valores das respostas observadas.

relação molar entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio. O delineamento DCCR 2² + 4 pontos axiais com quintuplicata no ponto central foi centrado com base na relação molar de [1:25] em relação ao [Fe²⁺:H₂O₂].

Os resultados indicaram que a remoção de COT apresentou valores dentro da faixa de 31,0% a 57,1%. Estes foram analisados estatisticamente por um modelo de ordem quadrática que combina as diferentes interações entre os fatores avaliados experimentalmente. O ajuste do modelo aos dados experimentais de remoção de COT apresentou valor do coeficiente de determinação r^2 igual a 0,858.

A avaliação dos valores críticos do modelo estatístico indicou que existe um ponto de máximo na superfície de resposta, sendo os valores dos fatores [Fe²⁺] = 59,37 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 1.091,08 mg L⁻¹ para uma remoção máxima de COT de 56,77 %. O modelo prevê a relação molar entre [Fe²⁺:H₂O₂] de [1:30] como ponto de máximo.

3.3. Tratamento do efluente através das RFM

3.3.1. Planejamento experimental e análise estatística dos resultados para as RFM com SHMP

O delineamento experimental DCCR $2^4 + 4$ pontos axiais com quintuplicata no ponto central foi centrado com base na relação molar de [1:5:40] em relação ao $[\text{Fe}^{2+}:\text{SHMP}:\text{H}_2\text{O}_2]$. A remoção de COT apresentou valores entre 52,6% a 71,2% e foram analisados estatisticamente pelo modelo de ordem quadrática. O ajuste do modelo estatístico aos valores de remoção de COT observados apresentou valor do coeficiente de determinação r^2 igual a 0,755.

O resultado da análise ANOVA apresentou que o valor de $F_{\text{calculado}}$ (3,38) foi maior que o valor de F_{tabelado} (2,48), indicando que o modelo proposto é válido no intervalo de confiança de 95%.

Os resultados da análise estatística indicaram que a relação [1:5:36] como a mais adequada para as RFM com adição do complexante inorgânico SHMP.

3.3.2. Otimização da concentração de complexante para as RFM utilizando SHMP

Para se verificar a possibilidade de redução no consumo do complexante para as RFM utilizando SHMP, foram realizados ensaios variando a concentração de SHMP nas condições de $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e pH inicial estabelecidas pelo planejamento experimental. Os experimentos foram executados em duplicata, sendo adicionados 250 mL de efluente, solução de sulfato ferroso, complexante e o oxidante ao reator com agitação constante pelo período de 3 horas.

Os ensaios foram realizados com $[\text{Fe}^{2+}]$ igual a $15,0 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ $330,0 \text{ mg L}^{-1}$, pH inicial 6,20 e $[\text{SHMP}]$ variando de 20,0 a $1.120,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Verificou-se que a remoção de COT variou entre 51,6% e 72,4% respectivamente para as concentrações de SHMP iguais a 20 e 1.120 mg L^{-1} . Os resultados obtidos indicam que há tendência de elevação da remoção de COT com o incremento da concentração do complexante, no entanto em valores superiores a 620 mg L^{-1} o aumento da remoção é pouco representativo.

Com base nesta observação, verificou-se que a concentração ótima de SHMP é igual a 620 mg L^{-1} sendo esperada uma remoção de COT igual a 69,9% para o tempo de reação de 3 horas.

3.3.3. Avaliação temporal da degradação do efluente através das RFM utilizando SHMP como complexante

O monitoramento do processo ao longo do tempo considerou a realização de análises de COT, ferro dissolvido, fósforo total e fósforo em alíquotas coletadas ao longo do tempo de reação. Os ensaios para a remoção de COT foram realizados em triplicata, sendo os resultados apresentados na Figura

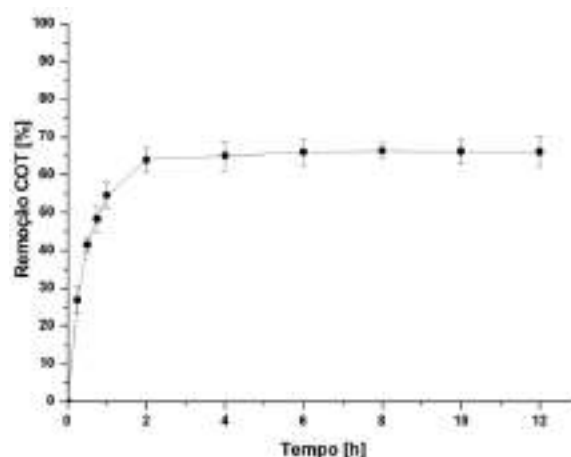


Figura 1. Resultados dos ensaios de avaliação temporal da remoção de COT do efluente submetido às RFM com adição de 620 mg L^{-1} de SHMP com $[\text{Fe}^{2+} : 15,0 \text{ mg L}^{-1}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2 : 330 \text{ mg L}^{-1}]$ e pH 6,20.

A remoção de COT apresentou valor máximo em 8 horas de reação atingindo 64,6% de remoção. No entanto, observa-se que ocorre pouca elevação da remoção em tempos de reação superiores a 2 horas, sendo verificado incremento de apenas 2,5% entre 2 e 8 horas de tratamento.

Foram realizadas análises avaliando os teores de ferro dissolvido ao longo do tempo de reação, sendo que este apresentou valor médio igual a $14,7 \pm 0,2 \text{ mg Fe L}^{-1}$ e se manteve em solução pela ação de complexação do SHMP.

Em relação ao consumo de reagentes, foi verificado maior consumo de ferro para as RF enquanto que as RFM com SHMP demandaram a menor quantidade de ferro.

Foi observado que ao longo do tempo de reação não ocorreu variação apreciável do pH, sendo que o valor do pH final resultou em 6,23. Esta verificação está coerente com a capacidade de tamponamento do SHMP na faixa de pH entre 5,5 e 7,5 [18]. Ressalta-se ainda, que na condição operacional de pH na faixa neutra não será necessária etapa complementar de correção de pH do efluente final antes do lançamento deste no meio ambiente. A estabilidade da complexação

entre ferro e o SHMP foi observada em toda a faixa de pH entre 3 e 11 avaliada nos ensaios de otimização das RFM utilizando o SHMP, sendo que mesmo após períodos bastante longos de até 15 dias de repouso não foi observada a formação de precipitado nas amostras.

4. Conclusões

Na avaliação do tratamento do efluente utilizando as reações de Fenton e modificada utilizando o complexante hexametáfosfato de sódio, foi verificado que o hexametáfosfato de sódio apresentou desempenho superior na remoção de COT alcançando 63,9% na condição: pH (6,2), 15,0 mg L⁻¹ de Fe²⁺, 620,0 mg L⁻¹ de SHMP e 330,0 mg L⁻¹ de H₂O₂, que resultaram na relação molar [1:3,8:36,2] entre [Fe²⁺:SHMP:H₂O₂].

Verificou-se que a utilização do processo de FC demandou utilização de grandes quantidades de ácido clorídrico e hidróxido de sódio para ajuste do pH inicial, sendo que operacionalmente este processo teria que contar com etapas adicionais de elevação de pH para a faixa neutra a fim de se adequar o efluente para lançamento nos corpos hídricos.

5. Referências

- [1] R. M. Bande, B. B. Prasad, I. M. Mishra, K. L. Wasewar. *Chemical Engineering Journal*, 34 (2008) 503.
- [2] R. C. C. Costa, F. C. C. Moura, J. D. Ardisson, J. D., Fabris, R. M., Lago. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83 (2008) 131.
- [3] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36 (2006) 1.
- [4] E. Neyens, J. Baeyens. *Journal of Hazardous Materials*, 98 (2003) 33.
- [5] M. Pérez, F. Torrades, X. Domènech, J. Peral, *Water Research*, 36 (2002) 2703.
- [6] R. Liu, H.M. Chiu, C. S. Shiau, R. Y. L. Yeh, Y. T. Hung. *Dyes and Pigments* 73 (2007) 1.
- [7] J.-H. Sun, S.-H. Shi, Y.F. Lee, S.P. Sun. *Chemical Engineering Journal* 198, (2008) 144.
- [8] V. J. P. Vilar, L. X. Pinho, A. M. A. Pintor, R.A.R. Boaventura. *Solar energy* 85, (2011) 1927.
- [9] A.N. Módenes, F.R. Espinoza-Quiñones, D.R. Manenti, F.H. Borba, S.M. Palácio, A. Colombo. *Journal of Environmental Management* 104 (2012), 1.
- [10] S. Rachmilovich-Calis, A. Masarwa, N. Meyerstein, D. Meyerstein, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 105 (2011) 669.
- [11] S. A. O. Galvão, A. L. N. Mota, D. N. Silva, J. E. F. Moraes, C. A.O. Nascimento, O. Chiavone-Filho. *Science of the Total Environment*, 367 (2006) 42.
- [12] W. Liu, S. A. Andrews, M. I. Stefan, J. R. Bolton, *Water Research*. 37 (2003) 3697.
- [13] B. Barros Neto, I. S. Scarminio, R. E. Bruns. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. (3º ed.) Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2007.
- [14] APHA – American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. (22 ed.) Washington, 2012.
- [15] M. Oliveira, M. A. Dalboni, I. J. Izuka, S. R. Manfredi, N. K. Guimarães, M. C. C. Andreoli, A. C. C. Matos, M. C. Batista, B. F. C. Santos, M. C. Neto. *Einstein*, 9 (2011) 70.
- [16] NBR-15411-3: *Ecotoxicologia aquática – Determinação do efeito inibitório de amostras aquosas sobre a emissão da bioluminescência de Vibrio fischeri (ensaio de bactéria luminescente)*. Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas. ABNT, Rio de Janeiro, 2012.
- [17] *Guideline for testing of chemicals*. OECD, Paris, 1992.
- [18] *Food Additives*. A. L. Branen, P. M. Davidson, S. Salminen, J. Thorngate, 2 Ed., Nova Iorque. CRC Press, 2001.

MECANISMO DE ALMACENAMIENTO DE NO_x EN EL CATALIZADOR BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃

V. Albaladejo-Fuentes¹, J.A. Anderson², V. Torregrosa-Rivero¹, M.S. Sánchez-Adsuar¹, M.J. Illán - Gómez^{1,*}

¹Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Av. Alicante s/n, 03690, San Vicente del Raspeig, Alicante, España.

² Surface Chemistry and Catalysis Group, Department of Chemistry, University of Aberdeen, AB24 3UE Scotland, UK

*E-mail: illan@ua.es

Resumen

En este trabajo se ha estudiado el mecanismo del proceso de almacenamiento de NO_x en el catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃. Los resultados obtenidos mediante DRX, ATR, TGA y XPS, en las condiciones de almacenamiento-reducción de NO_x, revelaron que la especie BaO generada en el catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃ por descomposición de la especie Ba₂TiO₄, tiene un papel relevante en el proceso.

De los experimentos DRIFTS *in situ*, se puede concluir que se forman nitritos y nitratos en la perovskita durante el proceso de almacenamiento de NO_x y que, como para los catalizadores NSR modelo, el almacenamiento de NO_x en el catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃ tiene lugar mediante las rutas de “nitritos” y “nitratos”, aunque la ruta principal es altamente dependiente de la temperatura y del tiempo de exposición.

Palabras clave: DRIFTS *in situ*, mecanismo de almacenamiento de NO_x, perovskitas, nitritos, nitratos.

Abstract

In this paper the NO_x storage mechanism on BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃ catalyst has been studied. The results obtained by means of XRD, ATR, TGA and XPS, under NO_x storage-reduction conditions, revealed that BaO generated on the catalyst by Ba₂TiO₄ decomposition has a relevant role.

In situ DRIFTS experiments allow conclude that nitrites and nitrates are formed on the perovskite during the NO_x storage process. Thus, it seems that, as for model NSR catalysts, the NO_x storage on BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃ catalyst takes place by both “nitrites” and “nitrates” route, but the main pathway is highly dependent on the temperature and the exposure time.

Keywords: *In situ* DRIFTS, NO_x storage mechanism, perovskite, nitrites, nitrates.

1. Introducción

El almacenamiento y reducción de NO_x (NSR por sus siglas en inglés “NO_x Storage and Reduction”) es una de las tecnologías más prometedoras para la eliminación efectiva de los NO_x emitidos en los gases de escape de motores de combustión pobre (“*lean burn engines*”). Un catalizador NSR típico está compuesto por un metal noble (Pt y/o Rh) y un óxido alcalino o alcalintérreo, ambos soportados en un óxido de aluminio de elevada superficie específica. El proceso NSR implica varias etapas: i) la oxidación de NO a NO₂ seguida por la adsorción como nitritos/nitratos en el componente básico del catalizador, en condiciones oxidantes (ciclo pobre en combustible) y ii) desorción de NO_x y reducción a N₂, en condiciones reductoras (ciclo rico en combustible) [1].

El mecanismo de almacenamiento y reducción de NO_x en catalizadores NSR modelo (basados en metales nobles) ha sido objeto de numerosas publicaciones [2-6]. Recientemente, Lietti y col. [2] demostraron la existencia de la ruta de los nitritos y concluyeron que: i) a baja temperatura, los nitritos se pueden formar tras la oxidación de NO en los sitios del platino en contacto con BaO y ii) a elevada temperatura, la ruta de formación de nitratos (a partir del NO₂ generado por oxidación de NO sobre el Pt), es la más relevante. Las publicaciones sobre el mecanismo de almacenamiento de NO_x en perovskitas son mucho más escasas [7-9], aunque también se ha propuesto la formación de nitritos/nitratos en la superficie de las perovskitas.

En un trabajo previo [10], la sustitución parcial de Ti por Cu en una perovskita BaTiO₃ permitió obtener un catalizador (BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃) con una capacidad de almacenamiento de NO_x a 420 °C de 300 μmol/g, similar a la mostrada por catalizadores basados en platino y, por ello, este catalizador podría ser utilizado como componente de sistemas de almacenamiento en motores de combustión pobre, como los de inyección directa de gasolina (GDI).

En este trabajo, se analiza el mecanismo para el almacenamiento de NO_x con el objetivo de identificar las especies formadas, mediante DRIFTS *in situ*, y correlacionarlas con los datos de actividad del catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃, previamente obtenidos [10]. Además, se presta especial atención a la identificación de las fases activas para la adsorción de NO_x mediante el uso de otras técnicas *ex situ*.

2. Experimental

El catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃ se sintetizó mediante el método sol-gel de Pechini adaptado para ser utilizado en medio acuoso [10]. Brevemente, el isopropóxido de titanio (Ti) se hidroliza y la especie resultante se disuelve en una disolución acuosa de ácido cítrico (AC) (Ti:AC=1:2) y peróxido de hidrógeno (Ti:H₂O₂=2:1), formando el anión citrato-peroxo-titanato (IV). A continuación, el pH se ajusta a 8.5 con amoníaco y se adicionan los precursores de bario (Ba:Ti=1:1) y cobre en la cantidad requerida por la estequiometría (BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃). La disolución se mantiene a 65°C durante 5 horas hasta que se obtiene un gel. Finalmente, se sea a 90°C durante 24 h y se calcina a 850°C durante 6 horas.

La caracterización del catalizador fresco y usado se realizó mediante: i) Difracción de Rayos X (Bruker D8-Advance, empleando la radiación CuKα (0.15418 nm)), ii) XPS (K-Alpha de Thermo-Scientific con una fuente de radiación AlKα de 1486.6eV), iii) espectroscopia Infrarroja (JASCO FT/IR 4700 equipado con detector DLaTGs y un accesorio ATR Ppecac Golden) y iii) termogravimetría (TGA/SDTA851e/LF/1600 de Mettler-Todelo) conectado a un espectrómetro de masa (Pfeiffer Vacuum model Thermostar GSD301T).

Los experimentos de almacenamiento de NO_x se llevaron a cabo, a presión atmosférica, en un reactor de cuarzo de lecho fijo (utilizando un flujo de gases de 500 ml/min (GSVH= 30000 h⁻¹) y conteniendo 80 mg de catalizador y 320 mg de SiC. La composición de los gases a la salida del reactor fue monitorizada utilizando analizadores específicos de gases para NO, NO₂, CO, CO₂ y O₂ (Rosemount Analytical Model BINOS 1001, 1004 y 100). La capacidad de almacenamiento de NO_x (NSC, por sus siglas en inglés “NO_x Storage Capacity”) se determinó realizando diez ciclos consecutivos de almacenamiento-reducción a temperaturas entre 300 y 450°C, utilizando el siguiente procedimiento: i) durante el ciclo de almacenamiento (5 minutos), el reactor se alimenta con una mezcla de gases compuesta por 500 ppm de NO y 5% de O₂ en N₂ y ii) durante el ciclo de reducción (para regenerar el catalizador) se hace circular por el reactor un flujo de gas compuesto por 10% de H₂ en N₂ durante 3 minutos. Los experimentos se realizan tanto con el catalizador como con SiC (400 mg) y la NSC se calcula como la diferencia en la señal de NO_x cuando el reactor contiene el SiC y la señal cuando contiene el catalizador.

El análisis de las especies presentes en la

superficie del catalizador durante los experimentos de almacenamiento de NO_x se realizó utilizando un espectrofotómetro FTIR Shimadzu IT Tracer-100 que dispone de un detector MCT y una celda DRFITS Harrick con ventanas de CaF₂ y óptica Praying Mantis. Para los experimentos de DRIFTS, el catalizador fue pretratado *in situ* a 450°C durante 30 minutos en una mezcla de 500 ppm de NO_x y 5% de O₂ en N₂ seguida de 30 minutos en 10% de H₂ en N₂ y, posteriormente, enfriado en inerte a la temperatura requerida.

3. Resultados y discusión.

3.1. Caracterización.

La caracterización detallada del catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃ ha sido previamente publicada [10]. En resumen, la incorporación del cobre a la estructura de la perovskita BaTiO₃ genera dos especies de cobre con diferentes interacción con la red (y, por tanto, con diferente reducibilidad), vacantes de oxígeno, especies de oxígeno activas en la superficie del catalizador y provoca una distorsión de la estructura tetragonal y la segregación de algunas especies minoritarias (BaCO₃ y Ba₂TiO₄, principalmente, pero también CuO). Como consecuencia de todas estas modificaciones, se crean sitios activos para la oxidación de NO a NO₂ y para el almacenamiento de NO_x.

3.2. Almacenamiento de NO_x.

En la Tabla 1 se presentan la cantidad de NO_x adsorbido o capacidad de almacenamiento de NO_x (NSC en μmol/g cat.) en el intervalo de temperaturas analizado. Se observa que el valor de NSC aumenta con la temperatura porque existe una correlación directa entre la actividad para la generación de NO₂ y la capacidad de almacenamiento, ya que el NO₂ es la especie que principalmente se adsorbe en los catalizadores [10].

Tabla 1. NSC del catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃.

| Temperatura (°C) | NSC (μmol/g)cat.) | NO ₂ /NO _x (%) |
|------------------|-------------------|--------------------------------------|
| 300 | 211 | 5 |
| 350 | 231 | 11 |
| 400 | 262 | 16 |
| 450 | 340 | 15 |

En la celda DRFITS se realizaron experimentos de almacenamiento y reducción análogos para analizar la naturaleza de las especies generadas

durante la etapa de almacenamiento. En la Figura 1 se muestra, como ejemplo, el espectro DRIFTS correspondiente al ciclo de adsorción a 300°C y 350°C. En todos los espectros, la cantidad de especies aumenta con el tiempo de exposición, aunque, debido a la limitada extensión del ciclo de adsorción y al solapamiento con las intensas bandas de carbonato, algunas de las señales son difícilmente identificables. Por ello, sólo se va a seguir la evolución de dos bandas seleccionadas: i) 1240-1220 cm⁻¹ para los nitritos y ii) 1380-1360 cm⁻¹ para los nitratos [11]. Así, en las Figuras 2a-b se representa la diferencia entre los valores de absorbancia registrados cada 30 segundos (tras la corrección de la línea base) y el valor cuando se cambia de condiciones reductoras a oxidantes (i.e. a t=0) en función del tiempo y para cada temperatura.

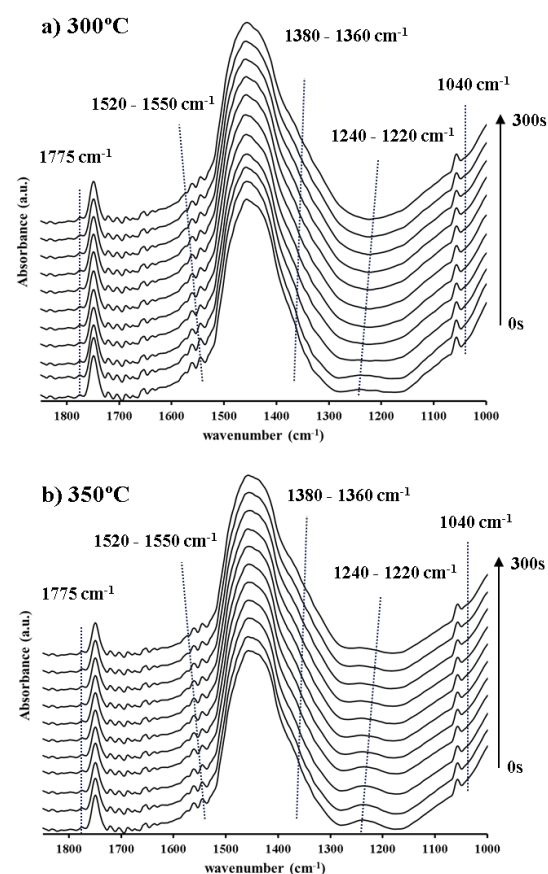


Figura 1. Espectros DRIFTS para el ciclo de adsorción a 300 ° y 350°C.

A 300°C, la intensidad de la banda de nitritos (Figura 2a) aumenta durante los primeros 90 segundos de exposición pero, a tiempos más largos, la intensidad disminuye y se observa un aumento progresivo de la banda de nitratos (Figura 2b). Al aumentar la temperatura, existen dos efectos claros: i) a 350 y 400°C, el tiempo de vida de los nitritos (formados al inicio del ciclo de almacenamiento) se va haciendo más corto, de

hecho, aumenta durante los primeros 30 segundos y, después, disminuye drásticamente sugiriendo que la oxidación de nitritos a nitratos es más rápida al aumentar la temperatura. (A 450°C, no se llegan a detectar los nitritos.), ii) un aumento significativo de la intensidad de la señal de los nitratos con la temperatura, que está relacionado directamente con el aumento de la NSC previamente observado (Tabla 1). Así, estos resultados indican que, entre 300 y 400°C, los nitritos y los nitratos coexisten en la superficie del catalizador, pero, al aumentar la temperatura, la oxidación de nitritos a nitratos es más rápida y, por ello, sólo se detectan nitratos a 450°C.

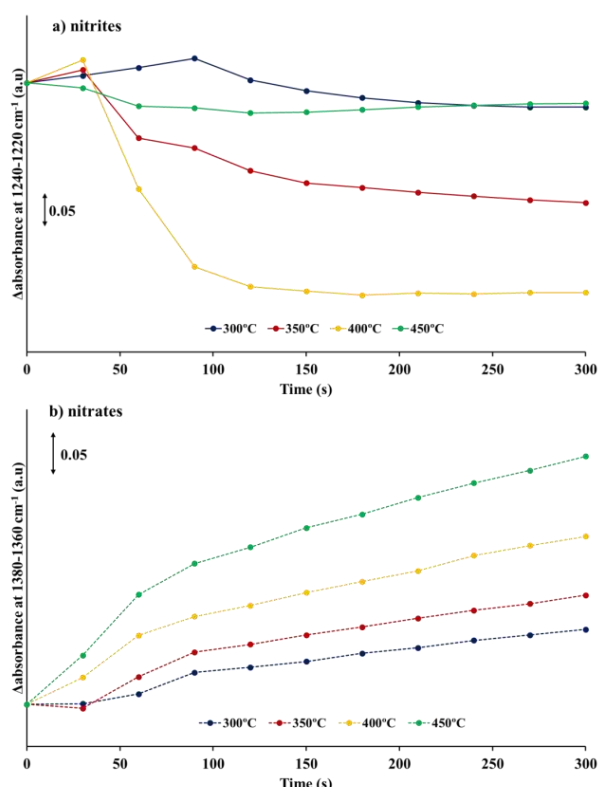
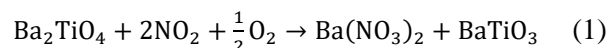


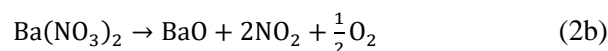
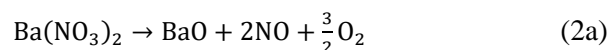
Figura 2. Evolución de la intensidad de las bandas de absorbancia de: a) nitritos y b) nitratos.

El efecto del proceso de almacenamiento de NO_x en la estructura del catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃ se ha determinado mediante DRX. En la Figura 3 se comparan los difractogramas del catalizador fresco (BTCu_2fresh) con los obtenidos después de dos tratamientos diferentes: i) 1 hora de exposición a NO_x (500 ppm NO_x y 5% O₂) a 400°C, para simular la saturación del catalizador (designado como BTCuO_2sat) y ii) 1 hora en atmósfera de NO/O₂ a 400°C, seguido por 1 hora en condiciones reductoras (10% H₂/N₂), para simular al catalizador reducido (designado como BTCu_2red). Se observa que la estructura

perovskita sigue siendo la fase mayoritaria para BTCuO_sat, pero no se detectan las reflexiones correspondientes a Ba₂TiO₄ y aparecen las correspondientes a Ba(NO₃)₂ y BaCO₃. Esto sugiere que la fase segregada Ba₂TiO₄ está actuando como sitio de adsorción en atmósfera de NO/O₂ para formar Ba(NO₃)₂. A 400°C, el catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃ presenta una elevada capacidad para la oxidación de NO a NO₂ [10] y, por tanto, la transformación de Ba₂TiO₄ en Ba(NO₃)₂ puede transcurrir según la reacción 1:



Los difractogramas de BaTCu_2red revelan que la estructura perovskita sigue siendo la fase principal y no se observan bandas de nitratos, confirmando la eliminación de éstos durante el ciclo de reducción. Tampoco se detectan las bandas de Ba₂TiO₄, de lo que se deduce que esta fase no se regenera tras la eliminación de los nitratos. Además, se observa un aumento de la intensidad de la banda de BaCO₃, sugiriendo que la descomposición del nitrato de bario genera BaO (reacciones 2a y 2b) que se identifica como carbonato tras la exposición a la atmósfera:



Finalmente, se observa un nuevo pico de difracción asignado a cobre metálico, que es consistente con la reducibilidad del catalizador [10].

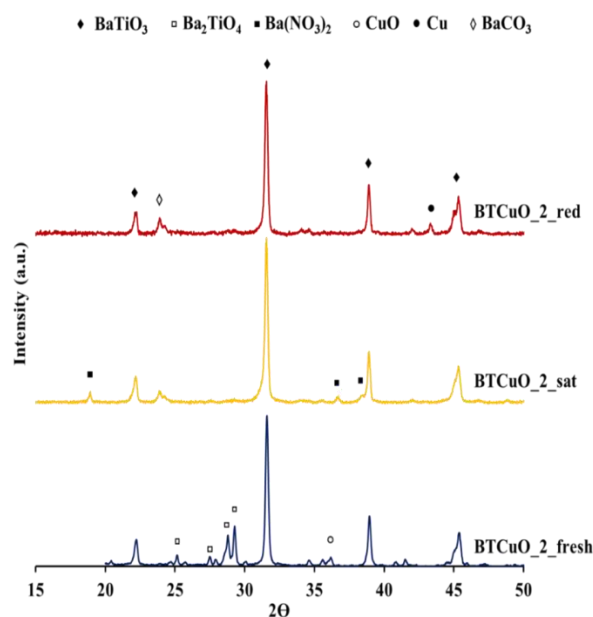


Figura 3. DRX para el catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃ fresco (BTCuO_2_fresh) y después los distintos tratamientos (BTCuO_2_sat y BTCuO_2_red).

El porcentaje de carbonato de bario en el

catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃ después de cada una de las etapas del proceso de almacenamiento de NOx se ha estimado mediante ATR, TGA y XPS. Para acondicionar el catalizador, se han realizado tres tratamientos diferentes: i) Cinco ciclos de almacenamiento-reducción de NOx a 400°C, denominado BTCu_2_NSR, ii) Cinco ciclos de almacenamiento-reducción a 400°C seguido por 1h en NO/O₂, para simular la saturación del catalizador y denominado BTCu_2_sat y iii) cinco ciclos de almacenamiento-reducción a 400°C seguido por 1 hora en NO/O₂ y, después, otra hora en condiciones de regeneración para reproducir el catalizador regenerado y denominado BTCu_2_red. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

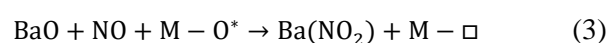
Tabla 2. Estimación del porcentaje de ATR, TGA y XPS.

| Catalizador | ATR (%) | TGA (%) | XPS (% de C) |
|-------------|---------|---------|--------------|
| BTCuO_2_NSR | 7.7 | 5.6 | 3.5 |
| BTCuO_2_sat | 4.9 | 4.9 | 1.9 |
| BTCuO_2_red | 6.5 | 5.8 | 2.7 |

Los datos de ATR indican que el porcentaje de carbonato de bario disminuye tras la adsorción de 7.7 % a 4.9 %, confirmando que los carbonatos son desplazados por los NOx y forman nitratos como producto final. Después de la reducción (BTCuO_2red) se produce una recuperación del porcentaje de carbonato (6.5%) debido a la adsorción del CO₂ atmosférico sobre el BaO obtenido por descomposición del nitrato. A partir de los perfiles de pérdida de peso registrados por TGA, que corresponden a la descomposición del BaCO₃ en BaO y CO₂ (ya que se detecta una señal de elevada intensidad en el espectrómetro de masas conectado al TGA), se han calculado los datos de la Tabla 2. La tendencia determinada por TGA es similar a la deducida por ATR, es decir, una disminución del porcentaje de carbonato después de la exposición a NOx (de 5.6 a 4.9%) y un aumento tras el pretratamiento de reducción. Finalmente, los datos de XPS (basados en los cambios en el área del pico del C1s asociado a los carbonatos) muestran la misma tendencia. Indicar que los datos de porcentaje de BaCO₃ obtenidos por las tres técnicas son diferentes porque: i) con XPS sólo se determina el carbonato superficial, ii) por TGA se mide el carbonato másico y, la cantidad determinada por ATR es función de las condiciones experimentales (penetración del haz de luz).

3.3. Mecanismo de almacenamiento de NOx.

Tras la identificación de la fase activa, se puede establecer el mecanismo para el almacenamiento de NOx. La caracterización del catalizador [10] revela que la introducción de cobre en la estructura de la perovskita genera un aumento de las vacantes de oxígeno y de los grupos superficiales de oxígeno en el catalizador. Este oxígeno activo, junto la presencia de cobre, facilita la oxidación de NO a nitrito. Esta etapa requiere un buen contacto entre los sitios de adsorción y los de oxidación en la superficie de la perovskita, sugiriendo que el BaO debe estar localizado en la superficie del catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃ para ser activo. Así, el proceso de adsorción para formar nitritos parece tener lugar según la reacción (3):



donde M-O* es un sitio activo para la oxidación, que puede ser un sitio activo de oxígeno en la superficie del catalizador formado por la adsorción de O₂ en una vacante de oxígeno (M - □) o un sitio activo de cobre (M=Cu) y M - □ es una vacante de oxígeno generada por el consumo de éste (M-O*).

Los experimentos de DRFITS *in situ* muestran evidencias para la ruta de los “nitritos” y de los “nitratos” e indican que la ruta dominante es altamente dependiente de la temperatura. A baja temperatura (300°C), los NOx son adsorbidos como nitritos en el catalizador durante la etapa inicial del ciclo de almacenamiento de NOx, sin embargo, estos nitritos presentan un tiempo de vida corto y, después, de unos 90 segundos aproximadamente, las bandas de nitritos comienzan a desaparecer porque se oxidan a nitratos. Lietti y col. [2] observaron resultados similares para catalizadores basados en Pt y Ba y concluyeron que, a baja temperatura, el NO es parcialmente oxidado por el O₂ en la zona de contacto entre el metal noble y el metal básico, generando los nitritos y evitando la oxidación de NO a NO₂. Por ello, la ruta de los “nitritos” requiere un buen contacto entre los sitios de oxidación y los de almacenamiento pero, también, que los sitios de oxidación actúen como suministradores de oxígeno al óxido básico que promueva la oxidación de NO a nitritos. Cuando aumenta la temperatura de almacenamiento, el tiempo de vida de los nitritos se va acortando y, a 450°C, no llegan a formarse indicando que la oxidación de nitritos a nitratos se ve favorecida con la temperatura. La actividad del catalizador para la oxidación aumenta con la temperatura [10] y favorece la oxidación rápida de nitritos a

nitratos, lo que evita la formación de nitritos en los ciclos de almacenamiento a las temperaturas más elevadas. Además, al aumentar la temperatura, se favorece la generación de NO₂, lo que facilita la adsorción directa de éste para formar nitratos (ruta de los “nitratos”).

En resumen, los experimentos DRIFTS *in situ* revelan que, como los catalizadores NSR modelo, la adsorción de NO_x en el catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃ tiene lugar por ambas rutas “nitrito” y “nitrato” y que la ruta dominante es latamente dependiente de la temperatura y del tiempo de exposición. A bajas temperaturas (T<350°C), se forman nitritos en la superficie del catalizador que son oxidados a nitratos. A temperaturas por encima de 350°C, la elevada actividad para la oxidación de la superficie del catalizador promueve la oxidación de nitritos a nitratos y la generación de NO₂ y, como consecuencia, la ruta de “nitratos” prevalece.

4. Conclusiones

La incorporación de cobre en la red del catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃ genera la segregación de fases minoritarias como BaCO₃ y Ba₂TiO₄, principalmente, pero también CuO. Los datos de DRX indican que la especie Ba₂TiO₄ es la fase activa para el almacenamiento de NO, formando titanato de bario y nitrato de bario como productos finales. Tras la descomposición del nitrato de bario, se genera BaO en la superficie del catalizador que es identificada como BaCO₃ por la adsorción del CO₂ atmosférico. En base a la estimación del porcentaje de carbonato de bario por ATR, TGA y XPS, se concluye que esta especie tiene un papel relevante en el almacenamiento de NO_x en el catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃.

Los experimentos DRIFTS *in situ* en las condiciones de los ciclos de almacenamiento-reducción de NO_x han permitido concluir que el proceso tiene lugar mediante las dos rutas de “nitritos” y “nitratos”.

Se ha observado una clara relación entre la actividad de la perovskita para la oxidación y el mecanismo de almacenamiento de NO_x. A baja temperatura (T<350°C), se forman nitritos en la superficie del catalizador que son oxidados a nitratos debido a la participación de los sitios de oxígeno activos de la perovskitas y del cobre. A temperaturas superiores (T>350°C), la elevada actividad para la oxidación del catalizador favorece la generación de NO₂ y, como consecuencia de ello, se favorece la ruta de los

nitratos. Adicionalmente, la elevada actividad para la oxidación del catalizador facilita la oxidación de nitritos a nitratos. Así, como para los catalizadores modelo NSR, se puede concluir que la pauta de reacción dominante en el mecanismo de almacenamiento de NO_x en el catalizador BaTi_{0.8}Cu_{0.2}O₃ depende de la temperatura y del tiempo de exposición.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación económica al MINECO y a la UE (CTQ2015-64801-R y Fondos FEDER). V. Torregrosa-Rivero agradece a la Generalitat Valenciana por su contrato predoctoral.

6. Referencias

- [1] W. S. Epling, L. E. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, J. E. Parks, *Catal. Rev.*, 46 (2004) 163.
- [2] L. Lietti, M. Daturi, V. Blasin-Aubé, G. Ghiotti, F. Prinetto, P. Forzatti, *ChemCatChem* 4 (2012) 55.
- [3] E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, S. Johansson, G. Smedler, *J. Catal.* 183 (1999) 196.
- [4] L. Castoldi, L. Lietti, L. Righini, P. Forzatti, S. Morandi, G. Ghiotti, *Top. Catal.* 56 (2013) 193.
- [5] L. Lietti, L. Righini, L. Castoldi, N. Artioli, P. Forzatti, *Top. Catal.* 56 (2013) 7.
- [6] J. A. Anderson, B. Bachiller-Baeza, M. Fernández-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003), 4418.
- [7] V.G. Milt, M. A. Ulla, E. E. Miró, *Appl. Catal. B Environ.*, 57 (2005) 13.
- [8] B. Abrahamsson, H. Grönbeck, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 18495.
- [9] F.E. López-Suárez, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, J.A. Anderson, *Applied Catalysis B Environmental* 104 (2011) 261.
- [10] V. Albaladejo-Fuentes, F.E. López-Suárez, M.S. Sánchez-Adsuar, M. J. Illán-Gómez, *Applied Catalysis A: General* 488 (2014) 189.
- [11] K.I. Hadjiivanov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42 (2000) 71.

MÉTODO SIMPLE DE SÍNTESIS DE DIÓXIDO DE TITANIO MODIFICADO PARA SER EMPLEADO EN PROCESOS DE REMEDIACIÓN AMBIENTAL

Pablo Ochoa Rodríguez^a, Tamara B. Benzaquén^a, Gina Pecchi^b, Sandra G. Casuscelli^a, Verónica R. Elías^a, Griselda A. Eimer^{a,*}

^a Centro de Investigación y Tecnología Química/CONICET/Universidad Tecnológica Nacional/Facultad Regional Córdoba/República Argentina

^b Departamento de Físicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas – Universidad de Concepción – PostOffice 160-C – Concepción – Chile

*E-mail: griselda.eimer@gmail.com

Resumen

Con el propósito de aplicar Procesos Avanzados de Oxidación en el tratamiento de contaminantes orgánicos en agua, se sintetizaron materiales nano-estructurados de dióxido de titanio (TiO₂) para ser utilizados como fotocatalizadores. Se estudiaron dos métodos de síntesis, bajo los cuales se obtuvieron dos sólidos de titania: MT1 y MT2. En el segundo método se prescindió del agente director de estructura y de la calcinación final. Ambos materiales fueron evaluados en los ensayos de degradación del ácido naranja 7. Los estudios de caracterización demostraron que los sólidos son mesoporosos, y constituidos completamente por una estructura cristalina interna de anatasa. Los análisis mediante espectrofotometría UV-Vis permitieron visualizar que MT2 absorbe a longitudes de onda mayores a 400 nm. Al cabo de cinco horas de reacción bajo luz visible, este sólido permitió alcanzar una degradación del contaminante del orden del 96%. En tanto, que con MT1 se obtuvo un 27%. La mejora en la actividad catalítica de MT2 respecto a MT1 se atribuye a la presencia de especies fotosensibilizadoras de carbono en el sólido, producto de no aplicar el paso de calcinación a 450°C. El nivel de mineralización del contaminante fue del orden del 30% con MT2, superando el 11% obtenido con MT1.

Palabras clave: contaminantes orgánicos, remediación, fotocatalisis, titania, carbono.

Abstract

In order to apply Advanced Oxidation Processes in the treatment of organic pollutants in water, nano-structured materials of titanium dioxide (TiO₂) were synthesized to be used as photocatalysts. Two synthesis methods were studied, under which two titania solids were obtained: MT1 and MT2. In the second method the structure directing agent and the final calcination step were dispensed with. Both materials were evaluated in the degradation assays of orange acid 7. The characterization studies showed that the solids are mesoporous, and consist entirely of an internal crystalline structure of anatase. Analyzes using UV-Vis spectrophotometry allowed to visualize that MT2 absorbs at wavelengths longer than 400 nm. After five hours of reaction under visible radiation, this solid allow to reach a pollutant degradation of around 96%. Meanwhile, with MT1 just a 27% of degradation was obtained. The improvement in the catalytic activity of MT2 with respect to MT1 is attributed to the presence of carbon photosensitizing species in the solid, product of not applying the calcination step at 450 ° C. The level of pollutant mineralization was of around 30% with MT2, surpassing the 11% obtained with MT1.

Keywords: organic pollutants, remediation, photocatalysis, titanium dioxide, carbon.

1. Introducción

En la actualidad, son numerosos los tratamientos que existen para dar respuesta a la problemática de la contaminación de aguas subterráneas y superficiales. Una de las propuestas en auge incluye a los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). El éxito de la técnica radica en poder generar en el medio de reacción especies radicalarias de elevado poder oxidante, capaces de atacar a los contaminantes orgánicos presentes. De este modo, los mismos se degradan y mineralizan. Para conseguir esto, debe utilizarse un sólido semiconductor como el dióxido de titanio (TiO_2) que actúe como fotocatalizador. Este material, al ser irradiado con energía de frecuencia correspondiente al rango UV del espectro, promueve el salto de un electrón hacia la banda de conducción, atravesando la banda prohibida, con una energía asociada de 3,2 eV. Las especies positivas y negativas que se forman, cuando reaccionan con el agua y oxígeno del medio, dan lugar a los radicales [1]. En este contexto, las investigaciones actuales apuntan a lograr que el TiO_2 pueda ser activado, pero con radiación cuya frecuencia esté en el rango visible del espectro. Por ello, en [2] y [3] se reporta que dopando la titania con elementos como Fe, N y C, el sólido desplaza su absorción hacia mayores longitudes de onda, por lo que podría ser activado con radiación de menor energía. Es decir, luz visible o radiación solar.

En este sentido, en el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de TiO_2 empleando dos métodos de síntesis distintos. La diferencia entre ambos radica fundamentalmente en el uso de un agente surfactante durante la síntesis, y en la calcinación a elevadas temperaturas como tratamiento final. Los sólidos fueron puestos a prueba en ensayos de degradación, bajo luz visible, del colorante azoico AO7. Este contaminante se encuentra presente en efluentes vertidos por la industria textil [4].

2. Experimental

Los fotocatalizadores fueron sintetizados utilizando el método sol-gel. La fuente de titanio fue n-butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) y el solvente, etanol. Para obtener MT1, primero se disolvió el agente plantilla Pluronic P123 en etanol, y luego fue añadido a una solución de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ en ácido acético. El tratamiento térmico fue de 48 h a 85°C bajo presión autogenerada. Finalmente, el sólido que se recupera se somete a calcinación durante 4 h a 450°C . MT2 se sintetizó disolviendo la fuente metálica en etanol. A continuación, esta solución es añadida a otra formada por etanol, ácido nítrico y agua. El sistema resultante se lleva, bajo presión

autogenerada, a tratamiento hidrotérmico durante 48 h a 150°C . El sólido que se recupera sólo se seca a 60°C , y no se somete a calcinación. Los fotocatalizadores fueron caracterizados mediante difracción de Rayos X (DRX) a alto ángulo (de 20 a 80°), en un equipo Philips PW1800/10 con monocromador de grafito y tubo con ánodo de cobre. El barrido espectral de las muestras fue llevado a cabo en un espectrofotómetro Jasco V-650 con esfera integradora. El valor del área específica, diámetro de poros, y tipo de isothermas, fue obtenido a partir del estudio de fisisorción con N_2 (con los métodos de BET para el área y BJH para el diámetro de poros), realizado en un equipo Tristar II 3020 de Micromeritic. Los sólidos fueron analizados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un equipo JEOL JEM 1200 EX II (120 kV). Para observar la morfología, se aplicó microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL JSM 6380 LV (20 kV). El análisis de FTIR fue llevado a cabo en un equipo Thermo Scientific Nicolet IS10.

La actividad fotocatalítica de las muestras fue evaluada en términos de la degradación y mineralización del AO7. Para esto, se utilizó un reactor batch descrito en [5]. El mismo es irradiado desde sus laterales, por cuatro lámparas UV-Vis de 20W cada una. Al trabajar con radiación visible, en el espacio que hay entre el reactor de vidrio y las lámparas, se colocaron filtros de acrílico que impiden el paso de parte de la radiación UV. Se partió de una concentración inicial de contaminante (C0) de 20 ppm, y 1 g/L de catalizador. A regulares intervalos de tiempo, se fue determinando el valor de la concentración de AO7 (C) a través de la medición de la absorbancia del medio de reacción a 485 nm, en el equipo Jasco V-650. Para conocer el nivel de mineralización, se determinó el contenido de Carbono Orgánico Total (TOC) al comienzo y al final de la reacción fotocatalítica de 5 h de duración. Esto se llevó a cabo en un equipo TOC 5050A Shimadzu.

3. Resultados y discusión

En la Fig. 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las dos muestras. Se observa que en ambas, la estructura cristalina se compone sólo de la fase anatasa. Si bien la definición de los picos en MT1 es mayor, se debe destacar que MT2 también presenta una buena cristalinidad, pese a no haber recibido el tratamiento final de calcinado a elevadas temperaturas. La fase anatasa es la activa fotocatalíticamente [6], y los planos cristalográficos asociados son: (101), (004), (200),

(105), (211), (204), (110), (220), (215). No se detectaron picos asociados a la fase rutilo. La Fig. 2 da cuenta del barrido espectral de los catalizadores. Aquí se puede observar cómo MT1 no absorbe radiación más allá de los 400 nm. En cambio, MT2 presenta un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda. Esto indicaría que el material podría ser activado bajo luz visible.

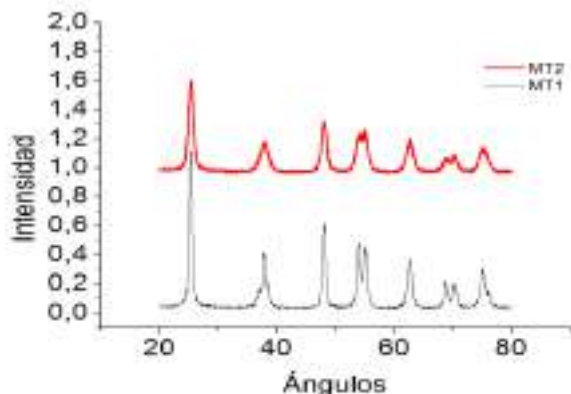


Figura 1. Patrones de DRX de los sólidos

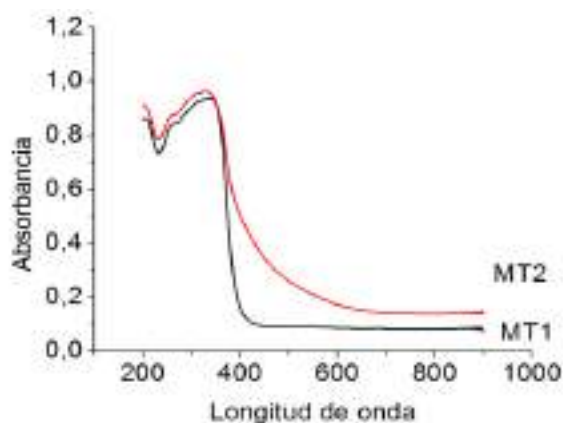


Figura 2. Espectros de absorción de los sólidos

Del análisis de adsorción-desorción con N_2 (Fig. 3), se obtuvo el valor del área específica de los catalizadores, y el tamaño de poro. Los resultados se plasman en la Tabla 1. De igual modo, de acuerdo al tipo de isoterma obtenida (tipo IV) [6], se pudo aseverar la mesoporosidad de los materiales.

Tabla 1. Características morfológicas

| Muestra | Área específica [m^2/g] | Tamaño de poro [nm] |
|---------|-----------------------------|---------------------|
| MT1 | 87.56 | 7.8 |
| MT2 | 175.27 | 5.6 |

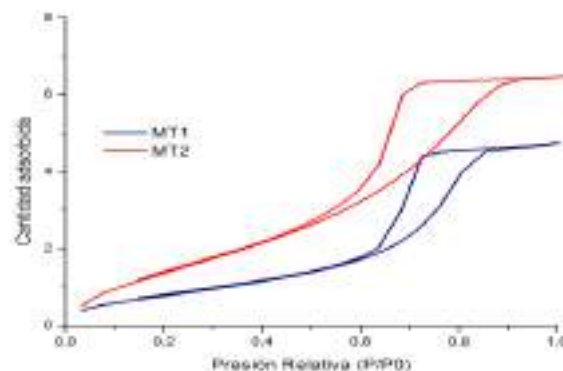


Fig. 3. Isotermas de adsorción-desorción con N_2

En las imágenes TEM obtenidas para MT2 (Figura 4), se observan partículas monodispersas que conforman un agregado. Esta intra-agregación de partículas sería la responsable de conformar la estructura mesoporosa [8].

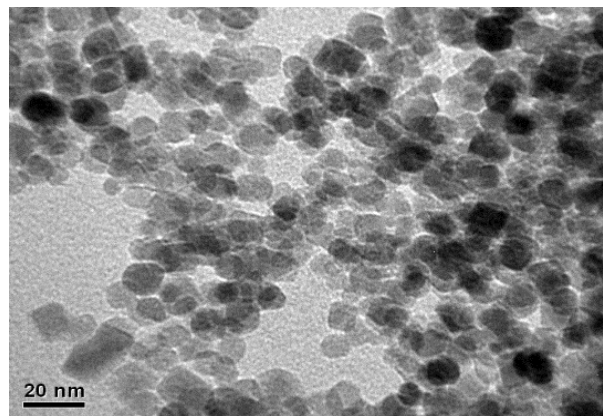


Figura 4. Imagen TEM, MT2

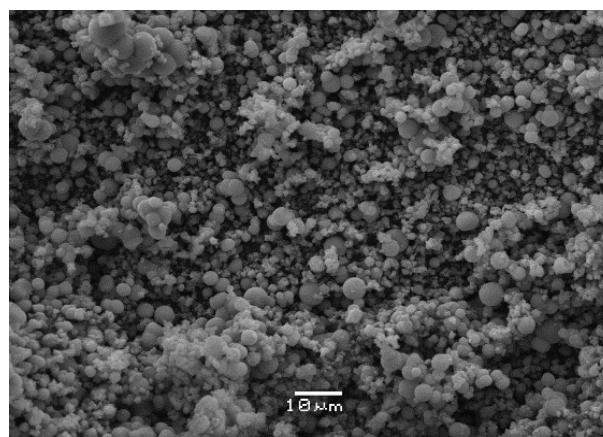


Figura 5. Imagen SEM, MT1

En las imágenes de SEM se pueden apreciar partículas esféricas de MT1 (Fig. 5) libres de agrietado. En cambio, en MT2 se observan nanoclústers de forma irregular.

Comparando los estudios EDS (Fig. 7) se puede apreciar que en la estructura de MT2 se encuentra presente el carbono en mínimas proporciones. La

existencia de este no metal es atribuida a la ausencia de la calcinación final, y es la causa de la absorción del sólido en el rango visible debido a un efecto fotosensibilizador [7]. El espectro de FTIR (Fig. 6) da nuevamente cuenta de la presencia de carbono en MT2, y no en MT1, por el pico observado a los 1430 cm^{-1} , atribuido a una especie carbonosa [9].

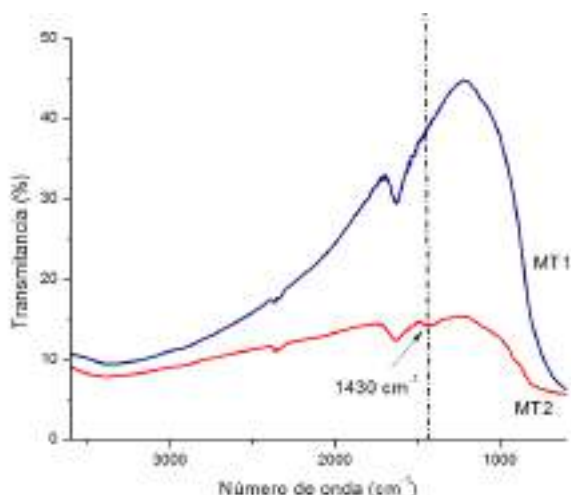


Figura 6. Espectros FTIR, MT2 y MT1

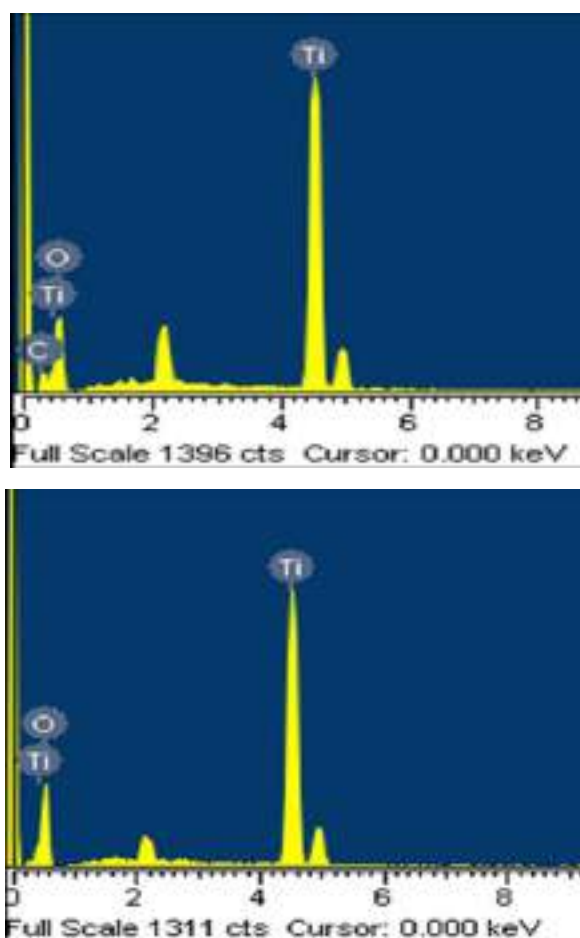


Figura 7. Espectros EDS, MT2 y MT1

Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor batch de vidrio, refrigerado y aireado. Al cabo de cinco horas de reacción, utilizando MT2 como catalizador, se logró degradar el AO7 en un orden del 96%. Cuando se empleó MT1 sólo se alcanzó un nivel de degradación del 27%. En cuanto a la mineralización, se alcanzaron valores del 30% y 11% con MT2 y MT1, respectivamente. La mejora en la actividad fotocatalítica de MT2 fue atribuida a la absorción del sólido en el rango visible del espectro, y, por lo tanto, a su consiguiente activación a estas longitudes de onda. Esto es posible debido a la presencia de las trazas de carbono. Al poseer MT2 un valor de área superior, habrá una mayor cantidad de grupos oxhidrilo absorbidos en superficie, en relación a MT1. Así, aumentan las posibilidades de reacción de los mismos con las especies fotogeneradas, para formar los radicales oxidantes. A su vez, estos valores elevados de área favorecen la adsorción del contaminante orgánico, el cual queda fácilmente expuesto para ser atacado por los radicales OH^* , y por ello la actividad se ve incrementada. Bajo radiación visible, el carbono presente puede crear niveles electrónicos que se ubican en medio de la banda prohibida de la titania. A su vez, además de generar el efecto fotosensibilizador, las especies de carbono también pueden actuar como atrapadores de los huecos fotogenerados, por lo que la velocidad de recombinación entre las especies portadoras de carga se vería disminuida. [9].

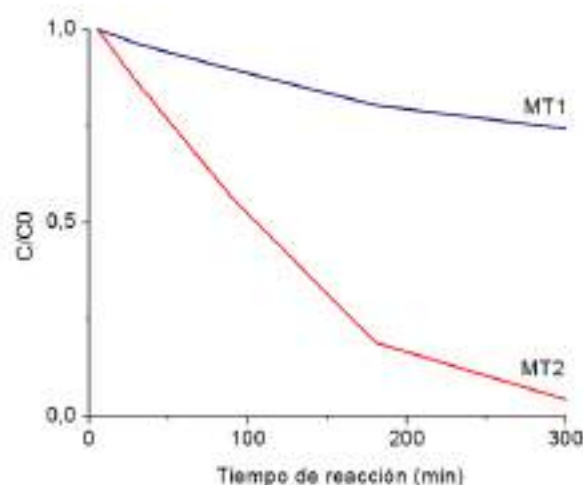


Figura 8. Actividad fotocatalítica de los sólidos

4. Conclusiones

Se sintetizaron, empleando el método sol-gel, dos tipos de materiales de TiO_2 , con una técnica distinta para cada uno. En una de ellas se utilizó un agente moldeante, junto con un calcinado posterior a elevadas temperaturas; y en la otra técnica no. Los sólidos obtenidos presentaron una estructura

mesoporosa que dio lugar a valores de área específica superiores al de la titania comercial. En cuanto al material obtenido con la técnica sin calcinado, éste demostró absorber a mayores longitudes de onda, y por consiguiente poder ser activado a menor energía. Las reacciones de degradación del AO7, bajo luz visible, dieron cuenta del alto nivel de degradación (96%) conseguido con este último sólido. En tanto que, para el otro catalizador, la degradación fue sólo del 27%. La mejora en la actividad catalítica de un sólido respecto al otro, fue atribuida a la mayor área específica que posibilita un mejor contacto entre el contaminante, catalizador y medio de reacción; y a la presencia de especies de carbono. Las mismas, además de generar un efecto fotosensibilizador (por lo que el sólido absorbe radiación visible), inducen la formación de nuevos estados electrónicos que dan lugar a la disminución del band gap del TiO₂. Estos factores sumados a la capacidad que tienen los dopantes de evitar la recombinación del par electrón/hueco, permiten que el sólido se comporte como un fotocatalizador activo bajo luz visible.

De este modo, este material presentaría las condiciones necesarias para poder ser utilizado en procesos de remediación ambiental eco-compatibles, que hagan un mejor aprovechamiento de la radiación solar.

5. Agradecimientos

Se agradece a la UTN-FRC y al CITEQ (CONICET) por ser el principal lugar del trabajo experimental. También se agradece a las Instituciones que colaboraron con la realización de los estudios de caracterización de TEM y SEM.

6. Referencias

- [1] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann; *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69-96.
- [2] Y. Liu, X. Cai, J. Jiang, M. Yan, W. Shi, *Applied Surface Science* (2016)
- [3] C. Lin, W. Yang; *Chemical Engineering Journal* (2013).
- [4] V. Elías, E. Sabre, E. Winkler, M. Satuf, E. Rodríguez Castellón, S. Casuscelli, G. Eimer; *Microporous and Mesoporous Materials*, 163 (2012) 85-95.
- [5] V. Elías, E. Vaschetto, K. Sapag, M. Crivello, S. Casuscelli, G. Eimer, *Top. Catal.*, 54 (2011) 277-286
- [6] M. Piumetti, F. Freyria, M. Armandi, F. Geobaldo, E. Garrone, B. Bonelli; *Catalysis Today*, 227 (2014) 71-79.

[7] Y. Wu, J. Zhang, L. Xiao, F. Cheng; *Appl. Surface Science*, 256 (2010) 4260-4268.

[8] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou; *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2007) 138-144

[9] S. El-Sheikh, T. Khedr, A. Hakki, A. Ismail, W. Badawy, D. Bahnemann; *Separation and Purification Technology*, 173 (2017) 258-268

FOTODEGRADACIÓN CATALÍTICA DE NO_x SOBRE RECUBRIMIENTOS AUTOLIMPIANTES DE TiO₂-GO: INTERACCIÓN CON EL SOPORTE

Marisol Faraldos^{1*}, Gema Luna-Sanguino¹, Álvaro Tolosana-Moranchel², Qingxu Jin³, Kimberly E. Kurtis⁴, Ana Bahamonde¹

1 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC, Madrid, Spain

2 Sec. Ingeniería Química. Fac. Ciencias. UAM. Madrid, Spain

3 School of Civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA

**E-mail: mfaraldos@icp.csic.es*

Resumen

Este estudio analiza el efecto de la incorporación de óxido de grafeno (GO) en el comportamiento de un recubrimiento fotocatalítico de TiO₂, cuando se aplica sobre diferentes soportes, como solución para paliar la contaminación atmosférica en ambientes urbanos. Para ello, se ha sintetizado un composite de nanopartículas de TiO₂ con un 2% de GO con el fin de ampliar el aprovechamiento de la radiación solar. El recubrimiento, de ~12 μm de espesor, se ha aplicado mediante spray con el fin de proponer una alternativa sostenible y viable económicamente. Todos los recubrimientos aplicados mejoran el comportamiento autolimpiante de las superficies y su capacidad descontaminante tras irradiarlos. El tipo de soporte juega un papel relevante tanto en la cinética como en la eficiencia de ambos procesos, por lo que se ha estudiado la interacción soporte-recubrimiento mediante tests de adhesión, determinación de grado de hidrofobicidad y morfología de la superficie. Los resultados muestran que la incorporación de GO mejora la eficiencia y la cinética de la fotodegradación catalítica de Azul de Metileno en los soportes con componente cerámico que no se observa en el caso de los soportes en base cemento. El comportamiento fue similar en la fotodegradación catalítica de NO_x.

Palabras clave: Fotocatálisis, NO_x, óxido de grafeno, óxido de titanio, cemento autolimpiante.

Abstract

This study analyzes the effect of the incorporation of graphene oxide (GO) on the behavior of a photocatalytic coating based on TiO₂, when applied to ceramic and cementitious supports, as a solution to abate atmospheric pollution in urban areas. To this end, a titanium dioxide nanoparticle composite with 2% graphene oxide has been synthesized with the aim to extend the harvesting of solar radiation spectrum. The coating has been applied by spray with a theoretical thickness of approximately 12 μm, in order to present a sustainable and economically viable alternative. All the applied coatings improved the self-cleaning performance and their decontaminating capacity when irradiated. The composition of support played an important role in both the kinetics and the efficiency of both processes, so the interaction between support-coating has been studied by adhesion tests, wettability and surface morphology. The incorporation of GO resulted in an improvement of the efficiency and kinetics of the Methylene Blue photodegradation on the supports with ceramic components that was not observed in the case of cementitious supports. The same behavior was also observed in the photocatalytic degradation of NO_x.

Keywords: Photocatalysis, NO_x, graphene oxide, titanium oxide, self-cleaning concrete

1. Introducción

El aumento de la población mundial y la continua demanda tecnológica, implica que la fabricación y procesado de muchos de estos bienes de consumo conlleve emisiones crecientes en los entornos industriales; mientras que en las grandes ciudades el tráfico es la principal fuente de contaminación causando un grave daño al medioambiente y un efecto negativo sobre la salud y bienestar de los seres vivos. A pesar de las medidas de restricción para la circulación urbana, cada vez es más difícil el control de la contaminación atmosférica en las grandes ciudades, cuya calidad del aire se ve disminuida cada día [1].

Entre las medidas paliativas que contribuyen a reducir la contaminación ambiental se encuentran los recubrimientos fotocatalíticos, cuya implementación está empezando a recomendarse en la regulación urbanística de grandes ciudades.

El TiO_2 es el fotocatalizador más ampliamente estudiado y utilizado, sin embargo presenta un escaso aprovechamiento de la radiación solar, puesto que sólo se activa con la radiación UV, que supone el 4-5 % del espectro solar [2]. Por ello están en continuo desarrollo distintas estrategias de modificación del semiconductor destinadas a ampliar su rango de excitación, mejorar los procesos de transferencia de carga y reducir la tasa de recombinación. Esta demanda ha hecho pensar que el óxido de grafeno puede constituir una potente alianza al complementar las características del óxido de titanio [3].

La eficiencia de los recubrimientos fotocatalíticos viene definida no sólo por la actividad intrínseca del propio fotocatalizador, sino por el proceso de inmovilización sobre la superficie del sustrato y el tipo de interacción soporte-recubrimiento que se establece, que determinará, por un lado la estabilidad y durabilidad de la capa depositada, y por otro la posible modificación del comportamiento fotocatalítico del mismo. Además, siendo la fotocatalisis un proceso eminentemente superficial, donde la radiación debe alcanzar la máxima superficie activa, parámetros como el espesor, la porosidad, la extensión, etc. del recubrimiento fotocatalítico jugarán un papel importante en la eficiencia del mismo.

Asociado al proceso fotocatalítico y debido a la (super)hidrofilicidad que presenta el TiO_2 cuando es irradiado, estos recubrimientos presentan propiedades autolimpiantes muy apreciadas en los entornos urbanos por la reducción de costes de mantenimiento asociados al empleo de esta tecnología tanto en obra nueva como en rehabilitación de edificios o infraestructuras

existentes, así como en restauración de monumentos y construcciones del Patrimonio Artístico [4]. La evaluación de la capacidad autolimpiante de un recubrimiento o superficie está regulada mediante una norma internacional, EN 16845-1:2017, [5] utilizando diferentes colorantes (Azul de metileno, Rodamina B o Naranja de metilo) en función del contraste de color con el soporte estudiado.

El principal objetivo de este trabajo ha sido la determinación de la capacidad autolimpiante y descontaminante de un recubrimiento fotocatalítico basado en un composite óxido de titanio-óxido de grafeno, aplicado sobre diferentes soportes habitualmente utilizados en infraestructuras urbanas, con el fin de estudiar su comportamiento fotocatalítico en ambos procesos: fotodegradación de NO_x y de un colorante adsorbido, Azul de Metileno (MB); así como el efecto de la interacción recubrimiento-soporte en su eficiencia.

2. Experimental

En este trabajo se han utilizado cuatro tipos de soportes que habitualmente se incorporan a las infraestructuras urbanas: tres probetas preparadas i) con cemento basado en aluminato de calcio (C), ii) con cemento tipo Portland (P), y iii) con cemento Portland más un 10% de metacaolín; la cuarta es un soporte cerámico para pavimento exterior (Cer). El proceso de elaboración de las piezas a base de cemento consiste en mezclar el polvo de cemento con agua en una proporción 0,4:1 (cemento:agua). La mezcla se introduce en unos moldes de plástico de 48 x 48 x 8 mm, donde se curan durante 48 h a 22°C y 100% de humedad relativa. Posteriormente se desmoldan y se dejan curar durante 14 días más en una disolución de agua de cal ($3\text{g Ca(OH)}_2 \cdot \text{L}_{\text{agua}}^{-1}$). Se secan y pulen para homogeneizar tamaño y superficie y se introducen en una cámara a 35°C y 50% de humedad relativa hasta masa constante ($\pm 0,5\%$).

Los recubrimientos fotocatalíticos se han preparado mediante síntesis sol-gel; para la suspensión de TiO_2 se mezclan 200 mL de agua MilliQ, 1,43 mL de ácido nítrico y se añaden 16,5 mL de isopropóxido de titanio, manteniendo la mezcla en agitación moderada durante 3 días hasta su peptización. El composite de TiO_2 con 2% de óxido de grafeno se ha preparado de manera análoga, añadiendo la cantidad correspondiente de óxido de grafeno (80 mg de aerogel Graphenea 4 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) en el gel de síntesis, previamente a la adición del isopropóxido de titanio. El contenido de fase activa en ambas suspensiones es de $25 \pm 5 \text{ g}_{\text{fase activa}} \cdot \text{L}_{\text{suspensión}}^{-1}$.

Los recubrimientos se han aplicado mediante aerógrafo Sagola Defynik Junior 140, con una boquilla de 0,8 mm y una presión de aire de 3 bares, depositando un volumen calculado teóricamente para obtener un espesor de $12 \pm 2 \mu\text{m}$.

Las suspensiones y probetas se han caracterizado mediante EDX, DRX, isotermas de nitrógeno, ángulo de contacto, SEM y test de adherencia, para analizar sus principales propiedades físico-químicas y correlacionarlas con su comportamiento fotocatalítico.

El test de rayado para evaluar la adherencia del recubrimiento se ha realizado según la norma ASTM D3359 [6], que clasifica los recubrimientos según el grado de desprendimiento de los mismos al practicar un corte enrejado con una cuchilla estandarizada. Se clasifica la adherencia: 5B cuando no se aprecia desprendimiento del recubrimiento (0%); 4B si la pérdida es $<5\%$; 3B (5-15%), 2B (15-35%), 1B (35-65%) y, 0B ($>65\%$).

La actividad fotocatalítica se ha estudiado en dos sistemas: i) Capacidad autolimpiante mediante la fotodegradación catalítica de Azul de Metileno (MB), según Norma EN 16845-1:2017 [5], siguiendo la evolución de la fotodegradación mediante microfotografías y espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (Cary 5000, Agilent) y ii) Fotodegradación de NO_x según Norma ISO 22197-1 [7], analizando el NO y NO_2 a la salida del sistema de reacción mediante un analizador de quimioluminiscencia (Analizador de NO/ NO_2 / NO_x Modelo 200A, Teledyne API).

3. Resultados y discusión

El análisis de la composición química superficial mediante EDX reveló que los recubrimientos aplicados no cubren completamente toda la superficie o tienen un espesor inferior a la capacidad de penetración de la radiación, entre 1-4 μm en función del número atómico de los elementos que componen la capa superficial de la muestra. La composición genérica de los soportes estudiados se muestra en la tabla 1.

El contenido superficial de TiO_2 varía para los diferentes soportes, mostrando un contenido mayor en las muestras menos porosas, que podrían indicar una percolación de la capa depositada. El contenido de TiO_2 cuando se deposita el composite TiO_2 -GO disminuye en las superficies de los soportes de cemento, incluso para el Portland (P) cuya porosidad es menor que la del aluminato de calcio (C). Los soportes con contenido cerámico parecen estabilizar mejor la capa de fotocatalizador

aplicada, tanto en el caso de TiO_2 como TiO_2 -GO.

Tabla 1. Composición química superficial¹ (EDX) de los soportes estudiados.

| | Ca (%) | Si (%) | Al (%) | Fe (%) | K (%) | Ti ² (%) |
|------------|--------|--------|--------|--------|-------|---------------------|
| Cer | - | 76 | 24 | - | - | 44(53) |
| C | 81 | 0,4 | 13 | 0,6 | - | 6(3) |
| P | 80 | 8 | 3 | 4 | 3 | 21(7) |
| PM | 70 | 12 | 10 | 5 | 2 | 22(22) |

¹ Mg, Na $< 0,8\%$

² Contenido de Ti en los recubrimientos con TiO_2 (y con TiO_2 -GO)

La observación mediante SEM mostró una superficie macroscópicamente homogénea que evidencia profundas fisuras y grietas en el recubrimiento a nivel microscópico (Figura 1). Los recubrimientos de TiO_2 y TiO_2 -GO presentan un aspecto similar entre sí, para todos los soportes. Sin embargo se pueden apreciar diferencias entre los soportes utilizados, mientras que el soporte cerámico (Cer) presenta conglomerados redondeados, el aluminato de calcio (C) muestra agregados angulosos de gran tamaño (8-10 μm) en su superficie. El P (Portland) es heterogéneo con partículas de diferentes tamaños que se homogeneizan al añadir 10% de metacaolín (PM) a este soporte de cemento Portland (Figura 1).

Mediante un test de rayado (Figura 2) se evaluó la adherencia del recubrimiento fotocatalítico a cada soporte, y se clasificaron en función del porcentaje de área de recubrimiento desprendido, como se muestra en la tabla 2. Se puede apreciar que sólo el soporte cerámico presenta una buena adherencia de la suspensión fotocatalítica, con una resistencia al rayado sin apenas alteraciones que podría relacionarse con la durabilidad de la capa fotoactiva en aplicaciones reales sobre infraestructuras urbanas. Sin embargo, los soportes en base cemento mostraron una superficie más vulnerable al test, desprendiéndose cantidades significativas de recubrimiento en las aristas del corte enrejado (Figura 2). Este comportamiento incluso empeoró al depositar TiO_2 -GO (TG) frente a TiO_2 (T), y sólo el soporte de Portland con 10% de metacaolín (PM) consiguió estabilizar el recubrimiento con la suspensión de TiO_2 -2% GO.

Con el fin de analizar la causa de la deficiente calidad de la adhesión del recubrimiento, se midió el ángulo de contacto de las diferentes muestras para determinar su grado de hidrofobicidad (Tabla 3). Todas las superficies inicialmente (B) son

hidrofílicas, presentando el soporte PM el mayor ángulo de contacto, aunque parece que no está relacionado con la calidad de la capa fotocatalítica formada.

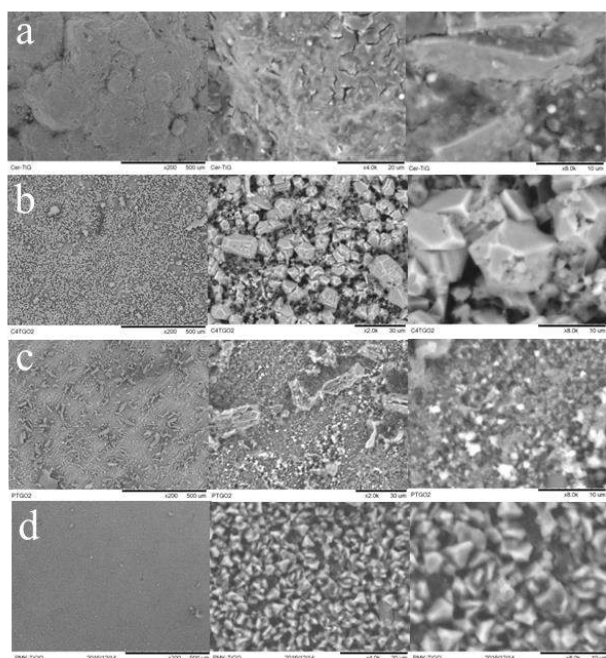


Figura 1. Morfología superficial de los recubrimientos TiO₂-GO sobre soportes de base cemento: a) Cer-TG, b) C-TG, c) P-TG y d) PM-TG.

Todas las muestras presentan superhidrofilicidad en su superficie tras la aplicación de los recubrimientos fotocatalíticos, tanto si están compuestos de TiO₂ (T) como TiO₂-GO (TG), excepto el soporte cerámico Cer, cuya superficie apenas ve modificado su ángulo de contacto tras depositar ambos recubrimientos.

Tabla 2. Clasificación de las muestras en el test de rayado.

| | Área desprendida (%)* | | | |
|-----------|-----------------------|-------|-------|-------|
| | Cer | C | P | PM |
| B | <5 | 15-35 | 15-35 | 15-35 |
| T | <5 | 15-35 | 15-35 | 15-35 |
| TG | <5 | 35-65 | 35-65 | 15-35 |

* Clasificación del recubrimiento en función del área desprendida:

5B (0%), 4B (<5%), 3B (5-15%), 2B (15-35%), 1B (35-65%), 0B (>65%)



Figura 2. Test de rayado en soporte aluminato de calcio sin (C-B) y con recubrimiento de TiO₂-2%GO (C-TG).

Por tanto, la calidad de la adhesión de la capa fotoactiva depositada no parece estar directamente relacionada con la hidrofobicidad/hidrofilicidad de la superficie del soporte.

Tabla 3. Ángulo de contacto (θ) para los diferentes soportes y recubrimientos.

| | θ (°) | | | |
|-----------|--------------|----|----|----|
| | Cer | C4 | P | PM |
| B | 29 | 18 | 19 | 71 |
| T | 20 | 6 | 4 | 7 |
| TG | 23 | 3 | 5 | 5 |

La capacidad autolimpiante evaluada en la decoloración de Azul de Metileno debido a su degradación fotocatalítica, se siguió mediante espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis y la adquisición de microfotografías de las mismas (Figura 3).

En la secuencia de imágenes se puede observar que la capacidad autolimpiante de cada uno de los recubrimientos fotocatalíticos es muy diferente, mientras que el soporte cerámico (Cer) no muestra fotodegradación significativa del colorante tanto en presencia (Cer-T y Cert-TG) como en ausencia (Cer-B) de fotocatalizador, los soportes en base cemento presentan una eficiente capacidad para fotodegradar el MB, siendo el cemento Portland (P) y Portland con metacaolín (PM) los que mejor comportamiento autolimpiante presentan con ambos recubrimientos, TiO₂ (C-T, P-T y PM-T) y TiO₂-GO (C-TG, P-TG y PM-TG).

En la Tabla 4 se han cuantificado los valores de conversión alcanzados en la decoloración de MB, confirmándose lo apreciado cualitativamente en las microfotografías. Las mayores conversiones se alcanzaron con los recubrimientos de TiO₂ sobre soportes P y C, y con el recubrimiento TiO₂-GO sobre PM. Los soportes con componente cerámico mejoraron su eficiencia al incorporar GO al recubrimiento, mientras que los soportes

cementicios perdieron más de un 20% de conversión de MB.

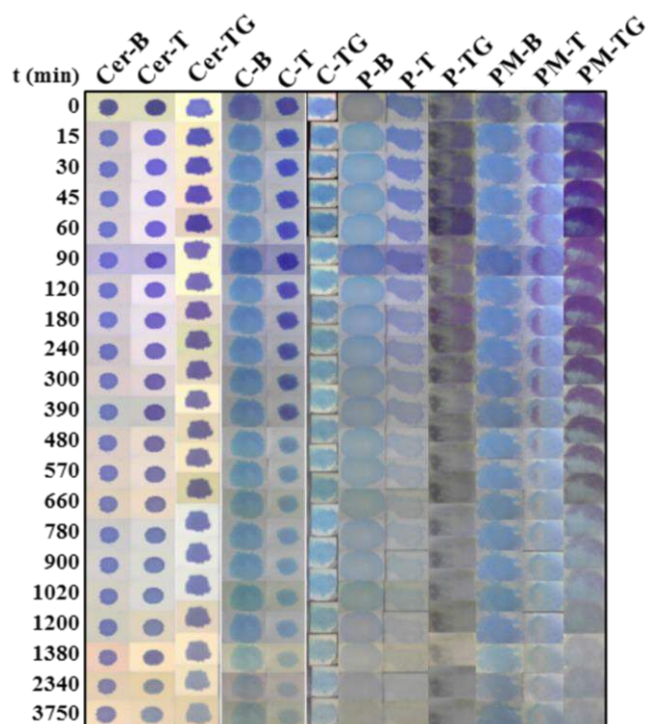


Figura 3. Decoloración del Azul de Metileno (MB) durante el proceso de fotodegradación para los diferentes soportes-recubrimientos.

La comparación de los tiempos de semi-reacción ($t_{1/2}$), definidos como el tiempo que tarda en reducirse el 50% de la concentración inicial de MB, indica también un comportamiento diferente según el soporte observado; mientras que los recubrimientos sobre soportes con componente cerámico (Cer y PM) mejoran la cinética de fotodegradación de MB, con la presencia de GO en el recubrimiento, se observa lo opuesto en los soportes cementicios, P-TG y mucho más acusado en el C-TG; que además estaría relacionado con la baja concentración superficial de TiO_2 determinada mediante EDX.

Respecto a la degradación fotocatalítica de NO_x , hasta el momento se han evaluado las muestras con soportes cementicios, P-T y C-T, y en ambos casos se ha observado una menor conversión de NO_x que la presentada por MB. Además, la incorporación de GO al recubrimiento ha supuesto una disminución de la eficiencia fotocatalítica en este proceso, que podrían estar relacionado con la pérdida de adhesión de la capa fotocatalítica y su vulnerabilidad mecánica, así como la dificultad encontrada para estabilizar una concentración superficial de TiO_2 suficiente para obtener una fotodegradación de NO_x significativa.

Tabla 4. Actividad fotocatalítica en la fotodegradación de MB y NO_x .

| | MB | | NO_x |
|---------------|-------------------------|--------------------|--------------------------|
| | $X_{\text{máx}}$ (%) | $t_{1/2}$ (min) | X_{NO_x} (%) |
| Cer-B | 30 | - | n.d. |
| Cer-T | 43 | 1450 | n.d. |
| Cer-TG | 53 | 1110 | n.d. |
| C-B | 32 | - | 0 |
| C-T | 70 | 190 | 50 |
| C-TG | 53 | 1250 | 43 |
| P-B | 31 | - | 0 |
| P-T | 97 | 100 | 65 |
| P-TG | 72 | 570 | 53 |
| PM-B | 32 | - | n.d. |
| PM-T | 62 | 528 | n.d. |
| PM-TG | 87 | 150 | n.d. |

n.d. no determinado

El aumento de los componentes cerámicos en los soportes de base cemento aumenta la actividad puzolánica al consumir el Ca(OH)_2 liberado durante la hidratación del cemento. Esto, además de mejorar las propiedades mecánicas del cemento, al actuar las partículas de metacaolín como relleno del esqueleto cementicio, disminuye su porosidad y parece favorecer la exposición superficial de la fase activa depositada (Tabla 1).

La interacción establecida entre el recubrimiento fotocatalítico y el soporte determina la cantidad de fase activa fotoexpuesta, la estabilidad mecánica de la misma que podría relacionarse con la durabilidad y, por tanto, su capacidad autolimpiante y fotodegradante.

4. Conclusiones

La presencia de óxido de grafeno en el recubrimiento fotocatalítico ayuda a fijar el TiO_2 en los soportes con contenido cerámico (Cer y PM), observándose un mayor contenido superficial. Los soportes cementicios (C y P) mantienen un contenido de TiO_2 fotoexpuesto menor, que disminuye en presencia de GO, probablemente debido a las propiedades percolativas del soporte.

La capacidad autolimpiante de los recubrimientos de TiO_2 -GO (TG) presenta una mayor eficiencia sobre los soportes con contenido cerámico (Cer-TG y PM-TG), siendo un 10-15% mayor que las

del recubrimiento TiO₂ correspondiente (Cer-T y PM-T). PM-TG mejora la conversión de MB en un 15% respecto a P-TG.

Los soportes cementicios presentan mejores resultados de eficiencia fotocatalítica con el recubrimiento de TiO₂, perdiendo más de un 20% de conversión frente a MB y aprox. del 10% en la fotodegradación de NO_x.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto del Plan Nacional CTM2015-64895-R. G. Luna y A. Tolosana agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad y al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte la financiación de sus contratos predoctorales (BES-2016-077191 y FPU14/01605 respectivamente). Los autores agradecen a JM Cordero por su aportación a la parte experimental.

6. Referencias

- [1] C. George, A. Beeldens, F. Barmpas, J.F. Doussin, G. Manganelli, H. Herrmann, Jörg Kleffmann, A. Mellouki, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(5) (2016) 2.
- [2] P. Fernández-Ibáñez, M.I. Polo-López, S. Malato, S. Wadhwa, J.W.J. Hamilton, P.S.M. Dunlop, R. D'Sa, E. Magee, K. O'Shea, D.D. Dionysiou, J.A. Byrne, *Chemical Engineering Journal*, 261 (2015) 36.
- [3] M. Faraldos, A. Bahamonde, *Catalysis Today*, 285 (2017) 13.
- [4] S. Nishimoto, B. Bhushan, *RSC Adv.*, 3 (2013) 671-690
- [5] EN 16845-1:2017. *Photocatalysis: Anti-soiling chemical activity using adsorbed organics under solid/solid conditions — Part 1: Dyes on porous surfaces.*
- [6] ASTM D3359 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape.
- [7] ISO 22197-1:2016. *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)—Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials—Part 1: Removal of nitric oxide.*

UV-LED/ELECTRO-ATIVAÇÃO DE PERSULFATO CATALIZADO POR ILMENITA PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Jefferson E. Silveira*, Juan A. Zazo, G. Pliego, Jose A. Casas

Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências, Universidad Autónoma de Madrid, Ctra. de Colmenar km 15, Madrid 28049, Espanha

**E-mail: jefferson.silveira@uam.es*

Resumo

Este trabalho avalia o efeito sinérgico na ativação de persulfato para geração de radicais sulfato, via redução catódica, usando um eletrodo de Ti/IrO₂ e Ta₂O₅, via ativação UV com lâmpadas de LED de 365 nm e por último o mineral natural ilmenita (FeTiO₃) como fonte de Fe(II), para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário. As variáveis estudadas incluíram densidade de corrente (j) (5-200 mA cm⁻²) e concentração de persulfato com base na dose estequiométrica para mineralização do lixiviado (5-25%). Em condições ótimas (1 g L⁻¹ de ilmenite, utilizando 25% da dose estequiométrica de PS sob radiação UV-LED), foram obtidos mais de 53% de redução de TOC e completa decomposição de PS. Além disso, foi proposto um segundo tratamento posterior a ativação de PS, levando em conta que o pH final da solução foi considerado ótimo (pH=2.96 após 5 horas de tratamento) para o uso do reagente de Fenton. O efeito da dose de H₂O₂ necessária para mineralização do efluente foi avaliado (12 g L⁻¹ ou 100% da dose estequiométrica referente a 2630 mg L⁻¹ TOC). Através desses dois processos combinados, ativação de PS e Fenton, aproximadamente 90% de TOC foi convertido.

Palavras chave: persulfato, UV-LED, radical sulfato, FeTiO₃, eletro-ativação

Abstract

This work assesses the synergic effect on the activation of persulfate for the generation of sulfate radical via cathodic reduction using a Ti/IrO₂-Ta₂O₅ electrode, via UV activation using 365 nm LED lamps and finally using a natural ilmenite (FeTiO₃) as a source of Fe(II), for the treatment of landfill leachate. The studied variables included current density (j) (5-200 mA cm⁻²) and persulfate concentration based on the stoichiometric dose for leachate mineralization (5-25%). Under optimum conditions (1 g L⁻¹ of ilmenite, using 25% of the stoichiometric dose of PS under UV-LED radiation), more than 53% TOC reduction and complete PS decomposition were obtained. In addition, a second treatment after PS activation was proposed, taking into account that the final pH of the solution was considered optimum (pH = 2.96 after 5 hours of treatment) for the Fenton reagent. The effect of the H₂O₂ dose required for mineralization of the effluent was evaluated (12 g L⁻¹ or 100% stoichiometric dose relative to 2630 mg L⁻¹ TOC). Under these conditions, approximately 90% TOC was converted, with the sum of the processes via activation of PS and Fenton.

Keywords: persulfate, UV-LED, sulfate radical, FeTiO₃, electro-activation

1. Introdução

Em aterros e lixões, quando a matéria orgânica presente no lixo entra em estado de decomposição, se forma o lixiviado, um líquido escuro, com potencial patogênico, toxicológico e de grande variabilidade na sua composição, uma vez que depende diretamente do tipo de resíduo que o origina, em função do tipo de solo, das condições climáticas, da época do ano e da hidrogeologia e idade do aterro. O lixiviado pode conter compostos orgânicos como fenóis, pesticidas e também metais potencialmente tóxicos [1].

Tradicionalmente, os tratamentos físico-químicos e biológicos (coagulação química, eletro-coagulação, oxidação biológica através de lagoas anaeróbias e facultativas entre outros) têm sido utilizados. Entretanto, estes processos apresentam algumas desvantagens, principalmente devido à complexidade e sazonalidade das características do lixiviado; estão sujeitos a variação de volume, carga orgânica, geração de lodo, não removem cor e demandam um longo tempo para remoção da carga orgânica e do potencial patogênico.

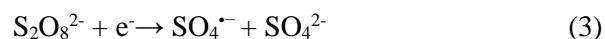
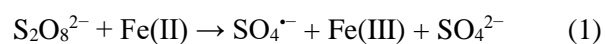
Nesse cenário, os Processos de Oxidação Avançada (POAs) surgiram como uma alternativa para auxiliar essas tecnologias convencionais. Estas técnicas são baseadas na formação de agentes oxidantes (por exemplo, HO[•]). Os POAs típicos incluem o processo fotoquímico (UV/O₃, UV/H₂O₂), fotocatalise (TiO₂/UV) e processos de oxidação química (O₃, O₃ / H₂O₂ e o processo Fenton) [2].

Recentemente, os AOPs baseados no radical sulfato (SO₄^{•-}) ganharam mais atenção. Este radical tem um potencial redox padrão variando entre 2,5 V e 3,1 V, o que é comparável ao de HO[•] bem como uma vida útil mais longa. A ativação do persulfato é até agora o caminho para obter SO₄^{•-}. Geralmente, o íon persulfato pode ser ativado por temperatura, luz UV, íons de metal de transição entre outros. O persulfato ativado via Fe²⁺ é o método mais comumente empregado mundialmente. Embora este processo tenha demonstrado ser eficaz para o tratamento de uma diversidade de compostos orgânicos, ele apresenta como desvantagem a produção de uma grande quantidade de lodo. Nos últimos anos o uso de minerais naturais na ativação heterogênea do persulfato ganhou popularidade. Teel *et al* [3] relataram a decomposição de persulfato utilizando 13 minerais naturais, entre eles, cobaltite, piritita, siderite e ilmenite. No entanto, esses resultados revelaram uma capacidade

escassa de decompor o persulfato em um sistema natural de águas subterrâneas.

Ilmenite (FeTiO₃) como titanato de ferro ferroso, é um semiconductor antiferromagnético, com um intervalo de banda variando entre 2,4 e 2,9 eV, com aplicações potenciais em catalisadores químicos e reações fotocatalisantes.

Até agora, a aplicação da ilmenite como catalisador nos POAs é limitada devido ao seu período de alta indução e uma baixa atividade. Essas desvantagens podem ser superadas através da redução catódica de íons férricos usando processos eletroquímicos e fotoredução do Fe(III) a Fe(II) na superfície do catalisador mediante irradiação UV. Neste sentido, Fe(II) desempenha um papel importante na geração de SO₄^{•-} (Eq. 1). Além disso, o persulfato pode ser efetivamente ativado por luz UV-Visível (Eq.2) e via redução catódica (Eq.3) intensificando o processo [4].



Neste trabalho, persulfato foi ativado eletroquimicamente usando um eletrodo de Ti/IrO₂ e Ta₂O₅ e radiação UV-LED a 365 nm. Ambos processos foram catalisados pelo mineral natural FeTiO₃ para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário. A eficiência do processo foi avaliada quanto ao efeito da densidade de corrente, concentração de persulfato e de FeTiO₃ na mineralização do efluente.

2. Experimental

2.1. Reator fotoeletroquímico

O reator fotoquímico consistiu de 10 lâmpadas UV-LED com 3W de potencia cada, com comprimento de onda de 365 nm, que foram colocados horizontalmente em um tubo de quartzo. O reator fotoquímico foi acoplado a um sistema eletroquímico, consistido de dois eletrodos de malha retangular de 25 cm². Ti/IrO₂-TaO₂ (70Ir/30Ta) foi usado como ânodo e Ti como cátodo, com um espaço de 5 mm entre eles. O lixiviado e o catalisador foram continuamente recirculados com uma bomba peristáltica para manter o catalisador suspenso. Foram estudados vários parâmetros: densidade de corrente (50-200 mA cm⁻²), PS e H₂O₂ (0-25% e 100% da dose estequiométrica respectivamente). A concentração de ilmenite se manteve em 1000 mg L⁻¹.

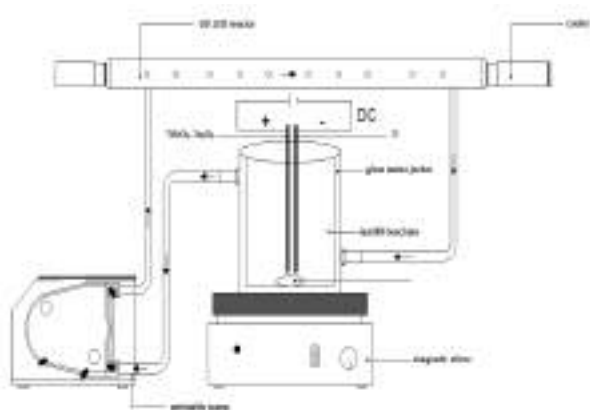


Figura 1. Diagrama esquemático do reator foto eletroquímico.

2.2. Caracterização do catalisador

A determinação do *band gap* foi realizada com base nos espectros de reflectância difusa usando um UV-vis Agilent Varian, Cary 5000. O teor de Fe e Ti da ilmenita fresca foi determinado por fluorescência de raios X de reflexão total, utilizando um espectrômetro TXRF 8030c. As fases cristalinas foram analisadas por difração de raios X (XRD) realizado com um difratrômetro modelo Siemens D-5000 com radiação Cu Ka ($\lambda=1,54\text{\AA}$). Ilmenite foi caracterizada por espectroscopia fotoelétrica de raio X (XPS) com um aparelho VGEscalab 200R equipado com um aparato Thermo Scientific. A área de superfície específica BET (SBET) foi caracterizada por isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K usando um aparelho Micromeritics Tristar 3020.

2.3. Caracterização do lixiviado

A coleta do lixiviado foi realizada em janeiro de 2018 no aterro sanitário da cidade de Madrid, Espanha e mantido sob refrigeração até a realização dos experimentos.

A mineralização foi determinada medindo o carbono orgânico total (TOC) usando um analisador TOC-V CSH, Shimadzu. A demanda química de oxigênio (DQO) foi monitorada usando o método 5210B, usando um digestor de refluxo fechado Hach DRB-200. A absorbância foi monitorada usando um espectrofotômetro UV-Vis (Agilent Cary 60). Os ácidos orgânicos de cadeia curta foram analisados por cromatografia iônica com supressão química (Metrohm 790 IC) usando um detector de condutividade. A concentração de PS residual foi determinada pelo método colorimétrico [5]. O ferro liberado do catalisador e as concentrações de íons metálicos no lixiviado do aterro foram medidos por

espectroscopia de emissão óptica de plasma acoplada indutivamente (ICP-OES) usando um ICP-MS Elan 6000 PerkinElmer Sciex.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização da ilmenita

O catalisador apresentou um *band-gap* de 2,4 eV, com uma razão Fe(II)/Fe(III) na superfície de 0,72 (Figura.2).

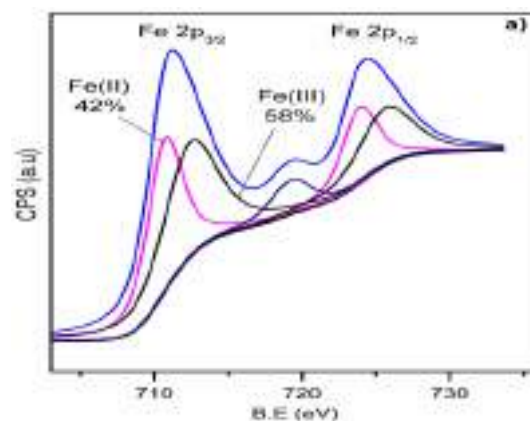


Figura 2. Espectros XPS de Fe_{2p} do catalisador natural.

A Tabela 1 resume as principais propriedades físico-químicas da ilmenite natural

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da ilmenita.

| FeTiO ₃ /Rutilo fases (%) | S _{BET} | Fe/Ti (%) | Fe(III)/Fe(II) superfície |
|--------------------------------------|------------------|-----------|---------------------------|
| 85/15 | 6 | 36/37 | 58/42 |

3.2. Caracterização do lixiviado de aterro

A tabela 2 fornece as características gerais do lixiviado bruto.

Tabela 2. Composição do lixiviado de aterro

| Parâmetros | Valores |
|---|---------|
| COT mg L ⁻¹ | 5600 |
| DQO mg L ⁻¹ | 14680 |
| Cloreto mg L ⁻¹ | 7000 |
| Sulfato mg L ⁻¹ | 1155 |
| Absorbancia (465 nm) | 6.37 |
| pH | 8.56 |
| NH ₄ ⁺ mg L ⁻¹ | 4560 |

3.3. Efeito dos parâmetros operacionais na ativação de persulfato

Experimentos preliminares foram realizados para avaliar o processo sem a presença de PS. A adsorção (FeTiO_3), fotólise (UV-LED) e atividade fotocatalítica (UV-LED/ FeTiO_3) desempenharam um papel insignificante. A oxidação anódica também foi investigada sob densidade de corrente constante de 100 mA cm^{-2} (Fig. 3). Observou-se mineralização parcial de aproximadamente 12%. Isto é possivelmente devido ao fato de que o efluente já contém cerca de 197 mM de cloretos, aumentando a mineralização indireta através da geração de oxidantes adicionais, como cloro/hipoclorito gerados por oxidação anódica de cloreto (Eqs 4 a 6) [6]. Além das reações indiretas, a eletrólise direta na superfície do ânodo, envolvendo a produção de HO^\bullet , gerada a partir da descarga da água, pode contribuir para o processo sinérgico [2].



Foi avaliado o efeito sinérgico entre UV-LED e FeTiO_3 para ativação de PS. Em nosso trabalho anterior [4] observou-se que o PS pode gerar radicais sulfato usando essas diferentes técnicas de ativação, para a mineralização do corante azoico Disperse Blue 3. Um conjunto de quatro controles experimentais foi realizado. O experimento teve controles que eram somente PS (a temperatura ambiente entre 20-25 °C), UV-LED/PS, FeTiO_3 /PS e UV-LED / FeTiO_3 /PS. Nessas condições, a ativação de PS foi escassa, produzindo redução de TOC menor que 5% após 300 minutos de tratamento. O excesso de cor e turbidez comum no lixiviado de aterro, que pode reduzir a penetração da luz através da solução, minimizando a ativação do PS através da luz visível UV e a foto-redução de Fe (III) para Fe (II) na superfície da ilmenita, considerando que Fe (II), e não Fe (III), ativa PS. Além disso, a ativação térmica somente corre entre 30 e 99 °C [7].

A eletrólise também desempenha um papel fundamental na ativação do PS (Eq. (3)). Conforme relatado em nosso estudo [2], esta tecnologia emergente provou ter um bom desempenho na mineralização indireta de corante azoico. Chen e Huang, 2015 [8] e Chen *et al.*, 2014 [9] demonstraram que o PS pode ser ativado usando eletrodo de platina na degradação de anilina e dinitrotolueno. No presente trabalho, a ativação de PS via redução catódica aumentou em 10% o grau de mineralização em comparação

a eletrolise sem eletrólito suporte a 100 mA cm^{-2} usando 25% de PS.

Existem alguns estudos que descrevem o uso de persulfato ativado por eletrólise combinado com outros métodos de ativação química. Lin *et al.*, 2013 [10] relataram a remoção de bisfenol A (BPA) por um processo eletro/ Fe^{3+} /PS usando um eletrodo de Ti / RuO_2 - IrO_2 como ânodo e aço inoxidável como cátodo. A remoção de BPA foi negligenciável no processo Fe^{3+} /PDS. No entanto, Fe^{3+} poderia ser convertido em Fe^{2+} através da redução catódica, e na presença de PS (50 mM), a eficiência de mineralização alcançada foi de 76,5%, superior à eficiência de degradação obtidos na eletrólise e na ativação usando Fe^{3+} /PS (abaixo de 4%). No presente trabalho, quando FeTiO_3 foi adicionado ao reator, em presença ou ausência de irradiação UV-LED, o processo mostrou um aumento na taxa de degradação. Por exemplo, as constantes de velocidade foram $0,425$, $0,587$ e $0,815 \text{ min}^{-1} \times 10^{-3}$, respectivamente, para eletrólise (100 mA cm^{-2}), E.A/ FeTiO_3 /PS e E.A/ FeTiO_3 /UV-LED /PS.

A Figura 3 ilustra a remoção de TOC na presença de diferentes concentrações de PS a 100 mA cm^{-2} usando $1 \text{ g de L}^{-1} \text{ FeTiO}_3$. Como pode ser observado, a mineralização aumentou cerca de 20% quando a dosagem de PS aumentou de 5% (46,8 mM) para 25% (234 mM) devido a uma maior geração de SO_4^\bullet , com uma decomposição de PS em torno de 87% após 300 minutos de reação.

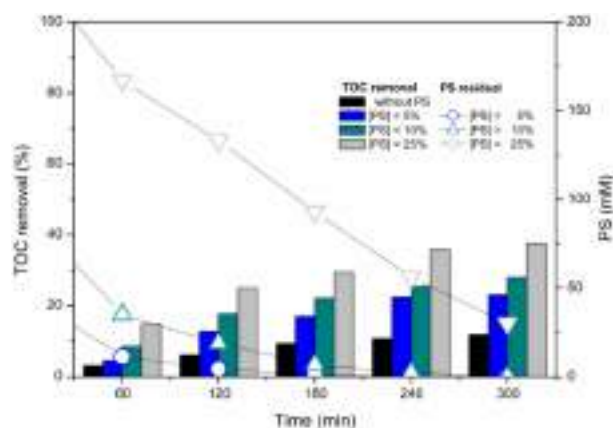


Figura 3. Remoção de TOC e PS residual sob UV-LED/ FeTiO_3 a 100 mA cm^{-2} . Condições Experimentais: $[\text{TOC}]_0 = 5600 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{PS}] = 5\text{-}25\%$, $[\text{FeTiO}_3]_0 = 1 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pH}_0 = 8,56$

O valor máximo teórico na mineralização de TOC ao usar a dose estequiométrica de PS seria $31,7 \text{ mg TOC/g PS}$. O valor experimental ($47,2$

mg de TOC/g PS usando 25% de PS superestimou o valor máximo teórico, o que pode ser justificado pela contribuição de processos de oxidação não envolvendo radicais sulfato. Além disso, a remoção de TOC foi ajustada de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem (k_{obs}). A constante aumentou de 0,464 para 1,79 $\text{min}^{-1} \times 10^{-3}$, quando a dose de PS aumentou de 5 para 25%.

A Figura 4 descreve a mineralização do lixiviado usando diferentes densidades de corrente, usando 25% de PS. O aumento da corrente aplicada levou a um aumento na decomposição do PS em SO_4^{2-} , aumentando a mineralização de 23% a 53% aproximadamente, quando a densidade de corrente variou na faixa de 50-200 mA cm^{-2} .

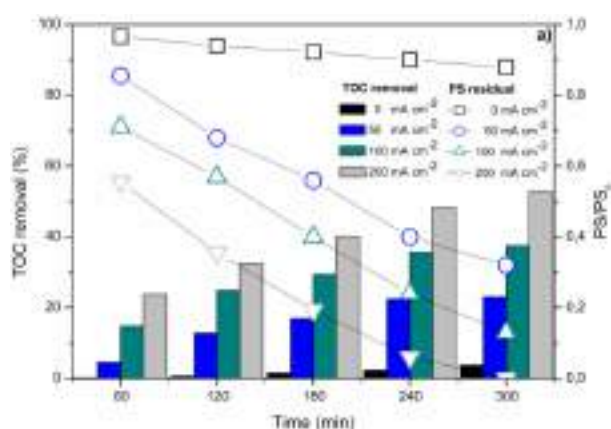


Figura 4. Remoção de TOC e PS residual sob UV-LED/ FeTiO_3 usando diferentes densidades de corrente. Condições Experimentais: $[\text{TOC}]_0 = 5600 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{PS}] = 25\%$, $[\text{FeTiO}_3]_0 = 1 \text{ g L}^{-1}$, $J = 50\text{-}200 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\text{pH}_0 = 8,56$.

Sob estas condições, espera-se que o PS seja quase totalmente convertido. Além disso, o aumento do cloro ativo gerado pelo incremento na densidade de corrente, que por sua vez aumenta a degradação do poluente. Deve-se notar que o SO_4^{2-} da decomposição de PS em solução, pode acelerar a mineralização pela oxidação indireta. Silveira et al., 2014 [1] relataram que durante a eletrooxidação de lixiviado usando densidade de corrente de 250 mA cm^{-2} , com a adição de 0,1 M de Na_2SO_4 , a eficiência de remoção de DQO foi cerca de 15% maior que a de eletrooxidação sem adição de eletrólito suporte. Com base nos valores de TOC obtidos em diferentes densidades de corrente, o consumo elétrico por unidade de massa de TOC (EC_{TOC}) foram estimados. Como pode ser observado (Figura 5), a energia necessária para remover uma massa unitária (kg de TOC) é de cerca de 300 kWh kg^{-1} para remover

12% de TOC a 100 mA cm^{-2} e 154 kWh kg^{-1} TOC para remover 53% de TOC a 200 mA cm^{-2} na presença de 25% de PS.

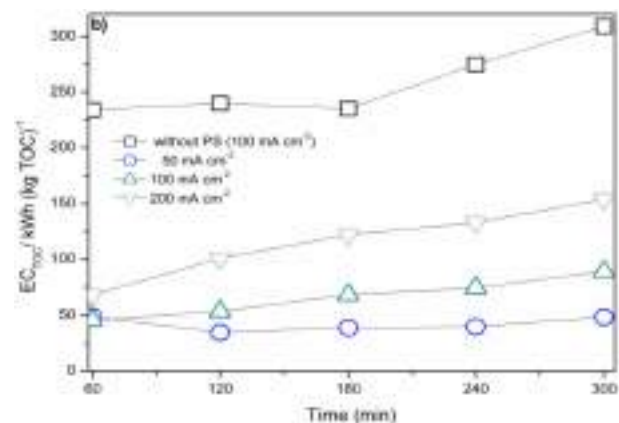


Figura 5. Consumo de energia por unidade de massa de TOC versus tempo de tratamento contendo 25% de PS

Geralmente, altas concentrações de PS induz a diminuição do pH devido a altas quantidades de H^+ envolvidas na redução do PS. Observou-se que o pH diminuiu para o intervalo adequado para a reação de Fenton (Eq.7) de 8,56 para 2,93 (Fig. 6).

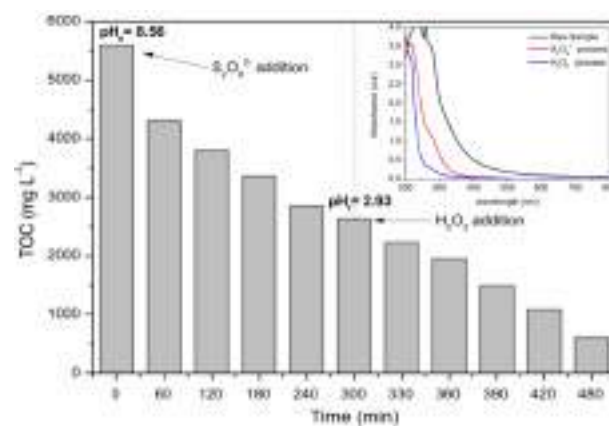


Figura 6. Remoção de TOC usando ativação de PS e reagente de Fenton. Condições Experimentais: $[\text{PS}] = 25\%$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\%$, $[\text{FeTiO}_3]_0 = 1 \text{ g L}^{-1}$, $J = 200 \text{ mA cm}^{-2}$.

O reagente de Fenton pode efetivamente mineralizar o lixiviado em combinação com a ativação de PS, reduzindo o custo operacional, devido à substituição de parte do PS por H_2O_2 . Neste trabalho, o experimento usando 25% da dose de PS foi seguida pela adição de H_2O_2 (12 g L^{-1} ou 100% da dose estequiométrica referente a

2630 mg L⁻¹ TOC). Sob essas condições, as porcentagens de remoção de TOC de 53% foram alcançadas. Quando o H₂O₂ foi alimentado semicontinuamente ao longo dos 180 min do experimento, em três etapas (0, 60 e 120 min), a quantidade total de TOC removido foi aumentada, reduzindo a ocorrência de reações de eliminação competitivas envolvendo Fe²⁺, H₂O₂ e radicais HOx. Como pode ser visto cerca de 80% do TOC é convertido em cerca de 180 min. Normalmente, o TOC residual é composto por espécies resistentes que se acumulam ao final do processo, principalmente ácidos carboxílicos, como ácido acético e fórmico, presentes no efluente final (aproximadamente 900 mg L⁻¹). A perda de ferro do catalisador por lixiviação foi inferior a 1% do ferro total.

4. Conclusões

Um novo processo sinérgico usando um sistema eletrolítico em combinação com radiação UV-LED catalisado pelo mineral natural ilmenita foi desenvolvido, comprovando sua viabilidade para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário por ativação de persulfato. O processo E.A/UV-LED/FeTiO₃ mostrou um efeito sinérgico em relação aos processos individuais. A eficiência de mineralização foi próxima a 55% usando 25% da dose estequiométrica de PS aplicando 200 mA cm⁻² na presença de 1 g L⁻¹ de FeTiO₃ durante 5 horas. O aumento da densidade de corrente aplicada implicou no aumento da geração de radicais sulfato e conseqüentemente no consumo de persulfato. Além disso, sob condições ácidas ao final do tratamento, a proposta do reagente Fenton usando 100% da dose estequiométrica de H₂O₂, aumentou a eficiência global na remoção de TOC em aproximadamente 40%. Esta nova técnica de ativação de PS combinado com Fenton é uma via promissora capaz de mineralizar efluentes complexos como lixiviado de aterro sanitário.

5. Agradecimentos

Comunidade Autónoma de Madrid e MINECO têm apoiado este trabalho através dos projetos S2013/MAE-2716 e CTM2016-76454-R, respectivamente. Jefferson E. Silveira agradece a bolsa de doutorado (BEX 1046/13-6) concedida pela Capes durante o Programa Ciências Sem Fronteiras, do Ministério da Educação do Brasil.

6. Referências

- [1] Silveira, J. E., Zazo, J. A., Pliego, G., Bidóia, E. D., Moraes, P. B. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(2015), 5831-5841.
- [2] Silveira, J. E., Garcia-Costa, A. L., Cardoso, T. O., Zazo, J. A., Casas, J. A. (2017). *Electrochimica Acta*, 258 (2017),927-932.
- [3] Teel, A. L., Ahmad, M., Watts, R. J. *Journal of hazardous materials*, 196 (2011), 153-159.
- [4] Silveira, J. E., Paz, W. S., Garcia-Munoz, P., Zazo, J. A., Casas, J. A. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219 (2017), 314-321.
- [5] Liang, C., Huang, C. F., Mohanty, N., Kurakalva, R. M. *Chemosphere*, 73 (2008), 1540-1543.
- [6] Scialdone, O., Randazzo, S., Galia, A., Silvestri, G. *Water research*, 43(2009),2260-2272.
- [7] Ghanch, A., Tuqan, A. M., Kibbi, N., Geryes, S. *Chemical engineering journal*, 213(2012), 259-271.
- [8] Chen, W. S., Huang, C. P. *Chemosphere*, 125 (2015), 175-181.
- [9] Chen, W. S., Jhou, Y. C., Huang, C. P. *Chemical Engineering Journal*, 252 (2014), 166-172.
- [10] Lin, H., Wu, J., Zhang, H. *Separation and Purification Technology*, 117 (2013), 18-23.

NUEVOS FOTOCATALIZADORES PARA LA DESCONTAMINACION DEL AGUA PREPARADOS A PARTIR DE CELULOSA FUNCIONALIZADA

Hesham Hamad^{a,b}, Esther Bailón-García, Sergio Morales-Torres^a, Francisco Carrasco-Marín^a, Agustín F. Pérez-Cadenas^a, Francisco J. Maldonado-Hódar^a

^a Grupo de Investigación en Materiales de Carbón. Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n. 18071. Granada. España

^b Fabrication Technology Department, Advanced Technology and New Materials Research Institute (ATNMRI), City of Scientific Research and Technology Applications (SRTA-City), New Borg El-Arab City, Alexandria, Egypt.

*E-mail: fjmaldon@ugr.es

Resumen

Se han preparado diversas series de materiales compuestos carbono-Ti para ser usados como fotocatalizadores en la descontaminación del agua. Se eligió celulosa microcristalina (MCC) como precursor del carbono. Para facilitar su impregnación con el alcoxido de Ti la MCC se disuelve en agua mediante tratamientos ácidos (HNO₃ o H₃PO₄) o básicos (NaOH). Durante este proceso se produce simultáneamente la funcionalización de la celulosa, que dependiendo de la naturaleza del agente químico usado, genera grupos oxigenados o de fósforo en la estructura química de las fibras que posteriormente interaccionan con el correspondiente alcoxido de Ti durante la impregnación, determinando la carga, dispersión y naturaleza de los materiales obtenidos. Al carbonizar los materiales impregnados, dichos grupos funcionales determinan también las transformaciones químicas, las fases cristalinas formadas y el tamaño de cristal en cada caso y consecuentemente su comportamiento fotocatalítico. En este trabajo se presenta un estudio detallado de los procesos de síntesis, la caracterización fisicoquímica de los materiales obtenida mediante un amplio conjunto de técnicas experimentales y la relación de estas características con el comportamiento fotocatalítico de los materiales, antes y después de la carbonización.

Palabras clave: fotocatalizadores, materiales compuestos C/Ti, celulosa, funcionalización química, tratamiento del agua

Abstract

Different series of Carbon/Ti composites were prepared and used as photocatalysts for the water decontamination. Microcrystalline cellulose (MCC) was selected as carbon precursor. In order to improve the dispersion of the Ti-precursors during the impregnation process, the MCC was dissolved in water by treatment with inorganic acids (HNO₃ o H₃PO₄) or bases (NaOH). However, during solubilization treatments oxygenated or phosphorous groups, depending on the chemical used, are formed on the cellulose chains. These chemical groups interacts with the Ti-precursors during the impregnation, obtaining different characteristics of the Ti-cellulose materials (charge, dispersion, etc) and also determines the stability and transformation of these materials during carbonization, leading to different chemical phases and crystal size of the Ti-species formed that also determine the photocatalytic performance of the composites. An exhaustive analysis of the synthesis parameters, the characterization of the composites by different experimental techniques and the correlation of the physicochemical properties of the samples with their photocatalytic performance is presented.

Keywords: photocatalysts, C/Ti composites, cellulose, chemical functionalization, water treatments.

1. Introducción

La progresiva escasez de agua en muchas zonas del planeta, progresivamente agravada por el cambio climático, plantea la necesidad de la reutilización de los recursos hídricos para lo cual se necesitan herramientas progresivamente más poderosas que permitan la eliminación de los contaminantes del agua de forma eficiente, barata y accesible.

Entre los procesos de oxidación avanzados (AOPs) los procesos fotocatalizados ofrecen diversas ventajas, fundamentalmente si conseguimos materiales que trabajen de forma eficiente bajo radiación solar. Aunque hay otras muchas alternativas, la mayor parte de los fotocatalizadores están basados en el TiO_2 . No obstante, e independientemente de la fase que presente este material, su actividad bajo radiación solar es escasa dado el alto valor de banda prohibida (3.0 eV para el rutilo y 3.2 eV para anatasa) por lo que se usan diversas aproximaciones para intentar rebajar dicho valor como el dopado con metales [1] o no metales [2], la disminución del tamaño de partícula usando diversos soportes o la preparación de materiales compuestos [3].

Especialmente interesantes resultan los materiales compuestos carbono/Ti, donde la fase carbón genera un fuerte efecto sinérgico mediante una doble vertiente: su alta porosidad favorece la dispersión de la fase activa y la concentración del contaminante, pero además las interacciones metal soporte favorecen también la transferencia electrónica entre ambas fases evitando la recombinación electrón/hueco generado durante el proceso fotocatalítico favoreciendo así la eficiencia del material en la oxidación de compuestos orgánicos disueltos en el agua.

Aunque se han usado diversos tipos de materiales de carbón, algunos de ellos muy específicos como las nanofibras o el grafeno [4] en este trabajo hemos optado por usar un precursor de carbono barato y disponible, como la celulosa. Como se desprende del párrafo anterior, el comportamiento de los materiales obtenidos dependerá de sus propiedades fisicoquímicas y de las interacciones entre fases. A continuación se presenta un detallado análisis de los procesos de síntesis, la influencia del procedimiento experimental en las características fisicoquímicas de los materiales y su correlación con su actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos, para lo que se ha elegido un colorante ampliamente usado en la industria textil como molécula prueba.

2. Experimental

La celulosa microcristalina (MCC) y el isopropóxido de Titanio (TTiP) usados como precursores, así como los distintos reactivos (HNO_3 (70% w/w), H_3PO_4 (85% w/w), NaOH) y disolventes son productos comerciales (Merck) y fueron usados sin tratamientos adicionales.

La preparación de los composites comienza con la solubilización de la estructura cristalina de la celulosa para favorecer su contacto con el TTiP durante la impregnación. Para ello se prepara una suspensión inicial de celulosa en agua (200 g/L) que se agita magnéticamente durante 1 h antes de añadir aproximadamente 0.1 mol de HNO_3 , H_3PO_4 o NaOH en cada caso. La suspensión se calienta a 50°C durante la noche y manteniendo la agitación se consigue la disolución de la celulosa. En la segunda etapa, la cantidad apropiada de TTiP, para obtener en el composite una proporción teórica de 1 celulosa a 6 TiO_2 en masa, se disuelve en heptano y se calienta también a 50°C , añadiendo entonces gota a gota sobre ella la disolución de celulosa previamente preparada. Las muestras se denominan CPT, CNT y CST para los composites celulosa pretratada con fosfórico (P), nítrico (N) y sosa (S) respectivamente.

La suspensión que se forma se envejece en dichas condiciones experimentales durante 24 h y el sólido se recupera por filtración, se lava con agua y acetona y se seca en una estufa a 120°C . Fracciones de cada muestra se carbonizan después en un horno tubular bien a 500 o 800°C en atmósfera de nitrógeno.

Las muestras se analizaron mediante XPS (Kratos Axis Ultra-DLD), TG (Mettler-Toledo TGA/DSC1), difracción de rayos X, DRX (Bruker D8 Advance y microscopia de scanning SEM AURIGA (FIB-FESEM) con microanálisis por EDAX. Los valores de banda prohibida se determinaron a partir de los correspondientes espectros UV/VIS de reflectancia difusa (CARY 5E from VARIAN) transformados usando el método de Kubelka–Munk a partir de los gráficos $(F(R)\cdot hv)^n$ versus E [3,5].

Las propiedades texturales se determinaron a través de las correspondientes isotermas de adsorción de N_2 a -196°C obtenidas mediante un equipo Autosorb-1 de Quantachrome. La ecuación de BET se usó para determinar el área superficial y la ecuación de Dubinin–Radushkevich para la determinación del volumen de microporos [6]. El volumen de nitrógeno adsorbido a $P/P_0=0.95$ se considera como el volumen total de poros.

La degradación del colorante Orange-G se llevó a cabo usando la radiación UV de una lámpara de vapor de Hg de baja presión (TNN 15/32, 15 W, HNG-Germany) que emite a 254 nm colocada en el tubo de cuarzo central de un reactor de vidrio (8.5 x 20 cm) con agitación magnética. Los ensayos de adsorción de colorante se llevan a cabo antes de los ensayos catalíticos, de forma que una vez saturada la muestra se corrige la concentración de colorante a 20 mg/L y entonces se conecta la lámpara correspondiendo este instante al $t=0$ del estudio cinético. La concentración de composite en la suspensión fue de 1 g/L.

3. Resultados y discusión

Evidentemente la actividad del fotocatalizador final dependerá tanto de por tanto del tamaño y dispersión de la fase activa como de la interacción de la misma con el correspondiente soporte, que está determinada por los grupos superficiales introducidos durante la solubilización, la carga de Ti y la temperatura de pretratamiento, que determina tanto el grado de pirólisis de la celulosa como la estabilización de las distintas fases cristalinas de la fase activa.

Para poner de manifiesto el efecto de los reactivos sobre la celulosa se recuperaron muestras de soporte puro (sin impregnar con Ti) tras los correspondientes tratamientos de solubilización. Se aprecia a simple vista un cambio de color, así, mientras que la MCC original es blanca, la muestra CS es gris, la CN parda y la CP negra, indicando el fuerte efecto de cada agente en la estructura de la celulosa. Los análisis de XPS mostraron contenidos en P cercanos al 6% en peso, mientras que la cantidad de nitrógeno detectada es inferior del 1% en las muestras CP y CN respectivamente. Los contenidos en oxígeno aumentaron ligeramente en ambos casos.

La DRX de los soportes pretratados muestra que la MCC original presenta una estructura tipo II con picos principales a 20 y 22°. Esta estructura se preserva tras los tratamientos en sosa y nítrico, es decir, durante el secado se produce de nuevo el reordenamiento de las cadenas de celulosa y la regeneración de los puentes de hidrógeno que generan la estructura cristalina de la celulosa. Sin embargo, la muestra tratada con fosfórico es amorfa. Esto implica que los grupos voluminosos de fósforo evitan la reconstrucción del ordenamiento cristalino de la celulosa. Esta idea se confirma al analizar los difractogramas de las muestras impregnadas con Ti, donde en ningún

caso se observan ahora picos correspondientes a la fase celulosa, por lo que los compuestos de Ti anclados también impiden la regeneración de las interacciones entre las cadenas de celulosa. Los contenidos en TiO₂ obtenidos por TG en aire fueron de 63 y 74% para el CNT y CPT respectivamente, confirmando la influencia de los grupos superficiales en la fijación del alkóxido.

Tras los tratamientos térmicos tanto la naturaleza de la fase inorgánica como su dispersión varían en función del pretratamiento del soporte y la temperatura de carbonización. En la Figura 1 se muestra como las muestras CNT y CST estabilizan la fase rutilo incluso a bajas temperaturas de carbonización (500 °C), mientras que la muestra CPT permanece amorfa a esta temperatura. Se observa no obstante una mayor cristalinidad en la muestra CNT500. Al aumentar la temperatura de pretratamiento hasta 900 °C, el tamaño de las partículas de rutilo en las muestras CNT y CST aumenta, pero en el caso de la muestra CPT no se forma TiO₂, sino que el titanio reacciona con los grupos fosfato de la superficie de la celulosa formando otro tipo de compuestos, en este caso, TiP₂O₇ (JCPDS no. 38-1468) [7].

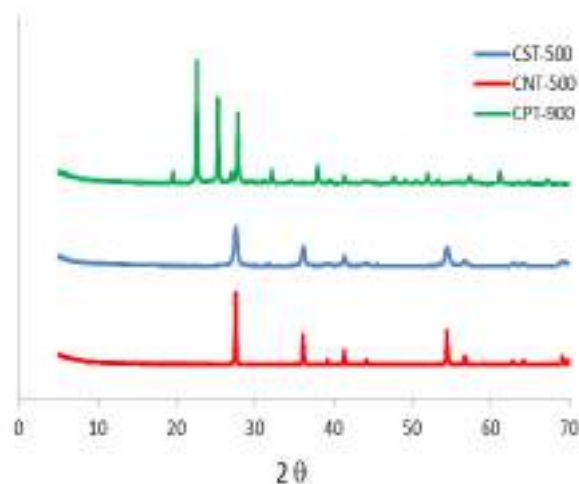


Figura 1. XRD de los composites C/Ti obtenidos a 500 o 900°C.

La morfología de las muestras también cambia en el mismo sentido. Esto ha sido puesto de manifiesto a través de los análisis realizados mediante SEM / EDX (Figura 2). En la muestra CPT el composite presenta un aspecto fibroso, mientras que en el CNT o CST está formado por la agregación de partículas redondeadas, no obstante los análisis de EDX mostraron la homogeneidad de las muestras en ambos casos. En todos los casos se obtienen composites con entramados tridimensionales altamente porosos.

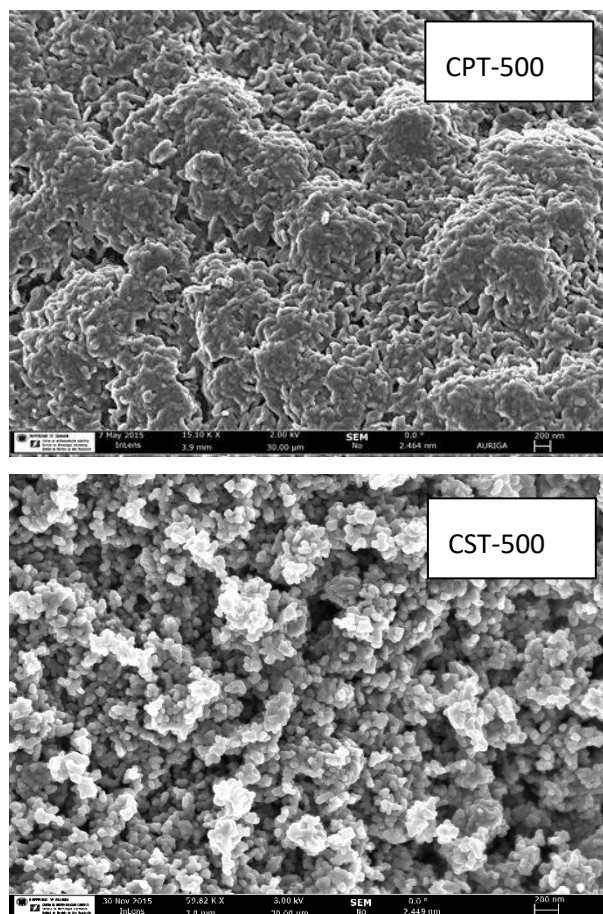


Figura 2. Morfología de los composites (SEM) obtenidos a 500°C.

Las características texturales están claramente relacionadas con la morfología. Las isothermas de adsorción de N₂ son en general del tipo II-III, (Figura 3) indicando en general el carácter macroporoso de las muestras, sin embargo, presentan en ocasiones elevadas pendientes y significativos ciclos de histéresis, correspondientes al llenado de los mesoporos en las estructuras tridimensionales.

Tabla 1. Valores de superficie y volumen de poros

| Muestra | S _{BET} m ² ·g ⁻¹ | W ₀ cm ³ ·g ⁻¹ | V _T cm ³ ·g ⁻¹ |
|---------|---|--|--|
| CPT500 | 28 | 0.013 | 0.286 |
| CPT900 | 30 | 0.017 | 0.368 |
| CNT500 | 124 | 0.050 | 0.175 |
| CPNT500 | 165 | 0.040 | 0.397 |
| CST500 | 77 | 0.023 | 0.497 |

(W₀ = volumen de microporos, V_T = volumen total de poros)

La superficie BET de los composites es significativamente baja en los carbonizados derivados de la muestra CPT, donde los valores de

porosidad se ven poco influenciados por la temperatura de carbonización a pesar de las transformaciones cristalinas que ocurren al incrementar la temperatura anteriormente descritas. El volumen de microporos parece estar favorecidos en los composites tras el tratamiento con nítrico (Tabla 1) lo que por lo general estos materiales presentan valores de superficie más altos, incluso cuando la celulosa se trata con mezcla de ambos ácidos. Aunque tras el tratamiento con sosa el composite presenta el mayor volumen total de poros de la serie, los valores de superficie son intermedios debido al gran tamaño de los mismos. Como se observa en la correspondiente isoterma (Figura 3) la adsorción de N₂ solo aumenta drásticamente a P/P₀ ≈ 1.

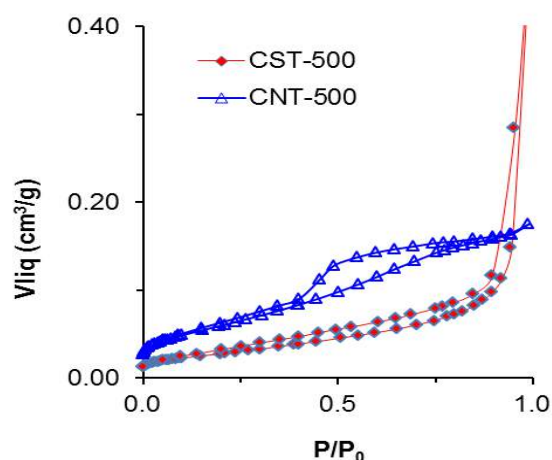


Figura 3. Isothermas de adsorción de N₂ sobre los composites CST y CNT tratados a 500 °C.

La afinidad de los composites por el contaminante a degradar (orange G) se determinó a través de las correspondientes cinéticas de adsorción (Figura 4). Se observa como la velocidad y la capacidad de adsorción del composite CNT500 es la más elevada de la serie, presenta el mayor volumen de microporos aunque es la muestra con menos porosidad total. Igualmente, la muestra CPNT500, que presenta el mayor valor de S_{BET} e incluso un alto valor de volumen total de poros presenta un comportamiento similar al composite CPT500, con valores de superficie significativamente más bajos. Esto pone de manifiesto que la afinidad de la superficie por el colorante está fuertemente influenciada por la química superficial y no solo por la porosidad. Los grupos fosfato podrían inhibir en cierta forma la adsorción del colorante en disolución.

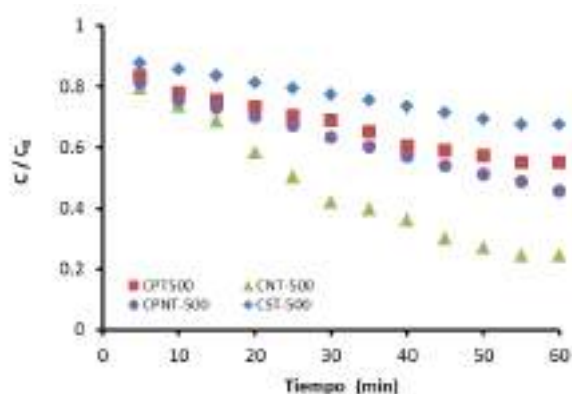


Figura 4. Cinética de adsorción del colorante en los diversos composites.

Una vez saturadas las muestras por adsorción, se corrige la concentración de colorante en la disolución hasta los 20 mg/L y se conecta la lámpara UV. Este tiempo marca el inicio de la reacción. Los resultados catalíticos obtenidos se muestran en la Figura 5. En todos los casos se observa la decoloración total de la disolución en solo 30 min de exposición. El fotocatalizador más activo es de nuevo el CNT500, a pesar de que presenta un mayor tamaño de cristal (Figura 1), probablemente favorecido como se ha comentado anteriormente por una mayor concentración de contaminante preadsorbido, mientras que el fotocatalizador CPT500 presenta también una actividad elevada a pesar de su baja superficie específica. Este comportamiento podría estar relacionado con su carácter amorfo, alta dispersión y las interacciones de los grupos fosfato con la fase activa de Ti. Todos los composites, independientemente del pretratamiento de la celulosa, son más activos que el P25 comercial en la degradación del colorante.

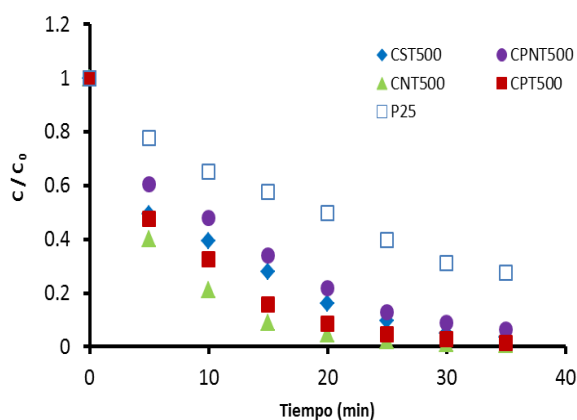


Figura 5. Cinética de fotodegradación del colorante con los distintos composites C/Ti.

4. Conclusiones

Se han sintetizado una serie de materiales compuestos C/Ti usando la celulosa microcristalina como precursor de carbono y soporte del Ti. Para facilitar la impregnación del soporte la estructura cristalina de la celulosa se disuelve usando tratamientos ácido y básicos.

La funcionalización de las cadenas de celulosa durante estos tratamientos determina las interacciones del soporte con el alcoxido de Ti, así como las transformaciones de ambas fases durante los procesos de carbonización. Se estabiliza la fase rutilo a baja temperatura mediante los grupos oxigenados mientras que los grupos fosfato inhiben el crecimiento cristalino de la fase Ti hasta temperaturas de pirólisis entorno a los 900 °C donde cristaliza el TiP_2O_7 .

Las interacciones de los materiales obtenidos con el colorante, y la actividad de los mismos en los procesos de fotodegradación, están determinadas por su porosidad (morfología), tamaño de partícula y naturaleza de la fase activa formada, todas ellas fuertemente dependientes de la funcionalización original de la celulosa. Todos los composites sin embargo, son más activos que la fase comercial P25.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los fondos FEDER y los proyectos CTQ2013-44789-R (MINECO-España) y P12-RNM-2892 (Junta de Andalucía). H. Hamad agradece la beca predoctoral del programa Erasmus-Mundus (Al-Idrisi II). SMT agradece el contrato "Proyectos de Investigación para la Incorporación de Jóvenes Doctores".

6. Referencias

- [1] W. Zhang, Y. Liu, X. Pei, X. Chen, *J. Phys. Chem. Solids* 104 (2017) 45-51.
- [2] A. Brindha, T. Sivakumar, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 340 (2017) 146-156
- [3] E. Bailón-García, A. Elmouwahidi, M.A. Álvarez, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, *Appl. Catal. B: Environ.*, 201 (2017) 29-40
- [4] S. Morales-Torres, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (2012) 3676-3687
- [5] R. López, R. Gómez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 61 (2012) 1-7
- [6] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988
- [7] A. Muto, K. Ida, T. Bhaskar, M.A. Uddin, S. Takashima, T. Hirai, Y. Sakata, *Appl. Catal. A: Gen.*, 260 (2004) 163-168

DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO ZnO IMPREGNADO COM FERRO E PRATA

Lariana N. B. Almeida^a, Giane G. Lenzi^b, Juliana M. T. A. Pietrobelli^b, Onelia A. A. Santos^{a,*}

^a Laboratório de Catálise /Dpto. De Engenharia Química/ Universidade Estadual de Maringá/ Avenida Colombo nº5790 CEP 87020-900, Maringá, Brasil.

^b Laboratório de Processos de Separação e Tecnologia Ambiental/Dpto. De Engenharia Química/ Universidade Tecnológica Federal do Paraná/ Avenida Monteiro Lobato, s/n-Km 04 CEP 84016-210, Ponta Grossa, Brasil.

*E-mail: oneliaandreo@hotmail.com

Resumo

O composto orgânico cafeína quando detectado em matrizes ambientais como as águas superficiais e as águas subterrâneas é considerado como um contaminante emergente, no qual seus efeitos ainda são desconhecidos. Sendo assim, na presente pesquisa preparou-se catalisadores a base de óxido de zinco impregnados com ferro e prata para a reação de degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea. O método de impregnação por via úmida com excesso de solvente foi aplicado à preparação dos materiais. Os catalisadores preparados foram caracterizados por adsorção de N₂, difração de raios-X e espectroscopia fotoacústica. Em seguida, foram realizados os testes de fotodegradação e de fotólise, nos quais pôde-se observar que somente a presença da radiação não foi possível degradar suficientemente a cafeína e que os catalisadores preparados apresentaram degradação acima de 70% ao final de 300 minutos de reação, sendo que o melhor catalisador estudado foi o que continha 8% Ag em ZnO não calcinado. Deste modo, estes resultados ressaltam que a metodologia empregada nesta pesquisa, tanto para o preparo dos catalisadores quanto no processo da reação de fotocatalise foi eficiente na degradação da cafeína.

Palavras chave: Cafeína, ZnO, fotocatalise heterogênea, degradação.

Abstract

The organic compound caffeine when detected in environmental matrices such as surface waters and groundwater is considered as an emerging contaminant, in which its effects are still unknown. Therefore, in the present research, zinc oxide based catalysts impregnated with iron and silver were prepared for the reaction of caffeine degradation by heterogeneous photocatalysis. The wet impregnation method with excess solvent was applied to the preparation of the materials, later they were characterized by adsorption of N₂, X-ray diffraction and photoacoustic spectroscopy. Then, the photodegradation and photolysis tests were carried out, in which it was observed that only the presence of the radiation could not sufficiently degrade the caffeine and that all the catalysts studied here presented degradation above 70% at the end of 300 minutes of the reaction, and the best catalyst studied was that containing 8% Ag in non-calcined ZnO. Thus, these results point out that the methodology employed in this research, both for the preparation of the catalysts and in the process of the photocatalysis reaction, was efficient in the degradation of the emerging contaminant, caffeine, which could later be used for a mixture of other contaminants.

Keywords: Caffeine, ZnO, heterogeneous photocatalysis, degradation.

1. Introdução

Resultante principalmente da atividade humana, variados compostos orgânicos, denominados como “contaminantes ou poluentes emergentes” estão sendo detectados em diversas matrizes ambientais tais como em efluentes da estação de tratamento de esgoto [1], em águas de superfície [2, 3, 4] em águas para consumo humano [5, 6] e em águas subterrâneas [4, 7, 8].

O termo poluente ou contaminante emergente compreende compostos com características e aplicações diversas podendo ser substâncias já conhecidas e que até então não havia técnicas analíticas para determiná-las no ambiente, bem como inclui aqueles compostos que recentemente foram descobertos e classificados como contaminantes, sendo que a principal fonte de descarte destes compostos no meio ambiente são os esgotos lançados diretamente em corpos d'água [8, 9].

Como exemplo, têm-se produtos de higiene pessoal, produtos farmacêuticos, aditivos alimentares, desreguladores endócrinos, dentre outros compostos como a cafeína. A cafeína é uma substância orgânica pertencente à classe das metilxantinas; que têm a capacidade de estimular o sistema nervoso central [11]. Essa substância pode ser encontrada em diversos produtos alimentícios, tais como café, chás, chocolates, que são diariamente consumidos por grande parte da população mundial [11,12].

Após o consumo da cafeína, a excreção pelos seres humanos, acontece, principalmente por meio da urina ou então pelo despejo direto de bebidas como chás e cafés que não foram consumidos totalmente, atingindo assim o efluente doméstico [11]. Em seguida, este efluente ou passa pelas ETEs (Estações de Tratamento de Esgoto) ou então é despejado diretamente sem tratamento prévio, em águas superficiais, fazendo com que, a cafeína, dentre outras substâncias, seja detectada em matrizes aquáticas.

Diante desta problemática, pesquisadores tem estudado a possível eliminação deste composto presente na água, de modo que a técnica apresente completa mineralização do poluente. Tem-se como exemplo, processos oxidativos avançados como o uso da fotocatalise heterogênea com TiO_2 , fotólise, peroxidação, fotoperoxidação, reação de Fenton ou Foto-fenton [13, 14, 15, 16, 17].

A fotocatalise heterogênea utiliza-se de irradiação, para realizar a excitação dos elétrons, e assim a transição eletrônica, de determinado semicondutor, gerando radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$) os quais posteriormente podem reagir com o poluente orgânico oxidando-os [18, 19].

Sendo assim, dentro outras variáveis, o fotocatalisador ou semicondutor é de fundamental importância na fotocatalise heterogênea, saber selecionar o material a ser utilizado é um passo determinante para o bom desempenho da reação. Além disso, pode-se realizar um melhoramento do semicondutor, esse aprimoramento pode efetuar-se, por exemplo, por meio da adição de metais em semicondutores (exemplo dióxido de titânia (TiO_2)) e óxido de zinco (ZnO) com o intuito de melhorar o desempenho fotocatalítico do material.

O ferro é um dos metais mais abundantes na Terra e o emprego deste metal na ciência é muito diversificado, sendo que na catálise e adsorção, o mesmo se torna interessante devido às suas características redox e texturais, bem como quando impregnado em suportes pode melhorar o comportamento e o desempenho do catalisador [20, 21].

Ainda neste contexto, em determinado estudo realizado em 2016, os pesquisadores verificaram que dentre os íons metálicos que foram adicionados ao TiO_2 , o ferro com a porcentagem de 0,5% apresentou uma melhora na fotoeficiência em relação ao TiO_2 P-25 Degussa puro, dessa forma a avaliação da impregnação de ferro em suportes como ZnO se torna interessante, pois o custo do ferro é relativamente baixo em relação a outros mais nobres como, por exemplo, o ouro [22]

Já a prata apresenta a menor resistividade dos metais, alta resistência a oxidação e não é tóxico. Utilizar prata em ZnO , por exemplo, pode fazer com que haja uma melhoria na distribuição de cargas na superfície, nas propriedades óticas e pode evitar a recombinação do par elétron-lacuna [23]. Alguns trabalhos já relataram melhoria na degradação de alguns contaminantes como Rodamina B, indigotina (composto da tinteira do azul anil), desinfecção da água com E. coli, quando utilizaram Ag em TiO_2 na reação de fotocatalise [24], bem como na redução de mercúrio (II) quando utilizado catalisador de Ag/TiO_2 [25].

Sendo assim, este estudo teve como objetivo avaliar o desempenho catalítico do ZnO impregnados com ferro e prata, na degradação da cafeína em meio aquoso por fotocatalise heterogênea.

2. Experimental

2.1 Preparação dos catalisadores

A impregnação de Fe e Ag em ZnO realizou-se por meio da técnica de impregnação por via úmida com excesso de solvente. A metodologia prosseguiu com os seguintes passos: em um béquer pesou-se a quantidade desejada de ZnO e, em um outro béquer pesou-se a quantidade do sal precursor do metal, nitrato de prata (AgNO_3) e ou

nitrito de ferro III (ico) ($\text{Fe}(\text{NO}_2)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) necessária para a impregnação do suporte. Neste último béquer adicionou-se água ultrapura (milipore Mili-Q) até completa solubilização do sal precursor do metal. Em seguida, o óxido usado como suporte e a solução aquosa contendo o metal foram misturados e mantidos sob agitação constante por 24 horas à temperatura ambiente. Após a obtenção da mistura, o excesso de solvente (água) foi retirado por evaporação à vácuo no sistema de rotaevaporação com aquecimento, na temperatura de 90°C e, em seguida, o catalisador foi colocado em uma estufa com circulação e renovação de ar (SOLAB – SL 102) a 100°C por 20 horas para completa secagem do material. Em seguida, os catalisadores já secos foram calcinados a 400°C em forno mufla.

2.2 Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores foi efetuada por três técnicas:

Propriedades Textuais: As propriedades porosas dos catalisadores, tais como área superficial específica (Método B.E.T.), volume de poro e diâmetro médio dos poros foram determinadas utilizando QUANTACHROME - Modelo Nova-1200 com adsorção de N_2 a 77 K., sendo as amostras submetidas previamente a um tratamento térmico a 573 K, sob vácuo de 2 horas para eliminar possível água existente dentro dos poros dos sólidos.

Difração de Raios-X (DRX): As amostras foram medidas em um difratômetro Rigaku-Denki com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a uma tensão de 140 V e uma corrente de 40 mA. Os padrões obtidos foram então comparados com os cartões de dados de difração do *Joint Committee of Powder Diffraction Standards*.

Espectroscopia fotoacústica: Técnica que permite determinar a energia mínima necessária para excitação do elétron, ou seja, sua energia de *band gap*. As condições utilizadas foram: 20Hz de frequência de modulação e registrados entre 220 e 270 nm. Os espectros foram normalizados com amostra de carvão. A energia de *band gap* foi então calculada por meio da Equação 1:

$$\lambda = \frac{hc}{E_{gap}} = \frac{1240}{E_{gap}} \quad (1)$$

2.3 Experimentos de fotocatalise

As soluções estoque de cafeína (20 mg L^{-1}) foram preparadas utilizando cafeína (Vetec, 99% de pureza) com água ultra-pura. As reações foram realizadas num reator cilíndrico de 2000 mL com 1000 mL de solução de cafeína e 0,3 g de fotocatalisador. O reator foi encamisado para manter a água em temperatura constante $\sim 23^\circ\text{C}$, o

sistema ainda continha fluxo de oxigênio e agitação magnética e para obter-se uma mistura homogênea. A lâmpada utilizada para estes experimentos foi instalada a aproximadamente 20 cm acima da solução aquosa (lâmpada de vapor de mercúrio com média pressão de 125 W) e os testes foram realizados com um tempo de 300 minutos. A Figura 1 apresenta o esquema do sistema experimental. Em tempos estabelecidos, amostras foram coletadas, filtradas (filtro de seringa com $0,22 \mu\text{m}$, diâmetro 13 mm e membrana de nylon) em seguida realizava-se a determinação da concentração de cafeína por meio de um espectrofotômetro UV-Vis (Femto-800XI).

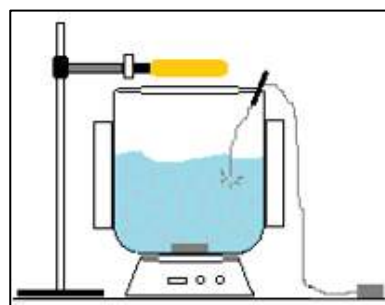


Figura 1. Esquema do sistema para as reações de fotocatalise.

2.4 Fotólise

O teste de fotólise foi realizado com as mesmas características do teste de fotocatalise, contudo, sem a presença da luz.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos catalisadores

Em relação às propriedades texturais, os resultados obtidos por meio da análise de adsorção de N_2 são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de área específica (S_0), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_m).

| Catalisador | S_0 (m^2/g) | V_p (cm^3/g) | d_m (\AA) |
|-----------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| ZnO | 08 | 0,0115 | 29 |
| ZnO cal | 10 | 0,0128 | 26 |
| 8%Fe em ZnO | 11 | 0,0161 | 31 |
| 8%Fe em ZnO cal | 07 | 0,0099 | 31 |
| 8%Ag em ZnO | 08 | 0,0113 | 29 |
| 8%Ag em ZnO cal | 08 | 0,0101 | 27 |

Por meio da Tabela 1, pode-se verificar que os valores obtidos para as áreas específicas são da mesma ordem de grandeza da obtida para o ZnO, indicando que o método de preparação dos catalisadores por impregnação mantém as características texturais do material usado como

suporte. Ainda sobre área específica, com relação ao processo de calcinação, observa-se que este tratamento térmico exerce pouca ou nenhuma influência. Já o pequeno aumento observado no valor da área específica com a calcinação do catalisador ZnO pode estar relacionado à liberação de resíduos adsorvidos na superfície do catalisador durante a manipulação das amostras, ou ainda que não foram totalmente eliminados durante o processo de secagem. Por sua vez, observa-se que para o catalisador 8%Fe/ZnO o tratamento térmico de calcinação provocou uma diminuição no valor obtido para a área específica, indicando que para este catalisador a calcinação a 400°C pode ter provocado a aglomeração das partículas, por sinterização, e perda de grupos hidroxila superficiais [25, 26].

Em relação ao DRX, a Figura 2 apresenta os resultados obtidos.

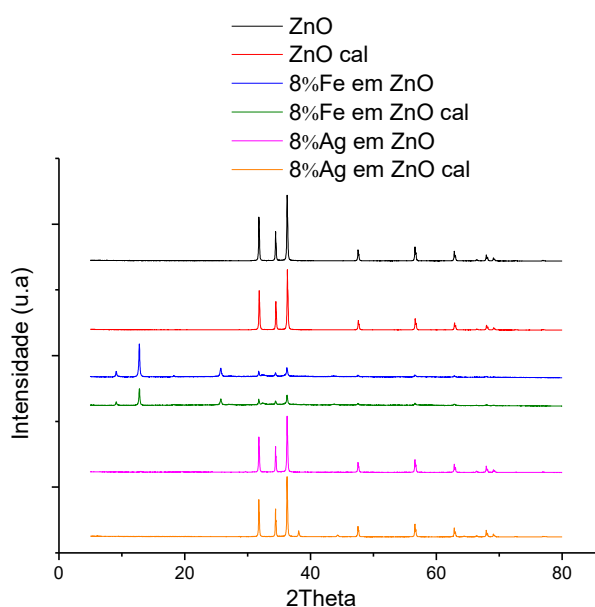


Figura 2. Difratomogramas do DRX para os catalisadores a base de ZnO.

Observando a Figura 2 verifica-se que para os óxidos de zinco puro, não calcinado e calcinado características de cristalinidade em forma hexagonal *wurtzite*, sendo esta, a mais comum para este material. Os picos característicos para este material estão localizados em aproximadamente $2\theta = 32, 34, 36, 47, 57, 62$ e 68° . Sendo assim, o tratamento térmico não alterou a estrutura cristalina do material. Semelhantes resultados foram encontrados na literatura [27] que, variando a temperatura de calcinação do ZnO entre 350 e 450 °C não identificou alteração nos picos típicos da forma *wurtzite* hexagonal de ZnO.

Sobre os catalisadores contendo 8% de prata (8%Ag/ZnO), não calcinado, além dos picos característicos do óxido de zinco com

cristalinidade hexagonal *wurtzite* foram ainda identificados picos relacionados a nitrato de prata (AgNO_3) em formato cristalino ortorrômbico ($2\theta = 20, 22, 24, \text{ e } 43^\circ$). Por outro lado, para o catalisador calcinado foram identificados picos relacionados à prata (Ag) com sistema cristalino cúbico ($2\theta = 38, 44 \text{ e } 64^\circ$). Resultados similares foram encontrados por [28] ao estudarem nanocatalisadores de ZnO dopados com prata. Os pesquisadores identificaram Ag em fase cúbica, com picos característicos localizados na mesma posição dos encontrados neste trabalho bem como, óxido de zinco em formato hexagonal *wurtzite*.

Quanto aos catalisadores contendo 8% de ferro (8%Fe/ZnO), nota-se a presença de picos característicos relativos ao ZnO hexagonal, contudo, com menor intensidade. Para os catalisadores, calcinado e não calcinado, encontrou-se óxido de ferro (Fe_3O_4) com sistema cristalino ortorrômbico ($2\theta = 9, 12, 25 \text{ e } 43^\circ$).

Pesquisa recente [29] em que se desenvolveu catalisadores à base de ZnO dopados com diferentes quantidades de ferro, na análise de DRX foi possível verificar que a intensidade dos picos de ZnO também foi menor com a adição do metal. Da mesma forma, observaram uma diminuição da intensidade dos picos com o aumento da quantidade do metal na amostra, além disso, houve ainda pequeno deslocamento destes mesmos picos, o que não fora observado neste trabalho.

Quanto à análise de espectroscopia fotoacústica a Tabela 2 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 2. Energia de *band gap* (eV) e comprimento de onda (λ) obtidos para os catalisadores calcinados (cal) e não calcinados.

| Catalisador | Band Gap (eV) | λ (nm) |
|--------------|---------------|----------------|
| ZnO | 3,12 | 397 |
| ZnO cal | 3,11 | 398 |
| 8%Fe/ZnO | 3,37 | 367 |
| 8%Fe/ZnO cal | 3,65 | 339 |
| 8%Ag/ZnO | 3,92 | 316 |
| 8%Ag/ZnO cal | 3,88 | 319 |

O valor do *band gap* obtido para o ZnO não calcinado foi de aproximadamente 3,12 eV e para o ZnO calcinado foi de 3,11 eV, essa pequena diferença indica que o processo de calcinação a 400°C exerceu pouca ou nenhuma influência na energia de *band gap* do ZnO. Por outro lado, de modo geral, tanto a adição de ferro quanto prata levaram a um aumento na energia de *band gap* do ZnO. De acordo com [30] a adição de alguns elementos, tais como Ga, In, Mg, pode provocar um deslocamento da borda de adsorção óptica dos

cristais fazendo com que o valor do *band gap* aumente, o que pode ter acontecido neste trabalho. Em relação ao comprimento de onda (λ) calculado a partir da Equação (1) pode-se verificar que todos os fotocatalisadores estão na região do ultravioleta $\lambda < 400$ nm.

3.2 Experimentos de fotocatalíse

As curvas de concentração de cafeína versus tempo de reação são mostradas na Figura 3.

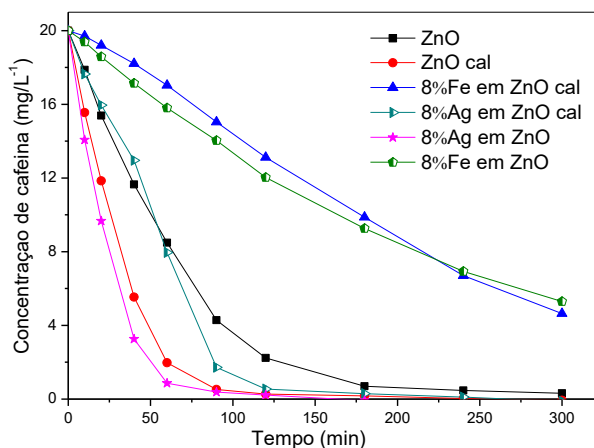


Figura 3. Degradação fotocatalítica da cafeína.

De modo geral, todos os catalisadores estudados apresentaram boa degradação da cafeína, ou seja, acima de 70% ao final dos 300 minutos de reação.

Em ordem decrescente de desempenho pode-se organizar os catalisadores da seguinte forma: 8%Ag em ZnO > ZnO cal > 8%Ag em ZnO cal > ZnO > 8%Fe em ZnO cal > 8%Fe em ZnO, sendo que o catalisador com 8%Ag em ZnO, em 120 minutos já apresentou uma degradação da cafeína de 100%.

Ainda para os catalisadores de ZnO calcinado e não calcinado, verifica-se que tanto a energia de *band gap*, quanto a estrutura cristalina do ZnO, praticamente não terem sido alterados com o tratamento térmico de calcinação, notou-se um aumento na área específica (de 8 para 10 m²/g), o que pode ter favorecido o desempenho do catalisador. De acordo com [27] maior área específica e maior estrutura porosa favorecem a adsorção dos reagentes na superfície do ZnO que pode facilitar a reação na interface, além disso a estrutura porosa melhora a absorção óptica através da dispersão da luz.

Ainda em análise a Figura 3, nota-se que a adição de ferro não favoreceu o desempenho do catalisador de ZnO, visto que, 8%Fe em ZnO não calcinado e 8%Fe em ZnO calcinado apresentaram, ao final de 300 minutos uma degradação de 73,5% e 76, 8%, respectivamente.

Em contrapartida a adição de prata aumentou a atividade catalítica em relação ao ZnO puro,

contudo a calcinação influenciou negativamente o desempenho na primeira hora de reação, uma vez que a degradação da cafeína foi de aproximadamente 96% e de 60%, respectivamente para as amostras não calcinadas e calcinadas. Embora os catalisadores 8%Ag/ZnO, não calcinado e calcinado, atinjam 100% de degradação de cafeína ao fim dos 300 min de reação. Ainda sobre os catalisadores com Ag, quando se observa os espectros do DRX nota-se que há diferença na composição da estrutura do catalisador 8%Ag/ZnO, calcinado e não calcinado, ou seja, AgNO₃ para o catalisador não calcinado e apenas Ag para o catalisador calcinado. Possivelmente a presença de AgNO₃ favoreceu a atividade catalítica do ZnO.

3.3 Fotólise

O resultado obtido com o teste de fotólise aplicado na degradação da cafeína está apresentado na Figura 4. Observa-se que degradação da cafeína somente na presença da irradiação da lâmpada de 125 W, atingiu uma porcentagem de degradação, ao final dos 300 minutos de reação, de apenas 7%, sendo que nos primeiros 120 minutos a degradação manteve-se abaixo dos 2,5% o que demonstra a necessidade de introduzir-se um fotocatalisador.

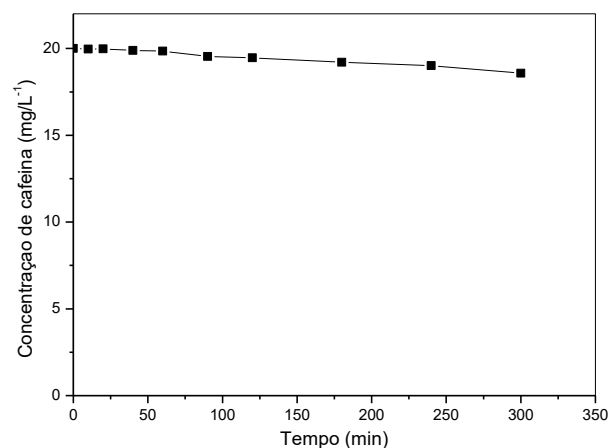


Figura 4. Degradação fotolítica da cafeína.

4. Conclusões

No presente trabalho, de modo geral, os catalisadores a base de ZnO promovidos com ferro e prata apresentaram uma boa degradação da cafeína, a diferença de desempenho de cada catalisador pôde ser melhor compreendida com o auxílio das técnicas empregadas de caracterização que apresentaram resultados importantes com relação às suas características texturais e estruturais, mostrando, por exemplo, que a presença de nitrato de prata favoreceu a reação de degradação da cafeína.

Em relação ao teste experimental de fotólise foi possível concluir que somente na presença da radiação não foi possível remover satisfatoriamente a cafeína presente em meio aquoso. Sendo assim o 8%Ag em ZnO, que se apresentou como o melhor catalisador poderia ser aplicado em estudos de degradação de uma mistura de contaminantes emergentes bem como em escala superior aqui testada.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao COMCAP e a UTFPR pelas análises realizadas e ao CNPq pelo suporte financeiro.

6. Referências

- [1] I. C. Kosma, D. A. Lambropoulou, T. A. Albanis, *Journal Of Hazardous Materials*, 179 (2010).
- [2] S. D. Kim, J. Cho, I. S. Kim, B. J. Vanderford, S. A. Snyder, *Water Research*, 41 (2007).
- [3] R. Meffe, I. Bustamante, *Science of The Total Environment*, 481 (2014).
- [4] E. Pitarch, M. I. Cervera, T. Portolés, M. Ibáñez, M Barreda, A. Renau-Pruñonosa, I. Morell, F. Lopéz, F. Albarrán, F. Hernández, *Science of The Total Environment*, 548-459 (2016).
- [5] W. F. Jardim, C. C. Montagner, I. C. Pescara, G. A. Umbuzeiro, A. M. D. D. Bergamasco, M. L. Eldridge, F. F. Sodr , *Separation and Purification Technology*, 84 (2012).
- [6] R. Rodil, J. B. Quintana, E. Concha-Graña, P. Lop ez-Mah a, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez, *Chemosphere*, 86 (2012).
- [7] L. Kong, K. Kadokami, H. T. Duong, H. T. C. Chau, *Chemosphere*, 165 (2016).
- [8] D. J. Lapworth, N. Baran, M. E. Stuart, R. S. Ward, *Environmental Pollution*, 163 (2012).
- [9] M. K. Arfanis, P. Andamou, N. G. Moustakas, T. M. Triantis, A. G. Kontos, P. Falaras, *Chemical Engineering Journal*, 310 (2016).
- [10] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. Ploeg, S. E. A. T. M. Zee, C. J. Ritsema, *International Soil nd Water Conservation Research*, 3 (2015).
- [11] *Cafeína em águas de abastecimento p blico no Brasil*. M. C. Canela, W. F. Jardim, F. F. Sodr , M. T. Grassi (Eds), Brasil, INCTAA, 2014.
- [12] E. G. Mejia, M. V. Ramirez-Mares, *Trends in Endocrinology & Metabolism*, 25 (2014).
- [13] R. Centore, S. Fusco, A. Peluso, M. Carotenuto, A. Tuzi, *Acta Crystallographica Section C*, 64 (2008).
- [14] E. Fagnani, R. A. Guadagnini, G. A. Silva, J. R. Guimarães, *Holos Environment*, 13 (2013).
- [15] H. Chaker, L. Ch rif-Aouali, S. Khaoulani, A. Bengueddach, S. Fourmentin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 318 (2016).
- [16] R. R. N. Marques, M. J. Sampaio, P. M. Carrapi o, C. G. Silva, S. Morales-Torres, G. Drazic, J. L. Faria, A. M. T. Silva, *Catalysis Today*, 209 (2013).
- [17] A. G. Trovó, T. F. S. Silva, O. Gomes Jr, A. E. H. Machado, W. Borges Neto, P. A. Muller Jr, D. Daniel, *Chemosphere*, 90 (2013).
- [18] J. Hermann, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010).
- [19] R. L. Ziolli, W. F. Jardim, *Química Nova*, 21(3) (1998).
- [20] W. Jo, J. Y. Lee, *Chinese Journal of Catalysis*, 34 (2013).
- [21] L. C. A. Oliveira, J. D. Fabris, M. C. Pereira, *Química Nova*, 36 (2013).
- [22] J. G. Mahy, S. D. Lambert, G. L.M. Léonard, A. Zubi r, P. Y. Olu, A. Mahmoud, F. Boschini, B. Heinrichs, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329 (2016).
- [23] N. V. Nghia, T. N. Trung, N. K. Truong, D. M. Thuy, *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, 1 (2012).
- [24] H. Chaker, L. Ch rif-Aouali, S. Khaoulani, A. Bengueddach, S. Fourmentin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 318 (2016).
- [25] G. G. Lenzi, C. V. B. F vero, L. M. S. Colpini, H. Bernabe, M. L. Baesso, S. Specchia, O. A. A. Santos, *Desalination*, 270 (2011).
- [26] G. S. Mital, T. Manoj, *Chinese Science Bulletin*, 56 (2010).
- [27] L. Pan, T. Muhammad, L. Ma, Z. Huang, S. Wang, L. Wang, J. Zou, X. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 189 (2016).
- [28] T. N. Ravishankar, K. Manjunatha, T. Ramakrishnappa, G. G.Nagaraju, D. Kumar, S. Sarakar, B. S. Anandakumar, G. T. Chandrappa, V. Reddy , J. Dupont
- [29] K. Kumar, M. Chitkara, I. S. Sandhu, D. Mehta, S. Kumar, *Journal of Alloys and Compounds*, 588 (2014).
- [30] P. A. Rodnyi, I. V. Khodyuk, *Optics and Spectroscopy*, 111 (2011).

FOTOREDUCCION DE NITRATOS CON ÁCIDO OXÁLICO EMPLEANDO ILMENITA COMO FOTOCATALIZADOR

J.A. Zazo*, P. García-Muñoz, M. Cerrato, J.E. Silveira, G. Pliego, J.A. Casas

Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid. 28049 Madrid, España.

**E-mail: juan.zazo@uam.es*

Resumen

En esta investigación se evalúa la viabilidad de emplear ilmenita natural (450 mg/L) como catalizador en los procesos de fotorreducción de NO_3^- (50 mg/L) utilizando ácido oxálico como agente reductor. La instalación experimental está formada por un reactor cilíndrico ($v_{\text{útil}}$: 0,7 L) agitado magnéticamente y equipado con una lámpara de inmersión de mercurio de media presión (30 W/m²). Los experimentos se realizaron a 25°C, en atmósfera inerte y empleando 1-2 veces la cantidad estequiométrica de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ para reducir NO_3^- a N_2 . La irradiación de la superficie de ilmenita con luz UV provoca la generación de pares e^-/h^+ . La vacante electrónica es cubierta por $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ mientras que los e^- son captados por NO_3^- que se reduce preferentemente a NO_2^- y posteriormente a N_2 . De manera paralela, y en mucha menor proporción, tanto NO_3^- como NO_2^- se reducen a NO_x . Empleando la dosis estequiométrica y tras 210 minutos de reacción se alcanza la total conversión de NO_3^- y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, con una selectividad a N_2 superior al 93%. Estos resultados mejoran significativamente los alcanzados empleando TiO_2 , donde, además de una menor conversión de NO_3^- y NO_2^- , la selectividad a N_2 es inferior al 60%, y se genera NH_4^+ como subproducto de reacción.

Palabras clave: fotorreducción, NO_3^- , FeTiO_3 , intensificación, selectividad.

Abstract

This work assesses the feasibility of using natural ilmenite (450 mg/L) as catalyst in the NO_3^- photoreduction (50 mg/L) by oxalic acid. The experimental set-up includes a magnetically stirred batch (useful volume: 0,7 L) equipped with a medium pressure Hg UV-lamp (30 W/m²). Experiments were carried out under inert atmosphere, at 25°C, using 1-2 times the stoichiometric amount of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ to reduce NO_3^- to N_2 . The irradiation of ilmenite provokes the photogeneration of electron-hole pairs that are consumed by NO_3^- and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, respectively. The reduction of NO_3^- to N_2 via NO_2^- is, by far, the main route. Concurrently, the generation of $\text{NO}_x(\text{g})$ via NO_3^- and NO_2^- reduction is also observed. The complete removal of NO_3^- and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ and a selectivity to N_2 higher than 93% is achieved by using the stoichiometric $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dose after 210 minutes. These results improve significantly those achieved with TiO_2 where, under the same experimental conditions, NO_3^- is not complete removal and the selectivity to N_2 drops below 60%. Besides, the generation of undesirable NH_4^+ is observed.

Keywords: photoreduction, NO_3^- , FeTiO_3 , intensification, selectivity.

1. Introducción

En la actualidad, la contaminación por nitratos se ha convertido en un problema generalizado y creciente que afecta tanto a la calidad de las aguas superficiales como a las subterráneas. La principal causa de este problema reside en el uso masivo de fertilizantes nitrogenados cuyos lixiviados, unidos a la ineficaz gestión de purines en explotaciones ganaderas producen un aumento en la concentración de nitratos en las corrientes de agua. Este problema se ve agravado por la falta de una correcta y/o completa depuración de las aguas residuales en aquellas EDARs que carecen de sistemas de eliminación de nutrientes. En estos casos, el nitrógeno presente en el influente (principalmente en forma de urea) termina oxidándose hasta nitrato, que es vertido al cauce receptor.

La máxima preocupación en torno a la contaminación del agua por nitratos radica en el efecto que puede tener sobre la salud humana la ingesta de los mismos, bien disueltos en agua o bien en los alimentos, así como problemas de eutrofización en los cauces receptores. La organización mundial de la salud establece como límite recomendable no superar los 50 mg NO_3^-/L en el agua potable [1].

Existen varios métodos que permiten la reducción de la concentración de nitratos en agua, métodos tanto físico-químicos como biológicos, si bien ninguno de ellos resuelve por sí solo el problema, ya que dependiendo de las necesidades, características y circunstancias del mismo será más acertado emplear uno u otro. Dentro de los procesos físico-químicos, se encontraría la adsorción, empleado diferentes materiales (carbón activo, zeolitas...) como adsorbentes con alta capacidad y selectividad hacia nitratos [2]. Si bien este proceso ha demostrado ser eficiente en el tratamiento de efluentes con concentraciones moderadas de nitratos, presenta ciertas limitaciones relacionadas tanto con el coste del adsorbente como con su regeneración. Los procesos electroquímicos [3-5], ósmosis inversa [6] o resinas de intercambio iónico [7] son otras de las alternativas estudiadas. Los altos requerimientos energéticos, la necesidad de altas concentraciones de sales en el medio y el tratamiento de las salmueras cargadas de nitratos tras las etapas de ósmosis e intercambio iónico son los principales inconvenientes de estas tecnologías [8]. Dentro de los procesos biológicos, la desnitrificación biológica permite la transformación de los nitratos hasta N_2 en la fase anóxica del proceso, para lo cual los microorganismos necesitan de una fuente externa

de carbono. No obstante, al usar este tratamiento, los microorganismos deben ser separados del agua, lo que requiere de etapas adicionales de filtración y desinfección [9].

La reducción catalítica de nitratos hasta N_2 es una de las alternativas que ha despertado mayor interés en los últimos años. Mediante este procedimiento los nitratos se pueden eliminar del agua utilizando un agente reductor como hidrógeno, ácido fórmico, etc., habitualmente en presencia de un catalizador. El mecanismo más ampliamente aceptado [10] plantea la reducción del nitrato hasta N_2 a través de varias etapas en serie en las que aparecen como intermedios de reacción NO_2^- , NO y N_2O . Además, en paralelo, estos compuestos pueden evolucionar hacia NH_4^+ , por lo que la selectividad de los catalizadores, unido a la presencia de NO_2^- no convertidos, constituyen los principales inconvenientes de esta tecnología, ya que los límites en aguas potables para ambos compuestos son mucho más restrictivos, 0,5 mg/L en ambos casos (Directiva 98/83/CE).

Los catalizadores más empleados en la hidrogenación selectiva son sistemas bimetalicos en los que un metal noble (Pd, Pt, Rh) se combina con un metal de transición (Cu, Fe, Sn y In) [11-21]. En estos catalizadores bimetalicos, el metal de transición (p.e. Cu) sería el principal responsable de la conversión de NO_3^- a NO_2^- , que sería posteriormente reducido hasta N_2 o NH_4^+ por el metal noble sobre el que se adsorbe el H_2 , lo que provoca una generación de HO^- , con el consiguiente incremento del pH. A su vez, el propio metal noble estaría implicado en la necesaria reducción del metal de transición (p.e. Cu), a través de la activación de la molécula de H_2 , ya que de otra manera el catalizador se desactivaría rápidamente [22]. No obstante, a pesar de los altos valores de conversión de nitratos que se consiguen con estos catalizadores, la concentración residual de NH_4^+ y NO_2^- se suelen situar por encima de los valores máximos admisibles.

Una alternativa que se ha planteado en los últimos años son los procesos fotocatalíticos, utilizando catalizadores basados en TiO_2 y en presencia de un donador de electrones (p.e. ácido oxálico) cuyo papel es acelerar la reacción al captar los huecos formados en el TiO_2 , aumentando la probabilidad de que una molécula de nitrato capte electrones para ser reducido [23]. En estos estudios no se alcanzaron altas conversiones de NO_3^- y, además, el producto final de reacción fue NH_4^+ . Para intentar solventar estos problemas, otros autores han dopado el TiO_2 con metales o con iones metálicos (Pd, Pt, Ag, Fe, Zn) [24-27]. El hecho de dopar o introducir cationes en el TiO_2 se basa en la

capacidad de disminuir la recombinación de pares electrones/huecos generados y así mejorar la probabilidad de que los electrones excitados por la luz sean capturados por los NO_3^- para ser reducido. A pesar de aumentar su actividad, estos catalizadores presentan una elevada selectividad hacia NH_4^+ .

El reto de esta investigación reside en desarrollar un proceso fotocatalítico que permita la reducción selectiva de NO_3^- hacia N_2 , minimizando la producción de NO_2^- y NH_4^+ y alcanzando una elevada actividad. Como agente reductor se emplea ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) e ilmenita (FeTiO_3) como fotocatalizador. Este mineral está formado por óxido de titanio y de hierro y presenta dos fases cristalinas: fase rutilo (TiO_2) y fase ilmenita (FeTiO_3). Ambas fases son fotoactivas y, por lo tanto, responsables de la producción de pares electrón/hueco para dar lugar a las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente. La presencia de hierro disminuye el valor del band-gap del material con respecto al TiO_2 , permitiendo que sea fotoactivo con luz visible.

2. Experimental

La Figura 1 esquematiza el montaje experimental empleado en este trabajo.

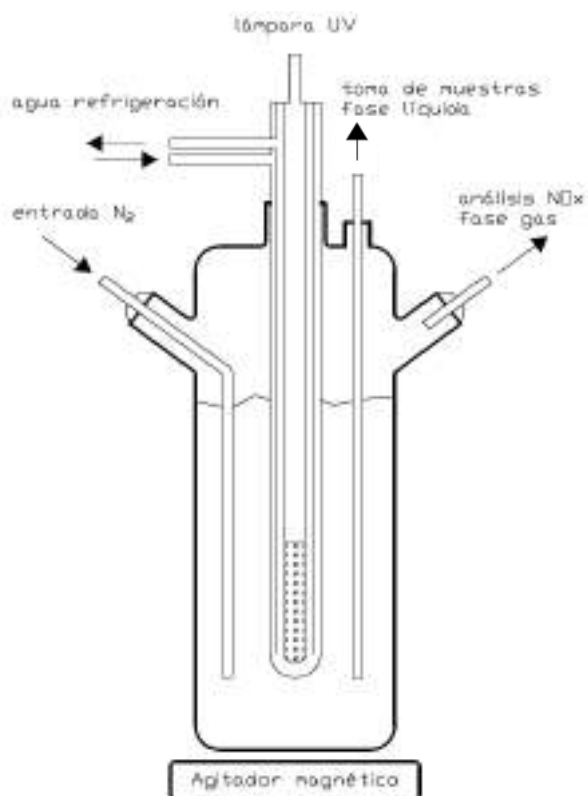
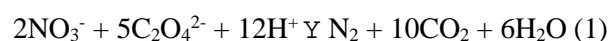


Figura 1. Esquema de la instalación experimental.

La instalación está formada por un reactor cilíndrico de vidrio (F_i : 0,15 m; $V_{\text{útil}}$: 0,7 L) agitado magnéticamente y en cuyo interior se sitúa una lámpara de mercurio de media presión de 150 W (30 W/m^2). Esta lámpara se encuentra dentro de una vaina de cuarzo por la que circula una corriente de agua que actúa como líquido refrigerante.

Dado que el proceso de fotorreducción de NO_3^- requiere trabajar en una atmósfera libre de O_2 , previo al inicio de la reacción, la disolución de inicial (que contiene nitrato e ilmenita) se burbujea con una corriente de N_2 (350 mLN/min). Una vez eliminado el O_2 disuelto se adiciona la dosis requerida de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, manteniendo en todo momento el flujo de N_2 .

La concentración inicial de NO_3^- se ha fijado en 50 mg/L mientras que la de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ se ha variado entre 1 y 2 veces la dosis estequiométrica para la reducción de NO_3^- hasta N_2 (1).



En todos los casos se emplean 450 mg/L de ilmenita ($d_p < 100 \mu\text{m}$) y se ha trabajado a una temperatura controlada de 25°C . Con respecto al pH, y tal y como se indica en la ecuación (1), el proceso consume H^+ , por lo que un valor de pH ácido favorece la reacción. Además, en estas condiciones también se aumenta la adsorción de NO_3^- y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (aniones) sobre la superficie del catalizador, cuyo punto isoeléctrico se sitúa alrededor de 5, por lo que a valores de pH inferiores su superficie estaría cargada positivamente.

La evolución de la reacción se ha realizado a partir del análisis de las concentraciones de NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- y NH_4^+ en la fase líquida, mediante cromatografía iónica (IC Metrohm, modelo 790). En los tres primeros casos se ha utilizado una columna Metrosep A supp 5-250/4.0 como fase estacionaria y $0,7 \text{ mL/min}$ de una disolución tampón $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ como fase móvil. En el caso del NH_4^+ se ha empleado una columna Metrosep C4-250/4.0 como fase estacionaria y $0,9 \text{ mL/min}$ de una disolución HNO_3 y $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ como fase móvil.

Por último, y de cara a cerrar el balance de nitrógeno, la concentración de NO_x en la fase gas se ha cuantificado por quimioluminiscencia empleando un analizador de NO/NO_x , modelo CLD 63, Ecophysics. Finalmente, la diferencia entre la cantidad de nitrógeno inicial y la detectada tanto en la fase acuosa como en la fase gas se atribuye a la formación de N_2 .

3. Resultados y discusión

Las Figuras 2 y 3 muestran la evolución del proceso de fotorreducción de nitratos (50 mg/L) a 25°C utilizando la dosis estequiométrica de $C_2O_4^{2-}$, con ilmenita y TiO_2 , respectivamente. En ausencia de catalizador y/o irradiación, la conversión de NO_3^- y de $C_2O_4^{2-}$ fue despreciable.

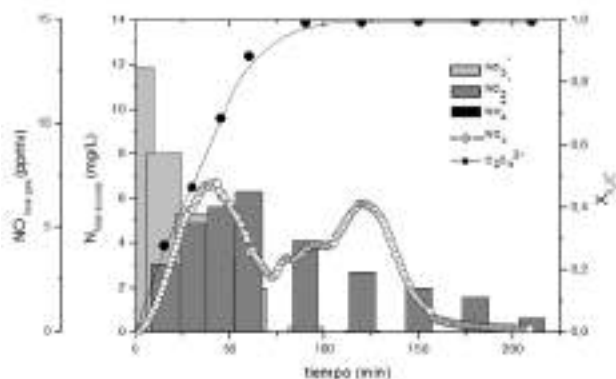


Figura 2. Evolución de la fotorreducción de NO_3^- con $FeTiO_3$.

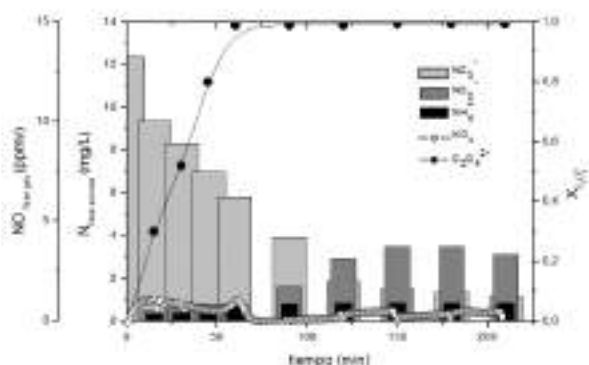


Figura 3. Evolución de la fotorreducción de NO_3^- con TiO_2 .

Tal y como se observa en la Figura 2, según avanza la reacción, los electrones foto-excitados desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) son los responsables de la reducción de NO_3^- mientras que $C_2O_4^{2-}$ proporciona los electrones que ocupan los huecos generados en la BV. La práctica total desaparición del compuesto de partida y del reductor dentro de los primeros 120 minutos de reacción. En este sentido, la evolución de la concentración de NO_3^- se puede ajustar a una cinética de pseudo-primero orden, con un valor de la constante aparente de velocidad de $2,78 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

La eliminación de NO_3^- va asociada a la generación de NO_2^- y NO_x como intermedios de reducción detectados en la fase líquida y gaseosa, respectivamente. La tendencia de ambos productos

de reacción parece indicar que se trata de dos rutas paralelas de reducción de NO_3^- . Además, de acuerdo con la balance de N del sistema (Figura 4a) la reducción vía NO_2^- es la ruta principal.

Tras 210 minutos de reacción, se consigue la total eliminación de NO_3^- , mientras que la concentración residual de N- NO_2^- en la fase acuosa es inferior a 0,5 mg/L (Figura 4a). No se han detectado otros compuestos nitrogenados en la fase acuosa.

La concentración residual de $C_2O_4^{2-}$ en la fase acuosa fue inferior a 5 mg/L, eliminándose completamente tras burbujear con aire la disolución.

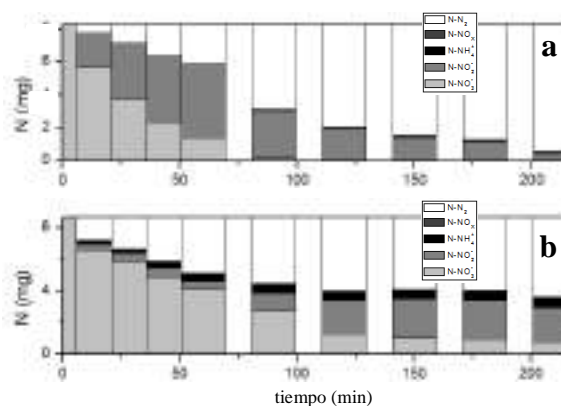


Figura 4. Balance de N en la fotorreducción de NO_3^- con ilmenite (a) y TiO_2 (b).

Los resultados obtenidos con ilmenita se han comparado con los obtenidos con TiO_2 (Degussa P25) comúnmente utilizado como referencia en los procesos fotocatalíticos.

Tal y como se recoge en la Figura 3, la velocidad de descomposición del $C_2O_4^{2-}$ apenas se ve influenciada por el tipo de fotocatalizador empleado. Por el contrario, la reducción de NO_3^- es significativamente más lenta (k_{ap} : $1,34 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), lo que también repercute sobre la velocidad de aparición del NO_2^- . Tras 210 minutos, la concentración residual de NO_3^- y NO_2^- en la fase acuosa alcanza los 3,5 mg/L y 7,2 mg/L, respectivamente, mientras que la formación de NO_x es despreciable. La idéntica velocidad observada para la descomposición del $C_2O_4^{2-}$ permite asumir que, en el caso del TiO_2 , existen otros compuestos en el medio de reacción que se reducen junto con los NO_3^- , compitiendo ambos por los e^- que cede el $C_2O_4^{2-}$. La formación de NH_4^+ , compuesto indeseable y que no aparecía al utilizar ilmenita como fotocatalizador, podría indicar que dicho papel lo están jugando los H^+ del medio. En estas condiciones, la selectividad a N_2 (Figura 4b) es inferior al 60%, y de alrededor del

7% a NH_4^+ .

La reducción de NO_3^- hasta NH_4^+ constituye uno de los principales problemas asociados a estos procesos. Su presencia, que implica la generación de H_2 a partir de la reducción de H^+ , supone una ruta no deseada para la eliminación de NO_3^- , disminuyendo la selectividad hacia N_2 . *

La diferencia de comportamiento entre ambos catalizadores se puede explicar a partir de la diferencia de band gap y de sus potenciales de oxidación-reducción (Figura 5).

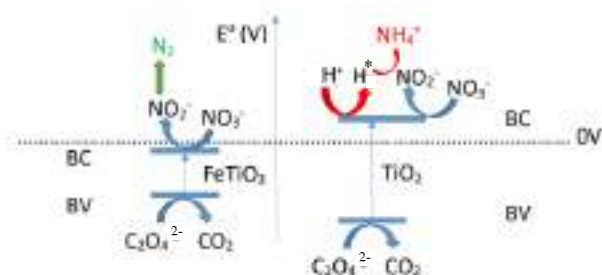
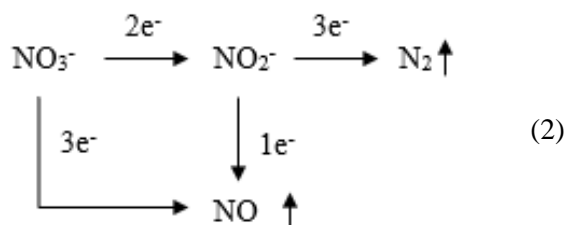


Figura 5. Disposición de las bandas de conducción y valencia en los fotocatalizadores y posibles reacciones.

Mientras que la ruta de reducción hasta N_2 vía formación de NO_2^- tiene lugar con ambos catalizadores, la reducción de los H^+ del medio solo se encontraría favorecida en el caso de TiO_2 . El NH_4^+ formado en presencia de TiO_2 se asociaría a la reacción de las especies nitrogenadas con las especies derivadas de la reducción de los H^+ .

A partir del análisis de los resultados obtenidos empleando ilmenita, se plantea el siguiente esquema de reacción (2)



Una vez demostrada la viabilidad de emplear ilmenita natural como fotocatalizador en la reducción de NO_3^- , y las ventajas que presenta frente al TiO_2 , el siguiente paso ha sido optimizar el proceso de cara a conseguir la total eliminación de especies nitrogenadas de la fase acuosa, además de reducir el tiempo de reacción.

De entre las posibles alternativas se ha estudiado el efecto de incrementar la concentración de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ hasta 2 veces la dosis estequiométrica. Los resultados se recogen en la Figura 6.

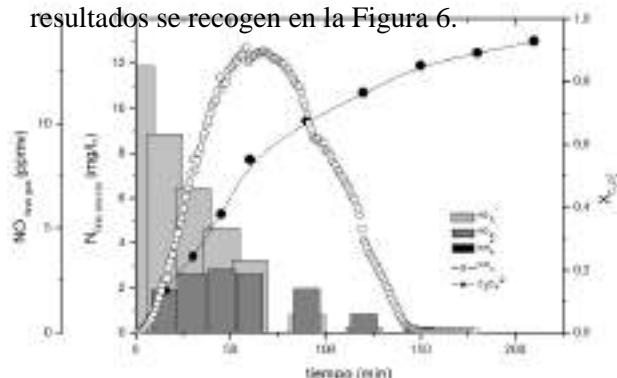


Figura 6. Evolución de la fotorreducción de NO_3^- con FeTiO_3 (C_{2042} : 2·dosis estequiométrica)

El incremento de la dosis de reductor no afecta significativamente a la velocidad de eliminación de NO_3^- (k_{ap} : $2,02 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Sin embargo sí se observan diferencias en el perfil de NO_2^- , lo que estaría relacionado con la mayor disponibilidad de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, cuyo capacidad para reducir el NO_2^- hasta N_2 sería sensiblemente superior a la mostrada por el paso de Fe(II) a Fe(III) en la superficie de la ilmenita. De esta manera se justifica tanto la menor concentración de NO_2^- detectada en el medio de reacción como su total eliminación dentro de los primeros 180 minutos de reacción, en las condiciones empleadas.

El incremento de la velocidad de reducción de NO_2^- , provoca que los perfiles de formación de NO_x a partir de NO_3^- y NO_2^- se solapen, apreciándose un único máximo de este compuesto a lo largo de la reacción. Además la producción global de NO_x es sensiblemente superior (aproximadamente un 50%), si bien sigue siendo una ruta de reducción muy minoritaria (2) frente a la reducción hasta N_2 .

Por último, no se ha detectado la presencia de NH_4^+ en la fase acuosa.

En resumen, el aumento de la concentración inicial de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, permite eliminar los compuestos nitrogenados de la fase acuosa e incrementar la selectividad a N_2 por encima del 97% tras 180 minutos de reacción.

4. Conclusiones

El uso de ilmenita natural (óxido mixto de Ti y Fe) como catalizador en los procesos de fotorreducción de NO_3^- supone una alternativa

viable frente al empleo de diversos sólidos, por ejemplo TiO_2 , solo o dopado con metales, o diferentes tipos de materiales compuestos.

La estructura de este mineral, así como la disposición de las bandas de conducción y valencia permiten una mayor actividad en el proceso de reducción de NO_3^- , así como la utilización de luz de menor frecuencia. Además de evitar la generación de H_2 y, por lo tanto, la producción de NH_4^+ , lo que maximiza la selectividad hacia N_2 .

La principal ruta de reducción de NO_3^- tiene lugar a través de la formación de NO_2^- , que posteriormente se reduce hasta N_2 . No obstante también se ha detectado la formación en paralelo de NO_x en la fase gas.

En función de las condiciones de operación es posible alcanzar la completa eliminación de los compuestos nitrogenados de la fase acuosa, con una selectividad a N_2 superior al 97%, lo que supone una mejora significativa frente a los resultados alcanzados con otros catalizadores.

5. Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad a partir del proyecto “Aplicación de catalizadores de bajo coste para el tratamiento y acondicionamiento de agua” (CTM2016-76454-R).

6. Referencias

[1] Guías para la calidad del agua potable. OMS, 2006.

[2] P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy. *Journal of Environmental Management* 131 (2013) 363.

[3] M.L. Bosko M.A.S. Rodrigues, J.Z. Ferreira, E.E. Miró, A.M. Bernades. *Journal of Membrane Science*, 451 (2014) 276.

[4] E. Lacasa, J. Llanos, P. Cañizares, M.A. Rodrigo. *Chemical Engineering Journal*, 184 (2012) 66.

[5] G. Pérez, R. Ibáñez, A.M. Urriaga, I. Ortiz. *Chemical Engineering Journal*, 197 (2012) 475.

[6] R. Epsztein, O. Nir, O. Lahav, M. Green. *Chemical Engineering Journal*, 279 (2015) 372.

[7] O. Primo, M.J. Rivero, A.M. Urriaga, I. Ortiz. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 389.

[8] N. Barrabés, J. Sá. *Applied Catalysis B: Environmental* 104 (2011) 1.

[9] M. Shrimali, K.P. *Environmental Pollution* 112 (2001) 351.

[10] K. Daub, V.K. Wunder, R. Dittmeyer. *Catalysis Today* 67 (2001) 257

[11] Z. Gao, Y. Zhang, D. Li, C.J. Werth, Y. Zhang, X. Zhou *Journal of Hazardous Materials* 286 (2015) 425.

[12] A.H. Pizarro, C.B. Molina, J.J. Rodriguez, F. Epron. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 2777

[13] W. Zhao, X. Zhu, Y. Wang, Z. Ai, D. Zhao. *Chemical Engineering Journal* 254 (2014) 410.

[14] O.S.G.P. Soares, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Faria, C.G. Silva. *Chemical Engineering Journal*, 251 (2014) 123.

[15] M. Al Bahri, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, F. Epron *Applied Catalysis B: Environmental*, 138 (2013) 41.

[16] A. Aristizábal, S. Contreras, N.J. Divins, J. Llorca, F. Medina. *Applied Catalysis B: Environmental* 127 (2012) 351.

[17] A.E. Palomares. C. Franch, A. Corma. *Catalysis Today* 172 (2011), 90

[18] F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier. *Journal of Catalysis* 220 (2003) 182.

[19] A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Márquez, A. Corma. *Applied Catalysis B: Environmental* 41 (2003) 3.

[20] L. Lemaigen, C. Tong, V. Begon, R. Burch, D. Chadwick. *Catalysis Today* 75 (2002) 43.

[21] A. Pintar, J. Batista, J. Levec. *Catalysis Today* 66 (2001) 503.

[22] F. Epron, F. Gauthard, C. Pineda, J. Barbier. *Journal of Catalysis* 198 (2001) 309.

[23] Y. Li, F. Wasgestian. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 112 (1998) 255.

[24] D. de Bem Luiz, H.J. José, R.F. Peralta Muniz Moreira. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 90 (2015) 821

[25] J.R. Pan, C. Huang, W.P. Hsieh, B.J. Wu. *Separation and Purification Technology* 84 (2012) 52.

[26] J.A. Anderson. *Catalysis Today* 175 (2011) 316.

[27] J. Sá, C.A. Agüera, S. Gross, J.A. Anderson. *Applied Catalysis B: Environmental* 85 (2009) 192.

INACTIVACIÓN DE *Klebsiella pneumoniae* RESISTENTE A ANTIBIÓTICOS CARBAPENÉMICOS EN AGUA MEDIANTE EL PROCESO AVANZADO DE OXIDACIÓN FOTO-FENTON (Fe/H₂O₂/UV)

E. Vélez Peña^a, EA. Serna-Galvis^b, J. Natalia Jiménez^c, J.J. Moncayo^d, J.J. Santacruz^d, YM Guaca-González^d, R. Torres-Palma^b, Paula Osorio-Vargas^{a,*}

^aGrupo de investigación en Fotocatálisis y Estado Sólido, Escuela de Química, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia

^bGrupo de Investigación en Remediación Ambiental y Biocatálisis, Instituto de Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

^cGrupo de Investigación en Microbiología Básica y Aplicada, Escuela de Microbiología, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

^dGrupo de investigación en enfermedades infecciosas, Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia

*E-mail: p.osorio@utp.edu.co

Resumen

La resistencia antibiótica y su propagación se consideran un problema de salud pública a nivel mundial y reviste alta prioridad según la Organización Mundial de la Salud (OMS). En este contexto, el tratamiento de las aguas cargadas con bacterias resistentes a antibióticos (BRA) puede ser una alternativa para limitar su llegada a aguas naturales y la consecuente diseminación de la resistencia. Los procesos de oxidación avanzada (POA) han venido surgiendo como tecnología eficiente para la desinfección de aguas con BRA. En el presente, trabajo se evaluó el POA foto-Fenton (Fe/H₂O₂/UV-A), a pH cercano a la neutralidad, en cuanto a su capacidad de inactivación de *Klebsiella pneumoniae* resistente a antibióticos carbapenémicos y el efecto residual desinfectante de los reactivos. Inicialmente, se emplearon diferentes concentraciones de Fe²⁺ (1-5 mg L⁻¹) y H₂O₂ (25-50 mg L⁻¹) iluminado bajo un conjunto de 5 lámparas UV-A (18 W cada una) observando que con 5 mg L⁻¹ de Fe²⁺ y 50 mg L⁻¹ de H₂O₂ se alcanza la inactivación total a los 120 min. Adicionalmente, aun a bajos tiempos de irradiación (ej. 5 min), si la luz UV se apaga, los reactivos presentan un fuerte efecto residual llevando a la inactivación completa de *K. pneumoniae*.

Palabras clave: Resistencia antibiótica, desinfección de agua, foto-Fenton, *Klebsiella pneumoniae*

Abstract

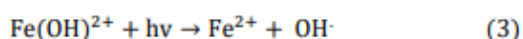
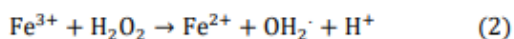
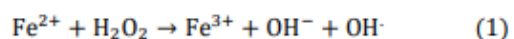
Antibiotic resistance and its proliferation have been considered a global public health problem and it is a high priority according to World Health Organization (WHO). Therefore, treatment of water containing antibiotic resistant bacteria (ARB) could be an alternative to limit the spreading out of resistance. Advanced oxidation processes (AOP) have been become as efficient technologies for disinfection of water with ARB. In this work, the ability to inactivate carbapenem-resistant *Klebsiella pneumoniae* of the AOP photo-fenton (Fe/ H₂O₂ /UV-A) was evaluated. The residual effect of the reagents in the process was also studied. Initially, different concentrations of Fe²⁺ (1-5 mg L⁻¹) and H₂O₂ (25-50 mg L⁻¹) under a set of 5 UV-A lamps (18 W each one) were used. Total bacterial inactivation was reached after 120 min of irradiation, using ferrous ions and H₂O₂ concentrations at 5 and 50 mg L⁻¹, respectively. Interestingly, it was found that even at low irradiation periods (e.g., 5 min), when light is turned off, the process had a strong residual effect and it was able to inactivate *K. pneumoniae*.

Keywords: Antibiotic resistance, water disinfection, photo-Fenton, *Klebsiella pneumoniae*

1. Introducción

Debido al elevado uso de antibióticos en humanos, para propósitos veterinarios y agrícolas se genera una continua liberación de estas sustancias al ambiente, la cual fomenta la proliferación de la resistencia bacteriana a los antibióticos, que es considerado en la actualidad un grave problema de salud pública y de interés a nivel mundial [1]. Por otro lado, los efluentes hospitalarios y las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales (PTAR), han sido identificados como focos de desarrollo de resistencia antibiótica y propagación hacia el medio ambiente. De hecho, los procesos biológicos clásicos en las PTAR pueden contribuir a la generación de bacterias resistentes, así como a la transferencia de la resistencia antibiótica entre las bacterias [2]. Las PTAR no se encuentran diseñadas para realizar una eliminación de los residuos de tipo biológico (por ejemplo, bacterias resistentes a antibióticos) como los provenientes de los efluentes hospitalarios, lo que genera la necesidad de la implementación y desarrollo de tecnologías para la purificación y desinfección de aguas con este tipo de contaminantes. Los PAO se han venido empleando como tecnologías emergentes para la desinfección de aguas, debido a que en estos procesos se generan especies radicalarias altamente reactivas y de baja selectividad, que promueven la eliminación de microorganismos y la oxidación de materia orgánica presente. Por lo anterior, dichos procesos constituyen una alternativa para el tratamiento de aguas caragadas con BRA, para limitar su llegada a las aguas naturales. De hecho, diversos POA han sido aplicados recientemente para la desinfección de aguas contaminadas con E. Coli multiresistente, mostrando alta eficiencia en la inactivación de este microorganismo [3].

La desinfección mediante la reacción Fenton ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) involucra la formación de especies tales como el radical hidroxilo no selectivas que permiten la desinfección por inactivación de bacterias (Moo) y la mineralización de la materia orgánica:



En la reacción Fenton, el Fe^{2+} puede ser regenerado desde Fe^{3+} en presencia de H_2O_2 (ecuación 2), sin embargo, la constante de velocidad de la reacción es considerablemente baja ($k = 10^{-6}$ a $10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [4] por lo que se considera la reacción limitante del proceso. A raíz de esto, las

reacciones pueden requerir mayores tiempos de tratamiento y/o concentraciones mayores de reactivos involucrados en la reacción. Por otra parte, el uso de radiación en el sistema (foto-Fenton) es altamente beneficioso dado que algunos complejos de Fe^{3+} se reducen fotoquímicamente bajo iluminación de UV-A produciendo OH^\cdot y regenerando el Fe^{2+} mediante transferencia de carga del ligando al metal, completando así el ciclo redox de hierro.

Esta reacción ha mostrado buenos resultados de degradación a pH ácidos, encontrándose que 2,8 [4] es un valor óptimo cuando se habla de la degradación de materia orgánica. Sin embargo, los ambientes ácidos causan la inactivación de la bacteria, lo cual es un efecto no deseado dado que el objetivo es observar la capacidad de inactivación del sistema foto-Fenton. Consecuentemente, se han venido realizando estudios de inactivación bacteriana a través de foto-Fenton a pH cercano a la neutralidad a escala de laboratorio, escala piloto y en aguas naturales [4]. Aunque E. coli es uno de los principales indicadores de contaminación microbiológica y el tratamiento de cepas multiresistentes es de alto interés, otras bacterias deben considerarse. Tal es el caso de la *Klebsiella pneumoniae* resistente a carbapenémicos, debido a su alto impacto sobre la salud humana y al hecho de que los antibióticos carbapenémicos, usados para esta bacteria, son medicamentos de último recurso en muchos casos [1, 5]. En este trabajo se presenta la evaluación del proceso foto-Fenton ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$), a pH cercano a la neutralidad, en cuanto a su capacidad de inactivación de *K. pneumoniae* resistente y el efecto residual desinfectante de los reactivos.

2. Experimental

2.1 Preparación del inóculo

El microorganismo usado en los experimentos de inactivación fue *Klebsiella pneumoniae* KH09 resistente a antibióticos carbapenémicos, previamente caracterizada por el Grupo de Investigación en Microbiología Básica y Aplicada de la Universidad de Antioquia. El microorganismo aislado se suspendió en una solución de glicerol al 30% con Caldo Infusión Cerebro Corazón (BHI) y se conservó a una temperatura de -80°C . A partir de esta solución, se realiza una siembra por agotamiento del microorganismo en Agar BHI y se procede a incubar de 18- 24 h a 37°C ; se disponen algunas colonias en 6 mL NaCl 0.9% hasta una absorbancia aproximadamente de 0.6 a 600 nm para obtener una población de 10^6 CFU mL^{-1} .

2.2. Sistema de reacción

Los experimentos se desarrollaron en un reactor de geometría rectangular dotado de cinco lámparas de UV-A de 18 W cada una para irradiar 150 mL de agua destilada previamente esterilizada posteriormente inoculada con 1500 μL de solución stock del microorganismo para obtener una población inicial de $\sim 10^6$ CFU mL^{-1} . Las cinéticas de desinfección se determinaron a través del seguimiento a la cultivabilidad celular de los microorganismos en diferentes tiempos de exposición al tratamiento, mediante la toma de muestras periódicas del sistema de reacción de 1000 μL , las cuales se sometieron a diluciones sucesivas de 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} y 10^{-4} en tubos de microcentrífuga de 1,5 mL que contenían 900 μL de solución salina (NaCl 0,9%). Posteriormente, 100 μL de las diluciones de 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} y 10^{-4} y de la solución inicial se sembraron por triplicado en cajas de Petri (plásticas, 9 cm) con Agar Plate Count (PCA) (20 mL aproximadamente) y fueron llevados a una incubadora a 37 °C durante 18-24 horas para posteriormente hacer el conteo de las CFU en cada placa.

2.3 Evaluación del peróxido de hidrógeno

El H_2O_2 empleado en los experimentos fue valorado por KMnO_4 . La concentración del peróxido de hidrogeno fue controlada durante el transcurso del experimento, mediante el método del Oxisulfato de Titanio [5].

3. Resultados y discusión

3.1 Evaluación de las concentraciones de los reactivos

La Figura 1 presenta el efecto de las variaciones del Fe^{2+} y el H_2O_2 en la inactivación de la bacteria. Se puede observar que empleando 1 mg L^{-1} y 25 mg L^{-1} de Fe^{2+} y H_2O_2 respectivamente, se alcanza una baja inactivación durante 60 minutos de tratamiento. Cuando la concentración de iones ferrosos es duplicada se observa un reducción considerable (~ 2 unidades log) de la población bacteriana después de 60 min de tratamiento; sin embargo, el aumento del H_2O_2 de 25 a 50 mg L^{-1} no induce una mejora significativa en la inactivación bacteriana; evidenciando el rol importante del Fe^{2+} . Por otra parte, al aumentar la concentración de Fe a 5 mg L^{-1} y 50 mg L^{-1} H_2O_2 se logra una sustancial inactivación de la bacteria a los 60 min de tratamiento.

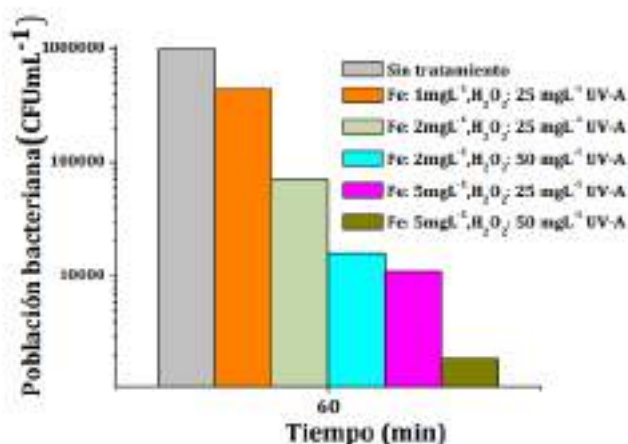


Figura 1. Inactivación de *Klebsiella pneumoniae* resistente a carbapenémicos a diferentes concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 bajo irradiación UV-A a pH cercano a la neutralidad.

La baja reducción de cultivabilidad de *K. pneumoniae* a bajas concentraciones de los reactivos empleados, podrían ser atribuidos a factores morfológicos y fisiológicos. *Klebsiella pneumoniae* exhibe una cápsula prominente de polisacáridos que podría proteger al microorganismo del ataque oxidativo de los radicales hidroxilo y otras especies reactivas de oxígeno (ROS) requiriendo entonces mayor tiempo de exposición a estas especies. De hecho, el aumento en la concentración de hierro y peróxido de hidrógeno induce una mayor formación de especies radicalarias, lo cual incrementa la inactivación de la bacteria.

3.2 Inactivación bacteriana y efecto residual del proceso

Con el propósito de alcanzar una inactivación completa de *K. pneumoniae* se llevó a cabo el experimento a tiempos superiores a 1 h, usando 5 mg L^{-1} :50 mg L^{-1} de Fe^{2+} : H_2O_2 respectivamente en presencia de luz UVA, las cuales fueron condiciones altamente favorables para una mayor disminución de la población bacteriana (Figura 1). Bajo tales condiciones se evidenció una inactivación completa de *K. pneumoniae* a las 2 h de tratamiento (Figura 2). Adicional a la evolución del microorganismo, fue monitoreado el efecto residual del proceso (cuando la luz UVA es retirada) a diferentes tiempos de tratamiento (5, 20, y 60 min) (Figura 2).

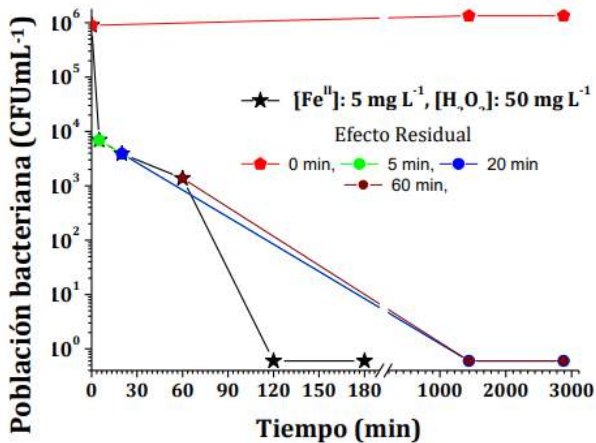


Figura 2. Seguimiento del efecto residual del proceso Foto-fenton durante la inactivación de *K. pneumoniae* pH cerca a la neutralidad.

Después de retirar la irradiación al agua a dichos tiempos, se observa que la bacteria no creció ni a las 24 h (1440 min) ni a las 48 h (2880 min), indicando que el sistema presenta una alta acción residual sobre el microorganismo incluso cuando la aplicación de la luz ha cesado. De manera interesante, con tan solo 5 min de aplicación del tratamiento del POA foto-Fenton se obtiene un efecto residual, sugiriendo que el proceso Fenton (Ecuaciones 1 y 2) y la acción del H_2O_2 (el cual tiene propiedades oxidantes y desinfectantes) podrían continuar el proceso de inactivación de *K. pneumoniae* bajo oscuridad.

3.3 Contribución de los sub-sistemas al proceso fotoFenton

Para entender las vías de acción del proceso foto-fenton, fueron consideradas las contribuciones de los sub-sistemas: Fenton, UV-A/ H_2O_2 y UV-A, para la inactivación de *K. pneumoniae* (Figura 3). En el caso UV-A, la población bacteriana permaneció estable durante 3 h de irradiación; indicando que en este caso la luz sola no representa una fuente significativa para la inactivación de esta bacteria. Sin embargo, es relevante mencionar que con este tipo de radiación se puede inducir diferentes tipos de daño al ADN. Además, puede modificar otros componentes de la célula bacteriana (como proteínas y enzimas) con efectos biológicos significativos, los cuales son más evidentes a prolongados tiempos de exposición a la misma y/o más altas intensidades de dicha radiación [6].

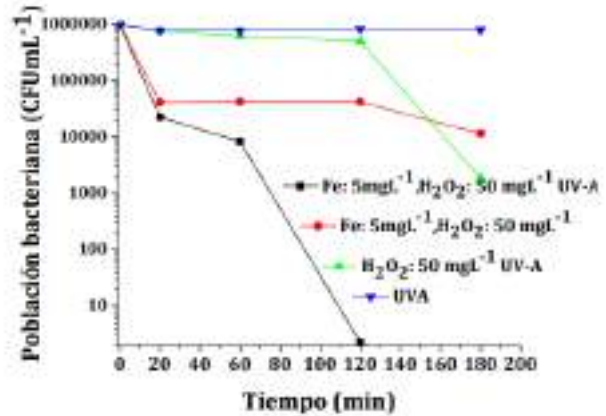


Figura 3. Evolución de la inactivación de *K. pneumoniae* en diferentes sistemas.

Por otro lado, la lámpara de UVA tipo BLB empleada en los experimentos emite entre los 350 y los 400 nm, región en la cual no absorbe radiación el H_2O_2 (Figura 4), por lo que la generación de radicales hidróxilo a partir de la descomposición homolítica del peróxido de hidrógeno (Ecuación 5) no ocurre, ya que son necesarias longitudes de onda más energéticas como la UV-B y la UV-C [7]. Por lo tanto, los resultados sugieren que la disminución en la población bacteriana por el sistema UV-A/ H_2O_2 (~3 unidades logarítmicas) no corresponde a una contribución radicalaria, sino a un posible efecto conjunto entre la radiación UV-A y el peróxido de hidrógeno.

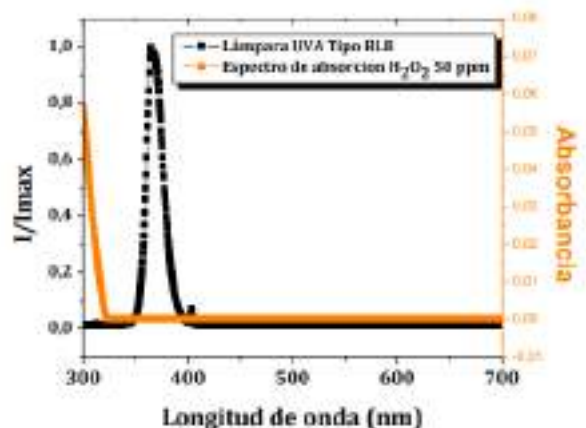
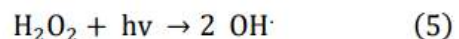


Figura 4. Espectro de emisión de lámpara UVA tipo BLB y espectro de absorción de solución de H_2O_2 a 50 ppm.

En la Figura 3 también se observa que para foto-Fenton se logra una completa inactivación de la población a los 120 min; mientras que en el sistema Fenton, en el mismo tiempo de tratamiento hay una disminución de ~1.5 unidades logarítmicas. Realmente, desde los 20 min para el proceso Fenton no hay un cambio significativo en la población bacteriana. La oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} por reacción con el H_2O_2 (Ecuación 1) es rápida ($k = 63 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [6], por lo cual se observa en ambos sistemas (Fenton y foto-Fenton) una caída inicial rápida de la población, sin embargo en Fenton esta se estabiliza. Lo cual se explica considerando que la regeneración del Fe^{3+} por interacción con el peróxido de hidrógeno (Ecuación 2) es muy lenta baja ($k = 10^{-6}$ a $10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [8]. En contraste, irradiando con luz UV-A, el Fe^{3+} sufre una rápida reducción fotoquímica para regenerar Fe^{2+} (Ecuación 3); completando así el ciclo redox de hierro [9]. Esto contribuye a una inactivación más rápida y eficiente debido a una mayor producción de radicales. Además, el seguimiento a la evolución del peróxido de hidrógeno (no mostrado), que participa en las reacciones Fenton y foto-Fenton; muestra que para foto-Fenton se da un mayor consumo de peróxido que para el sistema Fenton a lo largo del tratamiento. Estos últimos resultados refuerzan lo expuesto respecto a la mayor producción de radicales para la inactivación de la bacteria en el proceso Foto-Fenton.

4. Conclusiones

La aplicación del proceso de oxidación avanzada foto-Fenton usando concentraciones de 5 y 50 mgL^{-1} de Fe^{2+} y H_2O_2 , respectivamente, en presencia de luz UV-A reduce completamente la cultivabilidad de *Klebsiella pneumoniae* resistente a antibióticos carbapenémicos presentes en agua después de 120 min de tratamiento. Un gran efecto residual del proceso fue observado, encontrando que a los 5 min de tratamiento si se retira la luz, puede reducirse completamente la cultivabilidad de la bacteria por la posible acción del Fenton y del H_2O_2 . Adicionalmente, los resultados experimentales indican una predominante acción de la vía radicalaria en la eliminación de la bacteria resistente.

5. Referencias

[1] D. Venieri, I. Gounaki, M. Bikouvaraki, V. Binas, A. Zachopoulos, G. K. *J Environ Manage*, 195 (2017) 140.
 [2] Ferro, G., Guarino, F., Cicatelli, A., & Rizzo, L. *Journal of Hazardous Materials*, 323 (2017) 426

[3] G. Ferro, A. Fiorentino, M. Castro, M.I. Pololópez, L. Rizzo, P. Fernández-ibá, *Applied Catalysis B: Environmental*, 178 (2015) 65.
 [4] D. Spuhler, J. Andre, *Applied Catalysis B: Environmental*, 96 (2010) 126.
 [4] J.D. Lutgring, B.M. Limbago, *J Clin Microbiol*, 54 (2016) 529.
 [5] G.M. Eisenberg. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed*, 15 (1943) 327
 [6] S. Giannakis, M. Inmaculada, P. López, D. Spuhler, J. Antonio, S. Pérez, P. Fernández. *Applied Catalysis B: Environmental* 199 (2016) 199.
 [7] E. Serna-Galvis, J. Silva-Agreto, A.L. Giraldo, O.A. Flórez, R.A. Torres-palma, *Chemical Engineering Journal* 284 (2016) 953.
 [8] D. Spuhler, J. Andre, *Applied Catalysis B: Environmental*, 96 (2010) 126.
 [9] P. Valero, S. Giannakis, R. Mosteo, M. Ormad, C. Pulgarin, *Chemical Engineering Journal*, 313 (2017) 109.

EFEITO DA VIA DE INCORPORAÇÃO DO HETEROPOLIÁCIDO NAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE MATERIAIS À BASE DE ZEÓLITA Y

Lais de Sousa Barbosa*, Mateus Freitas Paiva, Elon F. Freitas, Silvia Claudia Loureiro Dias

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Campus Darcy Ribeiro, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 70904-970.

**E-mail: laisbsousa@gmail.com*

Resumo

O desenvolvimento de novos materiais catalíticos suportados em matrizes sólidas tem sido cada vez mais impulsionado, para que processos químicos clássicos sejam aperfeiçoados. Dentro desta perspectiva, o uso de heteropoliácidos (HPAs) e zeólitas tem ganhado destaque. Neste trabalho, a zeólita Y foi utilizada como suporte para $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW), a fim de se preparar, por meio de duas metodologias distintas, uma nova classe de catalisadores heterogêneos de interesse ambiental. Os novos materiais X% HPW/Y foram caracterizados por várias técnicas: FRX/EDX, DRX, FT-IR, MAS-RMN de ^{27}Al e ^{31}P , fisissorção de N_2 a baixa temperatura, adsorção gasosa de piridina, TG e MEV. Os resultados indicaram que a metodologia de incorporação do HPW e o estado da estrutura zeolítica, após o processo de impregnação, podem interferir profundamente nas propriedades dos materiais finais. A impregnação incipiente mostrou-se menos agressiva ao suporte, apresentando melhores valores de conversão nas reações de esterificação (62% e 96% para o acetato e oletato de butila, respectivamente, utilizando o catalisador de 12% HPW/Y-IN), sem lixiviação do heteropoliácido e com reutilização em pelo menos três ciclos reacionais. Além da reação de esterificação, os catalisadores preparados são sólidos ácidos promissores para aplicação em outras reações como alquilação e desidratação de álcoois.

Palavras chave: ácido 12-tungstosfórico, zeólita Y, impregnação incipiente, impregnação aquosa, esterificação.

Abstract

Development of new catalytic materials supported on solid matrices has been increasingly perfected, so that classic chemical processes can be improved. Within this perspective, the use of heteropolyacids (HPA) and zeolites has been highlighted. In this work, zeolite Y was used as support for $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW), in which two different methodologies were used to prepare a new class of heterogeneous catalysts of environmental interest. The X% HPW/Y materials were characterized by several methods: EDX/FRX, XRD, FT-IR, ^{27}Al and ^{31}P MAS-NMR, physisorption of N_2 at low temperature, gas adsorption of pyridine, TG and SEM. The results indicated the HPW incorporation methodology and the final zeolitic structure after the impregnation process can deeply interfere on the properties of the materials. Incipient impregnation was less aggressive to the support, presenting better conversion values in the esterification reactions (62% and 96% for acetate and butyl oleate, respectively, using 12% HPW/Y-IN catalyst), without leaching of the HPA and with reutilization in at least three reaction cycles. In addition to the esterification reaction, the prepared catalysts are promising solid acids for application in other reactions such as alkylation and alcohol dehydration.

Keywords: 12-tungstophosphoric acid, zeolite Y, incipient impregnation, aqueous impregnation, esterification.

1. Introdução

Para um melhor futuro da humanidade, processos químicos devem ser cada vez mais eficazes, causando menos danos ao meio ambiente, sendo capazes de aproveitar diversas fontes de matérias primas de um lado e de produzir produtos desejados com mais seletividade de outro. Desta maneira, catalisadores desenvolvidos com base num melhor conhecimento da catálise heterogênea são de vital importância para a consecução desse objetivo [1].

Representante de um dos pilares da química verde, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos tem sido impulsionado por distintas rotas de síntese, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de novos materiais catalíticos suportados em matrizes sólidas [2]. À vista disso, zeólitas e heteropoliácidos (HPA) têm atraído a atenção de pesquisadores, já que quando combinados, por intermédio de suas propriedades ácidas, possibilitam a obtenção de produtos com altas taxas de seletividade e com a minimização de custos [3].

HPA são sólidos ácidos iônicos de fácil manuseio e menos corrosivos do que similares ácidos líquidos. O ácido 12-tungstosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$, HPW) é o mais conhecido HPA com estrutura de Keggin [4]. Embora apresente extraordinária acidez de Brønsted, possui baixa área superficial ($<10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e alta solubilidade em solventes polares [2,4-6]. De modo a contornar esses inconvenientes para catálise heterogênea, é comum incorporá-lo em aluminossilicatos cristalinos de elevada área específica, tais como zeólitas do tipo faujasita (X, Y) [2,5,7]. Dessa forma, é possível preparar catalisadores que apresentem uma adequada força e distribuição de sítios ácidos, promissores para utilização em diferentes reações, tais como a de esterificação [8].

As zeólitas, além de apresentarem alta área superficial, também possuem seletividade de forma e alta estabilidade térmica, propriedades estas que as tornam eficientes no suporte de metais, óxidos e de HPA [7,9-12]. A zeólita Y é um dos materiais zeolíticos comercialmente disponíveis mais estudados, (e.g., área específica de $950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e razão molar Si/Al = 2,5) e relevante para muitos processos industriais [13].

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi preparar, caracterizar, estrutural e morfologicamente, e avaliar a atividade catalítica do $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado em diversas proporções na zeólita Y. Dois métodos distintos de incorporação foram utilizados a fim de se estudar qual deles forneceria os catalisadores mais

cristalinos, mais estáveis, e de fácil reutilização em reação de esterificação dos ácidos oleico e acético com n-butanol.

2. Experimental

2.1. Incorporação do HPW em zeólita Y

2.1.1 Impregnação aquosa

A zeólita Y amoniaca (razão molar $SiO_2/Al_2O_3 = 5,1$ – CBV 300, Zeolyst) foi previamente calcinada a $550 \text{ }^\circ\text{C}/8 \text{ h}$ [9], para obtenção da zeólita na forma protônica (HY). A HY foi adicionada em um balão de fundo redondo e misturada com uma solução de HCl (37%, Vetec) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo a quantidade desejada de $H_3PW_{12}O_{40}$ ($>99,9\%$, Aldrich). O volume da solução aquosa foi de 10 mL por grama de zeólita e a mistura mantida sob agitação magnética em banho a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ até a completa evaporação do solvente. Materiais com diferentes teores de HPW suportados foram preparados e tratados em forno mufla a $300 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ sendo nomeados de X% HPW/Y-AQ.

2.1.2. Impregnação Incipiente

O HPW foi dissolvido em um volume de $0,32 \text{ mL}$ de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e esse volume foi aspergido sobre a HY sob agitação mecânica. Em seguida, os suportes impregnados passaram por uma secagem controlada, para a retirada do solvente e permanência do precursor nos poros. Esse procedimento foi realizado em um rotaevaporador (RE-120, Büchi) sob vácuo, com um banho à temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ [14]. Esses materiais foram tratados em forno mufla a $300 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ e nomeados de X% HPW/Y-IN.

2.2 Caracterização dos materiais

A determinação das quantidades reais de HPW suportados foi realizada por análise elementar via FRX/EDX (Shimadzu, EDX-720) e para se observar a incorporação deste HPA no suporte foram obtidos espectros de FT-IR (Varian 640). Para a caracterização de aspectos estruturais e texturais foram realizadas análises por:

- (i) Difração de raios X (Bruker, D8 Focus, radiação Cu-K α de $1,5418 \text{ \AA}$), com ângulo de varredura 2θ variando de $1,5$ a 50° (1° min^{-1}) utilizando porta amostras de alumínio (sinal intenso e constante em $2\theta = 44,7^\circ$ que foi adotado como sinal de intensidade de referência padrão).
- (ii) Microscopia eletrônica de varredura com aproximação de até 8 mil vezes, distância de trabalho de 17 mm e tensão de $15,0 \text{ kV}$ (MEV, JEOL, JSM 7001F);
- (iii) MAS-RMN de ^{27}Al e ^{31}P (Bruker 600 MHz, Avance) para o estudo, respectivamente, dos

ambientes de Al presentes na zeólita e da natureza de possíveis interações entre o HPA e a zeólita;

(iv) Fisissorção de N_2 gasoso a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (Micromeritics, ASAP 2020C) para obtenção da área específica, diâmetro e volume de poros, sendo que as amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico prévio ($20\text{ }\mu\text{mHg}$) à temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}/12\text{ h}$.

Para o cálculo do número de sítios ácidos nos materiais, foram realizados experimentos de adsorção gasosa de piridina e posteriormente análise termogravimétrica (TG), utilizada para detectar por uma dessorção térmica programada (TPD) de piridina (TA Instruments, SDT 2960).

Para verificar o grau de interação entre o HPW e a zeólita, foi realizado teste de lixiviação, de modo a obter informações sobre a estabilidade do catalisador na presença de solventes polares. Quantidade conhecida de catalisador foi adicionada em um balão contendo butanol e alíquotas da solução foram analisadas por 90 minutos (espectrofotômetro Beckman DU 650) para detectar a quantidade de HPW solubilizado.

2.3 Teste Catalítico

O experimento reacional foi realizado em microreatores de 5 mL utilizando-se 10% (m/m) de catalisador em relação ao ácido testado. Os catalisadores foram tratados termicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ e, em uma câmara de atmosfera de N_2 , os reagentes (n-butanol e ácido oleico ou acético) foram adicionados no reator na proporção molar ácido:n-butanol 1:2. A mistura foi mantida sob agitação magnética a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Para separação do líquido e do catalisador, foi utilizada uma centrífuga. Valores de conversão foram obtidos por análise de RMN de ^1H (Bruker 600 MHz) e CG-FID (GC-17A, Shimadzu).

3. Resultados e discussão

A análise elementar via FRX/EDX apontou que foram preparados materiais, por impregnação incipiente, nos teores de 3, 6, 9 e 12% de HPW suportado e, por impregnação aquosa, com 5, 7, 9 e 11%. Os espectros de FT-IR das amostras preparadas (Figura 1) evidenciaram a existência discreta da banda $W-O_b-W$ em 889 cm^{-1} , sugerindo a presença do ânion de Keggin suportado na zeólita [15]. As demais bandas do HPW não foram completamente evidenciadas, já que elas se sobrepõem às bandas relacionadas à estrutura da zeólita Y (1030 cm^{-1} e em 1147 cm^{-1}) [16]. Essas mesmas bandas apresentaram uma aparente diminuição de intensidade com aumento da quantidade de HPW suportado, sugerindo que pode ter havido perda de cristalinidade nos materiais.

Além disso, observou-se um deslocamento das bandas do HPW para números de onda ligeiramente mais altos, indicando um grau de interação com a zeólita Y. As amostras preparadas por impregnação aquosa apresentaram bandas com intensidades aparentemente menores, indicando ser este um método mais agressivo ao suporte.

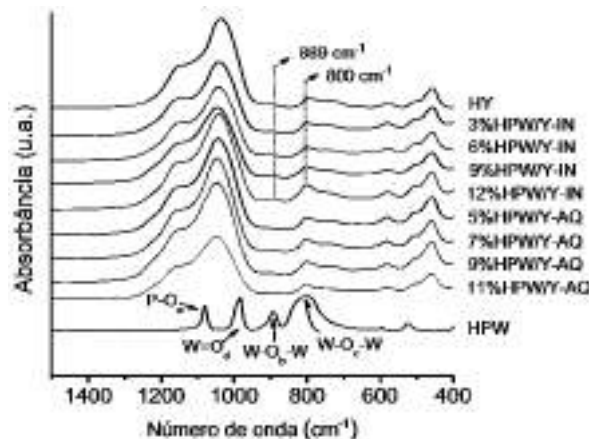


Figura 1. Espectros de FT-IR da zeólita Y calcinada, materiais suportados e HPW comercial.

Os DRX (Figura 2) revelaram um decréscimo progressivo na intensidade dos picos da zeólita Y com o aumento da incorporação de HPW. Não foram observadas reflexões características deste HPA, com exceção de um largo pico em $2\theta = 8^\circ$, atribuído ao fato de que os compósitos preparados se formaram pela deposição de nanoclusters de unidades de Keggin, de aproximadamente 5 nm na superfície da zeólita, segundo estimativa obtida pela equação de Scherrer.

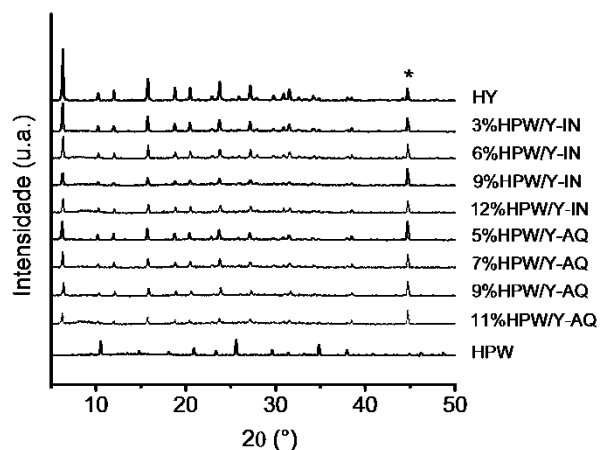


Figura 2. Padrões de DRX da zeólita Y calcinada, materiais suportados e HPW comercial. O (*) no DRX indica o pico relacionado ao porta amostra de alumínio, utilizado como sinal de intensidade padrão no cálculo de cristalinidade.

O DRX permitiu ainda, juntamente com os dados obtidos na fisissorção de N_2 , calcular a cristalinidade relativa das amostras, sendo observada uma redução não linear, com valores

geralmente mais baixos para a impregnação aquosa (Tabela 1).

Tabela 1. Cristalinidades calculadas usando DRX (C_{XRD}) e fisissorção de nitrogênio (C_{ADS}) para os catalisadores suportados preparados pelo método incipiente (IN) e aquoso (AQ).

| Catalisador | C_{XRD} (%) | C_{ADS} (%) |
|-------------|---------------|---------------|
| 3%HPW/Y-IN | 69 | 81 |
| 6%HPW/Y-IN | 56 | 69 |
| 9%HPW/Y-IN | 29 | 47 |
| 12%HPW/Y-IN | 64 | 55 |
| 5%HPW/Y-AQ | 41 | 72 |
| 7%HPW/Y-AQ | 48 | 61 |
| 9%HPW/Y-AQ | 37 | 56 |
| 11%HPW/Y-AQ | 37 | 48 |

O tratamento hidrotérmico e a exposição a soluções ácidas podem ter causado na zeólita modificações estruturais que se refletiram diretamente na diminuição observada das intensidades dos picos de difração, bem como da cristalinidade. Diminuições como estas indicam que algumas das ligações originais da estrutura da zeólita Y foram alteradas, provocando assim trocas posicionais de átomos de Al na rede. Os átomos de alumínio tetraédricos ($Al_T \approx 60$ ppm) encontram-se ligados em pontes Al-O-Si e pertencem à rede cristalina. A impregnação do HPW ocasiona o rompimento dessas ligações, resultando na formação de diferentes espécies de Al octaédricos ($Al_O \approx 0$ ppm) fora da rede. Resultados de MAS-RMN de ^{27}Al indicaram a existência desses dois tipos de ambientes químicos (Figura 3).

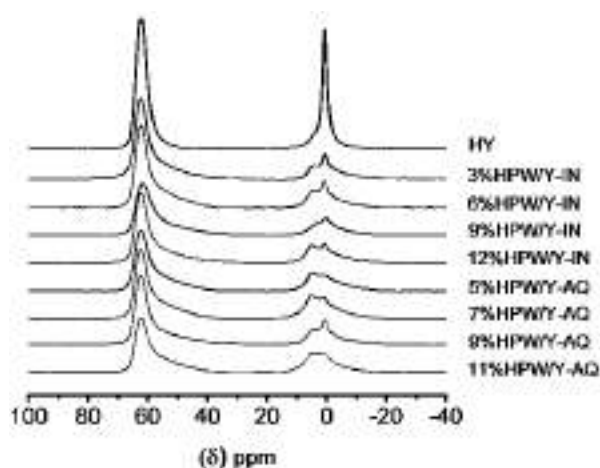


Figura 3. Espectros de MAS-RMN de ^{27}Al da zeólita Y calcinada e materiais suportados.

O aumento da quantidade de HPW impregnado ocasionou um decréscimo aparente nos sinais de ambos os ambientes, sendo que o referente ao Al_T diminuiu proporcionalmente mais rápido que o do Al_O . Essa relação pode ser melhor visualizada fazendo-se a integração dos sinais e calculando-se

posteriormente a relação entre suas áreas, análise cujos resultados indicaram que o valor mais baixo de Al_T foi de 58% no catalisador contendo 11% HPW suportado pelo método aquoso.

Resultados de MAS-RMN de ^{31}P (Figura 4) indicaram uma forte interação do ânion de Keggin com a zeólita, devido ao deslocamento do sinal padrão do HPW para valores mais positivos (de -15,5 para aproximadamente -13,3 ppm) [6]. Este padrão de comportamento tem sido amplamente discutido na literatura uma vez que, em geral, há um aumento da força de interação de heteropoliácidos em suportes contendo alumínio [15].

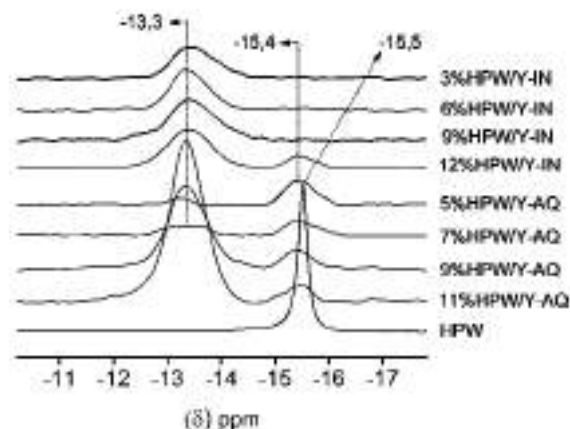


Figura 4. Espectros de MAS-RMN de ^{31}P dos materiais suportados e HPW comercial.

O teste de lixiviação não indicou perdas de HPW nessa faixa de concentração (3 a 12%) confirmando que além de uma aparente forte interação com o suporte, existe boa estabilidade mecânica nos sistemas preparados.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV (Figura 5) indicaram que os materiais suportados apresentaram aspectos semelhantes à zeólita HY, assinalando que, apesar do decréscimo de cristalinidade e alteração dos ambientes de alumínio, não ocorreu uma perda significativa da morfologia dos conjuntos hexagonais de cristais existentes na estrutura zeolítica, mesmo quando a concentração de HPW suportado foi superior a 9%. A manutenção deste perfil indica ainda que houve boa dispersão do HPW na superfície da HY.

Parâmetros relacionados com a quantificação e qualificação da acidez nos materiais preparados foram obtidos para melhor planejamento de sua aplicabilidade catalítica. Ao adsorver piridina nos catalisadores, observou-se que em relação ao número total de sítios ácidos, as amostras impregnadas apresentaram menor quantidade destes frente à zeólita Y (Tabela 2, primeira coluna). A explicação para este fato pode ser

encontrada ao observar e relacionar a variação da área específica dos materiais. Com o decréscimo da área específica, a acessibilidade da piridina (Py) aos sítios ácidos pode estar sendo dificultada e até bloqueada parcialmente.

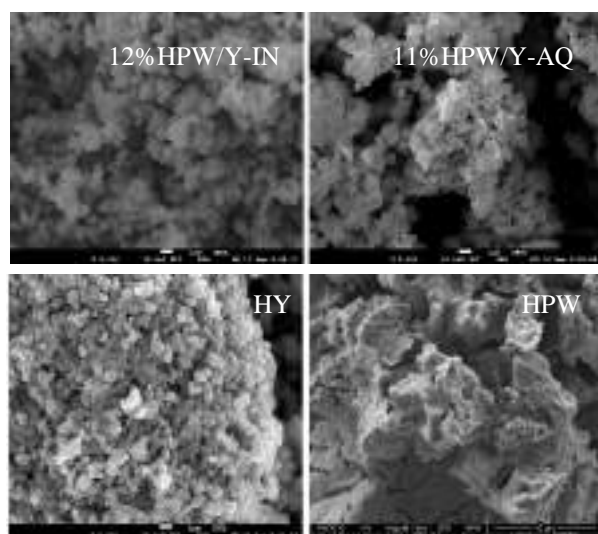


Figura 5. Imagens de MEV com aproximação de 5K vezes das amostras suportadas com maiores teores, HY e HPW puro.

As propriedades texturais dos materiais preparados são apresentadas na Figura 6 e indicam que a metodologia de impregnação incipiente produziu materiais com áreas superficiais específicas maiores que a impregnação aquosa. No geral, a impregnação do HPW causou uma diminuição na área superficial total para todos os materiais suportados. No que se refere à distribuição de área específica, observou-se, para a grande maioria das amostras, um aumento na área mesoporosa e uma diminuição na área microporosa, em relação a zeólita pura.

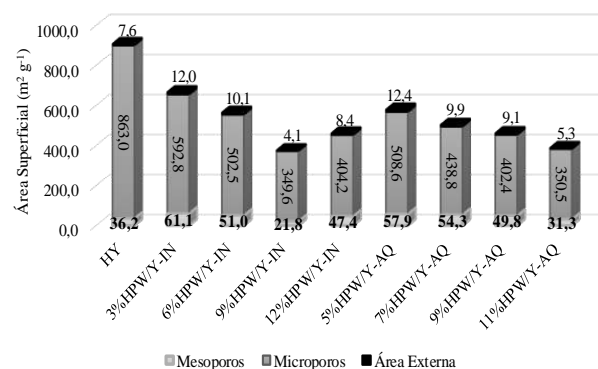


Figura 6. Distribuições de área superficial específica dos catalisadores de HPW suportado em zeólita Y.

O espectro de FT-IR após adsorção de piridina (Figura 7) indicou a natureza dos sítios ácidos nos sólidos. Foram observadas ao todo três bandas no espectro: uma banda localizada em 1442 cm^{-1} ,

relacionada a sítios de Lewis; outra em 1542 cm^{-1} , relacionada aos sítios de Brønsted e por fim a banda em 1490 cm^{-1} correspondente a uma combinação entre estes dois tipos de sítios. Os sítios de Lewis são atribuídos à existência de espécies de alumínio fora de rede nos materiais. A impregnação do HPW provoca o desaparecimento da banda correspondente a este tipo de sítio, devido à interação que ocorre com o ânion de Keggin. Esta interação gera, no entanto, sítios de Brønsted mais ativos cataliticamente, para atuar em reações tais como a esterificação. É interessante notar que tais sítios se originam de uma nova distribuição da acidez nos catalisadores suportados (Figura 8), onde se pode observar que a maioria dos sítios surge entre 500 e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo classificados portanto como sítios de acidez média a forte.

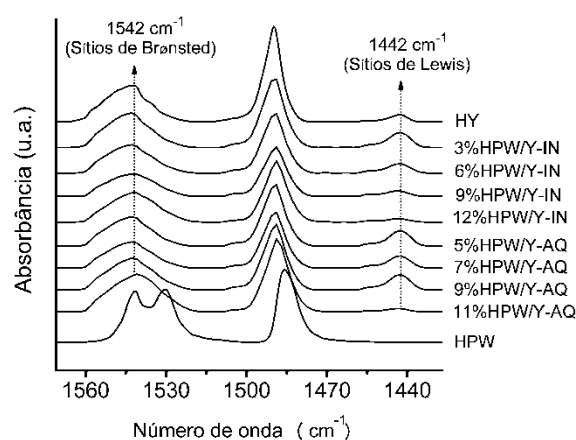


Figura 7. FT-IR após adsorção gasosa de piridina para a zeólita Y, materiais suportados e HPW puro

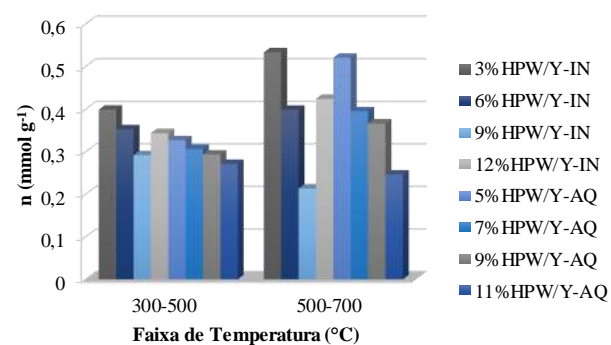


Figura 8. Distribuição de sítios ácidos determinada por dessorção programada de piridina via análise de TG/DTG na faixa de 300 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Valores de conversão (colunas 2 e 3 da Tabela 2) indicaram distintas atividades para os materiais preparados. De maneira geral, as amostras preparadas por impregnação incipiente apresentaram o melhor resultado de conversão no teste catalítico. Provavelmente isto ocorreu devido aos aspectos estruturais destes materiais, os quais sofreram menores variações além de terem maiores quantidades de sítios ácidos.

Tabela 2. Número total de sítios ácidos e valores de conversão obtidos na esterificação do ácido acético e ácido oleico com n-butanol.

| Catalisador | N _{Py} ^a (mmol g ⁻¹) | C(%) ^b | |
|-------------|---|-------------------|---------|
| | | Ac.But. | Ol. But |
| 3%HPW-Y-IN | 0,90 | 30% | 34% |
| 6%HPW-Y-IN | 0,73 | 41% | 63% |
| 9%HPW-Y-IN | 0,49 | 35% | 48% |
| 12%HPW-Y-IN | 0,75 | 62% | 96% |
| 5%HPW-Y-AQ | 0,82 | 36% | 31% |
| 7%HPW-Y-AQ | 0,68 | 40% | 36% |
| 9%HPW-Y-AQ | 0,64 | 34% | 41% |
| 11%HPW-Y-AQ | 0,50 | 45% | 82% |

^a Parâmetros de referência na acidez: HY-Pura = 1,03 mmol g⁻¹; HPW Puro = 0,90 mmol g⁻¹. ^bValores obtidos por CG; Brancos da reação – Zeólita Y: 22% (heterogênea); HPW: 78% (homogênea); Apenas reagentes: 18%; ^cValores obtidos por ¹H RMN; Brancos da reação – Zeólita Y: 20% (heterogênea); HPW: 74% (homogênea); Apenas reagentes: 16%.

Um estudo de reutilização (Tabela 3) foi realizado para o catalisador que se apresentou mais promissor nas esterificações. Os resultados foram satisfatórios para até três ciclos, indicando um processo catalítico sustentável.

Tabela 3. Avaliação da conversão após a reutilização do catalisador de 12% HPW/Y-IN.^a

| Esterificação do Ácido Acético | | |
|--------------------------------|--------------|--------------|
| Reciclo nº 1 | Reciclo nº 2 | Reciclo nº 3 |
| 62% | 57% | 50% |
| Esterificação do Ácido Oleico | | |
| Reciclo nº 1 | Reciclo nº 2 | Reciclo nº 3 |
| 92% | 90% | 89% |

^a Após 1 h de reação ocorreu a separação do catalisador por centrifugação, com posterior secagem a 100 °C/24 h, seguida de uma nova ativação a 300 °C/1 h.

4. Conclusões

A metodologia para incorporação do HPW em zeólita Y e o estado da estrutura da zeólita após a deposição deste podem interferir profundamente nas propriedades dos materiais finais. As amostras preparadas por impregnação aquosa apresentaram bandas de FT-IR com intensidades menores, sugerindo que tal método é mais agressivo ao suporte quando comparado ao incipiente, que apresentou melhores valores de conversão para a reação de esterificação. Isso ocorreu devido ao fato desses materiais incipientes terem maiores quantidades de sítios ácidos. Já a perda de cristalinidade apresentada para ambas as impregnações está relacionada à retirada de alumínio de rede da zeólita pelo HPW, que ao fazê-la gera ambientes ideais para sua deposição. Dentre

os materiais preparados, o mais promissor foi o de 12% HPW/Y-IN, que pode ser utilizado em três ciclos, com conversões iniciais de 62% e 96% para o acetato e oletato de butila respectivamente.

5. Agradecimentos

DPI/IQ/UnB, CAPES, MCT/CNPq, FINATEC, FAPDF, FINEP-CTPetro, FINEP-CTInfra, Petrobras e PQ Silicas Brazil (doação da zeólita Y).

6. Referências

- [1] *Catálise heterogênea*, M. Schmal, Rio de Janeiro, Synergia, 2011.
- [2] C. Cordeiro, F. Silva, F. Wypych, L. Ramos, *Química Nova*, 34 (2012) 744.
- [3] G. Yadav, R. More, *Appl. Clay Sci.*, 53 (2011) 254.
- [4] I. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 171.
- [5] S. Kumar, M. Vishnuvarthan, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 260 (2006) 49.
- [6] K. Pamin, A. Kubacka, Z. Olejniczak, J. Haber, B. Sulikowski, *Appl. Catal. A Gen.*, 137 (2000) 194.
- [7] J. Haber, K. Pamin, L. Matachowski, D. Mucha, *Appl. Catal. A Gen.*, 256 (2003) 141.
- [8] S. Blagov, S. Parada, O. Bailer, P. Moritz, D. Lam, R. Weinand, H. Hasse, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 753.
- [9] C. Baroi, A. Dalai, *Appl. Catal. A Gen.*, 485 (2014) 99.
- [10] C. Xing, G. Yang, M. Wu, R. Yang, L. Tan, P. Zhu, Q. Wei, J. Li, J. Mao, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *Fuel*, 158 (2015) 48.
- [11] K. Modi, G. Gade, J. Chudasama, D. Parmar, D. Nakum, L. Patel, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 140 (2015) 174.
- [12] A. Choudhary, B. Das, S. Ray, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 3753.
- [13] D. Jin, J. Gao, Z. Hou, Y. Guo, X. Lu, Y. Zhu, X. Zheng, *Appl. Catal. A Gen.*, 352 (2009) 259.
- [14] B. Gutsche, H. Rößler, H., S. Würkert, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, G., H. Knoinger, F. Schüth, J. Weitkamp, J., (Eds.), Weinheim, Wiley, 2008.
- [15] E. Freitas, M. Paiva, J. Dias, S. Dias, *Catal. Today*, 289 (2017) 70.
- [16] *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*, G. Giannetto, Caracas EDIT - Editorial Innovación, 1990.

AValiação Comparativa da Fotodegradação de Estrona em Catalisadores TiO₂ Comercial e Sol-gel

Stefani Castilhos^a, Fernando Manzotti de Souza^a, Lucas Spessato de Souza^b, Leda Maria Saragiotto Colpini^c, Onélia Aparecida Andreo do Santos^{a,*}

^a Laboratório de Catálise/Dpto de Engenharia Química/Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil

^b Laboratório de Química Ambiental/Dpto. Química/Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil

^c Colegiado de Licenciatura em Ciências Exatas/Universidade Federal do Paraná, Campus avançado de Jandaia do Sul, Jandaia da Sul, Brasil

*E-mail: oneliaandreo@hotmail.com

Resumo

A presença de compostos disruptores endócrinos, como os fármacos em especial os hormônios por possuírem uma elevada atividade farmacológica e facilidade de bioacumulação em corpos d'água é um problema, seus efeitos à saúde e nos sistemas ecológicos ainda não são bem esclarecidos. Neste contexto, o presente trabalho centrou-se na caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica dos catalisadores calcinados TiO₂ comercial e sintetizada pela rota sol-gel na degradação do hormônio estrona. Os materiais foram caracterizados por medidas de adsorção-dessorção de N₂ e difração de raios X demonstrando que o método de obtenção dos compostos interfere diretamente nas propriedades texturais e estruturais dos catalisadores encontrando áreas de 14,1 e 109,85 m².g⁻¹ e fases rutilo e anatase para o TiO₂ comercial e sol-gel respectivamente. Os ensaios fotocatalíticos demonstraram uma eficiência de 97,4 e 99,8 % para a degradação utilizando TiO₂ comercial e sol-gel, contudo para o último com velocidade de reação aproximadamente duas vezes maior lhe conferindo melhor seletividade e atividade catalítica.

Palavras chave: fotodegradação, dióxido de titânio, estrona, sol-gel.

Abstract

The presence of endocrine disrupting compounds, such as drugs especially hormones as they have a high pharmacological activity and ease of bioaccumulation in water bodies is a problem. Their effects on health and ecological systems have not yet been fully clarified. In this context, this study focused on the characterization and evaluation of the photocatalytic activity of the calcined TiO₂ catalysts commercially and synthesized by the sol-gel route in the degradation of estrone hormone. The materials were characterized by adsorption-desorption measures of N₂ and X-ray diffraction, indicating that the method of obtaining the compounds interferes directly in the structural and structural properties of the catalysts, finding areas of 14.1 and 109.85 m².g⁻¹ and rutile phases and anatase for commercial TiO₂ and sol-gel respectively. The photocatalytic tests verified an efficiency of 97.4 and 99.8% for the degradation using commercial TiO₂ and sol-gel, however, for the sol-gel with about twice the reaction rate, giving it better selectivity and catalytic activity.

Keywords: photodegradation, titanium dioxide, estrone, sol-gel

1. Introdução

Recentemente, o monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente vem ganhando grande interesse devido ao fato de que após a administração por humanos, parte significativa dos mesmos é excretada e por sua vez encontradas freqüentemente em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e águas naturais. Uma outra via de contaminação observada é conseqüente da disposição de resíduos provenientes de indústrias farmacêuticas em aterros sanitários, contaminando as águas de subsolo [1]. Os estrogênios são produzidos naturalmente pelos organismos ou sintetizados industrialmente. Estrona, 17β -estradiol, estriol e 17α -etinilestradiol, são os que despertam maior preocupação, tanto pelo seu potencial contaminante como pela quantidade contínua introduzida no ambiente, causado assim variadas adversidades ambientais, como por exemplo, a feminização de peixes machos presentes em rios contaminados com descarte de efluentes de ETEs contendo estes contaminantes recalitrantes [2,3].

Estudos demonstram que diversos fármacos são persistentes no meio ambiente e não são completamente removidos pelos métodos convencionais de tratamento, por está razão os processos oxidativos avançados (POAs) têm ganhado destaque pela sua capacidade de levar moléculas complexas a completa mineralização. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea utilizando semicondutores tem se apresentado como um processo promissor no tratamento de águas residuais devido ao seu grande poder de oxidação [4]. O dióxido de titânio (TiO_2) é o fotocatalisador mais investigado devido ao seu rendimento quântico relativamente elevado, baixo custo, estabilidade elevada e alta disponibilidade [5]. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de diferentes catalisadores TiO_2 para degradação do hormônio estrona em reações fotocatalíticas em reator batelada, na presença de radiação ultravioleta.

2. Experimental

2.1. Síntese do TiO_2 sol-gel.

O catalisador TiO_2 sol-gel foi preparado baseado na metodologia de Colpini et al. (2008) [6]. A metodologia consiste basicamente no preparo de duas soluções. Para a primeira utilizou-se um volume de 63,3 mL do precursor alcóxido, o isopropóxido de titânio IV (Aldrich pureza 97%) e 91,3 mL de etanol (Anidrol 99,5%), em atmosfera inerte de nitrogênio. Para a segunda, utilizou-se um

volume de 9,4 mL de água mili-Q (Millipore), 90 mL de etanol e 0,9 mL de ácido nítrico (Synth 65%). Em atmosfera inerte (N_2), as duas soluções foram agitadas durante 5 minutos e, em seguida, a solução aquosa contendo o ácido nítrico e etanol foi adicionada lentamente na primeira, por meio de um funil de adição. Um gel de coloração amarelada foi formado em aproximadamente 20 segundos, e então removido da atmosfera de nitrogênio. O gel foi envelhecido durante uma noite, e posteriormente lavado 3 vezes ao dia, durante o período de 4 dias, com uma solução de água mili-Q e acetona (Synth 100%) 1:1 a fim de remover resíduos dos reagentes. Finalmente, o gel foi levado a secagem em rotaevaporador Fisatom modelo 450-5 e posteriormente em linha de alto vácuo a 80 °C. Após a secagem, os catalisadores sol-gel e comercial (TiO_2 fornecido pela Synth pureza $\geq 99,4$ %) foram levados a calcinação em mufla (Quimis modelo Q318S24) a 400 °C durante 4 horas, seguindo uma rampa de aquecimento de 3 °C/minuto.

2.2. Caracterização

2.2.1. Difração de Raios X

Os difratogramas de raios x foram obtidos em um difratômetro marca Shimadzu, modelo XRD-6000, na faixa de $2\theta = 5 - 80^\circ$, com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 35 mA e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

2.2.2. Medidas de Adsorção-dessorção de N_2

A determinação da área específica, volume específico e diâmetro médio de poros foram obtidos pelas medidas de fisissorção de N_2 . A técnica foi realizada no equipamento de área Quantachrome modelo NOVA 1200e surface area analyser a partir da adsorção de nitrogênio sobre a superfície da amostra a 77,4 K, sendo a amostra inicialmente preparada pela ativação a 473 K em auto vácuo para desobstrução dos poros. A área específica foi determinada pelo método BET, proposto por Brunauer, Emmett e Teller [7] e as características dos poros foram encontradas pelos cálculos BJH [8] e t-plot [9].

2.3. Ensaios de Fotólise, Adsorção e Fotocatalise.

A partir de uma solução estoque de estrona (Aldrich, pureza mínima $\geq 99\%$) de $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi preparado o efluente sintético a ser tratado cuja concentração inicial escolhida para os ensaios de fotólise, adsorção e fotodegradação foi de aproximadamente $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os experimentos foram conduzidos em reator de vidro cilíndrico de 1000 cm^3 com volume útil de reação de 500 cm^3 encamisado e sem tampa, acoplado a um banho

termostático Tecnal modelo TE-2005 ajustado para manter a temperatura constante de 298 K. A agitação constante foi assegurada por um agitador magnético IKA modelo RH basic. Este sistema foi montado no interior de uma caixa de chapa de alumínio e revestidas em papel alumínio. A irradiação na faixa do ultravioleta foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, marca Phillips, isolado por um bulbo de quartzo, posicionada a 10 cm da superfície do líquido.

O ensaio fotolítico foi executado sem a presença de catalisador em suspensão objetivando averiguar a contribuição da radiação na degradação da molécula orgânica, em contrapartida os de adsorção foram realizados com a presença de 0,05 g de catalisador e ausência da radiação UV e por fim os testes fotocatalíticos se deram pela união da fonte de radiação com a presença de 0,05 g de catalisador na solução com todos os ensaios com duração de 90 min. Os catalisadores investigados foram o dióxido de titânio comercial e o obtido em laboratório pelo método sol-gel. Nos tempos pré-determinados alíquotas foram coletadas, filtradas em membranas PVDF DURAPORE HV 0,45 μm e posteriormente analisadas em um espectrofotômetro UV-VIS da marca Shimadzu modelo UV-1800. Realizou-se as leituras em uma absorvância de 280 nm, pico esse referente a absorção máximo do hormônio estrona [10].

3. Resultados e discussão

Os resultados obtidos com as medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio na superfície dos catalisadores são mostrados na Figura 1 (a) para o TiO_2 comercial e (b) TiO_2 sol-gel.

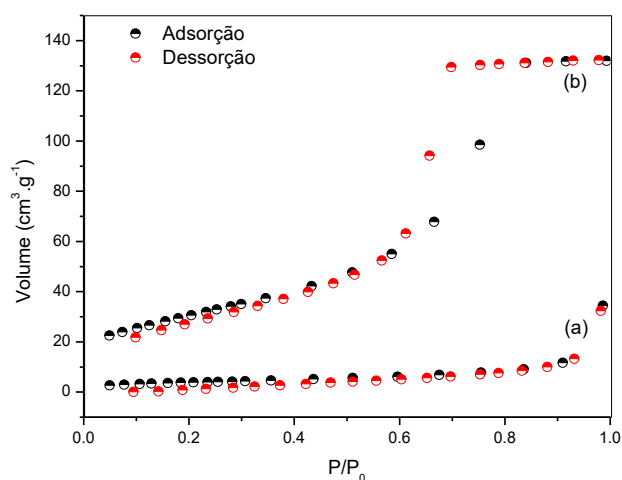


Figura 1: Fisissorção de N_2 para os TiO_2 (a) comercial e (b) sol-gel.

De acordo com a classificação de isotermas da IUPAC (2015) (International Union of Pure and Applied Chemistry), o resultado obtido para o catalisador comercial trata-se de uma isoterma do tipo III, demonstrando que as interações adsorvente-adsorvato são relativamente fracas sendo as moléculas adsorvidas agrupadas em torno regiões mais favoráveis da superfície do material caracterizando assim um adsorvente macroporoso ou não poroso [11]. Para o TiO_2 sintetizado pela rota sol-gel as isotermas obtidas se enquadra na classificação do tipo IV-A com histerese H1. Isotermas do tipo IV são comumente relacionadas a adsorventes mesoporosos encontrada frequentemente em muitos óxidos, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas, já a histerese H1 é obtida em materiais que exibem uma faixa estreita de mesoporos encontrada em sílicas moldáveis e carbonos mesoporosos [11].

A Tabela 1, por sua vez, apresenta os resultados obtidos para a área específica, volume específico e diâmetro médio de poros.

Tabela 1. Análise textural dos fotocatalisadores.

| Catalisador | TiO_2 Comercial | TiO_2 Sol-gel |
|---|--------------------------|------------------------|
| Área ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) | 14,10 | 109,85 |
| $V_{\text{microporo}}(\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$ | 0 | 0 |
| $V_{\text{mesoporo}}(\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$ | 0,0550 | 0,2231 |
| d_p (nm) | 15,1 | 7,42 |
| R^2 | 0,999 | 0,999 |

Como pode ser visto pela tabela, a rota de síntese modifica consideravelmente as propriedades superficiais do TiO_2 encontrando um valor de área específica superior a aproximadamente 8 vezes quando comparado ao catalisador comercial, além do aumento expressivo de volume de poros que por sua vez pode favorecer na atividade catalítica do material. Esses valores de área estão de acordo com os obtidos por Silva et al. (2017) [12] que utilizaram o TiO_2 comercial com área de $16,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ na fotodegradação de atrazina e também com os de Colpini et. al (2008) [6] que avaliaram a descoloração do corante têxtil laranja reativo fazendo uso de catalisadores TiO_2 sol-gel por síntese com os precursores tetrabutóxido e isopropóxido de titânio cuja as áreas foram de 55,5 e $81,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivamente.

O difratograma obtido para o TiO_2 comercial (Figura 2) apresentou a fase rutilo com estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial $P4_2/mmm$

sendo os picos identificados pela ficha PDF (Powder Diffraction File) 21-1276. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Lazaro et al. (2012) [13] que utilizou o mesmo dióxido de titânio comercial na construção de nanosuperfícies para aplicação em ciência dos materiais.

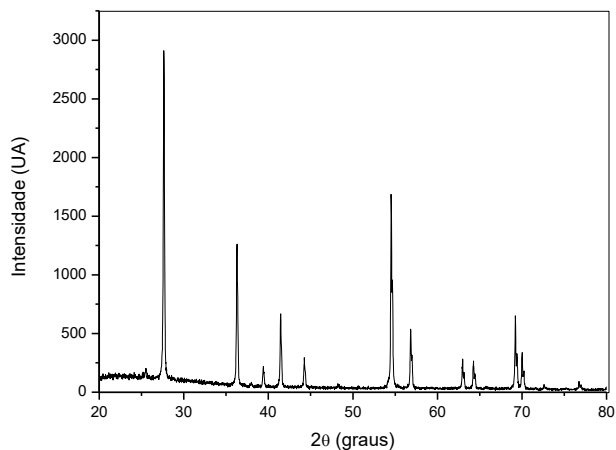


Figura 2: Difratograma do TiO₂ comercial.

Contudo ao se analisar o difratograma obtido para o TiO₂ sol-gel (Figura 3) observa-se a presença da fase anatase com estrutura cristalina tetragonal e grupamento espacial I41/amd segundo dados da ficha JCPDS 21-1272. Desta forma, o método sol-gel produziu um material com um arranjo cristalino diferente do comercial que pode influenciar diretamente na atividade fotodegradativa do hormônio utilizado neste estudo.

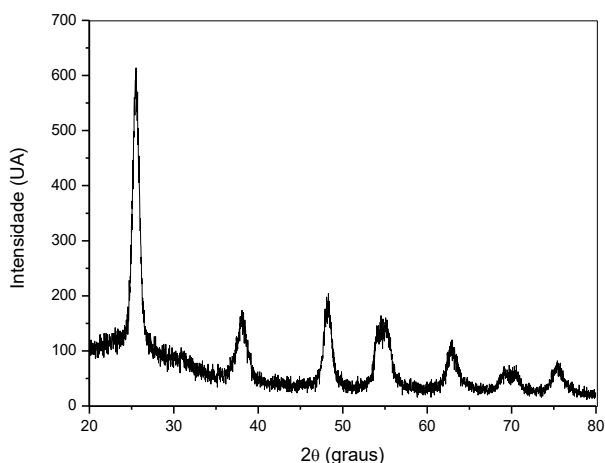


Figura 3. Difratograma do TiO₂ Sol-gel.

Caracterizados os materiais os testes de fotólise, adsorção e fotocatalise foram realizados objetivando averiguar a eliminação do poluente das águas sintéticas contaminadas com estrona. A fotólise direta possui como única fonte de degradação, a luz ultravioleta, uma radiação de alta

energia e com capacidade muitas vezes de romper as ligações químicas das moléculas e assim ser um importante agente no tratamento de efluentes contendo carga de poluição orgânica, contudo apesar do apresentado e como pode ser observado pela Figura 4 a fotólise se mostrou incapaz de degradar de forma significativa o hormônio investigado, fato este que pode ser justificado pela estrutura química complexa da estrona além do que grande parte da energia fornecida pela lâmpada de mercúrio ser espalhada ou absorvida dentro da câmara de reação. Diante disso o teste de fotólise apresentou uma eficiência de apenas 6,8 % de degradação, mostrado assim a necessidade da utilização conjunta do catalisador de modo a otimizar estes resultados.

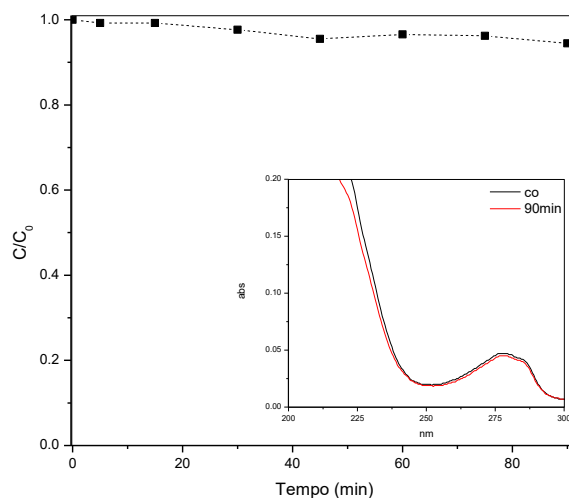


Figura 4. Degradação do hormônio por fotólise.

Em contrapartida os testes de adsorção mostram uma contribuição significativa na remoção do hormônio no contato direto com o adsorvente na ausência de luz atingindo valores de 39,2% de remoção para o TiO₂ sol-gel e 49,6 % de remoção para a titânia comercial. Contudo, apesar dos valores consideráveis pode-se observar pela Figura 5 que o processo de adsorção atinge o equilíbrio em 60 mim de ensaio, para ambos os catalisadores, além do fato do mesmo se apresentar de forma relativamente lento, mostrando que para fins práticos de tratamento só a adsorção torna-se uma alternativa inviável no tratamento de efluentes contendo o hormônio estrona.

O resultado de adsorção superior para o TiO₂ comercial pode ser explicado pelo maior diâmetro de poro quando comparado com o fotocatalisador sol-gel o que por sua vez facilita a adsorção da molécula orgânica neste catalisador. Diferentemente da titânia comercial o catalisador TiO₂ sol-gel apresentou mesoporo com um diâmetro médio de poro inferior a quase 2 vezes ao

catalisador comercial sendo possível observar pela Figura 6 que a molécula de estrona apresenta elevada dimensão facilitando assim sua entrada nos poros de maior dimensões da TiO₂ comercial acarretando assim o maior valor de adsorção.

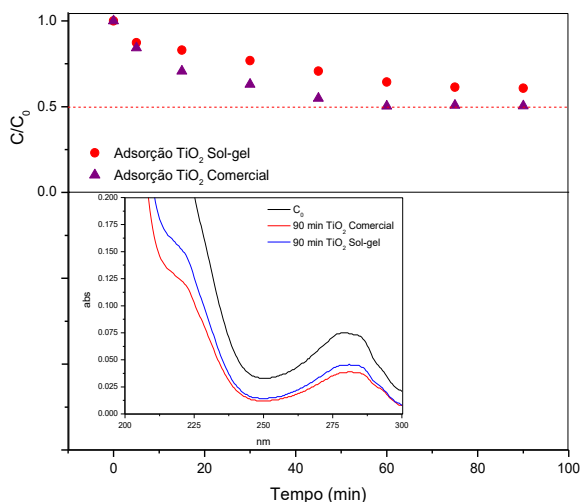


Figura 5. Ensaio de adsorção do hormônio em TiO₂ comercial e TiO₂ Sol-gel.

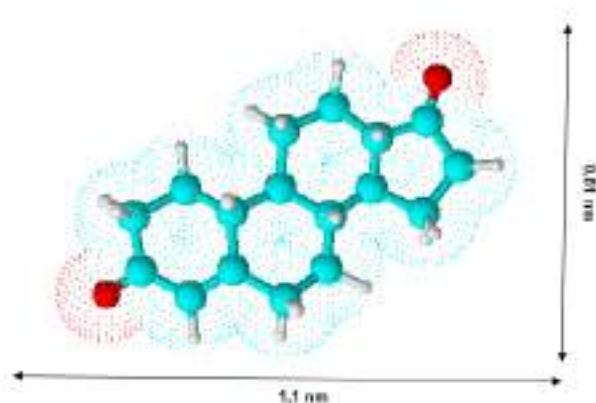


Figura 6. Desenho esquemático da Estrona.

As Figuras 7 e 8, por sua vez, apresentam os resultados obtidos com os ensaios fotocatalíticos, contribuição conjunta da fotólise e adsorção. Observa-se pela figuras que ambos os catalisadores apresentaram excelentes resultados alcançando valores de 97,4 e 99,8 % de degradação para o dióxido de titânio comercial e sol-gel respectivamente. Quando comparados observa-se que para a TiO₂ sol-gel nos primeiros 5 primeiros minutos de reação já se atingia um valor de degradação superior a 88% ao passo que para o TiO₂ comercial na mesma faixa de tempo a degradação foi de 67,3% mostrando que o método de síntese influenciou na atividade do catalisador contribuindo assim para uma melhor velocidade de reação. Outro fato a ser citado é que na degradação do hormônio na presença do catalisador sol-gel

ocorre o surgimento de um pico no comprimento de 220 nm, um intermediário da reação, que não é detectado quando a reação é realizada na presença do TiO₂ comercial. Contudo, após uma hora de reação observa-se o desaparecimento deste pico, indicando que por mais que haja a formação de algum intermediário o mesmo é degradado no decorrer da reação.

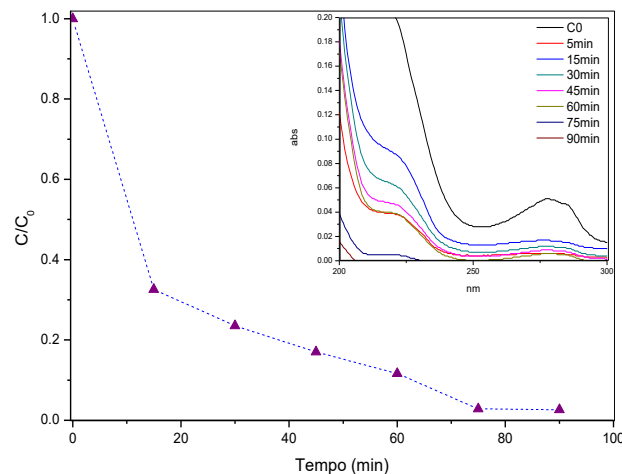


Figura 7. Fotodegradação da estrona em TiO₂ comercial.

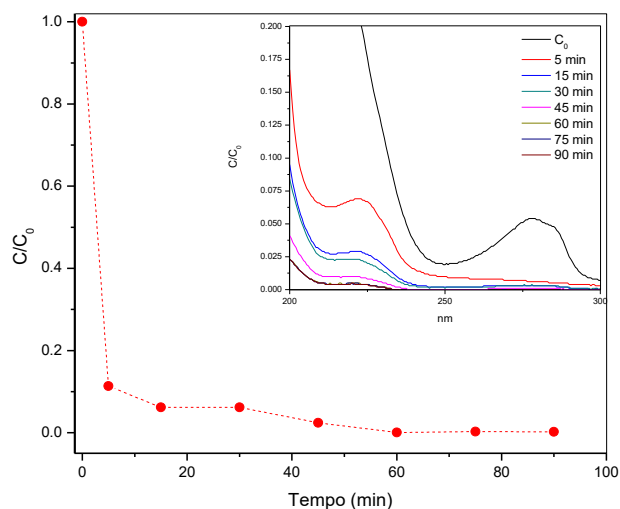


Figura 8. Fotodegradação da estrona em TiO₂ sol-gel.

De fato, na literatura são apresentados bons resultados para fotodegradação de diversos hormônios como por exemplo de 92 e 97 % para degradação de etinilestradiol e levonorgestrel utilizando nanotubos de TiO₂ e 95% de degradação do hormônio estrona em ZnO [14,15], indicando que a fotocatalise heterogênea é um processo promissor para a degradação de compostos orgânicos emergentes.

Por outro lado, a partir da confecção das curvas

de degradação (variação da concentração de estrona com o tempo de reação) foi possível realizar um estudo cinético por meio do ajuste dos dados obtidos ao modelo de cinética de primeira ordem apresentados na Figura 9.

O ajuste não linear dos dados permitiu determinar os parâmetros cinéticos (velocidade específica da reação, k_1 e ordem da reação) apresentados na Tabela 2.

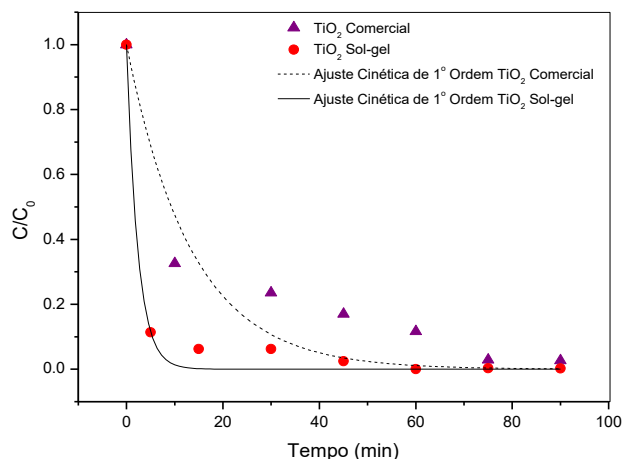


Figura 9. Ajuste cinético aos dados de degradação.

Tabela 2. Parâmetros do ajuste cinético.

| Modelo | Parâmetro | TiO ₂ comercial | TiO ₂ Sol-gel |
|---------------------|-----------|----------------------------|--------------------------|
| Cinética de 1º Odem | k_1 | 0,075 | 0,166 |
| | R^2 | 0,90 | 0,98 |

Quando se compara a ordem de grandeza de k_1 observa-se que a velocidade específica obtida na presença do catalisador sol-gel é aproximadamente o dobro da obtida com o catalisador comercial, duplicando assim, a velocidade da reação o que explica o menor tempo de degradação. De fato, Nakashima et al. (2003) [16] encontraram valores para a constante de velocidade na ordem de 0,12 e 0,151 min^{-1} na degradação de estrona e 17 β -estradiol respectivamente fazendo uso da TiO₂ imobilizada em Teflon, valores estes próximos aos encontrados neste estudo.

4. Conclusões

Os catalisadores TiO₂ comercial e TiO₂ sol-gel apresentaram bons desempenhos quando aplicados na fotodegradação de estrona alcançando remoções de 97,4 e 99,8% respectivamente. O TiO₂ sol-gel apresentou maior velocidade de degradação quando comparado ao TiO₂ comercial fato este

explicado provavelmente pela presença da fase anatase em sua estrutura e maior área específica disponível para a reação.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, ao CNPQ e ao COMCAP pelo apoio técnico e financeiro.

6. Referências

- [1] Bila, D. M.; Dezotti, M. *Quim. Nova* 2003, 26, 523.
- [2] Reis Filho, R. W.; Araújo, J. C.; Vieira, E. M. *Quim. Nova* (2006), 29, 817.
- [3] Kancker, T.; Metcalfe, C. *Integr. Environ. Assess. Manag.* (2010), 6, 511.
- [4] Mboula, V. M.; Héquet, V.; Andrès, Y.; Gru, Y.; Colin, R.; Doña-Rodríguez, J. M.; Pastrana-Martínez, L. M.; Silva, A. M. T.; Leleu, M.; Tindall, A. J.; Mateos, S.; Palaras, P. *Appl. Catal. B Environ.* (2015), 162, 437.
- [5] Koutantou, V.; Kostadima, M.; Chatzisyneon, E.; Frontistis, Z.; Binas, V.; Venieri, D.; Mantzavinos, D. *Catal. Today* (2013), 209, 66.
- [6] Colpini, L. M. S.; Alves, H. J.; Santos, O. A. A. Dos; Costa, C. M. M. *Dye. Pigment.* (2008), 76, 525.
- [7] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* (1938), 309.
- [8] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* (1951), 373.
- [9] Lippens, B. C.; Boer, J. H. De. *J. Catal.* (1965), 4, 319.
- [10] Zhang, Y.; Zhou, J. L. *Chemosphere* (2008), 73, 848.
- [11] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, V. A.; Olivier, P. J.; Rodriguez-Reinos, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* (2015), 87 (9–10), 1051.
- [12] Silva, G. N. Da; Souza, G. M.; Neto, A. F. De A.; Jorge, L. M. De M.; Santos, O. A. A. Dos. *Chem. Eng. Trans.* (2017), 57, 637.
- [13] Lazaro, S. De; Penteado, R. F.; Tebcherani, S. M.; Berger, D.; Varela, J. A.; Kubaski, E. T. *Quim. Nova* (2012), 35 (5), 920.
- [14] Nasuhoglu, D.; Berk, D.; Yargeau, V. *Chem. Eng. J.* (2012), 185–186, 52.
- [15] Han, J.; Liu, Y.; Singhal, N.; Wang, L.; Gao, W. *Chem. Eng. J.* (2012), 213, 150.
- [16] Nakashima, T.; Ohko, Y.; Kubota, Y.; Fujishima, A. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* (2003), 160 (1–2), 115.

SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES MAGNÉTICOS DE TiO₂ MODIFICADOS CON ÓXIDO DE GRAFENO, Fe₃O₄ Ó SiO₂ PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON EL FUNGICIDA IMAZALIL

Dunia E. Santiago^{a,b}, Luisa M. Pastrana-Martínez^{c,*}, Elisenda Pulido Melián^a, Javier Araña^a, Joaquim L. Faria^d, Adrián M.T. Silva^d, Óscar González-Díaz^a, José M. Doña-Rodríguez^a

^a Grupo FEAM, Unidad Asociada al CSIC (a través del ICCMM de Sevilla) i-UNAT -Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Edificio del Parque Científico Tecnológico de la ULPGC, 35017-Las Palmas, Spain

^b Dpto. de Ingeniería de Procesos, Universidad de Las Palmas De Gran Canaria, Campus Universitario de Tafira, 35017 Las Palmas, Spain.

^c Carbon Materials Research Group, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, University of Granada, Campus Fuentenueva s/n, 18071, Granada, Spain.

^d Associate Laboratory LSRE-LCM, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal.

*E-mail: lpastrana@ugr.es

Resumen

Magnetita (Fe₃O₄), sílice magnética (SiO₂@Fe₃O₄) y óxido de grafeno reducido magnético (rGO-MN) fueron usados como soportes para la síntesis de fotocatalizadores magnéticos basados en TiO₂. En el proceso de síntesis, se emplearon diferentes tratamientos térmicos a 200 ó 450 °C, atmósferas de aire o N₂ y una relación en masa de TiO₂:soporte de 1:1.0, 1:1.5 y 1:2.0. Los difractogramas de rayos X revelaron que la magnetita no se oxidó a hematita (manteniendo las propiedades magnéticas) en el material SiO₂@Fe₃O₄ o cuando el tratamiento térmico se hizo en atmósfera de N₂, en lugar de aire. Los materiales sintetizados con atmósfera de N₂ se evaluaron en la degradación del fungicida imazalil en agua destilada. El material que mostró mejores resultados de actividad fotocatalítica, separación magnética y lixiviación de hierro fue el catalizador preparado con SiO₂@Fe₃O₄, una relación TiO₂: soporte de 1:1.5 y tratado a 200 °C en N₂ (SiO₂@Fe₃O₄-EST-1.5-200-N₂). Al observarse lixiviación de Fe, la adición de H₂O₂ aumentó la velocidad de degradación de imazalil. Estos catalizadores fueron recogidos de forma magnética. La eficiencia del material no se vio afectada después de varios ciclos.

Palabras clave: fotocatalisis, óxido de grafeno, TiO₂, Fe₃O₄, SiO₂.

Abstract

Magnetite (Fe₃O₄), a core-shell material (SiO₂@Fe₃O₄) and reduced graphene oxide-Fe₃O₄ (referred as rGO-MN) were used as supports of a specific highly active TiO₂ photocatalyst. Thermal treatments at 200 or 450 °C, different atmospheres (air or N₂) and TiO₂:support weight ratios (1.0, 1.5 or 2.0) were investigated. X-ray diffractograms revealed that magnetite is not oxidized to hematite when the core-shell SiO₂@Fe₃O₄ material - or a N₂ atmosphere (instead of air) in the thermal treatment - was employed to prepare the TiO₂-based catalysts (the magnetic properties being preserved). The materials treated with N₂ were first tested for degradation of imazalil (a well-known fungicide) in deionized water. The best compromise between the photocatalytic activity, magnetic separation and Fe leached was found for the magnetic catalyst prepared with SiO₂@Fe₃O₄, an intermediate TiO₂:support ratio (1.5) and treated at 200 °C under N₂ atmosphere (i.e. SiO₂@Fe₃O₄-EST-1.5-200-N₂). Since Fe leaching was observed, added H₂O₂ enhanced imazalil degradation. Conveniently, these catalysts can be readily recovered by using a conventional magnetic field, without loss of efficiency, as demonstrated over three consecutive recycling runs.

Keywords: photocatalysis, graphene oxide, TiO₂, Fe₃O₄, SiO₂

1. Introducción

El tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos recalcitrantes ha sido objeto de estudio en los últimos años, debido a la ineficacia de las plantas de tratamiento convencionales para la eliminación de los mismos. En este sentido, los procesos de oxidación avanzada suponen una alternativa viable para el tratamiento de dichas aguas. Entre estos procesos, la fotocatalisis con TiO_2 ha sido una de las más estudiadas. Además, cada vez existe mayor interés en la inmovilización de fotocatalizadores sobre soportes inertes, ya que la separación de las nano-partículas de TiO_2 del agua tratada y la reutilización del fotocatalizador se convierte en un proceso costoso si éste no se encuentra soportado.

En este trabajo se pretende sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad de diversos catalizadores a base de TiO_2 con objeto de mejorar la actividad de los catalizadores y de facilitar la separación y reutilización de los mismos. Se sintetizaron varias partículas magnéticas de distinta naturaleza con objeto de evaluar el efecto del soporte magnético en la actividad del TiO_2 que posteriormente sería soportado. Los soportes magnéticos empleados en este estudio fueron: magnetita (Fe_3O_4), magnetita con una capa exterior tipo *core shell* de sílice ($\text{SiO}_2@Fe_3O_4$) y óxido de grafeno reducido magnético (GO-MN).

2. Experimental

El TiO_2 elegido para realizar los compuestos de GO- TiO_2 fue EST-1023t, que es un catalizador que ha demostrado ser eficiente en la eliminación de imazalil en diversos tipos de agua [1,2]. Para la síntesis de magnetita, se añadieron 40 mL de una solución 1 M de FeCl_3 y 10 mL de una solución 2 M de FeCl_2 (preparada en una solución 2 M de HCl) a 500 mL de una disolución 0.7 M de NH_3 . El método empleado para la síntesis de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ ha sido previamente descrito [3]. En este caso, 0.4 g de Fe_3O_4 fueron añadidos a una solución de 320 mL de etanol, 40 mL de agua, 18 mL de NH_3 (25% p/v) y $6.86 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CTAB. El GO-MN fue sintetizado en una sola etapa siguiendo el método descrito en bibliografía [4]. Brevemente, 50 mL de una suspensión de GO conteniendo 1 mmol de cloruro de Fe(III) hexahidratado y 3 mmol de ácido ascórbico fueron tratados en ultrasonidos (UP400S, 24 kHz) durante 15 minutos. Posteriormente, se añadió 10 mL de hidracina a la suspensión, y se introdujo la mezcla en una autoclave a 180°C durante 8 horas. Para el soportado de los distintos catalizadores de TiO_2 sobre los materiales magnéticos, se mezclaron distintas proporciones de material magnético y

TiO_2 , para preparar una suspensión de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de material en una solución de proporción 1:1 (v/v) de etanol y agua. La mezcla preparada fue agitada vigorosamente a temperatura ambiente durante 30 minutos y después fue ultrasonificada (UP400S, 24 kHz) durante 1 hora. Las proporciones de material magnético: TiO_2 empleadas fueron 1:1, 1:1.5 y 1:2. Los catalizadores se denominados como *x-y-z-T*, siendo *x* el soporte magnético, *y* el catalizador soportado, *z* la proporción de catalizador soportado (1, 1.5 ó 2), *T* la temperatura de calcinación (200 ó 450°C). El tratamiento térmico se realizó en atmósfera de aire y de nitrógeno.

3. Resultados y discusión

Las Figuras 1a, b y c muestran las micrografías del catalizador EST-1023t soportado sobre los tres soportes magnéticos empleados en este trabajo: GO-MN, Fe_3O_4 y $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$. Se puede apreciar de las Figuras 1 a-c que el material resultante al soportar el TiO_2 sobre GO-MN o Fe_3O_4 resulta muy heterogéneo, observándose, en el caso del GO-MN, grandes áreas sin recubrir. Sin embargo, el soportado de EST-1023t sobre $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ parece formar un material homogéneo donde se aprecia una buena cohesión entre el material magnético y el TiO_2 .

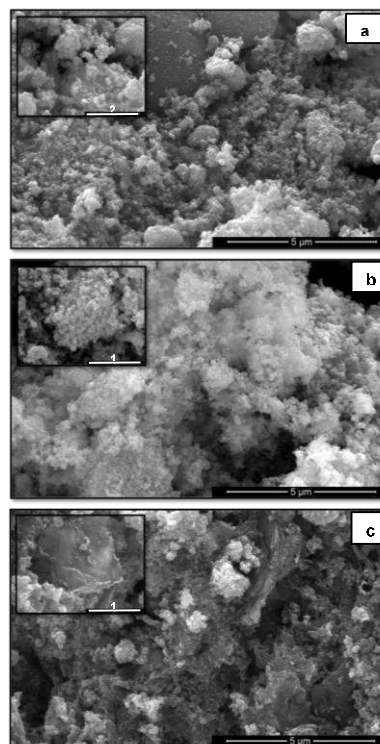


Figura 1. Micrografías SEM de los materiales magnéticos que sirven como soporte de EST, siendo (a) Fe_3O_4 -EST-1-200, (b) $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ -EST-1-200 y (c) GO-M-EST-1-200.

Se comprobó mediante análisis de DRX que la caracterización de las fases cristalinas y los

porcentajes de anatasa (70-80%) y rutilo (20-30%) permanecieron invariables en todas las muestras. Los tamaños de cristal fueron, en todos los casos, entre 55.0-65.0 nm para anatasa, y entre 65.0-75.0 nm para rutilo. Además, se distinguió la fase magnetita (Fe_3O_4) en todos los sólidos, aunque para aquellos sólidos tratados a 450 °C en aire se pudo observar una transformación de dicha fase cristalina hacia hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) – no magnética (ver Figura 2). Por ese motivo se continuó el estudio con los catalizadores tratados térmicamente en atmósfera de nitrógeno.

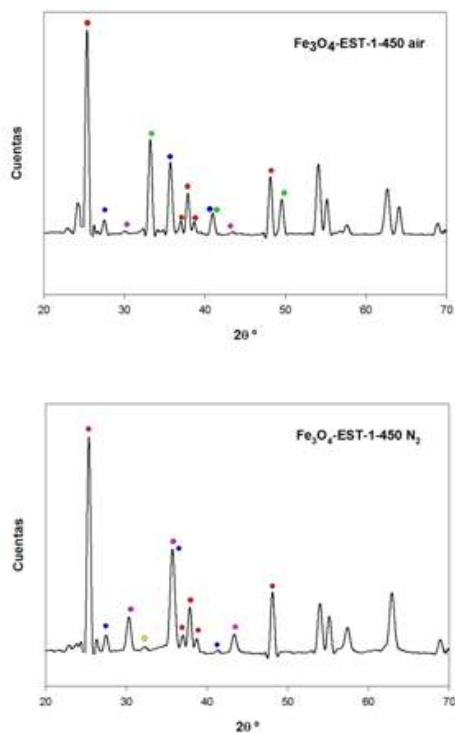


Figura 2. Difractogramas del catalizador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-1}$ sintetizado a 450 °C y calcinados en aire (air) o nitrógeno (N_2). *Legenda:* ● Anatasa, ● Rutilo, ● Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ● Magnetita (Fe_3O_4), ● Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Del análisis de FTIR se aprecia una diferencia destacable para los catalizadores GO-M-EST y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST}$ calcinados a 200 y 450 °C. En los espectros de los catalizadores a 450 °C aparece una banda intensa alrededor de 1383 cm^{-1} , que se corresponde con la nitratos iónicos libres. Esta banda es mucho menos intensa para los catalizadores calcinados a 200 °C. Esto es indicativo de que la atmósfera de N_2 en la que se han calcinado los materiales de alguna forma interactúa con el material. Estos resultados se muestran en la Figura 3. Por otra parte, la banda a 1383 cm^{-1} es prácticamente imperceptible en el catalizador magnético $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST}$, lo cual indica que la aplicación de la capa de SiO_2 actúa como medio de protección frente a la posible

interacción entre el N_2 y el material. En este catalizador se puede intuir una banda ancha a $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$, que no se manifiesta para los demás materiales magnéticos, y que está asociada a la vibración simétrica del enlace Si-O-Si.

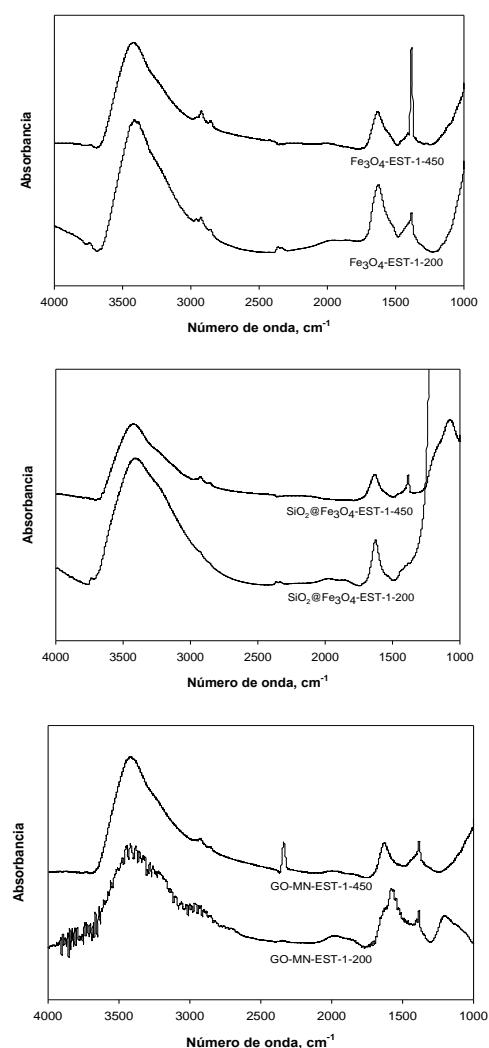


Figura 3. Espectros de FTIR de los catalizadores magnéticos sintetizados.

Se evaluó la actividad para la eliminación de 50 mg L^{-1} de imazalil a pH_0 natural (≈ 3.82) del catalizador EST-1023t soportado sobre tres soportes magnéticos de distinta naturaleza. Inicialmente, la proporción soporte magnético: catalizador empleada fue de 1:1, y se estudió el efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad del material magnético resultante. Las temperaturas estudiadas fueron 200°C y 450°C. La calcinación de los materiales GO-M-EST-1 y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-1}$ a 450 °C en aire produjo la pérdida de la propiedad magnética de los materiales debido a la formación de hematita, como se comentó anteriormente. Por ello se estudió la actividad de los catalizadores tratados en N_2 .

De los resultados mostrados en la Figura 4 puede observarse claramente que la calcinación de los

materiales magnéticos a 450 °C durante el proceso de síntesis modifica alguna característica de los mismos, tal que la actividad queda casi anulada para esos catalizadores.

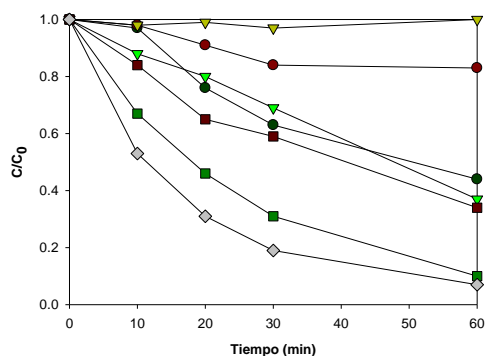


Figura 4. Degradación fotocatalítica de imazalil utilizando distintos catalizadores magnéticos y su comparación con el catalizador EST-1023t. -◇- EST-1023t, -●- GO-M-EST-1-200, -●- GO-M-EST-1-450, -▽- Fe₃O₄-EST-1-200, -▽- Fe₃O₄-EST-1-450, -■- SiO₂@Fe₃O₄-EST-1-200, -■- SiO₂@Fe₃O₄-EST-1-450.

Como se comprobó de los estudios de FTIR, los catalizadores calcinados en atmósfera de N₂ a 450 °C se encuentran más aglomerados, y, además en el caso de los materiales Fe₃O₄-EST y GO-M-EST, aparecen bandas asociadas a una posible adsorción o interacción del nitrógeno sobre el material. Estas modificaciones superficiales podrían contribuir a que la actividad de los catalizadores magnéticos empeore con respecto al catalizador EST-1023t.

En cuanto a la elección del soporte magnético, se aprecia que los mejores resultados de degradación se obtienen cuando el soporte empleado es SiO₂@Fe₃O₄, siendo los materiales GO-MN y Fe₃O₄ no favorables para el soportado del catalizador EST-1023t. En este sentido, hay estudios que indican que el contacto directo entre la capa de TiO₂ y el Fe₃O₄ magnético puede dar lugar a una inhibición del proceso fotocatalítico debido a que el Fe₃O₄ puede actuar como centro de recombinación de electrones y huecos. Añadir una capa de un compuesto inerte, como SiO₂, entre el material magnético Fe₃O₄ y la capa de TiO₂ evita que las cargas puedan ser transferidas hacia la capa interior de ferromagnetita (Fe₃O₄).

Por otra parte se estudió la posible lixiviación de hierro durante la reacción, ya que el empleo de materiales magnéticos podría provocar la liberación de hierro hacia la disolución. Los resultados se incluyen en la Tabla 1. Se observa que la lixiviación de hierro es mayor para los materiales Fe₃O₄-EST que para aquellos en los que el material magnético se compone de Fe₃O₄ y una capa protectora, ya sea de GO o de SiO₂. Sin embargo,

también se libera hierro para estos últimos materiales, lo que podría ser indicativo de que la protección de la capa magnética de Fe₃O₄ no es total.

Tabla 1. Cantidad de imazalil adsorbida sobre los catalizadores en el equilibrio y lixiviación de hierro tras la reacción de 60 minutos.

| Catalizador | Fe _T lixiviado |
|---|---------------------------|
| EST-1023t | - |
| GO-M-EST-1-200 | 0.52 |
| Fe ₃ O ₄ -EST-1-200 | 5.01 |
| SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ -EST-1-200 | 3.09 |
| GO-M-EST-1-450 | 0.25 |
| Fe ₃ O ₄ -EST-1-450 | 3.11 |
| SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ -EST-1-450 | 2.01 |

Como parte de este estudio, y teniendo en cuenta los resultados de lixiviación de Fe, se ha ensayado la eliminación de 50 mg L⁻¹ de imazalil a pH natural (pH inicial ≈ 4.24) mediante el empleo de 2 g L⁻¹ de SiO₂@Fe₃O₄-EST-1.5-200 en presencia de H₂O₂. La concentración de H₂O₂ empleada fue optimizada previamente para la degradación de imazalil. Con ello, se logró la eliminación completa del imazalil.

Por último, se llevaron a cabo ensayos de reutilización del catalizador, lográndose la reutilización sin pérdida de eficiencia tras tres ciclos, como se observa en la Figura 5.

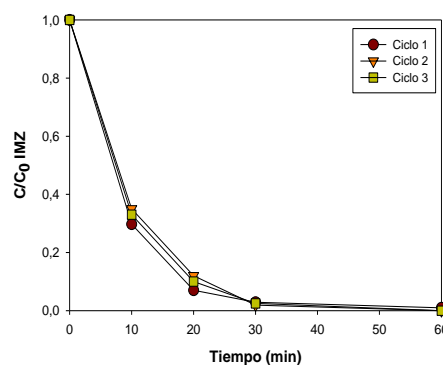


Figura 5. Degradación fotocatalítica de imazalil a pH natural utilizando 2 g L⁻¹ del catalizador SiO₂@Fe₃O₄-EST-1.5-200 y 306 mg L⁻¹ H₂O₂. Se muestra la reutilización del catalizador durante tres ciclos.

4. Conclusiones

Los catalizadores magnéticos fueron sintetizados a partir del soportado del catalizador EST-1023t sobre distintos soportes magnéticos: magnetita (Fe₃O₄), sílice magnética (SiO₂@Fe₃O₄) y óxido de

grafeno reducido magnético (rGO-MN). De los resultados obtenidos para la degradación de imazalil se concluye que el soporte más apropiado, por su inercia, es el compuesto por $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$. Con este soporte, la proporción óptima de $TiO_2:SiO_2@Fe_3O_4$ fue de 1:1.5. La lixiviación de hierro a la disolución depende del catalizador magnético empleado, y fue inferior a 5.01 mg L^{-1} para ensayos de 60 minutos.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado en parte por: Proyecto POCI-01-0145-FEDER-006984 – Laboratorio Asociado LSRE-LCM financiado por fondos FEDER a través COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividad e Internacionalização (POCI) – y por los fondos nacionales a través de FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia. DES agradece a la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (ULPGC) por la ayuda predoctoral (convocatoria 2011). LMPM agradece al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, MINECO y a la Fundación Social Europea por el contrato Ramon y Cajal (RYC-2016-19347). AMTS agradece al Programa de Investigación FCT IF/01501/2013.

6. Referencias

- [1] D.E. Santiago, J.M. Doña-Rodríguez, J. Araña, C. Fernández-Rodríguez, O. González-Díaz, J. Pérez-Peña, et al., *Appl. Catal. B Environ.* 138–139 (2013) 391–400.
- [2] D.E. Santiago, J. Araña, O. González-Díaz, M.E. Alemán-Dominguez, A.C. Acosta-Dacal, C. Fernandez-Rodríguez, et al., *Appl. Catal. B Environ.* 156–157 (2014) 284–292.
- [3] H. Liu, S. Ji, H. Yang, H. Zhang, M. Tang, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 505–12.
- [4] J. Su, M. Cao, L. Ren, C. Hu, *J. Phys. Chem C*, (2011) 14469–14477.

FOTODEGRADACIÓN DE DICLOFENACO CON ÓXIDOS MIXTOS $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ DOPADOS CON Ag_2O

José Eduardo Casillas García^a, Francisco Tzompantzi^b, Jesús Alejandro López Gaona^b, Sujey Guadalupe Castellanos Reyes^a, Arturo Barrera Rodríguez^a

^a Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos, Centro Universitario de la Ciénega, Universidad de Guadalajara, Ocotlán, Jal., México

^b Depto. de Química, UAM-Iztapalapa, Cd. de México, México

*E-mail: arturobr2033@yahoo.com.mx

Resumen

Se evaluó la actividad fotocatalítica de los óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopados con Ag_2O en la fotodegradación de diclofenaco en disolución acuosa. Los materiales se sintetizaron por coprecipitación y se caracterizaron por fisorción de nitrógeno, XRD, SEM, espectroscopias UV-Vis, FTIR y Raman. El Al_2O_3 mostró un área específica BET (S_{BET}) de $188.0 \text{ m}^2/\text{g}$, y se incrementó hasta $202.0 \text{ m}^2/\text{g}$ en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ag}$. Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ exhibieron una distribución de tamaño de poro bimodal con diámetros de 3.5 y 6.2 nm. Igualmente, el óxido $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ presentó una distribución bimodal con diámetros de 3.5 y 4.8 nm, por lo cual disminuye el valor de diámetro de poro. Los patrones de DRX muestran picos que corresponde solo a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; no se registran otros picos, lo cual sugiere que nanopartículas de Ga_2O_3 y Ag_2O están altamente dispersas dentro de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales en la degradación de diclofenaco bajo irradiación UV mostró que el Al_2O_3 convierte 53.0 % de diclofenaco después de 40 min de irradiación UV y que la actividad mejora cuando el óxido $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ se dopa con Ag_2O con lo cual se logran conversiones cercanas al 81%, después de 40 minutos.

Palabras clave Fotodegradación, Diclofenaco, Óxidos mixtos

Abstract

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mixed oxide and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ doped with 1.0 wt. % of Ag_2O were synthesized by the coprecipitation method and characterized by physical adsorption of N_2 , XRD, SEM, UV-Vis, FTIR and Raman spectroscopy. XRD patterns showed diffraction peaks corresponding to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, only. No other diffraction peaks were observed, suggesting that small nanoparticles of Ga_2O_3 and Ag_2O are highly dispersed within the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bulk. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ showed a BET surface area of $188.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ which increased to $202.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ in the Ag_2O -doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ materials. Bare Al_2O_3 and Al-Ga mixed oxide exhibited bimodal pore size distributions (BPSD) with pore sizes of 3.5 and 6.2 nm. However, the BPSD of Ag_2O -doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ is shifted to smaller pore size (3.5 and 4.8 nm). The photocatalytic activity of the materials in the degradation of diclofenac under UV light irradiation, showed that $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ photoconverts 73.0 % after 60 minutes, whereas the photoconversion over the Ag_2O -doped Al-Ga oxides is enhanced to 81.0 % after only 40 minutes.

Keywords : Photodegradation, Diclofenac, Mixed oxides

1. Introducción

En los últimos años, distintos compuestos pertenecientes a la familia de los fármacos se han encontrado en ríos, lagos y fuentes de agua potable. La contaminación de las fuentes de agua por fármacos proviene, no sólo de los desechos humanos, sino también de los desechos de los procesos químicos de manufactura de estos productos [1]. El diclofenaco es un fármaco anti-inflamatorio muy utilizado por los seres humanos, el cual se utiliza para tratar la inflamación y el dolor asociado con diferentes afecciones reumáticas y se ha encontrado su presencia en la superficie terrestre, aguas residuales y fuentes de agua potable. Varios estudios han indicado que el diclofenaco es un componente altamente tóxico y persistente; su degradación natural ocurre en periodos prolongados de tiempo. Los estudios que hay acerca de su toxicidad muestran efectos adversos, incluso a bajas concentraciones, tales como, por ejemplo, la citotoxicidad a las células hepáticas y renales [2, 3]. Se han estudiado diversos métodos para eliminarlo, entre otros, el uso de materiales adsorbentes y la aplicación de técnicas biológicas. Sin embargo, la adsorción de un contaminante sólo lo transfiere a otro espacio en donde debe eliminarse y, en lo que respecta a los procesos biológicos, la conversión puede llegar a 75%, pero toma hasta tres semanas [4].

Una opción es la aplicación de un proceso de oxidación avanzada como la fotocatalisis, el cual utiliza materiales semiconductores como fotocatalizadores y luz UV o visible como fuente de irradiación y es, en general, más eficiente para eliminar contaminantes.

En los años recientes se han llevado a cabo estudios de la degradación del diclofenaco empleando TiO_2 como fotocatalizador. Se han reportado conversiones de hasta 100% en soluciones con 5 mg/L de diclofenaco, pero menores, alrededor de 50%, en soluciones con 20 mg/L del contaminante [5]. Se ha reportado mejora en la actividad del TiO_2 cuando se le ha agregado algún otro óxido, como de Zr [6], Ag o Pd [7], los cuales pueden actuar impidiendo la recombinación e^-h^+ y con ello, mejoran la actividad fotocatalítica. Hay, además, otros sistemas libres de TiO_2 con los que se ha experimentado. Boukhatem y col. [8] han empleado $\text{mont-La(6\%)-Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ como fotocatalizador para esta reacción.

En el presente trabajo, se reporta la evaluación fotocatalítica de un óxido mixto, el $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$, modificado con óxido de plata (Ag_2O), en la degradación de diclofenaco en disoluciones con

50 mg/L.

2. Experimental

Los óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$, fueron sintetizados por el método de co-precipitación usando nitratos como precursores. La concentración de Al_2O_3 (98.0 % en peso), Ga_2O_3 (1.0 % en peso) y Ag_2O (1.0 % en peso) se mantuvieron constantes. El procedimiento de preparación es el siguiente: en un matraz esférico se adicionaron 200 mL de alcohol etílico, y las cantidades requeridas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ y de AgNO_3 . La disolución se calentó a 353 K con agitación constante y se le adicionó, gota a gota, una disolución de carbonato de amonio 1M hasta obtener un pH de 7.5. La solución se calentó a 353 K con agitación constante durante 2 horas y añejada a 353 K por 17 horas. Después de eso los productos fueron filtrados y lavados con agua destilada y etanol varias veces. Los precipitados fueron secados a 383 K por 12 horas y calcinados a 873 K por 5 horas. Los óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ se caracterizaron por adsorción física de N_2 , XRD, SEM, espectroscopia UV-Vis, FTIR y Raman. La evaluación de actividad fotocatalítica en la degradación de diclofenaco (50 ppm) se efectuó en un foto-reactor tipo batch y se utilizó una lámpara de UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) como fuente de irradiación.

La fotodegradación de diclofenaco se siguió por espectrofotometría de UV-Vis en la banda ubicada en $\lambda = 275 \text{ nm}$, característica de la molécula de diclofenaco.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los datos del área superficial específica BET (S_{BET}) de los óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopado con óxido de plata. La Al_2O_3 presenta un S_{BET} de $188.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; por otro lado, cuando el Ga_2O_3 es incorporado a Al_2O_3 el S_{BET} disminuye un 18.0 % presentando un valor mínimo de $153.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Sin embargo, cuando el óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ se dopa con Ag_2O el S_{BET} presenta un aumento considerable de 8.0 % con respecto a Al_2O_3 , presentando un valor S_{BET} de $202.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por otra parte, el volumen específico de mesoporo (V_{PT}) de Al_2O_3 fue de $0.28 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y con la adición de Ga_2O_3 el V_{PT} disminuyó a $0.20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Cuando el óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ se dopa con Ag_2O el V_{PT} aumenta a $0.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, sufriendo el mismo efecto que en el S_{BET} . Por otro lado, el tamaño promedio de poro (APD) de Al_2O_3 fue de 5.87 nm y con la adición de Ga_2O_3 el APD del óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ disminuyó a 5.33 nm; sin embargo, cuando el óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ fue dopado con Ag_2O el APD disminuye aún más con un valor de 4.50 nm.

Tabla 1. Propiedades Texturales de los óxidos

| Material | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _{PT} (cm ³ g ⁻¹) | APD (nm) |
|--------------------------------|---|---|-------------|
| Al ₂ O ₃ | 188.0 | 0.28 | 5.87 |
| Al-Ga | 153.1 | 0.20 | 5.33 |
| Al-Ga-Ag | 202.4 | 0.22 | 4.50 |

En la Figura 1 se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno de los óxidos mixtos de Al₂O₃-Ga₂O₃ dopados con óxidos de plata.

Dichas isotermas son del tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, ya que presentan como característica un ciclo de histéresis, que ésta asociado con la condensación en los poros (condensación de poros de Dubinin) [4], típica de materiales mesoporosos. Así mismo, presenta un ciclo de histéresis del tipo H2 [5], que es atribuido a materiales desordenados con cavidades interconectadas no uniformes con efectos de bloqueo de poros, denominados poros de “cuello de botella”.

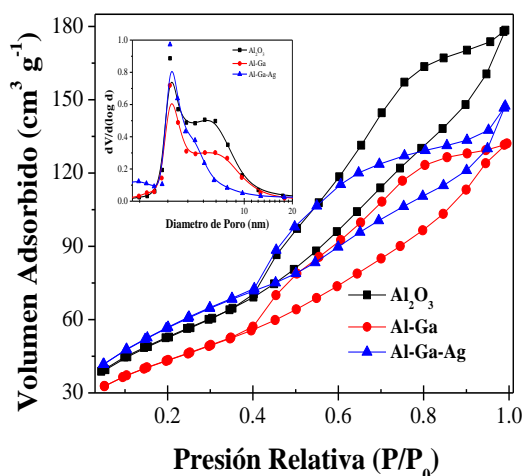


Figura 1. Isotermas de adsorción de los óxidos Al-Ga-Ag

Las distribuciones de tamaño de poro de los óxidos mixtos de Al₂O₃-Ga₂O₃ dopados con Ag₂O se presentan de igual manera en la Figura 1. La Al₂O₃ presenta una distribución bimodal de poros (3.5 y 6.2 nm), el óxido mixto Al₂O₃-Ga₂O₃ presenta también una distribución bimodal de poro (3.5 y 7.0 nm). Así mismo, el óxido mixto Al₂O₃-Ga₂O₃ dopado con óxido de plata presenta una distribución bimodal de poros, sin embargo, el pico modal de mayor tamaño se desplaza hacia un menor tamaño (3.5 y 4.8 nm)

En la Figura 2 se presentan los patrones de

difracción de rayos-X de los óxidos mixtos de Al₂O₃-Ga₂O₃ dopados con Ag₂O.

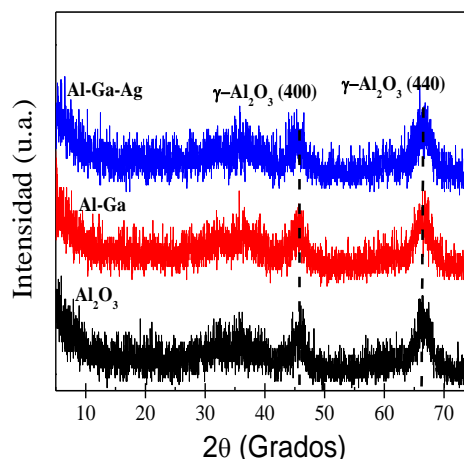


Figura 2. Patrones de Difracción de rayos-X de los óxidos Al-Ga-Ag.

Se observa que todos los materiales sintetizados muestran picos de difracción en ángulos 2θ = 45.3° y 66.4°, los cuales corresponden a los planos (400) y (440) de la γ-Al₂O₃ (JCPDS: 47-1308) [6]. En estos patrones de difracción no es posible observar picos correspondientes al Ga₂O₃. En los patrones de difracción del óxido mixto Al-Ga dopados con Ag no es posible observar picos correspondientes a Ag₂O, lo que sugiere que éstos se encuentran altamente dispersos dentro de los aglomerados de la alúmina.

Los espectros Raman de Al₂O₃ y los óxidos mixtos Al₂O₃-Ga₂O₃ dopados con óxido de plata son presentados en la Figura 3.

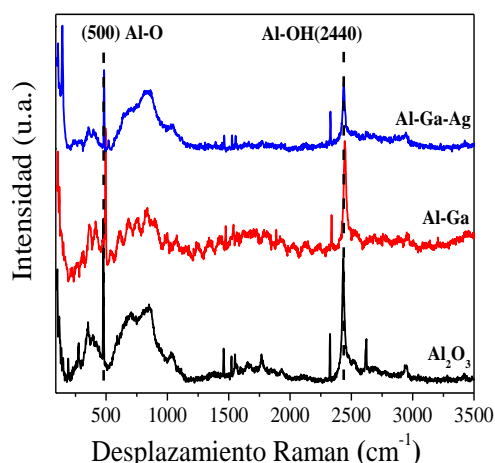


Figura 3. Espectros Raman de los óxidos Al-Ga-Ag

Los espectros Raman presentan una banda de corrimiento situada aproximadamente en 500 cm⁻¹ la cual es atribuida a modos de vibración de

enlaces Al-O [7,8]. También presentan una banda de corrimiento Raman en 2440 cm^{-1} , la cual es atribuida a modos de vibración de enlaces Al-OH [9,10]. Únicamente es posible apreciar estas bandas; en estudios realizados anteriormente se ha reportado que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta un background de fluorescencia muy fuerte, por lo que es casi imposible detectar bandas Raman correspondientes a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11]. Por otro lado, no es posible apreciar bandas de corrimiento Raman correspondientes a Ga_2O_3 y Ag_2O sugiriendo que se encuentran dispersos dentro de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, corroborando lo observado en difracción de rayos-X.

En la Figura 4 se presentan las micrografías de microscopía electrónica de barrido de Al_2O_3 y el óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopado con óxido de plata.

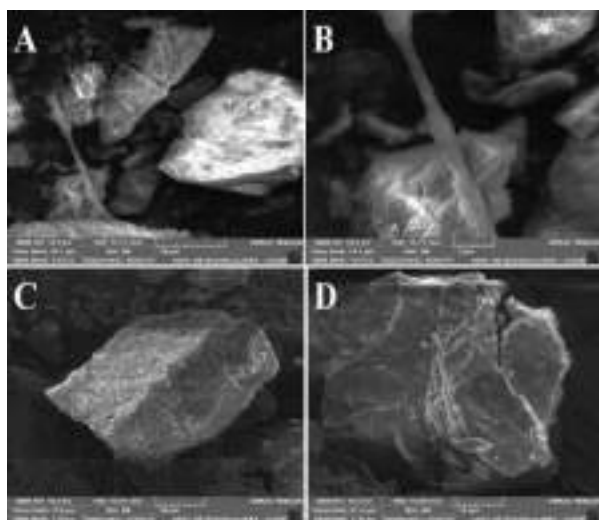


Figura 4. Micrografías SEM: A) Al_2O_3 4400X, B) Al_2O_3 13000X, C) Al-Ga-Ag 1560X, D) Al-Ga-Ag 3120X

En las Figuras 4A y 4B se presentan las micrografías correspondientes a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual presenta tamaños de $10\text{-}20\ \mu\text{m}$. Sobre la superficie de las partículas se puede observar que presentan texturas fibrilares de las cuales algunas se conectan con la superficie de otras partículas. Estas fibras presentan anchos de $1.5\ \mu\text{m}$ y longitud de $15\ \mu\text{m}$. En las Figuras 4C y 4D se presentan las micrografías de óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopado con óxido de plata. Se observa un material que no presenta una forma definida, que presenta tamaños entre $30\text{-}50\ \mu\text{m}$ y espesores entre $10\text{-}20\ \mu\text{m}$, por lo cual, con el dopamiento del óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con óxido de plata, existe un aumento en el tamaño de partícula, así mismo, se aprecia que se logró obtener un material poroso, en el cual, además, se presentan grietas en la superficie del material. <para estos

materiales ya no fue posible detectar la superficie fibrilar que se observó en Al_2O_3 , lo cual nos sugiere que este tipo de estructura es únicamente lograda en la síntesis de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura por el método de co-precipitación.

Los espectros de FT-IR de los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopados con Ag_2O se muestran en la Figura 5.

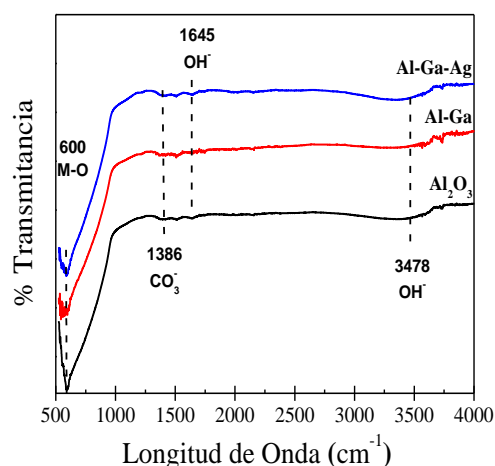


Figura 5. Espectros FT-IR de los óxidos Al-Ga-Ag

La alúmina y los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopados con óxido de plata presentan bandas de transmitancia en longitud de onda de 3478 cm^{-1} y otra de baja intensidad en 1645 cm^{-1} , lo que indica la presencia de grupos OH^- debido a las vibraciones de estiramiento y vibraciones de flexión de los grupos hidroxilo, respectivamente [12,13]. La intensidad de la banda en 3478 cm^{-1} disminuye cuando los óxidos de galio y plata se incorporan a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Así mismo, se puede observar una banda de transmitancia de baja intensidad a 1386 cm^{-1} ; esta banda indica las vibraciones asimétricas correspondientes al grupo carbonato (CO_3) [14]. La existencia de este grupo se debe a los residuos de la solución utilizada para ajustar el pH (carbonato de amonio) de los óxidos en la síntesis, los cuales no pudieron ser eliminados completamente después del tratamiento térmico. Finalmente, presentan una banda de transmitancia de alta intensidad en 600 cm^{-1} la cual se debe a modos de vibración de grupos M-O, lo cual sugiere la presencia de grupos Al-O [15-17], corroborando así, lo obtenido mediante espectroscopia Raman.

La Figura 6 muestra los espectros UV-Vis de los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopados con óxido de plata.

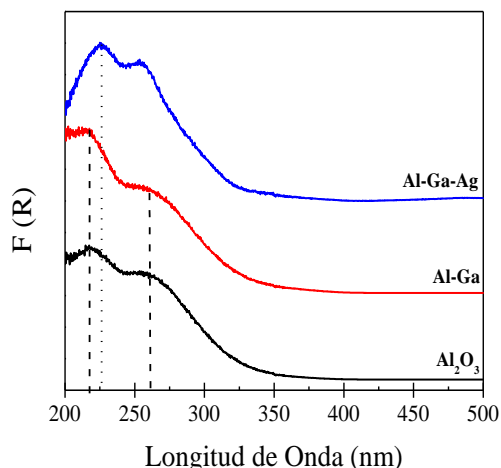


Figura 6. Espectros UV-Vis de los óxidos Al-Ga-Ag

La γ - Al_2O_3 presenta dos bandas en longitudes de onda en 216 y 263 nm. De igual manera cuando la alúmina es dopada con Ga_2O_3 , el óxido mixto presenta estas dos bandas; sin embargo, cuando el óxido mixto Al_2O_3 - Ga_2O_3 es dopado con Ag_2O la banda en longitud de onda 216 es desplazada hacia una mayor longitud de onda (226 nm), y la banda en 263 nm permanece. La intensidad de las bandas en el óxido mixto dopado con plata aumenta, indicando una mayor cantidad de especies en esas longitudes de onda.

En la Tabla 2 se presentan los porcentajes de diclofenaco degradado de los óxidos mixtos Al_2O_3 - Ga_2O_3 dopados con Ag_2O .

Tabla 2. Porcentajes de degradación de diclofenaco de los óxidos Al-Ga-Ag

| Material | 20 min | 30 min | 40 min |
|-------------------------|--------|--------|--------|
| Al_2O_3 | 39.0 % | 47.0 % | 53.0 % |
| Al-Ga | 53.0 % | 70.0 % | 72.0 % |
| Al-Ga-Ag | 62.0 % | 76.0 % | 81.0 % |

La γ - Al_2O_3 fotoconvierte 53.0 % de diclofenaco después de 40 min de irradiación UV (Figura 7); con la adición de Ga_2O_3 el porcentaje de degradación aumenta alcanzando un 72.0 % después de 40 min. Por otro lado, cuando el óxido mixto Al_2O_3 - Ga_2O_3 es dopado con Ag_2O el porcentaje de degradación aumenta obteniendo porcentajes de degradación de diclofenaco de 81.0 % después de 40 min de irradiación. El dopamiento del óxido mixto Al-Ga con Ag_2O mejora la actividad fotocatalítica con respecto a la γ - Al_2O_3 aumentando considerablemente hasta 81.0 %, después de 40 min de irradiación. Los

resultados anteriores son prometedores, tomando en cuenta que se alcanzan valores similares a los que han encontrado con los sistemas que contienen TiO_2 , pero, en este caso, con concentraciones mayores y en un tiempo menor. La mayoría de los trabajos reportan degradación con concentraciones entre 5-10 mg/L de diclofenaco, con tiempo de reacción de dos horas [5-8], mientras que en éste la concentración ha sido de 50 mg/L y el tiempo de reacción de 40 minutos. Ésta es una diferencia importante, pues se ha reportado que, a mayor concentración de diclofenaco, menor conversión [5].

El grado de mineralización que se alcanzó con todos los fotocatalizadores es alrededor de 80 %, lo cual puede atribuirse a la presencia de la plata, pues se ha reportado que ésta incrementa la mineralización de ácidos policarboxílicos [23]. Falta por determinar la composición de la mezcla de los productos restantes.

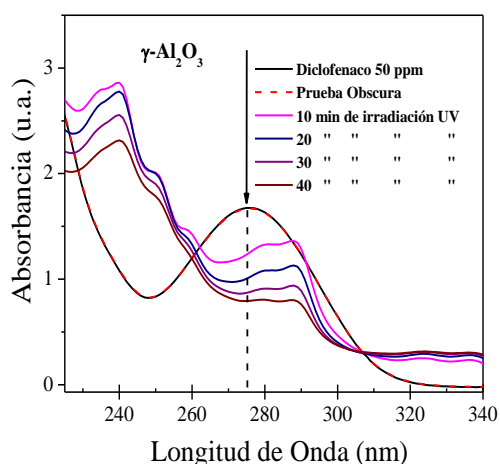


Figura 7. Espectro de UV-Vis de actividad fotocatalítica sobre γ - Al_2O_3

4. Conclusiones

La adición de Ag_2O al óxido de Al-Ga promueve el incremento del área específica BET y la actividad fotocatalítica en la degradación de diclofenaco en medio acuoso logrando una conversión de 81.0% después de 40 minutos de irradiación con luz UV.

5. Referencias

- [1] C. Martínez, M. L. Canle, I. Fernández, J. A. Santaballa, J. Faria, *Appl. Catal. B: Environ.*, 107 (2011) 110.
- [2] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Environ. Int.*, 35 (2009) 402.

- [3] M. Caraballa, F. Omil, J. M. Lema, M. Llombart, C. García-Reyes, L. Rodríguez, M. Gómez, T. Ternes, *Water Res.*, 38 (2004) 2918.
- [4] A. Langenhoff, N. Inderfurth, T. Veuskens, G. Schraa, M. Blokland, K. Kujawa-Roeleveld, H. Rijnaarts, *Biomed Res. Int.*, 2013, Article ID 325806
- [5] A. Achilleos, E. Hapeshi, N. P. Xekoulotakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, *Chem. Eng. J.*, 161 (2010) 53
- [6] L. Das, S. K. Barodia, S. Sengupta, J. K. Basu, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12 (2015) 317
- [7] M. R. Espino-Estévez, C. Fernández-Rodríguez, O. M. González-Díaz, J. Araña, J. P. Espinós, J. A. Ortega-Méndez, J. M. Doña-Rodríguez, *Chem. Eng. J.*, 298 (2016) 82.
- [8] B. Horiya, H. Khalaf, L. Djouadi, Z. Marin, R. M. Navarro, J. A. Santaballa, M. Canle, *J. Environ. Chem. Eng.*, 5 (2017) 5636.
- [9] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [10] *The Structure and Properties of Porous Material*, De Boer J. H., Butterworths, London, 1967.
- [11] C. Liu, J. Li, Y. Zhang, S. Chen, J. Zhu, K. Liew, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 363, (2012) 335.
- [12] P.V. Thomas, V. Ramakrishnan, V.K. Vaidyan, *Thin Solid Films*, 170 (1989) 35.
- [13] S.Y. Reyes-Lopez, R. S. Acuña, R. López-Juárez, J.S. Rodríguez, *J. Ceram. Process. Res.*, 14 (2013) 627.
- [14] M. Ohman, D. Persson, C. Leygraf, *Prog. Org. Coat.*, 57 (2006) 78.
- [15] Q. Du, E. Freysz, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 72 (1994) 238.
- [16] A. Mortensen, D. H. Christensen, O. Faurskov Nielsen, E. Pedersen, *J. Raman Spectrosc.*, 22 (1991) 47.
- [17] *An Introduction to Practical IR Spectroscopy*, A. D. Cross, 2nd ed., Butterworth, London, 1964.
- [18] K. M. Parida, A. C. Pradhan, J. Das, N. Sahu, *Mater Chem. Phys.* 113, (2009) 244.
- [19] T. Montanari, L. Castoldi, L. Lietti, G. Busca, *Appl. Catal A.* 400 (2011) 61.
- [20] G. Urretavizcaya, A. I. Cavalieri, J. M. Porto López, I. Sobrados, J. Sanz, *J. Mater. Synth. Process.*, 6 (1998) 1.
- [21] S. Wang, X. Li, S. Wang, Y. Li, Y. Zhai, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3552.
- [22] I. H. Jose, A. K. Vasudevan, G. Aruldas, A. D. Damoran, K. G. K. Warriar, *J. Solid State Chem.*, 131 (1997) 181.
- [23] H. Tran, J. Scott, K. Chiang, R. Amal, *J. Photochem. Photobiol. A*, 183 (2006) 41

AVALIAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL UTILIZANDO CATALISADORES ZnO SUPOSTADOS EM ZEÓLITA NaA

Renata Padilha de Souza^{a,*}, Jessé Rivas Zulian^a, Thábata K. F. de Souza Freitas^b, Ana Maria Ferrari-Lima^c, Rubiane Ganascim Marques^d, Valquiria Ribeiro^e, Juliana C. Garcia^b

^a Coordenação de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia/Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Brasil

^b Departamento de Química/Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil

^c Coordenação de Tecnologia em Processos Químicos/Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Brasil

^d Coordenação de Engenharia Química/Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Brasil

^e Coordenação de Engenharia Têxtil/Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Brasil

*E-mail: renatapsouza@utfpr.edu.br

Resumo

Em consequência do beneficiamento do *jeans*, a indústria têxtil gera efluentes com elevados valores de DBO, DQO, pH, turbidez e materiais cancerígenos, sendo necessário o tratamento antes do lançamento em corpos hídricos. Dentre os tratamentos destaca-se a fotocatalise, considerada uma tecnologia limpa, eficiente e barata. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar catalisadores ZnO impregnado em zeólita NaA para aplicação na fotodegradação do corante têxtil azul reativo 5G. Avaliou-se a capacidade de degradação do corante pelos catalisadores ZnO puro e ZnO/NaA com concentração de 5%; 10% e 15% de ZnO. A caracterização dos catalisadores foi realizada por análise textural (BET), DRX, MEV/EDX e ponto de carga zero (pH_{pcz}). O corante têxtil foi caracterizado por meio de varredura em espectrofotômetro UV-Vis. A eficiência da fotodegradação foi avaliada por meio da redução de absorbância (%), eficiência cinética e influência do pH (3,0; 5,0 e 8,0) após 300 min de reação utilizando 0,250 g L⁻¹ de catalisador. 5% ZnO/NaA obteve maior redução de absorbância (71%) em pH 3, apresentando o menor tempo de meia vida (178 min), mostrando-se mais eficiente na degradação do corante têxtil, pois apresentou a maior área superficial (75,71 m² g⁻¹), volume de poros e diâmetro médio de poros.

Palavras chave: Azul reativo 5G, fotocatalise heterogênea, zeólita.

Abstract

Due to the jeans processing, the textile industry generates effluents with high values of BOD, COD, pH, turbidity and carcinogenic materials, requiring treatment before release into the water bodies. Among the treatments stands out photocatalysis, that is considered as a clean, efficient and cheap technology. Thus, the aim of this work was to synthesize and characterize ZnO catalysts impregnated with NaA zeolite for application in the photodegradation of the reactive blue 5G textile dye. The degradation capacity of the dye was evaluated by the ZnO pure catalysts and ZnO/NaA with concentration of 5%; 10% and 15% of ZnO. The catalysts characterization was performed by textural analysis (BET), XRD, SEM/EDX and zero point of charge (pH_{zpc}). The textile dye was characterized by means of a scanning in UV-Vis spectrophotometer. The photodegradation efficiency was evaluated by means of the absorbance reduction (%), kinetic efficiency and influence of the pH (3.0, 5.0 and 8.0) after 300 min of reaction using 0.250 g L⁻¹ of catalyst. 5% ZnO/NaA obtained a higher absorbance reduction (71%) at pH 3, presenting the shortest half life time (178 min), showing a more efficient textile dye degradation, because it presented the highest surface area (71 m² g⁻¹), pore volume and average pore diameter.

Keywords: Reactive blue 5G, heterogeneous photocatalysis, zeolite.

1. Introdução

Em consequência do beneficiamento do *jeans*, a indústria têxtil consome grande quantidade de água na fase de tingimento e estima-se de que 10-15% dos corantes utilizados são perdidos para águas residuais, aumentando a sua cor e toxicidade [1,2]. Nesse contexto, a indústria têxtil é responsável por grande parte da poluição das águas, gerando efluentes com elevados valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), pH, turbidez e materiais cancerígenos, sendo necessário o tratamento antes do lançamento em corpos hídricos [2,3].

Os métodos clássicos de tratamento (físico-químico e biológico) apresentam eficiência na remoção de material particulado, porém, devido à natureza recalcitrante e não biodegradável do efluente têxtil apresentam característica não destrutiva [3-5]. Nesta perspectiva, a fotocatalise heterogênea tem se destacado como um método promissor no tratamento de água, pois é considerada uma tecnologia limpa, eficiente e barata, podendo levar a total mineralização a CO_2 , H_2O e outras moléculas inorgânicas [3,6].

O óxido de zinco (ZnO) é um dos fotocatalisadores mais promissores e amplamente investigado para a degradação de várias substâncias recalcitrantes usando a fotocatalise heterogênea [7-9]. ZnO apresenta atividade fotocatalítica relativamente alta, não tóxico, estável quimicamente e de baixo custo, sendo adequado para aplicações industriais. Possui *band gap* de 3,2 eV, cujo valor é semelhante ao do TiO_2 [9,10]. Estudos relatam que o ZnO degradou eficientemente corantes têxteis [10-12]. Entretanto, a eficiência do ZnO é limitada devido à sua baixa capacidade de adsorção por apresentar baixa área superficial, além da possibilidade de sofrer fotocorrosão quando submetido a radiação UV, reduzindo sua atividade fotocatalítica [8-10, 13].

Uma alternativa interessante está na utilização do ZnO suportado em materiais inertes ou ativos, entre eles as zeólitas, pois melhoram suas propriedades de adsorção, aumentando sua área superficial, diminuindo a taxa de recombinação do par elétron-lacuna e, conseqüentemente, aumentando sua eficiência fotocatalítica, possibilitando ainda sua recuperação por filtração ou decantação simples [13,14]. As zeólitas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos, formados por tetraedros de sílica (SiO_4)⁻⁴ e alumina (AlO_4)⁻⁵, cujo arranjo estrutural apresenta cavidades e canais interconectados, nos quais

estão presentes íons de compensação, como, por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ . As zeólitas são interessantes porque possuem estruturas cristalinas únicas, poros e canais uniformados, alta área superficial, estabilidade térmica e excelente capacidade de adsorção [15]. A zeólita A, foco deste trabalho, é de grande importância industrial, sendo aplicada em diferentes áreas, tanto como adsorvente, quanto como aditivo para diversos fins. Possui uma razão Si/Al igual a 1. Vários trabalhos relataram as características do ZnO suportado em zeólitas, como ZSM-5, NaY, NaX e NaA [9,14,16-18]. Entretanto existem poucos trabalhos que estudaram de fato a aplicação desses materiais na fotodegradação de efluentes ou compostos recalcitrantes, principalmente utilizando a zeólita NaA. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi sintetizar e caracterizar catalisadores ZnO impregnado em zeólita NaA para a aplicação na degradação fotocatalítica do corante têxtil azul reativo 5G.

2. Experimental

2.1 Síntese e caracterização dos catalisadores

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram: óxido de zinco (ZnO -Dinâmica) e ZnO suportado em zeólita do tipo NaA (Baylith - BAYER). O catalisador ZnO puro, foi submetido a um processo de aglomeração das partículas, para facilitar a recuperação ao final da reação. Foi utilizado prensa hidráulica sob pressão de $3,0 \times 10^3 \text{ kgf cm}^{-2}$ para a formação de pastilhas. Essas foram trituradas e peneiradas (100 e 50 mesh), para a obtenção de partículas com granulometria entre 0,150 e 0,300 mm, respectivamente. Em seguida, para a ativação do catalisador, o mesmo foi calcinado a 500°C por 5 h. A síntese dos catalisadores suportados em zeólita foi realizada com base na metodologia proposta por [18], que consistiu na impregnação por via úmida de 5%, 10% e 15% de ZnO (% em massa) em zeólita NaA a partir de uma solução de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) da Dinâmica P.A, solubilizado em quantidade suficiente de água deionizada.

O processo de impregnação consistiu na pesagem do suporte (zeólita NaA), previamente seco por 24 h, adicionados à solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, solubilizado em quantidade necessária para produzir o catalisador no teor desejado de fase ativa (5, 10 e 15%) e levou-se ao evaporador rotativo à vácuo, até a completa secagem do material. Após a impregnação, os catalisadores (5% ZnO/NaA , 10% ZnO/NaA e 15% ZnO/NaA) foram levados à estufa por 24 h e em seguida submetido ao processo de aglomeração das

partículas. Após, foram calcinados a 500 °C por 5 h. Em seguida, os catalisadores foram caracterizados e posteriormente submetidos às reações fotocatalíticas.

As propriedades texturais dos catalisadores, tais como, área superficial, volume total de poros e diâmetro médio de poros, foram determinadas por meio de isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K utilizando equipamento QuantaChrome Nova com temperatura de ativação de 300 °C. A análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada usando difratômetro Shimadzu XRD-700 com fonte de radiação Cu K α , 40 kV e 30 mA para identificar as estruturas cristalinas dos fotocatalisadores. A microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (MEV/EDX) foi realizada usando microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS 550 Superscan para análise morfológica, identificação e determinação da composição química (% mássica) dos catalisadores. O ponto de carga zero (pH_{pcz}), foi analisado a partir de uma solução de NaCl 0,1 mol/L, em que 20 mL dessa solução foram adicionados em erlenmeyer (125 mL) e o pH foi ajustado para: 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0. Foram adicionados 0,20 g dos catalisadores ZnO e (5%, 10% e 15%) ZnO/NaA e após submetidos a agitação por 24 horas, depois mediu-se o pH final [10].

2.2 Degradação fotocatalítica

O corante têxtil azul reativo 5G foi cedido gentilmente por uma indústria têxtil localizada na região noroeste do Paraná e foi caracterizado por meio da varredura nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm em espectrofotômetro UV-Vis Genesys 10S. Para as reações de fotodegradação foi construído reator fotoquímico, o qual consistiu em uma caixa de madeira (Figura 1) de tamanho 80x80x50 cm (largura, altura e profundidade). Na parte superior foi fixada uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (Empalux) sem o bulbo de vidro, fixada a 20 cm das amostras. Duas ventoinhas foram instaladas em cada lado do reator, para promover a refrigeração e evitar o aquecimento. Para todas as reações, foram usados dois agitadores magnéticos. As fotoreações utilizaram 350,0 mL de solução do corante azul reativo 5G (10 ppm) e os parâmetros analisados foram: pH da solução e teor de ZnO impregnado em zeólita NaA. Os catalisadores analisados foram ZnO puro, zeólita pura e ZnO/NaA com 5%, 10% e 15% de ZnO, usando concentração fixa de 0,250 g L⁻¹ para cada catalisador.



Figura 1. Reator fotoquímico

Foi avaliado a influência da variação do pH das soluções do corante têxtil em: pH natural (8,0); 5,0 e 3,0. O pH foi ajustado usando solução de HCl e NaOH 0,10 mol L⁻¹. Todas as soluções foram submetidas a agitação constante por 30 minutos (escuro) para estabelecer o equilíbrio adsorção-dessorção, depois submetidas a irradiação UV por 300 minutos com temperatura próxima de 25°C. Amostras de 6 mL foram feitas para a solução inicial, após 30 minutos do equilíbrio adsorção-dessorção e, em seguida, em intervalos de 1 hora e analisados em termos de porcentagem de redução de absorvância e eficiência cinética.

2.3 Avaliação da fotodegradação

A eficiência da fotodegradação foi avaliada por meio da redução de absorvância (%) de acordo com o comprimento de onda de máxima absorção do corante ($\lambda_{\text{máx}}$). A porcentagem foi calculada pela Equação 1:

$$\% \text{ de Redução Abs} = \frac{\text{Abs}_0 - \text{Abs}}{\text{Abs}_0} \times 100 \quad (1)$$

em que: Abs₀: absorvância inicial; Abs: absorvância final (após fotocatalise).

A cinética da fotodegradação do corante têxtil foi estudada usando a equação de primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood. A constante de velocidade foi determinada pela Equação 2 e o tempo de meia vida pela Equação 3:

$$\ln \frac{\text{Abs}_0}{\text{Abs}} = k_{\text{ap}} t \quad (2)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{ap}}} \quad (3)$$

em que: k_{ap}: constante de velocidade aparente; Abs₀: absorvância inicial; Abs: absorvância final; t: tempo de irradiação; t_{1/2}: tempo de meia vida.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos catalisadores

A seguir são apresentados os resultados da caracterização textural, estrutural e morfológica dos catalisadores. A tabela 1 apresenta os

resultados da caracterização textural dos catalisadores e os valores do pH_{pcz} .

Nota-se que o catalisador contendo 5% de ZnO impregnado em NaA apresentou maiores propriedades texturais. A utilização da zeólita como suporte aumentou a área superficial do ZnO em 89% na presença de 5% ZnO/NaA. Acima dessa porcentagem mássica observou-se diminuição da área superficial, provavelmente devido à obstrução parcial dos poros por pequenos grupos de óxido gerado durante a calcinação (conforme figura 3). Avaliando-se o diâmetro médio dos poros, verificou-se que todos os catalisadores apresentaram mesoporosidade (2 - 50 nm).

Tabela. 1 Caracterização dos catalisadores

| Catalisador | S_{BET}^a | V_p^b | dp^c | pH_{pcz} |
|-------------|-------------|---------|--------|------------|
| ZnO | 8,08 | 1,35 | 6,66 | 8,07 |
| NaA | 5,35 | 1,26 | 9,42 | - |
| 5% ZnO/NaA | 75,71 | 18,95 | 10,00 | 8,81 |
| 10% ZnO/NaA | 24,74 | 5,62 | 9,22 | 8,70 |
| 15% ZnO/NaA | 38,04 | 5,31 | 5,87 | 8,70 |

^aÁrea superficial BET em $P/P_0 = 0,05 - 0,35$ ($m^2 g^{-1}$);

^bVolume total de poros em $P/P_0 = 0,99$ ($10^{-2} cm^3 g^{-1}$);

^cDiâmetro médio de poros (nm).

No ponto de carga zero (pH_{pcz}) a superfície do catalisador é neutra. Este fenômeno afeta a fotocatalise, pois, de acordo com o pH_{pcz} a adsorção do corante ao catalisador se altera. Nota-se que o pH_{pcz} para o catalisador ZnO aumentou após a impregnação na zeólita NaA para todas as proporções (% em massa), indicando que a superfície estará carregada positivamente quando $pH < pH_{pcz}$ e negativamente quando $pH > pH_{pcz}$.

A fim de avaliar a estrutura dos catalisadores sintetizados, foram obtidos os difratogramas para o catalisador ZnO puro e suportado em zeólita NaA conforme mostrado na Figura 2. Observou-se que ZnO apresentou sinais de difração para 2θ em $31,7^\circ$, $34,4^\circ$, $36,3^\circ$, $47,5^\circ$ e $56,5^\circ$, correspondendo aos planos (100), (002), (101), (102) e (110), respectivamente, característicos da fase cristalina do tipo wurtzita com estrutura hexagonal [3,9]. Nos catalisadores suportados aparecem dois pequenos sinais de ZnO em $31,7^\circ$ e $36,3^\circ$. No entanto, o sinal $34,4^\circ$ sobrepõe o sinal da zeólita NaA (sem ZnO). Verificou-se a manutenção da cristalinidade do material após a impregnação, com a manutenção dos sinais de difração da zeólita (estrutura LTA).

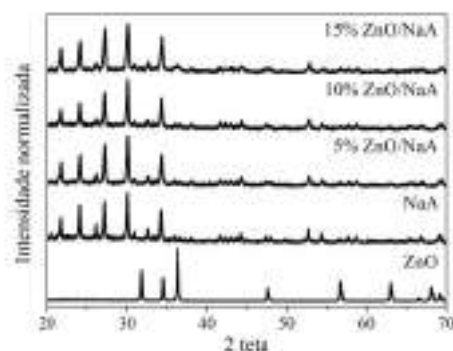


Figura 2. Difratogramas dos catalisadores ZnO suportados em zeólita NaA

A figura 3 apresenta as micrografias dos catalisadores ZnO suportado em zeólita NaA.

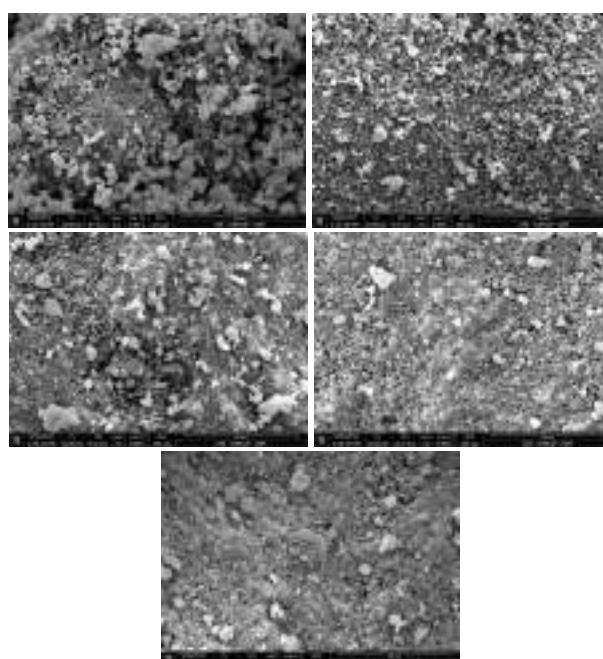


Figura 3. Micrografias dos catalisadores suportados (ampliação 4000x): a) NaA; b) ZnO; c) 5% ZnO/NaA; d) 10% ZnO/NaA e e) 15% ZnO/NaA

O material apresentou estrutura zeolítica cúbica tradicional para a zeólita A, podendo ser observado uma superfície porosa (figura 3a). O ZnO (figura 3b), apresentou morfologia semelhante a aglomerados irregulares, formando uma estrutura de aglomerados de partículas, próximo ao relatado por [12,13]. Após a impregnação do óxido na superfície da zeólita, como mostra a figura 3 (c), podemos notar a presença de aglomerados irregulares atribuídos ao ZnO formado a partir da impregnação, preenchendo a camada porosa da zeólita. A aglomeração de partículas de ZnO nos poros da zeólita não impediu a homogeneidade da fase ativa do óxido na superfície da zeólita, como pode ser visto na figura 3 (c). O aumento da proporção mássica de ZnO impregnado levou a uma

diminuição da área superficial do catalisador, provavelmente devido à obstrução parcial dos poros por pequenos grupos de óxido gerado durante a calcinação, conforme figura 3 (d) e (e). Entretanto, a impregnação preservou a cristalinidade dos catalisadores, como visto anteriormente, por meio dos difratogramas de raios-X. A análise elementar EDX confirmou a presença de ZnO impregnado na zeólita NaA, conforme figura 4.

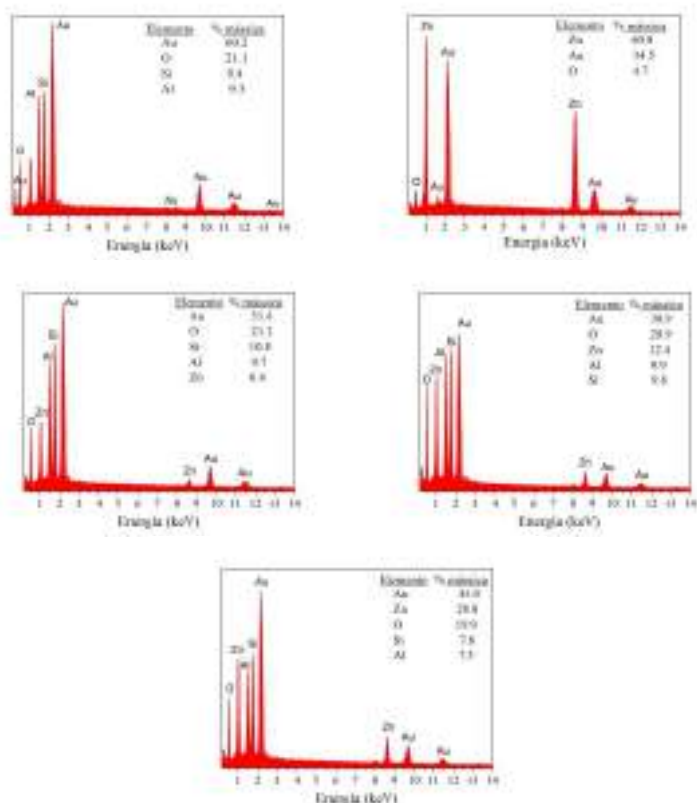


Figura 4. EDX dos catalisadores suportados: a) NaA; b) ZnO; c) 5% ZnO/NaA; d) 10% ZnO/NaA e e) 15% ZnO/NaA

ZnO aderiu à matriz da zeólita tornando improvável a lixiviação do fotocatalisador. O teor de óxido de zinco encontrado nos catalisadores foi de 6,4%; 12,4% e 20,8% (figura 4). Provavelmente, a variação em relação aos valores planejados (5%; 10% e 15%) pode ser justificada quanto: (i) a presença de água na zeólita antes do procedimento de síntese; (ii) a perda de moléculas de água a partir do nitrato de zinco hexahidratado ou (iii) algum teor de Zn^{2+} adsorvido na zeólita em vez de ZnO. Esses fatores maximizam a proporção em peso de óxido de zinco em relação ao peso da zeólita, aumentando a porcentagem de ZnO [9].

3.2 Caracterização do corante têxtil

A Figura 5 apresenta o espectro de absorção UV-Vis para a solução do corante azul reativo 5G (10 ppm), obtido por meio da varredura em

espectrofotômetro de 200 nm a 800 nm. Observou-se pico de máxima absorção em torno de 626 nm e outro menor em torno 314 nm. A solução do corante têxtil apresentou pH 8,0.

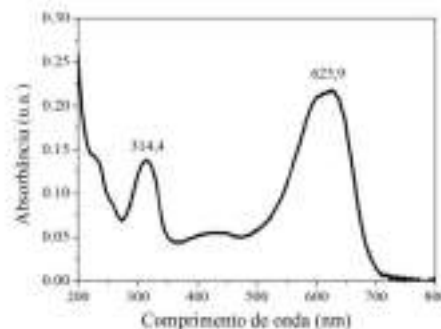


Figura 5. Espectro de absorção UV-Vis do corante azul reativo 5G (10 ppm)

3.3 Avaliação da fotodegradação

A Figura 6 (a) apresenta a influência do pH avaliado em termos da porcentagem de redução de absorbância em 626 nm ($\lambda_{\text{máx}}$). A maior porcentagem de redução foi obtida em pH 3 para todos os catalisadores, exceto para o ZnO puro.

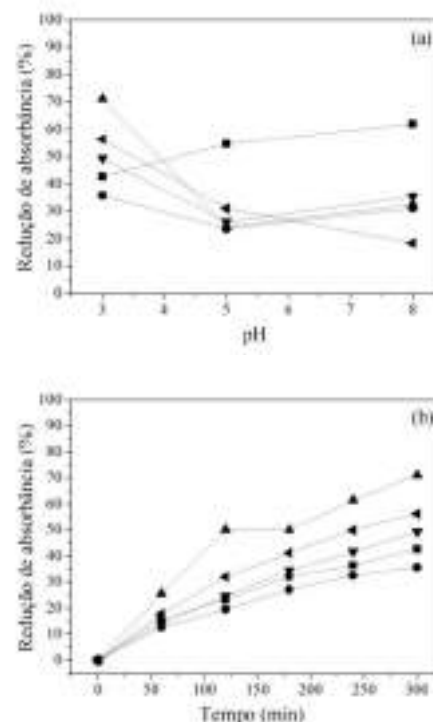


Figura 6. (a) Redução de absorbância (%) em função do pH e (b) em função do tempo de reação em pH 3,0 para os catalisadores: (■) ZnO; (●) NaA; (▲) 5% ZnO/NaA; (▼) 10% ZnO/NaA e (◄) 15% ZnO/NaA

O catalisador que apresentou maior atividade fotocatalítica foi 5% ZnO/NaA em pH 3 com redução de 71%, conforme Figura 6 (b). O catalisador 5% ZnO/NaA em pH 3 possui a maior eficiência cinética (k_{ap}) e o menor tempo de meia

vida, ou seja, apresentou maior velocidade de degradação conforme Tabela 2.

Tabela 2. Constante de velocidade (k_{ap}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de regressão linear (R^2) para os catalisadores em pH 3.

| Catalisador | k_{ap} | $t_{1/2}$ | R^2 |
|-------------|----------|-----------|--------|
| ZnO | 0,0016 | 433 | 0,9923 |
| NaA | 0,0011 | 630 | 0,9760 |
| 5% ZnO/NaA | 0,0039 | 178 | 0,9959 |
| 10% ZnO/NaA | 0,0022 | 315 | 0,9992 |
| 15% ZnO/NaA | 0,0027 | 257 | 0,9952 |

A maior eficiência encontrada para o catalisador 5% ZnO/NaA deve-se à sua maior área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros, aumentando a capacidade de formação de radicais hidroxilas. Além disso, a adsorção do corante foi favorecida em pH 3, devido sua característica aniônica, o qual, acabou promovendo um aumento na atividade fotocatalítica e conseqüentemente na velocidade da reação e isso pode ser visto por comparação visual de acordo com a Figura 7.



Figura 7. a) Corante sem tratamento, b) tratado por fotocatalise com ZnO puro, c) tratado por fotocatalise com 5% ZnO/NaA.

4. Conclusões

O catalisador 5% ZnO/NaA se mostrou mais eficiente na degradação do corante têxtil, pois a impregnação permitiu a obtenção de maior área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros. Além disso, o corante é aniônico e em pH 3 o catalisador está carregado positivamente e assim o corante se adsorve mais facilmente na superfície aumentando a taxa de degradação.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e Fundação Araucária por fornecer recursos financeiros para esta pesquisa.

6. Referências

[1] A.G. Akerdi, S.H. Bahrami, M. Arami, E. Pajootan, *Chemosphere*, 159 (2016) 293.

[2] G.S. Arcanjo, A.H. Munteer, C.R. Bellato, L.M.M. da Silva, S.H.B. Dias, P.R. da Silva, *Journal of Environmental Management*, 211 (2018) 154.

[3] R.P. Souza, T.K.F.S. Freitas, F.S. Domingues, O. Pezoti, E. Ambrosio, A.M. Ferrari-Lima, J.C. Garcia, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329 (2016) 9.

[4] M.J. Hernández-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, J.M. Donà-Rodríguez, O.M. González-Díaz, D. Zerbani, J. Pérez Penã, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 163.

[5] D. Gümüş, F. Akbal, *Water Air Soil Pollution*, 216 (2011) 117.

[6] L.M.S. Colpini, G.G. Lenzi, M.B. Urio, D.M. Kohepka, H.J. Alves, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 2365.

[7] A. Moezzi, A.M. McDonagh, M.B. Cortie, *Chemical Engineering Journal*, 185 (2012) 1.

[8] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, *Water Research*, 88 (2016) 428.

[9] V.R. Batistela, L.Z. Fogaça, S.L. Fávoro, W. Caetano, N.R.C. Fernandes-Machado, N. Hioka, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 513 (2017) 20.

[10] R.P. Souza, T.K.F.S. Freitas, F.S. Domingues, O. Pezoti, E. Ambrosio, A.M. Ferrari-Lima, J.C. Garcia, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329 (2016) 9.

[11] A. Akyol, M. Bayramoglu, *Journal of Hazardous Materials*, B124 (2005) 241.

[12] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Solar Energy Materials Sol. C* 77 (2003) 65.

[13] R. Velmurugan, K. Selvam, B. Krishnakumar, M. Swaminathan, *Separation and Purification Technology*, 80 (2011) 119.

[14] F.F. Brites-Nóbrega, I.A. Lacerda, S.V. Santos, C.C. Amorim, V.S. Santana, N.R.C. Fernandes-Machado, J.D. Ardisson, A.B. Henriques, M.M.D. Leão, *Catalysis Today*, 240 (2015) 168.

[15] G. Pal Singh, D.P. Singh, *Phys. B: Condens. Matter* 406 (2013) 640–644.

[16] A. Susarrey-Arce, M.A. Hernández-Espinosa, F. Rojas-González, C. Reed, V. Petranovskii, A. Licea, *Part. Part. Syst. Charact.* 27 (2010) 100.

[17] Z. Fereshteh, M.R. Loghman-Estarki, R.S. Razavi, M. Taheran, *Materials Sci. Semicon. Proc.* 16 (2013) 547.

[18] R.P. Souza, A.M. Ferrari-Lima, F.L. Seixas, V.R. Batistela, S.L. Fávoro, N. Hioka, N.R.C. Fernandes-Machado, *Chemical Engineering Transactions*, 32 (2013) 1693.

OXIDACIÓN VÍA FENTON DE AMOXICILINA USANDO CATALIZADORES DE Fe@NANOTUBOS DE CARBONO

Cristian Ríos^a, Michael Cañón^a, Alejandro Pérez^b, Carlos Daza^{c*}

^a *Licenciatura en Química, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá, Colombia, AK 3 N° 26 A - 40.*

^b *Departamento de Química, Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia, AK 7 No. 40 - 6*

^c *Estado Sólido y Catálisis Ambiental, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, AK 30 No. 45-03.*

*E-mail: cedazav@unal.edu.co

Resumen

Catalizadores de Fe@nanotubos de carbono (Fe@NTC) obtenidos vía deposición química de NTC con CH₄ sobre óxidos mixtos de Fe-Mg-Al fueron evaluados en la oxidación Fenton de amoxicilina en solución acuosa (AA). Para la síntesis de estos catalizadores, inicialmente se sintetizaron óxidos mixtos por el método de autocombustión asistida con microondas con relaciones Fe/Al variables y posteriormente se realizó el crecimiento de los NTC a 700 °C por el método de deposición química. Los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas que permitieron determinar las relaciones Fe/Al reales de cada catalizador, la reducibilidad del Fe, el tamaño de partícula y la morfología de los catalizadores. La evaluación catalítica fue realizada siguiendo un diseño factorial 3³ con puntos centrales cuyas variables fueron masa de catalizador, relación Fe/Al y concentración de H₂O₂. Bajo las condiciones evaluadas, el H₂O₂ sin catalizador fue capaz de convertir 100 % de AA, sin embargo, con los catalizadores la mineralización fue notablemente incrementada. Los mejores resultados fueron obtenidos para el catalizador con relación Fe/Al=2 con una conversión del 100 % y una mineralización entre 63 y 67 % la cual fue independiente de la concentración de H₂O₂.

Palabras clave: amoxicilina, catálisis heterogénea, oxidación, proceso Fenton, nanotubos de carbono.

Abstract

Catalysts of Fe@carbon nanotubes (Fe@NTC) obtained via chemical deposition of NTC with CH₄ on mixed Fe-Mg-Al oxides were evaluated in Fenton oxidation of amoxicillin in aqueous solution (AA). For the synthesis of these catalysts, initially mixed oxides were synthesized by the method of microwave-assisted self-combustion with variable Fe/Al ratios and subsequently the growth of the NTC was carried out at 700 °C by the chemical deposition method. The catalysts were characterized by different techniques that allowed to determine the real Fe/Al ratios of each catalyst, the Fe reducibility, the particle size and the morphology of the catalysts. The catalytic tests were developed following a factorial design 3³ with central points whose variables were catalyst mass, Fe/Al ratio and H₂O₂ concentration. Under the conditions evaluated, the H₂O₂ without catalyst was capable of converting 100% of AA, however, with the catalysts the mineralization was notably increased. The best results were obtained for the catalyst with relation Fe/Al=2 with a conversion of 100% and a mineralization between 63 and 67% which was independent of the concentration of H₂O₂.

Keywords: amoxicillin, heterogeneous catalysis, oxidation, Fenton process, carbon nanotubes.

1. Introducción

La amoxicilina es un antibiótico semisintético derivado de la penicilina, poco hidrosoluble [1]. Estudios demuestran que entre un 30% y un 70% del fármaco es excretado por la orina. Las trazas de amoxicilina representan un gran problema, dado que este fármaco no es biodegradable y su acción bactericida sigue activa por un largo periodo de tiempo lo que genera que la flora bacteriana del agua sea atacada y que los agentes patógenos crean resistencia [2].

Son numerosos los registros encontrados referentes a la degradación de (AA) desde métodos físicos, como por ejemplo, la adsorción sobre carbón activado, hasta tratamientos químicos por métodos de oxidación avanzada [3-6]. La oxidación húmeda y la oxidación húmeda catalítica presentan problemas dado que son procesos llevados a presiones alrededor de los 200 bar y temperaturas cercanas a 300°C lo cual genera problemas de aplicación [6, 7]. Una de las tecnologías destacadas se basa en la reacción Fenton la cual se lleva en condiciones suaves de presión y temperatura. La mineralización de amoxicilina en fase acuosa (AA) alcanzada con la reacción Fenton en medio homogéneo es alta (cercana al 80 %) [8]. A pesar de los resultados en fase homogénea, el catalizador es difícil de retirar y el hierro en solución presenta un nuevo contaminante que reduce la calidad del agua. La solución que actualmente se investiga es la obtención de catalizadores heterogéneos que presenten alta actividad y mineralización, adicionalmente, con propiedades físicas que permitan su fácil separación del medio de reacción. Los catalizadores con propiedades magnéticas, por ejemplo, pueden retirarse fácilmente del medio de reacción.

Diversos sistemas catalíticos han sido reportados en la literatura como por ejemplo, catalizadores de Fe_3O_4 soportado en nanotubos de carbono (NTC) para la degradación de Bisfenol los cuales alcanzaron un 97% de degradación [9]. Catalizadores Fe-NTC/ TiO_2 para la degradación de Rodamina los cuales alcanzaron un 85% de mineralización [10], catalizadores de Fe soportados en NTC los cuales lograron un 100% de inactivación de *E. Coli* y hasta 60 % de mineralización de materia orgánica en una muestra de agua real [11], y catalizadores en donde se llevó a cabo la fijación de partículas de Hierro en nanoplaquetas de grafeno para la remoción de (AA) con una mineralización del 84% [12].

Considerando el escenario descrito, en este trabajo se propone el uso de catalizadores Fe@NTC (Fe encapsulado en nanotubos de carbono) para la

oxidación catalítica de amoxicilina vía Fenton hacia productos de mineralización [9], se evaluarán diferentes parámetros de la reacción tales como masa de catalizador, relación Fe/Al y concentración de H_2O_2 .

Se propone la obtención de estos catalizadores, a través del crecimiento de nanotubos por el método de deposición química sobre óxidos mixtos Fe-Mg-Al con diferentes relaciones molares Fe/Al, estos óxidos se sintetizan por el método de autocombustión asistida por microondas lo que asegura su estabilidad térmica y alta interdispersión del Fe en la fase cristalina mixta. La hipótesis de este trabajo es que los NTC crecerán sobre el Fe reducido in situ y extraerán la partícula de Fe por el mecanismo de crecimiento *on-top* ampliamente discutido en la literatura [10]. Esto expondrá e incrementará la dispersión de sitios activos de Fe para la reacción Fenton mejorando el desempeño catalítico de los sólidos.

2. Experimental

2.1 Síntesis de los Catalizadores

En primer lugar, se realizó la síntesis de óxidos mixtos por autocombustión asistida por microondas. Se prepararon 3 óxidos con relaciones molares Fe/Al variables (0,5; 1 y 2). La relación Mg/(Fe+Al) fue mantenida constante en un valor de 1. Se emplearon los nitratos de cada metal como precursores y glicina como combustible en una relación $\text{NO}_3^-/\text{glicina}=1$. Se empleó un equipo de la marca SINEO (UWave-1000), con potencia de salida de 800 W a 2,45 GHz hasta generar ignición espontánea, siguiendo el procedimiento reportado por Barros et al [13]. La calcinación fue realizada a 700 °C/2h.

El crecimiento de los NTC se realizó sobre los óxidos mixtos en un reactor tubular a 700 °C durante 2h usando CH_4 como precursor a 50 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ [11]. Se obtuvieron 3 catalizadores con sitios activos de Fe (Fe@NTC).

2.2 Caracterización de los catalizadores

El análisis elemental de los óxidos mixtos se llevó a cabo por fluorescencia de rayos-X (FRX), en un espectrómetro MagixPro PW-2440 Philips.

Los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR- H_2) de los óxidos mixtos, se midieron en un equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME dotado de un detector de conductividad térmica. Las muestras (<250 μm) fueron desgasificadas a 400 °C por 1 h/Ar y reducidas con una rampa de calentamiento de 10 °C. min^{-1} usando 10 % v/v de H_2/Ar con un flujo de 30 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$.

Con el fin de determinar la cantidad de NTC formados con cada óxido mixto, se realizó análisis termogravimétrico en aire con un equipo TA SDT Q 600.

Se realizó microscopía electrónica de transmisión (MET) a los catalizadores Fe@NTC con un equipo JEOL JEM-1400. El procesamiento de las imágenes se realizó con el software ImageJ®.

2.3 Evaluación de la actividad catalítica

Cada test se realizó a temperatura ambiente, presión atmosférica y pH 3.5 en el reactor semibatch que se muestra en la Figura 1. Se emplearon 250 mL de AA con una concentración de 50mgL⁻¹ y se reguló el flujo de aire a razón de 3Lmin⁻¹. Para el desarrollo de los test, se planteó el diseño factorial 3³ con puntos centrales que se presenta en la tabla 1. El tiempo de reacción fue de 2 h para todos los experimentos.

Las concentraciones de H₂O₂ se seleccionaron con base en la reacción 1 que corresponde a la mineralización completa de AA en medio ácido. El punto central del valor de [H₂O₂] corresponde al valor estequiométrico de la reacción.

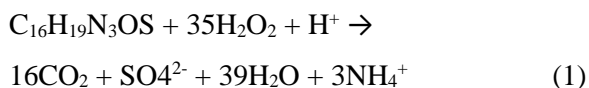


Figura 1. 1. pH metro SI ANALYTICS LAB 845, 2. Reactor Semibatch, 3. Plancha de calentamiento LB pro MS7-H550-S, 4. Bomba peristáltica, 5. Bomba de aire. Test catalítico oxidación amoxicilina.

Como variables de respuesta, se evaluaron la conversión de AA mediante espectroscopia UV/vis con un equipo (CARY 100) y la mineralización mediante la cuantificación del carbono orgánico total COT con un equipo SHIMADZU TOC-L series CPH/CPN, el tratamiento estadístico de los datos fue llevado a cabo con el software minitab 18.

Tabla 1. Diseño factorial de test catalíticos

| Tratamiento | [H ₂ O ₂] | Fe/Al | Masa mg |
|-------------------------------|----------------------------------|-------|---------|
| H ₂ O ₂ | 0,05 | 0 | 0 |
| E1 | 0 | 0,5 | 25 |
| E2 | 0 | 1 | 25 |
| E3 | 0 | 2 | 25 |
| E4 | 0 | 1 | 50 |
| E5 | 0,025 | 1 | 50 |
| E6 | 0,025 | 1 | 50 |
| E7 | 0,025 | 1 | 50 |
| E8 | 0,0125 | 0,5 | 25 |
| E9 | 0,0125 | 0,5 | 100 |
| E10 | 0,0125 | 2 | 25 |
| E11 | 0,0125 | 2 | 100 |
| E12 | 0,05 | 0,5 | 25 |
| E13 | 0,05 | 0,5 | 100 |
| E14 | 0,05 | 2 | 25 |
| E15 | 0,05 | 2 | 100 |

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores

Los resultados obtenidos por FRX presenta concordancia con el valor nominal para las relaciones Fe/Al (0,5; 1; 2) y (Fe+Al)/Mg=1 como lo presentan los datos de la Tabla 2, la diferencia nominal no supera el 10% para ninguno de los casos.

Tabla 2. Comparación entre la relación Fe/Al teórica o nominal y la obtenida por FRX

| Relación nominal Fe | Relación experimental Fe/Al | Diferencia nominal (%) |
|---------------------|-----------------------------|------------------------|
| 0,5 | 0,45 | -10 |
| 1 | 1 | -2 |
| 2 | 1,9 | -5 |

En la Figura 2 se presentan los perfiles de reducción a temperatura programada de los óxidos mixtos conformados por Fe-Al-Mg cuya relación Fe/Al es 0,5; 1 y 2, en estos se observaron zonas de reducción comúnmente asignadas al α-Fe₂O₃. La primera asignada a la reducción del α-Fe₂O₃ a Fe₃O₄ y las dos siguientes son atribuidas a el paso de Fe₃O₄ a Fe [14].

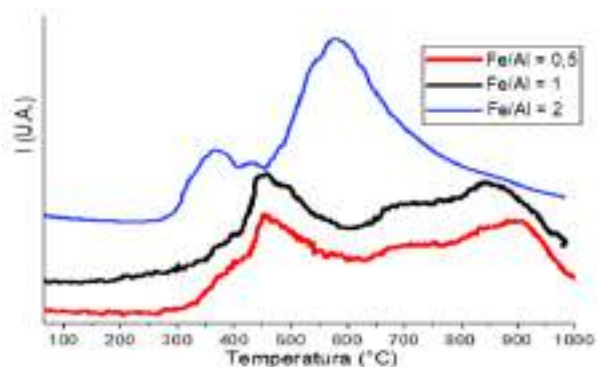


Figura 2. (Curvas TPR-H₂ de óxidos mixtos Fe/Al/Mg con diferencia en la relación Fe/Al (0,5; 1; 2))

El sólido con relación Fe/Al = 2 presentó un corrimiento de las zonas de reducción a menores temperaturas con respecto a los demás sólidos, los cuales la presentaron en 394 °C y 545°C. De igual manera sucede con las zonas de reducción a mayor temperatura.

La interacción del Fe con el soporte en los sólidos con relación Fe/Al = 0,5 y 1 es fuerte, desplazando hacia temperaturas más altas las zonas de reducción normales del Fe₂O₃ lo que confiere estabilidad al sistema y evita la segregación [14]. Este comportamiento puede deberse a la aglomeración de partículas de Fe en la superficie lo cual disminuye la interacción metal-soporte a medida que la cantidad de Fe se incrementa.

Los análisis de TPR indican que durante el crecimiento de los NTC a 700 °C se produce una probable reducción in situ del Fe, dado el ambiente reductor provocado por el CH₄, y que esta reducción pueda darse hasta la formación de Fe₃O₄ o Fe⁰ los cuales presentan propiedades magnéticas.

Para determinar la cantidad de NTC formado en cada sistema se llevó a cabo el análisis termogravimétrico (TGA). En la Figura 3 se muestran los perfiles correspondientes.

Los catalizadores con relaciones Fe/Al = 0,5 y 1 presentan pérdida de masa entre los 400°C y 700°C. Esta se asigna a la descomposición exotérmica de los nanocompuestos de carbono como se reporta en la literatura [11]. La relación Fe/Al = 1 muestra un rendimiento de formación de NTC superior a la relación Fe/Al = 0,5 obteniendo 56,51% y 29,5% de nanocompuestos respectivamente.

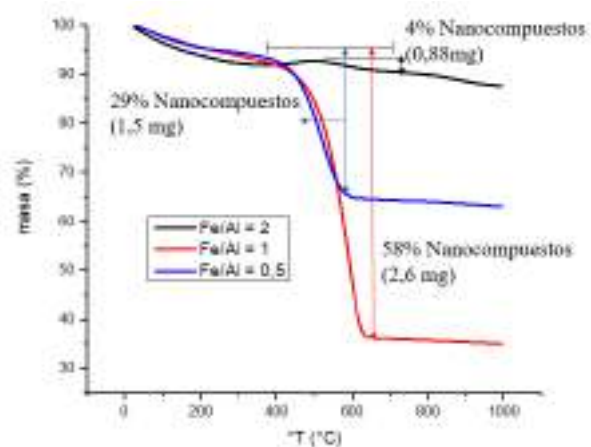


Figura 3. (Análisis termogravimétrico de los catalizadores)

Para el catalizador con relación Fe/Al = 2 se evidencia una formación muy inferior de NTC lo cual sugiere que un alto contenido de Fe o la fácil reducción hasta Fe⁰ que presentó este catalizador disminuyen el rendimiento hacia la formación de NTC.

La Figura 4 presenta imágenes MET para los catalizadores con Fe/Al = 0,5 y 1, estos sistemas presentan Fe@NTC (nanotubos de carbono y nanofibras de carbono) con partículas de Fe encapsuladas *ont-top* y en menor medida otras estructuras amorfas de Carbono. Las imágenes fueron empleadas para la determinación del tamaño de partícula de especies de Fe [15, 16].

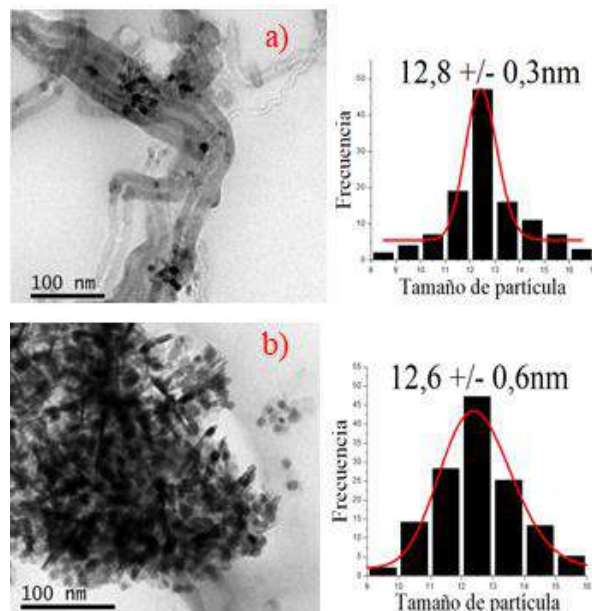


Figura 4. (MET a) y b) sistemas catalíticos Fe/Al = 0,5, c) y d) sistema catalítico Fe/Al = 1)

En el caso del sistema Fe/Al = 2 las microscopías no demostraron la formación NTC y por lo tanto el

conteo de partículas no fue posible. El tamaño de partícula de los catalizadores, se encuentra alrededor de los 12 nm para los dos sólidos, por lo que se determinó que las diferencias en el desempeño catalítico, no se debe al tamaño de partícula del sitio activo.

Los NTC sintetizados con el óxido mixto Fe/Al = 0,5 tienen mayor longitud de los NTC con morfología tipo Bambú en comparación con la relación Fe/Al = 1 los cuales presentaron una morfología muy diferente compuesta por estructuras de cilindros rellenos más cortos y en mayor abundancia [15-17].

3.2. Evaluación catalítica

En la Tabla 3 se presentan los resultados de la evaluación catalítica en términos de la conversión y mineralización obtenidos.

Los ensayos (E1, E2, E3, E4) demostraron una baja adsorción de la amoxicilina sobre los tres catalizadores. No obstante, el peróxido de hidrógeno, sin catalizador, logra una conversión total de la amoxicilina debido a su alto poder oxidativo [12]. Sin embargo, la mineralización sin catalizador fue baja.

Tabla 3. Resultados de los porcentajes de conversión y mineralización de los diferentes ensayos catalíticos)

| Ensayo catalítico | Conversión (%) | Mineralización (%) |
|-------------------------------|----------------|--------------------|
| H ₂ O ₂ | 100 | 21 |
| E1 | 7,5 | 1,5 |
| E2 | 13 | 10 |
| E3 | 17 | 10 |
| E4 | 43 | 35 |
| E5 | 100 | 14 |
| E6 | 100 | 8 |
| E7 | 96 | 13 |
| E8 | 59 | 13 |
| E9 | 98 | 43 |
| E10 | 95 | 22 |
| E11 | 99 | 63 |
| E12 | 100 | 28 |
| E13 | 100 | 49 |
| E14 | 100 | 37 |
| E15 | 100 | 67 |

Los resultados demuestran que en todos los casos se obtuvieron conversiones de amoxicilina cercanas al 100 %, a excepción del E8, en donde se utilizó una baja concentración de H₂O₂ con el catalizador de menor concentración de Fe.

El análisis estadístico, revela que para la conversión de la amoxicilina, todas las variables y la interacción entre ellas son significativas entre los rangos trabajados, como se presenta en la Figura 5.

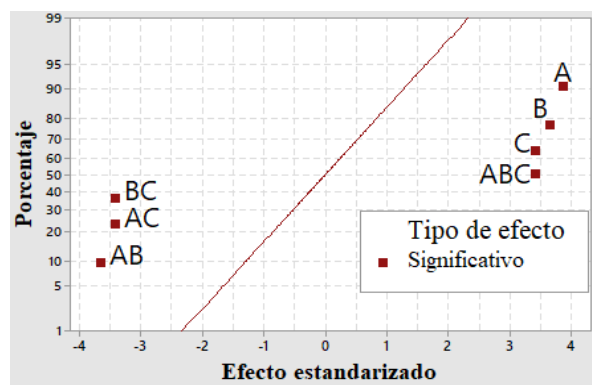


Figura 5. Análisis estadístico de la conversión obtenida, donde A=H₂O₂, B=Fe/Al, C=masa.

Por otra parte, el análisis estadístico ejecutado para la mineralización de la amoxicilina, arroja como resultado que los factores más significativos son la masa y el catalizador y la interacción entre ellos como se visualiza en la Figura 6, favoreciendo a los ensayos con mayor contenido de Fe, Fe/Al = 2, y con masas de 100mg. El ensayo E15 obtuvo una conversión del 100% y la mayor mineralización (67%) entre los ensayos desarrollados.

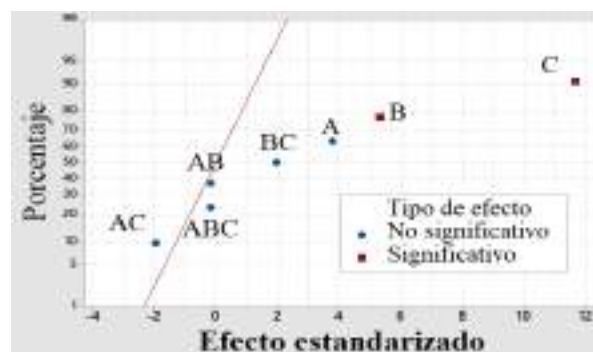


Figura 6. Análisis estadístico de la mineralización obtenida, donde A=H₂O₂, B=Fe/Al, C=masa

4. Conclusiones

La relación Fe/Al influye sobre la morfología, la reducibilidad y el comportamiento catalítico en la oxidación de amoxicilina de sólidos Fe@NTC. Los mejores comportamientos catalíticos los presentaron los ensayos E11 y E15 en donde la relación Fe/Al = 2 mostró altos porcentajes de conversión, 99 y 100% respectivamente, y así mismo altos porcentajes de mineralización, 63 y 67% respectivamente. Estos resultados demostraron que el encapsulamiento de partículas de Fe en NTC no representa un efecto benéfico en la oxidación de amoxicilina.

5. Agradecimientos

Los autores ofrecen sus agradecimientos al grupo de Estado sólido y catálisis ambiental de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá y a la Pontificia Universidad Javeriana de Colombia por su apoyo incondicional con la investigación.

6. Referencias

- [1] F. Ay, F. Kargi, *Journal of Hazardous Materials*, 179 (2010) 622-627.
- [2] V. Homem, A. Alves, L. Santos, *Science of The Total Environment*, 408 (2010) 6272-6280.
- [3] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *ChemSusChem*, 4 (2011) 1712-1730.
- [4] M. Punzi, A. Anbalagan, R. Aragão Börner, B.-M. Svensson, M. Jonstrup, B. Mattiasson, *Chemical Engineering Journal*, 270 (2015) 290-299.
- [5] A. Rodríguez, G. Ovejero, J. L. Sotelo, M. Mestanza, J. García, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 498-505.
- [6] T. N. Shi, H. Y. Xu, H. Z. Chang, *Journal*, 2014, 618, 208-214.
- [7] J. R. Kim, E. Kan, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 (2015) 644-652.
- [8] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 557-572.
- [9] V. Cleveland, J. P. Bingham, E. Kan, *Separation and Purification Technology*, 133 (2014) 388-395.
- [10] K. Zhang, Z. Meng, W. Oh, *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 31 (2010) 751-758.
- [11] J. C. García, A. M. Pedroza, C. E. Daza, *Water, Air, & Soil Pollution*, 228 (2017) 246.
- [12] M. A. Chayid, M. J. Ahmed, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2015) 1592-1601.
- [13] B. S. Barros, D. M. A. Melo, S. Libs, A. Kiennemann, *Applied Catalysis A: General*, 378 (2010) 69-75.
- [14] J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J. M. Tatibouët, R. Molina, S. Moreno, *Water Research*, 39 (2005) 3891-3899.
- [15] M. F. Variava, T. L. Church, A. T. Harris, *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124 (2012) 200-207.
- [16] H. Wang, H. Jiang, S. Wang, W. Shi, J. He, H. Liu, Y. Huang, *RSC Advances*, 4 (2014) 45809-45815.
- [17] F. Yu, J. Chen, L. Chen, J. Huai, W. Gong, Z. Yuan, J. Wang, J. Ma, *Journal of Colloid and Interface Science*, 378 (2012) 175-183.

RETENCIÓN DE PLOMO EN AGUAS CONTAMINADAS MEDIANTE EL EMPLEO DE MONOLITOS INTEGRALES *HONEYCOMB* DE ARCILLAS NATURALES

Mohammadi Ahrouch^{a,b}, José Manuel Gatica^a, Khalid Draoui^b, Dolores Bellido^c, Hilario Vidal^{a,*}

^a *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Puerto Real, España*

^b *Laboratoire Matériaux et Systèmes Interfaciaux LMSI, Faculté des Sciences, Tétouan, Morocco*

^c *Departamento de Química Analítica, Universidad de Cádiz, Puerto Real, España*

*E-mail: hilario.vidal@uca.es

Resumen

Diferentes arcillas naturales del norte de Marruecos se utilizaron como adsorbentes para eliminar plomo de disoluciones acuosas. Este estudio se realizó no sólo empleando las arcillas de partida en forma de polvo sino también tras su extrusión para obtener monolitos en forma de panal de abeja. En el primer caso, los experimentos se realizaron en forma de tanque de agitación continua y en el segundo, con flujo recirculado. Además de realizar una exhaustiva caracterización de las arcillas mediante fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, granulometría laser, fisisorción de N₂, espectroscopía infrarroja, SEM-EDS y determinación de su capacidad de intercambio iónico, se prestó especial atención a la influencia en la adsorción del plomo de variables como cantidad de adsorbente, pH de la disolución y tiempo de contacto con el adsorbato. Dado el carácter barato y abundante de la materia prima empleada, su fácil procesado (ninguna arcilla precisó de aditivos para extruirse) y la economía de tiempo y energía que supuso su no modificación posterior por tratamientos químico-térmicos, los resultados obtenidos (con retenciones de hasta el 90% para concentraciones de Pb de 30 ppm) demuestran el potencial del diseño propuesto como solución de bajo coste y competitiva en zonas en desarrollo frente a otras tecnologías de descontaminación del agua.

Palabras clave: adsorción, arcilla, plomo, monolitos *honeycomb*, depuración de agua.

Abstract

Different natural Moroccan clays were used as adsorbents for the removal of lead from aqueous solution. The study was performed not only employing the starting clays in the form of powder but also after their extrusion as honeycomb monoliths. The experiments were done in batch conditions with continuous stirring and using a recirculated flow, respectively. In addition to an exhaustive characterization of the clays by means of X-ray fluorescence, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, laser granulometry, N₂ physisorption, infrared spectroscopy, SEM-EDS and evaluation of the cationic exchange capacity, special attention was paid to the influence on the lead adsorption of variables such as adsorbent dosage, solution pH and contact time with the adsorbate. Considering the cheap and abundant character of the raw materials, their easy processing (no additives were required for their extrusion) and the time and energy save due to lack of further modification through chemical/thermal activation, the obtained results (with retention over 90% for 30 ppm of lead) demonstrate the potential of the proposed design as low cost solution that may be competitive versus other technologies for water depollution especially in developing regions.

Keywords: adsorption, clay, lead, honeycomb monoliths, water depollution.

1. Introducción

Con el rápido desarrollo de actividades industriales (chapado metálico, minería, curtidurías, fabricación de fertilizantes y baterías, fábricas de papel y pesticidas, etc.), la descarga directa o indirecta al medioambiente de aguas residuales conteniendo metales pesados ha ido creciendo, especialmente en los países en vías de desarrollo. A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales pesados no son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos vivos, siendo tóxicos o cancerígenos (Zn, Cu, Ni, Hg, Cd, Pb, Cr). Entre los muchos métodos existentes para eliminarlos, el intercambio iónico y la adsorción son dos de los más estudiados por ser relativamente efectivos y económicos [1], aunque tienen limitaciones. Para el primero, las resinas sintéticas son los materiales preferidos [2], pero su capacidad de retención depende mucho de variables como pH, temperatura, concentración inicial de metal y tiempo de contacto [3]. Aunque también se han utilizado zeolitas naturales como alternativa [4-6] su uso es aún limitado y a escala de laboratorio. En el caso de la adsorción, los carbones activos son los más utilizados [7,8], pero son relativamente caros, por lo que la búsqueda de nuevos adsorbentes fácilmente disponibles y de bajo coste se ha impuesto como investigación prioritaria [9].

Existen numerosos estudios en la bibliografía en los que se utilizaron arcillas naturales para eliminar Pb(II), Cd(II), As(V), Ni(II), Cu(II) y Zn (II) presentes en aguas residuales [10-13]. No obstante, llama la atención la ausencia de trabajos en los que se usen adsorbentes estructurados, y en especial monolitos *honeycomb* [14], pese a ser las arcillas materiales por lo general fácilmente extruibles. Ni siquiera se contempla esta solución tecnológica en las revisiones sobre nuevas tendencias en materia de eliminación de metales pesados de aguas industriales residuales [9]. Más allá del uso de membranas para filtración, electrodiálisis o fotocatalisis, los únicos estudios que no tratan con adsorbentes en forma de polvo o filtros convencionales tienen que ver con esponjas poliméricas de elaboración más compleja [15]. Sin duda la utilización de monolitos *honeycomb* a base de arcillas resultaría de interés, no sólo por las ventajas inherentes de este diseño [14], sino por su facilidad de fabricación y bajo coste. Además, como las zeolitas, las arcillas podrían retener los metales pesados tanto por adsorción como por intercambio iónico. En este sentido, estudios preliminares recientes en nuestro laboratorio con arcillas marroquíes que han

podido extruirse sin necesidad de aditivos han demostrado una capacidad para retener Pb(II) de hasta un 80% para una concentración inicial de 30 ppm [16]. Sería pues interesante analizar el comportamiento de estas arcillas en forma monolítica tipo panal de abeja, diseño que permitiría experimentos en condiciones de reflujo que intensificarían la eficacia del proceso.

2. Experimental

En este trabajo se estudiaron cuatro arcillas procedentes del norte de Marruecos consistentes en una illita-moscovita (O), estevencita (ST), bentonita (B) e illita-esmectita (N).

Para la fabricación de los monolitos *honeycomb* a partir de las arcillas de partida en forma de polvo se empleó el método de extrusión y la metodología de Casagrande para predecir la extrusibilidad de las pastas [17]. Esta fue conseguida sin aditivos, aparte del agua, en el caso de las arcillas O y ST, y con un 15% de N para la arcilla B y un 20% de arcilla comercial ARG1 [18] para la muestra N. Tras el secado en estufa de los monolitos en verde a 60 °C durante una noche, éstos fueron sometidos a tratamientos de calcinación a 400 °C (4 h) y 450 °C (5 h), en el caso de ST y O respectivamente, y a 550 °C (5 h), en el caso de B y N, con el fin de aumentar su resistencia al contacto con disoluciones acuosas [18]. Los monolitos resultantes presentaron sección circular con un diámetro de 1.4 cm, una densidad aproximada de 50 celdas cm², 0.33 mm de espesor de pared y 72% de área frontal abierta (Figura 1).



Figura 1. Arcillas estudiadas en forma de polvo y como monolitos integrales *honeycomb*.

El análisis químico de las arcillas mediante fluorescencia de rayos X (FRX) se realizó en un espectrómetro Bruker S4 Pioneer, y su capacidad de intercambio iónico (CEC) se midió por el método del tricloruro de hexamincobalto (III) [19]. La caracterización textural se realizó por fisisorción de N₂ a -196 °C usando un analizador automático Micromeritics ASAP2020 con muestras de arcilla previamente desgasificadas a 150 °C 2 h. Las isothermas obtenidas se usaron para calcular la superficie específica (S_{BET}) así

como la micro- y meso-porosidad. Los espectros FTIR se obtuvieron en un espectrofotómetro Thermo Vertex 70, usando pellets de KBr conteniendo 1 mg de arcilla por cada 200 mg aprox. de mezcla. Las medidas se realizaron en el rango 4000-400 cm^{-1} en modo de absorbancia y con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . El análisis termogravimétrico (ATG) se llevó a cabo en una termobalanza Shimadzu TA-50 sobre muestras de 50 mg usando una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Las imágenes SEM y datos composicionales EDS se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de barrido QUANTA-200 equipado con un sistema de microanálisis Phoenix y usando una resolución nominal de 3 nm. Los estudios de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un difractómetro Bruker D8 Advance 500. Los difractogramas se registraron usando radiación $\text{K}\alpha$ del Cu, y el ángulo 2θ varió entre 1.5 $^{\circ}$ y 75 $^{\circ}$, con un paso de 0.017 $^{\circ}$ y un tiempo de contaje por paso de 1 s. El estudio granulométrico se llevó a cabo usando un granulómetro Mastersizer de Malvern, operando con difracción laser y previa ultrasonificación de las muestras en agua desionizada durante 5 min.

Los ensayos de adsorción de Pb sobre las arcillas en forma de polvo se realizaron a temperatura ambiente en tanques de agitación continua (150 rpm) con disoluciones acuosas (40 mL) de nitrato de Pb(II) con una concentración de plomo de 30 ppm. Primero se estudió la influencia de la cantidad de arcilla empleada variando la misma entre 0.0025 y 8 g, ajustando el pH a 4.5 con una disolución reguladora Acético/Acetato, y tras 12 h de contacto con el adsorbato. Fijada la cantidad de adsorbente necesaria para eliminar 40-50% del Pb inicial, y para el mismo pH anterior, se estudió la cinética del proceso analizando la evolución de la cantidad adsorbida en función del tiempo de contacto. Por último, se estudió el efecto del pH en el rango de valores de 3 a 6, en los que es estable el ion Pb(II), analizando la cantidad adsorbida tras 2.5 h de contacto adsorbente-adsorbato (tiempo de estabilización según ensayo anterior). En todos los casos al final de cada experimento las disoluciones se centrifugaron a 5000 rpm durante 15 min y se filtraron después con una membrana de Nylon de 0.45 μm de poro. La determinación de Pb residual en disolución se llevó a cabo mediante espectroscopía de absorción atómica con llama de aire-acetileno en un espectrómetro Thermo Scientific ICE 3000 series AA.

Para estudiar la retención del plomo en monolitos *honeycomb* se emplearon muestras de unos 5 g de peso aproximadamente y un flujo

recirculado de la disolución de Pb (1 L, 30 ppm) de 1200 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ impulsado por medio de una bomba peristáltica (Figura 2). En este caso el pH de trabajo fue de 4.3.

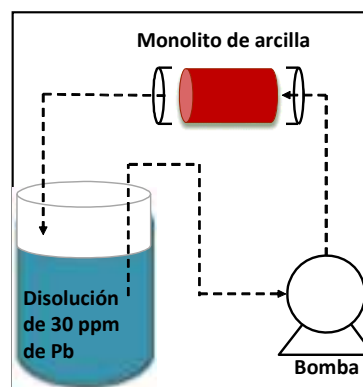


Figura 2. Dispositivo experimental para los ensayos de retención de Pb usando monolitos.

3. Resultados y discusión

La Tabla 1 resume algunos de los datos de caracterización de las arcillas estudiadas.

Tabla 1. Superficie específica y capacidad de intercambio de las arcillas.

| Arcilla | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | CEC ($\text{meq } 100 \text{g}^{-1}$) |
|---------|---|---|
| B | 75.1 | 110 |
| N | 48.6 | 61 |
| O | 60.8 | 63 |
| ST | 118.5 | 55 |

En general, las propiedades texturales de las muestras en polvo no se modificaron significativamente tras su extrusión en forma de monolitos *honeycomb*, ni siquiera tras sus respectivos tratamientos de calcinación (Figura 3), determinados en cada caso a partir de resultados de ATG (Figura 4).

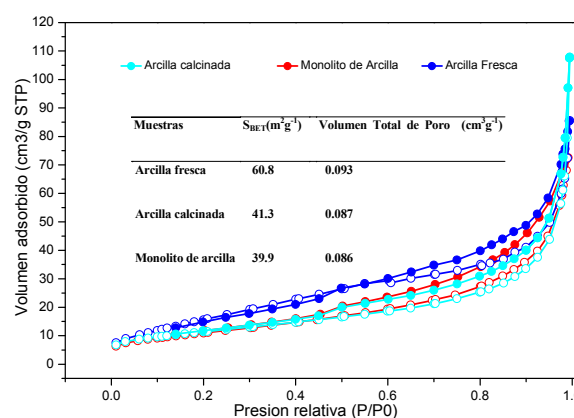


Figura 3. Isotermas de fisisorción de N_2 y datos derivados de las mismas de la arcilla O de partida, calcinada y en forma de monolito.

El estudio granulométrico de las arcillas de

partida (resultados no mostrados) confirmó un tamaño medio de partícula adecuado para la extrusión de todas ellas.

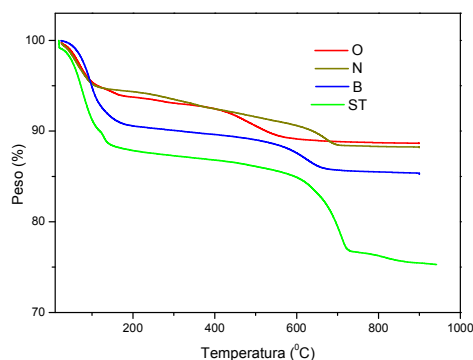


Figura 4. Curvas de ATG que permiten determinar el tratamiento de calcinación de las arcillas con el fin de aumentar su resistencia al agua sin alterar su estructura.

A modo ilustrativo del conjunto de arcillas estudiado, la Figura 5 recoge los resultados de caracterización obtenidos por SEM-EDS para la arcilla O.

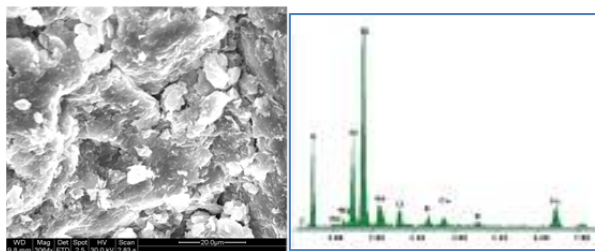


Figura 5. Imagen SEM y espectro EDS de la arcilla O.

Para cada arcilla tanto el análisis químico como estructural mediante espectroscopía FTIR (Figura 6) y DRX (Figura 7) aportó resultados coherentes con su naturaleza mineralógica (Tabla 2).

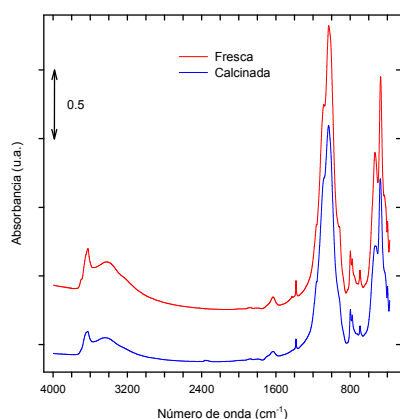


Figura 6. Espectros FTIR de la arcilla O fresca y calcinada a 450 °C 4 h.

La Figura 8 muestra para la arcilla O cómo varía la adsorción de Pb en función de la cantidad de adsorbente empleado en los experimentos de tipo

batch. Resultados similares se obtuvieron con las demás arcillas. Este tipo de experimentos sirvió para definir la cantidad de arcilla a emplear para el estudio cinético, la necesaria para eliminar 40-50% del Pb inicial: 0.6 g, 0.5 g, 1.6 g y 3.0 g para las muestras O, ST, B y N respectivamente.

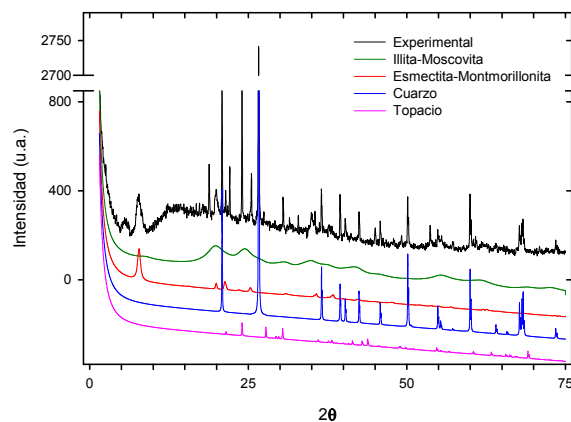


Figura 7. Difractograma de rayos X de la arcilla O y principales fases detectadas por análisis Rietveld.

Tabla 2. Composición (% p/p) de las arcillas según FRX.

| Arcilla | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------------------|
| B | 68.8 | 20.9 | 3.6 | 5.9 | 0.8 | - | 0.4 | 0.2 |
| N | 66.1 | 14.5 | 4.0 | 3.4 | 5.2 | 2.3 | 3.9 | 0.5 |
| O | 60.4 | 21.5 | 6.8 | 1.2 | 2.2 | - | 2.0 | 1.1 |
| ST | 48.9 | 2.9 | 1.6 | 24.0 | 16.3 | - | 0.9 | 0.2 |

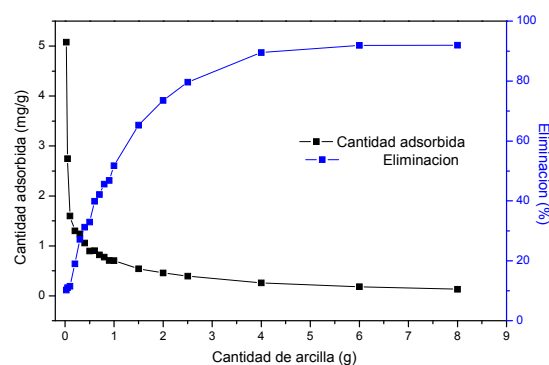


Figura 8. Retención de Pb en función de la cantidad de arcilla O. Concentración inicial de Pb: 30 ppm; pH=4.5.

En la Figura 9 se representa el efecto del tiempo de contacto usando las cantidades de arcilla antes mencionadas. Puede verse que en todos los casos estudiados la adsorción es muy rápida, alcanzándose una estabilización aproximadamente a los 150 min. Por eso se eligió este tiempo para el análisis de la última de las variables estudiadas, el pH (Figura 10). Para todas las variables estudiadas (cantidad de adsorbente, tiempo y pH)

se observó un orden relativo en la capacidad de retención del plomo $O > ST > B > N$. La comparación de esta secuencia con los datos de la Tabla 1 indica que no hay una correlación directa entre la capacidad de retención de Pb por parte de las arcillas y sus propiedades texturales o su capacidad de intercambio iónico. Al mismo tiempo, los datos de la Figura 10 sugieren que hay un pH óptimo en torno a 4, si se excluyen los medios más básicos en los que empieza a precipitar $Pb(OH)_2$.

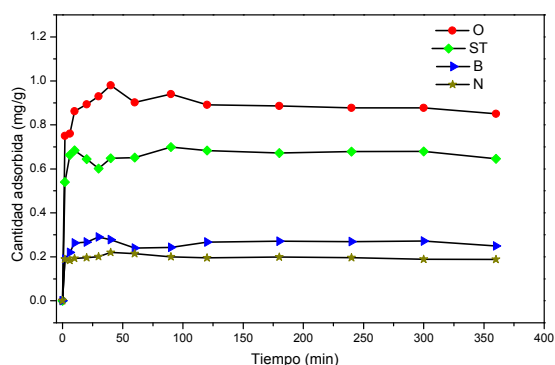


Figura 9. Retención de Pb por parte de las arcillas en función del tiempo de contacto. Concentración inicial de Pb: 30 ppm; pH=4.5; Cantidad de arcilla: 0.6 g (O), 0.5 g (ST), 1.6 g (B) y 3.0 g (N).

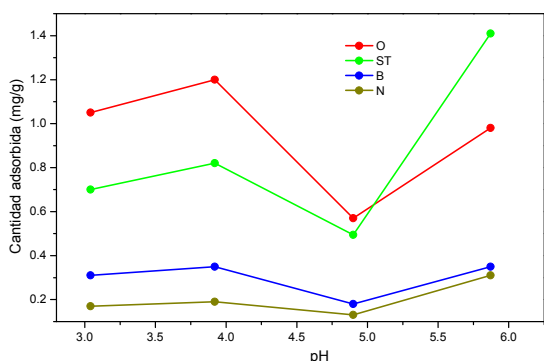


Figura 10. Retención de Pb por parte de las arcillas en función del pH. Concentración inicial de Pb: 30 ppm; Tiempo de contacto: 2.5 h; Cantidad de arcilla: 0.6 g (O), 0.5 g (ST), 1.6 g (B) y 3.0 g (N).

Finalmente, se estudió el comportamiento de las arcillas una vez conformadas como monolitos *honeycomb* en experimentos con recirculación de flujo de las disoluciones de Pb (Figura 11). Obsérvese que, aunque la cinética del proceso parece ser más lenta que para los sistemas *batch*, en todos los casos la cantidad total retenida tras experimentos de un solo día de duración fue superior a la medida para los ensayos correspondientes en forma de polvo.

Es también de destacar que la máxima capacidad de plomo retenido que se ha medido (1.9 mg/g) es superior a la reportada por otros autores para una

caolinita natural [12], comparable a la de otro estudio similar en el que se utilizó un material silíceo enriquecido con un óxido de hierro [20], y sólo algo inferior al obtenido por otros autores que usaron bentonitas naturales como adsorbentes de bajo coste pero a las que previamente activaron por tratamientos ácidos [10]. En todo caso, la comparación con otras referencias de la bibliografía ha de hacerse con mucha cautela al tratarse en este caso de monolitos y debido a las diferencias en las propiedades físico-químicas de los adsorbentes empleados así como en los factores experimentales de los ensayos de adsorción (rango de concentración del metal, pH, temperatura, método de estimación, etc).

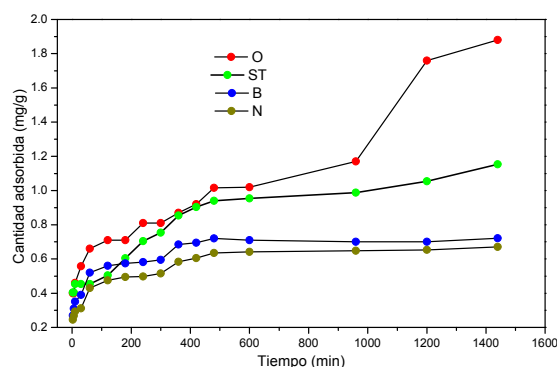


Figura 11. Retención de Pb por parte de los monolitos *honeycomb* de las arcillas estudiadas. Concentración inicial de Pb: 30 ppm; pH: 4.3; Peso del monolito: 4.96 g (O), 5.12 g (ST), 6.01 g (B) y 5.32 g (N).

En relación con lo anterior y para poder hacer una mejor comparación entre el comportamiento de los filtros monolíticos y el del mismo material pero en forma de polvo, se realizaron ensayos complementarios en el mismo dispositivo experimental mostrado en la Figura 2 usando esta vez columnas empaquetadas de los polvos, que contenían, en cada caso, la misma cantidad de arcilla y sometidos al mismo pretratamiento de calcinación que los monolitos. En este caso el flujo a la salida del adsorbente disminuyó de 1200 a $300 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-1}$, lo que demuestra la ventaja de usar el diseño monolítico tipo *honeycomb*, que reduce los problemas de pérdida de carga habitualmente presentes en el tratamiento de elevados caudales normalmente empleados en catálisis medioambiental. Otra virtud de este diseño es su manejabilidad que permite su fácil sustitución al saturarse.

La Figura 12 ilustra el resultado de este estudio realizado con la arcilla que había mostrado mayor capacidad de adsorción (O). Como puede verse, la eficacia de retención empleando una columna empaquetada resultó ser más pobre. Esto da aún más valor a los resultados obtenidos con los

monolitos ya que estos operaron además en condiciones más desfavorables para la adsorción, con un tiempo de contacto cuatro veces más bajo que el empleado con las columnas empaquetadas.

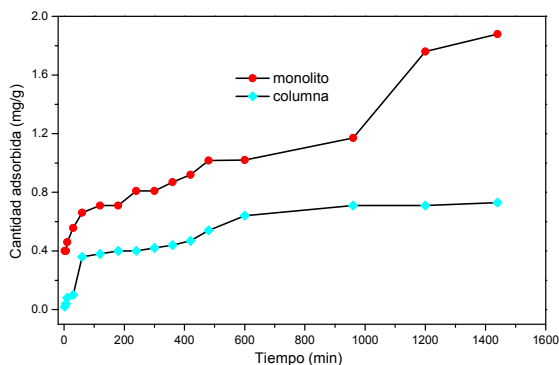


Figura 12. Retención de Pb en una columna empaquetada y sobre un monolito de arcilla O (5 g). Concentración inicial de Pb: 30 ppm; pH: 4.3.

4. Conclusiones

Este trabajo tenía como principal objetivo la aplicación de arcillas locales en la retención de metales pesados que pueden estar presentes en las aguas residuales procedentes de actividades industriales diversas, y en su optimización para un uso competitivo como solución de bajo coste a través de la preparación de filtros estructurados del tipo de monolitos *honeycomb*. En particular, las arcillas estudiadas se obtuvieron de yacimientos del norte de Marruecos y el metal ensayado como contaminante modelo fue plomo.

Todas las arcillas ensayadas mostraron capacidad para retener plomo presente en disoluciones acuosas, si bien el comportamiento mejor correspondió a una illita-esmectita de unos $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de S_{BET} y $63 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$ de CEC, que retuvo cerca de 2 mg de Pb por gramo de arcilla en experimentos realizados con monolitos *honeycomb* a pH igual a 4.3, temperatura ambiente, concentración inicial de Pb de 30 ppm y 24 h de recirculación. No se observó una correlación directa entre capacidad de retención y la superficie específica o capacidad de intercambio iónico de las arcillas estudiadas.

El comportamiento de los monolitos *honeycomb* no sólo fue mejor que el de las muestras en polvo de partida en experimentos de tipo *batch*, sino también mejor que el de columnas empaquetadas conteniendo la misma cantidad de adsorbente en ensayos comparables de recirculación de flujo. Estos resultados ilustran el potencial de los materiales y diseño empleados como nueva herramienta para afrontar de modo sencillo, barato y ecológico el problema de la contaminación de agua por metales pesados.

5. Agradecimientos

Al MINECO de España (Proyectos MAT2013-40823-R y MAT2013-42934-R) y a la Junta de Andalucía (grupo FQM-110). Al AUE por la beca de M. Ahrouch. A los SC-ICyT de la UCA.

6. Referencias

- [1] F. Fu, Q. Wang, *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 407.
- [2] B. Alyüz, S. Veli, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 482.
- [3] F. Gode, E. Pehlivan, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2006) 330.
- [4] T. Motsi, N.A. Rowson, M.J.H. Simmons, *International Journal of Mineral Processing* 92 (2009) 42.
- [5] I.C. Ostroski, M.A.S.D. Barros, E.A. Silva, J.H. Dantas, P.A. Arroyo, O.C.M. Lima, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 1404.
- [6] S.R. Taffarel, J. Rubio, *Minerals Engineering*, 22 (2009) 336.
- [7] A. Jusoh, L.S. Shiung, N. Ali, M.J.M.M. Noor, *Desalination*, 206 (2007) 9.
- [8] K.C. Kang, S.S. Kim, J.W. Choi, S.H. Kwon, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14 (2008) 131.
- [9] M.A. Barakat, *Arab. J. Chem.*, 4 (2011) 361.
- [10] R.R. Pawar, Lalmunsiama, H.C. Bajaj, S.M. Lee, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34 (2016) 213.
- [11] Y. Bentahar, C. Hurel, K. Draoui, S. Khairoun, N. Marmier, *Applied Clay Science*, 119 (2016) 385.
- [12] M.Q. Jiang, X.Y. Jin, X.Q. Lu, Z.L. Chen, *Desalination*, 252 (2010) 33.
- [13] E. Padilla-Ortega, R. Leyva-Ramos, J.V. Flores-Cano, *Chemical Engineering Journal*, 225 (2013) 535.
- [14] A. Cybulski, J.A. Moulijn, *Catalysis Reviews*, 36(2) (1994) 179.
- [15] W. Vásquez, H. Deza, A. Vásquez, A. Gutarra, H. Alvarado, J. Quispe, F. Rodríguez, *Pueblo Continente*, 19(1) (2008) 51.
- [16] M. Ahrouch, J.M. Gatica, K. Draoui, G.A. Cifredo, M.D. Bellido, H. Vidal, *Sci. Res. Abs. of 16th International Clay Conference, Granada, España, 2017*, 7, 790.
- [17] J.M. Gatica, J.M. Rodríguez-Izquierdo, D. Sánchez, C. Ania, J.B. Parra, H. Vidal, *Carbon*, 42 (2004) 3251.
- [18] G. Cifredo, J.M. Gatica, S. Harti, H. Vidal, *Applied Clay Science*, 47 (2010) 392.
- [19] H. Ciesielski, T. Sterckeman, *Agronomie*, 17 (1997) 1.
- [20] D. Tiwari, Lalmunsiama, S.-M. Lee, *Desalination and Water Treatment*, 53(6) (2015) 1591.

CATALIZADORES DE ÓXIDO DE COBALTO ORDENADOS SINTETIZADOS VÍA NANOMOLDEO PARA LA OXIDACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS

R. López-Fonseca, J. González-Prior, J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas*

Grupo Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental (TQSA), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, P.O. Box 644, E-48080, Bilbao, España

*E-mail: beatriz.derivas@ehu.eus

Resumen

En este trabajo se evalúa el comportamiento de una serie de óxidos de cobalto mesoporosos preparados mediante el empleo de plantillas de sílice (SBA-15, SBA-16 y SBA-3). El óxido de cobalto crece confinado dentro de los poros de la sílice y ésta se retira eficazmente después de la calcinación mediante una disolución de NaOH. De esta manera, se pueden conseguir óxidos de cobalto de morfología controlada. A fin de determinar su eficacia en la eliminación de contaminantes organoclorados gaseosos, los óxidos formados han sido estudiados en la oxidación de 1,2-dicloroetano como compuesto modelo.

Se ha observado que el comportamiento catalítico depende principalmente de la abundancia de especies de oxígeno adsorbidas en la superficie junto con una buena reducibilidad a baja temperatura. Estas propiedades físico-químicas son óptimas para el catalizador de óxido de cobalto preparado mediante nanomoldeo usando la sílice SBA-15. Esta muestra se caracteriza por una relativa elevada área superficial y una morfología de nanobarras con una estructura mesoporosa ordenada de gran calidad. Cabe destacar, que esta muestra entre 375-400 °C presenta una eficaz oxidación del compuesto clorado hacia los productos de oxidación completa, CO₂ y HCl/Cl₂, manteniendo asimismo una buena estabilidad con el tiempo.

Palabras clave: oxidación catalítica, 1,2-dicloroetano, óxido de cobalto vía plantilla rígida, movilidad del oxígeno, nanobarras ordenadas en 2D.

Abstract

This work evaluates the catalytic behaviour of a series of mesoporous bulk cobalt oxide prepared by hard-templating using SBA-15, SBA-16 and SBA-3 silica. The cobalt oxide grows confined inside the pore system of the template, which is removed after the calcination step with NaOH solution. Therefore, oxides with a nanomorphology controlled can be designed. The oxidation of 1,2-dichloroethane has been selected as a model reaction for determining their suitability for the efficient removal of chlorinated pollutants in gaseous waste streams.

The catalytic behaviour is found to depend on the abundance of surface adsorbed species and a good low-temperature reducibility. These key physico-chemical properties are optimised for nanocasted Co₃O₄ prepared by using SBA-15 as hard template. This sample is characterised by a relatively high surface area, a nanorod-like morphology and a high quality 2D ordered mesoporous structure. At 375-400 °C this sample attains an efficient oxidation of the chlorinated feed to CO₂ and HCl/Cl₂ while keeping a reasonable stability with time.

Keywords: catalytic oxidation, 1,2-dichloroethane, hard-templated cobalt oxide, oxygen mobility, 2D ordered nanorods.

1. Introducción

Los compuestos organoclorados, emitidos por un amplio espectro de procesos industriales, tienen una contribución considerable en numerosos aspectos ambientales, tales como el smog fotoquímico y el calentamiento global entre otros. Hoy en día, la combustión catalítica se presenta como una tecnología atractiva para la eliminación de este tipo de contaminantes. No obstante, para garantizar el éxito en el proceso es de especial importancia seleccionar un catalizador apropiado.

En este sentido y con el propósito de evitar el uso de metales nobles en las formulaciones catalíticas, se están haciendo importantes esfuerzos en el diseño de alternativas adecuadas y menos costosas. Es aquí donde cobran especial interés los óxidos de metales de transición, y en particular el óxido mixto de cobalto. Cabe destacar que su comportamiento catalítico está estrechamente relacionado con el área superficial, la estructura de los poros, el oxígeno no estequiométrico y su reducibilidad, que a su vez están ligados a su morfología y los planos cristalinos expuestos. Estas propiedades pueden modificarse y por tanto optimizarse durante el procedimiento de síntesis [1,2].

Una alternativa a las tradicionales rutas de síntesis son los procedimientos basados en plantillas silíceas ordenadas. Estos materiales son especialmente adecuados como plantillas rígidas para obtener materiales estructurados debido a que sus propiedades texturales son fácilmente controlables [3]. De este modo se puede conseguir óxidos de elevada superficie con una estructura controlada. Además, los canales de la matriz de sílice podrían inducir un efecto positivo de confinamiento sobre los planos cristalinos predominantes expuestos. El objetivo del presente trabajo es la síntesis, caracterización y evaluación de una serie de catalizadores de cobalto con estructura controlada en la oxidación de 1,2-dicloroetano (DCE), compuesto seleccionado como hidrocarburo modelo de contaminantes clorados. En particular, se ha evaluado el efecto del tipo de matriz silícea sobre el comportamiento del catalizador de cobalto resultante.

2. Experimental

2.1 Preparación de las plantillas silíceas

Las plantillas silíceas seleccionadas han sido SBA-15, SBA-16 y SBA-3. La sílice SBA-15 muestra poros hexagonales en una matriz 2D con canales 1D (p6mm). Los canales están interconectados por pequeños microporos. La muestra SBA-3 presenta una estructura uniforme

de poros ordenada con una matriz de canales lineales de mesoporos con una estructura hexagonal 2D. Por último, la matriz SBA-16 es un material con una disposición de poros cúbica tridimensional centrada en el cuerpo (Im3m).

Las tres plantillas se sintetizaron en medio ácido siguiendo el mismo procedimiento, pero modificando en cada caso el polímero direccionante. Así, se empleó P-123 en el caso de la matriz SBA-15, CTAB y F127 en el caso de las plantillas SBA-3 y SBA-16, respectivamente [4,5]. Estas muestras se estabilizaron mediante calcinación en aire a 550 °C durante 6 horas.

2.2 Síntesis de los catalizadores de cobalto.

Los óxidos de cobalto se han preparado mediante impregnación húmeda con una disolución de nitrato de cobalto empleando una relación molar de Co/Si de 0,25. Las muestras obtenidas han sido calcinadas en aire a 500 °C durante 4 horas. Así y una vez depositado el óxido de cobalto en el interior de los poros de la sílice, se ha procedido a la eliminación de la matriz usando NaOH 2 M [6]. Finalmente, los sólidos han sido empastillados, molidos y tamizados para obtener un tamaño de partícula comprendido entre 0,3 y 0,5 mm.

2.3 Comportamiento catalítico

Las propiedades físico-químicas han sido evaluadas mediante numerosas técnicas de caracterización (BET, XRD, TEM, HRTEM, XPS, TPR-H₂ y TPD-NH₃). Los ensayos catalíticos se han realizado en un reactor tubular de lecho fijo de 0,85 g de catalizador con una alimentación de 1.000 ppm de DCE en un flujo de 500 cm³ min⁻¹, obteniéndose una velocidad espacial de 30.000 h⁻¹. La actividad catalítica ha sido medida en el intervalo de temperaturas de 150-500 °C. La alimentación y las corrientes de efluentes se han analizado mediante cromatografía de gases, volumetría y potenciometría.

3. Resultados y discusión

En primer lugar, debe mencionarse que la etapa de eliminación de la sílice mediante NaOH ha sido altamente eficaz, dando lugar a pequeñas cantidades de SiO₂ residual entre 1,2 y 3,6%. Por otra parte, los ensayos de XRD evidencian en todos los casos la formación del óxido mixto de cobalto. En cuanto a la morfología, la Figura 1 muestra que el catalizador sintetizado empleando la matriz SBA-15 (Co-S15) presenta una estructura de mesoporos 2D altamente ordenada. Esta uniformidad está relacionada con un completo llenado de los mesoporos de la matriz de sílice con la disolución de nitrato de cobalto. Como resultado, se ha obtenido una muestra con una morfología de

nanobarras que ha sido generada dentro de los poros de la sílice. En otras palabras, la matriz de sílice ha promovido el crecimiento de los cristales con la misma forma que su estructura porosa. Una vez retirada ésta del sólido, la morfología del óxido de cobalto se ha mantenido. En contraposición, las otras dos muestras (Co-S3 y Co-S16) presentan una estructura mesoporosa tipo “wormhole-like”. Presumiblemente esta morfología está relacionada con una cobertura incompleta de los mesoporos y/o a una pérdida de su estructura al incorporar el precursor de cobalto [7,8].

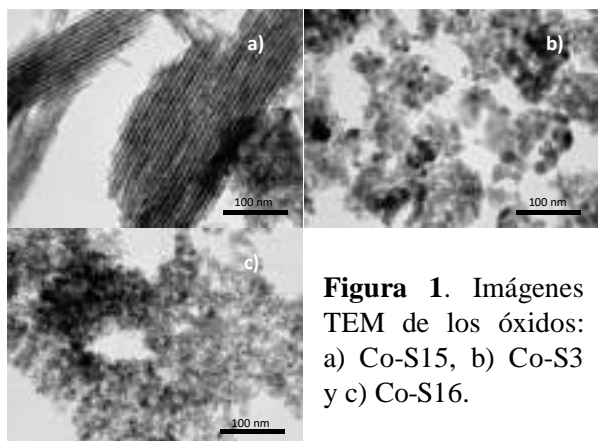


Figura 1. Imágenes TEM de los óxidos: a) Co-S15, b) Co-S3 y c) Co-S16.

Mediante XPS se ha evaluado la relación molar superficial de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ y $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ de las diferentes muestras, encontrándose una buena relación entre la concentración de Co^{2+} y las especies de oxígeno adsorbidas [8]. Las notables variaciones en la relación molar superficial de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ de 1,2 a 0,98 y en la relación $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ de 0,98 a 0,76 (Tabla 1) claramente evidencia que el método de síntesis juega un papel importante sobre la composición superficial.

Tabla 1. Principales propiedades físico-químicas

| | S_{BET} , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | Acidez, | | $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ | $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ |
|--------|--|----------------------------------|-------------------------------|--|---------------------------------|
| | | $\text{mmol NH}_3 \text{g}^{-1}$ | $\text{mmol NH}_3 \text{m}^2$ | | |
| Co-S15 | 83 | 0,46 | $5,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,98 | 1,20 |
| Co-S3 | 53 | 0,31 | $5,8 \cdot 10^{-3}$ | 0,76 | 0,98 |
| Co-S16 | 126 | 0,54 | $4,4 \cdot 10^{-3}$ | 0,83 | 1,04 |

Las propiedades redox, investigadas mediante reducción a temperatura programada, revelan diferencias apreciables entre las diferentes muestras. Los perfiles de reducción pueden dividirse en dos zonas más o menos diferenciadas: una por debajo de 300 °C atribuible a la reducción de Co_3O_4 a CoO y otro a mayor temperatura asociado a la reducción de CoO a Co . En base a la posición de la banda de reducción a baja temperatura el orden de reducibilidad encontrado es el siguiente: Co-S15 (250 °C) > Co-S16 (265 °C) > Co-S3 (275 °C). La promoción de la

reducibilidad a menor temperatura se relaciona con la existencia de mayor cantidad de defectos de oxígeno (evidenciado por una alta relación $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) que mejora la movilidad del oxígeno superficial. Las propiedades ácidas de los catalizadores han sido evaluadas a partir de la ganancia de peso tras una etapa de adsorción isoterma a 100 °C una vez eliminado el amoníaco fisisorbido (Tabla 1). Los resultados muestran que los óxidos Co-S15 y Co-S16 presentan una significativa mayor acidez total. No obstante, estas diferencias son menos aparentes si la acidez se evalúa en términos de acidez superficial.

El comportamiento catalítico de los óxidos sintetizados se ha evaluado siguiendo la evolución de la conversión de DCE, así como la conversión de DCE a CO_2 con la temperatura (Figura 2), dado que el interés práctico debe centrarse en la oxidación completa. Los valores de T_{50} y T_{90} correspondientes a la formación de CO_2 se resumen en la Tabla 2.

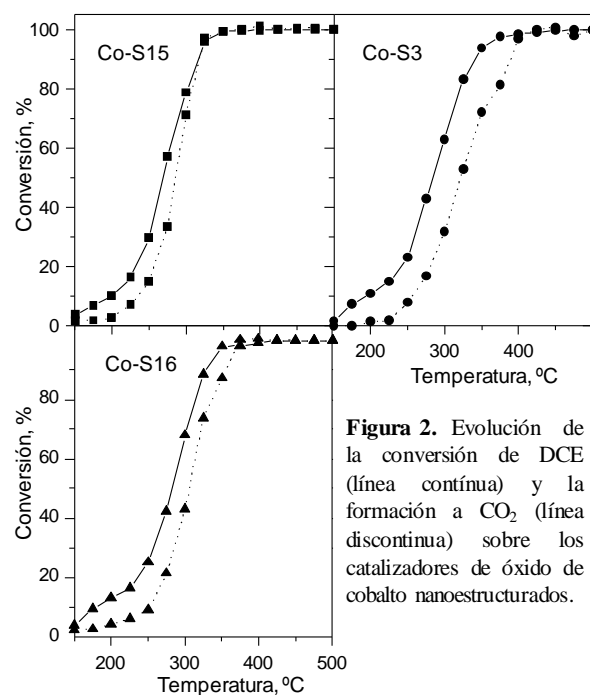


Figura 2. Evolución de la conversión de DCE (línea continua) y la formación a CO_2 (línea discontinua) sobre los catalizadores de óxido de cobalto nanoestructurados.

Cabe destacar que en todos los casos se ha obtenido un buen comportamiento ya que se consigue eliminar completamente el compuesto clorado en torno a 350-400 °C. Por lo tanto, la síntesis de óxidos de cobalto a través del empleo de una sílice mesoporosa como plantilla directora de estructura, es adecuada para la obtención de catalizadores eficaces. En concreto, la conversión completa a CO_2 requiere una temperatura de 350 °C para la muestra Co-S15, 375 °C para la muestra Co-S16 y 400 °C para el óxido Co-S3. Si se compara la actividad de estos catalizadores con los resultados obtenidos sobre óxidos de cobalto preparados mediante el empleo de plantillas no

rígidas [9], estos últimos claramente requieren mayores temperaturas (450 y 500 °C) para la eliminación completa del hidrocarburo clorado.

Tabla 2. Resultados de actividad en la oxidación de DCE.

| | $T_{50}, ^\circ\text{C}$ | $T_{90}, ^\circ\text{C}$ | velocidad de reacción, $\text{mmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ | HCl/ Cl_2 |
|--------|--------------------------|--------------------------|---|-----------------------|
| Co-S15 | 285 | 320 | 0,260 | 1,3 |
| Co-S3 | 315 | 375 | 0,213 | 1,0 |
| Co-S16 | 305 | 355 | 0,224 | 0,8 |

A juzgar por los resultados de la Figura 2 y de la Tabla 2, se aprecian sustanciales diferencias en función de la plantilla seleccionada. La temperatura necesaria para la conversión del 50% de conversión (hacia CO_2) varía entre 285 y 315 °C, mientras que la conversión para el 90% entre 320 y 375 °C. Así, el catalizador derivado de la matriz SBA-15 es el que muestra el mejor comportamiento ya que además de requerir menos temperatura para la eliminación del DCE, es el que mejor lo descompone al compuesto deseado. Cabe destacar que este catalizador es el que presenta la morfología de nanobarras ordenadas en 2D. Resulta por tanto evidente que la morfología del catalizador juega un papel importante en la descomposición del compuesto clorado. La buena actividad de la muestra sintetizada a partir de la matriz SBA-15 concuerda con estudio previos sobre la combustión de CO [10] y otros hidrocarburos no clorados tales como benceno y formaldehído [11].

Por otro lado, teniendo en cuenta que las áreas de los catalizadores son considerablemente diferentes, una comparación más apropiada debe contemplar la actividad intrínseca de las muestras en términos de velocidad de reacción superficial ($\text{mmol}_{\text{DCE}} \text{m}^{-2} \text{g}^{-1}$). Esta actividad específica ha sido calculada a 250 °C, donde la conversión de la alimentación hacia CO_2 es inferior al 20% (Tabla 2). Debe indicarse la buena concordancia entre las tendencias de los catalizadores con respecto a la conversión y la actividad específica.

La Figura 3 evidencia una buena correlación existente entre la actividad específica y la proporción de Co^{2+} en la superficie. Como se ha demostrado previamente, una elevada concentración en la superficie de cobalto en su menor estado de oxidación (Co^{2+}) podría ser un indicativo de una concentración superior de defectos estructurales. Así, la presencia de vacantes de oxígeno promueve la activación de las moléculas de oxígeno de la fase gas para la generación de especies de oxígeno activas. Esta

relativa alta presencia de vacantes de oxígeno en las nanobarras de Co_3O_4 ha sido asociada a una mayor exposición de los planos cristalinos {220} [12]. Con objeto de comprobar esta dependencia e identificar los planos expuestos las muestras han sido analizadas mediante HRTEM (Figura 4).

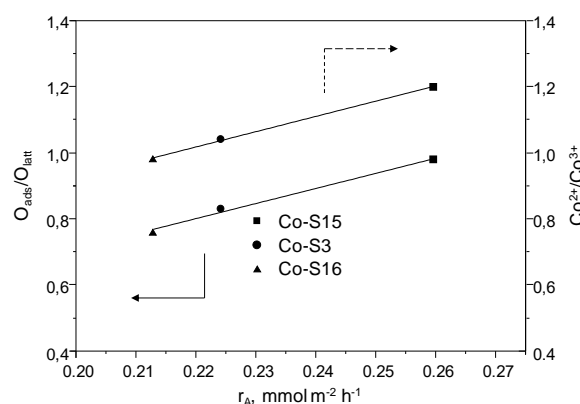


Figura 3. Relación entre la velocidad de reacción superficial a 250 °C con $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ y $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$.

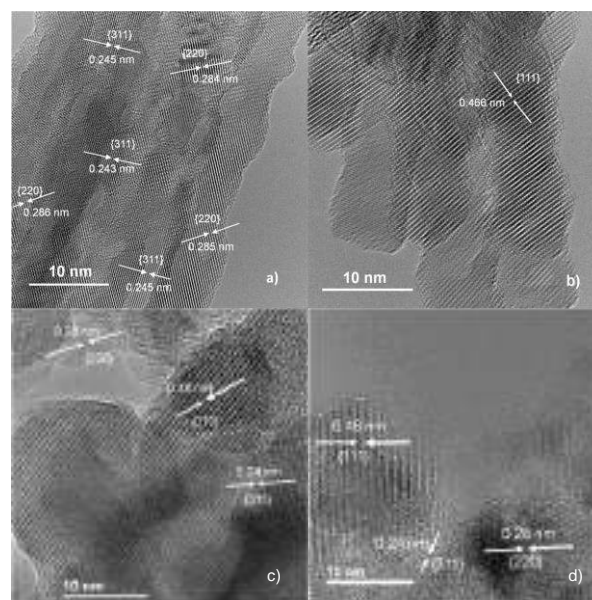


Figura 4. Imágenes HRTEM de a) y b) Co-S15, c) Co-S16 y d) Co-S3.

En todos los casos, se han encontrado los planos {311}, {220} y {111}. A partir del análisis de 50-70 cristalitos se ha podido estimar la abundancia relativa de los tres planos predominantes. Los resultados evidencian que la presencia de los planos {220} sigue el siguiente orden: Co-S15 (48%) > Co-S16 (42%) > Co-S3 (32%). Por consiguiente, el comportamiento prometedor del catalizador Co-S15 se puede asociar con una mayor concentración de especies de oxígeno adsorbidas y una buena reducibilidad a baja temperatura. Estas propiedades están relacionadas en gran medida con la existencia de planos activos {220} que se caracterizan con una

alta concentración de iones Co^{2+} en la superficie. Estas características están favorecidas por una relativa alta superficie específica y una estructura mesoporosa ordenada 2D de buena calidad [12-14].

Por otro lado, la actividad de las diferentes muestras parece también estar influenciada por la densidad ácida, ya que se aprecia una razonable dependencia con la velocidad de reacción superficial. Esta correlación sugiere que el mecanismo de reacción esté controlado por una efectiva quimisorción del compuesto clorado en un centro ácido y su posterior ataque por especies de oxígeno de alta movilidad [15,16].

Idealmente, un catalizador óptimo además de exhibir una elevada actividad en la descomposición del compuesto clorado, debería de ser selectivo hacia CO_2 , HCl y Cl_2 cuando se ha alcanzado la completa oxidación del mismo (>95%). En consecuencia, no sería deseable la presencia de CO y/o pequeñas cantidades de productos de oxidación parcial. Así, es necesario realizar un estudio de la distribución de productos en las diferentes muestras sintetizadas. En todos los casos se ha obtenido una selectividad completa hacia CO_2 y no se han observado trazas de CO en el intervalo de temperaturas estudiado. Cabe remarcar que esta alta selectividad hacia CO_2 a favor de CO se ha encontrado en estudios anteriores sobre óxidos de cobalto de diferentes morfologías en la oxidación de diferentes hidrocarburos [17,18]. Por lo tanto, este comportamiento es independiente de la morfología y del tamaño de cristal. Estos resultados contrastan con los obtenidos por otros óxidos metálicos, tales como Mn_2O_3 y CeO_2 , donde se aprecian cantidades significativas de CO [19,20]. No obstante, a bajas temperaturas (< 350 °C), aunque no se detecta la presencia de CO , si pequeñas cantidades de subproductos de reacción altamente clorados como cloruro de vinilo, tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, tricloroetileno o dicloroetileno. Por otro lado, atendiendo a los átomos de cloro, cabe destacar que entre 375 y 500 °C únicamente se detecta HCl y Cl_2 como productos de oxidación. La Tabla 2 incluye la relación molar HCl/Cl_2 a 375 °C. La generación de importantes cantidades de cloro sobre estos catalizadores se asocia con la actividad del óxido de cobalto en la reacción Deacon ($2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Debe indicarse que la relación de HCl/Cl_2 en los productos de la corriente de salida aumenta con la temperatura (de 400 a 500 °C), dado que el equilibrio Deacon se desplaza hacia la producción de HCl .

Finalmente, se ha evaluado la estabilidad para el caso de la muestra más activa (Co-S15). El estudio se ha realizado a temperatura constante durante un

tiempo prolongado de operación (120 h). Se ha seleccionado la temperatura de 325 °C (con una conversión menor del 100%) para poder observar los posibles cambios en el comportamiento del catalizador. Los resultados (Figura 5) revelan una actividad estable en torno al 90% y selectividad hacia CO_2 cercana al 90%. Indicar que se ha detectado una pequeña pérdida de actividad en el primer intervalo de reacción, pero posteriormente la conversión se mantiene prácticamente estable.

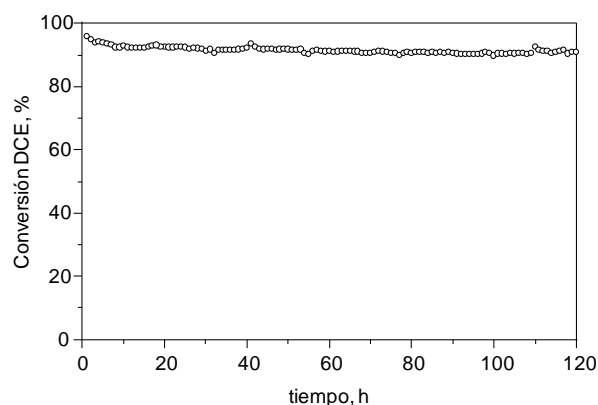


Figura 5. Oxidación de DCE a 325 °C durante 120 h sobre el óxido Co-S15.

El catalizador usado ha sido caracterizado mediante diferentes técnicas de análisis. Así se ha observado una pérdida de superficie específica en torno al 20%, probablemente debida a la acumulación de pequeñas cantidades de subproductos carbonosos (2% en peso) y a una ligera sinterización. En este sentido, el aumento del tamaño de cristal (en torno al 14%) se puede atribuir a puntos calientes en la superficie del catalizador durante la reacción. En cuanto a la presencia de especies de Cl , los análisis de EDX y XPS indican la existencia de pequeñas cantidades de Cl adsorbido sobre la muestra, en torno al 1,5 y 4%, respectivamente. Asimismo, los resultados de XPS reflejan una ligera disminución de las relaciones $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ y $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ de 1,2 y 0,98 en el caso de la muestra fresca a 1,1 y 0,9 para la muestra tras la reacción. Sin embargo, estos cambios ligeros no influyen de manera importante sobre el comportamiento del catalizador.

4. Conclusiones

El empleo de plantillas rígidas para la síntesis de catalizadores basados en óxido de cobalto ha resultado prometedor, dando lugar a catalizadores con propiedades físico-químicas mejoradas. Entre las diferentes sílices mesoporosas utilizadas como plantillas, el catalizador preparado a partir de la SBA-15 ha proporcionado los mejores resultados en la oxidación de DCE.

La plantilla de sílice SBA-15 sintetizada ha permitido la preparación de óxidos con una estructura tipo nanobarras ordenadas en 2D. Esta estructura está caracterizada por una relativa alta superficie específica, alta concentración de especies de oxígeno adsorbidos que a su vez está relacionada con un enriquecimiento de iones Co^{2+} en la superficie y la presencia abundante de planos cristalinos {220}, y una buena reducibilidad a baja temperatura. En contraposición, las muestras preparadas empleando las plantillas SBA-16 y SBA-3 poseen una estructura diferente tipo “wormhole-like” que influye negativamente en las propiedades físico-químicas. El catalizador de cobalto nanoestructurado derivado de la sílice SBA-15 no solo exhibe una mayor oxidación a temperaturas tan bajas como 350 °C con una notable selectividad hacia CO_2 y HCl/Cl_2 como principales productos de oxidación, sino que además presenta una actividad estable durante un tiempo prolongado de operación.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Ministerio de Economía y competitividad (CTQ2016-80253-R), al Gobierno Vasco (Beca 2011/065, IT657-13) y a la Universidad del País Vasco/EHU (UFI 11/39) por su apoyo económico.

6. Referencias

- [1] B. Solsona, T.E. Davies, T. Garcia, I. Vázquez, A. Dejoz, S.H. Taylor, *Applied Catalysis B*, 84 (2008) 176.
- [2] T. Garcia, S. Agouram, J.F. Sánchez-Royo, R. Murillo, A.M. Mastral, A. Aranda, I. Vázquez, A. Dejoz, B. Solsona, *Applied Catalysis A*, 386 (2010) 16.
- [3] J. Zhu, Q. Gao, *Microporous Mesoporous Materials*, 124 (2009) 144.
- [4] J. González-Prior, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, G. Busca, E. Finocchio, B. de Rivas, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 5618.
- [5] O. González, H. Pérez, P. Navarro, L.C. Almeida, J.G. Pacheco, M. Montes, *Catalysis Today*, 148 (2009) 140.
- [6] I. López, T. Valdés-Solís, G. Marbán, *ChemCatChem*, 3 (2011) 734.
- [7] S. Zuo, F. Liu, J. Tong, C. Qi, *Applied Catalysis A*, 467 (2013) 1.
- [8] Y. Du, Q. Meng, J. Wang, J. Yan, H. Fan, Y. Liu, H. Dai, *Microporous Mesoporous Materials*, 162 (2012) 199.
- [9] J. González-Prior, R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, *Applied Catalysis B*, 199 (2016) 384.
- [10] Y. Zhang, A. Wang, Y. Huang, Q. Xu, J. Yin, T. Zhang, *Catalysis Letter*, 142 (2012) 275.
- [11] B. Bai, H. Arandiyan, J. Li, *Applied Catalysis B*, 142-143 (2013) 677.
- [12] L.F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, G. Marci, L. Retailleau, A. Giroir-Fendler, *Applied Catalysis A*, 347 (2008) 81.
- [13] J. Taghavimoghaddam, G.P. Knowles, A.L. Chaffee, *Journal of Molecular Catalysis A*, 358 (2012) 562 79.
- [14] H. Song, U.S. Ozkan, *Journal of Catalysis*, 261 (2009) 66.
- [15] R. López-Fonseca, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, A. Aranzabal, J.R. González-Velasco, *Applied Catalysis B*, 41 (2003) 31.
- [16] B. de Rivas, C. Sampedro, M. García-Real, R. López-Fonseca y J.I. Gutiérrez-Ortiz, *Applied of Catalysis B*, 129 (2013) 225.
- [17] P. Broqvist, I. Panas, H. Persson, *Journal of Catalysis*, 201 (2002) 198.
- [18] S. Sun, Q. Gao, H. Wang, J. Zhu, H. Guo, *Applied of Catalysis B*, 97 (2010) 284.
- [19] B. de Rivas, C. Sampedro, E.V. Ramos-Fernández, R. López-Fonseca, J. Gascon, M. Makkee, J.I. Gutiérrez-Ortiz, *Applied of Catalysis A*, 456 (2013) 96.
- [20] J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, U. Aurekoetxea, J.R. González-Velasco, *Journal of Catalysis*, 218 (2003) 148.

EVOLUÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE DIÓXIDO DE CARBONO EM CARVÃO ATIVADO PREPARADO COM ENDOCARPO DE *ELAEIS GUINEENSIS*

Jesus Alberto Rodriguez Mora, Joelma Ribeiro de Melo, Igor Rossi Fermo, Edvan Vinícius Gonçalves, Nádia Regina Camargo Fernandes, Marcos de Souza*

Laboratório de Catalise/Departamento de engenharia química/Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil

*E-mail: msouza2@uem.br

Resumo

A utilização de resíduos lignocelulósicos para a fabricação de materiais adsorventes de CO₂ é uma prática que vem evoluindo ao longo dos últimos anos. Tais resíduos passam por diferentes etapas de preparo visando aumentar a capacidade de adsorção de CO₂ da estrutura porosa final. Neste trabalho foi avaliada a capacidade de captura de CO₂ de uma mistura gasosa, utilizando como material adsorvente carvão ativado preparado a partir de endocarpo de *Elaeis guineensis*. Foi avaliado a capacidade de adsorção de CO₂ para amostras obtidas entre as etapas de preparação do adsorvente. A etapa de ativação química foi realizada utilizando carbonato de potássio. Verificou-se que era necessário uma etapa de ativação física adicional com CO₂ para se obter maior capacidade de adsorção do material dentro das faixas de temperatura e de proporção de produtos químicos avaliadas. A amostra que apresentou maior capacidade de adsorção de CO₂ foi aquela tratada a 700°C com CO₂ (DNT2), com capacidade de adsorção de 10,0356 mg de CO₂ por grama de adsorvente.

Palavras Chave: *Elaeis guineensis*, endocarpo, adsorção, CO₂, carvão ativado.

Abstract

Usage of lignocellulosic residues for manufacturing materials for adsorption of CO₂ it's a practice which has been evolving on the last years, using different techniques of activation as the main variable to maximize the obtained results on the CO₂ adsorption inside the porous structure. It is described on this work the progress of the CO₂ adsorption capacity on each sample obtained on every step of preparing, using palm kernel shell as precursor, activated by physical and chemical means, using potassium carbonate and carbon dioxide respectively. It was found that it is mandatory to make a further activation on the sample using carbon dioxide at 700°C to maximize the adsorption capacity of CO₂, for obtaining the highest CO₂ adsorption capacity possible.

Keywords: *Elaeis guineensis*, palm kernel shell, adsorption, CO₂, activated carbon.

1. Introdução

De acordo com a USEPA (United States Environmental Protection Agency), o dióxido de carbono é o principal gás de efeito estufa emitido pela atividade humana [1]. O dióxido de carbono (CO₂) está presente de forma natural como parte do ciclo do carbono na terra. Entretanto, nas últimas décadas, as atividades desenvolvidas na área industrial aumentaram a concentração de CO₂ presente na atmosfera. [1]

Os dados apresentados na Figura 1 correspondem à produção per capita de CO₂ gerado na queima de combustíveis fósseis e em processos industriais, como a manufatura de cimento, incluindo o que é produzido durante o consumo de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, junto com queima de gases residuais [2]; é perceptível que países altamente desenvolvidos produzem dióxido de carbono acima da média mundial, mas isto não quer dizer que a quantidade produzida por países que estão abaixo da média mundial não seja alarmante (Ex: Colômbia, Brasil e Equador).

Existem três diferentes métodos de sequestro ou captura de CO₂ em plantas de energia [3]: pré-combustão, pós-combustão e combustão oxicomcombustível [3]. Uma das técnicas de tratamento pós-combustão é a adsorção, a qual consiste basicamente na interação de um fluido (adsorvato) com uma estrutura porosa (adsorvente), essa interação produz a adsorção das partículas nos poros do material sólido, dependendo da distribuição e tamanho dos poros, sendo possível reter moléculas de tamanho específico dentro de uma mistura heterogênea [4].

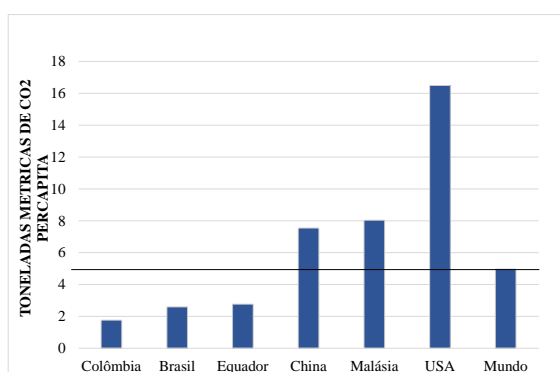


Figura 1. Toneladas métricas de dióxido de carbono produzidas no ano 2014, pela queima de combustíveis fósseis, sólidos, líquidos e gasosos e manufatura de cimento. Fonte data.worldbank.org.

Um dos materiais mais comumente utilizados como adsorvente é o carvão ativado, junto com as zeolitas, sílica gel, alumina ativada e adsorventes poliméricos [5].

Uma das vantagens em se utilizar carvões ativados para o tratamento de CO₂ está na obtenção dos precursores para a produção do material, a partir de fontes já existentes, como por exemplo, os materiais lignocelulósicos, como serragem de eucalipto [6], pecíolo da palmeira de babaçu [7], endocarpo de coco [8], além de outros materiais orgânicos similares. O aproveitamento desses materiais no preparo de carvões ativados, reduz custos de produção de materiais adsorventes e contribui com a reutilização de resíduos industriais lignocelulósicos.

O objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de captura de CO₂ em uma mistura gasosa (ar sintético), utilizando como material adsorvente carvão ativado preparado a partir de endocarpo de *Elaeis guineensis* (resíduo lignocelulósico da indústria de produção de óleo vegetal). Em cada um dos estágios do preparo das amostras, a capacidade de adsorção de CO₂ foi avaliada. O modelo ajustado aos resultados experimentais foi o modelo de Força Motriz Linear.

2. Materiais e métodos

A preparação das amostras foi realizada com base nos trabalhos de A. S. Ello et al. [9] e B. K. Hamad et al. [10]. Endocarpos de *Elaeis guineensis* originários do estado da Bahia, Brasil, foram lavados com água destilada, em proporção volumétrica 2:1 (água:endocarpo). As amostras passaram por um processo mecânico de redução de tamanho até atingir tamanhos de partícula na faixa de 0,85 mm a 2,00 mm, posteriormente lavados e secos por 24 h a 110°C.

Para o preparo das amostras foi utilizado carbonato de potássio anidro em pó dissolvido em água deionizada em proporção mássica 1:1 (K₂CO₃:carvão), utilizando uma concentração inferior a 1,1 g de K₂CO₃ por grama de água .

Para os testes de adsorção foi aplicada metodologia similar à executada por Yafei Guo et al. [11], utilizando ar sintético com 20% de O₂ em nitrogênio e uma mistura gasosa contendo N₂ (72,66%), O₂ (17,01%) e CO₂ (10,32%).

2.1 Preparo das amostras

Os endocarpos lavados e moídos (granulometria entre 0,85 mm e 2,00 mm) foram colocados em um reator tubular com diâmetro interno de 40 mm (Figura 2), utilizando aproximadamente 25 g para o processo de pirólise e altura do leito de 1,5 cm (aproximadamente). O reator foi colocado no módulo de pirólise, em fluxo de atmosfera inerte (nitrogênio) de 30 ml/min (fluxo ascendente). A rampa de aquecimento foi programada a 10°C/min, aumentando a temperatura desde 25°C

até 380°C, a temperatura final foi mantida constante por 1 h. O carvão produzido na pirólise foi lavado com água deionizada utilizando a proporção volumétrica 4:1 (água:carvão), as amostras foram secadas a 110°C por 24 h.

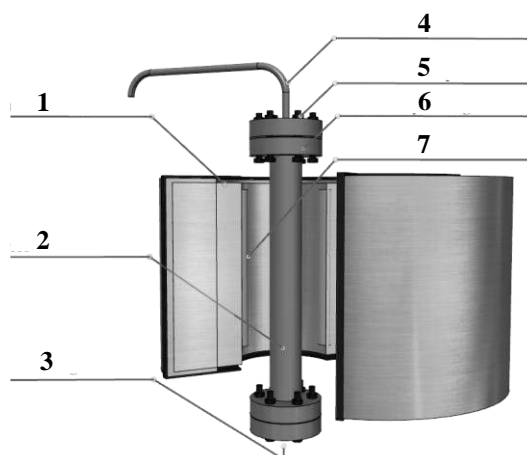


Figura 2. Módulo de pirólise. 1) Isolante Térmico, 2) Reator, 3) Entrada de gases, 4) Exaustão de gases, 5) Parafusos para conexão tipo Flange, 6) Conexão tipo Flange, 7) Resistência térmica.

Os endocarpos foram deixados em repouso em solução de K_2CO_3 por um período de 4 h a 25°C; em seguida, o material foi filtrado, para remover o excesso de água. Posteriormente, a amostra foi seca por 24 h a 110°C. A ativação química da amostra é finalizada com o tratamento térmico, utilizando novamente o módulo de pirólise com as mesmas condições da pirólise, mudando unicamente a temperatura final (de 380°C para 450°C). O material foi lavado e seco, por 24 h a 110°C.

Ativação adicional foi feita utilizando CO_2 como gás de ativação, nas mesmas condições da pirólise, mas variando a temperatura final de ativação para 700°C. Ao final, as amostras foram lavadas com as mesmas condições mencionadas nos estágios anteriores. Na Tabela 1 é apresentada a nomenclatura das amostras após cada estágio de preparo.

Tabela 1. Descrição do estágio de preparo e nomenclatura das amostras.

| Tratamento | Nome da amostra |
|--|-----------------|
| Material <i>in natura</i> , lavado, moído e seco | DN |
| Produto da pirólise (carvão), | DN380 |
| Carvão ativado quimicamente e termicamente com N_2 | DNC1 |
| Carvão ativado fisicamente com | DNT1 |

| | |
|---|------|
| CO_2 a 450°C | |
| Carvão ativado fisicamente com CO_2 a 700°C | DNT2 |

2.2 Caracterização

A análise estrutural foi realizada por difração de raios X (DRX), em equipamento de difração de raios X Bruker-AXS D8 Advance, utilizando fonte de radiação de emissões de cobre ($Cu K\alpha$, $\lambda = 0,154$ nm), na faixa de 2θ de 10° até 80°, com giro de 1°/min.

A morfologia e composição química foram avaliadas qualitativamente em microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia eletrônica de energia dispersiva (EDS) (Quanta 250).

A identificação de grupos funcionais foi feita utilizando espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR) em espectrômetro Bruker modelo Vertex 70v. As amostras foram preparadas em pastilhas utilizando KBr como material de suporte.

2.3 Testes de adsorção de CO_2

A adsorção foi quantificada utilizando o equipamento de análise termogravimétrica Q50 da TA instruments. A massa utilizada em cada um dos testes foi de aproximadamente 25 mg. Inicialmente a amostra foi colocada no equipamento para secar até 200°C, com rampa de aquecimento de 20°C/min, mantendo a temperatura de secagem por 10 min para remover a umidade adquirida após o preparo das amostras. Finalizado o processo de secagem, a amostra foi deixada para resfriar no equipamento até alcançar a temperatura de 30°C, em seguida estabeleceu-se a linha base de adsorção com ar sintético, mantendo a temperatura no forno do equipamento em 30°C e o fluxo de ar sintético em 50 ml/min, até que o aumento de massa atingisse um patamar constante. Finalmente o fluxo de ar sintético foi trocado pela mistura gasosa contendo CO_2 . O teste foi finalizado com a saturação da amostra (aumento de massa constante).

2.3.1 Modelo de Força Motriz Lineal

De acordo com o modelo de força motriz linear, a taxa de adsorção de um adsorvato em uma partícula de adsorvente é fornecida pela Equação 1 [11]:

$$\frac{\partial C(t)}{\partial t} = K_L [C^*(t) - C(t)] \quad (1)$$

na qual $C(t)$ é a concentração média de adsorvato

(mol por unidade de volume) na partícula de adsorvente no tempo t , e $C^*(t)$ corresponde à concentração do adsorvato na partícula quando o equilíbrio foi atingido. O modelo supõe que a temperatura da partícula é uniforme e constante em toda a sua extensão. K_L é o coeficiente de transferência de massa. [12]

3. Resultados e discussão

CARACTERIZAÇÕES

Conforme se pode observar na Figura 3, todas as amostras que foram tratadas termicamente mantiveram o perfil de difração do precursor (DN). No entanto, após tratamento térmico, verificou-se aumento da intensidade no pico detectado ao longo do espectro, o que pode estar relacionado com o aumento da cristalinidade após os tratamentos térmicos [13], aumentando a capacidade de difratar os raios X, se comparado com a amostra DN.

Para a amostra DN380, encontrou-se os mesmos picos ($22,49^\circ$ e $34,60^\circ$) do material precursor (DN), correspondente ao dióxido de silício. Adicionalmente foi observado para as amostras DN380, DNC1, DNT1 e DNT2 a existência de um pico amplo na região de $40,94^\circ$ e $43,43^\circ$, o qual pode ser atribuído a um dos planos característicos (200) do óxido de magnésio ($42,90^\circ$) ou óxido de alumínio ($42,82^\circ$).

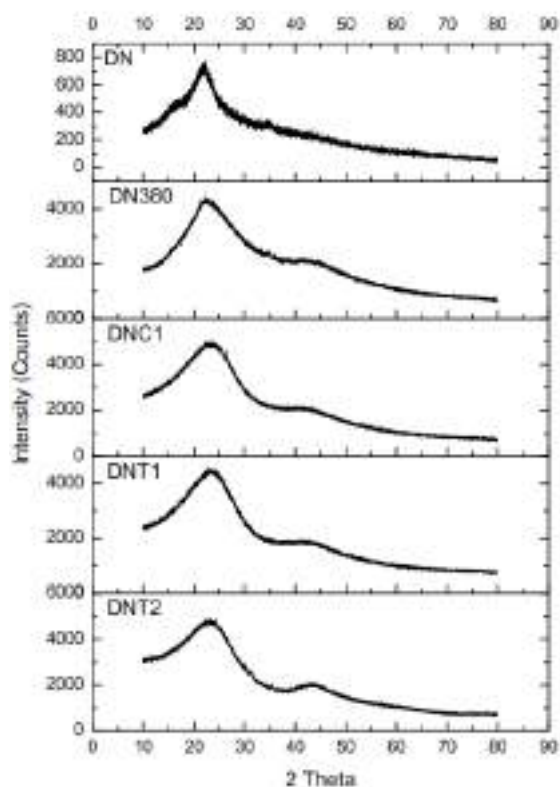


Figura 3. Difratograma das amostras in natura e tratadas do endocarpo de *Elaeis guineensis*.

Da análise morfológica, foi possível estabelecer que o tratamento com carbonato de potássio seguido de ativação térmica com atmosfera inerte de nitrogênio (Figura 4 c) não alterou de forma visual a superfície do material em relação à amostra obtida após o tratamento de pirólise (Figura 4 b), sendo observados poros com características similares (tamanho e formato) e densidade de poros similar para as duas amostras.

No caso das amostras que foram ativadas adicionalmente com CO_2 a 450°C (Figura 4 d) e 700°C (Figura 4 e), foi observado que alguns dos poros aumentaram de tamanho, especialmente para a amostra tratada com 700°C , isto pode ter acontecido pela volatilização e saída de uma parte da lignina, a qual é decomposta na faixa de 390°C a 762°C em atmosfera inerte [14].

Na Figura 5 se podem observar as mudanças no espectro infravermelho devido ao preparo das amostras.

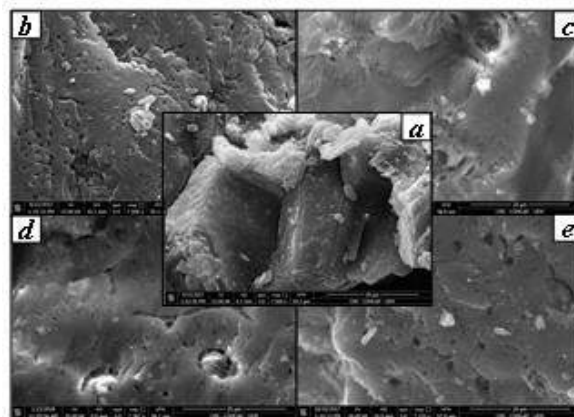


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura para as amostras a) DN, b) DN380, c) DNC1, d) DNT1, e) DNT2

A banda na região de 3300 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} correspondente a grupos funcionais O-H, os quais pertencem a unidades repetidas de glucose, sofreram uma atenuação a medida que os estágios do tratamento foram executados. De acordo com o estudo de Zhongqing Ma et al. [14], a hemicelulose e a celulose se decompõem na faixa de 139°C a 389°C , temperatura que foi atingida no estágio da pirólise e ultrapassada no estágio de ativação química/física neste trabalho. Adicionalmente, observou-se a redução da intensidade do pico em 1041 cm^{-1} , atribuída a grupos funcionais CO, correspondendo às ligações de fenilpropano, C-O [15].

Observam-se bandas de absorção na região de 1640 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} para as amostras DN e DN380, as quais são relativas aos anéis aromáticos [16] presentes na estrutura da lignina

na forma de ligações do tipo glicerol- β -aril-eter [15]; no caso das amostras DNC1 e DNT1 os picos mencionados anteriormente estão presentes e foram reduzidos em intensidade pela degradação parcial da lignina presente no material precursor [15].

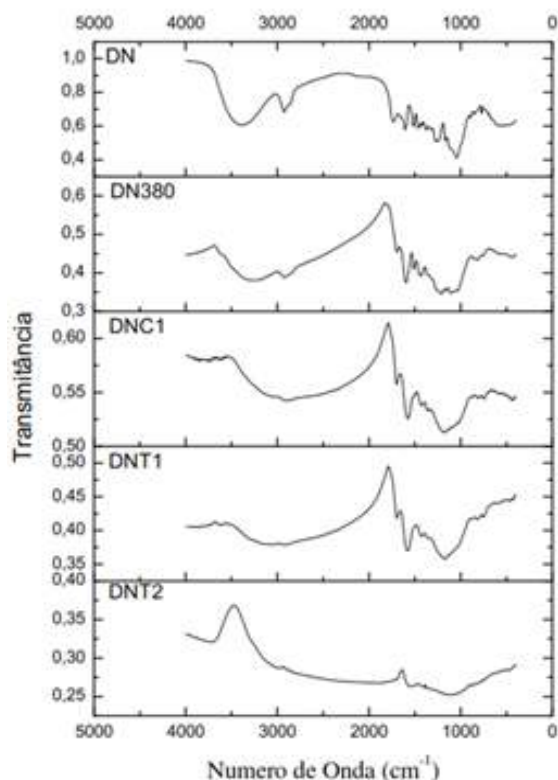


Figura 5. Espectro infravermelho das amostras em cada um dos estágios do preparo.

Para a amostra DNT2 observou-se que os picos relacionados aos anéis aromáticos foram quase todos diminuídos devido à alta temperatura utilizada para a obtenção dessa amostra, a qual se encontrava perto da temperatura de degradação total da lignina [14].

3.1 Testes de adsorção de CO₂ em equipamento termogravimétrico

A Figura 6 apresenta os resultados de adsorção de CO₂. Verificou-se para todas as amostras um aumento inicial de massa quando foram colocadas em contato com o ar sintético, relacionado com a ocupação dos espaços que ficaram disponíveis após a secagem a 200°C. Adicionalmente foi observado que o equilíbrio de adsorção para as amostras ativadas química e fisicamente, foi atingido mais rapidamente do que para as amostras sem tratamento (DN) e com tratamento térmico (DN380) somente. Indicando que a ativação com nitrogênio e dióxido de carbono promoveu o desenvolvimento da estrutura microporosa, conforme também foi encontrado por outros autores [17]. Este efeito favorece a

rápida saturação com as moléculas de nitrogênio e oxigênio na estrutura porosa.

Em relação à adsorção de CO₂, foi observado que a amostra in natura (DN) e a amostra produzida depois da pirólise (DN380) não apresentaram aumento de massa causado pela adsorção de CO₂, o que pode estar relacionado com o fato do pouco desenvolvimento da estrutura porosa e a saturação dos poros existentes com moléculas de nitrogênio e oxigênio. Já para as amostras que foram tratadas quimicamente e termicamente com atmosfera de nitrogênio (DNC1) e dióxido de carbono (DNT1 e DNT2), foi observado um aumento na massa em cada uma das amostras quando entraram em contato com a mistura gasosa e CO₂. Para a amostra tratada com dióxido de carbono a 450°C (DNT1), uma adsorção de 0,789 g de CO₂ por grama de adsorvente se manteve por 5,6 min, após atingir esse tempo a amostra começou a perder massa de forma constante, isto pode ser atribuído a um menor desenvolvimento da estrutura porosa do material, não sendo suficiente para manter as moléculas de CO₂ retidas na estrutura porosa, apresentando dessorção após atingido o equilíbrio, indicado pela inclinação negativa após 63 min. A perturbação do equilíbrio pode estar relacionada com o fluxo constante da mistura gasosa que pode ter induzido o arraste das moléculas que encontravam-se adsorvidas no material.

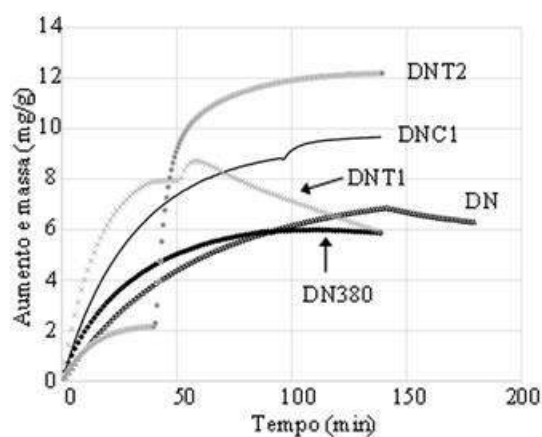


Figura 6. Aumento de massa em relação ao tempo produzido pela interação com ar sintético e a mistura gasosa com CO₂.

A amostra que apresentou maior capacidade de adsorção de CO₂ foi a amostra tratada a 700°C com CO₂ (DNT2), apresentando um aumento em massa correspondente a 10,035 mg de CO₂ por grama de adsorvente, ultrapassando a capacidade de adsorção da amostra DNT1, após atingido o equilíbrio, demonstrando que a baixa temperatura de ativação com CO₂ não favoreceu a adsorção no produto final.

3.1.1 Comportamento do modelo de Força Motriz Linear (LDF) na representação da isoterma de adsorção de CO₂

Na Figura 7 é apresentado o ajuste do modelo de força motriz linear com a isoterma de adsorção de CO₂ obtida experimentalmente para a amostra DNT2.

Os valores utilizados para o ajuste se encontravam dentro do espaço do tempo (de 39,88 min a 97,98 min), correspondendo à máxima taxa de adsorção de CO₂ [11]. A constante de velocidade (K_L) obtida na linearização dos resultados foi de 0,1267 min⁻¹. Resultados semelhantes foram observados no trabalho de Yafei Guo et al. [11]. Foi observada uma superposição dos valores calculados pelo modelo no começo da adsorção de CO₂, divergindo no começo do ponto de inflexão, apresentando um valor de ajuste linear (R^2) de 0,96.

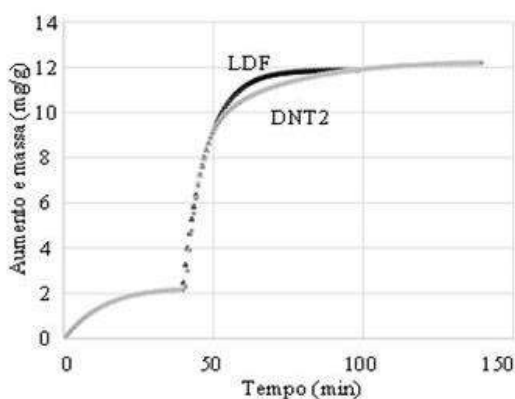


Figura 7. Ajuste do modelo de força motriz linear aos dados experimentais para a amostra DNT2.

4. Conclusões

Foram observadas mudanças na superfície de cada uma das amostras, devido aos tratamentos avaliados em cada uma das amostras. Verificou-se aumento na cristalinidade do material e mudanças nas ligações químicas superficiais, produzido pelas altas temperaturas utilizadas em cada um dos estágios do tratamento. A amostra DNT2, ativada quimicamente com K₂CO₃, tratada termicamente com nitrogênio a 700°C e ativada fisicamente com CO₂ a 700°C apresentou a maior capacidade adsorção, cerca de 10,0356 mg de CO₂/g adsorvente.

5. Agradecimentos

O grupo de pesquisadores agradece à COMCAP pelo suporte técnico na execução dos testes apresentados no trabalho, e à CAPES pelo suporte financeiro.

6. Referências

- [1] Overview of greenhouse gases, www.epa.gov.
- [2] DataBank/World Development Indicators, data.worldbank.org.
- [3] *Carbon dioxide Capture: An Effective Way to Combat Global Warming*. A. E. Creamer, B. Gao. SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability.
- [4] *Adsorption, surface Area and Porosity*, 2 ed. S. J. Gregg, K. S. W. Sing. British Library Cataloguing in Publication Data.
- [5] *Encyclopedia of Chemical Processing, sorbent technology*. S. Deng. DOI 10.1081/E-ECHP-120007963.
- [6] M. Sevilla, J. A. Macia, A. B. Fuertes. *Biomass and bioenergy*, 35 (2011) 3152-3159.
- [7] G. F. De Oliveira, R. C. De Andrade, C. T. De Carvalho, A. J. S. Mascarenhas, H. M. C. Andrade. *19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise*, (2017).
- [8] A. R. Hidayu, N. Muda. *Procedia Engineering*, 148, (2016) 106-113.
- [9] A. S. Ello, L. K. C. De Souza, A. Trokourey, M. Jaroniec. *Journal of CO2 utilization*, 2, (2013), 35-38.
- [10] B. K. Hamad. *Zanco journal of pure and applied sciences*, 26, (2014), 4.
- [11] Y. Guo, C. Zhao, C. Li. *Chemical engineering technology*. 38, (2015), 891-899.
- [12] S. Sircar, J. R. Hufton. *Adsorption*, 6, (2000), 137-147
- [13] *Elements of X-Ray diffraction, second edition*. B. D. Cullity. Addison-Wesley Publishing Company 1978.
- [14] Z. Ma, D. Chen, J. Gu, B. Bao, Q. Zhang. *Energy conversion and management* 89 (2015) 251-259.
- [15] *Biotechnology of lignocellulose: theory and practice*. H. Chen. Chemical industry press, Beijing and springer science-business media dordrecht 2014.
- [16] *Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*. D. L. Pavia, G. S. Kriz, G. M. Lampman. Thomson Learning 2001.
- [17] A. A. Niya, W. M. A. Wan Daud, F. S. Mjalli, F. Abnisa, M. S. Shafeeyan. *Chemical engineering research and design*, 90 (2012) 776-784.

RESISTENCIA HIDROTÉRMICA DE FORMULACIONES Pd/Pt/Ba/K/ALÚMINA PARA CATALIZADORES DE ALMACENAMIENTO Y REDUCCIÓN DE NO_x

Unai De-La-Torre, Jon A. Onrubia, Beñat Pereda-Ayo, Juan R. González-Velasco*

Grupo Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Barrio Sarriena, s/n. 48940-Leioa, Bizkaia, España

*E-mail: juanra.gonzalezvelasco@ehu.eus

Resumen

En este trabajo se investiga la resistencia hidrotérmica de los sistemas NSR y NSR-SCR combinado con catalizadores monolíticos estructurados, tanto frescos como envejecidos, bajo condiciones simuladas de la aplicación real. Se ha preparado una formulación SCR Cu/CHA cuya resistencia hidrotérmica ya ha sido demostrada. Para el catalizador NSR, se han preparado varios catalizadores monolíticos (formulaciones Pt-Ba/Al₂O₃, Pd-Ba/Al₂O₃, Pt-K/Al₂O₃ y Pd-K/Al₂O₃). En el sistema único NSR, los catalizadores con Pd como fase reductora logran mayores conversiones de NO_x y producciones de NH₃ que sus homólogos de Pt. Los catalizadores con K como fase de almacenamiento producen menos NH₃, lo cual penaliza la actividad NSR-SCR, al carecer de reductor suficiente para la reacción NH₃-SCR. Tras el envejecimiento, entre los catalizadores con Pt no existen grandes diferencias mientras que entre los catalizadores con Pd el catalizador Pd-K/Al₂O₃ muestra menores disminuciones en la actividad catalítica, dada su una mayor resistencia hidrotérmica (menor pérdida de dispersión de Pd). En la reacción NSR-SCR, el catalizador Pd-Ba/Al₂O₃ es el catalizador NSR óptimo, al obtenerse conversiones de NO_x y producciones de N₂ superiores en todo el rango de temperatura estudiado. Por último, el catalizador Pt-Ba/Al₂O₃ envejecido obtiene mejores resultados al mantener dispersiones de Pt elevadas tras el envejecimiento.

Palabras clave: NSR, NSR-SCR, Cu/CHA, Pt/Pd-Ba/K/Al₂O₃, resistencia hidrotérmica.

Abstract

We investigate the hydrothermal resistance of the alone-NSR and combined NSR-SCR systems with structured monolithic catalysts, both fresh and aged, under lean burn diesel exhaust simulated conditions. A Cu/CHA SCR formulation has been prepared whose hydrothermal resistance has already been demonstrated. For the NSR catalyst, several monolithic catalysts have been prepared with formulation Pt-Ba/Al₂O₃, Pd-Ba/Al₂O₃, Pt-K/Al₂O₃ and Pd-K/Al₂O₃. In the single NSR system, the catalysts with Pd as reducing phase achieve higher NO_x conversions and NH₃ productions than their Pt counterparts. The catalysts with K as the storage phase produce less NH₃, which penalizes the NSR-SCR activity, due to the lack of sufficient reductant for the NH₃-SCR reaction. After the aging process, there are no notable differences between catalysts with Pt while, among catalysts with Pd, Pd-K/Al₂O₃ catalyst shows lower decrease in its catalytic activity, given its higher hydrothermal resistance (lower loss of Pd dispersion). In the NSR-SCR reaction, the Pd-Ba/Al₂O₃ catalyst results in the optimal NSR catalyst, as higher NO_x conversions and N₂ productions are obtained throughout the temperature range studied. Finally, the aged Pt-Ba/Al₂O₃ catalyst obtains best results by maintaining high Pt dispersions after the hydrothermal treatment.

Keywords: NSR, NSR-SCR, Cu/CHA, Pt/Pd-Ba/K/Al₂O₃, hydrothermal resistance.

1. Introducción

En la actualidad, la depuración de los gases de escape procedentes de automóviles propulsados por motores de combustión interna es una de las mayores aplicaciones de los catalizadores monolíticos [1]. La tecnología NSR (NO_x Storage and Reduction), desarrollada por Toyota a mediados de los 90, consiste en el almacenamiento y reducción de NO_x y se presenta como una de las mejores alternativas para reducir las emisiones de los motores diésel [2]. Durante el funcionamiento normal del motor (condiciones pobres en combustible) los NO_x se almacenan en el catalizador, y periódicamente se inyecta determinada cantidad de agente reductor (H₂, CO o HC) para regenerar los centros de adsorción y así recuperar la capacidad de almacenamiento de NO_x (periodo reductor). La elección y control de las condiciones de operación durante las etapas de almacenamiento y reducción (periodos pobre y rico, respectivamente) permite derivar la selectividad del proceso hacia N₂ y/o NH₃.

La presencia de un catalizador SCR (Selective Catalytic Reduction) a la salida del catalizador NSR (tecnología combinada NSR-SCR) permite el almacenamiento del NH₃ emitido durante la etapa rica del proceso NSR sobre el catalizador SCR. El NH₃ adsorbido actúa como agente reductor en la posterior etapa pobre, sobre la mezcla NO/NO₂ remanente de la etapa previa [3]. Recientemente, se han estudiado las condiciones óptimas (T y %H₂ durante el periodo rico) para maximizar la eficiencia de eliminación de NO_x con un único catalizador NSR, habiéndose establecido superficies de producción de N₂ y NH₃ para distintas combinaciones de composición de la corriente reductora inyectada durante la etapa rica y la temperatura de operación [4,5].

La gran mayoría de los estudios pioneros en sistemas NSR-SCR se realizaron con zeolitas particuladas intercambiadas. La aplicación combinada NSR-SCR para la limpieza de los gases emitidos en motores diésel requiere inequívocamente catalizadores estructurados sobre monolitos de cordierita –dados los altos flujos volumétricos, baja disponibilidad de espacio y necesidad de una baja pérdida de carga [6]–. Asimismo, para esta aplicación es exigible una gran resistencia de los catalizadores utilizados al envejecimiento a elevadas temperaturas en presencia de agua. Tras haber comprobado previamente la gran resistencia hidrotérmica del catalizador Cu/chabazita [7] para el proceso SCR, en este trabajo se investiga la resistencia hidrotérmica del catalizador NSR, así como su comportamiento en sistemas combinados NSR-

SCR, ensayados sobre estructuras monolíticas bajo condiciones simuladas próximas a las existentes en la aplicación real.

2. Experimental

Se ha utilizado un catalizador monolítico SCR Cu/chabazita de acuerdo al protocolo definido con anterioridad [7]. Por otro lado, para el catalizador NSR, se han preparado monolitos con las siguientes formulaciones catalíticas: Pt-Ba/Al₂O₃, Pd-Ba/Al₂O₃, Pt-K/Al₂O₃ y Pd-K/Al₂O₃, siguiendo procedimientos ya publicados [8], con cargas de 1% Pt (o Pd) y de 15% Ba (o K). Antes de su incorporación al monolito, se caracterizaron todas las muestras preparadas mediante ICP-AES, quimisorción de H₂, adsorción-desorción de N₂, XRD, técnicas de temperatura programada (H₂-TPR y NH₃-TPD) y XPS. Con el fin de analizar su resistencia hidrotérmica, todos los catalizadores preparados se sometieron a un tratamiento de envejecimiento acelerado, en una corriente del 5% de H₂O en Ar, durante 16 horas a la temperatura de 750 °C.

Los experimentos de almacenamiento y reducción se realizaron en un reactor vertical (o dos operando en serie para el sistema combinado NSR-SCR), en cuyo interior se colocan los monolitos a ensayar. La temperatura se midió con un termopar a la entrada de cada monolito. El sistema permite el análisis de las corrientes a la entrada, entre monolitos y a la salida del sistema combinado. La operación alternaba largos periodos de almacenamiento (ciclo pobre, 150 s) seguidos de cortos periodos de reducción (20 s, ciclo rico). La composición del gas en el periodo pobre fue de 750 ppm NO y 6% O₂, con Ar como gas de balance, mientras que durante el periodo rico el oxígeno se reemplazó por una corriente de 4% H₂, con los 750 ppm NO en la alimentación. Los gases se alimentan mediante controladores máxicos y el caudal total se mantuvo en 2.900 ml min⁻¹, que supone una velocidad espacial de 28.620 h⁻¹. Los ensayos DeNO_x se realizaron variando la temperatura de reacción de 140 hasta 380 °C, determinando las composiciones de las corrientes una vez alcanzado el estado estacionario a cada una de las temperaturas de ensayo. Los gases a la salida del reactor se analizaron mediante espectroscopía FT-IR (MKS 2300) y espectroscopía de masas (MKS Cirrus).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los catalizadores NSR

Las propiedades texturales de los catalizadores NSR preparados se resume en las Tablas 1 y 2. En dichas tablas se puede apreciar que la presencia de

Ba como elemento de almacenamiento permite obtener valores de S_{BET} y V_{poro} superiores a sus homólogos de K, lo cual se debe a una mejor distribución del Ba sobre la superficie de la alúmina y a un menor taponamiento de la porosidad de la misma. Asimismo, estos catalizadores poseen dispersiones más elevadas del metal noble (Pt o Pd). La comparativa entre ambos metales permite determinar que, si bien el catalizador con Pd alcanza valores de S_{BET} ligeramente superiores, el Pt permite mejorar de forma notoria la dispersión del mismo, con el que se observan los valores más elevados de todos los catalizadores preparados, 63,4 y 17,8% para el catalizador fresco y envejecido, respectivamente. Por otro lado, en cuanto a las ventajas del K sobre el Ba, este elemento penaliza menos tanto el tamaño de poro como el $V_{\mu poro}$ y la reducibilidad del catalizador. Finalmente, el intercambio de los metales nobles termina con la misma conclusión que los homólogos de Ba: la incorporación de Pd reduce en menor medida la S_{BET} del catalizador, mientras que el Pt permite aumentar la dispersión.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores NSR.

| Catalizador | Estado ^a | Área poro, Å | V_{poro} cm ³ /g | $V_{\mu poro}$ cm ³ /g |
|--------------------------------------|---------------------|--------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Pt-Ba/Al ₂ O ₃ | F | 125 | 0,477 | 4,8 |
| | E | 134 | 0,459 | 4,8 |
| Pd-Ba/Al ₂ O ₃ | F | 115 | 0,468 | 5,8 |
| | E | 121 | 0,426 | 4,5 |
| Pt-K/Al ₂ O ₃ | F | 144 | 0,334 | 10,4 |
| | E | 155 | 0,296 | 4,0 |
| Pd-K/Al ₂ O ₃ | F | 140 | 0,361 | 10,5 |
| | E | 121 | 0,361 | 5,4 |

^aF: Fresco; E: Envejecido

Tabla 2. Área superficial, dispersión del metal y reducibilidad de los catalizadores NSR.

| Catalizador | Estado | S_{BET} m ² /g | Disp. % | Reduc. mL H ₂ /g |
|--------------------------------------|--------|-----------------------------|---------|-----------------------------|
| Pt-Ba/Al ₂ O ₃ | F | 152 | 63,4 | 2,02 |
| | E | 136 | 17,8 | 0,61 |
| Pd-Ba/Al ₂ O ₃ | F | 161 | 42,6 | 7,85 |
| | E | 140 | 9,2 | 3,46 |
| Pt-K/Al ₂ O ₃ | F | 93 | 23,5 | 99,23 |
| | E | 77 | 3,7 | 11,97 |
| Pd-K/Al ₂ O ₃ | F | 103 | 15,0 | 88,73 |
| | E | 100 | 9,4 | 15,30 |

Se observa en las Tablas 1 y 2 que el tratamiento de envejecimiento hidrotérmico tiene un efecto negativo en las propiedades texturales de todos los catalizadores NSR, disminuyendo la S_{BET} y el V_{poro} , al provocar que una mayor parte de los

poros queden obstruidos. El tamaño de poro también se ve afectado por el envejecimiento y sufre un aumento, mientras que el $V_{\mu poro}$ muestra pérdidas más acusadas para los catalizadores con K, con escasas variaciones para los de Ba. Por otra parte, el tratamiento de envejecimiento hidrotérmico reduce tanto la dispersión (calculada mediante quimisorción de H₂) como la reducibilidad de todos los catalizadores, especialmente los que contienen K, dada la disminución de centros activos disponibles a causa de la obstrucción parcial de los poros.

3.2. Reacciones NSR

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos para los catalizadores NSR con Pd como fase activa, tanto frescos como envejecidos. El catalizador Pd-Ba/Al₂O₃ fresco muestra conversiones superiores al catalizador Pd-K/Al₂O₃ en todo el rango de temperaturas. El catalizador con Ba como fase de almacenamiento muestra un crecimiento exponencial de la conversión de NO_x a bajas temperaturas, aunque a partir de 220 °C la conversión se mantiene constante en torno al 75%. Por el contrario, para el catalizador Pd-K/Al₂O₃ la conversión tiene un crecimiento paulatino con la temperatura y alcanza un máximo de 71% a 380 °C.

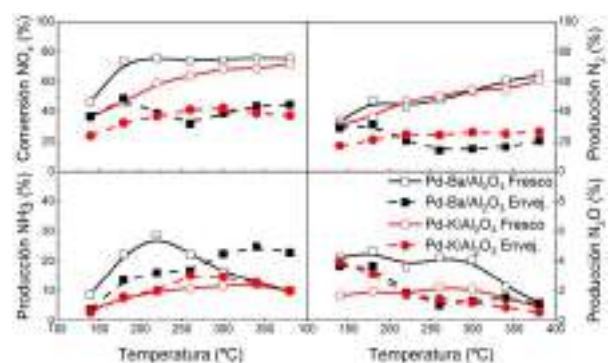


Figura 1. Conversión de NO_x y producción de NH₃, N₂ y N₂O en ensayos de reacción NSR con catalizadores de Pd frescos y envejecidos.

Si se analizan los valores de producción, se observa que para cualquier temperatura el producto mayoritario es N₂. El metal de almacenamiento utilizado, Ba o K, apenas tiene influencia en la producción de nitrógeno, que tiende a crecer con la temperatura, alcanzando un máximo ligeramente superior al 60% a la temperatura de 380 °C (máxima analizada).

Por otro lado, la presencia de Ba fomenta la producción de NH₃ en todo el rango de temperatura estudiado en comparación con el catalizador que dispone de K como elemento de almacenamiento, a excepción de las temperaturas más altas, donde la producción de NH₃ disminuye

hasta alcanzar valores similares ($\approx 10\%$). La máxima producción de NH_3 (30%) se obtiene alrededor de $220\text{ }^\circ\text{C}$ con el catalizador Pd-Ba/ Al_2O_3 lo que está relacionado con que a temperaturas inferiores a $250\text{ }^\circ\text{C}$ la reducción de los nitritos y nitratos con H_2 para dar lugar a la formación de NH_3 es más rápida que la reacción entre el NH_3 formado y los nitratos almacenados para formar N_2 [9]. Un aumento de la temperatura supone una mayor velocidad de reacción entre el NH_3 y los nitratos almacenados, lo que provoca un mayor consumo de NH_3 y una mayor formación de N_2 , aumentando la producción de este último considerablemente. Respecto a las producciones de N_2O , éstas no superan el 4% con ninguno de los catalizadores y siguen una tendencia decreciente con la temperatura independientemente del metal de almacenamiento, Ba o K, obteniéndose una producción ligeramente superior con el catalizador Pd-Ba/ Al_2O_3 .

El efecto mostrado del envejecimiento hidrotérmico sobre las propiedades texturales y catalíticas de las muestras NSR perturba el comportamiento de los catalizadores durante la reacción. Comparando los monolitos frescos (F) con los envejecidos (E), se aprecia que tanto la conversión de NO_x como la producción de N_2 disminuye para los envejecidos a cualquier temperatura de operación. La conversión de NO_x sigue una tendencia fluctuante, siendo el catalizador con Ba el que logra una mayor conversión, excepto a temperaturas intermedias. En cuanto al N_2 , a excepción de a bajas temperaturas, el catalizador Pd-K/ Al_2O_3 obtiene mayores producciones, lo cual denota una mejor resistencia hidrotérmica, en comparación con el catalizador Pd-Ba/ Al_2O_3 . Este hecho concuerda con los resultados obtenidos en la caracterización (Tabla 2), donde se ha observado que el catalizador con Ba mantiene su S_{BET} inicial y la pérdida de dispersión de Pd es menos acusada.

En el caso del catalizador Pd-Ba/ Al_2O_3 envejecido, se obtienen mayores producciones de NH_3 a medida que aumenta la temperatura y cabe destacar cómo a altas temperaturas la producción de NH_3 es mayor en el catalizador envejecido que en el fresco. En cambio, para la muestra de Pd-K/ Al_2O_3 , ambas producciones son prácticamente iguales y únicamente a temperaturas intermedias se aprecia cómo el catalizador hidrotérmicamente envejecido produce cantidades de amoníaco ligeramente superiores al fresco.

En la Figura 2 se presentan los resultados obtenidos para los catalizadores con Pt como fase activa en la reacción NSR. Se observa que la conversión de NO_x obtenida con el catalizador Pt-

Ba/ Al_2O_3 sigue la misma tendencia que la lograda con el catalizador Pd-Ba/ Al_2O_3 ya analizado, aunque en este caso sólo se alcanzan conversiones del 57% . En el caso del catalizador con K, la tendencia es parecida a la obtenida con el catalizador Pd-K/ Al_2O_3 , pero se logra una mayor conversión, alcanzando valores superiores al 70% a altas temperaturas.

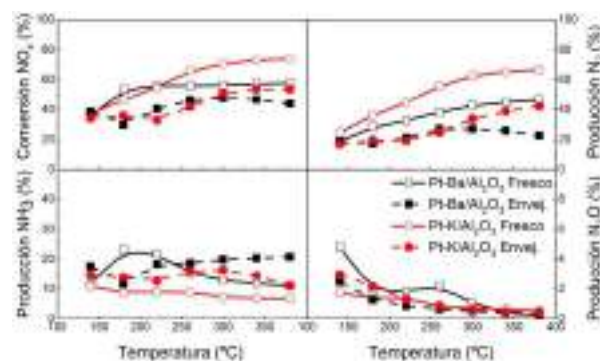


Figura 2. Conversión de NO_x y producción de NH_3 , N_2 y N_2O en ensayos de reacción NSR con catalizadores de Pt frescos y envejecidos.

La producción de N_2 , al igual que en los catalizadores con Pd, aumenta con la temperatura en ambos casos. Sin embargo, al contrario que en los anteriores, el catalizador Pt-K/ Al_2O_3 logra mejores resultados que el catalizador que contiene Ba. Se aprecia cómo el catalizador Pt-K/ Al_2O_3 mantiene una producción de NH_3 relativamente constante, pero con valores siempre inferiores al 10% , lo cual indudablemente penalizará su actividad en el sistema combinado NSR-SCR. Con el catalizador Pt-Ba/ Al_2O_3 , en cambio, se obtienen rendimientos máximos del 23% de NH_3 a temperaturas intermedias.

La producción de N_2O disminuye con la temperatura para ambos catalizadores. A bajas temperaturas de operación, la producción de esta especie aumenta exponencialmente, ya que la alúmina adsorbe los productos formados a partir de la reducción de los nitritos y nitratos; es decir, la alúmina adsorbe NH_x que se oxida a N_2O con el inicio del periodo pobre del ciclo posterior [4].

El tratamiento acelerado de envejecimiento afecta también a la actividad catalítica en los catalizadores de la Figura 2. Se observa que la conversión de NO_x y la producción de N_2 es ligeramente superior con el catalizador Pt-K/ Al_2O_3 a altas temperaturas. En cuanto a la producción de NH_3 , al igual que en los catalizadores de Pd, los catalizadores envejecidos de Pt superan las producciones de los frescos; esto ocurre para todas las temperaturas estudiadas con el catalizador Pt-K/ Al_2O_3 , y sólo a partir de $260\text{ }^\circ\text{C}$ para el Pt-Ba/ Al_2O_3 , aunque es importante

remarcar que el catalizador de K no produce cantidades equivalentes a las formadas por el catalizador de Ba. Asimismo, la producción de N_2O sigue la misma tendencia decreciente con la temperatura y sin diferencias importantes con la lograda con las muestras frescas.

3.3. Reacciones NSR-SCR

La Figura 3 muestra los resultados obtenidos en la reacción NSR-SCR para los catalizadores con Pd como fase metálica. La conversión de NO_x para el catalizador Pd-Ba/ Al_2O_3 supera el 95% entre 220 y 300 °C. Además, la producción de N_2 alcanza valores superiores al 80% entre 260 y 380°C. Como se puede observar, con este catalizador únicamente se produce NH_3 a temperaturas intermedias, dado que el sistema SCR es capaz de adsorber todo el NH_3 producido por el catalizador NSR durante el ciclo de regeneración a otras temperaturas. Durante la subsiguiente etapa pobre, este NH_3 adsorbido reaccionará con los NO_x no atrapados por el catalizador NSR, lo que logra concentraciones de NO_x muy bajas a la salida del sistema NSR-SCR, aumentando la producción de N_2 .

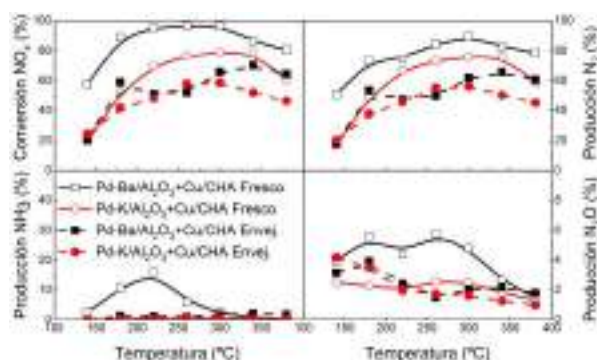


Figura 3. Conversión de NO_x y producción de NH_3 , N_2 y N_2O en reacción NSR-SCR con catalizadores NSR de Pd frescos y envejecidos.

Estas emisiones de NH_3 se podrían ajustar controlando la composición de la alimentación con un menor porcentaje de H_2 , lo cual requeriría un control de la corriente de H_2 que variase la cantidad inyectada en función de la temperatura. Por último, con este catalizador la el N_2O producido es siempre superior al obtenida en el NSR, sin superar, nunca, el 6% de producción.

Se aprecian tendencias similares con la muestra Pd-K/ Al_2O_3 , aunque en este caso la conversión de NO_x es siempre inferior, siendo la diferencia cada vez menor a medida que aumenta la temperatura, dado que el salto en la actividad varía desde el 40% a 140 °C hasta el 10% a 340 °C. En este caso, el sistema NSR-SCR apenas emite NH_3 , ya que la producción del reductor en el catalizador NSR es muy inferior (Figura 1) en comparación con el

catalizador Pd-Ba/ Al_2O_3 . Asimismo, la adición del catalizador SCR no influye en la producción de N_2O , que se encuentra en torno al 2%, independientemente de la temperatura. Por lo tanto, se puede afirmar que el N_2 es prácticamente el único producto de reacción, siendo su producción igual a la conversión de ciclo obtenida en cada temperatura. De todos modos, dado que la conversión de NO_x con el catalizador Pd-K/ Al_2O_3 nunca es superior a la obtenida con su homólogo de Ba, el N_2 producido es siempre menor.

El envejecimiento hidrotérmico también tiene su efecto negativo en el comportamiento de los catalizadores utilizados en el sistema combinado. A pesar de la alta resistencia al envejecimiento hidrotérmico del catalizador Pd-K/ Al_2O_3 , la muestra Pd-Ba/ Al_2O_3 envejecida permite obtener conversiones de NO_x y producciones de N_2 superiores, salvo a temperaturas intermedias donde la actividad del catalizador Pd-K/ Al_2O_3 es muy similar. Al igual que con los catalizadores NSR frescos, la emisión de NH_3 a la salida del doble dispositivo es muy limitada, ya que a baja temperatura (donde la reacción SCR ocurre en menor extensión y los catalizadores NSR frescos producen cantidades considerables de NH_3) la producción intermedia de NH_3 es notablemente menor en los catalizadores envejecidos. Asimismo, no se observan grandes variaciones en las emisiones de N_2O (< 4%).

La Figura 4 también muestra los resultados obtenidos con los catalizadores de Pt como componente que asiste las reacciones de reducción. Al igual que en el caso de los catalizadores con Pd, tanto frescos como envejecidos, y Ba como fase de almacenamiento, presentan mayores conversiones y producciones de N_2 que el catalizador con K. El catalizador Pt-Ba/ Al_2O_3 alcanza conversiones de NO_x cercanas al 95% a 220 °C, mientras que el catalizador Pt-K/ Al_2O_3 , únicamente supera el 75% de conversión a partir de 340 °C. La producción de N_2 también es superior con el catalizador Pt-Ba/ Al_2O_3 , llegando a valores superiores al 80% a temperaturas intermedias, si bien el aumento de temperatura penaliza esta producción, al igual que reduce la conversión de NO_x . En cambio, con el catalizador de K, el crecimiento es constante con la temperatura obteniéndose producciones de N_2 cercanas al 80% a las temperaturas más altas.

Al igual que los catalizadores con Pd, las muestras de Pt envejecidas revelan una pérdida de actividad y un peor comportamiento de NO_x en reacción. Se observa que el catalizador Pt-Ba/ Al_2O_3 logra conversiones superiores, dado que aunque la actividad NSR de los catalizadores

envejecidos sea similar, la producción intermedia de NH_3 es notablemente superior. Así, se alcanzan valores de conversión de NO_x por encima del 75% y producciones de N_2 cercanas al 70% a temperaturas intermedias.

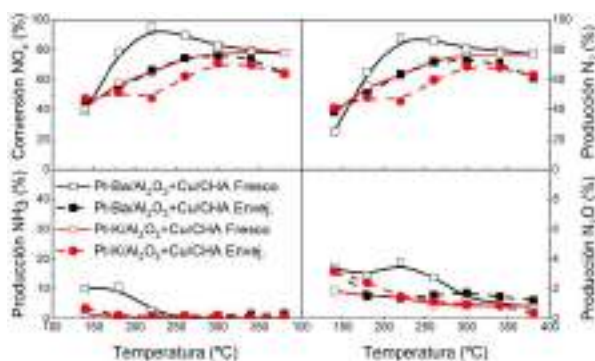


Figura 4. Conversión de NO_x y producción de NH_3 , N_2 y N_2O en reacción NSR-SCR con catalizadores NSR de Pt frescos y envejecidos.

Ventajosamente, las producciones de NH_3 y N_2O , tanto con los catalizadores frescos como envejecidos, resultan prácticamente nulas, a excepción de con el catalizador Pt-Ba/ Al_2O_3 fresco, cuya producción de NH_3 a bajas temperaturas supera el 10%. Al igual que ocurre con su homólogo de Pd, el catalizador Pt-Ba/ Al_2O_3 produce una elevada cantidad del reductor a baja temperatura, muy en exceso a la necesaria para la reducción de los NO_x remanentes no eliminados en el catalizador NSR, deslizándose hasta la salida del sistema combinado NSR-SCR.

4. Conclusiones

En este trabajo se ha analizado el comportamiento DeNOx de distintas configuraciones NSR-SCR, conformadas con distintas formulaciones NSR, y se ha analizado la resistencia al envejecimiento hidrotérmico tanto de los catalizadores NSR preparados como del sistema combinado NSR-SCR. La formulación utilizada como catalizador SCR ha sido Cu/CHA con elevada resistencia hidrotérmica.

En primer lugar, se han analizado los resultados de reacción de los catalizadores NSR frescos. Se ha determinado que los catalizadores con Pd como fase metálica reductora logran mayores conversiones de NO_x y producciones de NH_3 que sus homólogos de Pt. En cuanto al elemento de almacenamiento, los catalizadores con K producen menores cantidades de NH_3 , lo que penaliza la actividad de la doble configuración NSR-SCR, al no llegar a producir la cantidad de reductor suficiente para la reacción NH_3 -SCR.

Tras el envejecimiento acelerado, entre los catalizadores con Pt como fase reductora no se observan grandes diferencias de comportamiento; sin embargo, para los catalizadores que contienen Pd, se aprecia cómo el catalizador Pd-K/ Al_2O_3 muestra una mayor resistencia al tratamiento hidrotérmico, manteniendo mejor la dispersión de Pd y, en consecuencia, manteniendo mejor sus niveles de actividad.

En cuanto al comportamiento del sistema combinado NSR-SCR, el catalizador Pd-Ba/ Al_2O_3 resulta ser el catalizador monolítico NSR óptimo, ya que obtiene las mayores conversiones de NO_x y producción de N_2 en todo el rango de temperatura estudiado. Sin embargo, el sistema combinado con el catalizador Pt-Ba/ Al_2O_3 envejecido, logra mejores resultados de comportamiento DeNOx, al mantener valores elevados de dispersión de Pt incluso tras el envejecimiento.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2015-67597-C2-1-R MINECO/FEDER, UE) y al Gobierno Vasco (GIC 13/67-JT-450-07) por su ayuda económica. El autor UDLT también agradece a la Universidad del País Vasco por la beca postdoctoral (ESPDOC16/19).

6. Referencias

- [1] R.M. Heck, R.J. Farrauto, S.T. Gulati, *Chemical Engineering Journal* 82 (2001) 149.
- [2] N. Miyoshi, S. Matsumoto, K. Katoh, K. Tanaka, J. Jarada, T. Takahashi, *SAE Tech. Paper* 950809 (1995).
- [3] E.C. Corbos, M. Haneda, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez, H. Hamada, *Applied Catalysis A: General* 365 (2009) 187.
- [4] B. Pereda-Ayo, D. Duraswami, J.R. González-Velasco, *Catalysis Today* 1 (2011) 66.
- [5] B. Pereda-Ayo, D. Duraswami, J.A. González Marcos, J.R. González-Velasco, *Chemical Engineering Journal* 169 (2011) 58.
- [6] B. Pereda-Ayo, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, *Applied Catalysis A: General* 363 (2009) 73.
- [7] U. De La Torre, B. Pereda-Ayo, M. Moliner, J.R. González-Velasco, A. Corma, *Applied Catalysis B: Environmental* 187 (2016) 419.
- [8] B. Pereda-Ayo, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, *Applied Catalysis A: General* 363 (2009) 73.
- [9] L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti, *Journal of Catalysis* 257 (2008) 270.

RESÍDUOS DA MINERAÇÃO DE FERRO COMO CATALISADORES PARA A DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM ÁGUA

Thiago de Melo Augusto^a, Tatiana Cristina de Oliveira Mac Leod^a, Poliana Chagas^b, Luiz Carlos Alves de Oliveira^b, Cinthia de Castro Oliveira^{b*}

^a Dpto. Ciência e Tecnologia/Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, Brasil

^b Dpto. Química/Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil

*E-mail: cinthia.soares.castro@gmail.com

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência catalítica de um rejeito da mineração de ferro (R), tal como gerado, ou modificado para o processo Fenton heterogêneo. O rejeito foi tratado termicamente a 600°C em atmosfera de CH₄ (R-CH₄) ou impregnado com um resíduo de PET em pó (gerado na reciclagem de garrafas PET), seguido de tratamento térmico a 600°C em atmosfera de N₂ (R-PET). O R contém 21,4% de Fe e 65,7% de SiO₂ e é composto principalmente por SiO₂, hematita e goetita, enquanto o R-CH₄ possui fases reduzidas de ferro (wustita, FeO). O R-PET é composto por ilhas de carbono (10% de carbono) disperso sobre a matriz de óxidos. Uma redução parcial de ferro (Fe³⁺ → Fe²⁺) ocorreu durante a decomposição térmica do PET formando magnetita no R-PET. Testes de decomposição de H₂O₂ mostraram que os catalisadores modificados apresentaram maior atividade que o R, possivelmente devido à presença de espécies reduzidas de ferro e a reação seguiu um mecanismo radicalar. Os catalisadores foram bastante ativos para a oxidação dos corantes azul de metileno (AM) e rodamina B (RhB) e o fármaco paracetamol (PRC), especialmente R-CH₄ (62% de remoção para AM e > 90% para RhB e PRC).

Palavras chave: rejeitos de mineração, Fenton heterogêneo, óxidos de ferro, contaminantes orgânicos

Abstract

This work reports the use of an iron mining residue (R) containing 21.4% of Fe and 65.7% of SiO₂ as heterogeneous catalyst for Fenton reaction. Moreover, the R was modified by heat treatment under CH₄ (R-CH₄) or impregnated with PET powder residue (from bottles recycling) followed by a heat treatment under N₂ atmosphere to produce a composite material (R-PET). The catalysts characterization revealed that the R is mainly composed of SiO₂, hematite and goethite whereas the R-CH₄ present reduced iron phase of wustite (FeO). The R-PET is composed of carbon islands (10 wt.% of carbon content) dispersed over the oxides matrix. A partial iron reduction (Fe³⁺ → Fe²⁺) occurred during the thermal decomposition of PET thus forming magnetite (γ-Fe₃O₄). Catalytic tests for H₂O₂ decomposition showed that the modified catalysts (R-CH₄ and R-PET) presented increased activity compared to pure R, possibly due to the presence of reduced iron phases, and the reaction follows a radical mechanism. The catalysts were very active for dyes oxidation (methylene blue and rhodamine B) through heterogeneous Fenton and the emergent contaminant the paracetamol drug, specially R-CH₄ (MB removal > 62% and RhB and PRC removal > 90%).

Keywords: iron ore tailings, heterogeneous Fenton, iron oxides, organic contaminants

1. Introdução

A recuperação e a comercialização dos rejeitos de mineração estão entre as possíveis soluções tecnológicas para minimizar o conteúdo das barragens ou mesmo extingui-las. Como segundo maior produtor de minério de ferro do mundo e extrator de outros importantes minerais, o Brasil é também detentor de enormes lagoas de decantação criadas a partir da construção de barragens para armazenar os rejeitos desse processo industrial. A tragédia de Mariana-MG (Brasil), com o rompimento de uma barragem da empresa Samarco Mineração S.A. e consequente contaminação da região, colocou em evidência o problema da geração e armazenamento inadequado de grande quantidade de resíduos de mineração [1].

Além das mineradoras, outra indústria que gera grande quantidade de resíduos sólidos é a indústria de PET (politereftalato de etileno). O PET é um polímero poliéster e o crescimento significativo da sua utilização nas embalagens, garrafas de refrigerantes, tubos e conexões contribuem para um aumento considerável na geração de resíduos [2].

Dessa forma, a mistura e processamento dos resíduos (rejeito da mineração e pó de PET) pode gerar materiais de maior valor agregado, na aplicação como catalisadores e adsorventes que são de grande interesse industrial. Além disso, podem contribuir para redução dos impactos ambientais causados por essas indústrias.

No presente trabalho utilizou-se a amostra do rejeito de minério de ferro obtida da empresa Pedreira Um Valemix e os teores dos componentes elementares (Fe, SiO₂, Al₂O₃, Mn e P) foram determinados de acordo com as normas NBR adaptadas pela empresa. Além disso, a amostra do rejeito foi modificada em atmosfera reduzida de CH₄ e tratamento térmico (R-CH₄). Um composto da amostra do rejeito na presença de PET foi preparado na presença de atmosfera inerte (N₂) e tratamento térmico (R-PET). As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas e o potencial catalítico das amostras foi avaliado por meio de testes para a decomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), degradação dos corantes azul de metileno (AM) e rodamina B (RhB), assim como para o fárcamo paracetamol (PRC) via sistema Fenton heterogêneo.

2. Experimental

Os teores dos constituintes elementares foram determinados através das normas NBR ISO 3087 (teor de umidade), NBR ISO 2598-1 (teor de SiO₂), NBR 8577 (teor de Fe), NBR 8995 (Al₂O₃), NBR

ISO 4687-1 (teor de P) e NBR 13739 (teor de Mn).

O composto R-PET foi preparado por impregnação (metodologia adaptada [3]) utilizando-se o rejeito de mineração de ferro e o resíduo de PET em pó (50% m/m). O resíduo de PET em pó (1,50 g) foi dissolvido completamente em 120 mL de acetona 90% v/v usando banho ultrassom por 130 min até completa dissolução. Posteriormente, a amostra do rejeito (1,50 g) foi adicionada à solução de acetona e PET dissolvido, sob aquecimento a 80°C, e agitação magnética até a completa secagem do material. Após a impregnação, o composto R-PET (2,0 g) foi submetido a um tratamento térmico em forno tubular dentro de um tubo de quartzo, sob atmosfera inerte (N₂), usando taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ até 600°C por 30 min. A amostra modificada R-CH₄ foi preparada por tratamento térmico da amostra natural do rejeito (R) em atmosfera redutora de CH₄. O rejeito R (3,0 g) foi inserido em um tubo de aço inox em um forno tubular de alta temperatura e aquecido à 600°C por 30 min com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

As amostras (natural e modificadas) foram caracterizadas através das técnicas de DRX, FTIR, adsorção/dessorção de N₂, TGA e espectroscopia Mössbauer (EM).

O potencial catalítico das amostras foi inicialmente avaliado quanto à decomposição de H₂O₂ através da medida indireta do volume liberado de O₂. Os ensaios foram realizados em um sistema fechado contendo 3,0 mL de solução 50% (v/v) de H₂O₂ (Synth), 5,0 mL de água destilada e 50 mg de catalisador, sob agitação magnética em temperatura ambiente. Além disso, testes com sequestrador de radicais (solução de fenol) foram realizados a temperatura ambiente, usando 3,0 mL de solução 50% (v/v) de H₂O₂, 5,0 mL de solução de 50 mg. L⁻¹ de fenol (Synth), 50 mg de catalisador, sob agitação magnética e o volume de O₂ liberado na reação foi medido.

Os testes catalíticos de degradação dos compostos orgânicos AM, RhB e PRC foram realizados em um sistema contendo 10 mg de catalisador, 9,8 mL da solução de composto orgânico com concentração inicial de 10 mg. L⁻¹ e 0,2 mL de H₂O₂ (Synth) 35% (v/v). Os testes de oxidação dos corantes AM e RhB foram monitorados por Espectrometria UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC) ($\lambda = 665$ nm e 554 nm, respectivamente) e a oxidação do PRC foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência, em um equipamento HPLC (Shimadzu equipado com: degaseificador em linha modelo DGU- 20A3, duas bombas modelo LC-20AD,

detector UV modelo SPD20A).

A estabilidade dos catalisadores foi investigada por ciclos de reuso e lixiviação de ferro para a solução, avaliando a possibilidade da contribuição por catálise homogênea no sistema reacional. Os testes foram realizados nas mesmas condições dos testes catalíticos de oxidação, utilizando uma grande quantidade da mistura reacional e mantendo as proporções. No primeiro ciclo, 250 mg dos catalisadores R e R-CH₄ foram colocados em contato com 245 mL de solução de AM (10 mg. L⁻¹) e 5 mL de H₂O₂ 35% (v/v). Após a reação, a solução foi analisada por UV-Vis e o catalisador sólido foi recuperado, seco e reutilizado em novos ciclos. A análise química da solução reacional foi realizada para determinação do teor de Fe por espectrômetro de chama Hitachi- Z8200.

3. Resultados e discussão

A amostra natural do rejeito apresenta como principais elementos Fe (21,4%) e SiO₂ (65,7%) e baixos teores dos demais elementos (0,8% de Al₂O₃, 0,07% de Mn, 0,01 % de P) e não apresentou umidade.

Os difratogramas de raios X das amostras são mostrados na Figura 1.

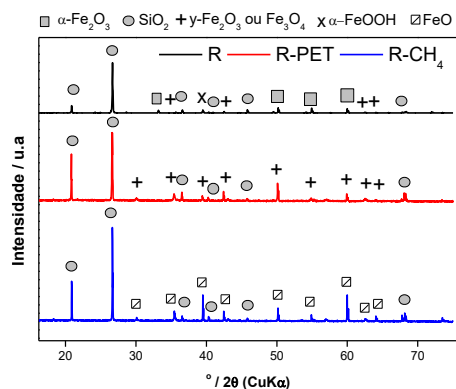


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras.

Para o rejeito R foram observadas difrações referentes à quartzo [COD 1011159], seu constituinte majoritário, hematita [COD 9002161], assim como magnetita ou maghemita [COD 9006317]. A análise de DRX do R-PET indica que, além da sílica (SiO₂), presente em todas as amostras, o tratamento térmico causou a transformação da hematita (α -Fe₂O₃) presente no rejeito em novas fases de ferro como magnetita e/ou maghemita [COD 9002673].

No caso da amostra tratada em atmosfera de metano R-CH₄, foi observada a formação da fase

wustita (FeO) [COD 9009766]. A formação de fases de ferro reduzidas de ferro pode ser explicada pela reação do gás redutor metano com os óxidos de ferro presentes no rejeito R, em elevada temperatura de tratamento térmico. Para o R-PET, a formação de fases de ferro reduzidas (ex: magnetita) pode ter ocorrido durante a decomposição térmica do PET em atmosfera de N₂. O material carbonáceo (ex: obtido da decomposição do PET) pode reagir com átomos de oxigênio dos óxidos de ferro presentes no rejeito, liberando CO ou CO₂ e causando a redução dos óxidos de ferro (Guimarães et al., 2013).

Os espectros FTIR para as amostras (não apresentados) possuem uma banda intensa entre 1100-1200 cm⁻¹ que pode ser atribuído ao alongamento assimétrico da vibração das ligações Si-O-Si. As bandas entre 1000 - 1100 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento da ligação de grupos hidroxila O-H superficiais ou à deformação angular de grupos hidroxila a partir de água adsorvida. A calcinação dos materiais afetou ligeiramente a forma e a frequência da banda em 1080 cm⁻¹ devido à perda de água e grupos hidroxila da superfície durante o tratamento térmico [4].

As isotermas de adsorção / dessorção de N₂ das amostras são mostrados na Figura 2.

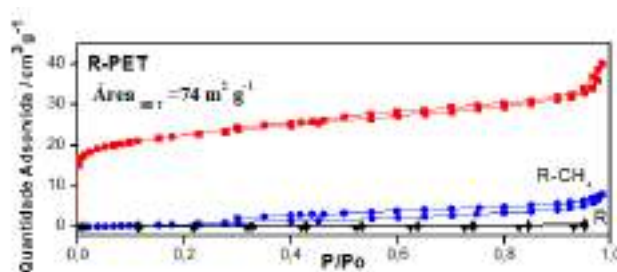


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para o rejeito e amostras modificadas (a)

As isotermas do rejeito R e R-CH₄ mostraram baixa capacidade de adsorção de N₂, indicando que esses materiais são não-porosos. A área específica aparente das amostras foi < 2 m² g⁻¹ para o R e 4 m² g⁻¹ para o R-CH₄. Entretanto, amostra R-PET apresentou maior área específica (S_{BET} = 74 m²/g), possivelmente devido ao processo de impregnação do polímero.

O aumento da área de forma considerável, obtida para o R-PET pode ser devido à decomposição do material carbonáceo (PET) e formação de ilhas de carbono fixo, com porosidade primária, com maior área específica que a amostra natural [3]. A isoterma de adsorção pode ser classificada como do tipo I, caracterizadas para adsorbentes

microporosos [5].

A Figura 3 apresenta o resultados do estudo da estabilidade térmica das amostras em atmosfera de ar.

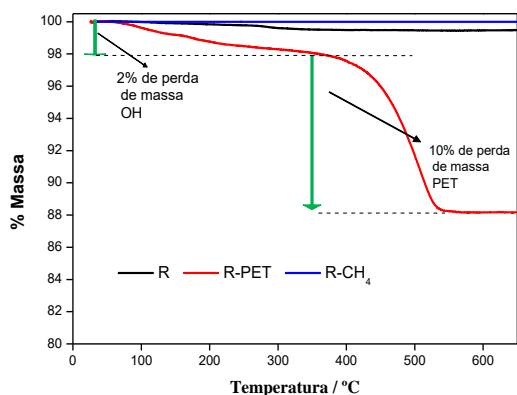


Figura 3. Curvas TGA das amostras.

O rejeito apresentou uma perda de massa total de cerca de 1%, enquanto a amostra tratada em atmosfera de metano R-CH₄ não apresentou perda de massa. Já o R-PET apresentou uma perda de massa de total de 12%. A primeira perda de massa ocorre na faixa de 50 - 300°C para o R-PET e está possivelmente relacionada com a perda de água de hidratação ou de oxihidróxidos de ferro [6]. Na faixa de 300-500°C, a perda de massa deve ser atribuída à decomposição do polímero [7]. Além disso, pode-se observar que o R-PET possui cerca de 10% do material carbonáceo proveniente do PET. Esse valor é menor que o teor nominal de 50% usado na impregnação, indicando que parte do polímero se decompôs durante a ativação a 600°C em atmosfera de N₂, causando a redução dos óxidos de ferro presentes no rejeito, de acordo com os resultados obtidos por DRX.

Os espectros Mössbauer das amostras são mostrados na Figura 4.

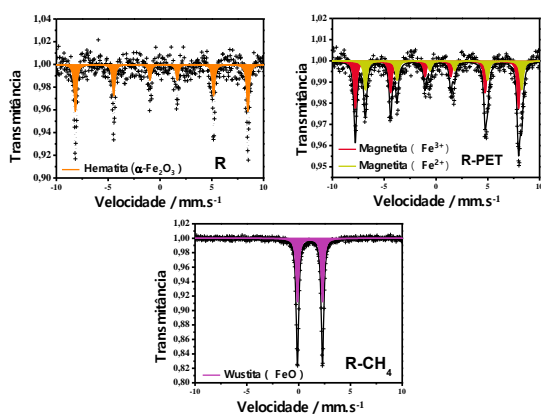


Figura 4. Espectros Mössbauer das amostras: R (a), R-PET (b) e R-CH₄ (c).

O espectro da amostra R apresenta um sexteto com deslocamento isomérico ($\delta = 0,37 \text{ mm s}^{-1}$) indicando apenas a presença de ferro no estado de oxidação +3 (Fig. 4-a)

O espectro da amostra R-CH₄ apresenta um duplete com deslocamento isomérico ($\delta = 20 \text{ mm s}^{-1}$), indicando apenas a presença de ferro no estado de oxidação +2 (Fig. 4-b). Pode-se observar o surgimento de uma nova fase (wustita), corroborando com os dados de DRX. Por outro lado, a amostra R-PET apresenta dois sextetos com valores de deslocamento isomérico ($\delta = 0,24$ e $0,77 \text{ mm s}^{-1}$), indicando a presença de ferro nos estados de oxidação +3 e +2, respectivamente. Esse resultado sugere a transformação de parte do Fe³⁺ para Fe²⁺ durante o tratamento térmico empregado para o catalisador, indicando que a decomposição do PET promove a redução química de parte do ferro presente no compósito R-PET.

À temperatura ambiente, os parâmetros hiperfinos para R mostram a presença do sexteto característico dos sítios de Fe³⁺ da hematita com valor de 52 T. Diferentemente, a amostra R-PET apresentou sinais com campo hiperfino de 49 e 47 T característicos da formação de magnetita na proporção de 57 e 43% de Fe³⁺ e Fe²⁺, respectivamente. A amostra R-CH₄ não apresentou sinal de campo, uma vez que é um duplete, com 100% dos sítios de Fe²⁺ para a wustita. Esses parâmetros confirmam os resultados obtidos nas análises de DRX. Além disso, a amostra R-CH₄ apresentou ausência de Fe³⁺, observando-se uma maior redução no tratamento em atmosfera de CH₄, se comparada com a amostra do compósito e tratada em atmosfera inerte.

Os resultados dos testes catalíticos para a decomposição de H₂O₂ são apresentados na Figura 6. As constantes de velocidade de decomposição entre H₂O₂ e os catalisadores foram determinadas considerando reação de pseudo primeira ordem de decomposição do H₂O₂. Os valores obtidos para R-CH₄ e R-PET foram $11,7 \times 10^{-4}$ e $6,74 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Os resultados mostram que a constante de velocidade do R-CH₄ apresentou valor superior à amostra do rejeito ($7,38 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) que pode ser atribuído à presença de Fe²⁺ presente na magnetita (confirmadas por EM). Este efeito pode ser devido ao fato de que a reatividade superficial dos óxidos é dependente da presença de íons ferro reduzido na superfície do material.

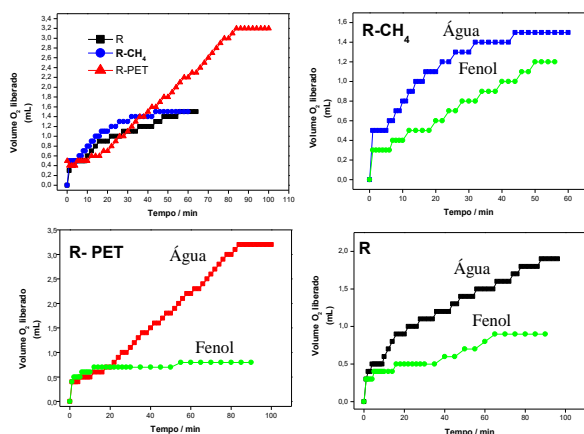


Figura 5. Decomposição de peróxido de hidrogênio na presença dos catalisadores R, R-CH₄ e R-PET (a) e o efeito da adição de fenol como sequestrador de radicais para R-CH₄ (b), para R-PET (c) e R (d). Condições: 25°C, 50 mg de catalisador, [H₂O₂]₀ = 6,2 mol L⁻¹ e [C₆H₅OH]₀ = 50 mg L⁻¹.

A amostra R-PET apresentou maior atividade em maiores tempos de reação, possivelmente devido ao fato de que, a impregnação da amostra com material carbonáceo promove a exposição da superfície do mineral para a reação de Fe⁺² em uma região rica desses íons e uma região chamada de ilhas de carbono [3].

O mecanismo da reação foi estudado pela adição de um composto orgânico sequestrador de radicais (ex.: fenol) à mistura reacional (Fig. 5 b-d). A adição de fenol causou a inibição da formação dos produtos de decomposição de H₂O₂, ou seja, O₂(g) e H₂O(l), comprovando que a reação ocorre por um mecanismo radicalar.

Os resultados dos testes catalíticos para a oxidação são apresentados nas Figuras 6 e 7.

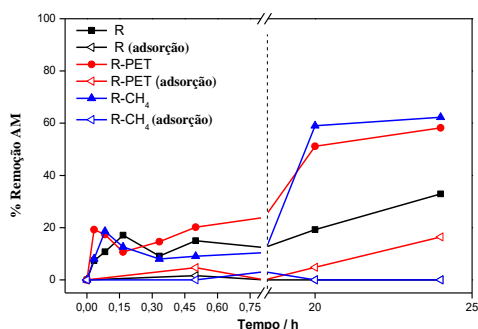


Figura 6. Testes catalíticos para oxidação de AM na presença das amostras. Condições: 9,8 mL de [AM]₀=10 mg/L; 0,2 mL de H₂O₂ 35% v/v; 10 mg de catalisador; 25°C; pH= 7,0.

Em curtos tempos de reação (< 0,8 h), todos os catalisadores apresentaram baixa remoção de AM (< 20% de remoção). Entretanto, aumentando-se o tempo de reação para cerca de 20-24 h, a remoção do corante aumentou significativamente. Para o rejeito R, a fase mineral de óxido de ferro hematita pode ser responsável pela baixa atividade catalítica da mesma. Isso se deve ao fato de que a velocidade de reação de decomposição do H₂O₂ catalisada por Fe⁺³ (k= 0,02 mol L⁻¹s⁻¹) é baixa quando comparada à reação em que Fe⁺² atua como promotor (k= 76 mol L⁻¹s⁻¹) [8].

Um aumento na capacidade de descoloração do corante é observado pelas amostras R-PET e R-CH₄ devido à presença de espécies de Fe²⁺, muito mais ativas no processo Fenton que as espécies Fe³⁺ presentes na amostra natural R. O rejeito R causou uma redução de apenas 25% em 24 h. Entretanto, as amostras modificadas apresentaram remoção superior (57% para R-PET e 62% para R-CH₄), evidenciando uma maior atividade catalítica. Vale comentar que, na ausência de catalisador, ou seja, a reação com apenas peróxido de hidrogênio não houve descoloração significativa da solução.

Ensaio de adsorção do corante foram realizados na ausência do oxidante peróxido de hidrogênio apresentando remoção desprezível para R e R-CH₄. Por outro lado, para a amostra impregnada com PET ocorreu uma remoção de cerca de 16% do corante. Isso pode estar relacionado com a presença de material carbonáceo proveniente da decomposição do polímero após tratamento térmico à 600°C.

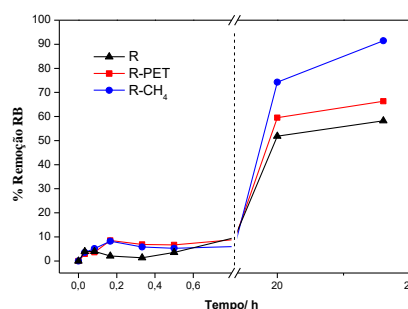


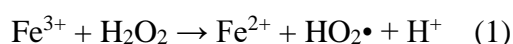
Figura 7. Testes catalíticos para oxidação de RhB na presença das amostras. Condições: 9,8 mL de [RhB]₀ = 10 mg/L; 0,2 mL de H₂O₂ 35% v/v; 10 mg de catalisador; 25°C; pH= 7,0.

O rejeito apresentou uma atividade moderada na descoloração da RhB (60% após 24 h). Entretanto, as amostras tratadas termicamente apresentaram maior atividade, atingindo remoção > 90% para o R-CH₄. A maior atividade do material R-CH₄ pode

estar relacionada com o número de sítios reduzidos Fe^{2+} disponíveis para a doação de elétrons para o H_2O_2 gerando os radicais hidroxila altamente reativos [3].

Os testes de oxidação do paracetamol demonstraram que, em 20 h de reação, todos os catalisadores apresentaram remoção de PRC semelhante, próximo a 40%. Contudo, após 24 h de reação, as amostras tratadas termicamente (R- CH_4 e R-PET) obtiveram valores muito maiores que o R (cerca de 90%).

A menor atividade catalítica dos íons ferrosos presentes no R mostra que o mecanismo de formação de sítios Fe^{2+} pela reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Eq. 1), apresenta menor capacidade de remoção do corante, se comparada com as amostras modificadas e justifica o tratamento térmico da amostra natural R.



A impregnação do resíduo com PET gera um composto (R-PET) com maior superfície de contato (maior área específica) e formação de espécies de ferro reduzidas (Fe^{2+}), aumentando a atividade catalítica por um mecanismo combinado de adsorção (favorecida pela formação de “ilhas de carbono”) e oxidação do AM [3]. Conforme já mencionado, no caso do R- CH_4 , a alta atividade catalítica deve estar relacionada à presença das espécies altamente reativas de Fe^{2+} .

Os resultados dos testes de reuso e lixiviação indicaram que a concentração de Fe total dissolvido foi de 0,43 e 0,38 mg. L^{-1} para R e R- CH_4 , respectivamente, após 24hs de reação, confirmando a estabilidade dos catalisadores. Após o primeiro ciclo de reuso, a atividade do R- CH_4 reduziu (< 10%) e permaneceu inalterada nos demais, indicando a possibilidade de reutilização. Entretanto, para o resíduo R, ocorreu uma expressiva redução na remoção do corante após o primeiro ciclo e aumento progressivo do 2º até o 5º ciclo, possivelmente causada pela redução de Fe^{+3} após longos períodos de reação.

4. Conclusões

Os catalisadores do rejeito tal como gerado e as amostras modificadas (R, R-PET e R- CH_4) foram avaliados quanto ao percentual de remoção dos compostos orgânicos azul de metileno, rodamina B e paracetamol e verificou-se que R-PET e R- CH_4 apresentaram melhores remoções, por presença de espécies mais ativas (íons ferrosos) após os tratamentos.

A amostra do rejeito apresenta baixo valor agregado e apesar de obter menores percentuais de remoção dos contaminantes orgânicos, pode ser modificada através de impregnação com resíduo PET em pó e submetida ao tratamento em atmosfera inerte gerando decomposição térmica do polímero e formação de material carbonáceo. Além disso, o tratamento da amostra natural em atmosfera redutora de metano apresentou os melhores resultados de oxidação dos compostos orgânicos estudados, assim como estabilidade e possibilidade de reutilização em novos ciclos.

Portanto, a amostra do resíduo da mineradora e suas modificações apresentaram potencial de aplicação como catalisadores para a remoção de contaminantes orgânicos em água através do processo Fenton heterogêneo.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento (CAPES, CNPQ e FAPEMIG) pelo apoio na pesquisa, assim como a Pedreira Um Valemix e a UFMG pelas parcerias no projeto.

6. Referências

- [1] Instituto de Pesquisas Tecnológicas. *Rejeitos de Mineração*, São Paulo, Brasil. Disponível em <<http://www.ipt.br>>. Acesso em: 15 dez.2017.
- [2] Spinacé, M.A.; Paoli, M.A, *Química Nova*, 28 (2005) 65.
- [3] Guimarães, I.R.; Giroto, A.S.; Souza, W. F.; Guerreiro, M.C, *Applied Catalysis A: General*, 450 (2013) 106.
- [4] Jankovic, B.; Smiciklas, I.; Stajic-Trosic, J.; Antonovic, D, *International Journal of Mineral Processing*, 123 (2013) 46.
- [5] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, V.A.; Olivier, P.J.; Reinoso, F.R.; Rouquerol, J.; Sing, W.S.K, *Pure Appl. Chem*, 87 (2015) 1051.
- [6] Karimi, E.; Freitas, I. T.; Gomez, A.; Resende, E. De.; Gissane, C, Schlaf, M, *Applied Catalysis B: Environmental*, 145 (2014) 187.
- [7] Zhang, W.; Wu, P.; Yang, L.; Chang, Y.; Chao, Y.; Li, H.; Jiang, Y.; Jiang, W.; Xun, *Polymer Degradation and Stability*, 95 (2010) 7.
- [8] Castro C. S.; Oliveira, L.C.A.; Guerreiro, M.C, *Catalysis Letters*, 133 (2009) 41.

PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO TRICLOSAN: BATELADA E FLUXO CONTÍNUO

Fernanda F. Chiavenato^a, Michel Z. Fidelis^a, Yuri B. Fávaro^a, Maria Eduarda K. Fuziki^a, Onélia A. A. Dos Santos^b, Eduardo S. Chaves^a, Giane G. Lenzi^{a*}

^a Laboratório de Processo de Separação e Tecnologia Ambiental/ /Dpto. de Engenharia Química/ Universidade Tecnológica Federal do Paraná/ Avenida Monteiro Lobato, s/n-Km 04 CEP 84016-210, Ponta Grossa, Brasil.

^b Laboratório de Catálise /Dpto. De Engenharia Química/ Universidade Estadual de Maringá/ Avenida Colombo n^o5790 CEP 87020-900, Maringá, Brasil.

*E-mail: gianeg@utfpr.edu.br

Resumo

O triclosan é um composto que entra na categoria dos chamados micropoluentes. É encontrado principalmente em artigos de higiene tal como sabonetes, cremes e enxaguatórios bucais. Ele apresenta elevado risco pois, além de sua influência em matrizes ambientais ainda ser pouco conhecida, é capaz de se degradar facilmente em compostos mais tóxicos e estáveis. O presente trabalho, apresenta um processo alternativo para sua remoção: a aplicação da fotocatalise heterogênea utilizando como catalisador o dióxido de titânio. O catalisador foi caracterizado pelas seguintes técnicas: determinação da área superficial específica (método B.E.T), volume de poros, diâmetro médio de poros, Espectroscopia fotoacustica (PAS) e Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os testes catalíticos foram realizados em diferentes condições operacionais (pH, temperatura de calcinação do catalisador e massa de catalisador) para processo batelada. As melhores condições obtidas, no processo batelada, foram utilizadas para experimentos em fluxo contínuo em um reator espiral. Os resultados indicaram que em ambos os reatores, batelada e de fluxo contínuo, o triclosan apresentou um elevado percentual de degradação. O melhor resultado para o processo batelada (100% de degradação em 60min) foi obtido em pH 8,5, temperatura de calcinação do catalisador de 573K e massa de catalisador 0,5g. Nas mesmas condições, o processo contínuo em uma vazão de 0,0612 mL.s⁻¹ obteve 99% de degradação do triclosan, demonstrando a eficiência do processo.

Palavras chave: Poluentes emergentes, triclosan, fotocatalise, dióxido de titânio.

Abstract

Triclosan is a substance classified in the category of micropollutants and it is commonly found in hygiene articles such as soaps, dental creams and washers. It represents a great risk because its effects in environmental matrices are still little known and it easily degrades into more toxic and stable forms. This work presents an alternative process for triclosan removal: the application of heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide as a photocatalyst. The catalyst was characterized by determination of specific surface area (B.E.T method), pore volume, mean pore diameter, photoacoustic spectroscopy (PAS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The catalytic tests were performed in different operational conditions (pH, calcination temperature of catalyst and catalyst mass). The best conditions obtained in the batch process were used in the continuous flow experiments in a spiral reactor. The results indicated a high removal efficiency of triclosan in both the batch reactor and the continuous flow reactor. The best result for the batch process (100% degradation in 60min) was obtained at pH 8.5, TiO₂ calcined at 573K and 0.5g of catalyst mass. In the same conditions, the continuous process at a flow rate of 0.0612mL.s⁻¹ achieved 99% degradation of triclosan, demonstrating the efficiency of the process.

Keywords: Emerging pollutants, triclosan, photocatalysis, titanium dioxide.

1. Introdução

Nos últimos trinta anos, pesquisas sobre poluição aquática se dirigiram a poluentes prioritários comuns, como por exemplo bifenilas policloradas [1], metais potencialmente tóxicos [2,3], hidrocarbonetos poliaromáticos, DDT (dicloro-difenil-tricloroetano) [4] e seus derivados, entre outros.

Devido o surgimento de novas tecnologias de análise, muitas substâncias estão sendo identificadas. Estas substâncias, conhecidas como micropoluentes ou poluentes emergentes, provenientes do uso doméstico, estão presentes em rios, lagos, efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE) e água de abastecimento urbano, são encontradas ativas em concentrações pequenas – nanogramas por litro e causam enorme preocupação [5,6]. Entre os poluentes emergentes podemos citar: o triclosan, a cafeína e outros compostos utilizados como medicamentos (exemplos: ácido salicílico, paracetamol, atenolol, entre outros) [7,8].

Alguns métodos têm sido utilizados para tratamento de poluentes emergentes: adsorção [9], tratamento de lodo ativado, biorreatores de membrana [10], osmose reversa [11] e processos oxidativos avançados (POAS) [12].

Os POAs se caracterizam por poder transformar contaminantes orgânicos em gás carbônico, água e ânions inorgânicos por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes. São processos limpos e não seletivos, podendo ser utilizados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa quanto em fase gasosa. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, e o restante, de homogêneos [13].

Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem despertado grande interesse devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes. Essa tecnologia destrutiva pode promover a total degradação dos poluentes orgânicos para CO_2 e H_2O . O processo envolve a ativação de um material semiconductor como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , CdS e ZnS , por luz solar ou artificial [14].

Nesta direção, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a degradação do triclosan, em processo batelada e contínuo, por de fotocatalise heterogênea, utilizando TiO_2 como catalisador.

2. Experimental

2.1. Reagentes

Reagentes e soluções: Acetonitrila (UHPLC – Supergradiente) PAI-ACS – CH_3CN . Panreac - AppliChem. Lote 0000475265; Triclosan – Merck; Óxido de Titânio IV P.A – (TiO_2) – Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Lote 78956; Solução Básica de NaOH em concentração de 0,1 mol/L.

2.2 Caracterização do catalisador

O dióxido de titânio foi caracterizado pelo método B.E.T, espectroscopia fotoacústica e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), melhor detalhado em [3].

2.3 Testes Fotocatalíticos

Para a realização das reações em batelada utilizou-se um reator de borossilicato de 1L, um sistema de resfriamento $\sim 288\text{K}$ (banho ultratermostático modelo SL-152/10), um agitador Fisatom modelo 752A e uma bomba de ar VigoAr 60. A radiação UV, foi obtida por uma lâmpada de vapor de mercúrio-125W, a qual teve seu bulbo original de proteção removido (Figura 1). Para a reação em fluxo contínuo empregou-se uma bomba Watson Marlow 120S. Para medir a incidência de luz foi utilizado um sensor de UV da marca Sentry no modelo ST513.

As amostras foram centrifugadas utilizando uma centrífuga Excelsa Baby II Modelo 206-R nº 673 e, posteriormente analisadas. As análises cromatográficas do triclosan foram realizadas cromatógrafo líquido de alta eficiência da marca YL Clarity modelo 9100 equipado com uma pré-coluna, coluna C-18 de fase reversa e detector de ultravioleta visível (UV-VIS).

As condições estudadas foram pH 7 e 8,5, variações na massa de catalisador na faixa de 0,5 - 1g e temperatura de calcinação do catalisador de 573 e 773K.



Figura 1. Reator batelada de bancada para as reações de fotocatalise: A) Reator batelada; B) Agitação magnética; C) sistema de resfriamento; D) agitação magnética; E) Oxigenação da reação; F) Radiação UV e G) Suporte para a lâmpada.

O procedimento experimental consistiu em adicionar ao reator 500 mL da solução sintética de triclosan (solubilizado em uma mistura de acetonitrila e água ultra-pura, na proporção de 70:30 (v/v)), na concentração de 10 mg.L⁻¹ e o catalisador. A mistura reacional dentro da célula de reação foi mantida em suspensão por meio de agitação, na presença de O₂ a uma vazão de 5 cm³/min em equilíbrio com a suspensão. As reações tiveram duração de duas horas e alíquotas da solução foram retiradas em intervalos de tempos regulares (com 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos de reação).

Após a avaliação da atividade catalítica no reator batelada, as melhores condições foram utilizadas para testes em reator contínuo (espiral), conforme esquema apresentado na Figura 2. Sendo que neste reator contínuo a principal variável a ser analisada foi a vazão utilizada em cada experimento. As amostras retiradas foram centrifugadas e analisadas em cromatógrafo HPLC, para ambos os processos.

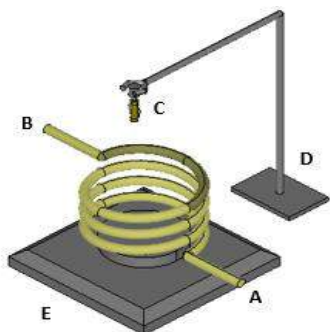


Figura 2. Reator contínuo de bancada para as reações de fotocatalise: A) Entrada da solução de TCS no reator; B) Saída; C) Radiação UV; D) Suporte para a lâmpada e E) Suporte para o reator.

O teste de fotólise, ou seja, de fotodegradação na presença de luz UV fornecida pela lâmpada de vapor de mercúrio e na ausência do catalisador, foi realizado. A metodologia experimental utilizada foi a mesma adotada nos testes catalíticos, descrita anteriormente, com o pH ótimo determinado pelas reações em batelada – tanto em reator batelada quanto em reator de fluxo contínuo.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do catalisador

Os resultados obtidos para o catalisador TiO₂ para a Área Superficial Específica, Volume de Poros e Diâmetro Médio de Poros, calcinados a 573 e 773K, respectivamente, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados pelo método B.E.T de temperatura de calcinação (T), área específica (S₀), volume de poros (Vp) e diâmetro médio de poros (d_m).

| Catalisador | T (K) | S ₀ (m ² /g) | Vp (cm ³ /g) | d _m (Å) |
|------------------|-------|------------------------------------|-------------------------|--------------------|
| TiO ₂ | 773 | 16,74 | 0,023 | 27,77 |
| | 573 | 14,00 | 0,021 | 30,75 |

Os resultados indicam que o aumento da temperatura de calcinação (573 para 773K) ocasionou um aumento na área superficial específica. Este resultado era esperado, uma vez que a calcinação foi realizada em rampas de aquecimento (gradualmente), ocorrendo a remoção dos resíduos na superfície do catalisador e, conseqüentemente, um aumento da área superficial específica [15].

Os resultados da espectroscopia fotoacústica (Figura 3) indicaram que com a calcinação houve pouca alteração no band gap dos catalisadores, 2,943 eV para 573K e 2,948 eV para 773K. Desta forma, a banda de absorção mudou de 421nm (573K) para 420 nm (773K). Em termos de influência na atividade catalítica, pode-se dizer que um band gap menor é favorável uma vez que, a lacuna entre a banda de valência e a banda de condução será menor.

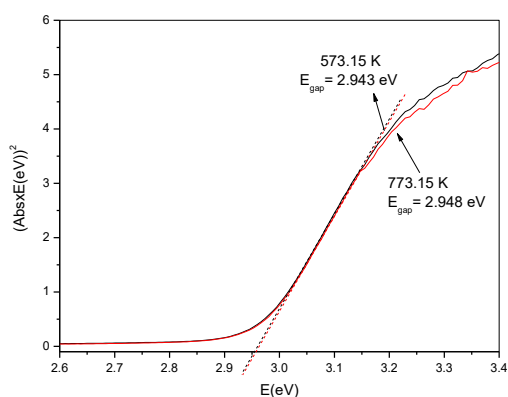


Figura 3. Resultados de *band gap* para o dióxido de titânio calcinado a 573 e 773K.

A partir dos espectros de FTIR do TiO_2 apresentados na Figura 4, observou-se que ocorreu uma mudança na análise de FTIR do catalisador, comparando o antes e o após a utilização na degradação do triclosan (fotocatálise). Foi detectada uma banda nova entre 1680 e 1620 cm^{-1} para bandas de combinações fracas e bandas de tonalidade. Para o triclosan, a forte absorção de hidrocarbonetos halogenados resulta das vibrações de estiramento da ligação carbono-halogênio e as bandas mais proeminentes e informativas nos espectros de compostos aromáticos ocorrem na faixa de baixa frequência entre 900 e 670 cm^{-1} [16].

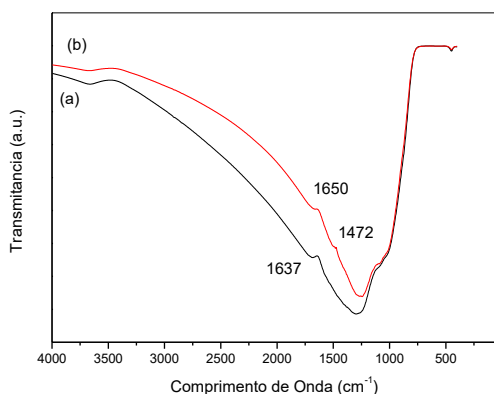


Figura 4. Espectro de FTIR (a) antes e (b) após a fotocatalise.

3.2. Reações de fotocatalise em batelada

Com os resultados obtidos no reator batelada foi possível determinar as condições ótimas de pH, massa de catalisador e temperatura de calcinação do catalisador, avaliando a atividade catalítica na fotocatalise heterogênea com a utilização de TiO_2 . Vale também acrescentar que a incidência de luz foi medida ($2,48\text{ mW/cm}^2$) e que esse resultado foi mantido em todas as reações realizadas.

A Figura 5 apresenta os dados cinéticos obtidos para a degradação do Triclosan, nas diferentes condições estudadas.

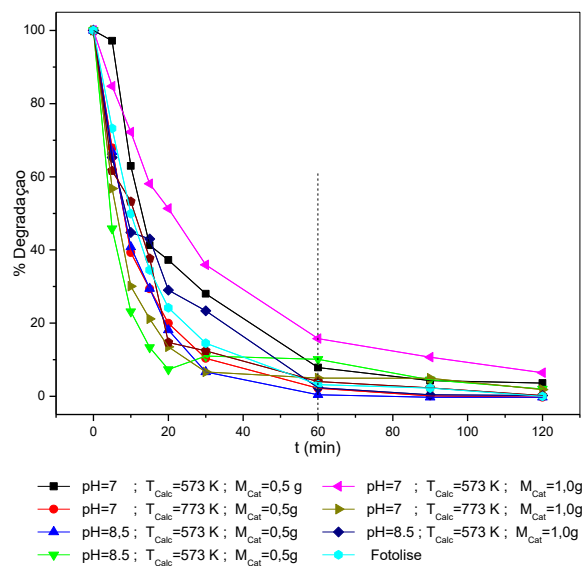


Figura 5. Curvas das reações em batelada, em diferentes condições.

As reações, ao fim de 120 minutos, apresentaram degradação de triclosan aproximadamente iguais. Assim, analisando a Figura 5, optou-se por uma velocidade de reação maior. As condições ótimas encontradas foram: pH 8,5, 0,5g de catalisador calcinado a 773K, que contou com uma degradação de 92,7% do triclosan com 20 minutos de reação.

Resultados próximos foram descritos por Koseira et al. (2017) utilizando o catalisador em suspensão e imobilizado de ZnO .

3.3. Reações de fotocatalise em fluxo contínuo

Nas reações realizadas em fluxo contínuo foram analisadas as vazões, ou seja, o tempo de residência em que a solução sintética de triclosan permaneceu no reator. As vazões analisadas foram as correspondentes à $0,0612\text{ mL.s}^{-1}$ (30 rpm), $0,1230\text{ mL.s}^{-1}$ (60 rpm) e $0,1690\text{ mL.s}^{-1}$ (90 rpm).

A Figura 6 apresenta o percentual de degradação nas vazões estudadas e na fotólise na menor vazão, após o regime permanente ser estabelecido.

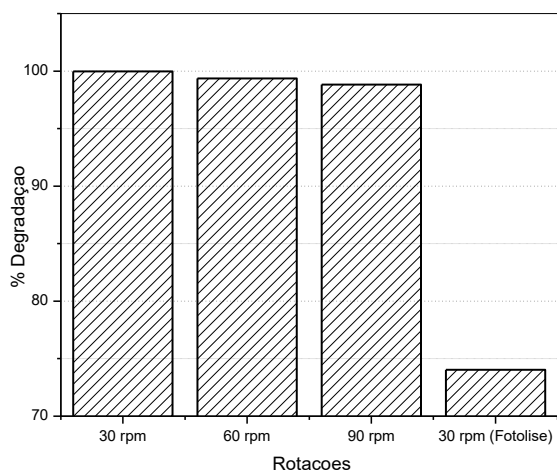


Figura 6. Percentual de degradação do triclosan em fluxo contínuo.

Percebe-se que nas condições ótimas, pH=8,5 com concentração de catalisador 0,5g (calcinado a 773K), a vazão que acarretou na maior degradação de triclosan por fotocatalise foi 0,0612 mL.s⁻¹, o que é esperado pois mantém o meio reacional exposto à luz por um tempo maior. A fotólise, mesmo na melhor condição de vazão, não foi tão eficiente quanto a fotocatalise, enquanto uma acarreta em quase 100% de remoção, a outra não ultrapassa os 75%.

4. Conclusões

As caracterizações realizadas nos catalisadores indicaram que o aumento da temperatura de calcinação (573 para 773K) ocasionou um aumento na área superficial específica. Não ocorreu uma mudança significativa no *band gap* do TiO₂ nas diferentes temperaturas de calcinação e os resultados de FTIR indicaram uma adsorção do triclosan após o processo.

Quando analisamos os resultados das reações, tanto em reator batelada e em reator contínuo, conclui-se que a fotocatalise, é mais eficaz que apenas a fotólise. Ressalta-se também, a eficiência do processo em fluxo contínuo apresentando em torno de 99% para a fotocatalise e 75% para a fotólise.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

6. Referências

- [1] M. Komancová, I. Jurcová, L. Kocháanková, J. Burkhard, *Chemosphere* 50 (2003) 537–543.
- [2] K. B. Fontana, G. G. Lenzi*, E. C. R. Seára, E. S. Chaves, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 151 (2018) 127–131.
- [3] G. G. Lenzi, C. V. B. Fávero, L. M. S. Colpini, H. Bernabe, M. L. Baesso, S. Specchia, O. A. A. Santos, *Desalination* 270 (2011) 241–247.
- [4] J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul, *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 50 (2015) 247–260.
- [5] K. K. Barnes, D. W. Kolpin, E. T. Furlong, S. D. Zaugg, M. T. Meyer, L. B. Barber, *Science Total Environment*, 402 (2008) 192-200.
- [6] M. J. Focazio, D. W. Kolpin, K. K. Barnes, E. T. Furlong, M. T. Meyer, S. D. Zaugg, L. B. Barber, M. E. Thurman, *Science Total Environment*, 402 (2008) 201-216.
- [7] S. Li, J. Luo, Y. Wan, *Journal of Membrane Science*, 549 (2018) 120-128.
- [8] Y. G. W. Luo, H.H. Ngo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X. C. Wang, *Science Total Environment*, 473-474 (2014) 619-641.
- [9] O. Sacco, V. Vaiano*, M. Matarangolo, *Separation and Purification Technology*, 20 (2018) 303-310.
- [10] E. Fernandez-Fontaina, F. Omil, J. M. Lema, M. Carballa, *Water Research*, 46 (2012) 5434-5444.
- [11] F. Buseti, M. Ruff, K. L. Linge, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 1 (2015) 659-667.
- [12] X. Chen, J. Richard, Y. Liu, E. Dopp, J. Tuerk, K. Bester, *Water Research*, 46 (7) (2012) 2247-2256.
- [13] C. P. D. A. B. Teixeira, W. D. F. Jardim. *Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos*. Campinas, Brasil, 2004, 3.
- [14] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33–177.
- [15] G. G. Lenzi, M. K. Lenzi, M. L. Baesso, A. C. Bento, L. M. M. Jorge, O. A. A. Santos, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 4811–4815.
- [16] M. ORHAN, D. KUT, C. GUNESOGLU. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 32 (2012) 293-304.
- [17] V. S. Kosera, T. M. Cruz, E. S. Chaves, E. R. L. Tiburtius, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 344 (2017) 184–191.

UTILIZACIÓN DE TiO₂ DOPADO CON PALADIO EN LA FOTODEGRADACIÓN DE FENOL EN PRESENCIA DE SUSTANCIAS HÚMICAS

Lucía Rossi^{a,b,*}, Janina A. Rosso^c, Adriana Ipiña^d, Paula I. Villabrille^a

^a Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CCT La Plata–CONICET, La Plata, Argentina.

^b Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.

^c Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CCT La Plata–CONICET, La Plata, Argentina.

^d Instituto de Física Rosario (IFIR), Universidad Nacional de Rosario, CCT Rosario-CONICET, Rosario, Argentina.

*E-mail: rossilucia@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

En este trabajo se prepararon materiales de TiO₂ dopados con paladio mediante el método sol-gel en distintas condiciones, incluyendo la utilización de Tween 80 como agente director de estructura. Se estudió el efecto de las condiciones de síntesis en las propiedades de cada material: fisisorción de Nitrógeno a 77 K, difracción de Rayos X, espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis y microscopía electrónica de barrido.

Se evaluó la actividad fotocatalítica para la degradación selectiva de fenol en presencia de Ácido Húmico Aldrich (como modelo de materia orgánica natural). Se utilizó un fotoreactor Rayonet-100 con lámparas UV y Vis. Todos los materiales preparados mostraron fotoactividad para la degradación de fenol. El contenido óptimo de paladio fue de 0,10 % at. Los materiales sintetizados en presencia Tween lograron mayor porcentaje de degradación de fenol en presencia de AHA que sus análogos sin Tween.

Se obtuvo un 74 % de degradación de fenol en presencia de AHA utilizando 0.10PdTiTw, por exposición solar durante 5 horas. Estos resultados indican la potencial aplicación de este material para la degradación selectiva de contaminantes en efluentes acuosos con matrices complejas.

Palabras clave: Paladio, Tween 80, fotocatalisis, fenol, ácido húmico.

Abstract

TiO₂ materials doped with palladium were prepared by the sol-gel method under different conditions, including the use of Tween 80 as a structure directing agent. The effect of the synthesis conditions on the properties of each material was studied by Nitrogen physisorption at 77 K, X-ray diffraction, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and scanning electron microscopy.

The photocatalytic activity for the selective degradation of phenol in the presence of Aldrich Humic Acid (as a model of natural organic matter) was evaluated. A Rayonet-100 photoreactor with UV and Vis lamps was used. All prepared materials showed photoactivity for phenol degradation. The optimum content of palladium was 0.10% at. Materials synthesized in the presence of Tween achieved a higher percentage of phenol degradation in the presence of AHA than the analogous without Tween.

By exposure to sunlight for 5 hours, a 74% degradation of phenol was obtained in the presence of AHA using 0.10PdTiTw. These results indicate the potential application of this material for the selective degradation of pollutants in aqueous effluents with complex matrices.

Keywords: Palladium, tween 80, photocatalysis, phenol, humic acid.

1. Introducción

En los últimos años se han desarrollado diversos métodos alternativos para la remoción de contaminantes en aguas. La Ley Nacional N°24.051 incluye niveles guía para diferentes usos de agua para los compuestos de tipo Y39, entre los que figura el fenol [1].

Entre los métodos no convencionales de tratamiento de efluentes se encuentran los procesos avanzados de oxidación, utilizando en muchos de ellos semiconductores como fotocatalizadores. El TiO_2 se ha utilizado en numerosos estudios. Si bien tiene las ventajas de ser de bajo costo, estable, no tóxico y altamente disponible, tiene algunas limitantes como la alta recombinación de los portadores de carga (electrón en la banda de conducción y hueco en la banda de valencia) y la falta de selectividad [2].

El dopaje con metales puede disminuir el grado de recombinación [3] mejorando la eficiencia del proceso fotocatalítico. En particular, el dopado con paladio (en distintos estados de oxidación) ha demostrado buenos resultados para la degradación de fenol, alcohol nitro-bencílico o azul de metileno [4, 5, 6, 7, 8].

En cuanto a la falta de selectividad de estos materiales, es una limitación relevante cuando se plantea la aplicación en efluentes donde, usualmente la concentración del contaminante es baja respecto de las otras sustancias presentes en el medio, tales como materia orgánica natural. Estas sustancias podrían actuar como *scavengers* sobre la superficie del catalizador ocupando los sitios activos [9]. Diversos estudios han mostrado que al agregar surfactantes no iónicos en el momento de la síntesis de los fotocatalizadores se podrían direccionar las características texturales del material [10,11].

En este trabajo se prepararon materiales de TiO_2 dopados con paladio mediante el método sol-gel en distintas condiciones, incluyendo la utilización de Tween 80 como agente director de estructura. Se estudió el efecto de las condiciones de síntesis en las propiedades de cada material y se evaluó su actividad fotocatalítica para la degradación selectiva de fenol en presencia de Ácido Húmico Aldrich (como modelo de materia orgánica natural). Adicionalmente, se llevaron a cabo pruebas con el propósito de explorar la posibilidad de utilizar radiación solar, comprobando así su aprovechamiento.

2. Experimental

2.1. Preparación de los materiales

Los materiales basados en TiO_2 se sintetizaron por el método de sol-gel siguiendo el procedimiento descrito por Martin y col. [12], utilizando tetraisopropóxido de titanio (TTIP), y acetilacetato de paladio ($\text{Pd}(\text{acac})_2$) como precursores de los iones metálicos. Se trabajó con una relación molar TTIP:EtOH:H₂O:HNO₃ de 1:28:169:6. Se prepararon materiales con y sin el agregado de un surfactante no iónico, Tween 80 (Tw). Se utilizó una relación Tw:TTIP de 0.025:1.

Los xerogeles obtenidos fueron molidos y calcinados a 400°C, durante 1 hora, sin circulación de aire.

Las muestras de TiO_2 dopado con paladio se prepararon para dar un nivel de dopaje desde 0,01 a 1,00 % atómico nominal (0.01PdTi, 0.10PdTi, 1.00PdTi.). Se prepararon también dos materiales sin dopar, sin Tween (Ti) y con Tween (TiTw), como referencias.

2.2. Caracterización de los materiales

Los materiales se caracterizaron por fisisorción de Nitrógeno a 77 K (Micromeritics ASAP 2020), difracción de Rayos X (PANalytical X'Pert Pro), espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (Perkin-Elmer) y microscopía electrónica de barrido (Philips SEM 505).

2.3. Ensayos en reactor fotoquímico

La degradación de fenol se estudió en suspensiones acuosas de los materiales sintetizados para evaluar su actividad fotocatalítica. En una primera serie de ensayos la mezcla de reacción se obtuvo mediante la dispersión por ultrasonido de catalizador (1 g L⁻¹) y fenol (50 µM) en agua ultrapura (Millipore Milli-Q). En la segunda serie de ensayos la mezcla de reacción contenía 12 mg L⁻¹ de Ácido Húmico Aldrich (AHA), como un modelo de materia orgánica natural.

Se utilizó un reactor Rayonet RPR-100, empleando un tubo de vidrio de transmitancia conocida de 100 ml de capacidad, con agitación continua, rodeado por lámparas UV o Vis cuyos espectros de emisión fueron medidos y caracterizados con la geometría del reactor [13]. Los ensayos se monitorearon durante 2 o 5 horas, según el conjunto de lámparas.

Las muestras fueron tomadas periódicamente y luego filtradas por membrana de 0,45 µm. Se midió el contenido de Carbono Total (CT), Shimadzu TOC-5000A. Cuando fue necesario, se

removió el AHA de las muestras para que no interfiera en la medición de la concentración de fenol: se disminuyó el pH con HClO_4 , se filtró (por membrana de $0,45 \mu\text{m}$) y se neutralizó con el agregado de NaOH . La concentración del contaminante se determinó por HPLC (HP 1050 serie Ti) con columna C18 Restek Pinnacle II (particle size $5 \mu\text{m}$, $4,6 \text{ mm id}$, 250 mm) con el uso de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_3\text{PO}_4$ ($0,1\% \text{ v/v}$) $50/50 \text{ v/v}$ como mezcla eluyente a flujo constante de $0,8 \text{ ml min}^{-1}$. El porcentaje de degradación se calculó con la concentración de fenol determinada por HPLC mientras que el porcentaje de mineralización se calculó a partir de los valores de TOC (es decir, incluyendo el fenol, el AHA y todos los posibles intermediarios orgánicos que estén presentes en la solución acuosa filtrada).

Para evaluar la fotólisis directa y la adsorción del fenol y AHA en los materiales, se estudió la evolución de la concentración de fenol y AHA en solución acuosa con irradiación (sin catalizador) y sin irradiación (con cada catalizador), respectivamente. Ambos ensayos se procesaron y analizaron de la manera anteriormente descrita.

2.4. Ensayos con exposición solar

La mezcla de reacción se obtuvo mediante la dispersión por ultrasonido del catalizador 0.10PdTiTw (1 g L^{-1}), fenol ($250 \mu\text{M}$), AHA (12 mg L^{-1}), y agua ultrapura (Millipore Milli-Q). Se prepararon dos controles: uno con el catalizador TiTw (material sin dopar) y otro en ausencia de catalizador (para evaluar la fotólisis directa del fenol y del AHA).

Se utilizaron cristalizadores tapados con cajas de Petri de vidrio de transmitancia conocida, con agitación continua, como en ensayos anteriores [13]. Las exposiciones se realizaron en la ciudad de La Plata, un día de cielo despejado y fecha cercana al solsticio de verano del hemisferio sur. Los ensayos se monitorearon durante 5 horas, de $10:30 \text{ am}$ a $3:30 \text{ pm}$ (intervalo de mayor intensidad solar). Las muestras fueron tomadas periódicamente y procesadas de la manera anteriormente descrita.

La radiación recibida por los sistemas se midió simultáneamente a los ensayos. Se utilizaron dos radiómetros para detectar la irradiancia solar *in situ*, uno para el rango UV (Solarmeter model 5.0) y otro para el rango Vis+NIR (Solarmeter model 10.0). Las mediciones se realizaron cada 15 minutos y el valor obtenido en cada una de ellas se multiplicó por la transmitancia del recipiente de Petri para el rango espectral correspondiente. Las irradiancias transmitidas, UV y Vis+NIR, fueron integradas en el tiempo, obteniendo las dosis

$H_{\text{UV,T}}^{\text{S}}$ y $H_{\text{Vis+NIR,T}}^{\text{S}}$, respectivamente. Finalmente, la dosis solar total (UV+Vis+NIR) que recibe la solución es $H_{\text{UV+Vis+NIR,T}}^{\text{S}} = H_{\text{UV,T}}^{\text{S}}$ y $H_{\text{Vis+NIR,T}}^{\text{S}}$.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los materiales

En la Figura 1 se representan los patrones de DRX de los materiales Ti, 0.01PdTi , 0.10PdTi y 1.00PdTi . La presencia de picos de difracción en posiciones 2θ de $25,2^\circ$; $37,8^\circ$; $48,0^\circ$; $54,0^\circ$ y $54,9^\circ$ permiten confirmar la existencia de la fase anatasa de TiO_2 en todos los casos (tarjeta JCPDS número 89-4921). Para TiTw y 0.10PdTiTw se observaron difractogramas similares. De acuerdo a la ecuación de Scherrer [14], usando el ensanchamiento del pico principal de la fase anatasa $2\theta=25,2^\circ$, se estimó el tamaño de partícula primaria para todos los materiales. Dichos valores no presentaron variaciones significativas con el agregado de paladio y/o la presencia de Tween en la síntesis. El valor correspondiente al 0.10PdTiTw es de $9,13 \text{ nm}$.

Para la muestra con mayor contenido de paladio se observa un pico adicional en posición $2\theta=33,8^\circ$, que puede asignarse al plano (101) de la fase tetragonal del PdO (tarjeta JCPDS número 41-1107). Se evidencia así la cristalización de ambos óxidos PdO/TiO_2 luego de la calcinación a 400°C . Cabe mencionar que el PdO no pudo ser identificado en los patrones de DRX de 0.01PdTi y 0.1PdTi , esto puede atribuirse al menor contenido de Pd y/o al límite de detección de la técnica.

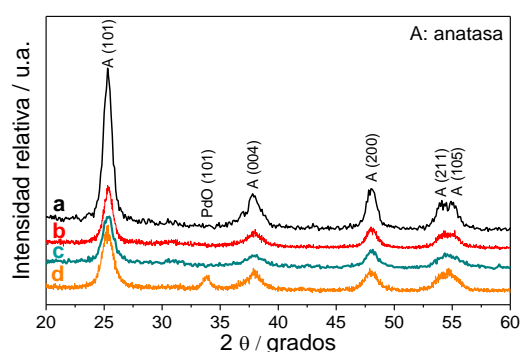


Figura 1. Difractogramas de RX de los xerogeles **a)** Ti, **b)** 0.01PdTi , **c)** 0.10PdTi y **d)** 1.00PdTi calcinados a 400°C .

La Figura 2 muestra los espectros de absorción en el UV-Vis de Ti, 0.01PdTi , 0.10PdTi y 1.00PdTi . Se evidencia un cambio en la absorción hacia el visible a medida que se incrementa el contenido de paladio. Esto se corresponde con el cambio de coloración observado, desde el blanco hasta el marrón oscuro. La banda en 500 nm para

la muestra de 1.00PdTi (curva d, Figura 2) constituye otra evidencia de la existencia de PdO [15].

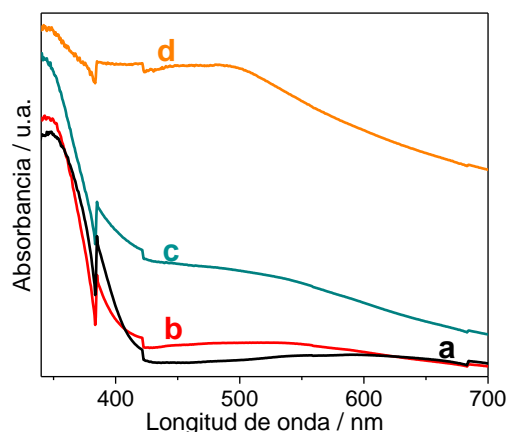


Figura 2. Espectros DRS de los xerogeles **a)** Ti, **b)** 0.01PdTi, **c)** 0.10PdTi y **d)** 1.00PdTi calcinados a 400°C.

En base al estudio realizado por microscopía de barrido, los materiales se caracterizaron por formas angulosas heterogéneas y tamaños del orden de μm . Se muestran algunas microfografías a modo de ejemplo en la Figura 3.

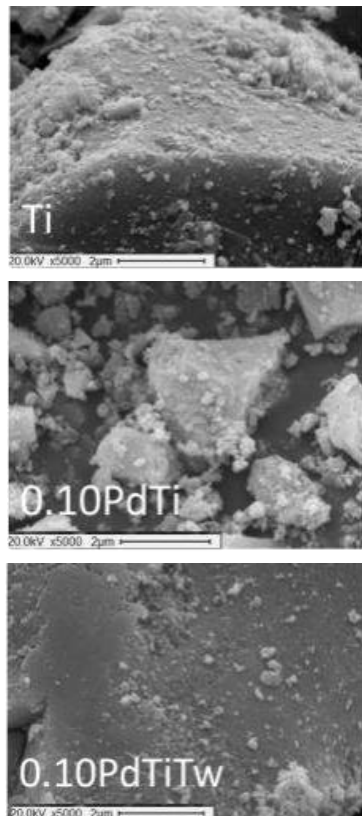


Figura 3. Imágenes SEM de los xerogeles Ti, 0.01PdTi y 0.10PdTiTw calcinados a 400°C.

Se puede observar un menor aglomerado de las partículas primarias por efecto del uso de Tween durante la síntesis del material 0.10PdTiTw.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de todos los materiales (no presentadas aquí) se pueden clasificar según la IUPAC como Tipo IV, caracterizadas por un ciclo de histéresis causado por condensaciones capilares dentro de los mesoporos [16]. A partir de éstas se determinaron los parámetros texturales, área superficial BET (A_{BET}), volumen de poro (V_p) y tamaño de poro (D_p). Dichos valores no presentaron variaciones significativas con el agregado de paladio y/o la presencia de Tween en la síntesis. Los valores correspondientes para el material 0.10PdTiTw son $A_{\text{BET}}= 99,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; $V_p= 0,17 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y $D_p=4,99 \text{ nm}$.

3.2. Degradación de fenol

Se estudió la influencia del contenido de paladio en la actividad de los materiales para la degradación de fenol ($[\text{fenol}]_0=50\mu\text{M}$, con lámparas UV o Vis). Todos los materiales mostraron buena degradación de fenol, como se muestra en la Figura 3.

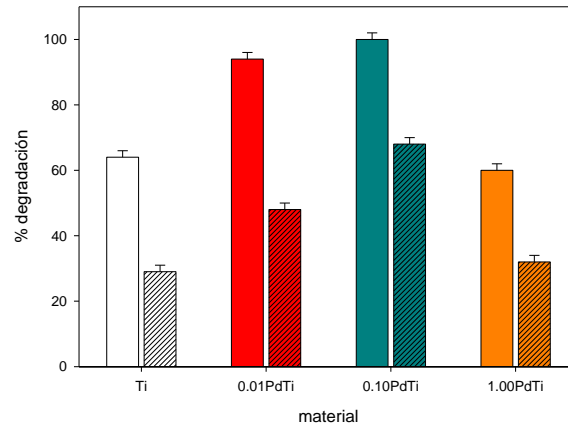


Figura 3. Efecto del contenido de paladio en el material sobre la degradación del fenol ($[\text{fenol}]_0=50 \mu\text{M}$). Las barras lisas y rayas corresponden a la irradiación con lámparas UV (2 horas) y con lámparas Vis (5 horas), respectivamente.

Tanto en los ensayos realizados con lámparas UV como Vis, el catalizador 0.10PdTi presentó una mayor degradación que los otros materiales, $100\% \pm 2\%$ y $68 \pm 2\%$, respectivamente. Por lo tanto, se consideró que el contenido óptimo de paladio para estos ensayos es 0.10% at. La existencia de una concentración de dopante óptima es frecuente para este tipo de materiales

[17]. Al aumentar el contenido de paladio se produce un aumento de la absorción de luz visible, tal como lo demuestran los espectros presentados en la Figura 2. Sin embargo, los dominios de PdO grandes (observados en DRX para 1.00PdTi, Figura 1) podrían actuar como centros de recombinación, perjudiciales para fotocatalisis. Por lo tanto, la mayor actividad observada para el 0.10PdTi se puede atribuir a la máxima absorción de luz, con separación de carga eficiente.

3.3. Degradación de fenol en presencia de AHA

La degradación de fenol en presencia de AHA, con 0.10PdTi y lámparas UV (2 horas) alcanzó el $64 \pm 2 \%$, poniendo de manifiesto el efecto inhibitor del AHA. Para superar esta limitación, se decidió preparar un catalizador con 0.10 % at. de paladio en presencia de Tween 80, 0.10PdTiTw. Este material y su correspondiente material de referencia sin dopar (TiTw) se ensayaron para la degradación de fenol ($[\text{fenol}]_0=50\mu\text{M}$, 2 horas con lámparas UV o 5 horas con lámparas Vis) en presencia de AHA ($[\text{AHA}]_0=12\text{ mg L}^{-1}$).

El 0.10PdTiTw mostró mayor degradación de fenol que el 0.10PdTi, $84 \pm 2 \%$ y $67 \pm 2 \%$ para lámparas UV y Vis, respectivamente. Cabe destacar que ambos valores son mayores que los correspondientes al material de referencia TiTw, $69 \pm 2 \%$ y $29 \pm 2 \%$ para lámparas UV y Vis, respectivamente.

Dado el buen resultado que presentó el catalizador 0.10PdTiTw para la degradación de fenol en presencia de AHA, tanto irradiándolo con lámparas UV como Vis, se implementó un ensayo de exposición al sol.

Se estudió la evolución temporal de la concentración de fenol por exposición a la radiación solar. La variación de la concentración durante 5 horas, puede expresarse en términos del tiempo de exposición o bien, en función de la dosis (energía recibida por unidad de superficie), esta última se muestra en Figura 4.

La $H_{\text{UV+VIS+NIR,T}}^{\text{S}}$ recibida por la mezcla de reacción luego de 5 horas fue de 15206 kJ m^{-2} , este valor incluye un 5% de radiación UV.

La utilización de 0.10PdTiTw permitió la degradación del $74 \pm 2 \%$ del fenol, en presencia de AHA. Este valor es mayor que el obtenido con TiTw, de acuerdo con la mayor absorción de luz solar por parte del material dopado con paladio. Para el control sin catalizador no se observó degradación de fenol, indicando que el efecto de la fotólisis directa fue irrelevante.

Cabe destacar que la degradación de fenol utilizando 0.10PdTiTw se vio acompañada de la disminución del CT (círculos blancos en la Figura 4) indicando mineralización en la mezcla de reacción.

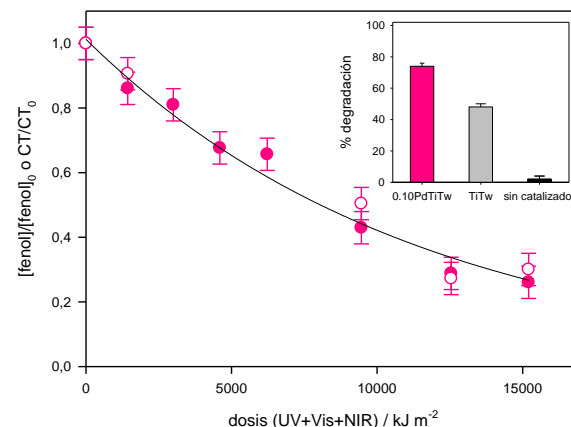


Figura 4. Evolución de la concentración de fenol y el contenido de carbono total (CT), normalizadas con los valores iniciales ($[\text{fenol}]_0=250\mu\text{M}$, $\text{CT}_0=38,6\text{ ppm}_\text{C}$) en función de la dosis solar total utilizando 0.10PdTiTw. Cuadro superior: Porcentaje de degradación de fenol con 0.10PdTiTw (rosa), TiTw (gris) y sin catalizador (negro), luego de 5 horas de exposición solar.

4. Conclusiones

Todos los materiales preparados mostraron fotoactividad para la degradación de fenol. El contenido óptimo de paladio fue de 0,10 % at.

Los materiales sintetizados en presencia Tween lograron mayor porcentaje de degradación de fenol en presencia de AHA.

Se obtuvo un 74 % de degradación de fenol en presencia de AHA utilizando 0.10PdTiTw, por exposición solar durante 5 horas.

Estos resultados indican la potencial aplicación de este material para la degradación selectiva de contaminantes en efluentes acuosos con matrices complejas.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado con PIP 0329 CONICET 2015 y X755 UNLP 2016. Los autores agradecen la colaboración de Lic. G. Kürten (CIG), Dr. J. Tara (CINDECA) en las determinaciones experimentales de DRX y fisisorción de N_2 , respectivamente.

6. Referencias

- [1] Decreto Reglamentario 831/93, en su Anexo 2, Tabla 1 (1993).
- [2] E. Grabowska, J. Reszczynska, A. Zaleska, *Water Research*, 46 (2012) 5453.
- [3] U.G. Akpan, B.H. Hameed, *Applied Catalysis A: General*, 375 (2010) 1.
- [4] M. Maicu, M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navío, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 217 (2011) 275.
- [5] Y. Li, C. Zhang, H. He, *Catalysis Today*, 281 (2017) 412.
- [6] S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.W. Bahnemann, V. Murugesan, *Water Research*, 38 (2004) 3001.
- [7] E. H. Kim, H. C. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2016 (2016) 1
- [8] S. Yurdakal, B. S. Tek, Ç. Değirmenci, G. Palmisano, *Catalysis Today*, 281 (2017) 53.
- [9] H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He, *Water Research*, 79 (2015) 128.
- [10] S.T. Oh, J.S. Choi, H.S. Lee, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 267 (2007) 112.
- [11] H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou, *Thin Solid Films*, 510 (2006) 107.
- [12] M.V. Martin, P.I. Villabrille, J.A. Rosso, *Environ Sci Pollut R*, 22 (2015) 14291.
- [13] M.V. Martin, A. Ipiña, P.I. Villabrille, J.A. Rosso, *Environ Sci Pollut R*, 24 (2017) 6013.
- [14] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, *Nat Mater*, 12 (2013) 798.
- [15] L. Shi , Q. Han, L. Cao, F. Zhao, C. Xia, *J Nanopart Res*, 18 (2016) 364.
- [16] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemienewska, *Pure Appl Chem*, 57 (1985) 603.
- [17] A. A. Ismail, *Applied Catalysis B: Environmental*, 117 (2012) 67.

CATALISADORES A PARTIR RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELERÔNICOS (REEE) SUPORTADOS PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Andrade, Izabella C. N. P.^a; Andrade, Caio Braga^a; Martins, Amanda R.^b; Belardi, Rose-Marie^c; Rosmaninho, Marcelo G.^{a*}

^a Departamento de Química/ICEB/Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brasil

^c Departamento de Química/ICEx/Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil

^d Departamento de Química/Universidade Federal de Itajubá. Campus Itabira, Itabira, Brasil

*mgrosmaninho@iceb.ufop.br

Resumo

O aumento da produção de equipamentos elétricos e eletrônicos leva a uma grande geração de resíduo. O descarte não apropriado desse resíduo pode levar a contaminações ambientais. Esses resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) podem ser submetidos a uma rota de tratamento e reutilizados como catalisadores. Neste trabalho, o REEE foi tratado e suportado em alumina e nióbia gerando assim dois catalisadores CBAI e CBNb, respectivamente. Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas: TG, adsorção e dessorção de N₂, TPR, Uv-vis por refletância difusa. Os catalisadores apresentam baixa área superficial e valores de *band-gap* que sugerem atividade fotocatalítica na região do ultravioleta-visível. A atividade catalítica dos materiais foi avaliada em processos oxidativos avançados para a degradação de corantes.

lixo eletrônico, POA, resíduo de equipamentos elétricos e eletrônicos, caracterização de resíduos sólidos

Abstract

The increase in production of electrical and electronic equipment leads to a large generation of waste. Non-appropriate disposal of this residue may lead to environmental contamination. These waste electrical and electronic equipment (WEEE) can be subjected to a treatment route and reused as catalysts. In this work, the WEEE was treated and supported on alumina and niobium, thus generating two catalysts CBAI and CBNb, respectively. The materials were characterized by several techniques: TG, adsorption and desorption of N₂, TPR, Uv-vis by diffuse reflectance. The catalysts present low surface area and band-gap values that suggest photocatalytic activity in the ultraviolet-visible region. The catalytic activity of the materials was evaluated in advanced oxidative processes for the degradation of dyes

e-waste, AOP, waste electrical and electronic equipment, waste characterization

1. Introdução

O crescente aumento na utilização de aparelhos eletrônicos, tais como computadores e telefones celulares, tem gerado uma quantidade cada vez maior de resíduos. Estes resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) são complexos, possuindo metais nobres, como o ouro, metais base, como ferro e alumínio, além de materiais cerâmicos e poliméricos. Com isso o descarte inadequado destes materiais pode causar sérios problemas ambientais. Além de um desperdício de metais com valor agregado.

Atualmente, as rotas de tratamento do REEE e recuperação dos metais nele presentes, são complexas e de alto custo, sendo economicamente viável apenas em alguns casos. Neste trabalho é apresentada uma nova rota fácil e de baixo custo para o tratamento de REEE.

Nele, uma mistura contendo metais extraídos de uma amostras de REEE foi utilizada como fonte de metais, os quais foram suportados em Al_2O_3 e Nb_2O_5 para a geração dos catalisadores CBAI e .CBNb, respectivamente. Os materiais produzidos foram caracterizados e suas atividades catalíticas foram avaliadas em processos oxidativos avançados (POA), especificamente em processos tipo-Fenton, foto-Fenton e fotocatalise, na degradação de compostos orgânicos em água, usando os corantes azul de metileno e índigo carmim como moléculas modelos.

2. Experimental

2.1. Extração hidrometalúrgica

Placas de circuitos integrados (PCI) de computadores foram utilizadas como fonte dos metais a serem suportados. Essas placas foram inicialmente trituradas em moinho de facas e, então, tratadas com água régia (HCl/HNO_3 3:1) a quente para solubilização dos metais, obtendo-se uma solução ácida denominada SPM.

2.2. Síntese dos catalisadores

A impregnação dos metais extraídos nos suportes Al_2O_3 e Nb_2O_5 foi realizado através de impregnação por via úmida. Para esse processo a SPM foi diluída 10 vezes e então lentamente adicionada, sob agitação magnética, á uma suspensão contendo 3,0 g do suporte e 250 mL de água destilada. Após a completa adição da SPM a suspensão deixada a 100 °C, sob agitação constante, até a completa evaporação da água. O material resultante foi então colocado em uma

estufa a 80°C por 24 h e depois calcinado em forno tubular a 450 °C por 3 horas (taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}), sob atmosfera de ar.

Os materiais produzidos foram denominados CB-Nb e CB-Al para os suportes de nióbia (Nb_2O_5) e alumina (Al_2O_3), respectivamente.

2.3. Caracterização

Os materiais produzidos foram caracterizados por diversas técnicas, tais como:

Análise termogravimétrica (TG, termobalança Shimadzu Instruments TGA 60H, fluxo de ar de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento 10 °C min^{-1}).

Os valores de *band-gap* dos catalisadores foram obtidos através de espectroscopia na região do ultravioleta e visível por refletância difusa (UV-RD, Shimadzu Instruments UV-2550, 200-800 nm), utilizando a metodologia de Kubelka-Munk e o formalismo de Tauc

As medidas de área superficial específica e porosidade foram realizadas em um equipamento Autosorb 1, Quantachrome Instruments, sendo as áreas superficiais específicas calculadas pelo método BET e os tamanhos e volumes de poros pelo método BJH.

Medidas de Redução à temperatura programada (TPR) foram obtidas em um equipamento CHEMBET 3000 TPR da Quantachrome Instruments, utilizando uma mistura de 10% H_2 em N_2 (fluxo de 25 mL min^{-1}) e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} até 1000 °C).

As medidas dos pontos de carga zero (PCZ) dos materiais foram conduzidas em um equipamento NANO SIZE ZS (Malvern) em pH 5,5.

2.4. Testes catalíticos

Os materiais produzidos foram utilizados como catalisadores em processos oxidativos avançados (POA) heterogêneos tipo-Fenton, foto-Fenton e fotocatalise. Em cada teste foram utilizados 30 mg de catalisador e 30,0 mL de solução aquosa de corante de concentração 40 mg L^{-1} . Nos testes de reações tipo-Fenton e foto-Fenton foram adicionados 180 μL de peróxido de hidrogênio 35% m/m. Em todos os casos as reações foram conduzidas sob agitação constante.

As reações tipo-Fenton foram realizadas na ausência de luz, enquanto as reações de fotocatalise e de foto-Fenton foram conduzidas sob iluminação ultravioleta ($\lambda_{\text{max}} = 254$ nm, potência = 30 W).

As reações foram acompanhadas por espectroscopia eletrônica na região do UV-visível (equipamento Shimadzu Instruments UV-2550), utilizando o comprimento de onda de 610 nm.

3. Resultados e discussão

3.1 Testes de Caracterização

Ambos os materiais produzidos apresentaram características texturais e térmicas similares.

A Figura 1 apresenta as curvas de perda de massa em função da temperatura obtida por análise termogravimétrica (TG) dos materiais. Observa-se que ambos apresentam uma perda de massa constante de 10-15 % até 730-760 °C, que pode ser atribuída a remoção de água e grupos superficiais presentes nos materiais. Após essa temperatura observa-se uma perda intensa de massa de 31 e 41 % para os materiais CB-Al e CB-Nb, respectivamente. Essa perda pode estar associada a decomposição de cloretos, nitratos e outros compostos dos metais da SPM presentes nos compósitos, bem como do próprio suporte.

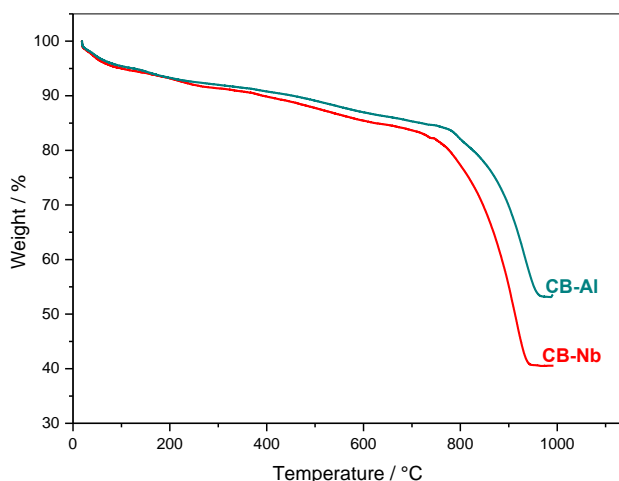


Figura 1- Curvas TG obtidas para os catalisadores

A Tabela 1 mostra os dados texturais obtidos por adsorção/dessorção de N₂. Observa-se que ambos materiais apresentam valores similares de área superficial e de volume de poros (15 m² g⁻¹ e 0,043-0,045 cm³ g⁻¹). Ambos são materiais mesoporosos, com o CB-Al apresentando diâmetro médio de poros ligeiramente superior ao do CB-Nb 4,6 nm e 3,6 nm, respectivamente.

Tabela 1. Dados texturais dos catalisadores

| Catal. | Área esp. (m ² g ⁻¹) | Vol. Poros (cm ³ g ⁻¹) | Dia. Poros (nm) |
|--------|---|---|-----------------|
| CB-Al | 15 | 0,043 | 4,6 |
| CB-Nb | 15 | 0,045 | 3,6 |

Apesar da complexidade da composição das amostras, elas apresentaram perfis de redução relativamente simples, conforme mostrados nas figuras 2 e 3. Para o material CB-Nb observa-se um consumo total de H₂ doze vezes superior ao observado para o CB-Al, o que está de acordo com a maior reducibilidade do suporte de nióbia em relação à da alumina.

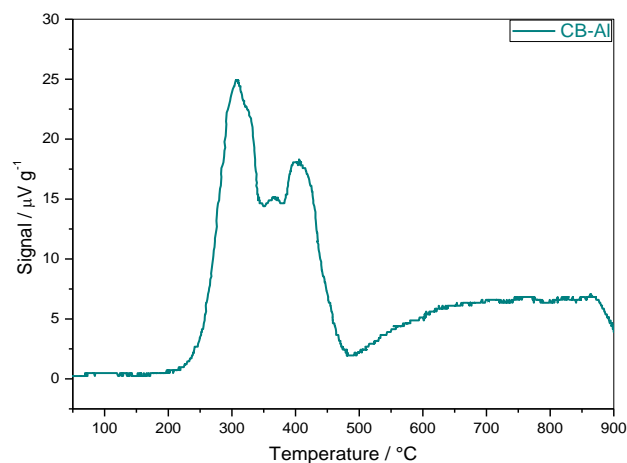


Figura 2- Perfil TPR obtidos para o catalisador CB-Al

O perfil TPR do catalisador CB-Al, Figura 2, apresenta um sinal largo entre 200 e 500 °C, com máximo em 307°C e 405 °C. As intensidades relativamente baixas dos sinais indicam uma baixa reducibilidade do catalisador.

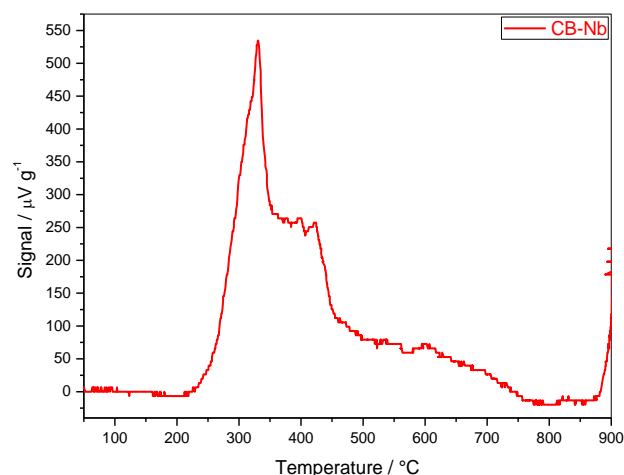


Figura 3- Perfil TPR obtidos para o catalisador CB-Nb

No perfil do catalisador CB-Nb (Figura 3), assim como no caso do CB-Al, também foi possível observar um sinal largo e intenso entre 200 e 500 °C, com um pico de maior intensidade com máximo em 330°C. O maior consumo de hidrogênio observado para o CB-Nb sugere que o próprio suporte está sendo reduzido durante o TPR, o que é esperado para a nióbia, que é mais estável termicamente que a alumina. Essa maior reducibilidade pode, por outro lado, ser interessante em processos catalíticos.

Tanto no perfil TPR do CB-Al quanto do CB-Nb é possível observar a presença de picos largos a temperaturas elevadas o que sugere a presença de interação metal-suporte nos dois catalisadores.

Os valores de *band-gap* foram calculados através de espectroscopia na região do UV-visível por reflectância difusa, usando o modelo de Kubelka-Munk e o formalismo de Tauc. Pela complexidade da composição do material, diversos valores de band gap foram encontrados, sendo os principais para o CB-Al 2,2 e 3,2 eV e para o CB-Nb 0,8, 2,2 e 3,2 eV. Todos os valores se encontram na faixa visível-UV do espectro, indicando que os dois materiais podem apresentar atividade catalítica nessa faixa.

Os resultados da medida de potencial zeta para os materiais CB-Nb e CB-Al são positivos e iguais a 54,6 e 57,2 mv, respectivamente. O resultado positivo nos dois casos indica que os materiais não possuem afinidade pelo azul de metileno, corante catiônico. Isso pode ser confirmado com as isotermas de adsorção do corante realizada por três horas, onde não ocorreu nenhuma adsorção do corante. O oposto, entretanto, seria esperado no caso de um composto aniônico, como o índigo carmim. De fato, essa adsorção foi observada no caso deste último corante.

3.2 Testes catalíticos

Para os testes com os corantes, previamente foi realizado um teste de adsorção por até 60 minutos. No caso do azul de metileno (Figuras 4 e 5) praticamente não ocorreu efeito de adsorção. Este resultado era esperado devido a carga superficial positiva de ambos catalisadores no pH reacional, conforme observado na medida de potencial zeta.

Como é possível observar na Figura 4, dentre os três testes de remoção de azul de metileno utilizando o catalisador CB-Al, a fotocatalise (fotodegradação, apenas radiação UV) teve a pior performance com uma remoção de 30% do corante em três horas de reação, enquanto o Fenton (apenas H₂O₂) resultou em 80% de

remoção neste mesmo tempo. O melhor processo de degradação, entretanto, foi a combinação dos dois anteriores, o foto-Fenton (radiação Uv + H₂O₂), que apresentou 100% de remoção do azul de metileno em 90 minutos de reação.

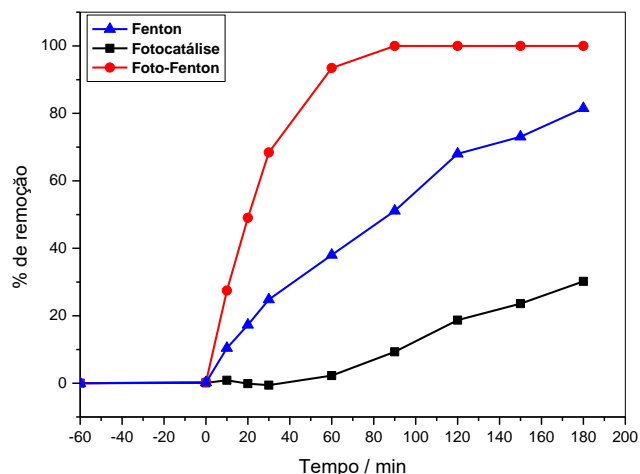


Figura 4- Curvas de remoção do azul de metileno para o catalisador CB-Al

Já o CB-Nb apresentou melhores resultados de remoção de azul de metileno com os três processos oxidativos avançados, com remoção de mais de 95% de corante em 3 horas de reação, sendo o processo foto-Fenton mais rápido, atingindo remoção completa em apenas 60 minutos.

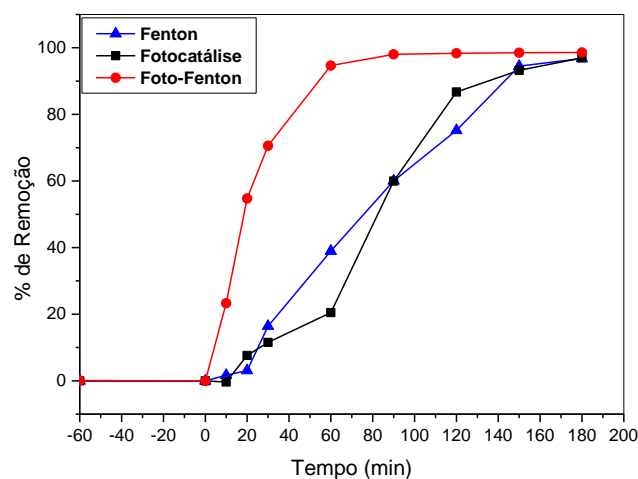


Figura 5- Curvas de remoção do azul de metileno para o catalisador CB-Nb

É interessante notar que apesar de ambos catalisadores possuírem valores de *band-gap* similares, o processo fotocatalítico foi mais eficiente no caso do CB-Nb. Isso pode estar associado à maior capacidade oxidante da nióbia, como indicado pelos resultados de TPR.

Quando o índigo carmim foi utilizado como modelo de contaminante, foi observado que ambos os materiais apresentam um forte efeito de adsorção do corante, chegando a 60 % de remoção no caso do NB-Al.

Após um período de 60 minutos de adsorção, os catalisadores foram testados para os três POA estudados. A remoção de índigo carmim, utilizando o catalisador CB-Al, foi completa em menos de 30 min (Figura 6) para todos os processos, sendo a fotocatalise mais rápida.

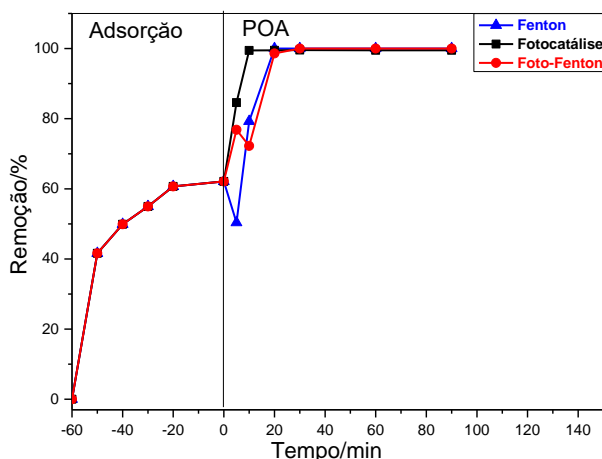


Figura 6- Curvas de remoção do índigo carmim para o catalisador CB-Al

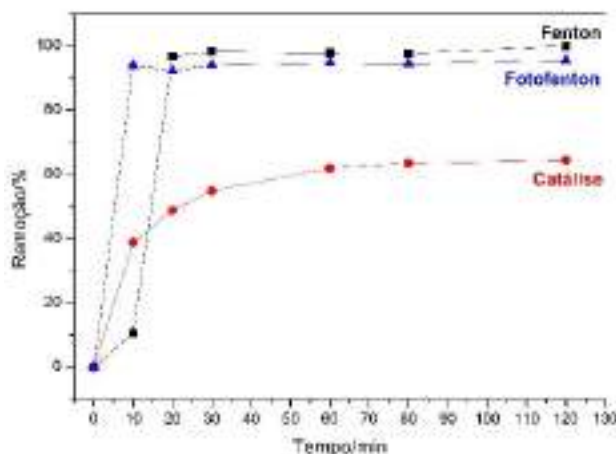


Figura 7- Curvas de remoção do índigo carmim para o catalisador CB-Nb

O CB-Nb apresentou resultados similares para as reações tipo-Fenton e foto-Fenton, mas a remoção foi de apenas 60% no caso da fotocatalise (Figura 7). A curva de remoção de IC por fotocatalise do CB-Nb, estabilizando em 60% de remoção, apresenta um perfil indicativo de um processo de adsorção, e não catalítico. Este fato sugere que não ocorreu fotocatalise no caso do CB-Nb, mas apenas um processo de adsorção.

Este resultado de fotocatalise para o CB-Nb indica que o tempo de 60 minutos de contato com a solução de índigo carmim não foi o suficiente para a completa adsorção do corante. Além disso, ele indica que o processo fotocatalítico do CB-Nb é ausente na presença deste corante.

A inversão dos comportamentos fotocatalíticos dos catalisadores, com o composto com alumina sendo mais ativo que aquele com nióbia, não era esperada. Este resultado pode ser devido ao próprio corante adsorvido inibir os sítios fotocatalíticos presentes na CB-Nb para o mecanismo direto de oxidação, mas sem interferir com a formação dos radicais hidroxila a partir do peróxido de hidrogênio nos processos Fenton e foto-Fenton.

4. Conclusões

Neste trabalho uma nova rota para o tratamento de REEE foi proposta, através da recuperação de seus metais por solubilização simples e posterior impregnação destes em materiais suporte, tais como alumina e nióbia. Os catalisadores obtidos se mostraram promissores para aplicação em POA para remoção de contaminantes orgânicos em água.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento FAPEMIG, CAPES e CNPQ, bem como à PROPP-UFOP.

6. Referências

- [1] SOUZA, J. P. *et al. Waste Management*, 2017, 65, 104-112.
- [2] FERREIRA, J. M. B.; FERREIRA, A. C. *Revista de Ciências Exatas e Tecnologia*, 2008, 3, 157-170.
- [3] MORF, L. S. *et al. Waste Management*, 2013, 33, 634-644.
- [4] HISCHIER, R. *et al. Environmental Impact Assessment Review*, 2005, 25, 525-539
- [5] MAN, M. *et al. Science of The Total Environment*, 2013, 463-464, p. 1133-1137.
- [6] Gogate, P. R. & Pandit, A. B. *Adv. Environ. Res.* 2004, 8, 501-551.

INFLUENCIA DE LAS VACANTES DE OXÍGENO DEL SISTEMA NiO-ZrO₂ EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN (HDO) DE FENOL

David A. Prado-Chay^a, J. A Toledo^a, María A. Cortes-Jácome^a, Carlos A. Chavez^a, J. A. Montoya^a, José A. de los Reyes Heredia^b

^a *Laboratorio de síntesis de nanomateriales/Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México, México*

^b *Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México, México*

*E-mail: david.pradochay@gmail.com, jtoledo@imp.mx

Resumen

Se estudió la influencia de las vacantes de oxígeno en los catalizadores NiOZr para la hidrogenación (HDO) de fenol a 320 °C y 5.5 MPa, usando un reactor tipo batch. Dos rutas de reacción pueden ocurrir en los catalizadores NiOZr, la hidrogenación para producir ciclohexano y la hidrogenólisis directa para la formación de benceno. La incorporación de NiO en la estructura de ZrO₂ por el método de coprecipitación acuosa estabiliza la fase cúbica del ZrO₂ y se generaron vacantes de oxígeno en su estructura. La interface metal soporte muy cercana a las vacantes de oxígeno pueden actuar como sitios activos para la adsorción y transformación de compuestos oxigenados durante el proceso de HDO. El sistema catalítico estudiado indicó que existe un % peso máximo de incorporación de NiO, que permite tener la cantidad adecuada de Ni²⁺ dentro y fuera de la estructura. En nuestro sistema catalítico el mejor rendimiento catalítico se logró hasta con un 6% peso de NiO, permitiendo optima dispersión de Ni²⁺, un tamaño de cristal de NiO apropiado y vacantes de oxígeno necesarias para desoxigenar a los compuestos oxigenados.

Keywords: ZrO₂, oxígeno, vacantes, hidrogenación, fenol.

Abstract

The influence of oxygen vacancies on NiOZr catalysts for the hydrodeoxygenation (HDO) of phenol at 320 °C and 5.5 MPa was studied using a batch reactor. Two different reaction pathways take place on NiOZr catalysts, hydrogenation to produce cyclohexane and direct hydrogenolysis for benzene formation. The incorporation of NiO in the ZrO₂ structure by the aqueous coprecipitation method stabilizes the cubic phase of ZrO₂ and generated oxygen vacancies in its structure. The metal support interface very close to the oxygen vacancies can act as active sites for the adsorption and transformation of oxygenated compounds during the HDO process. The catalytic system studied indicated that there is a maximum weight % of NiO incorporation, which allows to have the adequate amount of Ni²⁺ inside and outside the support. In our catalytic system the best catalytic performance was achieved with up to 6% NiO weight, allowing optimal Ni²⁺ dispersion, an appropriate NiO crystal size and oxygen vacancies necessary to deoxygenate the oxygenated compounds.

Keywords: ZrO₂, oxygen, vacancies, hydrodeoxygenation, phenol.

1. Introducción

Los estudios de las perspectivas del agotamiento de los combustibles fósiles y el reto de satisfacer normas ambientales vigentes, conduce al empleo de energías de fuentes renovables. La transformación de la biomasa a hidrocarburos que forman parte de combustibles convencionales es una alternativa que ha crecido rápidamente [1]. La hidrodeseoxigenación (HDO) de compuestos fenólicos derivados de la pirólisis de la biomasa es necesaria, con el fin de darle mayor valor a estos productos y hacerlos compatibles con los combustibles fósiles [2]. En la HDO de compuestos oxigenados, los catalizadores de metales preciosos han mostrado excelente desempeño catalítico [3]. Sin embargo, podrían aumentar significativamente el costo del proceso. Así, el desarrollo de un catalizador más barato y con alto desempeño catalítico parece ser más razonable. Uno de los factores clave en la HDO es el soporte, el cual puede determinar la actividad de los catalizadores. γ - Al_2O_3 es un soporte que se ha utilizado en el proceso de HDO, pero se ha observado alta cantidad de carbono depositado [4]. Además, se sabe que es metaestable en presencia de agua y podría transformarse parcialmente en boehmita bajo condiciones hidrotérmicas. Para contrarrestar estos defectos, los catalizadores soportados en ZrO_2 [5] y diversos óxidos mixtos se han explorado en los últimos años. Mortensen et al. Investigaron el efecto del soporte para el níquel y encontraron que ZrO_2 mostraba mayor actividad catalítica, comparado con $\text{Ni-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, Ru/C , $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni/SiO_2 , Pd/C y Pt/C [6].

En este trabajo se sintetizaron catalizadores NiO-ZrO_2 mediante el método de coprecipitación acuosa, utilizando níquel como componente activo y ZrO_2 como soporte. La hipótesis fue incorporar el níquel dentro y fuera del soporte, y de esta manera generar vacantes de oxígeno que favorezcan la adsorción de los compuestos oxigenados, y promover su desoxigenación.

2. Metodología experimental

Se preparó una serie de catalizadores NiO-ZrO_2 con diferente contenido de NiO , mediante el método de coprecipitación acuosa. Para ello, se disolvió $\text{ZrO}_2\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada. Se añadió simultáneamente una solución de hidróxido de amonio y la solución de $\text{ZrOCl}_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, manteniendo un pH constante entre 9.0-9.5. Se obtuvo un precipitado de $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{NiOH})$. Posteriormente se filtró y lavó con agua destilada para eliminar completamente los iones cloruro. El sólido obtenido se secó y se calcinó a diferentes temperaturas, dependiendo de la temperatura de

cristalización determinada por los perfiles de análisis térmico diferencial, ver Tabla 1.

Tabla 1. Catalizadores sintetizados por coprecipitación acuosa.

| % P de NiO | Catalizador | T de calcinación (°C) | T de reducción (°C) |
|------------|----------------|-----------------------|---------------------|
| 0.0 % | ZrO_2 | 500 | 550 |
| 3.0 % | 3NiOZ | 550 | 550 |
| 6.0 % | 6NiOZ | 600 | 550 |
| 9.5 % | 9.5NiOZ | 650 | 550 |
| 12.7 % | 12.7NiOZ | 650 | 550 |

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: Análisis Térmico (TGA/DTA), análisis textural, Difracción de Rayos-X (DRX), refinamiento de estructuras por el método de Rietveld, Reducción a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X (XPS), análisis químico por espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos-X (EDX) y Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM).

La evaluación catalítica en la reacción de HDO de fenol [$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, Aldrich 99.9%] se llevó a cabo en un reactor por lotes modelo PARR 4842 con capacidad de 250 mL, a 320°C y 5.5 MPa. Las muestras obtenidas de la evaluación catalítica se analizaron en un cromatógrafo de gases (AGILENT 7890A), equipado con detector de ionización de flama (FID).

3. Resultados y discusión

El análisis termodiferencial (DTA) de la serie de materiales sintetizados (Figura 1) reveló que la cristalización del ZrO_2 incrementa gradualmente de 469 a 634 °C dependiendo del contenido de NiO . Lo que indicó que la incorporación de NiO retrasa la cristalización de la estructura del ZrO_2 .

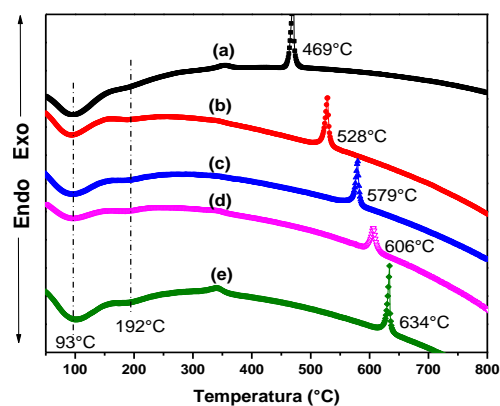


Figura 1. Análisis DTA: (a) ZrO_2 , (b) 3NiOZ, (c) 6NiOZ, (d) 9.5NiOZ, (e) 12.7NiOZ.

Las fases cristalinas presentes en los

catalizadores NiO-ZrO₂ sintetizados, se determinaron mediante DRX (Figura 2). La muestra calcinada a 400°C, antes de su cristalización, presentó dos picos anchos uno entre 25 y 40° y el otro entre 40 y 65°, confirmando la naturaleza microcristalina del material. Cuando el catalizador se calcinó a 600°C, se observaron reflexiones correspondientes a la fase cúbica del ZrO₂, con planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1). Los patrones de difracción del catalizador 6NiOZ se encontraron en 2θ=30.3, 35.14, 50.48 y 60.2°, de acuerdo con la tarjeta JCPDS-27-0997 [7].

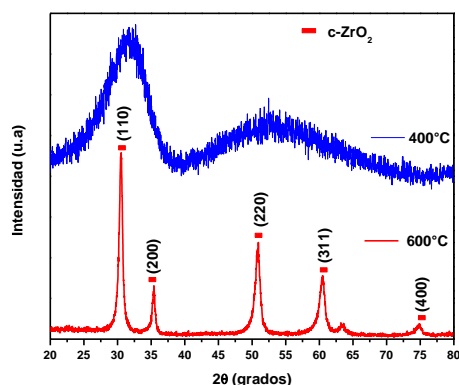


Figura 2. Patrones de difracción de rayos-X del catalizador 6NiOZ.

Las reflexiones del análisis DRX de la serie de catalizadores NiO- ZrO₂ se localizaron en 2θ= 30.3, 35.14, 50.48 y 60.2°, revelando la presencia de planos (111), (200), (220) y (311) respectivamente. Esto nos indicó que la incorporación óxido de níquel estabiliza la fase cúbica del ZrO₂, similar a la zirconia estabilizada con CaO o Y₂O₃ [8].

En la Tabla 2, se pueden analizar los parámetros obtenidos a partir de refinamiento de estructuras mediante el método de Rietveld de los patrones de DRX.

Tabla 2. Composición de las fases y tamaño de cristal en los catalizadores preparados.

| Catalizador | Composición (% peso) / tamaño de cristal (nm) | | | |
|------------------|---|--------------------|--------------------|-------------|
| | m-ZrO ₂ | t-ZrO ₂ | c-ZrO ₂ | NiO |
| ZrO ₂ | 39.1 / (9.9) | 60.9 / (16.1) | - | - |
| 3NiOZ | - | 67.8 / (13.9) | 32.2 / (13.9) | - |
| 6NiOZ | - | - | 100.0 / (17.1) | - |
| 9.5NiOZ | - | - | 98.1 / (15.6) | 1.9 / (5.3) |
| 12.7NiOZ | - | - | 96.2 / (17.2) | 3.8 / (9.6) |

Se determinó la concentración (% peso) de las fases y el tamaño de cristal (nm) presentes en las diferentes muestras. La incorporación de NiO estabilizó la fase cúbica del ZrO₂, con una variación en el tamaño de cristal de 13.0- 17.2 nm. Al incrementar la concentración de níquel (>6 % peso NiO) se formó una fase NiO y el tamaño de cristal aumentó de 5.3 a 9.6 nm.

Con el refinamiento de estructuras, también se pudieron determinar los parámetros de red de las distintas fases presentes en los catalizadores, la estabilización de la fase cúbica permitió graficar el parámetro de red (a=b=c) en función del % mol NiO (Figura 3). Se observó una disminución lineal en la variación del parámetro de red hasta un contenido de 13 % mol de NiO, posteriormente el parámetro de red incrementó. Este comportamiento sugiere que existe una concentración óptima, que permite una mayor incorporación del níquel en la red del ZrO₂ por sustitución catiónica, el Ni²⁺ reemplaza al Zr⁴⁺. Además, el aumento del parámetro de red, luego de >13 % mol NiO, se debe a la segregación del NiO en la superficie de la estructura.

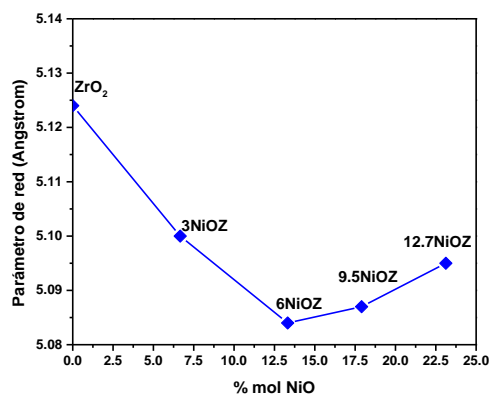


Figura 3. Variación de los parámetros de red en función del % mol de NiO.

Mediante el análisis XPS se observó Ni²⁺ intersticial y en la red con una banda de energía a 855 y 858 eV, respectivamente. La dispersión superficial del Ni se determinó mediante la relación atómica de superficie Ni/Ni+Zr (Tabla 3). Además, cuantificó la relación de vacantes de oxígeno con una banda de energía entre 531.3 y 532 eV, en el nivel O1s. Una alta relación de Ni/Ni+Zr indica que el metal se encuentra más disperso en la superficie del ZrO₂, como se pudo observar en el catalizador 9.5NiOZ. La relación atómica Ni/Ni+Zr más baja 0.023, se obtuvo para el catalizador 6NiOZ, esto indicó que el catalizador tiene menor cantidad de Ni²⁺ en la superficie y mayor cantidad en la red de la estructura del ZrO₂, lo que permite más formación de vacantes de

oxígeno.

La figura 4 muestra los espectros de XPS en la región O 1s. De acuerdo con la literatura, en la región O1s se pueden encontrar tres picos de fotoemisión centrados en 529, 531 y 533 eV, los cuales son atribuidos a especies de oxígeno en la red, vacante y OH, respectivamente. [7, 8].

Tabla 3. Relaciones atómicas superficiales de los catalizadores sintetizados, analizados mediante XPS.

| Catalizador | Ni ²⁺ | | Ni/Ni +Zr | O _{vacante} /(O _{red} +O _{vacante} + O _{OH}) |
|------------------|------------------|------------|--------------|--|
| | Intersticial | Red | | |
| | BE (eV) | BE (eV) | | |
| ZrO ₂ | - | - | - | 0.44 |
| 3NiOZ | 855.7 | 858.1 | 0.033 | 0.32 |
| 6NiOZ | 855.9 | 858.7 | 0.023 | 0.56 |
| 9.5NiOZ | 855.9 | 858.7 | 0.051 | 0.33 |
| 12.7NiOZ | 856.5 | 858.0 | 0.031 | 0.05 |

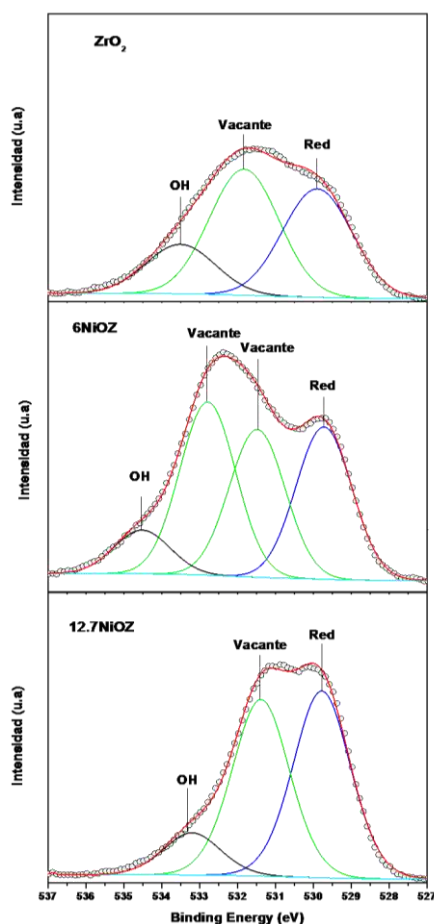


Figura 4. Espectro XPS del nivel 1s para el oxígeno de los catalizadores (a) ZrO₂, (b) 3NiOZ y (c) 12.7NiOZ.

El ZrO₂ tiene vacantes disponibles inherentes a su

estructura (monoclínica) con una relación de 0.44. Al incorporar 3.0 % peso de NiO (catalizador 3NiOZ) la relación disminuye a 0.32. Sin embargo, con una concentración de 6.0 % peso de NiO la relación $O_{vacante}/(O_{red}+O_{vacante}+O_{OH})$ aumenta a 0.56, siendo la mayor relación e indicando que el catalizador 6NiOZ presentó el mayor número de vacantes de oxígeno disponibles. Lo anterior puede ser atribuido a que este catalizador, logró la mayor incorporación de Ni²⁺ en la estructura del ZrO₂, esto se pudo conocer con la máxima contracción de la celda unitaria. A una concentración mayor al 6.0 % peso de NiO, la relación de vacantes disponibles disminuye hasta 0.05.

Con el objetivo de explorar la morfología y distribución en el tamaño de las partículas los materiales se caracterizaron mediante HR-TEM. En la imagen TEM (Figura 5) del catalizador 12.7NiOZ se pueden ver ordenamientos y formas distintas de las partículas. El ordenamiento observado se debe a la presencia de cristalitas con un tamaño promedio de partícula de 8.6 nm. Debido al diferente ordenamiento del material se determinaron dos direcciones y planos que corresponden a la fase cúbica del ZrO₂ y NiO.

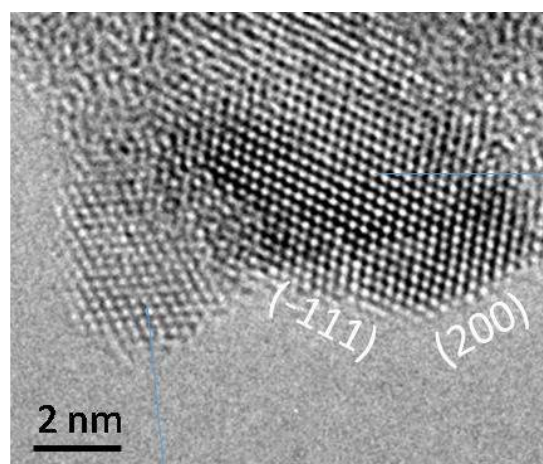


Figura 5. Imagen de microscopia HR-TEM del catalizador 12.7NiOZ.

El análisis HR-TEM ayudo a confirmar que la incorporación de NiO estabiliza la estructura cúbica del ZrO₂ y a una concentración > 13.32 % mol de NiO, el NiO comienza a salir de la estructura, segregándose en la superficie.

Los resultados de actividad catalítica del sistema NiO-ZrO₂ se muestran en la Figura 6. Las velocidades iniciales de reacción fueron definidas considerando la desaparición de fenol por átomo de níquel. Mediante esta comparación se determinó el siguiente orden de actividad: 6NiOZ > 3NiOZ > 9.5NiOZ > 12.7NiOZ. El catalizador 6NiOZ presentó una velocidad inicial de reacción 1.9

veces mayor que el catalizador 3NiOZ. La actividad catalítica más alta la tuvo el catalizador 6NiOZ (3.1×10^{27} mol_{fenol}/atm_{Ni}S), luego de alcanzar dicha actividad, disminuye a medida que se incorpora NiO. Debido a lo anterior, la actividad catalítica podría estar relacionada a la especie de Ni en la red del ZrO₂. Se podría inferir que existe un punto óptimo en el que se incorpora Ni²⁺ a la estructura del ZrO₂, lo cual genera vacantes de oxígeno dentro y fuera de la estructura. Además, se logra una dispersión metálica óptima en la superficie del catalizador y de esta forma el catalizador 6NiOZ, presentó la mayor actividad catalítica. A una concentración tan alta de especies de níquel, el catalizador comienza a tener mayor cantidad de NiO en la superficie del catalizador y provoca una disminución de los sitios activos, que afecta la actividad catalítica.

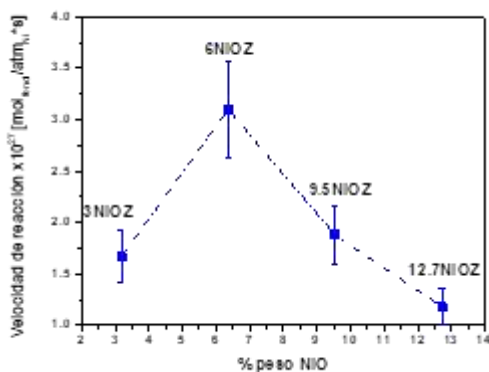


Figura 6. Comparación de la Velocidad de reacción inicial/atm_{Ni}.

En la literatura se han reportado dos rutas de reacción para la HDO del fenol: desoxigenación directa (DDO) que produce directamente benceno e hidrogenación (HYD) que da lugar a ciclohexanona y ciclohexanol, que bajo las condiciones de reacción son rápidamente transformados en ciclohexeno y ciclohexano (Figura 7). Estos productos fueron detectados en los catalizadores evaluados.

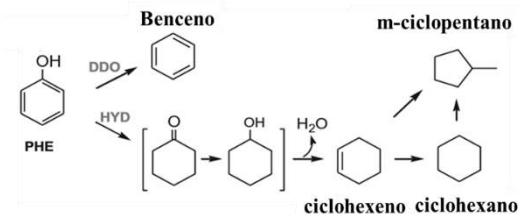


Figura 7. Ruta de HDO propuesta para la HDO de fenol.

La Figura 8, muestra una gráfica típica de rendimiento en función de la conversión para el ZrO₂. El rendimiento de ciclohexanona incrementa

a medida que aumenta la conversión y alcanza un máximo al 10% de conversión. Desde conversiones cercanas al 10% se observó un rendimiento superior hacia ciclohexanona y en menor medida, rendimiento hacia ciclohexeno. La reacción de HDO de fenol con el ZrO₂ no logra desoxigenar a los hidrocarburos oxigenados y se queda en intermediarios oxigenados.

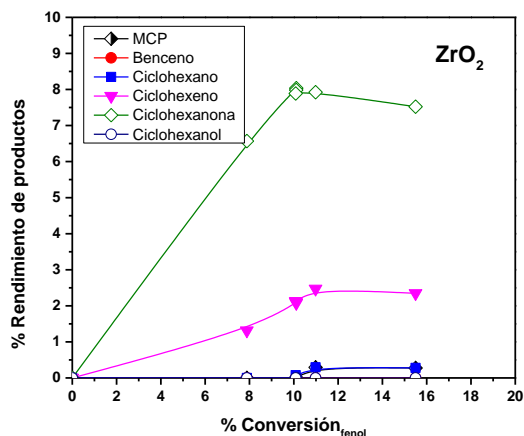


Figura 8. Rendimiento de productos en función de la conversión para el ZrO₂.

Al incorporar NiO al ZrO₂ el rendimiento productos cambia hacia desoxigenados, esto se pudo ver en la Figura 9. A conversiones bajas (5%), en los catalizadores NiO-ZrO₂ se observó que el producto principal es ciclohexanona y ciclohexanol, a medida que transcurre la reacción el ciclohexanol se deshidrata para formar ciclohexeno, el cual es hidrogenado para formar ciclohexano, siendo éste el producto principal. La ruta de hidrogenación se ve favorecida, debido a la presencia de ciclohexanona, ciclohexanol, ciclohexeno y ciclohexano, además de la formación de benceno indicando que también siguen la ruta DDO.

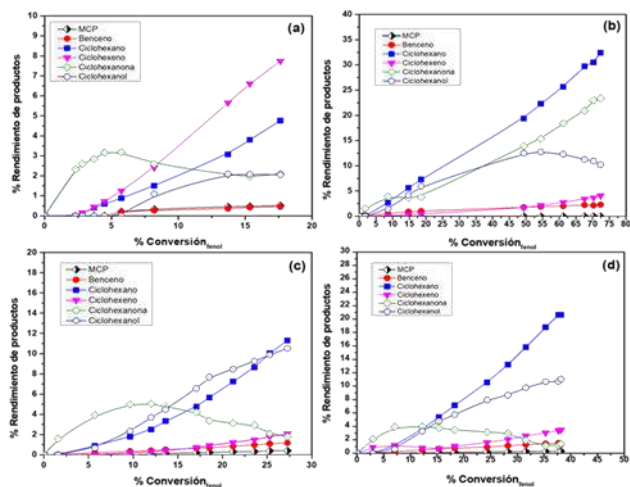


Figura 9. Rendimiento de productos en función de la % X_{fenol} para los catalizadores sintetizados: (a) 3NiOZ, (b) 6NiOZ, (c) 9.5NiOZ y (d) 12.7NiOZ.

El catalizador que logro mayor % de HDO fue el 6NiOZ, siendo de 40 % (Figura 10). Además, el catalizador 6NiOZ mostró la mayor actividad y mejor selectividad a productos desoxigenados.

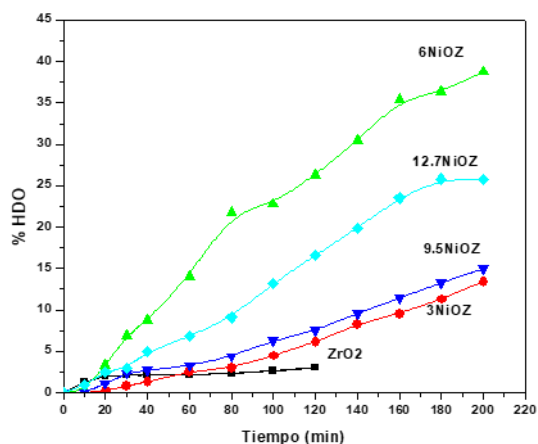


Figura 10. % de HDO en función del tiempo para los catalizadores sintetizados: (a) ZrO₂ (b) 3NiOZ, (c) 6NiOZ, (d) 9.5NiOZ y (e) 12.7NiOZ.

4. Conclusiones

Existe una concentración óptima de NiO incorporado en la estructura del ZrO₂, dicha concentración fue de 13.0% mol para el catalizador 6NiOZ. Permitted que el catalizador tuviera una adecuada dispersión metálica para disociar el hidrógeno en la superficie del catalizador y el número de vacantes suficientes para adsorber a los compuestos oxigenados durante la reacción de HDO, atribuyendo la interface metal-soporte muy cercana a una vacante de oxígeno al sitio activo en el catalizador. De esta forma, se logró la mayor actividad catalítica, la cual fue 3.1×10^{27} mol_{fenol}/atm_{Ni}S, 3 veces mayor que el catalizador 12.7NiOZ. También, permitió una conversión del 50% a los 100 minutos de reacción. Además, de ser el más selectivo a productos desoxigenados como ciclohexeno, ciclohexano y benceno, siendo la hidrogenación la ruta principal.

5. Agradecimientos

David Alberto Prado Chay expresa su gratitud al Instituto Mexicano del Petróleo y a la Universidad Autónoma Metropolitana por las facilidades brindadas para llevar a cabo este trabajo.

6. Referencias (Times New Roman, 11pt, negrita, justificado)

- [1] Zakzeski, J., Bruijninx, P.C.A., Jongerius, A.L., Weckhuysen, B.M., 2010. Chem. Reviews 110 (6), 3552–3592.
- [2] X. Zhang, Q. Zhan, T. Wang, L. Ma, Y. Yu, L. Chen, Bioresource Technology 134 (2013) 73-80.

[3] Gutierrez, A., Kaila, R.K., Honkela, M.L., Slioor, R., Krause, A.O.I. Catal. Today 147, 239–246 (2009).

[4] Bui, V.N., Laurenti, D., Delichère, P. Appl. Catal. B: Environmental 101, 246 (2011).

[5] Laurent, M., Delmon. J. Catal. 146, 281 (1994).

[6] P. Mortensen, J. Grunwaldt, A. Jensen. ACS Catalysis, 3, (2013), 1774–1785.

[7] K. Narasimharao, S. N. Basahel, T. T. Ali, M. Mokhtar, Nanoscale Research Letters, 10 (2015) 73.

[8] M. K. Dongare, E. Kemnitz, K. Malshe, C. S. Gopinath, I. K. Murwani, Journal of Catalysis, 222, (2004), 80–86.

OXIDAÇÃO HÚMIDA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS COM DIFERENTES HETEROÁTOMOS PREPARADOS POR UMA METODOLOGIA ENVOLVENDO MOAGEM NUM MOINHO DE BOLAS

Raquel P. Rocha, Olívia Salomé G.P. Soares, José J.M. Órfão, Manuel F. R. Pereira, José L. Figueiredo

*Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM)
Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal
E-mail: rprocha@fe.up.pt

Resumo

A química superficial de nanotubos de carbono (NTC) foi modificada recorrendo a uma metodologia sem solvente que envolve tratamentos mecânicos e térmicos na presença de precursores de diferentes heteroátomos (N, S, B, P), promovendo alterações significativas das propriedades texturais e da química superficial originais. A moagem no moinho de bolas (tratamento mecânico) revelou-se um método promissor para a modificação dos NTC, permitindo ajustar o comprimento dos tubos, promover a sua abertura e dopar a estrutura grafítica. Os materiais modificados foram caracterizados com recurso a diferentes técnicas, incluindo adsorção de N₂ a -196 °C, dessorção a temperatura programada, termogravimetria, análise elementar e espectroscopia de fotoelectrões de raios-X. O efeito dos diferentes heteroátomos no desempenho catalítico dos materiais foi avaliado na oxidação húmida de compostos orgânicos, como alternativa aos catalisadores tradicionais de metais nobres e óxidos de terras raras. Elevadas velocidades de reação foram obtidas na utilização de NTC dopados com N quer na oxidação de ácido oxálico, quer na oxidação de fenol.

Palavras chave: nanotubos de carbono, moinho de bolas, heteroátomos, oxidação húmida.

Abstract

The surface chemistry of carbon nanotubes (CNTs) was modified using a solvent-free methodology involving mechanical and thermal treatments in the presence of precursors of different heteroatoms (N, S, B, P), promoting significant changes in the pristine textural and chemical properties. Ball milling (mechanical treatment) is a promising method for modifying CNTs, by adjusting tube lengths, opening closed end caps or doping with heteroatoms. N₂ adsorption isotherms were used to assess the changes in the textural properties induced by the applied treatments, while the nature and amounts of the surface groups incorporated on the CNT structures were determined by suitable methods, such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature programmed desorption (TPD), elemental analysis and thermogravimetry. The effect of the different heteroatoms on the catalytic performance of the materials was evaluated in the oxidation of organic compounds by Catalytic Wet Air Oxidation (CWAO), as an alternative to the noble metal and rare earth oxide catalysts traditionally used in this process. High reaction rates were obtained using N-doped CNTs in oxalic acid oxidation and phenol degradation.

Keywords: carbon nanotubes, ball milling, heteroatoms, catalytic wet air oxidation.

1. Introdução

A incorporação de diferentes heteroátomos (O, N, S, B, P) na superfície dos materiais de carbono e a descoberta das suas propriedades catalíticas veio abrir uma janela de novas oportunidades a esta classe de materiais que, até então, eram maioritariamente explorados pela comunidade científica como suportes [1,2]. Carvões ativados, xerógeis de carbono, fibras, espumas e nanotubos de carbono, têm vindo a ser reconhecidos como excelentes catalisadores em diversas reações, das quais se destaca a oxidação húmida de poluentes orgânicos utilizando oxigénio como agente oxidante [3]. Este processo é utilizado no tratamento de águas contaminadas com elevadas cargas orgânicas, operando a elevadas pressões (20-200 bar) e temperaturas (200-300 °C) na ausência de catalisador. No entanto, a introdução de um catalisador homogéneo ou heterogéneo pode aumentar a eficiência do processo em condições menos severas (130-250 °C; 5-50 bar) [4]. Embora os metais nobres ou os óxidos metálicos possam ser utilizados como catalisadores no processo, é recorrente a observação de problemas associados a lixiviação dos metais e desativação dos catalisadores. Neste contexto, os materiais de carbono sem metal fornecem uma alternativa para substituir os catalisadores tradicionais de metais nobres e óxidos de terras raras. De um modo geral, o desempenho catalítico dos materiais de carbono encontra-se intimamente relacionado com as suas propriedades texturais e a sua química superficial.

Apesar do elevado número de estudos dedicados à modificação da química superficial de materiais de carbono, a maioria dos métodos envolve sínteses complexas, com solventes, aumentando o custo de produção e limitando a aplicação destes catalisadores. Neste contexto, é necessário desenvolver metodologias menos dispendiosas para a incorporação de heteroátomos em materiais de carbono. Tratamentos mecânicos sem recurso a solventes usando um moinho de bolas foram recentemente utilizados com sucesso para a incorporação de grupos N em nanotubos de carbono [5] e materiais derivados de grafeno [6].

Neste trabalho, a mesma metodologia foi estendida a outros heteroátomos (S, B, P) utilizando diferentes precursores para a modificação de nanotubos de carbono. Os materiais resultantes foram testados como catalisadores na oxidação de compostos orgânicos usando o ácido oxálico e o fenol como compostos modelo.

2. Experimental

Nanotubos de carbono comerciais (Nanocyl™, NC3100) foram mecanicamente misturados com precursores sólidos contendo diferentes heteroátomos num moinho de bolas Retsch MM200. As misturas resultantes foram sujeitas a tratamentos térmicos em atmosfera inerte (N₂, 100 cm³ min⁻¹), promovendo a decomposição dos precursores e consequente funcionalização do material de carbono. Melamina (M) e ureia (U) foram testadas como precursores para dopagem de N; tioureia (TU) para co-incorporação de grupos N,S; tiosulfito (TS) e sulfito (S) de sódio avaliado na funcionalização de grupos S; dihidrogenofosfato de sódio (P) e ácido bórico (B) testados como precursores de P e B, respetivamente. As propriedades texturais e a química superficial dos materiais foram caracterizadas recorrendo a diferentes técnicas (adsorção de N₂ a -196 °C, dessorção a temperatura programada, termogravimetria, análise elementar), com particular interesse no estudo da natureza dos grupos introduzidos, recorrendo à espectroscopia de fotoelectrões de raios-X (XPS).

Os ensaios de oxidação catalítica húmida realizaram-se em reator fechado de alta pressão (Parr Instruments, USA Mod. 4564). Soluções contendo o composto modelo e o material de carbono foram introduzidos no reator, sendo posteriormente aquecido em atmosfera inerte (5 bar de azoto) até 140 ou 160 °C (para o ácido oxálico e o fenol, respetivamente) e posteriormente ar puro foi injetado até ser obtida uma pressão total de 40 bar, correspondentes a uma pressão de oxigénio de 7 bar (t=0 min). A evolução da degradação dos compostos foi avaliada pelo decaimento da concentração dos mesmos por cromatografia líquida de alta eficiência.

3. Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta as alterações texturais sofridas pelos nanotubos de carbono, avaliadas pela área superficial (S_{BET}), destacando-se também a extensão da funcionalização em relação a cada um dos heteroátomos em estudo. Os diferentes precursores provocam diferentes alterações nas propriedades texturais, nomeadamente o aumento da S_{BET} nas amostras tratadas com melamina, ureia e tioureia, e a sua diminuição nas amostras tratadas com os restantes precursores. Obtiveram-se diferentes graus de funcionalização da superfície, com incorporação de grupos funcionais entre 0,6 e 18,7 %, determinados por XPS.

Tabela 1. Área superficial e extensão da funcionalização das amostras de nanotubos de carbono preparados por moinho de bolas com diferentes precursores.

| Sample | S_{BET} | N | S | P | B |
|--------|------------------|-----|-----|-----|------|
| | ($m^2 g^{-1}$) | | | | |
| NTC-O | 291 | - | - | - | - |
| NTC-MB | 391 | - | - | - | - |
| NTC-M | 355 | 4,8 | - | - | - |
| NTC-U | 353 | 0,8 | - | - | - |
| NTC-TU | 350 | 1,0 | 0,6 | - | - |
| NTC-TS | 172 | - | 5,0 | - | - |
| NTC-S | 38 | - | 7,0 | - | - |
| NTC-P | 93 | - | - | 5,4 | - |
| NTC-B | 45 | - | - | - | 18,7 |

O desempenho catalítico dos materiais foi avaliado na oxidação do ácido oxálico e do fenol. Ambos os compostos modelo são muito estáveis em condições não catalíticas, não sendo degradados significativamente nas condições de temperatura e pressão aplicadas. No entanto, a introdução de materiais de carbono promove a degradação dos compostos orgânicos, sendo possível atingir oxidação total do ácido oxálico em 5 min de reação e degradação total do fenol em 120 min.

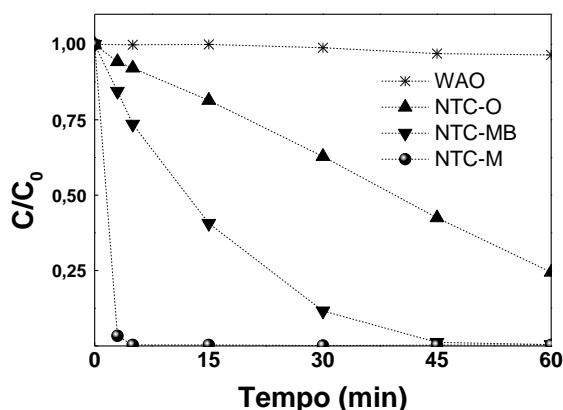


Tabela 1. Evolução da concentração de ácido oxálico (OxAc) por oxidação húmida na ausência de catalisador (curva WAO) e utilizando nanotubos de carbono como catalisadores [T=140 °C, P_T=40 bar (7 bar O₂), 50 mg de catalisador, C₀=1000 mg L⁻¹].

Os materiais dopados com azoto revelaram-se promissores na oxidação do ácido oxálico pelo processo de oxidação húmida (Figura 1), com excelente desempenho catalítico comparado tanto com o material comercial (NTC-O) como com o

material apenas tratado mecanicamente (NTC-MB), o que é explicável com base na natureza dos grupos superficiais (grupos piridínicos, pirrólicos e azoto quaternário). Para além disso, o material apresenta estabilidade em reações cíclicas, com preservação da quantidade e da natureza dos grupos azotados.

4. Conclusões

A química superficial de nanotubos de carbono (NTC) foi modificada recorrendo a uma metodologia sem solvente que envolve tratamentos mecânicos e térmicos na presença de precursores de diferentes heteroátomos (N, S, B, P). Apesar da metodologia permitir incorporar diferentes grupos funcionais, alguns casos promovem alterações significativas das propriedades texturais. A oxidação do ácido oxálico e do fenol por oxidação húmida depende das propriedades texturais e da química superficial dos materiais testados. A oxidação catalítica dos poluentes modelo é alcançada mais rapidamente na presença de amostras dopadas com N.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “AIProcMat@N2020-Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020”, com referência NORTE-01-0145-FEDER-000006, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) e do Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado FEDER, através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P. R.P. Rocha agradece a bolsa FCT SFRH/BD/95411/2013.

6. Referências

- [1] *Carbon Materials for Catalysis*, P. Serp and J.L. Figueiredo (Eds.), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, 2009.
- [2] M. Enterría, J.L. Figueiredo, *Carbon*, 108 (2016) 79-102.
- [3] J.L. Figueiredo and M.F.R. Pereira, *Catalysis Today*, 150 (2010) 2-7.
- [4] S.K. Bhargava et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 1221-1258.
- [5] O.S.G.P. Soares et al., *Carbon*, 91 (2015) 114-121.
- [6] R.P. Rocha et al., *Catalysis Today*, 249 (2015) 192-198.

GOLD SUPPORTED CATALYSTS IN SOLVENT FREE PEROXIDATIVE OXIDATION OF 1-PHENYLETHANOL UNDER MILD CONDITIONS

Ekaterina Pakrieva^{a,*}, Ana P.C. Ribeiro^b, Ekaterina Kolobova^a, Luísa M.D.R.S. Martins^b, Sónia A.C. Carabineiro^d, Armando J.L. Pombeiro^b, Nina Bogdanchikova^d, Alexey Pestryakov^a

^a *Research School of Chemistry & Applied Biomedical Sciences, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Av. 30, 634050 Tomsk, Russia*

^b *Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal*

^c *Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, Post box 14, 22800 Ensenada, México.*

^d *Laboratório de Catálise e Materiais, Laboratório Associado LSRE-LCM, Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Rua Dr Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal*

*E-mail: epakrieva@mail.ru

Resumo

A sociedade moderna necessita cada vez mais de processos catalíticos sustentáveis. A investigação em catálise está a ser desenvolvida para obter-se uma solução através do desenvolvimento de catalisadores heterogéneos eficientes para aplicações relacionadas com o meio ambiente. O controlo preciso das condições catalíticas e experimentais fornece uma base importante para os estudos das relações estrutura-desempenho em catálise. Neste trabalho, apresenta-se a eficácia de catalisadores baseados em nanopartículas de ouro na oxidação do 1-feniletanol, ajustando as propriedades estruturais e eletrónicas do ouro através da incorporação de aditivos com vista a preparar catalisadores Au/La/TiO₂ e Au/TiO₂ por deposição-precipitação usando ureia. Será discutido o papel dos modificadores do suporte que afetam a distribuição do tamanho das partículas de ouro, bem como os parâmetros experimentais utilizados para a otimização das condições reacionais.

Palavras chave: ouro, catálise heterogénea, oxidação de álcoois

Abstract

Modern society has an ever-increasing demand for environmentally friendly catalytic processes. Catalysis research is working towards a solution through the development of effective heterogeneous catalysts for environmental applications. Precise control of the catalyst and experimental conditions provides an important foundation for the studies of structure-performance relationships in catalysis, which are critical to design new processes with optimized catalytic action for practical applications. In this work, we address gold-based catalyst effectiveness in 1-phenylethanol oxidation by adjusting the structural and electronic properties of gold through incorporation of additives to prepare Au/La/TiO₂, and Au/TiO₂ catalysts by deposition-precipitation with urea. The role of support modifiers, that affect gold particle size distribution, will be discussed, as well as the experimental parameters used for the optimization of the reactional conditions. .

Keywords: Gold, heterogeneous catalysis, alcohol oxidation

1. Introduction

Alcohol oxidation is one of the most important transformations in industrial organic chemistry and a challenging process in terms of green chemistry [1,2]. Traditional methods involve the use of toxic, expensive stoichiometric metal oxidants and harmful organic solvents, and they often require vigorous reaction conditions [3,4]. Catalysis research is working towards a solution through the development of effective heterogeneous catalysts for environmental applications. Gold nanoparticles (Au NPs), especially when supported, can successfully oxidize alcohols in aqueous media by means of air, O₂, or H₂O₂ [5]. However, it must be stressed that the catalytic activity of gold is strongly sensitive to many factors, such as gold dispersion, preparation method, nature of the support, Au-support interface etc. [6-8], therefore this research topic is still open to further study.

Previously, we investigated Au supported catalysts in the aerobic oxidation of 1-octanol [9,10], a representative of the less reactive alcohols, whose physical properties impose constraints to implementation of green chemistry approaches. It has been found the formation of the active surface responsible for the catalytic properties is strictly dependent on the modifying additives used for better metal-support interaction and as a tool for transforming and stabilizing gold active sites. It is expected that these catalysts will exhibit better catalytic characteristics in the oxidation of more reactive alcohols.

Therefore, in the present work, we continue investigating Au/TiO₂ based catalysts, unmodified and modified with lanthanum oxide, aiming to improve their performance in the selective oxidation of 1-phenylethanol under mild conditions.

2. Experimental

Titania P25 (Degussa) was used as the starting support and was modified in a molar ratio Ti/La = 40 by impregnation with aqueous solution of La(NO₃)₃·6H₂O. Au was loaded on the supports with a nominal loading of 0.5 and 4 wt% using HAuCl₄·3H₂O as precursor, by deposition-precipitation with urea, followed by vacuum drying at 80 °C for 2 h [11-13].

Catalysts before reaction were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-Vis spectroscopy (DRS), Transmission electron microscopy (TEM) and STEM-HAADF (scanning transmission electron microscopy-High Angle

Annular Dark Field), X-ray powder diffraction (XRD) and BET methods.

The catalytic properties towards 1-phenylethanol oxidation were studied using catalyst samples without treatment or after pre-treatment at 300 °C in H₂ or O₂ atmosphere.

The catalytic tests were carried out in a batch reactor operated under atmospheric conditions at the temperature 80 °C for 6 h and the stirring reaction mixture was as follows: 1.27 μmol of Au were introduced in 1-phenylethanol (6 mmol) as the substrate, Bu^tOOH (TBHP, 70% aqueous solution v/v, 12 mmol) as the oxidizing agent and a solvent-free medium.

Chromatographic analyses were undertaken by using a Fisons Instruments GC 8000 series gas chromatograph with a DB-624 (J&W) capillary column.

The used (after the oxidation reaction) catalysts were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy.

3. Results and discussion

The results showed that the gold content, support nature and the pre-treatment atmosphere can affect catalytic and electronic properties of the gold catalysts.

The activity of catalysts in the as-prepared state for the peroxidative oxidation of 1-phenylethanol is low and practically does not depend on the nature of the support and/or gold content. However, both oxidative and reductive treatments of catalysts, regardless of the gold loading, positively influenced their catalytic activity. As in the oxidation of 1-octanol [4], the sample modified with lanthanum oxide had the best catalytic performance. 98% yield of acetophenone was achieved already in 1 h when 4% Au/La₂O₃/TiO₂ pre-treated in H₂ was used. The catalytic results are presented in Tables 1 and 2.

Table 1. Yield of 1-phenylethanol to acetophenone, using Au/La₂O₃/TiO₂ as catalyst^a

| Time, min | Yield, % | | | | | |
|-----------|---|---|---|---|--|--|
| | 0,5 % | 4% | 0,5% | 4% | 0,5% | 4 % |
| | Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ pO ₂ | Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ | Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ | Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ | Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ as | Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ as |
| 5 | 1,37 | 15,22 | 14,82 | 25,37 | 0,90 | 1,27 |
| 15 | 37,80 | 22,02 | 31,09 | 41,21 | 1,21 | 1,26 |
| 30 | 48,48 | 39,83 | 34,55 | 54,94 | 1,90 | 1,47 |
| 60 | 60,71 | 67,18 | 54,66 | 98,06 | 5,98 | 2,21 |
| 120 | 96,33 | 100,00 | 88,18 | 100,00 | 28,74 | 7,52 |
| 180 | 99,88 | 100,00 | 88,78 | 100,00 | 53,76 | 18,21 |

^a 1-phenylethanol (6 mmol), TBHP (70 % aqueous solution, 12 mmol), with 1.27 μmol of Au for 6 h.

The samples show different activities in function of time. After 3h of reaction time, the yield of acetophenone (Scheme 1), reaches 100% for both catalysts with 4% gold loading, regardless of the pre-treatment. The pre-treatment with O₂ seems to be more active, since after 3 h both catalysts (with 0.5 and 4% of gold loading) both catalysts have practically 100% yield. The best catalysts is 4% Au/TiO₂_pH₂, as after 2h it already reached 100% of yield towards acetophenone.

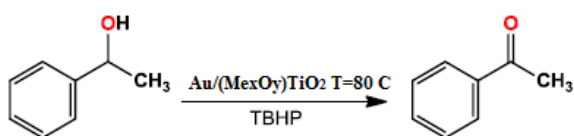
Table 2. Yield of 1-phenylethanol to acetophenone, using Au/TiO₂ as catalyst^a

| Time, min | Yield, % | | | | | |
|-----------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 0,50% | 4% | 0,50% | 4% | 0,50% | 4% |
| | Au/TiO ₂ _pO ₂ | Au/TiO ₂ _pO ₂ | Au/TiO ₂ _pH ₂ | Au/TiO ₂ _pH ₂ | Au/TiO ₂ _as | Au/TiO ₂ _as |
| 5 | | | | | | |
| 15 | 17,92 | 31,97 | 25,18 | 33,32 | 0,94 | 1,38 |
| 30 | 34,06 | 60,57 | 39,51 | 46,38 | 0,94 | 1,78 |
| 60 | 37,87 | 58,26 | 54,92 | 74,65 | 2,52 | 5,53 |
| 120 | 68,82 | 98,70 | 89,67 | 100,00 | 8,68 | 8,68 |
| 180 | 71,97 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 13,78 | 28,08 |

^a 1-phenylethanol (6 mmol), TBHP (70 % aqueous solution, 12 mmol), no base added, 1.27 μmol of Au for 6 h.

It was found, as expected, that both unmodified and modified samples in the oxidation of phenylethanol proved to be much more active than the oxidation of 1-octanol, reported previously. [9]

The samples show different activity in function of time. After 3h of reaction time, the yield of acetophenone (Scheme 1), reaches 100% for both H₂ pretreated catalysts and for the pre-treated with O₂ and 4% of gold loading. The best catalysts is 4% Au/TiO₂_pH₂, where after 2h it already reached 100% of yield towards acetophenone.



Scheme 1. Oxidation of 1-phenylethanol towards acetophenone on Au/(Me_xO_y)/TiO₂ catalysts.

Thus, moreover, both oxidative and reductive treatments of catalysts, regardless of the loading of gold, positively influenced their catalytic activity. It was caused by decomposition of gold precursor (inactive Au³⁺ complex with urea) and formation of active surface [14].

As in the oxidation of 1-octanol [9], the sample modified with lanthanum oxide demonstrated the best catalytic performance. 98% yield of acetophenone was achieved already in 1 h when 4% Au/La₂O₃/TiO₂ pre-treated in H₂ was used.

Textural analysis (Table 3) showed that the textural properties and the content of gold cannot be the reason for the different catalytic behavior of the samples.

Table 3. Textural properties of supports and catalysts, analytical content of Au (the samples were pre-treated in H₂ at 300 °C for 1 h)

| Samples | S _{BET} , m ² /g | | Au content wt.% by EDX |
|--|--------------------------------------|----------|------------------------|
| | Support | Catalyst | |
| 0.5% Au/TiO ₂ | 54 | 54 | 0.4 |
| 4% Au/TiO ₂ | 54 | 50 | 4.0 |
| 0.5% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ | 48 | 47 | 0.5 |
| 4% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ | 48 | 43 | 3.3 |

XRD analysis of the spectra showed the absence of reflections related to gold and modifier, indicating small sizes of gold particles and metal oxides (less than 3-4 nm, i.e. less than the sensitivity threshold of the X-ray diffraction method) or their X-ray amorphous structure.

According to results from UV-Vis spectroscopy, only for pretreated samples, plasmon attributed to Au NPs was found with no meaningful variation of NPs among the samples.

TEM and STEM-HAADF measurements did not show direct correlations between the average Au particle size and catalytic properties of the samples. On each samples we observed a number of nanoparticles in the range 1-7 nm with different distribution. However, in our previous studies we showed that most part of them is “spectacular” of the oxidation processes on gold catalysts and can take part in the reaction only at higher temperatures (>200 °C) [9, 10, 15-17]. The gold active sites are subnanometer species above the threshold of the technique (<1nm).

XPS measurements showed that gold formed different electronic states on the support surface – ions Au⁺ and Au³⁺, charged clusters Au_n^{δ+}, and neutral gold nanoparticles. The ratio among these states depends strongly on the support and additives nature (Table 4).

Therefore, the modification of titanium dioxide with transition metal oxides, in particular lanthanum oxide with electron-donor properties, the choice of the optimum gold content on the support surface (4 wt.% of Au) and the selection of optimal pretreatment (in an hydrogen atmosphere at 300 °C for 1 h) allowed the greatest surface concentration of the active sites on support surface, and as a consequence to achieve

the best catalytic results.

Table 4. Effect of gold content (0.5 or 4 wt.%) and redox treatment (H₂ or O₂) on contribution of different electron states of Au calculated according to XPS for Au/TiO₂ and Au/La₂O₃/TiO₂ samples.

| Sample | The Au ^(0, 1+ or 3+) content in the samples, % | | |
|--|---|------------------|------------------|
| | Au ⁰ | Au ¹⁺ | Au ³⁺ |
| 0.5% Au/TiO ₂ _H ₂ | 91 | 9 | 0 |
| 0.5% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ _H ₂ | 80 | 20 | 0 |
| 0.5% Au/TiO ₂ _O ₂ | 84 | 16 | 0 |
| 0.5% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ _O ₂ | 65 | 35 | 0 |
| 4% Au/TiO ₂ _H ₂ | 73 | 14 | 11 |
| 4% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ _H ₂ | 81 | 19 | 0 |
| 4% Au/TiO ₂ _O ₂ | 89 | 11 | 0 |
| 4% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ _O ₂ | 83 | 17 | 0 |

4. Conclusions

1. It was demonstrated that Au/La₂O₃/TiO₂ is the most effective catalytic system for 1-phenylethanol oxidation under mild conditions, similar to the requirements of "green chemistry" (T = 80 °C, TBHP as green oxidant, without the use of alkali and solvent).

2. The features of the formation and stabilization of active sites of gold in Au/M_xO_y/TiO₂ catalysts were investigated. The influence of the nature of the support, gold content and pre-treatment atmosphere on catalytic properties of gold systems is determined primarily by the action of these factors on the electronic state of the deposited metal.

5. Acknowledgments

Financial support from the Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal, for fellowships SFRH/BPD/90883/2012 to A.P.C.R. and for the UID/QUI/00100/2013, UID/NAN/50024/2013 and PTDC/QEQ-ERQ/1648/2014 projects is gratefully acknowledged. SACC also acknowledges FCT for Investigador FCT program (IF/01381/2013/CP1160/CT0007). E. Pakrieva is grateful to the «Scholarship of the President of the Russian Federation for training abroad in 2017/18 years» as well.

6. References

- [1] B. Barati, M. Moghadam, A. Rahmati, V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, *Inorg. Chem. Commun.* 29 (2013) 114.
- [2] V.C. Corberán, M.E. González-Pérez, S. Martínez-González, A. Gómez-Avilés, *Appl. Catal. A: Gen.* 474C (2014) 211.
- [3] G. Tojo, M. Fernández, Oxidation of Primary Alcohols to Carboxylic Acids: A Guide to Current Common Practice, Springer, Berlin, 2006.
- [4] M. Zhao, J. Li, Z. Song, R. Desmond, D.M. Tschäen, E.J.J. Grabowski, P.J. Reider, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 5323.
- [6] S. Overbury, V. Schwartz, D. Mullins, W. Yan, and S. Dai, *J. Catal.* 241 (2006) 56.
- [7] M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, et. al., *J. Catal.* 197, (2001) 113.
- [8] L.M. Molina, M.D. Rasmussen, B. Hammer, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 7673.
- [9] Y. Kotolevich, E. Kolobova, E. Khramov, M.H. Farias, Ya. Zubavichus, et. al., *J. Mol. Catal.* 427 (2017) 1.
- [10] Y. Kotolevich, E. Kolobova, G. Mamontov, E. Khramov, J.E. Cabrera Ortega, et. al., *Catal. Today* 278 (2016) 104.
- [11] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634.
- [12] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A: Gen.* 291 (2005) 62.
- [13] R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today* 107–108 (2005) 768.
- [14] E. Kolobova, Y. Kotolevich, E. Pakrieva, G. Mamontov, et al., *Molecules* 21 4 (2016) 486.
- [15] A.N. Pestryakov, V.V. Lunin, N. Bogdanchikova, O.N. Temkin, E. Smolentseva, *Fuel* 110 (2013).
- [16] N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, M.H. Farias, J.A. Diaz, M. Avalos, et. al. *Sol. St. Sciences* 10 7 (2008) 908.
- [17] N. Bogdanchikova, AN. Pestryakov, I. Tuzovskaya, T.A. Zepeda, M.H. Farias, H. Tiznado, et. al. *Fuel* 110 (2013) 40.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE CATALIZADORES Cu/Al₂O₃ EN EL LIXIVIADO DE COBRE, PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE FENOL

Devard, Alejandra, Brussino, Paula, Marchesini, Albana, Ulla, María Alicia*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), FIQ, UNL-CONICET, Santiago del Estero 2654, Santa Fe, 3000, Argentina

*E-mail: mulla@fiq.unl.edu.ar

Resumen

En este trabajo se analiza el desempeño catalítico de catalizadores de Cu(5%)/Al₂O₃ preparados por el método de impregnación húmeda y calcinados a tres diferentes temperaturas, 400 °C (IH 400), 650 °C (IH 650) y 900 °C (IH 900). Los mismos se evaluaron en la reacción de oxidación de fenol utilizando un exceso de H₂O₂ como agente oxidante, a 70 °C y a presión atmosférica. Se obtuvo conversión completa de fenol durante los primeros 20 minutos de reacción para los tres catalizadores. Además, a las dos horas de reacción se alcanzó un alto grado de mineralización (conversión de TOC > 85%).

Se realizó la caracterización de los catalizadores frescos y usados en reacción por 2 h mediante DRX, EDX y XPS. Durante la reacción catalítica ocurrió la reducción de las especies superficiales Cu²⁺ como consecuencia de la marcada disminución del pH, debido a los intermediarios de reacción. El incremento en la temperatura de calcinación a 900 °C generó una disminución en esta extensión de reducción, protegiendo al Cu²⁺ mediante la interacción con el soporte. Además, las interacciones Cu-Al-O no sólo disminuyen la reducción de especies de Cu²⁺ sino también su lixiviación. No se observó una variación significativa en el grado de lixiviación para los catalizadores IH 400 e IH 650, ya que la pérdida de Cu fue de 64% y de 60% respectivamente. Sin embargo, este valor es de 36% para el caso del catalizador calcinado a 900 °C (IH 900). No obstante, el porcentaje de Cu remanente en la solución, como consecuencia de la lixiviación, supera los límites permitidos para aguas de consumo (1 mg Cu/L).

Palabras clave: Cu/Al₂O₃, fenol, lixiviación, proceso de oxidación avanzada, POA.

Abstract

In this work the catalytic performance of Cu(5%)/Al₂O₃ catalysts prepared by wet impregnation and calcined at three different temperatures, 400 °C (IH 400), 650 °C (IH 650) and 900 °C (IH 900), are analyzed. These materials were tested in the phenol oxidation reaction using an excess of H₂O₂ as an oxidant agent, at 70 °C and atmospheric pressure. Complete conversion of phenol was obtained for the three catalysts during the first 20 minutes of reaction. Besides, a high mineralization extent was achieved after 2 h of reaction (TOC conversion > 85%).

Fresh catalysts and those used in reaction for 2 h were characterized via DRX, EDX and XPS. The reduction of surface Cu²⁺ species took place during the catalytic reaction due to the marked pH drop. The increase in the calcination temperature at 900 °C generated a decrease in reduction extent, as a consequence of Cu²⁺-support interactions. In addition, these Al-Cu-O interactions lowered the Cu leaching. For both, IH400 and IH650 catalysts, the leaching amount is quite similar since the losses of Cu were 64% and 60% respectively. Nevertheless, this value was 36% for the catalyst calcined at 900 °C (IH 900). Still, the remaining amount of copper in the solution, as a consequence of the leaching process, overcomes the allowed limit values for drinking water (1 mg Cu/L).

Keywords: Cu/Al₂O₃, phenol, leaching, advanced oxidation process, AOP.

1. Introducción

En los efluentes acuosos de la industria farmacéutica, química o petroquímica, habitualmente se encuentra fenol y compuestos fenólicos. Estos compuestos suelen estar en concentraciones bajas para ser recuperados pero altas para que sean tratados por métodos biológicos convencionales [1].

Una de las limitaciones de los tratamientos biológicos es que sólo son aplicables a productos biodegradables y muchos de los compuestos de los efluentes no lo son o se comportan como inhibidores del crecimiento de las bacterias con lo que reducen la biodegradabilidad [2].

La oxidación en aire húmedo (WAO) es una buena opción para compuestos orgánicos peligrosos, tóxicos y altamente concentrados. El empleo de catalizadores en la WAO permite mejorar las condiciones de este método y da lugar a la oxidación catalítica en aire húmedo (CWAO) [3]. En este sentido, el diseño de formulaciones catalíticas para estos tratamientos, que resulten activas, selectivas, estables y de bajo costo sigue siendo un desafío importante [4].

El uso de peróxido de hidrógeno como agente oxidante en presencia de un catalizador surgió como una alternativa limpia y eficaz entre otros procesos de oxidación. El peróxido de hidrógeno no forma subproductos nocivos, es un reactivo no tóxico, mejora el rendimiento de oxidación y permite trabajar a menores temperaturas y presiones ($T < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0,1-0,3 MPa).

El objetivo de este trabajo consiste en analizar el desempeño catalítico de catalizadores de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, con baja carga del metal activo (alrededor del 5% p/p) y calcinado a tres temperaturas $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la reacción de oxidación de fenol, utilizando H_2O_2 como agente oxidante, a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a presión atmosférica.

2. Experimental

2.1 Catalizadores:

Los catalizadores basados en $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5% Cu) se obtienen por el método de impregnación húmeda (IH). En un determinado volumen de agua desionizada se colocan cantidades medidas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y Al_2O_3 y se deja en agitación con calentamiento suave hasta evaporación total del agua. Finalmente se calcina a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h (rampa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

2.2 Reacción de oxidación de fenol

La reacción se lleva a cabo en un balón de vidrio de 3 bocas con agitación, y con reflujo. Se utiliza un determinado volumen de solución de 1000 ppm de fenol. Se calienta la solución de fenol con el catalizador hasta lograr la temperatura de reacción y luego se agrega el peróxido y se van tomando muestras para hacer análisis de fenol remanente y de H_2O_2 (100 Vol).

Las condiciones de reacción son: $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 mg de catalizador en 100 mL de solución de 1000 ppm de fenol iniciales y el tiempo de evaluación catalítica de 2 h. La cantidad de H_2O_2 se expresa mediante el parámetro R [5] presentado en la ecuación (1), que es la relación entre los moles de oxidante utilizado por mol de fenol (ecuación 2), y la relación estequiométrica teórica, que es 14. Se trabaja con una relación $R = 6$.

$$R = \frac{r_{\text{usado}}}{r_{\text{estequiométrico}}} \quad (1)$$

$$r = \frac{\text{moles } \text{H}_2\text{O}_2}{\text{moles fenol}} \quad (2)$$

2.3 Análisis de H_2O_2 :

La concentración de H_2O_2 se determina por titulación con KMnO_4 , utilizando H_2SO_4 . Para analizar el consumo de H_2O_2 se utiliza el % de eficiencia de consumo de oxidante o rendimiento, $\eta_{\text{H}_2\text{O}_2}$, según la ecuación (3) [5].

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{g \text{ TOC}_{\text{convertido}} / g \text{ TOC}_{\text{inicial}}}{g \text{ H}_2\text{O}_2_{\text{convertido}} / g \text{ H}_2\text{O}_2_{\text{inicial}}} \cdot \frac{100}{R} \quad (3)$$

2.4 Análisis de Fenol:

La concentración de fenol se analiza mediante colorimetría según método 5530-D del Standard Method for water assay [6].

La conversión de fenol se calcula teniendo en cuenta los resultados de concentración medidos por este método colorimétrico inicialmente y a diferentes tiempos de reacción.

2.5 Carbono Orgánico total (TOC):

TOC se determina según norma ISO 8245 (1999) en un equipo marca Elementar modelo Vario Toc Cube/Trace.

2.6 Caracterización por difracción de Rayos X (DRX):

Se emplea un equipo Shimadzu modelo XD D1, a 30 kV y 40 mA, con una fuente de $\text{CuK}\alpha$ con una velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$ y valores de 2θ de 20° a 70° .

2.7 Caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS):

El análisis superficial de las especies químicas se realizó en un equipo multitécnica Specs, equipado con una fuente de rayos X dual Mg-Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 200 W. La presión durante la medida fue menor a $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Como referencia interna se tomó la señal de C 1s a 284,6 eV y se analizaron las energías de enlace de los niveles de Cu 2p, Al 1s, O 1s y C 1s. El procesamiento de datos se realizó por medio del software CASA XPS.

2.8 Análisis químico:

La composición de cobre en los catalizadores se realizó mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, por dispersión de energía, Shimadzu, modelo EDX-720 (Tabla 1).

3. Resultados y discusión

3.1 Desempeño catalítico

Los resultados de conversión de fenol en función del tiempo para cada catalizador se presentan en la **Figura 1**.

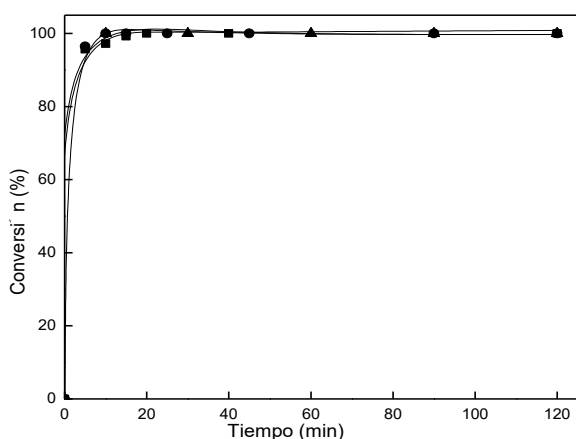


Figura 1. Conversión de fenol (%). Símbolos: ▲ IH 400, ■ IH 650, ● IH 900.

Luego de 10 y 20 min de reacción los tres catalizadores alcanzaron un 100% de conversión

de fenol. Como se ha visto previamente, al comenzar la oxidación surgen los productos secundarios de la reacción como hidroquinonas y benzoquinonas que colorean la solución hasta llegar a un marrón intenso en pocos minutos. Luego estos productos secundarios se van convirtiendo en diferentes ácidos de cadena corta y CO_2 , y la solución se torna incolora. Por esto, un punto importante de estas reacciones es analizar el grado de mineralización que se logra, ya que si bien es importante la eliminación de fenol, también interesa lograr que se convierta en CO_2 y que no queden subproductos de la oxidación en el agua (hidroquinonas, benzoquinonas, ácidos grasos de cadena corta). Los resultados obtenidos a las 2 h de reacción indican que, en todos los casos, se supera el 85% de conversión del carbón orgánico total, TOC (**Tabla 1**).

Tabla 1. Conversión de TOC y rendimiento de H_2O_2 luego de 2h de reacción

| Muestra | TOC (%) | $\eta_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (%) |
|---------|---------|-----------------------------------|
| IH 400 | 89,9 | 20,0 |
| IH 650 | 91,1 | 29,3 |
| IH 900 | 86,5 | 26,6 |

De los resultados presentados en la **Tabla 1**, no parece haber una tendencia entre la temperatura de calcinación y la conversión de TOC ya que la conversión para IH 650 aumenta levemente con respecto a IH 400. Sin embargo, con IH 900 se obtiene una conversión menor a los otros catalizadores.

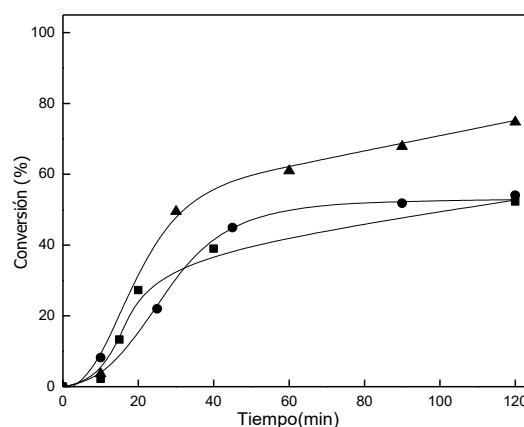


Figura 2. Conversión de H_2O_2 (%). Símbolos: ▲ IH 400, ■ IH 650, ● IH 900.

Por otro lado, se observa en la **Figura 2** que la conversión de H_2O_2 resulta algo menor en presencia de los catalizadores IH 650 y IH 900, con respecto a IH 400 pero similares entre ellos, lo que se traduce en un mejor aprovechamiento del oxidante al aumentar la temperatura de calcinación de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5% Cu).

En lo que respecta al análisis del contenido de cobre en el catalizador antes y después de la reacción (**Tabla 2**), se evidencia con claridad un alto porcentaje de pérdida de fase activa, Cu, durante la reacción. En consecuencia, entre 18 - 32 mg/L de Cu queda en la solución y supera el valor máximo permitido (1 mg/L de Cu) para agua de consumo. No obstante, se destaca el catalizador IH 900, en el cual se produce una menor lixiviación.

Tabla 2. Contenido de cobre en el catalizador fresco y luego de 2 h de reacción (usado).

| Muestra | %p/p Cu (fresco) | %p/p Cu (usado) | Lixiviación Cu (%) |
|---------|------------------|-----------------|--------------------|
| IH 400 | 5,3 | 1,9 | 64 |
| IH 650 | 6,2 | 2,5 | 60 |
| IH 900 | 5,6 | 3,6 | 36 |

3.2 Contribución de las especies Cu en solución en la reacción de oxidación de fenol:

Debido al alto porcentaje de cobre que se pierde durante la reacción, se efectuaron ensayos de conversión de fenol sin catalizador y utilizando las soluciones sobrenadantes luego de la reacción en presencia de los catalizadores. Es decir, primero se efectúa un ensayo catalítico por 2 h, luego se filtra la suspensión final y se separa el catalizador sólido. Al líquido sobrenadante, el cual contiene el cobre lixiviado, se le adicionan 1000 ppm de fenol y se realiza la reacción de conversión a 70 °C y con H₂O₂. Este trabajo se realizó para las soluciones sobrenadantes de los 3 catalizadores en estudio, a fin de ver el efecto del cobre (**Tabla 3**).

En todos los casos se obtiene, a las 2 h de reacción, una conversión de 100 % de fenol. En cuanto a las conversiones de TOC, para el sobrenadante de IH 900 ésta disminuye notablemente respecto a la reacción con catalizador.

Tabla 3. Conversión de TOC, fenol y H₂O₂ con los sobrenadantes de las reacciones, luego de 2 h de reacción.

| | Conversión (%) | | |
|------------------|----------------|-------|-------------------------------|
| | TOC | Fenol | H ₂ O ₂ |
| Sobrenadante 400 | 83,1 | 100 | 26,5 |
| Sobrenadante 650 | 82,2 | 100 | 49,5 |
| Sobrenadante 900 | 63,1 | 100 | 47,2 |

La contribución de las especies de Cu en solución (catalizador homogéneo) en la reacción de la oxidación acuosa de fenol es innegable

como se evidencia en la **Tabla 3** y fue demostrado por Ordoñez y cols. [1] y Santos y cols. [7]. No obstante, la efectividad del catalizador heterogéneo se distingue en el tiempo de reacción (conversión total de fenol a los 20 min de reacción) y en la mineralización (conversiones de TOC > 85%).

Además, si bien en los tres catalizadores ocurre el proceso de lixiviación de cobre, para el caso del catalizador calcinado a mayor temperatura, IH 900, este proceso es menos marcado, por ende es menor la cantidad de Cu en solución. Con los resultados de conversión de fenol de las soluciones sobrenadantes podemos inferir que hay suficiente cobre en solución para que reaccione. Para comprobar esto se realizaron ensayos de conversión de 1000 ppm de fenol pero utilizando Cu(NO₃)₂ como catalizador homogéneo, en una cantidad tal que permita tener 5%, 1% y 0,5% de Cu en solución. Los resultados se muestran en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Conversión de fenol y de H₂O₂ utilizando como catalizador Cu(NO₃)₂

| | Conversión (%) | |
|-----------------|----------------|-------------------------------|
| | Fenol (tiempo) | H ₂ O ₂ |
| 5%Cu (50 mg/L) | 100 (40 min) | 61 |
| 1%Cu (10 mg/L) | 100 (70 min) | 15,1 |
| 0,5%Cu (5 mg/L) | 98,8 (120 min) | 8,21 |

Para los dos primeros porcentajes se alcanza la conversión total de fenol a los 40 y a los 70 min respectivamente, mientras que para el porcentaje de Cu menor no se alcanza la conversión total en el tiempo del ensayo, 120 min. Estos tiempos de reacción son, en los tres casos, mayores que los necesarios en presencia de los catalizadores heterogéneos. La misma tendencia se observa para la conversión de H₂O₂. Los desempeños de los catalizadores heterogéneos son más eficaces, aún cuando el Cu en solución es activo para este sistema y contribuye en el proceso.

Por otra parte, se hicieron las reacciones en iguales condiciones pero utilizando CuO como catalizador en una cantidad equivalente al 5% de cobre que contienen los catalizadores, 1% y 0,5 % de cobre. Los resultados se presentan en la **Tabla 5**. Se puede ver que aún a bajo contenido de cobre en solución se alcanzan altos porcentajes de conversión de fenol. En este caso la tendencia es similar al Cu(NO₃)₂. Para los dos contenidos más altos se alcanza 100% de conversión a los 40 minutos y a los 70 minutos respectivamente, mientras que para 0,5% de Cu no se logra conversión completa en las 2h de reacción.

Tabla 5. Conversión de fenol, y de H₂O₂ utilizando CuO como catalizador.

| | Conversión (%) | |
|--------------|----------------|-------------------------------|
| | Fenol (tiempo) | H ₂ O ₂ |
| CuO (5%Cu) | 100 (25 min) | 38 |
| CuO (1%Cu) | 100 (50 min) | 19,7 |
| CuO (0,5%Cu) | 97,2 (120 min) | 17,4 |

Como se mencionó anteriormente, con todos los catalizadores usados se evidencia el efecto de lixiviación de la fase activa. Según Santos y colaboradores [7], el cobre en solución contribuye a la conversión del fenol. Los compuestos orgánicos en el medio de reacción reducen parte del cobre sobre el catalizador. Una fracción del cobre reducido se puede lixiviar fácilmente a la fase líquida. Estas especies metálicas lixiviadas se oxidan fácilmente a Cu²⁺ por medio del oxígeno en solución, y son las responsables de catalizar la oxidación de los compuestos orgánicos en la fase líquida. Además, la lixiviación de metales puede ser promovida por la disminución del pH (2,5) durante la reacción oxidación de fenol debido a los intermedios ácidos formados.

3.2 Fases cristalinas presentes:

En la **Figura 3** se presentan los difractogramas de rayos X para los tres catalizadores frescos y luego de su utilización en reacción. Se incluye además el difractograma del soporte, Al₂O₃, para su comparación. En todos los casos se observan señales anchas entre 25° y 50°, características de Al₂O₃ (PDF 4-858).

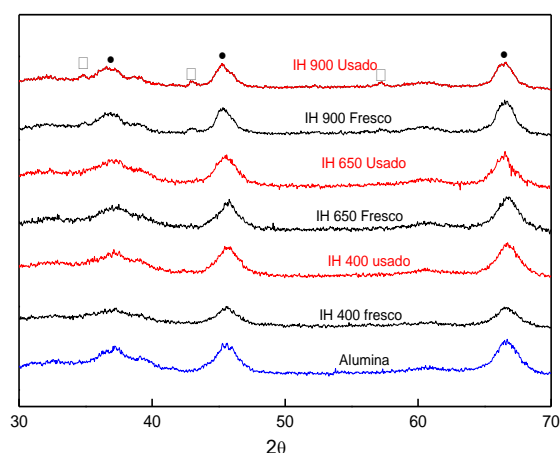


Figura 3. Espectros DRX de los catalizadores frescos y usados. Símbolos: □ CuO_x, ● γ-Al₂O₃

En particular, en los difractogramas de los catalizadores IH 900 tanto fresco como usado, se insinúan tres señales alrededor de 35, 43 y 58°, las cuales podrían asociarse a fases de CuO_x. Estas

señales están ausentes en los difractogramas de IH 400 y de IH 650, sugiriendo que la calcinación a mayor temperatura, 900 °C, favorece la aglomeración de especies CuO_x.

3.3 Especies superficiales de Cu:

Las especies de cobre a nivel superficial se analizaron mediante XPS para los tres sistemas catalíticos tanto frescos como usados en reacción (**Tabla 6**).

Tabla 6. Especies de Cu y cuantificación superficial.

| Catalizador | Especies superficiales de Cu | Cu/Al |
|--------------|--|-------|
| IH400 fresco | Cu ²⁺ | 0,06 |
| IH400 usado | Cu ²⁺ , Cu ¹⁺ /Cu ⁰ | 0,02 |
| IH650 fresco | Cu ²⁺ | 0,04 |
| IH650 usado | Cu ²⁺ , Cu ¹⁺ /Cu ⁰ | 0,02 |
| IH900 fresco | Cu ²⁺ , Cu ¹⁺ /Cu ⁰ | 0,08 |
| IH900 usado | Cu ²⁺ , Cu ¹⁺ /Cu ⁰ | 0,03 |

En todos los catalizadores analizados se han encontrado especies de Cu²⁺, mientras que en los usados se observó adicionalmente una señal correspondiente a cobre reducido. Esta señal puede corresponder tanto a Cu¹⁺ como a Cu metálico. Por otro lado, en el catalizador IH900 fresco también se ha observado esta señal. Además, se obtuvieron las relaciones molares Cu/Al para cada uno de los catalizadores. Puede verse que en todos los casos la cantidad de cobre a nivel superficial ha bajado luego de ser usado en reacción, en concordancia con los resultados de la **Tabla 1** (lixiviación).

En la **Figura 4** se presentan los espectros XPS en la región Cu 2p para los sistemas IH650 fresco y usado. En el catalizador fresco aparecen 2 señales, una a 933,6 eV indicativa de CuO bulk y otra a mayor energía de enlace (935,3 eV) que corresponde a especies Cu²⁺ que interaccionan con el soporte (alúmina). Por otra parte, luego de ser utilizado en reacción puede verse que se mantiene una de las señales y aparece otra señal, la cual es indicativa de especies de Cu reducidas (Cu¹⁺ ó Cu⁰).

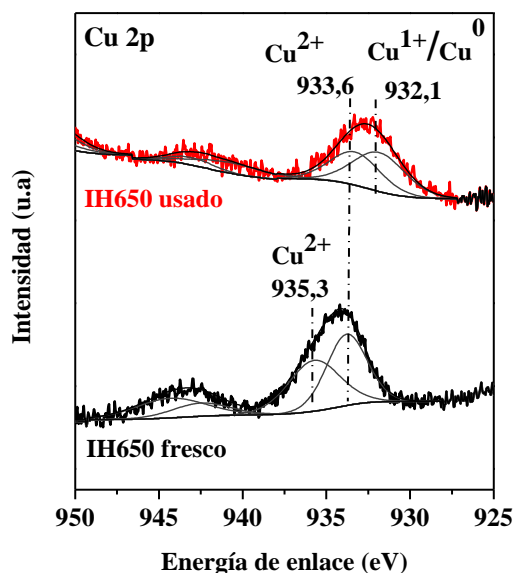


Figura 4. Espectros XPS de los catalizadores IH650 fresco y usado.

4. Conclusiones

Los catalizadores de Cu(5%)/Al₂O₃ preparados por el método de impregnación húmeda y calcinados a tres diferentes temperaturas son activos para la conversión de fenol utilizando H₂O₂ en condiciones más suaves a las habituales (70 °C y 1 atm). Se obtienen conversiones de fenol de 100% entre los 10 a 20 min de reacción y en 2 h se logran altos grados de mineralización (>85%), siendo el catalizador IH 650 el de mayor conversión de carbono orgánico total. No obstante la eficiencia de oxidación de H₂O₂ es relativamente baja, observándose una mejora al aumentar la temperatura de calcinación.

El método de impregnación en húmedo de la fase activa, Cu, conduce a una buena distribución de la misma sobre la superficie del soporte, con tamaños de partícula pequeños.

La calcinación de Cu(5%)/Al₂O₃ a 650 °C tiene un efecto positivo sobre el proceso de mineralización, pero no modifica en forma significativa el grado de lixiviación de Cu. Mientras que este último proceso es menos pronunciado para el sólido calcinado a 900 °C. No obstante, la concentración remanente de Cu en solución supera el valor máximo permitido para aguas de consumo.

Una marcada caída en el pH tuvo lugar durante la reacción debido a los intermediarios de reacción (ácidos orgánicos). En estas condiciones, las especies superficiales de Cu²⁺ sufren una reducción a Cu¹⁺ durante la reacción catalítica. Cuando el catalizador se calcinó a temperaturas

más altas, el grado de reducción fue menor debido a la interacción entre las especies Cu²⁺ y el soporte, disminuyendo la extensión de la lixiviación.

Los resultados de conversión de sobrenadante sin agregado de catalizador indican que es importante el efecto del cobre en solución, el cual se corrobora al analizar la reacción catalítica homogénea. No obstante, la efectividad del catalizador heterogéneo se distingue en el tiempo de reacción (conversión total de fenol entre 10-20 min de reacción), en la eficiencia del uso de H₂O₂ y en el grado de mineralización (conversiones de TOC > 85%).

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero recibido de la ANPCYT, UNL y CONICET.

6. Referencias

- [1] R. R. Zapico, P. Marin, F. V. Diez, S. Ordoñez, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017), 2570.
- [2] S. Collado, A. Laca, M. Díaz, *Journal of Environmental Management* 102 (2012) 65-70.
- [3] W.-M. Liu, Y.-Q. Hu, S.-T. Tu, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2011) 545.
- [4] C. Italiano, A. Ranieri, C. Saja, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 321.
- [5] C. di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio. *Chemical Engineering Journal*. 268 (2015) 280.
- [6] L. S. Clesceri, A.E. Greenberg, A.D. Eaton (Eds) *Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20th ed.*, (1998) American Public Health Association, Washington, DC.
- [7] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, G. Ruiz, F. Garcia-Ochoa, *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 323–333.

FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTE TEXTIL AZUL RB 250 E PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H₂ UTILIZANDO TiO₂ NANO SUPORTADO EM ZEOLITA ZSM-5

Gimerson Weigert Subtil*, Jean César Marinozi Vicentini, Patricia H. Yassue-Cordeiro, Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

Laboratório de catálise/ Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR, Brasil.

**E-mail: weigert_subtil@hotmail.com*

Resumo

Os processos oxidativos avançados (POAs) são uma alternativa promissora para o tratamento de efluente têxteis, principalmente se combinado a produção fotocatalítica de hidrogênio. O objetivo deste trabalho foi a aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento do efluente têxtil sintético e posterior produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando radiação artificial UV, utilizando como catalisador TiO₂ nano particulado, suportados na zeólita ZSM-5 com 5 e 10% de fase ativa. Os catalisadores suportados foram caracterizados para identificação das propriedades texturais, estruturais e morfológicas, esses foram utilizados na degradação fotocatalítica do corante azul reativo RB250 no reator em batelada com reciclo e para produção de hidrogênio no reator em batelada. Os fotocatalisadores que apresentaram apresentaram descoloração do corante em 100% nos primeiros minutos de reação. A mineralização do efluente foi avaliada e como todos os catalisadores foi obtido mineralização superior a 80%. Na produção de H₂ o catalisador puro comercial se mostrou ser mais eficiente que os catalisadores suportados na zeólita, obetendo uma produção de 11.05 μmol H₂.gcat⁻¹ sendo 50% mais eficiente que os catalisadores com 5 e 10% de fase ativa, os quais apresentaram um perfil de produção bastante próximos.

Palavras chave: Fotocatálise, corante, hidrogênio, dióxido de titânio, ZSM-5.

Abstract

Advanced oxidative processes (POAs) are a promising alternative for the treatment of textile effluents, especially if combined with photocatalytic production of hydrogen. The objective of this work was the application of heterogeneous photocatalysis in the treatment of the synthetic textile effluent and subsequent photocatalytic production of hydrogen using UV artificial radiation, using TiO₂ nano particulate catalyst, supported on ZSM-5 zeolite with 5 and 10% active phase. The supported catalysts were characterized for texture, structural and morphological properties, which were used in the photocatalytic degradation of the reactive blue dye RB250 in the batch reactor with recycle and for the production of hydrogen in the batch reactor. The photocatalysts presented showed dye discoloration in 100% in the first minutes of reaction. The mineralization of the effluent was evaluated and, as with all catalysts, a mineralization of more than 80% was obtained. In the production of H₂ the commercial pure catalyst proved to be more efficient than the catalysts supported in the zeolite, obtaining a production of 11.05 μmol H₂.gcat⁻¹ being 50% more efficient than the catalysts with 5 and 10% of active phase, which presented a very close production profile.

Keywords: Photocatalysis, dye, hydrogen, titanium dioxide, ZSM-5.

1. Introdução

A crescente preocupação ambiental tem levado a um maior controle de emissão de efluentes industriais tóxicos, uma vez que algumas classes de corantes são tóxicas, carcinogênicas e recalcitrantes à degradação biológica [1,2], assim como a busca por fontes de energias renováveis oriundas de fontes que não sejam fósseis, visto que a maior parte de hidrogênio produzido no mundo provém de fontes não renováveis [3].

Neste cenário a fotocatalise heterogênea com fotocatalisador de titânio é uma tecnologia em rápida expansão tanto para o tratamento de efluentes como para geração de hidrogênio, pois é ambientalmente amigável, podendo utilizar como fonte de energia a luz solar [4]. Embora seja promissor, o tratamento de efluente e produção de hidrogênio por fotocatalise ainda requer desenvolvimento, seja pela síntese de novos catalisadores mais ativos, e tantos outros fatores envolvidos no processo [5].

O dióxido de titânio é um dos fotocatalisadores promissores mais difundidos que apresentam alta eficiência na remoção de vários poluentes orgânicos perigosos, assim como na produção fotocatalítica de hidrogênio [6,7], pois é inerte, barato, não tóxico, biologicamente inerte, além da resistência térmica [8,9]. Deve-se enfatizar que a energia de band gap desses catalisadores (3.2 eV para anatase e 3.0 para a fase rutila), pode variar conforme a metodologia de preparo. A desvantagem desse catalisador é a alta taxa de recombinação dos pares de elétron lacunas fotogeradas que restringem a fotoreatividade à região UV, o que limita a industrialização deste fotocatalisador, além da dificuldade de recuperação após o processo. Uma tendência bem-sucedida na prevenção dessas limitações mencionadas foi obtida pela dopagem de titânio com metais de transição ou corantes orgânicos que podem estender as características de absorção para a região visível [10, 11], além da imobilização em suportes adequados que podem inibir a recombinação das cargas e garantir uma recuperação efetiva destes catalisadores [12]. Os suportes devem ser transparentes a radiação UV, não afetar a reatividade do catalisador, oferecer área superficial elevada, ser quimicamente inerte [13] e ter propriedade de adsorção [14]. Neste contexto as zeólitas como a ZSM-5 podem conferir aos catalisadores melhora em suas propriedades.

As zeólitas possuem alta capacidade de adsorção e área superficial, podem ser tanto hidrofóbicas como hidrofílicas, sítios ativos ácidos que podem ser controlados dependendo da aplicação, tamanho

dos poros compatíveis com a maioria das matérias primas, seletividade de forma e seletividade de reagentes como de produtos e estado de transição.

Este trabalho teve como objetivo a síntese de um catalisador multifuncional que possam atuar para a descoloração do corante azul reativo RB 250, assim como a produção de hidrogênio via fotocatalise.

2. Experimental

2.1. Impregnação

Catalisadores com 5 e 10% em massa de TiO_2 foram preparados por impregnação úmida de acordo com procedimento adaptado proposto por Park *et al.* (2003). 9 g de suporte (previamente seco em estufa por 24 horas) foram pesados e colocados em balão volumétrico com 70 ml de álcool isopropílico e deixado sobre agitação magnética por 30 min. Após a completa homogeneização da solução a mesma foi levada para o louve bag sob atmosfera inerte de N_2 . Em seguida transferiu-se 3,8 mL de isopropóxido de titânio, na sequência foi mantida em refluxo por 1 hora em banho de areia previamente aquecido a 100°C e em seguida foi retirado o condensador e a solução ficou sob agitação até a evaporação do solvente. Quando a solução atingiu um aspecto pastoso, a mesma foi levada para completa secagem em estufa a 100°C por 12 horas. Esse material foi peletizado aplicando uma pressão de $1,5 \text{ tonf/cm}^2$ em peletizador e na sequência calcinada a 500°C por 5 horas. Realizou-se o ajuste granulométrico utilizando peneiras na faixa de 80 mm a 100 mm e posteriormente foram calcinados a 500°C .

2.2. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores obtidos nesse trabalho foram caracterizados por Espectrometria de Absorção atômica; Isotermas de Adsorção de N_2 ; Difração de Raio-X (DRX); FTIR; DTP- NH_3 ; Espectroscopia de Absorção Fotoacústica e Ponto de Carga Nula (pHZPC).

2.3. Unidades reacionais

Para os ensaios de descoloração do corante RB 250, foi utilizado um reator em batelada com taxa de reciclo, que consistiu de um becker de 700 mL adaptado com entrada na base e saída na parte superior, resfriado por banho termostático, taxa de reciclo ajustada com auxílio de bomba centrífuga, solução de corante a 10 ppm e catalisador 1 gL^{-1} . Em cada teste foi deixado a solução por uma hora sobre agitação no escuro para determinação da adsorção e posteriormente reação de fotodegradação por 5 horas, retirando alíquotas em intervalos regulares, essas foram filtradas em

membrana Milipore de 0,22 μm e analisadas por espectrofotometria de UV-vis e a concentração de corante na solução foi medida em 617 nm de comprimento de onda.

Para a avaliação fotocatalítica foram realizadas reações de produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água utilizando um reator cilíndrico de aço inoxidável, com volume interno de 1 L e lâmpada UV de 7 W. O meio reacional, colocado no reator, foi: água, etanol (10% como reagente de sacrifício) e 900 mg catalisador. Antes da iluminação, gás argônio foi borbulhado através da suspensão por um tempo de 20 min a 10 mL.min⁻¹ para retirar o oxigênio presente no meio. Para o acompanhamento da reação foram retiradas amostras gasosas em intervalos de tempo pré-determinados e analisadas utilizando um cromatógrafo Varian 3300 equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna Carboxen 1004.

3. Resultados e discussão

Para discussão dos resultados os catalisadores impregnados com dióxido de titânio foram codificados como visto na Tabela 1.

Tabela 1. Referência dos catalisadores.

| Catalisadores | Referência |
|-----------------------------|------------|
| ZSM-5 | Z |
| 10% TiO ₂ /ZSM-5 | Z10 |
| 5% TiO ₂ /ZSM-5 | Z5 |

A quantidade real dos óxidos impregnados em cada suporte foi determinada por absorção atômica. A Tabela 2 apresenta a fração mássica do dióxido de titânio nos diferentes catalisadores, observa-se que os catalisadores apresentaram valores efetivos próximos ao valor teórico esperado.

Na análise BET dos óxidos impregnados na zeólita ZSM-5 foi possível observar uma redução da área total BET para todos os catalisadores com o aumento da fase ativa suportada, condizendo com os difratogramas obtidos por DRX (Figura 2).

Em todas as amostras houve redução da energia de band gap como pode ser analisado na Tabela 2, que se deve ao efeito plasma, onde as partículas dos semicondutores penetram no interior dos microporos, acarretando na redução da energia de band gap [15]. A energia de band gap dos semicondutores podem ser afetadas pelo tamanho das partículas e as amostras apresentaram o início da absorção limite, ocasionando pouca variação das E_g com aumento da fase ativa nas amostras [16] como pôde ser analisado.

Tabela 2. Análise BET dos catalisadores, Band gap e teor metálico

| Ref | S BET ^a (m ² .g ⁻¹) | S micr ^b (m ² .g ⁻¹) | Band gap | Teor metálico |
|-----|--|---|-------------|------------------|
| Z | 342,70 | 217,10 | 3,63 | - |
| Z10 | 270,62 | 191,01 | 3,13 | 10,8% |
| Z5 | 342,15 | 198,42 | 3,12 | 5,2% |

^a área BET, ^b área de microporo.

A incorporação do óxido na zeólita ZSM-5 (Figura 1), ocasionou uma pequena diminuição da intensidade dos picos característicos da estrutura zeolítica. Para os suportes catalíticos impregnados com TiO₂ na região de 25° referente ao plano cristalino (1 0 1) do óxido metálico [17] foi possível perceber um pequeno alargamento no difratograma da estrutura da zeólita ZSM-5 impregnada tanto com 5 e 10% de fase ativa nesta mesma região, o que pode ser um indicio da impregnação do óxido metálico no suporte.

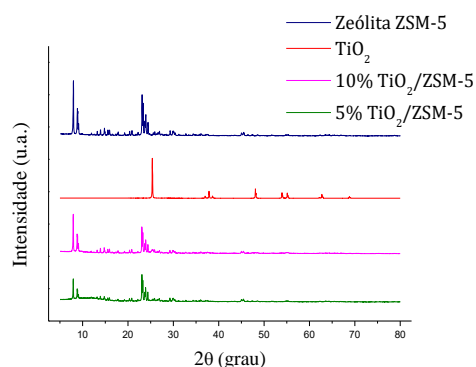


Figura 1. DRX dos catalisadores puros e suportados.

Na Figura 2 foi analisada a cristalinidade das amostras por espectroscopia no infravermelho (FTIR) para os catalisadores suportados na zeólita ZSM-5. A Banda a 3424cm⁻¹ é atribuída ao estiramento -OH [18]. As duas bandas principais do grupo hidroxila aparecem em torno de 3639 cm⁻¹ que são os grupos hidroxila estruturais que liga os átomos Si- Al e 3740 cm⁻¹ que são dos grupos hidroxila terminais [19], pertencentes a grupos silanois (Si-OH) especificamente em 3735 cm⁻¹, assim como os grupos alumina (Al-OH) em 3743cm⁻¹ [20]. Nenhuma banda entre 950-960 cm⁻¹ é observada, estas são atribuídas ao estiramento vibracional da banda Ti-O-Si, o que sugere a não incorporação do dióxido de titânio na rede cristalina da zeólita, dessa forma TiO₂ tenha dispersado na superfície ou encapsulado parcialmente nas cavidades da zeólita [21, 22], de fato não há interação química significativa entre TiO₂ e ZSM-5, assim como observado no DRX

(Figura 1).

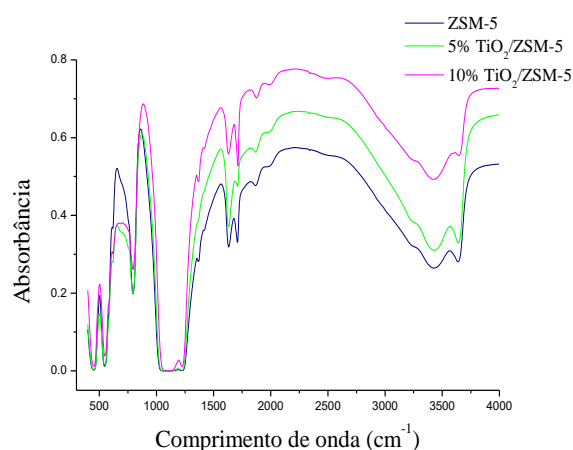


Figura 2. FTIR dos catalisadores suportados em ZSM-5.

As zeólitas de forma geral sofreram influência na acidez após serem suportadas com os óxidos e apresentaram modificações no perfil de dessorção em diferentes quantidades de teor de fase ativa. A zeólita ZSM-5 pura apresentou dois tipos de sítios, um sítio fraco com máximo em torno de 252°C e sítio forte com máximo em 440°C, após o processo de impregnação com TiO₂ houve um deslocamento dos sítios ácidos mais fortes para temperaturas mais baixas (Error! Reference source not found.). A redução na acidez pode ser explicada pela a ocupação dos sítios ácidos pela fase ativa que ficou bem distribuída na superfície da zeólita, corroborando os resultados obtidos no DRX.

Na Figuras 4 estão apresentados os testes fotocatalíticos referentes ao TiO₂ impregnado na zeólita ZSM-5. O aumento na atividade fotocatalítica desses catalisadores em comparação ao óxido puro, pode ser devido ao efeito sinérgico entre o óxido e a zeólita, onde essa heterojunção leva a uma maior atividade, esse aumento de atividade se deve principalmente a redução das recombinações dos pares elétron-lacuna, o que resulta numa completa separação de cargas [22].

Tabela 3. TPD de amônia nas zeólitas puras e suportadas

| Ref | Acidez total (mmol NH ₃ /g) | Temperatura dos principais picos (°C) | |
|-----|--|---------------------------------------|---------|
| | | Primeiro | Segundo |
| Z | 1,001 | 252 | 440 |
| Z10 | 0,383 | 236 | 383 |
| Z5 | 0,719 | 212 | 350 |

Como pode ser observado na Tabela 5 os catalisadores com 5 e 10% TiO₂ de fase ativa sobre

a zeólita ZSM-5 apresentaram 100% de descoloração nos primeiros minutos de reação com 7,2 e 10,8 mim para os catalisadores 5Z e 10Z, respectivamente. Assim como discutido por Brittes *et al.* (2013) a diferença percentual de fase ativa suportada não teve grande influência na eficiência, a excelente atividade fotocatalítica do catalisador Z5 pode estar associado a maior área BET e maior acidez prótonica desse catalisador.

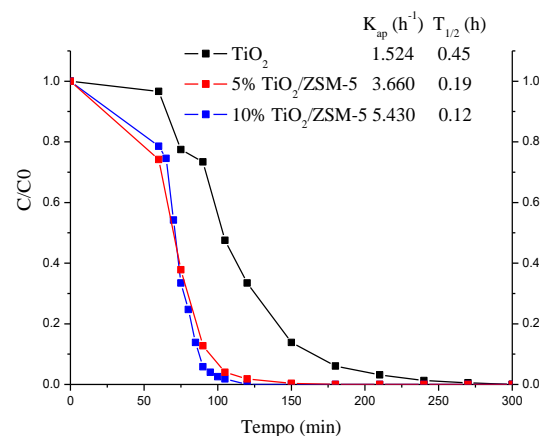


Figura 4. Descoloração fotocatalítica do corante azul reativo RB 250 com os catalisadores suportados em ZSM-5

Os resultados referentes à análise do carbono orgânico total (COT) para as amostras tratadas no reator com reciclo são mostrados na Tabela 4. De forma geral pode-se observar que os catalisadores suportados sobre a zeólita ZSM-5 permitiram maior mineralização do corante azul RB250 com concentração de 10 ppm. Assim como os catalisadores 5A e 10A que apresentaram baixa eficiência fotocatalítica, na remoção de composto orgânico, alcançaram mineralização superior a 80%.

Tabela 4. Porcentagem de descoloração e Carbono Orgânico Total (COT) dos catalisadores

| Ref. | % Descoloração | COT (%) |
|------|----------------|---------|
| Z10 | 100 | 98,04 |
| Z5 | 100 | 96,08 |

Para uma melhor avaliação da mineralização do corante após os ensaios fotocatalíticos, as amostras foram analisadas por espectrofotometria UV-vis para os catalisadores com 10% de fase ativa (Figura 5). Pela análise dos gráficos, fica evidente a redução da cor na região do visível ($\lambda > 350$ nm), o pico a 617 nm identificado como grupo cromóforo responsável pela cor característica do corante praticamente desapareceu.

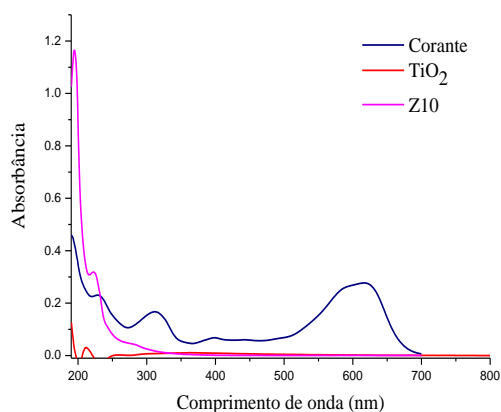


Figura 5. Espectro UV/VIS do corante puro e das amostras após tratamento com catalisadores suportados por TiO_2 .

A diminuição dos picos no comprimento de onda de 617 nm indica a rápida descoloração do corante reativo com grupo azo, essa diminuição é significativa devido à quebra da ligação dupla ($-\text{N}=\text{N}-$) dos corantes contendo grupo azo, com o sítio mais ativo para o ataque oxidativo [24].

Observando a Figura 6 foi possível perceber que os catalisadores não foram promissores na produção de hidrogênio, uma vez que o TiO_2 comercial obteve melhor desempenho ($11.0521 \mu\text{mol H}_2 \cdot \text{gcat}^{-1}$) quando comparado com o óxido impregnado na zeólita ZSM-5 (5.866 e $5.110 \mu\text{mol H}_2 \cdot \text{gcat}^{-1}$ para os catalisadores 5Z e 10Z, respectivamente).

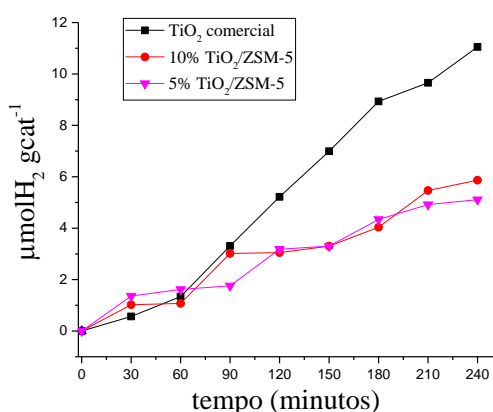


Figura 6. Produção fotocatalítica de hidrogênio por tempo de reação.

Uma alternativa para melhorar o desempenho na produção de hidrogênio seria dopar com metais como Ag, Cu, Pt ou Au devido suas eletronegatividade e consequente afinidade do hidrogênio com esses metais [11].

4. Conclusões

No presente trabalho todos o catalisador proposto foi produzido de forma satisfatória, como foi observado com as caracterizações.

Na difração de Raios x foi possível identificar a estrutura cristalina dos catalisadores puros e suportados. Ao impregnar óxido na zeólita ZSM-5 houve perda de cristalinidade e ocorreu um pequeno alargamento nos picos característicos, atribuído as partículas de TiO_2 na estrutura. Pelas isoterma de adsorção e dessorção de N_2 , foi possível analisar que as zeólita é essencialmente microporosa. No FTIR foi possível perceber que não houve substituição de Ti nos sítios tetraédricos Si durante o processo de impregnação.

Estes catalisadores foram utilizados na degradação fotocatalítica do efluente sintético e na produção catalítica do hidrogênio, onde obtiveram uma elevada taxa de descoloração, devido ao efeito sinérgico entre o óxido e a zeólita, onde essa heterojunção levou a uma maior atividade fotocatalítica, apresentando 100% de descoloração nos primeiros minutos de reação e mineralização superior a 95%. Já na produção de hidrogênio os mesmos catalisadores não foram eficientes como na degradação fotocatalítica, sendo o catalisador comercial puro mais eficiente que os demais catalisadores.

5. Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de mestrado que auxiliou no desenvolvimento deste trabalho.

6. Referências

- [1] S. Liu, Y. Ding, P. Li, K. Diao, X. Tan, F. Lei, Z. Huang. *Chemical Engineering Journal*, 248 (2014) 135-144.
- [2] M. Punzi, A. Anbalagan, A. Börner, M. Svensson, M. Jonstrup, B. Mattiasson, *Chemical Engineering Journal*, 270 (2015) 290-299.
- [3] A. Ortiz, M. Zaragoza, V. Collins-Martínez, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 48.
- [4] S. Onsuratoom; S. Chavadej; T. Sreethawong, *Int. J. Hydrogen. Energy*, 36 (2011) 5246-5261.
- [5] G. Nong; M. Li; Y. Chen; Z. Zhou; S. Wang, *Energy*, 81 (2015) 471-476.
- [6] H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He. *Water research*, 79 (2015) 128-146.
- [7] Lin, W. Deng, T. Zhou, S. Ning, J. Long & X. Wang. *Applied Catalysis B: Environmental*. 176 (2015) 36-43.

- [8] A. Di Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Campostrini, M. Ischia & L. Palmisano. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317 (2008) 366-376.
- [9] S. Tabasideh. *Separation and Purification Technology*, 189 (2017) 186-192
- [10] H. Tada, Q. Jin, H. Nishijima, H. Yamamoto, M. Fujishima, S. Okuoka & H. Kobayashi. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(15) (2011) 3501-3505.
- [11] S. Park, J. Hwang, J. S. Chang, J. Kim, D. Kim & H. Chai. *U.S. Patent No. 6,566,300*. Washington, DC: U.S. (2003), Patent and Trademark Office.
- [12] R. M. Mohamed, A. A. Ismail, I. Othman & I. A Ibrahim. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 238(1) (2005) 151-157.
- [13] A. Hernández-Ramírez & Medina-Ramírez. *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*, Springer, Mexico, 2014.
- [14] J. Puentes-Cárdenas, A. Florido-Cuellar, J. Cardona-Bedoya, P. Bohorquez-Echeverry, C. Campos-Pinilla, V. Gutiérrez-Romero & A. Pedroza-Rodríguez. *Universitas Scientiarum*. 17(1) (2012) 53-63.
- [15] K. Ueno & H. Misawa. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 15 (2013) 31-52.
- [16] S. Gomez, C. L. Marchena, L. Pizzio L. & Pierella. *Journal of hazardous materials*, 258 (2013) 19-26.
- [17] C. Li, Z. Sun, Y. Xue, G. Yao & S. Zheng. *Advanced Powder Technology*, 27 (2) (2016) 330-337.
- [18] M. G. Alalm, A. Tawfik S. Ookawara. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2) (2016) 1929-1937.
- [19] S. Bun, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai. *Applied catalysis*, 59(1) (1990) 13-29.
- [20] I. Othman, R. M. Mohamed, I. A. Ibrahim, M. M. Mohamed. *Applied Catalysis A: General*, 299 (2006) 95-102.
- [21] G. Zhang, W. Choi, S. H. Kim, S. B. Hong. *Journal of hazardous materials*, 188(1) (2011) 198-205.
- [22] B. Ohtani. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4) (2010) 157-178.
- [23] F. F. Brites-Nóbrega, A. N. Polo, A. M. Benedetti, M. M. Leão, V. Slusarski-Santana & N. R. Fernandes-Machado. *Journal of hazardous materials*, 263 (2013) 61-66.
- [24] A. R. Khataee, M. N. Pons & O. Zahraa, O. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1) (2009) 451-457.

AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NIÓBIA MODIFICADA COM FERRO EM FOTOCATÁLISE: EFEITO DA RAZÃO Nb/Fe

André Rosa Martins^{a*}, Jéssica de Souza Ferreira^a, Thayane S. dos Santos^b, Marluce Oliveira da Guarda Souza^b

^a Instituto Federal da Bahia – Campus Porto Seguro, s/n, Fontana 1, Cep. 45810-000, Porto Seguro, BA – Brasil.

^b Universidade do Estado da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Estradas das Barreiras, s/n, Cabula, Cep. 41195001 - Salvador, BA – Brasil.

*E-mail: andremartins@ifba.edu.br

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos catalisadores com base em nióbia, modificados com ferro, para o tratamento de efluentes, contaminados com corantes, por fotocatalise. Os catalisadores foram preparados utilizando-se sais oxalato amoniacal de nióbio, nitrato de ferro e acetato de amônio, e calcinação a 400 °C. Foram sintetizados sólidos com base em nióbio e ferro, em diferentes proporções (mol/mol). As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, medida do ponto de carga zero (pHPCZ) e avaliadas na fotocatalise heterogênea do azul de metileno. A maioria das amostras apresentou pHPCZ menor que 7. Os sólidos com razão nióbio/ferro superior à equimolar apresentaram estrutura amorfa aos raios X e não são ativos na fotocatalise do azul de metileno. O sólido com razão nióbio/ferro = 0,5 apresentou predominantemente a fase hematita e bom desempenho na fotocatalise enquanto o sólido com relação nióbio/ferro equimolar apresentou as fases niobato de ferro e hematita tendo performance superior às demais amostras, ao ser empregado como fotocatalisador. Pode-se concluir que os materiais com razão nióbio/ferro menor ou igual a um são promissores para emprego na fotocatalise, destacando-se o sistema com razão equimolar.

Palavras chave: fotocatalise, óxido de nióbio, óxido de ferro.

Abstract

In this work, catalysts based on niobium, modified with iron, were developed for the treatment of effluents contaminated with dyes by photocatalysis. The catalysts were prepared using niobium ammonium oxalate, iron nitrate and ammonium acetate, and calcination at 400 °C. Solids based on niobium and iron were synthesized in different proportions (mol/mol). The samples were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, point of zero charge measurement (pHPCZ) and evaluated in the heterogeneous photocatalysis of the methylene blue. The most of the samples had a pHPCZ less than 7. It was observed that the solids with a ratio of niobium/iron higher than equimolar had an amorphous structure in X-ray and are not active in methylene blue photocatalysis. The solid with the ratio niobium / iron = 0.5 showed predominantly the hematite phase and good performance in the photocatalysis. While the solid with niobium/iron ratio equimolar presented the iron niobate and hematite phases having superior performance to the other samples, when used as photocatalyst. It can be concluded that materials with niobium/iron ratio less than or equal to one are promising for use in photocatalysis, especially the equimolar system.

Keywords: photocatalysis, niobium oxide, iron oxide.

1. Introdução

Efluentes industriais ricos em compostos orgânicos tóxicos vêm causando elevada poluição ao meio ambiente. Além disso, o aumento do consumo de água reforça a importância de tratamentos eficientes para degradação de diversos poluentes orgânicos, que se caracterizam pela resistência aos tratamentos convencionais e pelo tempo de permanência elevado no meio ambiente. Isso promove uma constante busca por processos físico-químicos que possam remover esses contaminantes de forma eficiente e com baixo custo[1,3].

Uma variedade de processos tem sido proposta, sendo alguns amplamente usados industrialmente, como o sistema de flotação/sedimentação e de adsorção por carvão ativado[3,5]. Estes apresentam como desvantagem o fato de não serem destrutivos[5,6]. O tratamento por processos biológicos, por outro lado, destrói o poluente mas é limitado, não sendo eficiente na degradação de organoclorados e fenóis, por exemplo[1].

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são considerados boa alternativa para tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos tóxicos. Estes processos baseiam-se na formação de espécies altamente oxidantes. Neste sentido, é desejável, principalmente, a formação de radicais do tipo hidroxila. Tais processos de eliminação de contaminantes destacam-se por sua eficiência uma vez que não são seletivos, podendo eliminar uma grande variedade de compostos orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos[5,7].

Dentre os POA podem ser ressaltados: processos baseados nas reações de fenton, foto-fenton, e a fotocatálise heterogênea. Na fotocatálise heterogênea são utilizados semicondutores os quais são ativados por radiação ultravioleta, ou visível, de forma a promover elétrons da banda de valência para a banda de condução gerando lacuna positiva na primeira[1,8]. O principal sólido utilizado é o dióxido de titânio, porém outros semicondutores, tais como óxido de zinco e óxidos de ferro apresentam bom desempenho[9,11].

No caso dos fotocatalisadores baseados em óxido de ferro, estudos apontam que as fases hematita, maghemita e magnetita são promissoras na fotocatálise[9,12].

Um material que também tem potencial para emprego em processo fotocatalítico é o óxido de nióbio devido a propriedades como

semicondutividade e capacidade redox além de ser ativo em reações de decomposição do peróxido de hidrogênio[13,14]. Além disso, o Brasil é o maior produtor mundial de nióbio e desde 2010 o governo brasileiro fomenta a pesquisa visando à ampliação do potencial de emprego de nióbio em processos industriais [13,15].

Catalisadores baseados em ferro e nióbio vêm se destacando, em diversos processos, não só devido às suas ocorrências naturais e abundâncias, mas também pelas suas diversas características físico-químicas que possuem elevada aplicabilidade em processos oxidativos[16]. Dessa forma, neste trabalho foram desenvolvidos catalisadores de nióbia, modificados com ferro, para emprego na fotocatálise.

2. Experimental

Os catalisadores foram preparados a partir da mistura e solubilização dos sais oxalato amoniacal de nióbio ($(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]n\text{H}_2\text{O})$) e nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Em seguida, foi adicionado acetato de amônio ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$), em uma proporção molar de 2 mol de acetato para cada 1 mol de ferro. A mistura foi aquecida a 60°C , sob agitação constante, até eliminar o excesso de umidade. Em seguida, os sólidos foram secos a 120°C por 24 h, em estufa. Por fim, os sólidos foram calcinados em 400°C por 2 h, com rampa de 2°Cmin^{-1} . Foram preparados sólidos com diferentes concentrações de ferro. As amostras foram denominadas NbFe 10, NbFe2, NbFe1, NbFe07, NbFe05, de acordo com a razão (em mol) Nb/Fe 10,0; 2,0; 1,0; 0,7 e 0,5, respectivamente.

Os sólidos foram caracterizados por medida do ponto de carga zero (pHPCZ), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e avaliados na reação de fotocatálise.

A medida do ponto de carga zero (pHPCZ) foi realizada em uma faixa de pH de 4 a 11. O sólido (0,1 g) foi misturado a 7 mL de uma solução, cujo pH foi controlado com o uso de soluções de ácido clorídrico e/ou hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). As misturas foram centrifugadas a 100 rpm por 24 h. Após centrifugação, mediu-se o pH final de cada suspensão com o auxílio de um eletrodo de pH (marca TECNOPON, resolução 0,01). Para medir o pHPCZ foi utilizada a curva do pH final versus pH inicial.

As medidas de DRX das amostras foram realizadas usando um difratômetro da marca

XRD600 da Shimadzu, com filtro de níquel. A amostra foi exposta à radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406$), gerada a 30 kV e 20 mA. A varredura foi feita numa faixa de 2θ de 10° a 80° . A caracterização estrutural das amostras foi realizada através da identificação das fases cristalinas presentes, com busca no banco de dados cristalográficos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), através do software Match3.

Os espectros de infravermelho foram gerados na região do infravermelho médio, na faixa entre 4000 a 400 cm^{-1} , por meio de um analisador de infravermelho com transformada de Fourier-PERKIN ELMER, modelo Spectrum100-FT-IR. Os sólidos foram analisados em forma de pastilhas da amostra diluída em brometo de potássio, na proporção de 200:1, utilizando-se uma resolução de 4 cm^{-1} e uma acumulação de 32 varreduras.

Nos testes de fotocatalise foram adicionados a um reator (construído artesanalmente) 250 mL da solução de azul de metileno na concentração de $70\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, e 0,3 mg do fotocatalisador. O pH da solução em todos os testes foi mantido em aproximadamente 5,0, sem necessidade de ajuste. Na camisa externa do reator a circulação de água a $15\text{ }^\circ\text{C}$ tinha como objetivo a manutenção da temperatura no interior do reator em $30\text{ }^\circ\text{C}$. O sistema foi matido sob agitação magnética, no escuro, por 30 minutos, tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. Após esse período, a solução foi submetida à irradiação de na região do ultravioleta por meio de uma lâmpada de vapor de mercúrio. Nos intervalos de tempo 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60, 75 e 90 minutos foram recolhidas alíquotas, as quais foram submetidas à centrifugação com rotação de 2500 rpm. Em seguida foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 663 nm.

3. Resultados e discussão

A Figura 01 apresenta a fotografia dos sólidos calcinados, sendo possível observar a variação de cor em função da cocentração de ferro. O sólido com baixo teor de ferro apresentou coloração castanha. Com aumento do teor de ferro preponderou a coloração vermelha.

A Figura 02 apresenta os difratogramas de raios X dos sólidos calcinados. O perfil de difratograma apresentado pelos materiais com mais baixo teor de ferro (amostras NbFe2 e NbFe10) é característico da fase de nióbia de estrutura amorfa. É possível que, nessas baixas

concentrações, os íons ferro tenham entrado para a estrutura desordenada da nióbia, o que é favorecido pela proximidade na relação carga/raio, e/ou tenha ocorrido a formação de partículas de óxido de ferro pequenas e dispersas.

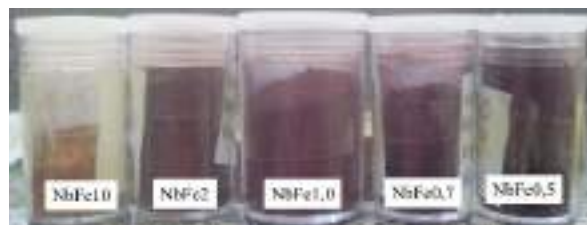


Figura 1. Fotografia dos sólidos após calcinação.

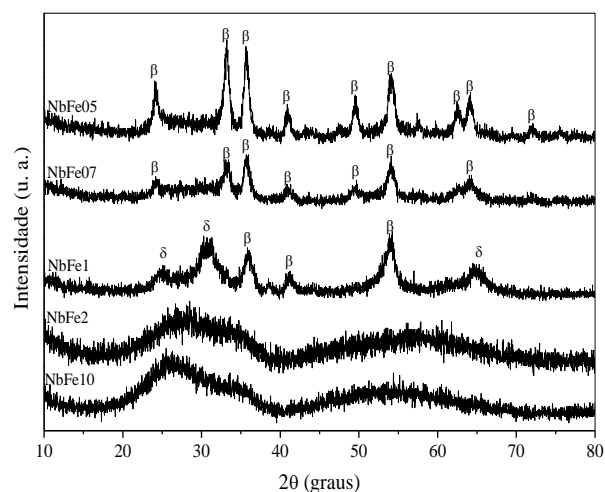


Figura 2. Difratogramas de raios X dos sólidos calcinados com identificação das fases hematita (β) e niobato de ferro (δ).

O sólido preparado com razão nióbio/ferro equimolar apresenta linhas de difração características de niobato de ferro (FeNbO_4) com estrutura ortorrômbica (Ficha 96-153-0064) e hematita (Ficha 96-900-2162). A fase niobato de ferro (FeNbO_4) foi observada em outros trabalhos, que utilizaram composição ferro/nióbia equimolar, porém em sólidos calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ [17].

À medida que a razão Nb/Fe diminuiu, ou seja, que a concentração de ferro em mol tornou-se mais alta do que a da nióbia, aumenta a cristalinidade do sólido e predominância da fase hematita. Dessa forma, nas amostras NbFe07 e NbFe05, o nióbio parece ter entrado na estrutura da hematita sem alterá-la e/ou ter sido disperso nas formas de niobato.

O método de preparação com uso de acetato e mistura simultânea dos sais de nióbio e ferro pode ter favorecido a formação de sólidos mais homogêneos, quando comparados com sólidos preparados por métodos de impregnação do ferro

[18]. Entretanto, o uso de acetato de amônio na etapa inicial da síntese não favoreceu a formação da fase magnetita, como desejado.

A atmosfera oxidante da calcinação pode ter desfavorecido a formação da magnetita quando comparada à atmosfera de gás inerte.

A Figura 3 mostra os espectros de infravermelho materiais. Os espectros apresentaram perfis similares. Em todos os casos, observa-se uma banda centrada em aproximadamente 3600 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de grupos hidroxila (-OH) da água presentes na sua superfície [19, 20]. A maioria das amostras apresentam também um banda centrada em 1700 cm^{-1} , comumente atribuída ao estiramento -C=O , que pode estar relacionado às espécies residuais do oxalato e acetato. Em todos os sólidos foram observados estiramentos na região de 1400 cm^{-1} , relacionados a resíduos de nitrato [19], bem como de oxalato [21]. Por fim, as bandas entre 1000 a 400 cm^{-1} apontam para ligações metal-oxigênio, sendo bandas nas regiões de 840 e 680 cm^{-1} comumente atribuídas ao estiramento -Nb=O e Nb-O-Nb , respectivamente. No sólido de referência, de óxido de ferro puro, duas bandas características, centradas em 570 e 480 cm^{-1} , são atribuídas ao da ligação Fe-O [22]. As alterações observadas nas bandas em números de onda mais baixos nos espectros das misturas em relação às referências (óxidos puros) sugerem interações entre as fases de ferro e nióbio presentes.

O pHPCZ (Tabela 01) foi encontrado em uma faixa de 3,9 a 7,5. A partir da amostra NbFe2,0 foi observado uma diminuição no pHPCZ em função do aumento da concentração de ferro na amostra. O pHPCZ é a medida do pH, na qual, a carga superficial de um sólido é zero. Portanto, quando o sólido for inserido em uma solução que apresente pH maior que o pHPCZ, a superfície do material se torna negativa devido à presença de espécies aniônicas e este, se comporta como um adsorvente de espécies catiônicas. Entretanto, se o pH da solução for menor que o pHPCZ, a superfície do sólido se torna carregada positivamente, devido à presença das espécies catiônicas e este se comporta como um adsorvente de espécies aniônicas [14, 23]. O pH permaneceu aproximadamente 5 (pH original da solução de azul de metileno), em todos os testes fotocatalíticos. Portanto, sendo o azul de metileno um corante catiônico a adsorção, foi favorecida nas amostras com pHPCZ menor do que 5 (NbFe10, NbFe0,7 e NbFe0,5) e desfavorecida, nas amostras com pHPCZ maior do que 5,0 ((NbFe1, NbFe2). Ressalta-se que a adsorção é uma importante etapa na fotocatalise sendo

importante analisar uma possível influência do pHPCZ no processo fotocatalítico [24].

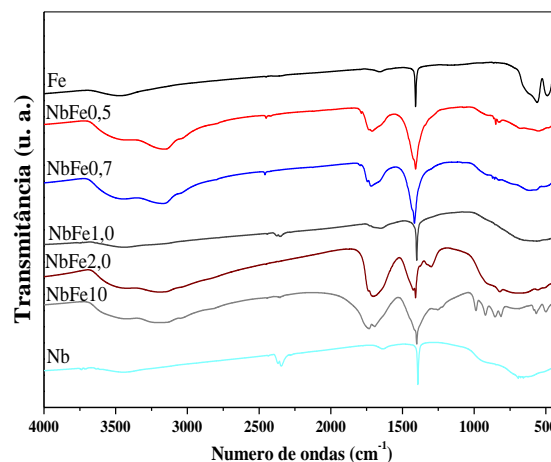


Figura 4. Espectros de FTIR das amostras calcinadas.

Tabela 1. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

| Amostra | pH _{PCZ} |
|---------|-------------------|
| NbFe10 | 4,76 |
| NbFe2,0 | 7,41 |
| NbFe1,0 | 6,39 |
| NbFe0,7 | 4,26 |
| NbFe0,5 | 3,94 |

Os resultados do teste fotocatalítico das amostras NbFe são apresentados na figura 5. Observa-se que a amostra com o dobro do teor de nióbio (NbFe2) apresentou o pior desempenho conduzindo a uma descoloração do azul de metileno de 44% após 90 minutos de teste. Por outro lado, as amostras com menores razões nióbio/ferro, ou seja, com maiores concentrações de ferro conduziram a uma melhoria no desempenho fotocatalítico chegando a 81% com a amostra NbFe1 e a 70% com o sistema NbFe0,5, após 90 minutos.

Para uma melhor comparação do efeito dos distintos sólidos na cinética do processo, os dados foram ajustados ao modelo Langmuir-Hinshelwood (Eq. 1). De acordo com a literatura, a oxidação de poluentes orgânicos em suspensão aquosa segue o referido modelo [25].

$$-\frac{dC}{dt} = k_r \frac{K_a C}{1 + K_a C} \quad \text{Eq. 1}$$

Considerando o valor de C muito pequeno, o produto $K_a C$ pode ser desprezado no denominador. Empregando-se o modelo de

pseudo primeira ordem, e sendo: $C = C_0$ e $t = 0$, obtém-se Equação 2.

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad \text{Eq. 2}$$

Sendo k a constante aparente de pseudo primeira ordem que pode ser determinada plotando-se $\ln(C/C_0)$ em função do tempo.

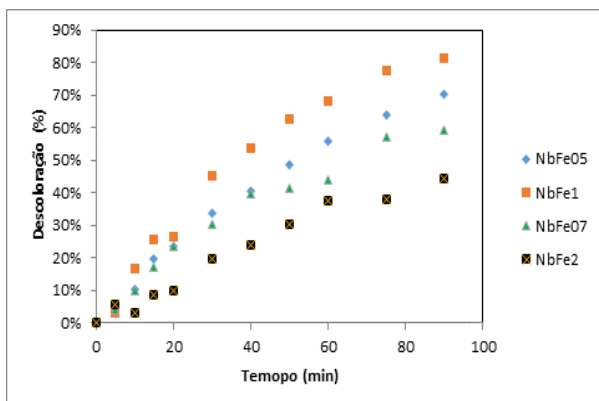


Figura 5. Descoloração da solução de azul de metileno na fotocatalise.

Os resultados com os dados da fotocatalise do azul de metileno são apresentados na Tabela 2. De um modo geral o ajuste de dados ao modelo foi satisfatório, considerando os valores de R . A comparação entre as constantes de velocidade aparente evidenciam ainda mais os distintos comportamentos dos materiais com relação à cinética do processo. Não se observa relação direta entre o potencial de carga e o desempenho fotocatalítico.

Tabela 2. Constantes de velocidade aparente (k_{ap})

| Amostra | $k_{ap}/10^{-3} \text{ min}^{-1}$ | R |
|---------|-----------------------------------|---------|
| Fe2,0 | 6,8 | 0,9787 |
| NbFe1,0 | 19,5 | 0,9955 |
| NbFe0,7 | 10,2 | 0,98112 |
| NbFe0,5 | 13,7 | 0,9989 |

O emprego da amostra NbFe1, cujas fases são niobato de ferro (FeNbO_4) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com baixa cristalinidade, conduz a uma velocidade específica aparente cujo valor é o triplo daquele obtido usando a amostra NbFe2, com perfil de difratograma característico da fase de nióbia, de estrutura amorfa. Entretanto, as amostras com teores de ferro maiores do que 1 (NbFe07, NbFe05), também formada por niobatos e hematita, têm desempenhos inferiores ao da amostra NbFe1. Esses resultados sugerem que a

razão Nb/Fe equimolar promove a formação de mistura de fase niobato e hematita com proporção que beneficia as propriedades fotocatalíticas o que pode ser atribuído à atividade fotocatalítica, associada a niobatos que podem contribuir para diminuir a recombinação elétron-lacuna e assim aumentar o rendimento quântico [26].

4. Conclusões

Nas condições de síntese empregadas nesse trabalho foram obtidos materiais formados por nióbio e ferro, cujas propriedades estruturais e fotocatalíticas dependem consideravelmente da razão Nb/Fe. Se $\text{Nb/Fe} > 1$ obtém-se difratograma característico de nióbia amorfa aos raios X. Já nas proporções $\text{Nb/Fe} \leq 1$ são obtidas misturas de fases de niobatos de ferro e hematita cujas cristalinidades dependem da razão Nb/Fe. O sólido com razão equimolar é mais promissor para emprego na fotocatalise heterogênea obtendo-se 81% de descoloração da solução de azul de metileno, após 90 minutos de reação, com constante cinética aparente consideravelmente superior àquelas obtidas com o emprego das demais amostras.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - pela doação do precursor da nióbia.

6. Referências

- [1] J. M. Britto and M. D. C. Rangel, *Química Nova*, 31, (2018) 114.
- [2] A. G. Trovó, R. D. Villa, and R. F. Pupo Nogueira, *Química Nova*, 28 (2005) 847.
- [3] M. R. A. Da Silva, M. C. De Oliveira, and R. F. P. Nogueira, *Ecleica. Química*, 29 (2004) 19.
- [4] L. L. MACHADO, "Utilização de composto carvão/ Fe_2O_3 e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis," Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
- [5] K. T. G. Carvalho, A. C. Silva, L. C. a Oliveira, M. Gonçalves, and Z. M. Magriotis, *Química Nova*, vol. 32 (2009) 1373.
- [6] A. Aguiar, A. Ferraz, D. Contreras, and J. Rodrigues, *Química Nova*, 30 (2007), 623.
- [7] W. G. Moravia, L. C. Lange, and M. C. S. Amaral, *Química Nova*, 34 (2011), 1370.
- [8] L. Tássia and M. Oliveira, "Preparação de compostos baseados em óxidos de ferro e material carbonáceo oriundos do caroço de manga

- para emprego na fotocatalise.” XXV Congresso Iberoamericano de Catálise, Montevideo, pp. 2–9, 2016.
- [9] L. C. A. Oliveira, J. D. Fabris, M. C. Pereira, and O. F. Pereira, *Química Nova*, 36, (2013) 123.
- [10] D. R. De Souza, “Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial,” Universidade Federal de Uberlândia, 2011.
- [11] S. S. Nascimento, F. S. Silva, A. V Santos, and M. O. G. Souza, “Obtenção de material a base de dióxido de titânio e carvão de manga com potencial aplicação em processos fotocatalíticos .,” no. Cv. Congresso Brasileiro de Catálise, pp. 2–3, 2017.
- [12] L. Mota, R. Pg, L. Malone, F. De Castro, L. Tássia, R. Pq, M. Oliveira, and S. Pq, “Avaliação do desempenho fotocatalítico do compósito óxido de ferro (magnetita)/ material carbonáceo originário do carvão de manga,” no. 2. Congresso Brasileiro de Catálise, Ouro Preto, pp. 2–7, 2017.
- [13] O. F. Lopes, V. R. De Mendonça, F. B. F. Silva, E. C. Paris, and C. Ribeiro, *Química Nova*, 38 (2015), 106.
- [14] J. C. M. Vicentini, G. B. Medeiros, F. C. Camilo, N. R. C. Fernandes-, and H. N. Olsen, “Avaliação da cinética e atividade em uma reação fotocatalítica do corante RB250 sobre ZnO e Nb2O5 suportados em NaA sob irradiação UV,” in *18° CBCat*, 2015, pp. 1–6.
- [15] M. P. Sena, S. P. de Lima, L. S. Carvalho, D. Ruiz, A. D. Ballarini, and A. R. Martins, “Síntese e caracterização de catalisadores de CoNb2O4 modificado com Mg, Ca ou Sr para reforma de biogás.” XX Congresso Argentino de Catálise, Cordoba, 2017.
- [16] D. P. B. Santos and C. T. Silva, *Exatas Online*, 6 (2015), 1.
- [17] R. C. Pullar, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (2009), 563.
- [18] E. B. S. Teles, H. C. F. Santos, and M. do C. Rangel, “Propriedades de Catalisadores de Óxido de Ferro suportado em Óxido de Nióbio na Decomposição do Azul de Metileno.” Santa Fe, 2012.
- [19] A. R. Martins, “Avaliação de catalisadores de níquel modificados na reforma a vapor de etanol,” Universidade Federal da Bahia, 2014.
- [20] “NIST,” *National Institute of Standards and Technology*, 2016. [Online]. Available: <http://www.nist.gov/>.
- [21] L. F. N. Junior, “Avaliação da atividade fotocatalítica de nanopartículas de Nb2O5 para degradação de pesticida,” Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- [22] H. S. Ferreira, S. Jesus, C. Rangel, E. A. Urquieta-gonzález, L. Martins, D. D. E. Química, *Química Nova*, 30, (2007) 611.
- [23] S. C. Rodrigues, J. A. Torres, M. C. Silva, F. G. E. Noegueira, E. André, J. H. Lopes, and M. L. Bianchi, “Performance de compósito adsorvente carvão ativado / óxido de ferro na remoção de ácido ferúlico em solução aquosa,” no. 1. 19° Congresso Brasileiro de Catálise, Ouro Preto, pp. 1–4, 2017.
- [24] G. Feitosa, S. S. Silva, D. Mandelli, and W. A. Carvalho, “Utilização de serragem de Eucalipto como adsorvente na remoção de corante preto reativo,” no. 4. 19° Congresso Brasileiro de Catálise, Ouro Preto, pp. 1–6, 2017.
- [25] N. P. de Moraes, T. Carvalho, M. L. C. P. da Silva, L. e Carvalho, and L. A. Rodrigues, “Fotocatalise heterogênea aplicada na degradação do corante azul de metileno utilizando catalisador híbrido de TiO₂ / xerogel de carbono,” no. 3. 19° Congresso Brasileiro de Catálise, Ouro Preto, pp. 1–4, 2017.
- [26] A. L. D. Lima, L. M. C. Pereira, and J. P. de Mesquita, “Propriedades fotocatalíticas de hidr(óxidos) de ferro III preparados em meio aquoso: alta atividade fotocatalítica proporcionada pela morfologia e estrutura da FeOOH,”. 19° Congresso Brasileiro de Catálise, Ouro Preto, pp. 1–7, 2017.

ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO ÓXIDO DE ZINCO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE

Joelma Ribeiro de Melo*, Gimerson Weigert Subtil, Nádia Regina Camargo Fernandes, Marcelino Luiz Gimenes

Departamento de Engenharia química/Universidade Estadual de Maringá/Avenida Colombo 5790, Maringá 87020-900, Brasil

**E-mail: rmjoelma@gmail.com*

Resumo

O óxido de zinco (ZnO) nanocristalino foi obtido pelo método soloquímico e dopado com nitrogênio. O material foi sintetizado a partir do nitrato de zinco e acetado de zinco (0,5 mol/L) em solução alcalina de NaOH (1 mol/L) a 70 °C por 3 h. A dopagem foi por meio da imersão em compostos nitrogenados. O efeito do dopante nas propriedades estruturais, eletrônicas e fotocatalíticas do ZnO sintetizado foi estudado. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fisissorção de N₂ e espectroscopia fotoacústica (PA). A atividade fotocatalítica foi avaliada pela degradação de corante Azul Reativo C.I.250, sob radiação UVA. A dopagem com nitrogênio diminuiu o valor do band gap dos catalisadores (até 3,00 eV), expandindo o comprimento de onda para a região do visível (> 400 nm). A dopagem com nitrogênio não alterou a estrutura do cristal de ZnO, mas reduziu a área específica e o volume de poros. O catalisador dopado apresentou baixa atividade fotocatalítica, se comparada ao ZnO não dopado.

Palavras chave: ZnO, soloquímico, dopagem com nitrogênio, fotocatalise.

Abstract

Zinc oxide (ZnO) nanocrystals were synthesized by solochemical method and doped with nitrogen. The precursors zinc nitrate and zinc acetate (0.5 M) were used to synthesize zinc oxide by chemical reaction with alkaline solution of NaOH (1.0 M) at 70°C for 3 h. The process of doping was done by immersion in nitrogen compounds. It was studied the effect of doping on electronic and photoelectronic properties of ZnO. Catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), physiosorption of N₂ and photoacoustic spectroscopy (PA). Photocatalytic activity was evaluated by photodegradation of dye reactive blue C.I.250 under UVA radiation. The nitrogen doping reduced the band gap energy of the catalysts (until 3.00 eV). It enhanced the absorption of energy on visible region (> 400 nm). The doping process did not affect the ZnO crystal structure. However, a reduction on the specific area and pore volume was observed. N-doped ZnO showed poor photocatalytic activity compared to non-doped ZnO.

Keywords: ZnO, solochemical, nitrogen doping, photocatalysis.

1. Introdução

A fotocatalise heterogênea destaca-se entre os processos oxidativos avançados não apenas pela diversidade de aplicações, mas também pela variedade de fotocatalisadores que estão sendo estudados [1]. A utilização de métodos químicos por via úmida, tais como sol-gel, precursores poliméricos, co-precipitação, hidrotérmico, solvotérmico, micro-ondas e sonoquímico têm sido relatados como uma forma bem sucedida para desenvolver semicondutores com propriedades físico-químicas diferentes, o que altera sua atividade fotocatalítica [2,3]. Em adição a estes processos, o método soloquímico pode produzir materiais com alta cristalinidade, à temperaturas mais baixas, sem usar agentes direcionadores de superfície, templates ou etapas de calcinação[4].

O processo soloquímico é utilizado com sucesso para preparar nanoestruturas de ZnO [7,4,6,5] e também pode ser aplicado para diferentes precursores para formar outros óxidos, tais como Mn₂O₃ e NiO [7] e nanocompósitos como ZnO/TiO₂ [8].

Em processos tradicionais de fotocatalise são usados semicondutores ativos na região UV [9]. A incorporação de átomos ou íons tem sido útil na preparação de catalisadores ativos sob radiação visível [10]. A dopagem com nitrogênio é considerada adequada devido ao seu tamanho atômico e estrutura eletrônica [12]. Como alternativa de dopagem pós-crescimento conhecido, o tratamento por imersão em compostos nitrogenados são eficazes para incorporar o nitrogênio dopante em materiais, mantendo a morfologia original [13, 1].

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho é sintetizar ZnO pelo método soloquímico, a partir de diferentes precursores metálicos e dopar os catalisadores com nitrogênio, variando a concentração do dopante.

2. Experimental

2.1. Síntese do ZnO soloquímico

ZnO foi preparado a partir de diferentes precursores (Zn(NO₃)₂.6H₂O e Zn(CH₃COO)₂.2H₂O) na concentração de 0,5 mol/L e 1,0 mol/L de NaOH. A solução alcalina foi aquecida até 70 °C sob agitação em um reator. Nesta temperatura, a solução precursora (Zn(NO₃)₂.6H₂O ou Zn(CH₃COO)₂.2H₂O) foi adicionada no reator gradualmente, gota a gota, sob agitação por 1 h.

Após a completa adição da solução precursora, a

suspensão formada no reator foi mantida para envelhecimento por 2 h sob as mesmas condições de agitação e temperatura. Seguidamente, os materiais foram filtrados, lavados com água deionizada e secos na temperatura de 65 °C por 12 h.

As amostras (ZnO) foram identificadas como A, quando sintetizadas a partir da solução de Zn(NO₃)₂.6H₂O e chamada de B, quando sintetizado a partir da solução de Zn(CH₃COO)₂.2H₂O.

2.2. Dopagem com nitrogênio do ZnO

O procedimento para dopagem dos materiais sintetizados utilizou como composto nitrogenado o NH₄OH, a partir de uma metodologia similar à proposta por [14] e [1].

As amostras A e B foram adicionadas à solução de HNO₃ 0,3 mol/L por 24 h, a temperatura ambiente, para protonar a superfície do ZnO. Após este procedimento, foram filtradas, lavadas com água deionizada até pH 7 e secas a 65°C. Na segunda etapa, em seguida, os materiais foram adicionados em soluções de NH₄OH (0,025, 0,05 e 0,25 mol/L), mantidos sob agitação por 24 h e em repouso por 120 h. As amostras foram então secas e calcinadas a 600 °C.

Os materiais obtidos na dopagem foram denominados, conforme o precursor utilizado na síntese soloquímica do ZnO, como apresenta a Tabela 1.

Tabela 1. Nomenclatura dos catalisadores.

| Catalisadores | | |
|------------------------|----------|----------|
| Sem dopagem | A | B |
| Dopagem com nitrogênio | N0.025-A | N0.025-B |
| | N0.05-A | N0.05-B |
| | N0.25-A | N0.25-B |

2.3. Caracterização dos catalisadores

Análise por difração de raios X (DRX) (difratômetro Bruker, modelo D8 Advance, com radiação Cu K α), foi realizada na faixa de 2 θ de 15° a 70°, tensão de aceleração e corrente aplicada de 40 kV e 10 mA, respectivamente. Os picos observados foram comparados com o banco de dados publicado pela JCPDS.

Análise de fisissorção de N₂ a 77K, foi conduzida em equipamento Quantachrome NOVA 1200. A área específica foi calculada pelo método BET [15] e o volume e diâmetro de poros foram estimados

pelo método BJH [16].

A energia de band gap foi determinada por espectroscopia fotoacústica, a partir dos espectros de absorção, aplicando o método de Tauc [17]. O espectro fotoacústico foi obtido na frequência de modulação de 21 Hz nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

2.4. Avaliação da atividade fotocatalítica

Os testes fotocatalíticos foram realizados com corante azul reativo C.I.250 (10 mg L⁻¹). A concentração do catalisador, não dopado e dopado com nitrogênio, foi de 1 g catalisador L⁻¹ solução, em suspensão.

O sistema de reação consistiu de um reator de vidro com 700 mL de volume do corante sintético, sob agitação, imerso em banho de refrigeração e uma fonte de radiação na parte superior do reator, posicionada a 15 cm da superfície da solução de corante. A radiação foi fornecida por uma lâmpada de luz negra 46 W (Golden).

A atividade catalítica foi avaliada em termos de redução de absorção. A absorbância foi medida a 617 nm (HACH DR500 espectrofotômetro), correspondente ao máximo de absorção do corante.

3. Resultados e discussão

Os difratogramas do ZnO estão apresentados na Figura 1, para confirmação estrutural.

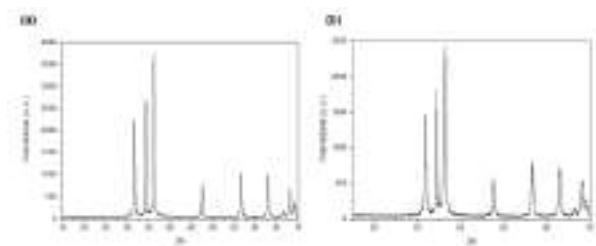


Figura 1. Difratograma de raios X dos catalisadores sintetizados à 70°C por 3h. Precursores: (a) nitrato de zinco; e (b) acetato de zinco.

Os resultados do difratograma indicam a presença do ZnO com todos os planos cristalográficos característicos correspondendo a geometria hexagonal da estrutura wurtzita, em ângulos de 2θ próximos a 31,8°; 34,4° e 36,2° (JCPDS card n.º 79-2205), que correspondem às reflexões de Bragg dos planos [100], [002] e [101], respectivamente.

Observa-se uma alta cristalinidade da amostra evidenciada pelas reflexões bem definidas. Ambos os precursores apresentam um ordenamento estrutural semelhante, porém com diferença na

intensidade de reflexão dos picos. Não foram observadas reflexões características de outras substâncias.

Nenhum template, agente de superfície, direcionador de estrutura ou alta temperatura (calcinação) foram necessários para a produção de ZnO por meio desta técnica. Este método de síntese é um dos mais simples, de alta eficiência e apropriada rota química para a produção de ZnO e, de acordo com [18], apresenta grande potencial para produção em larga escala.

De maneira geral, após a dopagem com nitrogênio e calcinação, para os resultados de DRX, na Figura 2, todas as amostras apresentam os mesmos picos característicos, correspondentes à estrutura cristalina hexagonal de ZnO, exibindo alta cristalinidade.

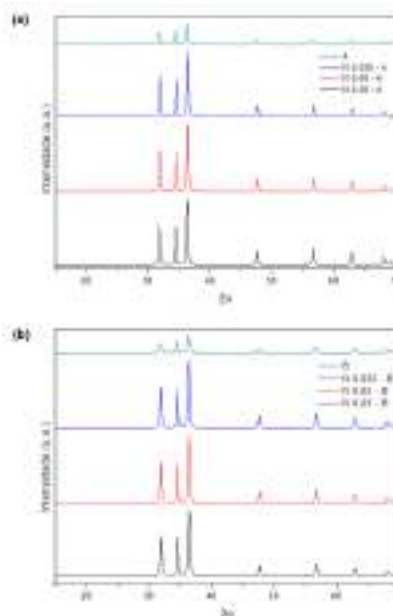


Figura 2. Difratograma de raios X do ZnO dopado com nitrogênio e calcinado à 600°C. Catalisadores: (a) A, N:0.025-A, N:0.05-A e N:0.25-A; (b) B, N:0.025-B, N:0.05-B e N:0.25-B.

3.2. Análise textural

Os resultados obtidos a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K mostram que para o caso do ZnO, antes da dopagem com nitrogênio, independente do precursor utilizado, ambos catalisadores apresentaram o mesmo comportamento: isoterma do tipo IV com histerese do tipo H3, típica para materiais mesoporos, confirmado pelo diâmetro médio do poro (DPO), apresentado na Tabela 2. Resultados semelhantes de isotermas do Tipo IV, com distribuição de mesoporos foram reportados por vários autores [19, 20, 21, 22].

Tabela 2. Propriedades texturais dos catalisadores.

| Catalisadores | SBET (m ² g ⁻¹) ^a | DBET (nm) ^b | DPO (nm) | Vp (cm ³ g ⁻¹) ^c |
|---------------|--|---------------------------|-------------|---|
| A | 21 | 54,9 | 7,56 | 0,04 |
| N 0.025 – A | 11 | 93,3 | 9,22 | 0,03 |
| N 0.05 – A | 12 | 90,8 | 7,49 | 0,02 |
| N 0.25 – A | 13 | 83,2 | 7,46 | 0,02 |
| B | 24 | 43,7 | 8,17 | 0,05 |
| N 0.025 – B | 20 | 53,1 | 7,46 | 0,04 |
| N 0.05 – B | 17 | 60,4 | 7,99 | 0,04 |
| N 0.25 – B | 14 | 75,3 | 6,56 | 0,03 |

S_{BET} = área específica; DBET = diâmetro médio de partícula; DPO = diâmetro médio do poro; Vp = volume total dos poros.

^a Estimado pelo método BET a partir da parte linear da região BET (p/p0 = 0,05-0,35).

^b Estimado a partir da área específica BET e densidade teórica do ZnO com valor de 5,675 g cm⁻³.

^c Estimado pelo método BJH.

Após a dopagem, isotermas semelhantes foram obtidas para o ZnO dopado com diferentes concentrações de nitrogênio. Com relação à porosidade do óxido, mesmo após a dopagem com nitrogênio e calcinação, verifica-se que os catalisadores possuem tamanho de poros na região de mesoporos. Contudo, o diâmetro médio dos poros diminuiu após a dopagem, mas não sofreu grandes alterações.

Entretanto, há diferenças texturais significativas dependendo do tipo de precursor utilizado na síntese. Após dopagem, foi evidente um decréscimo no valor da área específica (SBET) e no volume dos poros em relação ao óxido puro. Para o precursor A, observa-se que com a calcinação da amostra (600°C), o valor da área específica diminuiu pela metade. O mesmo comportamento foi verificado para os catalisadores do precursor B. Pode-se associar a diminuição do valor da área específica e do volume dos poros ao tratamento térmico empregado após a síntese.

Verificou-se com a diminuição da área específica um aumento no tamanho da partícula (DBET), após dopagem e calcinação, conforme apresenta Tabela 2. Isso pode estar relacionado com a formação de um material mais cristalino e com menor tamanho de cristalitos, com partículas tendendo a aglomeração, aumentando de tamanho.

3.3. Determinação da energia de band gap

A energia de band gap (Eg) determinada por espectroscopia fotoacústica está apresentada na Tabela 3.

Como era esperado e foi descrito por vários autores [23, 1, 24, 25, 26] a dopagem com nitrogênio favorece a absorção para comprimentos

de onda maiores (Figura 3), diminuindo a energia de band gap.

Tabela 3. Band gap UV-Vis dos catalisadores.

| Catalisadores | Eg (eV) ^a | λMAX (nm) ^b |
|---------------|----------------------|------------------------|
| A | 3,15 | 394 |
| N 0.025 – A | 3,05 | 406 |
| N 0.05 – A | 3,00 | 413 |
| N 0.25 – A | 3,00 | 413 |
| B | 3,15 | 394 |
| N 0.025 – B | 3,00 | 413 |
| N 0.05 – B | 3,05 | 406 |
| N 0.25 – B | 3,00 | 413 |

^a Eg = energia de band gap determinada por espectroscopia fotoacústica.

^b Comprimento de onda determinado a partir da equação: λ=1240/EG

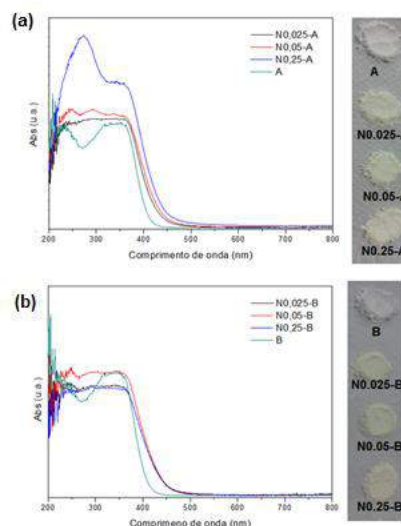


Figura 3. Espectro de absorção fotoacústica UV-vis do ZnO não dopado e dopado com nitrogênio. Catalisadores: (a) A, N:0.025-A, N:0.05-A e N:0.25-A; (b) B, N:0.025-B, N:0.05-B e N:0.25-B.

O menor valor determinado pelo método de Tauc foi de 3,00 eV para as amostras N0.05-A, N0.25-A, N0.025-B e N0.25-B, seguido pelo N0.025-A e N0.05-B. Não foi possível estabelecer uma relação clara entre concentração de dopante e energia de band gap, com uma redução de menos de 1 % no valor de Eg, quando comparado ao ZnO não dopado. Todavia, os materiais dopados apresentam maior absorção no UV-vis, sendo capazes de absorver luz visível, como pode ser visto a partir dos valores de λMAX da Tabela 3.

Uma característica da dopagem com nitrogênio é a mudança de cor da amostra. Muitos autores [25, 27] citam o surgimento de um tom amarelado nas amostras dopadas, o que também foi constatado neste trabalho (Figura 3), indicando que o material está absorvendo comprimentos de onda na região do visível [14].

No entanto, a absorção na região do visível, por si só, não garante que o catalisador terá uma boa atividade fotocatalítica. E, por esta razão, testes com o corante foram necessários e realizados para verificar se os catalisadores poderiam ser ativos sob radiação UV.

3.4. Atividade fotocatalítica sob radiação UV

A Figura 4 apresenta os resultados de degradação fotocatalítica do corante em água, com os catalisadores não dopados e dopados com nitrogênio, sob radiação UVA e um teste na ausência dos catalisadores.

Na presença do catalisador houve maior degradação do corante, verificando-se que os catalisadores de ZnO apresentaram atividade fotocatalítica sob radiação UVA.

Uma menor redução na área específica, juntamente com a quantidade de nitrogênio dopada, são fatores determinantes para que o catalisador apresente melhor desempenho fotocatalítico. A diminuição da área específica e do volume de poros (Tabela 2), devido ao tratamento térmico empregado após dopagem, podem ser considerados fatores relevantes para a baixa atividade fotocatalítica dos materiais dopados, uma vez que a estrutura do cristal não foi alterada.

No entanto, o desempenho dos catalisadores dopados poderia ter sido melhor se a radiação fosse visível. Os catalisadores puros são ativos em comprimentos de onda menores do que os dopados, a lâmpada de luz negra utilizada na fotodegradação emiti comprimentos de onda na região do UVA, com picos na faixa de 368-371 nm no espectro eletromagnético e, por este motivo, os catalisadores não dopados foram mais fotoativos.

O catalisador sintetizado a partir do nitrato de zinco (A) atingiu 100% de descoloração em 210 min de reação, enquanto que o outro catalisador, sintetizado a partir do acetato do zinco (B), atingiu esse valor em 240 min de reação.

Para os catalisadores dopados com maiores concentrações NH_4OH um menor desempenho na fotodegradação do corante foi observado.

Observou-se que para a menor concentração de dopagem (0,05 mol/L), o catalisador era mais efetivo, independente do precursor utilizado na síntese do ZnO. Este fato pode estar relacionado à taxa de recombinação do par elétron-lacuna, que não permite que estas espécies ativas cheguem à superfície do catalisador, onde ocorrem as reações com as moléculas adsorvidas.

A dopagem com nitrogênio pode introduzir, além de uma banda isolada acima do limite da banda de valência do ZnO, um novo conjunto de estados abaixo do limite da banda de condução [25]. Este último atua como um centro de recombinação elétron-lacuna. Assim, quando a concentração de dopante aumenta, há um aumento no número de átomos de nitrogênio na rede de ZnO, provocando um aumento das vacâncias de oxigênio e Zn^{2+} , ocasionando um aumento na atividade fotocatalítica. Entretanto, o aumento contínuo da concentração de dopante faz com que essas vacâncias atuem como centros recombinantes, diminuindo a atividade fotocatalítica [1].

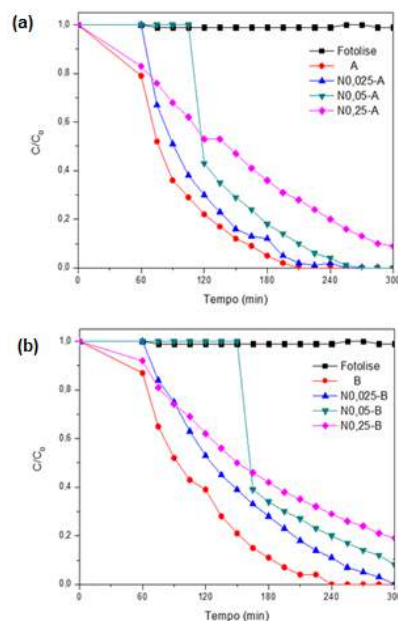


Figura 4. Degradação do corante azul reativo C.I.250 com ZnO e N-ZnO em suspensão. [C.I.250]: 10 mg L⁻¹; [ZnO]: 700 mg L⁻¹; T = 25°C ± 2. Catalisadores: (a) A, N:0.025-A, N:0.05-A e N:0.25-A; (b) B, N:0.025-B, N:0.05-B e N:0.25-B.

4. Conclusões

O óxido de zinco (ZnO) foi produzido via processamento soloquímico, independente do precursor utilizado. Nenhum template, agentes de superfície, direcionador ou alta temperatura foi necessário para a produção do ZnO mesoporoso, puro e cristalino, por meio desta síntese.

A dopagem com nitrogênio não alterou a estrutura do cristal de ZnO. No entanto, mudanças texturais significativas foram observadas. A área específica e o volume de poros diminuíram em relação ao ZnO não dopado, principalmente devido ao tratamento térmico após dopagem. De maneira geral, a dopagem com nitrogênio diminuiu o valor

do band gap dos catalisadores, expandindo o comprimento de onda para a região do visível ($\lambda \geq 400$ nm).

Os catalisadores apresentaram atividade fotocatalítica sob radiação ultravioleta e são alternativas viáveis para o tratamento do efluente de corante sintético. A redução na área específica e maiores quantidades de nitrogênio dopado foram fatores determinantes para a baixa atividade fotocatalítica do material, se comparada ao ZnO não dopado (melhor desempenho sob radiação ultravioleta). No entanto, o desempenho dos catalisadores dopados poderia ter sido melhor se a radiação utilizada na fotodegradação fosse visível.

5. Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de doutorado concedida para realização deste trabalho.

6. Referências

- [1] C.C. Moro, M. A. Lansarin, M. Bagnara. *Química Nova* 32 (2012) 1560-1565.
- [2] O.F. Lopes, V.R. Medonça, F.B.F Silva, E.C. Paris, C. Ribeiro. *Química Nova* 38 (2015) 106-117.
- [3] A. Hernández-Ramírez, I. Medina-Ramírez. Photocatalytic semiconductors: synthesis, characterization and environmental applications. Nova York: Springer, 2015.
- [4] R. Wahab, S.G. Ansari, Y.S. Kim, H.K. Seo, G.S. Kim, G. Khang, H. Shin. *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1640-1648.
- [5] M. Gusatti, D.A.R Souza, N.C. Kuhn, H.G. Riella. *Journal of Materials Science and Technology* 31 (2015) 10-15.
- [6] Q. Ahsanulhaq, S.H. Kim, J.H. Kim, Y.B. Hahn. *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 3483-3489.
- [7] M.R. Vaezi, S.K. Sadrezaad. *Materials and Design* 28 (2007) 515-519.
- [8] M.R. Vaezi. *Journal of materials processing technology* 205 (2008) 332-337
- [9] C. Shifu, Z. Wei, L. Wei, Z. Sujuan. *Applied Surface Science* 255 (2008) 2478-2484
- [10] B. Ohtani. *Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews* 11 (2010) 157-178.
- [11] H.A.J.L. Mourão, A.R. Malagutti, C. Ribeiro. *Applied Catalysis A: General* 382 (2010) 284-292.
- [12] A. Janotti, C.G.V. Walle. *Reports on progress in physics* 72 (2009) 1-29.
- [13] X. Yang, A. Wolcott, G. Wang, A. Sobo, C.R. Fitzmorris, F. Qian, L.Z. Zhang, Y. Li. *Nano Letters* 9 (2009)
- [14] L.H. Huang, C. Sun, Y. L. Liu. *Applied Surface Science* 253 (2007) 7029-7035.
- [15] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller. *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319
- [16] E. P. Barrett, L. G. JOYNER, P.P. HALENDA. *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 373-383
- [17] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Physica status solidi (b)* 15 (1966) 627.
- [18] M. Gusatti, D.A.R Souza, M. Durazzo, H.G. Riella. En: Manchester: One Central Press (OCP), 1a ed., 2014, p. 50-78.
- [19] X. Duan, G. Wang, H. Wang, Y. Wang, C. Shen, W. Cai. *CrystEngComm* 12 (2010) 2821-2825
- [20] A. Kolodziejczak-Radzimska, E. Markiewicz, T. Jesionowski. *Journal of Nanomaterials* 1 (2012) 1-9.
- [21] D. Ramimoghadam, M.Z.B Hussein, Y.H Taufiq-Yap. *Chemistry Central Journal* 7 (2013) 1-10.
- [22] N. A. Jadhav, P. K. Singh, H.W. Rhee, B. Bhattacharya. *Nanoscale Research Letters* 9 (2014) 1-8.
- [23] G.B. Soares, B. Bravin, C.M.P. Vaz, C. Ribeiro. *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 287-294.
- [24] A.M, Ferrari-Lima, R. G. Marques, M.L. Gimenes, N.R.C. Fernandes-Machado. *Catalysis Today* 254 (2015) 119-128.
- [25] M. Wang, F. Ren, J. Zhou, G. Cai, L. Cai, Y. Hu, D. Wang, Y. Liu, L. Guo, S. Shen. *Scientific Reports* 5 (2015) 1-13.
- [26] I. Y-Y. Bu. *Superlattices and Microstructures* 86 (2015) 36-42.
- [27] H. Li, Y. Hao, H. Lu, L. Liang, Y. Wang, J. Qiu, X. Shi, Y. Wang, J. Yao. *Applied Surface Science* 344 (2015) 112-118.

FOTOCATÁLISIS BASADA EN SISTEMAS TiO₂-H₂O₂ APLICADA EN LA RECUPERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LAS INDUSTRIAS PRODUCTORAS DE LÁCTEOS.

M. S. Hernández-Laverde^{a*}; J. J. Murcia^a; H. A. Rojas^a, J. A. Navío^b, M. C. Hidalgo^b.

^a Grupo de Catálisis, Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Avenida Central del Norte, Tunja, Boyacá, Colombia.

^b Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Sevilla, España.

*E-mail: monica.hernandez06@uptc.edu.co

Resumen

Las aguas residuales provenientes de industrias procesadoras de productos lácteos analizadas en el presente trabajo, presentan una elevada contaminación, representada por materia orgánica y microorganismos enteropatógenos; muestras de estos efluentes fueron tratadas y recuperadas con éxito mediante el uso de fotocatalisis basada en TiO₂. El pretratamiento con floculación y la adición de H₂O₂ durante la reacción aumentan significativamente la efectividad del tratamiento fotocatalítico en la eliminación de bacterias como *E. coli*, coliformes totales y otras enterobacterias. Los valores de DQO, DBO₅ y turbidez también se reducen notablemente después del tratamiento.

Palabras clave: Agua residual, Lácteos, Fotocatálisis, H₂O₂.

Abstract

Wastewater samples coming from dairy industries selected for this work were highly polluted with organic matter and enteropathogenic microorganisms; these samples were successfully cleaning by using photocatalysis based on TiO₂. Flocculation pretreatment and the addition of H₂O₂ during reaction significantly increase the effectiveness of the photocatalytic treatment in the elimination of *E. coli*, total coliforms and other enterobacteriaceae. COD, BOD₅ and turbidity values also decreased after treatment.

Keywords: Wastewater, Dairy, Photocatalysis, H₂O₂.

1. Introducción

Las aguas residuales generadas en las industrias productoras de alimentos lácteos representan actualmente un problema ambiental en diferentes regiones colombianas. Esta investigación aborda el tratamiento de estos efluentes mediante el uso de floculación y fotocátalisis; también se analizó el efecto de la adición de H_2O_2 sobre la efectividad de los tratamientos.

La floculación como tratamiento primario tiene como objetivo reducir la carga inicial de sólidos suspendidos en las aguas residuales, lo que permite un mejor paso de la luz, necesaria durante el proceso fotocatalítico. La fotocátalisis, por otro lado, se basa en la formación de radicales hidroxilo ($\bullet OH$), que permiten la oxidación de la materia orgánica, con un efecto bactericida debido a la descomposición de la membrana externa de la célula microbiana, causada por la peroxidación de fosfolípidos por acción de radicales $\bullet OH$ [1,2]. Con la adición de H_2O_2 se espera la obtención de un mayor número de $\bullet OH$, lo que lleva a aumentar la efectividad del tratamiento fotocatalítico [3].

2. Experimental

Las muestras de aguas residuales se tomaron de tres industrias diferentes ubicadas en Boyacá, Colombia, estas muestras se analizaron antes y después de los tratamientos utilizando los métodos estándar para el análisis de agua y aguas residuales de *E. coli*, coliformes totales y otras enterobacterias, demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) y turbidez.

En el presente trabajo se utilizó un floculante comercial catiónico denominado FL31N, para determinar la concentración óptima de este material, se aplicó el “test de jarras”. Las propiedades de este floculante se analizaron por FTIR, DRX y potencial zeta.

El TiO_2 P25 comercial Evonik se usó como fotocatalizador.

También se analizó el efecto de la adición de H_2O_2 sobre la efectividad del tratamiento fotocatalítico, las concentraciones de peróxido utilizadas fueron 0,05 y 0,1 M.

El tratamiento fotocatalítico se llevó a cabo en un reactor tipo batch utilizando 250 mL de muestra de agua residual, 1 g/L de fotocatalizador, flujo continuo de oxígeno de 0,84 L/h y dos intensidades de luz diferentes (30 y 120 W/m^2). La efectividad de los tratamientos aplicados se evaluó mediante análisis microbiológicos (*E. coli*, coliformes totales y otras enterobacterias), demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) y turbidez. Estos parámetros se evaluaron

antes y después de 2,5 y 5 horas del tratamiento fotocatalítico.

3. Resultados y discusión

Los espectros FTIR obtenidos para el floculante analizado indican que éste tiene una mayor cantidad de grupos amino y, por lo tanto, una mayor carga catiónica. Mediante análisis de potencial Zeta, se observó la naturaleza altamente catiónica con un valor promedio de 34,07 mV. Mediante la prueba de jarras fue posible determinar que la concentración óptima de floculante para lograr una eliminación adecuada de sólidos suspendidos fue 18 mg/L.

Durante el pre-tratamiento de Floculación, la población bacteriana se redujo en promedio un 97,65%, lo que se atribuye a que las células bacterianas quedan atrapadas en los flóculos formados durante el proceso.

Por otro lado, cuando se aplicó solamente el tratamiento fotocatalítico, la población de bacterias decrece en un 99,33% con una intensidad de luz de 30 W/m^2 y con una intensidad de luz de 120 W/m^2 se logró una eliminación total de *E. coli*, y una reducción del 99,99% de coliformes totales y otras enterobacterias

Cuando se aplicó el tratamiento combinado floculación-fotocátalisis se logró una eliminación total de *E. Coli* y una reducción del 99,99% de coliformes totales y otras enterobacterias con la menor intensidad de luz (30 W/m^2).

Con la adición de peróxido de hidrógeno se observó que la eliminación de bacterias aumenta, por lo tanto, después de 5 horas de tratamiento se logra la eliminación total de todas las especies de bacterias presentes en las aguas residuales analizadas (Tabla 1).

Estos resultados indican que la adición de H_2O_2 favorece significativamente la eliminación bacteriana. Esta eliminación bacteriana se debe principalmente a la fotogeneración extra de radicales hidroxilo y superóxido, que actúan como oxidantes para proteínas, aminoácidos y ácidos grasos poliinsaturados, estos radicales también interactúan con el ADN causando daños letales en las células bacterianas [1].

Se logró una reducción de BOD_5 del 95% con una intensidad lumínica de 120 W/m^2 a una concentración de 0,05 M de H_2O_2 y una reducción del 90% con una intensidad de luz de 30 y 120 W/m^2 a concentración de 0,1M de H_2O_2 . La DBO_5 se redujo al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno, estos resultados están de acuerdo con la reducción bacteriana, sin embargo, se evidenció que cuando se usa la concentración más alta de peróxido de hidrógeno, la reducción de DBO_5 es independiente de la intensidad de la luz.

Tabla 1. Análisis fisicoquímicos y microbiológicos antes y después de 5 horas de tratamiento fotocatalítico a intensidad de luz de 30 W/m² y 120 W/m².

| Tratamientos | DQO (mg/L) | DBO ₅ (mg/L) | Turbidez (NTU) | <i>E. coli</i> (UFC/100mL) | Coliformes totales (UCF/100mL) | Otras enterobacterias (UCF/100mL) |
|---|------------|-------------------------|----------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Agua residual | 24080 | 2857 | 4100 | 7x10 ⁵ | 1,6 x10 ⁸ | 3,5 x10 ⁶ |
| Floculación | 15724 | 2286 | 176 | 7x10 ² | 9,5x10 ⁶ | 4,8x10 ⁴ |
| Fotocatálisis 30W/m ² | 18229 | 406 | 332 | 2 | 4,8x10 ⁵ | 6x10 ⁴ |
| Fotocatálisis 120W/m ² | 23305 | 286 | 312 | 0 | 2,3x10 ³ | 7 |
| Floculación-Fotocatálisis 30W/m ² | 17687 | 286 | 39 | 0 | 5x10 ² | 3 |
| Floculación-Fotocatálisis 120W/m ² | 18229 | 171 | 41 | 0 | 3x10 ⁶ | 10 |
| Floculación-Fotocatálisis 30W/m ² - H ₂ O ₂ 0.05M | 17360 | 157 | 2.3 | 0 | 0 | 0 |
| Floculación-Fotocatálisis 30W/m ² -H ₂ O ₂ 0.1M | 17940 | 286 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| Floculación-Fotocatálisis 120W/m ² - H ₂ O ₂ 0.05M | 19000 | 214 | 5.5 | 0 | 0 | 0 |
| Floculación-Fotocatálisis 120W/m ² -H ₂ O ₂ 0.1M | 21060 | 286 | 13 | 0 | 0 | 0 |

Se controló la DQO como un indicador de contaminantes orgánicos susceptibles a la oxidación, logrando una reducción del 39,5% con un tiempo de 2,5h de tratamiento, una intensidad de luz de 30 W/m² y una concentración de 0,05M H₂O₂. Se observó que la DQO aumenta con la concentración de peróxido de hidrógeno a las 2,5 h y a las 5 horas con una intensidad de luz de 30 W/m², el mismo comportamiento se observó cuando la intensidad de luz aumenta a 120 W/m².

Cuando la concentración de peróxido de hidrógeno es igual, la DQO aumenta con el tiempo y con la intensidad de la luz, esto puede deberse a la formación de compuestos orgánicos intermediarios durante las reacciones fotocatalíticas, lo que aumenta la DQO.

El parámetro fisicoquímico que se modifica de forma más evidente después del tratamiento de las aguas residuales es la turbidez, la cual disminuye después de los tratamientos aplicados; sin embargo, es de notar que, como se representa en la Figura 1, la turbidez aumenta con la concentración

de peróxido de hidrógeno a las 5 horas de tratamiento, como se ha mencionado anteriormente, esto debido a la presencia de nuevos compuestos orgánicos intermedios generados en el proceso de degradación fotocatalítica.

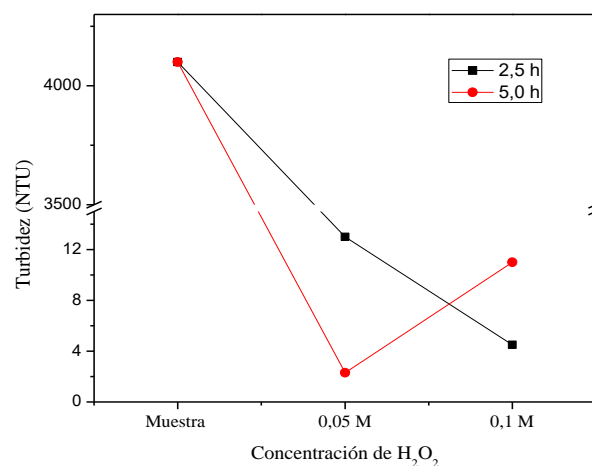


Figura 1. Análisis de Turbidez después de tratamiento fotocatalítico en presencia de H₂O₂.

4. Conclusiones

Haciendo uso del pretratamiento de floculación, aplicando una concentración 0,05M de H₂O₂, TiO₂ comercial P25 como fotocatalizador, una intensidad de luz de 30 W/m², 5 horas de reacción y flujo constante de oxígeno de 0,84L/h, se logró una eliminación total de *E. coli*, coliformes totales y otras enterobacterias, presentes en aguas residuales provenientes de industrias procesadoras de alimentos lácteos, así mismo, se obtuvo la mayor reducción de DQO, DBO₅ y turbidez.

5. Agradecimientos

M. S. Hernández-Laverde agradece a Gobernación de Boyacá por la concesión de una beca de Maestría investigativa. Este trabajo fue financiado con recursos del Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología e Innovación (FCTel) del Sistema General de Regalías (Convocatoria No. 733 para la formación de capital humano de alto nivel del departamento de Boyacá y Colciencias) y por la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

6. Referencias

- [1] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, *Catal. Today*, 147 (2009) 1–59.
- [2] J. J. Murcia, E. G. Ávila-Martínez, H. Rojas, J. A. Navío, and M. C. Hidalgo, *Appl. Catal. B Environ.*, 200 (2017) 469–476.
- [3] P. De Abreu, E. L. Pereira, C. Milton, and M. Campos., *Acta Sci.*, 1113 (2013) 75–81.

EFFECTO DEL RECUBRIMIENTO DE MONOLITOS *HONEYCOMB* CON ARCILLA PILAREADA SOBRE LA INCORPORACIÓN DE FASES CATALÍTICAMENTE ACTIVAS PARA LA OXIDACIÓN DE ACETONA.

Carolina De Los Santos^{a*}, Pilar Yeste^b, Jose Manuel Gatica^b, Hilario Vidal^b, Jorge Castiglioni.^a

^a *Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay*

^b *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, España*

*E-mail: cclsantos@fq.edu.uy

Resumen

Se estudió el efecto de la presencia de una montmorillonita uruguaya pilareada (PILC) al incorporarse óxido de manganeso como fase activa mediante impregnación a monolitos *honeycomb* preparados a partir de la misma montmorillonita sin pilarear. Se realizaron dos ciclos de impregnación al monolito sin PILC a efectos de poder aumentar la carga de especie activa. Los catalizadores fueron caracterizados por diversas técnicas. La actividad catalítica evaluada en la oxidación de acetona se realizó entre 150 °C y 450 °C. Se logró incorporar la fase activa a todos los monolitos siendo la fase mayoritaria presente Mn_2O_3 . Los monolitos que contienen PILC lograron una mayor carga de especie activa (6,58%) que aquel que no contenía arcilla pilareada (1,01%) cuando se realizó un ciclo de impregnación. El catalizador que presento el mejor comportamiento catalítico para todas las temperaturas ensayadas fue el que contenía la PILC con T_{50} y T_{80} (Temperatura a conversión de 50% y del 80%) 50 °C menores que para el catalizador con mayor carga de fase activa que fue el monolito sin PILC con dos ciclos de impregnación (carga en peso de manganeso 10,91%) por lo que la incorporación de la PILC al monolito tiene un efecto positivo en el desempeño catalítico del catalizador debido a la mayor dispersión de la fase activa sobre el mismo.

Palabras clave: Monolito *honeycomb*, PILC, óxido de manganeso

Abstract

The effect of the presence of a Uruguayan pillared montmorillonite (PILC) was studied when manganese oxide was incorporated as an active phase by impregnation to honeycomb monoliths prepared from the same montmorillonite without pillared. Two impregnation cycles were performed on the monolith without PILC in order to increase the load of active species. The catalysts were characterized by various techniques. The catalytic activity evaluated in the oxidation of acetone was carried out between 150 °C and 450 °C. It was possible to incorporate the active phase to all the monoliths, with the majority phase present as Mn_2O_3 . The monoliths containing PILC achieved a greater load of active species (6.58%) than that which did not contain pillared clay (1.01%) when an impregnation cycle was carried out. The catalyst that showed the best catalytic behavior for all the temperatures tested was the one that contained the PILC with T_{50} and T_{80} (50% and 80% conversion temperature) 50 °C lower than for the catalyst with higher active phase load than was the monolith without PILC with two cycles of impregnation (load in weight of manganese 10.91%) so the incorporation of the PILC to the monolith has a positive effect on the catalytic performance of the catalyst due to the greater dispersion of the active phase about it.

Keywords: Monolith, *honeycomb*, PILC, manganese oxide

1. Introducción

Las arcillas presentan propiedades sumamente interesantes que le confieren una gran versatilidad de uso. Una de estas propiedades es la de tener la capacidad de intercambiar y albergar cationes entre sus capas, logrando condiciones de plasticidad que permiten preparar soportes estructurados como son los monolitos *honeycomb* (tipo panal de abeja) [1]. A estos soportes monolíticos se les incorporan especies activas para su uso como catalizadores en variadas reacciones de interés [2, 3]. La ventaja que presentan los soportes estructurados frente a los soportes en polvo es la de disminuir la pérdida de carga y el aumentar el contacto del gas con el catalizador, lo que en la eliminación de contaminantes orgánicos volátiles (COVs) permite alcanzar una alta conversión a CO₂ y H₂O a temperaturas relativamente bajas, lo que resulta energéticamente más ventajoso [4, 5].

Otra particularidad que tienen las arcillas es la de poder generar un sólido de mayor superficie específica mediante la incorporación de pilares entre sus capas, generando las conocidas arcillas pilareadas (PILCs) [6, 7]. Nuestro grupo ha reportado buenos resultados con el uso de PILC generadas a partir de una montmorillonita uruguaya con pilares de aluminio y a la cual se le incorporaron especies de vanadio y/o cromo, para la eliminación de un COV como es la acetona logrando un 100% a 300 °C [8]. Cuando se incorporó óxido de manganeso a la PILC se lograron conversiones del 100% de acetona a 250 °C [9].

La incorporación de PILCs al monolito permite conseguir dispersar la carga de especies activas sobre el sistema monolito-PILC. La combinación de la disminución de la pérdida de carga dada por las características geométricas del monolito y la presencia de una capa microporosa que permita la dispersión de la carga de especie activa logran un catalizador con un mayor potencial que los mismos de forma individual. Hemos preparado monolitos a partir de arcilla española y lo hemos recubierto con una montmorillonita uruguaya pilareada con posterior incorporación de óxido de manganeso, con este catalizador se logró a 350 °C prácticamente un 100% de conversión de acetona colocando solamente un 7,4% (porcentaje en masa) de PILC [10]. La presencia de la PILC sobre el monolito permite depositar una mayor carga de especie activa si se realiza un ciclo de impregnación al monolito con y sin PILC en las mismas condiciones [11]. Nuestro grupo ha reportado que la realización de un segundo ciclo de impregnación al monolito que no contiene PILC permite un aumento de la carga de especie activa [12]. Por esto el objetivo de este trabajo es estudiar

el efecto de la presencia de la PILC en el monolito al realizarle un ciclo de impregnación sobre la realización de dos ciclos de impregnación en ausencia de la PILC.

2. Experimental

2.1 Preparación de catalizadores

Preparación del monolito

Los monolitos fueron preparados utilizando una montmorillonita uruguaya como componente principal, se incorporaron aditivos para lograr una pasta extruible [12]. Se utilizó una extrusora neumática de pistón con boquilla de sección circular tipo panal de abeja y densidad de 64 celdas/cm². Se secó a 60 °C por 24 h y se calcinó a 450 °C a 2 °C/min por 2 h.

Los monolitos resultantes se denominan MU.

Incorporación de la PILC al monolito.

El monolito MU posteriormente fue recubierto con la misma montmorillonita uruguaya pilareada (PILC), la cual fue preparada como se describe en [6]. La deposición de la PILC se realizó por washcoating, se describe la técnica en [10].

Los monolitos resultantes se denominan PILC/MU.

Incorporación de MnOx a los monolitos MU.

La especie activa MnOx se incorporó mediante la inmersión de los monolitos en una solución Mn(NO₃)₂·4H₂O (Sigma Aldrich, 98.5% de pureza) 1M. [6]

Se impregnaron dos monolitos. Ambos fueron sometidos en primera instancia a un proceso de impregnación y posterior secado a 100 °C por 24 h. Luego uno de ellos fue sometido a un segundo proceso de impregnación y secado. Posteriormente ambos fueron calcinados a 450 °C a 2 °C/min por 2 h. Se denomina Mn/MU al monolito con un ciclo de impregnación y Mn2/MU al monolito al que se le realizaron dos ciclos de impregnación/secado.

Incorporación de manganeso a los monolitos PILC/MU.

Se realizó en las mismas condiciones que al monolito MU con un ciclo de impregnación. Se secó y calcino a 450 °C a 2 °C/min por 2 h. A este monolito se lo denomina Mn/PILC/MU.

2.2 Caracterización

Los catalizadores fueron caracterizados por: *Análisis termogravimétrico*: los estudios se realizaron en un equipo Shimadzu TGA-50, usando una masa de 15 mg y una rampa de calentamiento en atmosfera de aire (50 ml/min) de 2 °C/min hasta 450 °C, manteniendo dicha temperatura 2 h.

Difracción de rayos x: los difractogramas se registraron en un equipo RIGAKU-Ultima IV; se operó en geometría de Bragg-Brentano con radiación de $\text{CuK}\alpha$, con un rango de barrido de 2 a 60° a razón de paso de 0.02° , voltaje de la fuente 40 kV y corriente 30 mA.

Caracterización textural: se hizo por fisisorción de N_2 a -196°C en un Micromeritics ASAP2020. Para este análisis los monolitos se pre-evacuaron a 200°C durante 2 h. El área superficial específica se midió por el método BET. El volumen total de poros (Vp) se calculó a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a presiones relativas de 0.99 . La distribución de tamaño de poros y el diámetro medio de poro se determinaron por el método BJH a partir de la rama de desorción de las isothermas.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): Las microfotografías digitales de los catalizadores frescos se realizaron a 20 kV en un equipo JEOL JS M-5900LV. La composición elemental de zonas seleccionadas de las muestras fue determinada por medio de una sonda de Espectrometría de Energía Dispersiva (NORAN Instruments EDS-vantaje probe).

Fluorescencia de rayos X: se llevó a cabo usando un sistema con detección de área (CCD) con difractor de tres círculos SMART APEX de Bruker, equipado con sistema criostático Kryoflex.

2.3 Ensayos de actividad

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de vidrio en forma de U donde se coloca el monolito de 2 cm de altura y 1.3 cm de diámetro. Se realizó un pretratamiento a 450°C durante 30 min en corriente de Ar. La reactividad se determinó a presión atmosférica, entre 150°C y 450°C , con una mezcla de reacción Ar/ O_2 /Acetona. Una corriente de 3.43 mL/min de O_2 pasó por un saturador con acetona ppa, sumergido en un baño a 0°C . El O_2 saturado con acetona fue luego diluido en una corriente de 120 mL/min de argón. De esta forma la concentración de acetona que entra en el reactor es de aproximadamente 1500 ppm. La cuantificación de reactivos y productos de la reacción fue realizada por cromatografía gaseosa en un equipo Shimadzu GC 2014, usando una columna HAYESEP R 60/80 mesh (diámetro $1/8$ mm SS y longitud 4.5 m) y detectores FID y TCD en serie.

3. Resultados y discusión

Se obtuvieron monolitos tipo *honeycomb*, de coloración oscura. La incorporación de la PILC mediante washcoating fue efectiva determinándose

que el porcentaje en masa de la PILC sobre el monolito fue de un 6% (PILC/MU).

Los monolitos impregnados fueron evaluados mediante fluorescencia de rayos X determinándose que la carga de manganeso en Mn/MU es de 1.01% , en Mn2/MU es de 10.91% y en Mn/PILC/MU es de 6.58% (porcentajes máxicos).

En la figura 1 se muestra el análisis termogravimétrico de los precursores de los catalizadores Mn/MU, Mn2/MU y Mn/PILC/MU. Se incorpora el correspondiente al precursor de MnOx a efectos comparativos. En todos los casos se observa una pérdida de masa en el entorno de los 100°C debido a la pérdida de agua de hidratación y una segunda pérdida de masa importante entre 120°C y 240°C . Estas pérdidas de masa corresponden a la descomposición del nitrato de manganeso [9]. Luego la masa permanece constante. Se evidencia en el grafico que el mayor porcentaje de pérdida de masa debida a la descomposición del nitrato de manganeso corresponde al precursor Mn2/MU le sigue el precursor de Mn/PILC/MU y por último se encuentra Mn/MU. Estas diferencias en el porcentaje de pérdida de masa indican que las cargas de Mn alcanzadas sobre los monolitos son diferentes lo cual es concordante con los datos obtenidos por fluorescencia de rayos X. Esto indica que al realizar un ciclo de impregnación la presencia de la PILC permite alcanzar una mayor carga de especie activa.

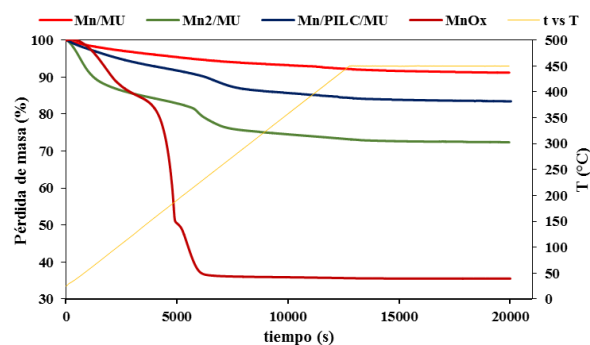


Figura 1. Análisis termogravimétricos de los precursores de Mn/MU, Mn2/MU y Mn/PILC/MU.

En la figura 2 se presentan los difractogramas correspondientes de los catalizadores Mn/MU, Mn2/MU y Mn/PILC/MU. Se incorporan los correspondientes a los soportes a efectos comparativos. Se detectó en todos los casos la presencia del pico de óxido de silicio a los 26° de 2θ , impureza que se encuentra presente en la montmorillonita de partida. En los difractogramas realizados a los monolitos Mn/MU y Mn2/MU se observa la presencia de óxidos de manganeso,

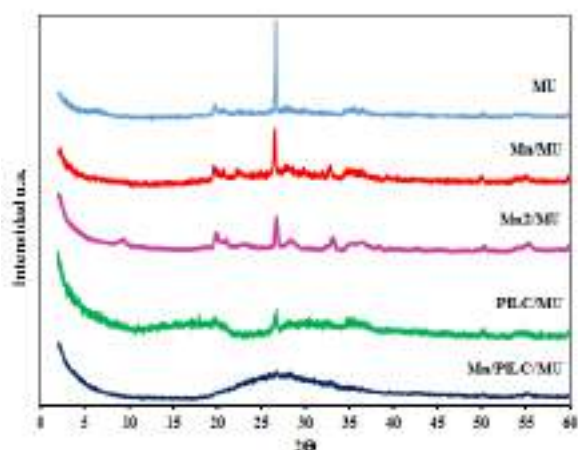


Figura 2. Difracción de rayos X de las muestras estudiadas.

siendo la fase mayoritaria la correspondiente a Mn_2O_3 (23° , 33° , 38° , 55° correspondientes a valores de 2θ) [13]. Se identifican en el difractograma del monolito Mn/PILC/MU los picos del Mn_2O_3 de muy baja intensidad, esto podría indicar que el MnOx se encuentra disperso sobre la superficie del soporte PILC/MU.

Los datos de propiedades texturales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N_2 para los catalizadores Mn/MU, Mn/PILC/MU y Mn2/MU se presentan en la tabla 1. Se incorporan los resultados de MU, PILC/MU y PILC a efectos comparativos. A partir de los datos de área específica BET se observa que la realización de dos ciclos de impregnación sobre el monolito en ausencia de la PILC genera un aumento de área por gramo de catalizador, esto es concordante con lo visto anteriormente, destacándose que los catalizadores Mn/MU y Mn/PILC/MU poseen prácticamente la misma área específica. La correspondiente a Mn2/MU aumenta más del doble

Tabla 1. Carga en manganeso (FRX) y propiedades texturales (fisorción de N_2) de los catalizadores estudiados.

| Catalizador | %Mn | S_{BET} (m ² /g) | V_{microp} (cm ³ /g) | V_p (cm ³ /g) |
|-------------------|-------|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| MU | - | 5.9 | 0.001 | 0.021 |
| Mn/MU | 1.01 | 7.4 | 0.002 | 0.020 |
| Mn2/MU | 10.91 | 19.4 | 0.003 | 0.043 |
| PILC/MU | - | 9.5 | 0.003 | 0.018 |
| Mn/PILC/MU | 6.58 | 7.2 | 0.003 | 0.016 |
| PILC ^a | - | 72.3 | 0.085 | 0.066 |

^a Calcinada en las mismas condiciones que el monolito.

en comparación con la de los catalizadores con un ciclo de impregnación.

Los datos de volumen de microporo y de volumen total de poro para estos catalizadores indican que el volumen de microporo es prácticamente el mismo mientras que el volumen total de poro es significativamente mayor para el catalizador Mn2/MU, esto indica la importante presencia de poros de mayor tamaño en este catalizador.

Para evaluar la porosidad generada se muestra en la figura 3 la distribución del tamaño de poro para los catalizadores Mn/MU, Mn/PILC/MU y Mn2/MU, además se incorpora los soportes a efectos comparativos. A partir del gráfico se verifica la presencia de mesoporos y macroporos en el catalizador Mn2/MU. Esta es la principal razón del significativo aumento del área específica para este catalizador. Para los catalizadores Mn/MU y Mn/PILC/MU se observan la presencia de mesoporos.

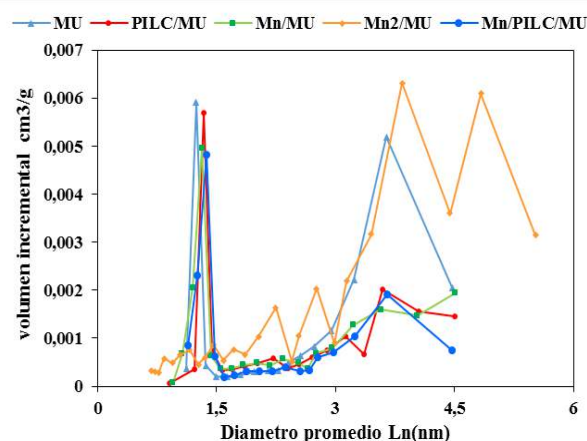


Figura 3. Distribución de tamaño de poro de las muestras estudiadas.

Las imágenes obtenidas por MEB se presentan en la figura 4. En la figura 4.a) y 4.b) se muestran al monolito MU y el monolito PILC/MU, se observa la presencia de la PILC sobre una de las caras de los canales del monolito, el depósito de la PILC sobre el monolito no es uniforme y no cubre la totalidad de las caras de los canales. La imagen 4.c) corresponde al catalizador Mn/PILC/MU; la imagen es tomada sobre una de las caras del canal donde se encuentra la PILC; se observan estructuras de coloración más oscura dispersas sobre la superficie. Al realizar una ampliación a la imagen (figura 4.d) se observa una morfología distinta. Se determinó por EDS que estas estructuras correspondían a la presencia de manganeso. La figura 4.e) corresponde al catalizador Mn2/MU; en la imagen se puede observar una estructura oscura sobre la superficie, pero de dimensiones mayores que las observadas

para la imagen de Mn/PILC/MU. Al realizar una ampliación (figura 4.f) se observa que la morfología es similar a un tubo; esto podría explicar la formación de macroporos cuando se realizan dos ciclos de impregnación. Cuando se analizó este aglomerado sobre la superficie mediante EDS se verificó que correspondía a la presencia de manganeso.

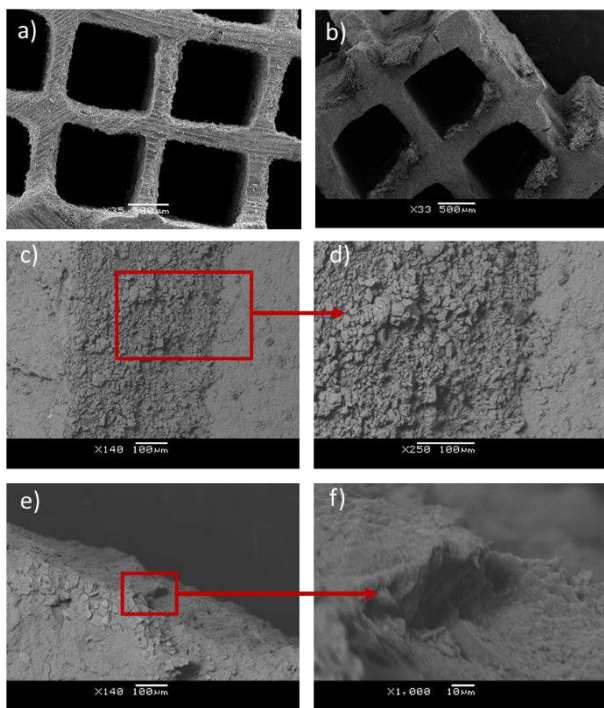


Figura 4. Imágenes obtenidas por MEB. a) MU, b) PILC/MU, c) y d) Mn/PILC/MU, e) y f) Mn2/MU.

El estudio de la actividad catalítica realizado con los catalizadores se presenta en la figura 5 donde se muestran las curvas de *light off* registradas.

Se observa que el monolito MU es activo en la oxidación total de acetona a partir de los 350 °C, la incorporación de la PILC permite que la actividad del monolito recubierto se inicie ya a los 150 °C. Se observa en la curva que el mejor desempeño catalítico fue para la muestra Mn/PILC/MU la cual

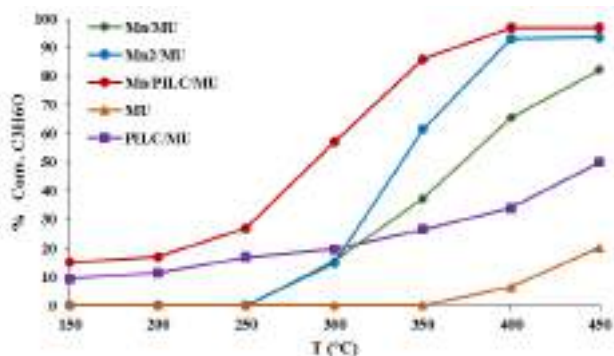


Figura 5. Curvas de *light off* correspondiente a Mn/MU, Mn/PILC/MU y Mn2/MU.

a partir de los 150 °C comienza a ser activa y llega a un 97% de conversión a 400 °C. Los catalizadores que no contienen PILC demostraron ser activos en la descomposición de acetona. Sus conversiones son similares hasta 300 °C posteriormente el catalizador Mn2/MU llega a conversiones más elevadas que Mn/MU, llegando a un 94% de conversión a 400 °C (Mn2/MU) mientras que la máxima conversión de acetona para Mn/MU es a 450 °C con un valor de 82%.

El comportamiento catalítico observado podría ser explicado por la disposición del manganeso sobre la superficie de los monolitos. Como se observó mediante TGA y FRX la cantidad de MnOx incorporado mediante dos ciclos de impregnación permitió colocar una carga mayor de especie activa en comparación con los catalizadores a los que se le realizaron un ciclo de impregnación cuyas cargas de MnOx fueron menores. Los resultados de actividad catalítica muestran que a pesar de que la carga de Mn es menor para Mn/PILC/MU en comparación con la de Mn2/MU presenta el primero una conversión más elevada. Esto queda evidenciado en la tabla 2 donde se presentan las temperaturas a la cual la conversión de acetona es de 50% (T_{50}) y del 80% (T_{80}). Para ambos casos la temperatura menor corresponde al catalizador Mn/PILC/MU y es 50 °C menor que la correspondiente a Mn2/MU.

La distribución del MnOx sobre la superficie de los monolitos podría ser la explicación de estos resultados. A través de las microscopías electrónicas de barrido se pudo observar la formación de aglomerados de MnOx cuando se realizan dos ciclos de impregnación, mientras que la distribución de MnOx sobre la superficie de PILC/MU es mayor; lo que permite con una menor carga de especie activa lograr conversiones mayores de acetona. Por lo que la incorporación de un sólido microporoso al monolito fue efectivo para la oxidación total de acetona ya que permitió la dispersión de la fase activa.

Tabla 2. Temperaturas a conversión de acetona del 50% y del 80%.

| Catalizador | T50 (°C) | T80 (°C) |
|-------------|----------|----------|
| MU | - | - |
| Mn/MU | 372 | 443 |
| Mn2/MU | 337 | 379 |
| PILC/MU | 450 | - |
| Mn/PILC/MU | 288 | 323 |

determinó en todos los casos una selectividad del 100% a CO₂ y H₂O, es decir, se consiguió la combustión total de la acetona.

4. Conclusiones

Se depositó óxido de manganeso sobre monolitos en presencia de un sólido microporoso como es la PILC y en ausencia de la misma. Los monolitos que contienen PILC lograron una mayor carga de especie activa que aquel que no contenía arcilla pilareada cuando se realizó un ciclo de impregnación. El catalizador Mn/PILC/MU resultó con el mejor desempeño catalítico con un 15% de conversión de acetona a 150 °C llegando a un 97% de conversión a 400 °C. El comportamiento de Mn/PILC/MU fue aún mejor que el catalizador Mn₂/MU el cual contiene una mayor carga de MnOx este presentó una temperatura de T₅₀ y T₈₀ 50 °C mayor que el catalizador Mn/PILC/MU. Por lo que la incorporación de un sólido microporoso como es la PILC al monolito tiene un efecto positivo en el desempeño catalítico del catalizador debido a la dispersión de la fase activa sobre el mismo.

5. Agradecimientos

Los autores queremos agradecer a:

Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC-UdelaR), PEDECIBA Química y al Ministerio de Economía y Competitividad de España (Proyecto MINECO /FEDER/Ref: MAT2013-40823-R) y a la Junta de Andalucía (grupos FQM-110 y FQM-334) por su apoyo financiero.

Al Dr. Ricardo Faccio por los datos de DRX.

6. Referencias

- [1] P. Forzatti, D. Ballardini, L. Sighecellì. *Catalysis Today*, 41 (1998) 87-94.
- [2] J. Gatica, L. García-Cabeza, P. Yeste, R. Marín-Barrios, M. González-Leal, G. Blanco, G. Cifredo, F.M. Guerra, H. Vida. *Chemical Engineering Journal*, 290 (2016) 174-184.
- [3] M. Ouzzine, G. Cifredo, JM. Gatica, S. Harti, T. Chaffik, H. Vidal. *Applied. Catalysis. A*, 342 (2008) 150-158.
- [4] F. Agüero, B. Barbero, L. Gambaro, L. Cadús. *Applied. Catalysis. B*, 91 (2009) 108-112.
- [5] W.B. Li, J.X. Wang, H. Gong. *Catalysis Today*, 148 (2009) 81-87.
- [6] C. de los Santos, P. Yeste, M. Sergio, J. Castiglioni. *Avances de Ciencia e Ingeniería*, 3 (2012) 103-115.

- [7] S. Mendioroz, A.B. Martín-Rojo, F. Rivera, J.C. Martín, A. Bahamonde, M. Yates. *Applied. Catalysis. B* 64 (2006) 161-170.
- [8] C. De Los Santos, A. De León, J. Castiglioni, M. Sergio, F. Alvarez. *VI Congreso de Catálisis del Mercosur. XVII Congreso Argentino de Catálisis, Salta, Argentina*, 2011.
- [9] C. De Los Santos, M. Torres, J. Castiglioni, *VII Congreso de Catálisis del Mercosur. XVIII Congreso Argentino de Catálisis, Bahía Blanca, Argentina*, 2015.
- [10] J. Gatica, J. Castiglioni, C. de los Santos, P. Yeste, G. Cifredo, M. Torres, H. Vidal. *Catalysis Today*, 296 (2017) 84-94.
- [11] C. De Los Santos, P. Yeste, J. Gatica, H. Vidal, J. Castiglioni, *XX Congreso Argentino de Catálisis, Córdoba, Argentina*, 2017.
- [12] C. De Los Santos, P. Yeste, J. Gatica, H. Vidal, J. Castiglioni, *XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, Montevideo, Uruguay* 2016.
- [13] A.Gil, L.M. Gandía, S.A. Korili. *Applied. Catalysis. A*. 274 (2004) 229-235.

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM FILMES DE $\text{TiO}_2\text{-Nb}_x\text{O}_y$ PRODUZIDOS POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA

Fábio R Orsetti^a, Daphne C S Oliveira^b, Lívia Sottovia^a, Evandro Porto dos Santos^b, Ana Maria Ferrari-Lima^{b,*}, Thais M Gonçalves^a, Elidiane C Rangel^a, Nilson C Cruz^a

^a Laboratório de Plasmas Tecnológicos – UNESP – Sorocaba, SP, Brasil

^b Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Apucarana, PR, Brasil

*E-mail: analima@utfpr.edu.br

Resumo

Neste trabalho, a oxidação eletrolítica a plasma (PEO – *Plasma electrolytic oxidation*) foi utilizada para a geração de superfícies porosas contendo nióbio depositado em substratos de titânio. Análises de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X foram empregadas para avaliações de composição cristalográfica e química. A band gap das amostras foi determinada a partir dos espectros de reflexão Uv-Vis. Os substratos foram aplicados na fotodegradação do azul de metileno e a amostra com melhor atividade fotocatalítica resultou na degradação de 70% do corante após 120 min de irradiação com luz ultravioleta.

Palavras chave: oxidação eletrolítica a plasma, fotocatalise heterogênea, titânio, nióbio.

Abstract

In this work, Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) was used for the generation of porous surfaces containing niobium deposited on titanium substrates. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction and X-ray dispersive energy spectroscopy analyzes were used to evaluate crystallographic and chemical composition. The band gap of the samples was determined from the Uv-Vis reflection spectra. The substrates were applied to the photodegradation of methylene blue and the sample with the best photocatalytic activity resulted in the degradation of 70% of the dye after 120 min of irradiation with ultraviolet light.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, heterogeneous photocatalysis, titanium, niobium.

1. Introdução

Um dos principais problemas da sociedade moderna é a contaminação da água através da fertilizantes químicos, agroquímicos, pesticidas, óleo, corantes, metais pesados, drogas e hormônios.

Em todo o mundo, as indústrias são as maiores responsáveis pela poluição, sendo responsáveis por mais de metade do volume de água contaminada [1,2].

Existem muitos processos e tecnologias disponíveis para tratamento de efluentes líquidos, entretanto, o tratamento convencional de poluentes contendo pesticidas, corantes e fármacos se mostra ineficaz ou excessivamente demorado na remoção desses contaminantes.

Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) aparecem como uma solução alternativa promissora. Os POAs têm como principal característica a geração de radicais oxidantes que são capazes de degradar as estruturas orgânicas dos contaminantes, resultando em CO₂, H₂O e íons inorgânicos [2].

Nas últimas décadas, a busca por processos econômicos para a remoção de contaminantes orgânicos levou ao crescimento no número de estudos envolvendo a fotocatalise heterogênea para degradação e mineralização de poluentes na água [3,4]. Neste processo, contaminantes orgânicos são mineralizados em presença de um fotocatalisador semiconductor, uma fonte de luz e um agente oxidante, geralmente o oxigênio [5].

A eficiência da fotocatalise depende das propriedades semicondutoras, tais como estrutura cristalina, área superficial, porosidade e *band gap* [5]. Um dos semicondutores mais utilizados na purificação de água em processos de fotocatalise heterogênea é o dióxido de titânio. Entretanto, estudos realizados na década de 1990 já mostravam que pequenas proporções de nióbio (Nb) podem aumentar a eficiência fotocatalítica, seletividade e estabilidade química de TiO₂ [2]. Posteriormente, observou-se um crescente interesse em usar tais materiais, especialmente óxidos de nióbio. A ligação Nb-O e a combinação de nióbio com outros semicondutores resultam em propriedades únicas [7]. Adicionalmente, o Brasil detém a maior jazida mundial de nióbio.

A oxidação eletrolítica por plasma, PEO, é uma tecnologia promissora na síntese de materiais fotocatalíticos, pois permite o tratamento de superfícies metálicas, como titânio, resultando em superfícies altamente porosas com composições químicas variáveis. O PEO tem algumas

características semelhantes aos processos eletrolíticos convencionais. Ambos os processos são baseados na aplicação de uma tensão entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica, sendo uma delas a amostra a ser tratada. No entanto, as tensões empregadas no PEO são substancialmente superiores às utilizadas na anodização, por exemplo. Logo, há a formação de pequenas faíscas com energias altas o suficiente para derreter o substrato localmente e o revestimento os liga com espécies na solução eletrolítica.

Neste trabalho, a oxidação eletrolítica por plasma foi aplicada para incorporar nióbio em superfícies de titânio. A eficiência dos tratamentos das superfícies foi investigada na degradação fotocatalítica do azul de metileno sob radiação ultravioleta.

2. Experimental

2.1 Preparo dos catalisadores

As condições de incorporação do nióbio nas superfícies de discos de Titânio (9,6 mm) por PEO em diferentes condições de voltagem, tempo de tratamento e concentração do precursor oxalato amoniacal de nióbio (OAN) são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de tratamento dos discos de titânio: voltagem, tempo de tratamento e concentração do precursor OAN

| Amostra | Voltagem | Tempo de tratamento | OAN |
|---------|----------|---------------------|--------|
| A1 | 500V | 180s | 10 g/L |
| A2 | 500V | 480s | 10 g/L |
| A3 | 500V | 600s | 10 g/L |
| A4 | 500V | 600s | 5 g/L |
| A5 | 600V | 600s | 5 g/L |

A morfologia e a composição elementar dos revestimentos obtidos por PEO e o substrato foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de dispersão de energia de raios X (EDS) empregando um microscópio eletrônico JEOL JSM 6010. Para analisar a estrutura cristalina dos revestimentos, foi utilizada a difratometria de Raios X em um equipamento Panalytical – X'Pert PRO MPD. Para a medição da *band gap* das amostras por espectroscopia de refletância difusa, foi utilizado o espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 750.

2.2 Ensaios Fotocatalíticos

Soluções de azul de metileno (5 ppm) foram utilizadas como efluente sintético. 20 mL da solução foram irradiados por 120 min em presença de 5 discos de titânio (9,6 mm) sob agitação magnética. Uma fonte de radiação UV de 125 W foi utilizada. A degradação do corante foi determinada por espectrofotometria Uv-vis.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos discos de titânio

As micrografias das amostras são mostradas na Fig. 1. A amostra A1 (figura 1 (a)) exibe uma superfície lisa com alguns microporos, indicando que o curto período de tratamento impede a formação de estruturas resultantes das microdescargas do PEO. No entanto, as amostras A2 (figura 1 (b)) e A3 (figura 1 (c)) mostram uma estrutura porosa, com poros distribuídos sobre uma superfície lisa. As amostras produzidas após tratamentos com 5g/L de oxalato amoniacal de nióbio, apresentaram superfície menos porosa, o que pode ser compreendido ao se considerar que a quantidade reduzida de ANO conduz à formação de camadas de óxido mais finas e, conseqüentemente, à ocorrência de menos microdescargas durante o tratamento com PEO.

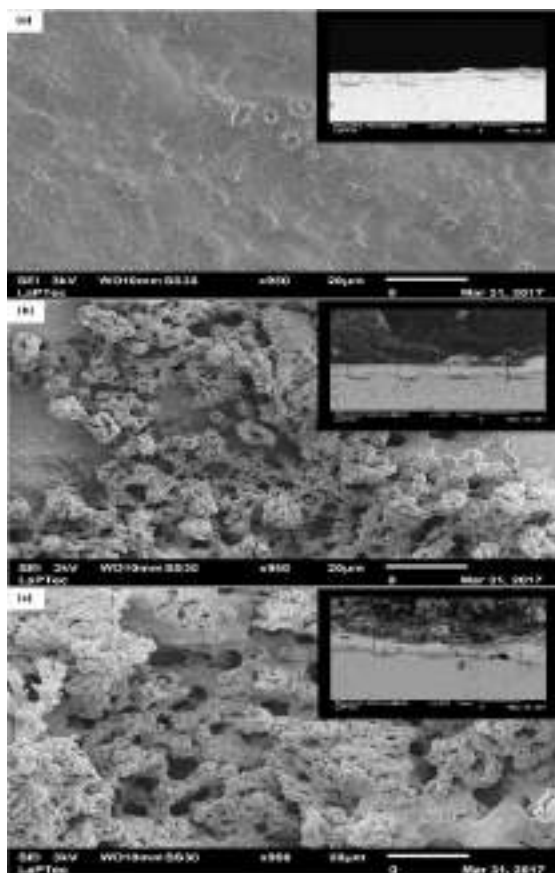


Figura 1. Micrografias das amostras A1, A2 e A3.

A partir das análises cristalográficas foi possível determinar a porcentagem das fases de cada óxido presente na superfície dos discos, conforme apresentado na Figura 2.

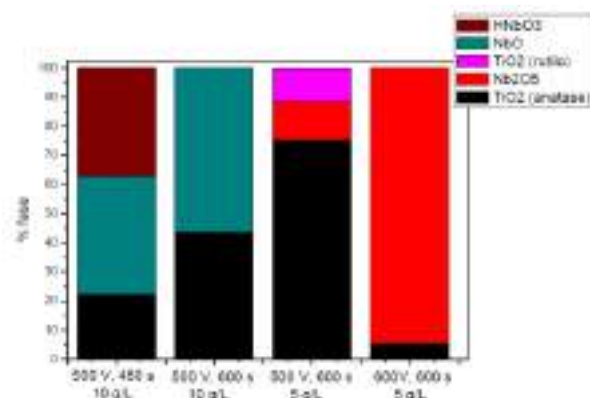


Figura 2. Porcentagem entre as fases cristalinas das amostras tratadas.

No tratamento realizado com 500 V, 600 s e 5 g/L de precursor, foi identificada a presença de 75,2% de anatase, 11,6% de rutilo e 13,2% de Nb₂O₅, enquanto nas outras amostras, apenas a fase anatase do TiO₂ foi identificada, além dos diferentes compostos de nióbio.

Os valores da energia de *band gap* obtidos por espectroscopia de refletância difusa são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. *Band gap* do discos de titânio e nióbio

| Amostra | <i>Bandgap</i> |
|--------------|----------------|
| Titânio puro | 3.18 eV |
| A1 | 2.93 eV |
| A2 | 3.01 eV |
| A3 | 3.01 eV |
| A4 | 2.84 eV |
| A5 | 2.63 eV |

Os valores obtidos neste trabalho são significativamente menores que alguns relatados na literatura, como o Wang et al. (2016), por exemplo, onde a microestrutura e atividade fotocatalítica de TiO₂-Fe₂O₃ obtido por deposição eletrolítica foram estudadas, e uma energia de *band gap* de 2,89 eV foi obtida [8].

A Figura 3 apresenta a variação da concentração de azul de metileno (C/C₀) em função do tempo de

irradiação com uma lâmpada UV em diferentes situações. Verificou-se uma fotodegradação do azul de metileno de aproximadamente 8% após 120 min de fotólise. A amostra produzida com 600 V, 600 s e 5 g/L apresentou uma fotodegradação de 30% após 120 min de irradiação. Mesmo com o menor valor de *band gap* entre as amostras testadas, 2,636 eV, esta amostra não apresentou a maior atividade fotocatalítica.

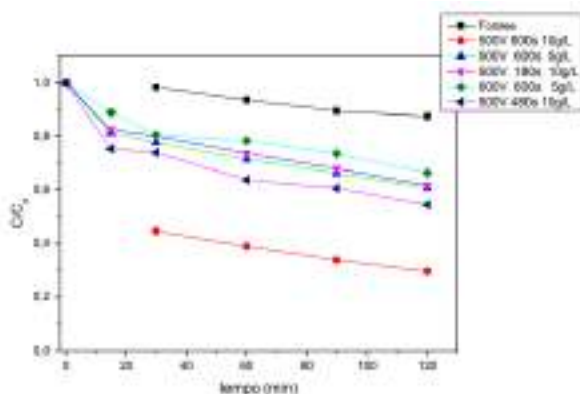


Figura 3. Fotodegradação do azul de metileno sobre discos de titânio tratados por PEO.

Dentre todas as amostras avaliadas, a produzida com 500 V, 600 s e 10 g/L foi a que apresentou a maior atividade fotocatalítica. Observou-se que cerca de 55% do corante foi degradado em apenas 30 min de iluminação. Após 120 minutos, aproximadamente 70% corante foi degradado. Esta maior atividade pode ser atribuída ao fato que esta amostra apresentou uma superfície altamente porosa e com alta concentração de óxido de nióbio.

4. Conclusões

A técnica de PEO mostrou-se eficiente na formação de superfícies porosas e também na incorporação e formação de fases cristalinas capazes de reduzir a energia de *band gap* de superfícies de titânio. Através da análise de rugosidade, nota-se que as amostras com maiores quantidades de poros em sua superfície foram mais propícias a terem bons resultados fotocatalíticos. A amostra que resultou em melhor atividade fotocatalítica foi a tratada em 500 V, 600 s e 10 g/L de oxalato amoniacal de nióbio, degradando 70% de azul de metileno em 120 minutos de exposição em lâmpada de ultravioleta (UV).

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a agência brasileira FAPESP (Proc. 2015 / 03159-6) e CNPq (Proc. 459057 / 2014-6) pelo auxílio financeiro.

6. Referências

- [1] M. Z. Chaleshtori, M. Hosseini, R. Edalatpour, S. S. M. Masud, R. R. Chianelli, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 3961-3967.
- [2] L.F. Neves-Júnior, W.D.E. Reis, C.L. Santos, C.H. Musetti, C.E. Paris, *Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária*, 2014.
- [3] B.G. Saupe, Y. Zhao; J Bang; R.N. Yesu, A.G. Carballo, R. Ordonez, T. Budphamala, *Microchemical Journal*, 81 (2005) 156-162.
- [4] S. Marković, V. Rajić, A. Stanković, L. Veselinović, J. Cavor-Belosević, K. Batalović, N. Abazović, D. S. Škapin, D. Uskoković, *Solar Energy*, 127 (2016) 124-135.
- [5] S. AHMED, *Desalination*. (2010) 3.
- [6] J.M. Stropa, A.S. Herrero, C.S. Oliveira, A.A. Cavalheiro, F.R. Dantas, L.S. Oliveira, A. Júnior-Machulek, C.S. Oliveira, *J. Braz. Chem. Soc.*, 27 (2016) 575-583.
- [7] F.O. Lopes, R.V. Mendonça, B.F.F. Silva, C.E. Paris, C. Ribeiro, *Química Nova*, 38 (2015) 106-117.
- [8] Y. Wang, L. Zhu, M. Wang, M. Zhang, Y. Yang, Q. Zhu, Y. Lei, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 15703-15709.

AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE ANTIOXIDANTES OBTIDOS PELA HIDROGENÓLISE DE LIGNINA COM CATALISADORES METÁLICOS

Ana Elisa Barreto Matias*, Sílvio Vaz Junior

Laboratório de Processos Químicos, Embrapa Agroenergia/Brasília, Brasil

**E-mail: ana.matias@faciplac.edu.br*

Resumo

A influência do uso de diferentes catalisadores metálicos e diferentes solventes foi investigada na performance de reações de hidrogenólise, empregando-se os catalisadores suportados Pt, Ru e o catalisador In em reações com isopropanol ou etanol, sob atmosfera de H₂, a 348 K. As análises por UHPLC-MS revelaram a presença de flavonoides, ácidos fenólicos e taninos como produtos de todas as reações. A hidrogenação do anel aromático apresentou maiores taxas de conversão para as reações catalíticas com Pt/C e Ru/C em etanol, com formação de monômeros como 3,4 dihidroxifenil propanoato e 2,3-dihidroxi- ácido *p*-cumárico. A atividade antioxidante foi avaliada pelo método de captura do radical DPPH e os resultados dos ensaios revelaram diferenças significativas entre as amostras, demonstrando que o produto da reação com catalisador Pt/C em etanol foi o que apresentou a maior atividade antioxidante.

Palavras chave: lignina, hidrogenação, catalisadores metálicos.

Abstract

The influence of using different metal catalysts and different solvents were investigated in the performance of hydrogenolysis reactions using the supported catalysts Pt, Ru and the catalyst In in reactions with isopropanol or ethanol under H₂ atmosphere at 348 K. UHPLC-MS revealed the presence of flavonoids, phenolic acids and tannins as products for all reactions. The hydrogenation of the aromatic ring showed higher conversion rates for the catalytic reactions with Pt/C and Ru/C in ethanol, with formation of monomers such as 3,4-dihydroxyphenyl propanoate and 2,3-dihydroxy-*p*-coumaric acid. The antioxidant activity was evaluated by the use of DPPH radical capture method and the assay results revealed significant differences among the samples, demonstrating that the reaction with Pt/C catalyst in ethanol presented the highest antioxidant activity.

Keywords: lignin, hydroxygenation, metallic catalysts.

1. Introdução

A biomassa lignocelulósica representa uma fonte de recursos renováveis promissores porque é abundante, barata e capaz de produzir combustível e produtos químicos com maior valor agregado [1,2]. Em decorrência da sua estrutura aromática e ao alto teor de grupos funcionais reativos, uma variedade de bioprodutos pode ser obtida através de processos químicos envolvendo a lignina, tais como antioxidantes, adesivos, fibras, filmes e polímeros biodegradáveis [3]. Reações de despolimerização e conversão de diferentes tipos de lignina são investigados há décadas, como a hidrogenólise [1,3].

Nesse sentido, este estudo teve como objetivo a hidrogenólise da lignina para produção de compostos de menor massa molar, bem como, a análise química desses produtos do craqueamento e a avaliação da sua capacidade antioxidante.

2. Experimental

As reações de craqueamento foram conduzidas em um reator múltiplo de alta pressão (modelo 5000, PARR), sob agitação constante, utilizando um banho de refrigeração (modelo RE620S, Lauda). As reações se deram sob seis condições reacionais apresentadas na Tabela 01, sob pressão inicial de 15 bar com fluxo de H₂, temperatura de 348 K, por 6 h.

Tabela 1. Condições reacionais para hidrogenólise da lignina

| Amostra | Catalisador | Solvente |
|----------------|-------------|-------------|
| 1 ^a | 10% Pd/C | isopropanol |
| 2 ^a | 10% Ru/C | isopropanol |
| 3 ^a | 10% In | isopropanol |
| 4 ^a | 10% Pd/C | etanol |
| 5 ^a | 10% Ru/C | etanol |
| 6 ^a | 10% In | etanol |

^a pressão inicial de 15 bar, temperatura de 348 K, tempo de 6 h.

As amostras de lignina submetidas ao processo de craqueamento foram analisadas por UHPLC-MS em espectrômetro de massas de alta resolução Q-TOF (MaXis 4G, Bruker), empregando uma coluna Shim Pack VP-ODS C18 (Shimadzu). A temperatura da coluna foi 40°C e o fluxo da fase

móvel de 0,4 mL min⁻¹. Os solventes utilizados foram água com ácido fórmico (A) e metanol, acetonitrila (25:75 v/v) e ácido fórmico (B).

O ensaio da atividade antioxidante total da lignina e seus produtos de craqueamento, foi conduzido pelo método de captura do radical DPPH, produzindo um decréscimo da absorvância a 517 nm [4], utilizando-se um espectrofotômetro de absorção na região do UV-VIS (Lambda 35, Perkin Elmer).

3. Resultados e discussão

Inicialmente, as reações catalíticas foram executadas com três diferentes tipos de catalisadores metálicos: Pd/C, Ru/C e In em isopropanol. Posteriormente, comparou-se as reações realizadas nas mesmas condições em dois solventes diferentes, isopropanol e etanol. Os compostos foram identificados pela comparação de seus espectros de massa com os da biblioteca KEGG e ChEBI.

As análises de UHPLC-MS revelaram a presença de flavonoides, ácidos fenólicos e taninos como produtos de todas as reações. Os dados cromatográficos demonstraram que para os solventes isopropanol e etanol, ao se alterar os catalisadores, os fatores de retenção sofreram variações significativas, indicando a formação de diferentes produtos reacionais, com taxas de conversão variando conforme o tipo de catalisador, o que reflete na diferença entre os valores de atividade antioxidante.

Entretanto, a influência do tipo de solvente foi a variação mais significativa observada, pois a hidrogenação do anel aromático apresentou maiores taxas de conversão em etanol. O perfil de produtos encontrados por espectrometria de massas indicou a formação de espécies de menor massa molar para as reações catalisadas por Pt/C e Ru/C, em etanol, com formação de monômeros como 3,4 dihidroxifenil propanoato e 2,3-dihidroxi- ácido *p*-cumárico, além de diversas espécies polifenólicas.

A atividade antioxidante se baseia no sequestro do radical DPPH• ocasionando, assim, a diminuição da absorvância em 515 nm. A atividade antioxidante das amostras é apresentada na Tabela 02. Os resultados revelaram que a amostra 4 (Pd/C, em etanol), que apresentou o menor valor de EC₅₀, possuía uma maior proporção de substâncias com ação antiradicalar, em comparação com as demais amostras, o que está de acordo com o perfil de produtos observados nos espectros de massa. O espectro de massas da amostra 4 revelou a existência dos monômeros citados acima e também

de uma maior quantidade de produtos polifenólicos, o que está de acordo com a literatura que revela uma maior ação antiradicalar das espécies polifenólicas, em relação aos monofenóis [4, 5].

Tabela 2. Capacidade antioxidante obtida pelo teste do radical DPPH

| Amostra | EC50 - DPPH ($\mu\text{g mL}^{-1}$) |
|----------------|---------------------------------------|
| 1 ^a | 34,24 |
| 2 ^a | 22,12 |
| 3 ^a | 30,96 |
| 4 ^b | 7,72 |
| 5 ^b | 23,57 |
| 6 ^b | 63,66 |

^a Amostra 1 a 3 em isopropanol com o uso dos catalisadores Pd/C, Ru/C e In, respectivamente. ^b Amostra 4 a 6 em etanol, com o uso dos catalisadores Pd/C, Ru/C e In, respectivamente.

4. Conclusões

Catalisadores metálicos são capazes de promover reações catalíticas de hidrogenação de lignina, mesmo em condições mais brandas de temperatura. Apesar das baixas seletividades, essas reações formam produtos com acentuada atividade antioxidante, principalmente polifenóis. A reação com o catalisador Pd/C em etanol apresentou uma boa atividade antioxidante, demonstrando ser um modelo reacional interessante para produção de antioxidantes industriais de origem renovável.

5. Agradecimentos

À CAPES e à Embrapa Agroenergia que proporcionaram as condições necessárias para a realização deste trabalho (Projeto CAPES-EMBRAPA 46/2014 “Biorrefinaria da Lignina”).

6. Referências

- [1] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chemical Reviews* 107 (2007) 2411.
- [2] M. Kleinert, T. Barth, Phenols from Lignin, *Chem. Eng. Technol.* 31 (2008) 736.
- [3] T. Yoshikawa, S. Shinohara, T. Yagi, N. Ryumon, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, Production of phenols from lignin-derived slurry liquid using iron oxide catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 146 (2014) 289.

[4] W. Brand-Williams, M. E. Cuvelier, C. Berset, Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity, *LWT - Food Science and Technology*, 28 (1995) 25.

[5] F. Shahidi, P. K. Janitha, P. D. Wanasundara, Phenolic antioxidants, *Critical Reviews and Food science and Nutrition*, 32 (1992) 67.

APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON AL TRATAMIENTO DE AGUAS OLEOSAS

Macarena Muñoz^{a,*}, Carmen M. Domínguez^b, José L. Díaz de Tuesta^{c,d}, Helder T. Gomes^{c,d}, Jose A. Casas^a

^a Sección departamental de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Ctra. Colmenar km. 15, 28049. Madrid, España.

^b Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria S/N. 28040, Madrid, España.

^c Centro de Investigação de Montanha (CIMO), Instituto Politécnico de Bragança, 5300-253 Bragança, Portugal.

^d Laboratório de Processos de Separação e Reação-Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 4200-465 Porto, Portugal.

*E-mail: macarena.munnoz@uam.es

Resumen

En este trabajo se explora la viabilidad de procesos tipo Fenton, homogéneo y heterogéneo, para el tratamiento de contaminantes lipofílicos contenidos en aguas oleosas. Se ha seleccionado el colorante Sudán IV como contaminante modelo y el ciclohexano como fase oleosa. Atendiendo al distinto coeficiente de reparto en el sistema bifásico agua-ciclohexano, se han seleccionado cuatro catalizadores basados en hierro; dos compuestos de hierro homogéneos: una sal soluble en la fase acuosa y un complejo soluble en la fase orgánica, y dos catalizadores heterogéneos: hierro soportado en carbón activo (localizado preferentemente en la fase orgánica) y magnetita natural (con afinidad por ambas fases y principalmente concentrado en la interfase). El estudio preliminar de los cuatro catalizadores en la descomposición de H₂O₂ (en ausencia de contaminante) reveló que los catalizadores homogéneos son más activos y, por tanto, presentan mayor potencial para ser utilizados en sistemas bifásicos. En presencia de estos materiales (10 mg L⁻¹) se consiguen conversiones de contaminante superiores al 50% a las 24 h de reacción, trabajando con la cantidad estequiométrica de oxidante. Los resultados obtenidos son prometedores y abren la puerta a la síntesis y aplicación de nuevos catalizadores homogéneos adecuados para este tipo de sistemas.

Palabras clave: Proceso Fenton, aguas residuales oleosas, Sudán IV, contaminante lipofílico, sistema bifásico.

Abstract

The viability of Fenton processes, homogeneous and heterogeneous, for the treatment of lipophilic pollutants contained in oily wastewaters (water-organic biphasic systems) is explored. Sudan IV and cyclohexane have been selected as model compound and oil phase, respectively. Four iron-based catalysts have been studied attending to their different coefficient of partition in the biphasic water-cyclohexane system; two soluble iron compounds: one soluble in water and the other in the organic phase, and two heterogeneous catalysts: iron supported in active carbon (preferably located in the organic phase) and magnetite (homogeneously located in both phases and preferably in the interface). Due to its characteristics, magnetite could be a promising catalyst in this system. However, a preliminary study in the decomposition of hydrogen peroxide (in the absence of pollutant) revealed that homogeneous catalysts were significantly more active. Therefore, the degradation of the dye was only carried out with these systems. In the presence of these materials (10 mg L⁻¹) conversions of Sudan IV above 50% are obtained after 24 hours reaction time, working with the stoichiometric amount of oxidant. The obtained results are promising and open the door to the synthesis and application of new homogeneous catalysts suitable for this type of systems.

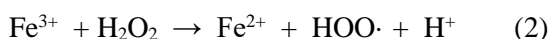
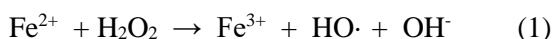
Keywords: Fenton oxidation, oily wastewater, Sudan IV, lipophilic pollutant, biphasic system.

1. Introducción

Una gran variedad de procesos químicos industriales tiene lugar en sistemas bifásicos, como la hidroformilación catalítica, la hidrólisis de aceites vegetales o la síntesis de biodiesel. Como consecuencia, en la industria aparecen frecuentemente efluentes contaminados que presentan más de una fase en su composición. Un caso particularmente perjudicial para el medio ambiente es el de las aguas residuales oleosas. Estas corrientes suelen contener aceites y surfactantes, además de una gran variedad de contaminantes orgánicos, sales y materia orgánica en suspensión [1].

En la literatura existen multitud de trabajos en los que se ha estudiado la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales. No obstante, el tratamiento de contaminantes presentes en la fase oleosa de sistemas bifásicos ha recibido hasta ahora poca atención. Un ejemplo representativo de este tipo de contaminación es el de los colorantes lipofílicos del tipo Sudán. Se trata de colorantes azoicos sintéticos industriales, tradicionalmente utilizados en ceras, plásticos y aceites, así como en pulimentos de suelos y zapatos. Debido a su alta persistencia, baja biodegradabilidad y toxicidad, presentan un importante riesgo tanto para el medio ambiente como para la salud pública. De hecho, han sido clasificados como carcinógenos de clase 3 por la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) [2].

El principal proceso estudiado para la eliminación de contaminantes con un alto carácter lipofílico en aguas residuales oleosas ha sido la adsorción empleando fundamentalmente materiales carbonosos y, más recientemente, sólidos magnéticos [3,4]. Por su parte, los procesos de oxidación avanzada (la materia orgánica es oxidada por especies radicalarias en condiciones suaves de presión y temperatura) han sido poco explorados hasta la fecha [5,6], aunque representan una interesante alternativa desde el punto de vista económico y ambiental, pues permiten eliminar los contaminantes sin transferirlos a una fase sólida que requiera un tratamiento posterior, como en el caso de la adsorción. Entre ellos cabe destacar el proceso Fenton por su simplicidad y bajo coste [7]. Éste consiste en la generación de radicales hidroxilo por la descomposición de peróxido de hidrógeno a pH ácido, en presencia de una sal de hierro divalente [8].



La principal limitación para el tratamiento de las aguas residuales oleosas es la baja superficie de contacto entre las fases acuosa y oleosa y, por tanto, la accesibilidad de las especies oxidantes al contaminante, de modo que las propiedades del catalizador y su reparto entre ambas fases son determinantes para el funcionamiento del sistema.

En este trabajo se ha investigado la aplicación de procesos tipo Fenton, homogéneo y heterogéneo, para el tratamiento de sistemas bifásicos agua-ciclohexano, con el fin de simular aguas oleosas. Se han seleccionado cuatro catalizadores basados en hierro de distinta naturaleza, a fin de estudiar su distribución entre la fase acuosa, la oleosa y la interfase; así como el efecto que su coeficiente de reparto pudiera tener en la velocidad del tratamiento de oxidación. Así, se ha utilizado el proceso Fenton homogéneo clásico, en el que el hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) se encuentra disuelto en el agua y el proceso Fenton homogéneo orgánico, en el que el complejo de hierro ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) es soluble en la fase orgánica e insoluble en agua. Asimismo, se han utilizado dos catalizadores sólidos con propiedades magnéticas, uno de hierro soportado sobre carbón activo, de carácter lipofílico (con alta afinidad por la fase orgánica), y magnetita natural, de carácter hidrofílico (con mayor afinidad por la fase acuosa). Un requisito fundamental para los catalizadores empleados en el proceso Fenton es su capacidad para descomponer el peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, para evaluar la eficacia de estos sistemas catalíticos se estudió, en primer lugar, la descomposición catalítica de H_2O_2 . Posteriormente, los sistemas más efectivos en la descomposición de H_2O_2 fueron utilizados en la eliminación del colorante lipofílico Sudán IV.

2. Experimental

2.1. Materiales

El colorante Sudán IV (95%) fue proporcionado por Fischer Scientific. Su estructura molecular se recoge en la Figura 1. El ciclohexano (99.5%), la disolución de H_2O_2 (30%), el complejo acetilacetato de hierro (III) (97%), el ácido nítrico (65%) y el oxisulfato de titanio (>99%) fueron suministrados por Sigma-Aldrich. La sal de nitrato de hierro (III) noahidratado (98%) fue adquirida en Panreac.

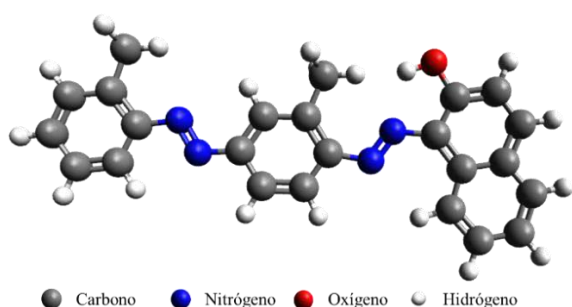


Figura 1. Estructura molecular del colorante Sudán IV.

Los dos catalizadores sólidos utilizados en este trabajo presentaron propiedades magnéticas, pudiendo ser fácilmente separados de la fase líquida mediante un imán. Se trata de un catalizador de hierro soportado sobre carbón activo (Fe/AC), cuyo procedimiento de preparación se recoge en un trabajo previo [9], y de un mineral de magnetita (Fe_3O_4), suministrado por Marphil S.L. La Tabla 1 muestra las principales propiedades de dichos catalizadores (área BET y contenido en hierro).

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores sólidos.

| Catalizador | Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | Fe (% peso) |
|-------------------------|---|-------------|
| Fe/AC | 924 | 3,9 |
| Fe_3O_4 | 7,5 | 73 |

2.2. Procedimiento experimental

Los experimentos realizados en este estudio se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tipo tanque agitado de 100 mL (500 rpm). El volumen de reacción se estableció en 60 mL (50 mL de la fase oleosa (ciclohexano) y 10 mL de la fase acuosa (agua desionizada)). En todos los ensayos, el pH inicial de la fase acuosa se fijó en 3 (HNO_3 1 M) y se operó a 50 °C.

Los experimentos de descomposición de H_2O_2 (240 min) se llevaron a cabo utilizando una concentración inicial de este reactivo de 700 mg L^{-1} en la fase acuosa. La concentración de catalizador en los sistemas homogéneos (Fe^{3+} , denominados en el presente trabajo como Fe_{aq} y Fe_{org} las sales de hierro disueltas en la fase acuosa y orgánica, respectivamente) fue de 50 mg L^{-1} , mientras que en los sistemas heterogéneos la concentración de catalizador fue de 1 g L^{-1} . Por su parte, los ensayos de oxidación del Sudán IV (24 h) se realizaron

empleando una concentración inicial del contaminante de 600 mg L^{-1} en la fase oleosa y la cantidad estequiométrica de H_2O_2 necesaria para su completa mineralización (lo que equivale a una concentración de 30 g L^{-1} en la fase acuosa). En este caso, se analizó el efecto de la concentración inicial de hierro en el rango de 10 a 50 mg L^{-1} .

La eliminación de Sudán IV se siguió mediante el análisis colorimétrico de la fase oleosa a una longitud de onda de 510 nm. Por su parte, la concentración de H_2O_2 en la fase acuosa se determinó mediante el método colorimétrico del oxisulfato de titanio [10].

3. Resultados y discusión

La efectividad de los sistemas catalíticos propuestos se evaluó en primer lugar en la descomposición de H_2O_2 , pues esta reacción es requisito indispensable para la potencial aplicación de los mismos en el tratamiento de este tipo de aguas residuales. De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionaron los catalizadores más eficaces y se estudió su aplicación en la oxidación del colorante Sudán IV.

3.1. Descomposición de H_2O_2

En la Figura 2 se muestra la imagen de los catalizadores una vez introducidos en el sistema bifásico agua-ciclohexano. Como se puede observar, en el sistema homogéneo clásico (Fe_{aq}), el hierro se solubilizó completamente en la fase acuosa, mientras que en el sistema homogéneo orgánico (Fe_{org}), el hierro se localizó en la fase oleosa. Por su parte, el catalizador Fe/AC mostró una gran afinidad por la fase orgánica, mientras que el mineral Fe_3O_4 se distribuyó de manera más uniforme entre ambas fases, con especial presencia en la interfase. De este modo, es posible evaluar cómo afecta el coeficiente de reparto de un catalizador entre ambas fases en la descomposición de H_2O_2 .



Figura 2. Imagen de la distribución de los catalizadores objeto de estudio en el sistema bifásico ciclohexano-agua.

La Figura 3 recoge los resultados obtenidos en la descomposición de H_2O_2 con los cuatro sistemas catalíticos estudiados. La evolución de la concentración de oxidante se ajustó de manera adecuada a una ecuación cinética de primer orden ($\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$ vs. tiempo). Las constantes cinéticas aparentes obtenidas fueron 38.7×10^{-2} , 31.2×10^{-2} , 1.6×10^{-2} and $0.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ con los catalizadores $\text{Fe}_{\text{aq.}}$, $\text{Fe}_{\text{org.}}$, Fe/AC y Fe_3O_4 , respectivamente. Todos los sistemas resultaron activos en la descomposición de H_2O_2 y, por tanto, podrían potencialmente catalizar la oxidación de contaminantes orgánicos en el sistema agua-ciclohexano. No obstante, es evidente que el empleo de catalizadores homogéneos dio lugar a velocidades de descomposición de H_2O_2 significativamente superiores a las obtenidas con los sistemas heterogéneos (constantes cinéticas entre 20 y 75 veces mayores). Estos resultados son coherentes con los obtenidos en sistemas monofásicos acuosos, donde los catalizadores homogéneos dan lugar a velocidades de descomposición de H_2O_2 considerablemente más elevadas [11].

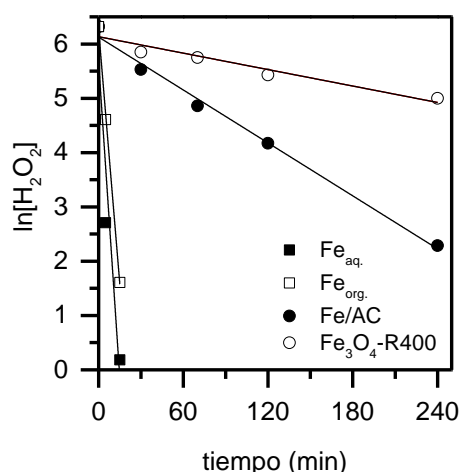


Figura 3. Descomposición de H_2O_2 en los sistemas catalíticos estudiados ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 700 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; 50°C).

La actividad del mineral de magnetita en la descomposición de H_2O_2 es muy similar a la previamente reportada en sistemas acuosos [10]. Por lo tanto, la presencia de ciclohexano en el sistema no conduce a una disminución significativa de la actividad catalítica del sólido. Este hecho puede relacionarse con las propiedades del mineral, que permiten que se reparta de manera homogénea entre ambas fases (acuosa y oleosa), con especial presencia en la interfase. Así, se espera que promueva la descomposición de H_2O_2 en la interfase, de modo que los radicales formados se

generen en la misma y puedan potencialmente oxidar los contaminantes contenidos en la fase oleosa próximos a la interfase. Sin embargo, la constante cinética obtenida para este material resultó ser la menor de los materiales estudiados. Por otro lado, la velocidad de descomposición de H_2O_2 con el catalizador Fe/AC fue significativamente inferior a la obtenida con este material en ausencia de ciclohexano ($k = 6.9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). La mayor afinidad de este sólido por el ciclohexano que por el agua hizo que éste se localizara preferentemente en la fase orgánica. La interacción del ciclohexano con los centros activos del catalizador dio lugar a una disminución de los centros disponibles para la descomposición del H_2O_2 , disminuyendo así su capacidad catalítica.

De acuerdo con los resultados obtenidos, los catalizadores homogéneos, mucho más activos en la descomposición de H_2O_2 , fueron seleccionados para continuar el estudio.

3.2. Oxidación de Sudán IV

En la Figura 4 se muestra una imagen del sistema bifásico ciclohexano-agua conteniendo el colorante Sudán IV. Como se puede apreciar, dado su carácter marcadamente lipofílico, el colorante se localizó únicamente en la fase orgánica. Por tanto, este sistema representa un modelo ideal para estudiar la oxidación de contaminantes orgánicos presentes en la fase lipídica de aguas residuales oleosas.



Figura 4. Imagen del sistema bifásico ciclohexano-agua conteniendo el colorante Sudán IV.

La Figura 5 recoge los resultados obtenidos (evolución de la concentración de contaminante y conversión de H_2O_2 con el tiempo de reacción) en la oxidación de Sudán IV empleando los sistemas seleccionados: Fenton homogéneo clásico y Fenton homogéneo orgánico con diferentes concentraciones de catalizador. Ambos sistemas resultaron efectivos en la oxidación del colorante, alcanzándose conversiones del mismo de hasta un

70% y 50% con los sistemas clásico y orgánico, respectivamente, a las 24 h de reacción. En ambos procesos, una menor concentración de hierro dio lugar a mayores rendimientos en la eliminación del colorante. Esto se relaciona con una menor velocidad en la descomposición del H_2O_2 y, por tanto, una mayor eficiencia en el consumo de este reactivo. Así, se obtuvieron eficiencias de 21.9, 10.7 y 8.6 $\text{mg}_{\text{Sudán IV}} \text{g}_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ descompuesta}}^{-1}$ con concentraciones de Fe de 10, 20 y 50 mg L^{-1} , respectivamente (calculado para tiempo final de reacción), en el proceso Fenton homogéneo clásico. Y eficiencias de 18.3, 8.7 y 3.11 $\text{mg}_{\text{Sudán IV}} \text{g}_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ descompuesta}}^{-1}$ con concentraciones de Fe de 10, 20 y 50 mg L^{-1} , respectivamente, en el proceso Fenton homogéneo orgánico.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el proceso Fenton es un buen tratamiento para sistemas bifásicos. En este sentido, que el catalizador esté en la fase acuosa o en la fase orgánica parece no ser el factor decisivo, puesto que se consiguen similares rendimientos con ambos tipos de catalizadores. Sin embargo, optimizar la concentración de catalizador en el sistema es fundamental de cara a su potencial aplicación, por lo que nuevos experimentos se están llevando a cabo en este sentido. Asimismo, se están desarrollando nuevos catalizadores homogéneos basados en líquidos iónicos con el objetivo de controlar sus propiedades hidrofóbicas para modular su actividad en la descomposición de H_2O_2 y mejorar así, el rendimiento de la reacción de oxidación.

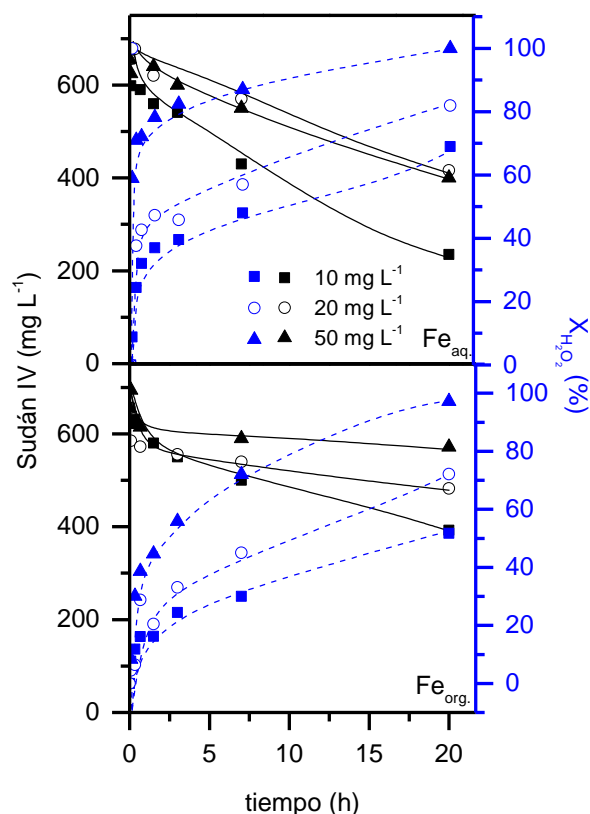


Figura 5. Oxidación de Sudán IV mediante los procesos Fenton homogéneo acuoso y orgánico (conversión de peróxido de hidrógeno en azul y concentración de Sudán IV en negro). Condiciones experimentales: $[\text{Sudán IV}]_0 = 600 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 30 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3$; $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Conclusiones

Los procesos Fenton homogéneo y heterogéneo permiten descomponer el peróxido de hidrógeno en sistemas bifásicos agua-ciclohexano y, por tanto, constituyen alternativas potencialmente viables para el tratamiento de aguas residuales oleosas. Los procesos homogéneos han dado lugar a mayores velocidades de descomposición de H_2O_2 que los heterogéneos, y han mostrado ser efectivos en la eliminación del refractario colorante Sudán IV.

Este estudio preliminar abre la puerta al desarrollo de nuevos catalizadores homogéneos para su utilización en la oxidación de contaminantes orgánicos lipofílicos presentes en sistemas bifásicos.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda recibida del Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO) a través del proyecto CTM2016-76454-R, así como a la ayuda recibida

de la Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) a través del proyecto “AIProcMat@N2020 - Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020”, (NORTE-01-0145-FEDER-000006). Macarena Munoz agradece al MINECO la concesión de su contrato Ramón y Cajal (RYC-2016-20648).

6. Referencias

- [1] Y. Yang, H. Wang, J. Li, B. He, T. Wang, S. Liao, *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 6815.
- [2] F. Calbiani, M. Careri, L. Elviri, A. Mangia, L. Pistara, I. Zagnoni, *Journal of Chromatography A*, 1042 (2004) 123.
- [3] S.S. Abu-Alrub, M.W. Amer, S.A. Alkahtani, *Journal of Advances in Chemistry*, 10 (2014) 3291.
- [4] X. Sun, H. Ou, C. Miao, L. Chen, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22 (2015) 373.
- [5] A.A.S. Oliveira, I.F. Teixeira, L.P. Ribeiro, E. Lorençon, J.D. Ardisson, L. Fernandez-Outon, W.A.A. Macedo, F.C.C. Moura, *Applied Catalysis A: General*, 456 (2013) 126.
- [6] R.B. Pachwarya, R.C. Meena, *Energy Sources Part A*, 33 (2011) 1660.
- [7] S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodriguez. *Water Research* 36 (2002) 1034.
- [8] H.J.H. Fenton. *Journal of Chemistry Society* 65 (1984) 899.
- [9] M. Munoz, C.M. Domínguez, Z.M. de Pedro, A. Quintanilla, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91 (2016) 2882.
- [10] G.M. Eisenberg, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 15 (1943) 327.
- [11] M. Munoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Chemical Engineering Journal*, 228 (2013) 646.

CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA ESMECTITE E SUA UTILIZAÇÃO ENQUANTO SUPORTE DE CATALISADOR HETEROGÊNEO EM PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES VINÍCOLAS

V. Guimarães*, C. Parada, M. S. Lucas, J. R. Fernandes, J. A. Peres

CQVR, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Quinta de Prados, 5001-801, Vila Real, Portugal

**Email: guimavs@gmail.com*

Resumo

A utilização de minerais argilosos quer como adsorvente, quer como suporte para catalisadores heterogêneos para reações catalíticas, é uma alternativa promissora para a descontaminação de efluentes industriais, uma vez que estas são abundantes, viáveis do ponto de vista ambiental e possuem um custo bastante reduzido em comparação com outros materiais utilizados. A esmectite é um material natural que se caracteriza por um tamanho de partículas inferior a 2 μm e uma estrutura singular, o que lhe confere propriedades únicas, tais como, elevada capacidade de troca catiónica, elevada área superficial e baixa permeabilidade. Na primeira fase deste estudo, utilizamos frações <2 μm de esmectite para avaliar a sua capacidade de adsorção de matéria orgânica de um efluente vinícola. Neste sentido, efetuou-se a variação de diferentes condições experimentais incluindo a variação do pH do meio, a concentração de matéria orgânica e de massa de adsorvente. Numa segunda fase, utilizaram-se diferentes metodologias para a preparação dos catalisadores heterogêneos, através da imobilização de ferro na superfície da esmectite, com o intuito de avaliar o seu desempenho em processos catalíticos. De um modo geral, os resultados revelaram um elevado grau de remoção de matéria orgânica através do processo de adsorção. Os resultados indicaram ainda que o método de preparação do catalisador tem um impacto significativo na sua performance ao longo dos processos Fenton e foto-Fenton.

Palavras-chave: adsorção, esmectite, processos Fenton e foto-Fenton, efluente vinícola.

Abstract

The use of clay minerals as adsorbents and as catalysts supports for different catalytic reactions is a promising alternative for the decontamination of industrial effluents, since the low cost, abundance, and environmentally friendly nature of clay minerals are an added advantage. Smectite is a natural material characterized by particles with equivalent spherical diameters of <2 μm . It has a unique structure which is responsible by their important physico-chemical properties including the high ion-exchange capacity and specific surface area, and low permeability. In the first step of this study, we used the <2 μm fraction of natural smectite (Ca-SMT) in order to reduce the organic load of the winery wastewater. For this purpose, different experimental conditions were imposed, including different pH conditions, different concentrations of organic matter and different masses of adsorbent. In the second phase, different methodologies were used in the process of immobilization of iron on smectite, in order to study their activity in catalytic processes. Generally, the results presented high removal percentages of organic matter from the winery wastewater. They also revealed that the preparation method has an impact not only in the catalyst performance, but also in the degree of iron leached along the Fenton and photo-Fenton reactions.

Keywords: adsorption, smectite, Fenton and photo-Fenton processes, winery wastewater.

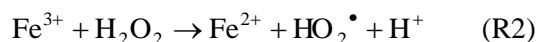
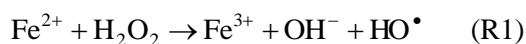
1. Introdução

A indústria vitivinícola representa uma fonte de geração de efluentes de elevada carga orgânica, sendo a descarga descontrolada dos mesmos um elevado risco para o ambiente. Os efluentes vinícolas são constituídos essencialmente por compostos fenólicos incluindo taninos, antocianinas e compostos flavonoides [1].

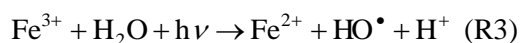
A utilização de minerais argilosos para o tratamento de efluentes vinícolas, recorrendo ao processo de adsorção, não foi explorada em detalhe até ao momento. Contudo, a utilização de bentonite, designação geralmente atribuída a uma mistura de minerais argilosos (60-80% esmectite) e outros minerais em menor proporção, integra uma das etapas do processo de produção de vinho [2]. A sua utilização tem como principal objetivo a descoloração do vinho, através da fixação de antocianinas carregadas positivamente, tendo-se verificado em alguns casos remoções na ordem dos 80% na quantidade de antocianinas presentes [3]. Verificou-se ainda que estas possuem a capacidade de remover compostos fenólicos previamente complexados com proteínas. Apesar da sua elevada eficácia na remoção de corantes ácidos e outros compostos fenólicos, existe a necessidade de compreender em detalhe o mecanismo e o comportamento dos processos de adsorção envolvidos, uma vez que há uma elevada escassez de informação nesta área de investigação.

A utilização de minerais argilosos enquanto suportes heterogéneos de catalisadores metálicos tem sido alvo de elevado interesse pela comunidade científica, uma vez que estes possuem um custo bastante reduzido, dada a sua elevada disponibilidade, e caracterizam-se por excelentes propriedades físico-químicas, incluindo uma elevada capacidade de troca catiónica (CTC), elevada área superficial, porosidade e reduzida toxicidade.

Os processos de oxidação avançados utilizando catalisadores heterogéneos têm sido vistos como uma alternativa viável ao tratamento biológico convencional, uma vez que estes apresentam, geralmente, baixa eficácia na remoção de compostos tóxicos e compostos recalcitrantes. O reagente de Fenton envolve a reação entre Fe^{2+} e peróxido de hidrogénio (H_2O_2), dando origem a radicais hidroxilo, conforme a reação R1. Este processo evolui através da redução contínua de Fe^{3+} a Fe^{2+} , que se encontra descrita pela reação R2. Neste caso, são produzidos os radicais peridroxil, que possuem uma menor capacidade de oxidação da matéria orgânica.



O processo foto-Fenton é descrito pela R3 e possui a vantagem adicional de regeneração do Fe^{2+} em solução, contribuindo para a formação contínua de radicais hidroxilo e, conseqüentemente, para a degradação mais rápida e eficaz da matéria orgânica [4].



Apesar das inúmeras vantagens associadas aos processos Fenton e foto-Fenton homogéneos, a aplicação destes em escala industrial é ainda um desafio, devido à elevada quantidade de Fe em solução e à possível formação de precipitados de Fe^{3+} . No sentido de se ultrapassar as limitações associadas aos processos de reação homogéneos, tem-se desenvolvido a aplicação de catalisadores heterogéneos, com vista à imobilização do ião metálico num suporte sólido, impedindo a sua lixiviação e possível precipitação. A utilização de catalisadores heterogéneos à base de esmectite para aplicação em processos de oxidação avançados tem sido amplamente investigada em processos de degradação de corantes [5]. No entanto, torna-se fundamental o alargamento da gama de estudo a matrizes mais complexas, como é o caso dos efluentes vinícolas.

Com o intuito de se desenvolver um método de tratamento integrado para o tratamento de efluentes vinícolas, utilizou-se esmectite enquanto adsorvente, numa primeira fase do tratamento, e como catalisador heterogéneo no processo de foto-Fenton, numa fase posterior do tratamento. Em ambos os processos efetuou-se o estudo da variação das condições experimentais, nomeadamente a variação das condições de pH, variação da massa de esmectite e variação da concentração de matéria orgânica do efluente vinícola.

2. Parte Experimental

2.1. Caracterização do efluente vinícola

O efluente vinícola alvo de estudo foi submetido a um pré-tratamento por evaporação, com vista à remoção dos compostos orgânicos voláteis existentes.

A caracterização do efluente vinícola foi efetuada através da determinação de diferentes parâmetros químicos: pH, CQO, CBO₅, COT e polifenóis

totais. Os parâmetros de caracterização são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização do efluente vinícola.

| Parâmetro | Resultado |
|---|-----------|
| pH | 3,80 |
| CQO (mg O ₂ /L) | 981 |
| CBO ₅ (mg O ₂ /L) | 449 |
| COT (mg C/L) | 380 |
| Polifenóis Totais (mg ácido gálico/L) | 54,2 |

2.2. Recolha e caracterização do mineral argiloso

O mineral argiloso utilizado enquanto suporte sólido de ferro no processo de catálise heterogénea foi obtido através da rocha bentonítica recolhida na região de Benavila, Alto Alentejo, Portugal. As frações <2 µm de esmectite obtidas (Ca-ST) correspondem às partículas em suspensão resultantes do processo de sedimentação da rocha bentonítica.

A caracterização do mineral argiloso foi efetuada por DRX utilizando um difrátometro PANalytical modelo X'Pert PRO, equipado com radiação CuK_α e uma velocidade de análise de 1° 2θ/min no intervalo de 2–20° 2θ. A área superficial externa da esmectite foi determinada através do método BET. A amostra foi previamente aquecida a 200°C e o processo de adsorção de azoto ocorreu a 77 K. A área superficial da esmectite (BET) é de 12 m²/g. A capacidade de troca catiónica (CTC) da esmectite foi estimada através do método proposto por Chapman (1965), correspondendo a 0,96 meq/g [3].

2.3. Preparação e caracterização dos catalisadores

A preparação dos catalisadores utilizados neste estudo foi efetuada com base na elevada capacidade de adsorção de ferro proporcionada pela esmectite. O processo de adsorção consistiu na adição de 10 g do mineral argiloso a 500 mL de solução contendo 0,10 M e 0,40 M de FeSO₄·7H₂O, para a preparação dos catalisadores Fe-ST1 e Fe-ST2, respetivamente. A saturação de ferro na superfície da esmectite ocorreu durante 24 horas, sob agitação contínua. Após este processo, efetuou-se a centrifugação da solução para obtenção da fase sólida, e procedeu-se à sua lavagem com água desionizada até não se detetar a presença de ferro em solução. Posteriormente, procedeu-se à secagem dos catalisadores a 60°C, durante 72 horas.

A caracterização estrutural dos catalisadores foi obtida através dos métodos de DRX e FTIR (Espectrófotometro - Bruker Tensor 27). As composições químicas dos catalisadores Fe-ST1 e Fe-ST2 encontram-se resumidas na Tabela 2 e foram determinadas através da MEV utilizando o sistema “energy dispersive X-ray spectroscopy” (EDS/EDAX) (SEM/ESEM FEI QUANTA – 400).

Tabela 2. Composição química da esmectite natural e dos catalisadores heterogéneos.

| Elemento | Concentração mássica (wt%) | | |
|----------|----------------------------|--------|--------|
| | Ca-ST | Fe-ST1 | Fe-ST2 |
| %Si | 24,43 | 23,64 | 22,27 |
| %Al | 10,76 | 10,12 | 9,05 |
| %Fe | 4,87 | 7,42 | 9,78 |
| %Mg | 1,91 | 1,06 | 0,69 |
| %Ca | 3,00 | 1,03 | 0,39 |
| %Na | 0,36 | 0,19 | 0,12 |
| %O | 42,07 | 40,11 | 40,86 |

2.4. Experiências de adsorção

A capacidade de adsorção da matéria orgânica do efluente vinícola pela esmectite foi alvo de estudo. Neste sentido, efetuaram-se ensaios em “batch” para avaliar a influência de diferentes condições experimentais no processo de adsorção, incluindo a variação da concentração de matéria orgânica, a variação do valor de pH e a variação da massa de adsorvente.

Os ensaios ocorreram ao longo de 72 horas e os resultados foram obtidos em condições de equilíbrio. Numa primeira fase, efetuou-se o estudo da variação da concentração da matéria orgânica, estabelecendo a gama de variação entre 35 e 1180 mg C/L e entre 34 e 1230 mg C/L, para a Ca-ST e Fe-ST2, respetivamente. Em ambos os casos, utilizou-se 300 mg de adsorvente e 100 mL de solução de efluente. As experiências de variação de pH ocorreram entre pH 3,00 e pH 9,00, tendo-se utilizado uma razão entre a massa de adsorvente e o volume de solução (S:L) de 3,00 g/L. O estudo da influência da variação de massa de adsorvente foi efetuado para massas de esmectite compreendidas entre 0,75 g e 5,00 g.

Após os processos de adsorção, as amostras foram centrifugadas e a solução sobrenadante foi analisada através da medição da concentração de carbono orgânico total (COT, mg C/L) utilizando um Shimadzu TOC-L CSH. A quantidade de matéria orgânica adsorvida foi calculada de acordo

com a Eq. 1:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

onde q_e corresponde à quantidade adsorvida (mg C/g esmectite), C_0 é a concentração inicial de COT (mg C/L) e C_e corresponde à concentração de COT no equilíbrio (mg C/L).

Com vista à determinação do modelo que melhor descreve o processo de adsorção em condições isotérmicas, efetuou-se o ajuste de diferentes modelos incluindo os modelos de Langmuir, Freundlich, SIPS e Dubinin Radushkevich, aos resultados experimentais.

2.5. Experiências foto-Fenton

As experiências de catálise heterogênea utilizaram um foto-sistema UV-A LED constituído por uma matriz de 12 lâmpadas LEDs InGaN (Roithner APG2C1-365E LEDS), caracterizadas por uma emissão de comprimento de onda máximo de 365 nm.

As experiências consistiram na adição de uma massa de catalisador de 1,50 g de catalisador a 500 mL de uma solução contendo uma concentração de matéria orgânica de 380 mg C/L. Posteriormente, foi adicionado ao sistema um volume de 5,00 mL de H_2O_2 (30% p/v), de forma fracionada ao longo da reação, tendo-se ativado de imediato o sistema de LEDs. O pH do sistema foi ajustado para um valor de 4,00, através da adição de uma solução de H_2SO_4 (1M). As reações ocorreram ao longo de um período de 6 horas, efetuando-se a extração de alíquotas de 15 mL, a partir do reator, no decorrer do processo. As amostras recolhidas foram centrifugadas, efetuando-se posteriormente a análise da concentração de ferro por Espectroscopia de Absorção Atômica (Termo Scientific iCE 3000 SERIES), e a determinação da concentração de COT.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do catalisador

A caracterização do catalisador foi efetuada através de DRX e FTIR. Os resultados obtidos por DRX revelam uma redução do espaçamento basal da esmectite de 15,0 Å para 14,5 Å, após o processo de saturação da esmectite natural (Ca-ST) com Ferro (Fe-ST1). Deste modo, os resultados obtidos sugerem a entrada Fe^{2+} na região da intercâmara da esmectite por troca catiónica com o

Ca^{2+} , e a oxidação parcial de Fe^{2+} a Fe^{3+} , contribuindo para o aumento da interação eletrostática entre o metal e a superfície interna da esmectite, e a consequente redução do seu espaçamento basal.

De um modo geral, os resultados obtidos indicam a presença de ferro na região da intercâmara da esmectite.

3.2. Influência da concentração de matéria orgânica do efluente vinícola na capacidade de adsorção da esmectite

A avaliação da capacidade de adsorção de ambos os minerais argilosos considerando diferentes concentrações iniciais de matéria orgânica foi efetuada através de isotérmicas de adsorção. O estudo da capacidade de adsorção de matéria orgânica (MO) do efluente vinícola foi desenvolvido utilizando uma concentração inicial de MO que variou entre 35 e 1180 mg C/L para a Ca-SMT, e entre 34 e 1230 mg C/L para a Fe-SMT. A razão entre a massa de adsorvente e o volume de solução foi de 3,00 g/L e o pH estabelecido nas experiências foi de 4,00. As representações gráficas das isotérmicas de adsorção são apresentadas na Fig.1.

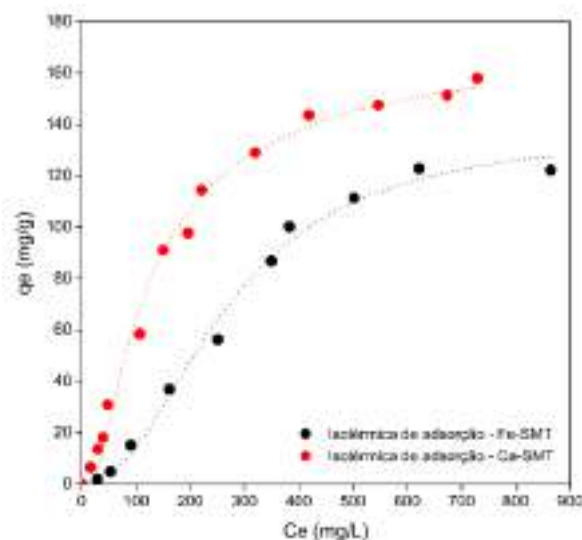


Fig. 1. Isotérmicas de adsorção associadas aos processos de tratamento do efluente vinícola, utilizando os adsorventes Ca-ST e Fe-ST.

De acordo com os resultados obtidos é possível verificar que, em ambos os casos, com o aumento da concentração de matéria orgânica em solução, há uma maior quantidade de matéria orgânica adsorvida em condições de equilíbrio.

Quando comparadas as capacidades de adsorção de ambos os minerais argilosos, é possível concluir

que a Ca-SMT obtém uma maior capacidade de adsorção ($q_m=177,88$ mgC/g; % MO adsorvida= 64) em relação à Fe-SMT ($q_m=137,23$ mg C/g; % MO adsorvida = 40). Este comportamento poderá ser justificado pelo facto de o Fe^{3+} se encontrar mais fortemente adsorvido pela superfície interna da argila do que o Ca^{2+} , dificultando o processo de troca catiónica.

Verificou-se que o modelo Dubinin-Radushkevich (DR) apresenta o melhor ajuste aos resultados experimentais obtidos para a Ca-SMT ($R^2=0,991$), o que indica que a superfície da argila é heterogénea e os sítios ativos de adsorção são energeticamente diferentes. De acordo com os parâmetros obtidos através do ajuste à isotérmica DR é possível concluir que a quantidade máxima adsorvida pela Ca-SMT é de 177,88 mg C/g, e a energia livre média de adsorção corresponde a $2,25 \times 10^{-2}$ mg/(kJ) $^{-1}$.

No que diz respeito aos resultados experimentais obtidos para a Fe-SMT, observa-se que o modelo que melhor se ajusta à isotérmica de adsorção é o de SIPS, uma vez que este apresenta um valor de $R^2=0,990$. De acordo com os parâmetros extraídos através do ajuste é possível constatar que a quantidade máxima de matéria orgânica adsorvida corresponde a 137,23 mg C/g, e a constante de SIPS (k_s) apresenta um valor de $4,99 \times 10^{-6}$ L/mg. De acordo com o modelo de SIPS, o valor de n representa o grau de heterogeneidade e, quanto maior for a diferença entre o valor obtido e $n=1$, maior será o grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente. Neste caso, o valor obtido foi 2,19, o que se encontra de acordo com a heterogeneidade da superfície da Fe-SMT.

3.3. Influência das condições de pH na capacidade de adsorção de matéria orgânica pela esmectite

As experiências de adsorção obtidas a diferentes valores de pH ocorreram durante 48 horas. A razão entre a massa de adsorvente e o volume de solução foi de 3,00 g/L e a concentração de matéria orgânica do efluente vinícola foi de 380 mg C/L.

Através da análise da Fig. 2 é possível concluir que os resultados obtidos para ambos os minerais esmectíticos são ligeiramente diferentes, especialmente entre o pH 3 e 5, observando-se a maior diferença a pH 3,65. Nestas condições o processo de adsorção é favorecido, uma vez que a presença de antocianinas de carga positiva (corantes ácidos) é maioritária, e o processo de troca catiónica ocorre em maior extensão. Deste modo, a Ca-SMT obteve a sua maior capacidade de adsorção ($q_{ads}=39,53$ mg/g) a pH 3,65, enquanto a

Fe-SMT adsorveu apenas 23,94 mg/g. A diferença de desempenho entre ambos os minerais argilosos deve-se essencialmente ao facto de a Fe-SMT possuir menor capacidade de troca catiónica do que a Ca-SMT, conforme o que foi observado e referido anteriormente.

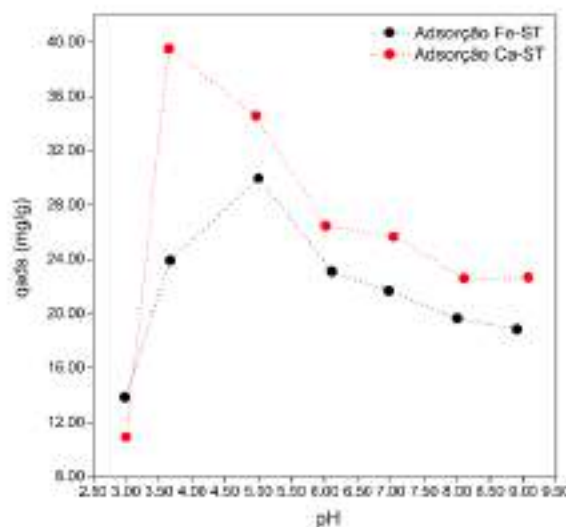


Fig. 2. Estudo do processo de adsorção para diferentes condições de pH.

3.4. Influência da massa de adsorvente na capacidade de adsorção de matéria orgânica pela esmectite

O estudo da capacidade de adsorção de matéria orgânica do efluente vinícola na esmectite em função da variação da razão entre a massa de esmectite e o volume de efluente vinícola (S:L), foi efetuado neste capítulo. Para esse efeito, utilizaram-se diferentes massas de Ca-SMT e Fe-SMT, entre 0,75 g e 5,00 g, para um mesmo volume de efluente vinícola (500 mL). A medição do valor de pH foi efetuada no início e após o processo de adsorção.

A análise dos resultados experimentais sugere que a maior quantidade adsorvida, para ambos os minerais argilosos, é obtida quando a razão S:L (sólido/líquido) é de 1,50. Neste caso, foram utilizadas 0,75 g de esmectite para um volume de 500 mL. À medida que se aumenta esta razão, a quantidade de matéria orgânica do efluente vinícola adsorvida por grama de esmectite diminui, o que sugere que o aumento da massa de adsorvente torna o processo economicamente menos viável, uma vez que não se traduz num aumento da quantidade adsorvida por grama de adsorvente.

3.5. Experiências de foto-Fenton heterogêneo

As experiências de foto-catálise heterogênea ocorreram ao longo de aproximadamente 7 horas, utilizando os catalisadores Fe-ST1 e Fe-ST2, de forma a comparar a influência do método de preparação do catalisador na eficácia do processo de degradação da matéria orgânica. O efluente utilizado apresentava uma concentração inicial de 750 mg C/L. Ao ser previamente submetido ao processo de tratamento por adsorção apresentou uma remoção de carga orgânica de 55%, tendo-se obtido uma concentração de 387 mg C/L. Em ambos os casos, utilizou-se 5,00 mL de H₂O₂, adicionado em frações ao longo da reação, uma massa de catalisador de 1,50 g e um volume de efluente de 500 mL (S:L=3,00 g/L). Os resultados obtidos encontram-se representados na Fig. 3.

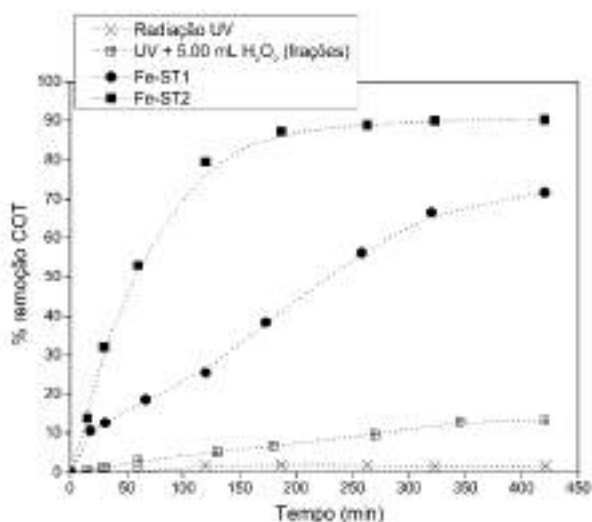


Fig. 3. Evolução do processo foto-Fenton para comparação da eficácia dos catalisadores Fe-ST1 e Fe-ST2.

Os resultados experimentais revelam uma maior eficácia na capacidade de degradação de matéria orgânica quando se utiliza o catalisador Fe-ST2, que possui uma maior percentagem de ferro na sua estrutura (9,78%). Este resultado poderá ser justificado pela quantidade de ferro lixiviado durante o processo, uma vez que as análises efetuadas indicam que nas primeiras 3 horas foram obtidas concentrações de ferro compreendidas entre 39,28 e 21,32 mg/L, quando se utilizou o catalisador Fe-ST2, e concentrações entre 6,97 e 8,05 mg/L quando se utilizou-se o catalisador Fe-ST1. Contudo, a partir dos 187 min, observa-se uma redução significativa da quantidade de ferro lixiviado para valores inferiores ao valor limite de descarga (2,00 mg/L), observando-se esta tendência até ao final da experiência utilizando o

catalisador Fe-ST2. Durante o mesmo período, obteve-se uma variação da concentração de ferro entre 2,27 e 6,95 mg/L, quando se utilizou o catalisador Fe-ST1.

No que diz respeito à percentagem de remoção de COT ao longo do processo, obtiveram-se percentagens de remoção de 90,2% e 71,6%, para os catalisadores Fe-ST2 e Fe-ST1, respetivamente.

4. Conclusões

O estudo apresentado tinha como principal objetivo o desenvolvimento de um método de tratamento de efluentes vinícolas eficiente, que combinasse o processo de adsorção em esmectite com o processo de foto-catálise utilizando catalisadores heterogêneos à base de esmectite.

Os resultados obtidos indicam que o principal objetivo deste estudo foi cumprido. A esmectite natural (Ca-ST) apresentou uma capacidade de adsorção de 64%, após 72 horas, e através do processo de foto-Fenton foi possível reduzir a carga orgânica em 71,6 e 90,2 %, após 7 h de reação, quando se utilizaram os catalisadores Fe-ST1 e Fe-ST2, respetivamente.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020) e ao Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional o apoio financeiro ao projeto INNOVINE&WINE (BPD/UTAD/INNOVINE&WINE/WINEMAKIN G/754/2016).

6. Referências

- [1] Devesa-Rey, R., et al., *Bioresource Technology*, 2011. 102(11): p. 6437-6442.
- [2] Jackson, R.S., *Wine Science: Principles and Applications*. 2008: Elsevier Science.
- [3] Waterhouse, A.L. and S.E. Ebeler, *Chemistry of Wine Flavor*. 1998: American Chemical Society.
- [4] Primo, O., M.J. Rivero, I. Ortiz, *Journal of Hazardous Materials*, 2008. 153(1): p. 834-842.
- [5] Garrido-Ramírez, E.G., B.K.G. Theng, M.L. Mora, *Applied Clay Science*, 2010. 47(3): p. 182-192.

DEGRADACIÓN DEL CRISTAL VIOLETA MEDIANTE OXIDACIÓN CATALÍTICA HÚMEDA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (CWPO) A PARTIR DE ÓXIDOS MIXTOS DE Cu Y/O Mn

Paula Fernanda Riaño Hincapié^a, Katherin Archila^b, Sonia Moreno^b, Crispin Celis^a Alejandro Perez Florez^a

^a *Línea de Investigación en Tecnología Ambiental y de Materiales/Departamento de Química/Facultad de Ciencias/Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia*

^b *Estado Sólido y Catálisis Ambiental/Departamento de Química/Facultad de Ciencias/Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia*

*E-Mail: alejandroperez@javeriana.edu.co

Resumen

Los catalizadores de óxidos mixtos Mn y/o Cu en diferentes relaciones molares fueron preparados a partir del método de auto combustión y caracterizados por las técnicas de FRX, DRX, TPR-H₂ e isothermas de adsorción-desorción de N₂. Los sólidos son evaluados en la degradación del cristal violeta (CV) mediante la oxidación catalítica en fase húmeda con H₂O₂ en condiciones moderadas de reacción: temperatura a 25°C, presión ambiente, flujo de aire de 2 mL/min y 0,1M 2ml/h de H₂O₂, mostrando una alta actividad y selectividad. Los resultados experimentales evidenciaron degradaciones del 100% del CV, conversión del carbono orgánico total (TOC) del 74%, eliminación del DQO del 71%, en tiempos aproximados de 90 minutos de reacción. Adicionalmente, se hace un seguimiento de la selectividad por CG-MS encontrando que hay una mineralización casi completa en poco tiempo de reacción, generando productos intermedios de ácidos carboxílicos, alcoholes y aminas que no causan riesgo severo al medio ambiente. El catalizador MnCu con relaciones molares de 1:2 resulto ser el catalizador más promisor evidenciando un efecto cooperativo entre los dos metales y la importancia de las propiedades redox para la eliminación del colorante CV en aguas residuales.

Palabras clave: Degradación, CWPO, Óxidos Mixtos, Autocombustión, cristal violeta

Abstract

The mixed oxide catalysts Mn and/or Cu in different molar ratios were prepared from the autocombustion method and characterized by the techniques of XRF, XRD, TPR-H₂ and N₂ adsorption-desorption isotherms. The solids are evaluated in the degradation of the crystal violet (CV) by the catalytic oxidation in humid phase with H₂O₂ under moderate conditions of reaction: temperature at 25 ° C, ambient pressure, air flow of 2 mL/min and 0.1M 2ml/h of H₂O₂, showing high activity and selectivity. The experimental results showed degradations of 100% of the CV, conversion of the total organic carbon (TOC) of 74%, elimination of the COD of 71%, in approximate times of 90 minutes of reaction. Additionally, the selectivity is monitored by CG-MS, finding that there is almost complete mineralization in a short reaction time, generating intermediate products of carboxylic acids, alcohols and amines that do not cause a serious risk to the environment. The MnCu catalyst with molar ratios of 1:2 proved to be the most promising catalyst showing a cooperative effect between the two metals and the importance of the redox properties for the elimination of the CV dye in waste water.

Keywords: Degradation, CWPO, Mixed Oxides, Autocombustion, Crystal Violet

1. Introducción

La industria se ha caracterizado por el consumo de grandes cantidades de agua para el desarrollo de los procesos de producción, generando notables problemas ambientales principalmente por su disposición final; en donde los efluentes obtenidos en etapas finales o intermedias contiene grandes cantidades de contaminantes que deben ser eliminados. El tratamiento de aguas residuales recalcitrantes y tóxicas ha sido estudiado debido a su peligrosidad mediante el empleo de diversos métodos con el fin de obtener eficiencia y rentabilidad a nivel industrial [1]. Dentro de las aguas residuales emanadas de industrias textil, cuero, plásticas y farmacéuticas se encuentran sustancias disueltas que generan aumento en la demanda química de oxígeno (DQO) debido a materia química orgánica no biodegradable. Los colorantes sintéticos como el cristal violeta (**figura 1**) empleado con frecuencia en procesos de tinción, tinción histológica, agente dermatológico, y medicina forense, ha sido catalogado como un colorante catiónico altamente tóxico incluso a concentraciones muy bajas, susceptible a sufrir reacciones de oxidación e hidrólisis en donde se producen metabolitos tóxicos en aguas, que generan efectos adversos tanto en los animales como en la salud humana [2].

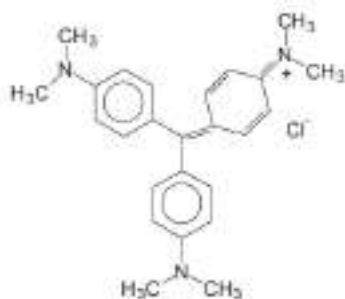


Figura 1 Estructura química del cristal violeta (CV)

Conforme a los múltiples efectos adversos del CV como agente cancerígeno y mutagénico, se han presentado diversos métodos fisicoquímicos para la remoción de las aguas residuales dentro de los cuales se incluyen técnicas de adsorción, biorremediación, fotólisis, fotocatalisis entre otros teniendo en cuenta que muchos de estos presentan limitaciones como el alto costo por la manipulación de condiciones como la presión y la temperatura, procesos de separación posteriores debido a subproductos generados y baja eficiencia [3]. Sin embargo, los procesos avanzados de oxidación (PAOs) surgen como una de las alternativas más prometedoras mostrada gran acogida por los altos rendimientos obtenidos; en la cual se resalta la oxidación con peróxido de hidrógeno (CWPO)

haciendo uso de catalizadores heterogéneos por su bajo costo y fácil manipulación. El eje fundamental del proceso, es la reacción de Fenton en la que se utilizan como reactivos el peróxido de hidrógeno y sales de Fe^{+2} principalmente, para la formación del radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), siendo el intermediario activo que permite facilitar la eliminación de efluentes contaminantes de composición compleja [4]. El comportamiento de la reacción CWPO haciendo uso de sales de hierro es muy susceptible a los valores de pH. Según algunos autores [5], la máxima velocidad de eliminación de esta reacción se obtiene en un intervalo de valores de pH entre 2.5 y 3.5, lo cual coincide con el intervalo en el cual la descomposición del peróxido de hidrógeno es mínima. Debido a esto, se han realizado estudios que permitan obtener una ampliación del rango de pH mediante la implementación de otros metales como el Cu, presentando una ventaja en el tratamiento de aguas residuales cuyo pH oscila alrededor de 6 a 9 caracterizándose por ser en medio alcalino.

Para la obtención de las sales en el proceso con peróxido de hidrógeno se han empleado tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos buscando mejorar las condiciones de presión, temperatura y tiempo de residencia. Sin embargo, un proceso de oxidación que pueda emplear un catalizador sólido facilita notablemente el proceso de descontaminación [6]. El desarrollo de óxidos mixtos muestra grandes ventajas para ser utilizados como catalizadores, debido a las propiedades texturales, morfológicas, estructurales y catalíticas conferidas dentro de la estructura cristalina que los caracteriza con altas áreas superficiales, buena estabilidad y actividad [7]. Su preparación se realiza a partir de numerosos métodos como la síntesis hidrotérmica, la coprecipitación, sol-gel, auto-combustión, microemulsión e impregnación en la cuales se busca estructuras moleculares más eficientes para los mecanismos de oxidación involucrados. Dentro de éstos métodos la autocombustión permite síntesis en tiempos cortos, no necesita de intermediarios, es sencillo y versátil de implementar. Los sólidos obtenidos tienen un rango amplio de tamaños de partícula, cristalinidad y alta pureza. [8]. En consecuencia a estas bondades, en este trabajo se sintetizaron óxidos mixtos de Mn y/o Cu para la degradación del cristal violeta con peróxido de hidrógeno y de esta manera identificar la ampliación del rango de pH normalmente empleado en reacciones tipo fenton y evaluar un posible efecto cooperativo dentro de estos metales de transición.

2. Experimental

2.1 Síntesis de catalizadores

Para la síntesis de los catalizadores de Mn-Cu, se emplean reactivos de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 95,0% pureza), que actúan como oxidantes y glicina [$\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$] (Merck, reactivo grado analítico) la cual se emplea como combustible. Las relaciones molares para su preparación fueron de $\text{Mn}=5$, $\text{Mn}/\text{Cu}1:1=2.5/2.5$, $\text{Mn}/\text{Cu}2:1=3.75/1.25$, $\text{Mn}/\text{Cu}1:2=1,25/3.75$ y $\text{Cu}=5$ y una relación (nitratos/glicina) = 0.8 [9].

El método de autocombustion (**figura 2**) plantea una mezcla de los nitratos y glicina, manteniéndose con agitación constante [400-600 rpm] en una plancha a temperatura entre los 90-100°C en donde se adiciona una cantidad mínima de agua para generar una fase acuosa permitiendo una buena mezcla y distribución de los reactantes. La solución resultante se somete a evaporación lenta hasta obtener un gel donde se eleva la temperatura a 500°C, generándose un choque térmico y formación del óxido mixto. Una vez obtenido el sólido se procede a calcinar a 700°C durante 14 horas, en donde se asegura la eliminación de residuos de glicina y nitratos todavía presentes en el sólido final.



Figura 2 Síntesis de catalizadores

2.2 Caracterización de sólidos

Los catalizadores fueron caracterizados mediante DRX en polvo, usando un difractor Panalytical X'Pert PRO MPD equipado con un ánodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), utilizando una velocidad angular de $1^\circ/\text{min}$ y un tamaño de paso de 0.02° para evaluar las fases cristalinas presentes. El análisis químico de los catalizadores se llevó a cabo mediante la técnica de fluorescencia de rayos X en un equipo Philips MagiX Pro PW2440. Las propiedades oxido-reductoras de los materiales mediante TPR- H_2 en un equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME donde se lleva a cabo una reducción con una mezcla gaseosa de H_2/Ar analizando los procesos de reducibilidad en función de la temperatura y sus características texturales, fueron determinadas a través de isothermas de adsorción-desorción de N_2 empleando un sortómetro ASAP 2020 Micromeritics.

2.3 Evaluación Catalítica

Para comprobar la eficiencia del catalizador en la remoción del CV se utilizó un reactor tipo semi-

batch (**figura 3**), adicionando 200 ml de agua a una concentración de CV de 50 ppm (concentración de colorante ampliamente reportada en los estudios de literatura), se mantiene con agitación constante de 500rpm, temperatura de 25°C, flujo constante de peróxido de hidrogeno 0.1M 2mL/h y un flujo de aire de 2mL/ min [10].



Figura 3. Reacción catalítica

Para el seguimiento de la remoción del CV se empleó un espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 20, utilizando una celda de cuarzo (transparentes a la luz visible). El proceso de degradación se midió a una longitud de onda de 590 nm. Con el fin de determinar la selectividad se mide la cantidad de carbono orgánico total (TOC) todavía presente en cada tiempo de reacción haciendo uso de un analizador Modelo TOC-L CPH marca Shimadzu. La demanda química de oxígeno (DQO) a través de una adaptación del método aprobado por la EPA 410.4; en un el reactor HANNA HI839800 el cual permitió determinar la cantidad de oxígeno que se requiere para oxidar la materia orgánica aun presente en las muestras durante el tratamiento de degradación. La reacción también se siguió mediante la técnica de GC-MS la cual permitió identificar la formación de varios subproductos por la oxidación del CV durante la reacción tipo Fenton. Los productos intermedios se identifican utilizando un programa de la biblioteca NIST14.L con ajustes alrededor del 80%. Esta técnica permite la separación de mezclas complejas, una vez separados, detectados y cuantificados se realiza una identificación de cada uno de estos a través del tiempo de retención por picos cromatográficos.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización

En la **Tabla 1** se resumen los resultados de la caracterización química, estructural y redox de los óxidos mixtos de manganeso y cobre. Los perfiles de difracción de rayos X (no mostrados en este resumen) evidencian la presencia de la fase husmanita (Mn_3O_4) y óxido de cobre (CuO) para

los óxidos que presentan como fase activa Mn y Cu respectivamente y periclasa (MgO) en todos los óxidos. La disminución del tamaño de partícula del sólido de Mn tras la incorporación de Cu (MnCu), revela un posible efecto de distribución de este último sobre los óxidos de manganeso, siendo más importante el cambio del tamaño de partícula en el óxido MnCu 1:2.

La composición química de los sólidos se detalla igualmente en la **tabla 1** mediante relaciones molares entre los elementos. Todos los catalizadores revelan una composición química similar y consistente con la relación nominal empleada en la síntesis, resaltando que el método de autocombustión permite obtener sólidos sin ninguna pérdida respecto al valor nominal.

Tabla 1. Caracterización de los óxidos mixtos por FRX y DRX

| Sólido | Cu/Al | Mn/Al | Mg/Al | d(nm) | |
|----------|-------|-------|-------|-------|-----|
| | | | | Cu | Mn |
| Mn | | 0.4 | 1.8 | | 2.7 |
| Cu | 0.4 | | 1.8 | 3.1 | |
| MnCu 1:1 | 0.2 | 0.2 | 1.7 | 2.5 | 2.1 |
| MnCu 1:2 | 0.1 | 0.3 | 1.8 | 1.4 | 1.3 |
| MnCu 2:1 | 0.3 | 0.1 | 1.8 | 1.8 | 1.9 |

*Los valores teóricos M^{2+}/Al y Mg/Al son 0.4 y 1.8 respectivamente

Todos los sólidos presentan isothermas tipo IV (clasificación IUPAC) con una histeresis tipo H3, que corresponde a sólidos con superficies rugosas que se encuentra en agregados de partículas en forma de placas y que dan lugar a poros en forma de rendijas [11].

En la **Tabla 2** se registran igualmente los valores de temperaturas máximas de reducción en el análisis por TPR-H₂. Comparando las temperaturas de reducción del sólido con solo Mn con los sólidos que presentan cobre, es evidente el desplazamiento a menores temperaturas para los óxidos mixtos MnCu, indicando que la reducción de los óxidos de manganeso es más fácil cuando se adiciona Cu y observándose un corrimiento más pronunciado en el óxido MnCu 1:2 (**gráfica 1**). Este resultado puede ser atribuido al incremento de la movilidad de oxígeno por la presencia de un segundo metal de transición (Cu) y a la disminución de los tamaños de partícula que puede facilitar el comportamiento redox de los materiales [9].

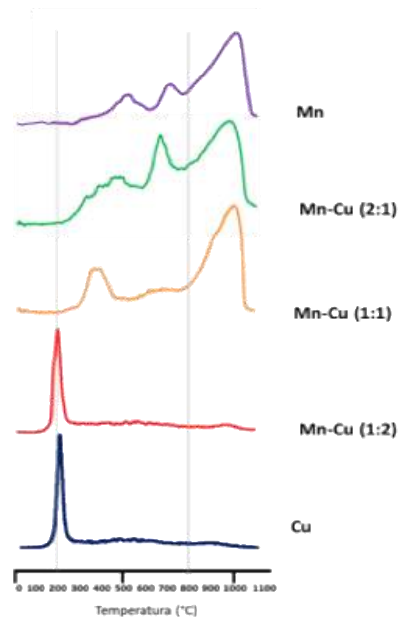


Gráfico 1. Perfiles de reducción por TPR-H₂ de los óxidos mixtos

3.2 Actividad catalítica

El desempeño en la degradación del cristal violeta se muestra en la **gráfica 2**, donde se aprecia que la actividad está significativamente influenciada por el método de síntesis del óxido mixto donde se observa un efecto cooperativo entre los dos metales, siendo el sólido con la mezcla Cu-Mn en una relación de 1:2 el más activo.

Estos resultados están asociados a las buenas propiedades redox del Mn y Cu las cuales se potencian cuando se encuentran juntos.

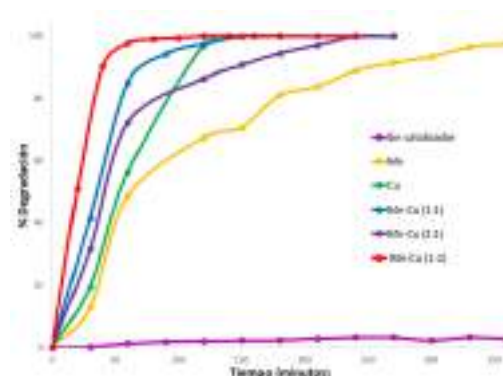


Gráfico 2. Degradación del CV a condiciones moderadas

Igualmente, en la **gráfica 2** se aprecia que la actividad está directamente relacionada a la presencia de un catalizador y no del medio de reacción (H₂O₂ y aire).

Adicionalmente, con el sólido MnCu 1:1, se estudió el efecto de la carga de catalizador (1, 0.5 y 0.25g) obteniendo como resultado; que tan solo 0.25g de catalizador, se logra una degradación del 100% de cristal violeta en 150min (**gráfica 3**) y

selectividades en COT del 70% y eliminación en la DQO del 59% (**tabla 2**), resultados que señalan el gran potencial de estos sólidos al ser comparados con catalizadores reportados en la literatura [10, 12], lo cual comprueba la efectividad de los resultados de este trabajo que se obtienen en condiciones ambientales y cargas bajas de metal activo, condiciones necesarias y favorables para trabajos posteriores en el escalado de estos sólidos.

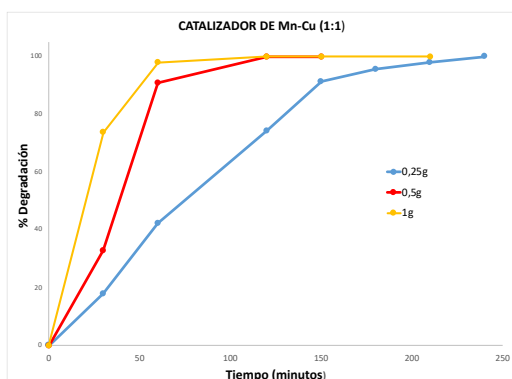


Gráfico 3. Efecto de la carga del catalizador en la degradación del CV

Para aclarar los cambios en las características moleculares y estructurales de la rápida desaparición del CV en función del tiempo (**gráfica 2**) y para establecer esta reacción como resultado del proceso de oxidación catalítica, se empleó GC-MS para identificar aún más los productos intermedios formados durante la reacción, evidenciando como inicio la degradación del fragmento aromático en la molécula del colorante y la aparición de diferentes intermediarios debidos a rompimientos por los radicales $\cdot\text{OH}$. Finalmente, el rompimiento gradual de los compuestos intermedios aromáticos conduce a la formación de ácidos carboxílicos antes de la conversión en dióxido de carbono.

Tabla 2. Actividad catalítica de los óxidos mixtos y temperatura máxima de reducción

| Sólido | MnCu | | | | |
|----------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|
| | Mn | Cu | 1:1 | 1:2 | 2:1 |
| Tiempo 100% Remoción (min) | 360 | 150 | 150 | 60 | 240 |
| %TOC | 49 | 68 | 70 | 74 | 52 |
| %DQO | 52 | 60 | 59 | 71 | 50 |
| T Max TPR-H ₂ 0-600°C | 505 | 211 | 367 | 194 | 474 |

La no presencia de lixiviación de los metales (Mn

y Cu) medidos por adsorción atómica, indican que la fase activa incorporada en el sólido es estable bajo las condiciones de reacción evitando así la generación de un contaminante adicional.

4. Conclusiones

La degradación del cristal violeta es significativamente influenciada por el método de síntesis del óxido mixto donde se observa un efecto cooperativo entre los dos metales, siendo el sólido con la mezcla Mn-Cu en una relación de 1:2 el más activo.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del proyecto ID 00007181 de la Pontificia Universidad Javeriana.

6. Referencias

- [1] J. Yin, J. Cai, C. Yin, L. Gao, J. Zhou, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 958–964
- [2] K.P. Singh, S. Gupta, A.K. Singh, S. Sinha, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 1462–1473
- [3] S. Rezaei, H. Tahmasbi, M. Mogharabi, S. Firuzyar, A. Ameri, M.R. Khoshayand, M.A. Faramarzi, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 56 (2015) 113–121.
- [4] L. Santos-Juanes, J.L. García Sánchez, J.L. Casas López, *Applied Catalysis B-Environmental*, 104 (2011) 316–323.
- [5] B.F. Bishop, G. Stern, M. Fleischmann, L.S. Marshall, *Ind. Eng. Chem. Process. Res. Dev.* 7 (1968) 110–117.
- [6] S. Inchaurredo, P. Massa, R. Fenoglio, J. Font, P. Haure, *In Chemical Engineering Journal*. 198–199, (2012) 426-434
- [7] A. M. Carrillo and J. G. Carriazo, *Applied Catalysis B-Environmental*, 164, (2015) 443-452.
- [8] F. Deganello, G. Marcì, and G. Deganello, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 439-450
- [9] M.H. Castaño, R. Molina, S. Moreno, *Catalysis A: Chemical*, 370 (2013) 167–174
- [10] G. Ovejero, A. Rodríguez, A. Vallet, J. García, *Chemosphere*, 90 (2013) 1379–1386
- [11] Han, J., et al., *Applied Catalysis A: General*, 527 (2016) 72-80.
- [12] C. Chiung-Chang, C. Wen-Ching, C. Mei-Rung, C. Sheng-Wei, *Journal of Hazardous Materials* 196 (2011) 420–425

ESTUDIO DE LA PERFORMANCE DE CATALIZADORES DE Mn EN LA ELIMINACIÓN DE CLOROFORMO

María V. Gallegos^a, Gabriella Garbarino^b, Jorge E. Colman Lerner^a, Elisabetta Finocchio^b, Miguel A. Peluso^a, Guido Busca^b, Jorge E. Sambeth^{a*}

^aCentro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, “Dr. Jorge J. Ronco” CINDECA (UNLP – CCT CONICET La Plata), 47 N257 La Plata, Buenos Aires, Argentina

^bDipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale, Università di Genova, P.le Kennedy 1, I-16129 Genova, Italy

*E-mail: sambeth@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

Una serie de óxidos conteniendo manganeso fueron sintetizados, caracterizados mediante SBET, DRX y RTP y estudiados por FTIR en la reacción de oxidación de un Cl-VOC típico como el cloroformo, CHCl₃. Los óxidos fueron preparados con las siguientes composiciones: $Mn_{0.5}Ce_{0.5}$, $Mn_{0.5}Zr_{0.5}$ y $Mn_{0.5}Ce_{0.25}Zr_{0.25}$, y comparados con un óxido de manganeso obtenido a partir del reciclado de pilas agotadas (MnO_x). A 500 °C la conversión de cloroformo decrece en el orden: $MnO_x > Mn_{0.5}Zr_{0.5} = Mn_{0.5}Ce_{0.25}Zr_{0.25} > Mn_{0.5}Ce_{0.5}$, obteniéndose 96% de conversión en el catalizador más activo. En todos los casos la conversión es superior a la obtenida sin catalizador. La presencia superficial de Mn favorecería la descomposición del Cl-VOC. Por otro lado, en los catalizadores no se forma percloroetileno (C₂Cl₄), aunque se detectan CCl₄ y CH₂Cl₂ que son considerados peligrosos.

Palabras clave: Cloroformo, FTIR, MnCeZr, Pilas agotadas.

Abstract

A series of oxides containing manganese were synthesized, characterized by S_{BET}, XRD and TPR and studied by FTIR in the oxidation reaction of a typical Cl-VOC such as chloroform, CHCl₃. The oxides were prepared with the following compositions: $Mn_{0.5}Ce_{0.5}$, $Mn_{0.5}Zr_{0.5}$ y $Mn_{0.5}Ce_{0.25}Zr_{0.25}$, and compared with a manganese oxide obtained from the recycling of spent batteries (MnO_x). At 500 °C the conversion of chloroform decreases in the order: $MnO_x > Mn_{0.5}Zr_{0.5} = Mn_{0.5}Ce_{0.25}Zr_{0.25} > Mn_{0.5}Ce_{0.5}$, obtaining 96% conversion in the most active catalyst. In all cases, the conversion is higher than that obtained without a catalyst. The surface presence of Mn would favor the decomposition of Cl-VOC. On the other hand, perchloethylene (C₂Cl₄) is not formed in the catalyzes, although CCl₄ and CH₂Cl₂ were detected.

Keywords: CHCl₃, FTIR, MnCeZr, spent batteries.

1. Introducción

El triclorometano, también conocido como cloroformo, es un líquido claro, volátil, no inflamable y con un olor característico. Posee una baja solubilidad en agua, aunque es miscible con la mayoría de los disolventes orgánicos y se descompone lentamente en el aire. Se utiliza fundamentalmente como solvente de compuestos orgánicos, fabricación de pinturas, tintas de impresión, desengrasado de superficies y carga de insecticida. Los catalizadores de metales nobles son ampliamente utilizados en la eliminación de VOCs, pero su costo es elevado y pueden ser desactivados por cloro, azufre o metales en la corriente de gas. El uso de óxidos mixtos de manganeso como MnCu, MnCe, MnZr, LaMnO₃ para la eliminación de compuestos clorados (Cl-VOCs), tales como clorobenceno, dicloroetano, tricloroetileno ha sido reportado por diferentes autores [1,3]. En este trabajo se presenta un estudio de la descomposición catalítica de cloroformo sobre una serie de óxidos de manganeso por medio del análisis de la fase gaseosa por FTIR.

2. Experimental

2.1 Preparación y caracterización de los catalizadores

MnO_x: En un trabajo previo se ha descrito la recuperación de Mn provenientes de pilas alcalinas por lixiviación con H₂SO₄ generado en un proceso biohidrometalúrgico [4]. A 100 mL de solución lixiviada (MnSO₄ y ZnSO₄), se agregaron 100 mL de KMnO₄. El sólido sintetizado fue lavado con agua destilada, secado a 120 °C y calcinado en aire a 500 °C durante 2 horas.

Mn_{0.5}Ce_{0.25}Zr_{0.25}: A 50 mL de solución mezcla de Ce(NO₃)₃ 0.1M, ZrO(NO₃)₂·xH₂O 0.1M y Mn(NO₃)₂ 0.2M se le agregó desde gota a gota NH₄OH concentrado con agitación magnética hasta precipitación completa. Se dejó envejecer el precipitado por 2 horas, se filtró, lavó con agua destilada fría y fue secado a 100°C. Finalmente, fue calcinado a 500°C 2 horas.

Mn_{0.5}Ce_{0.5}: A 50 mL de solución mezcla de Ce(NO₃)₃ 0.2M y Mn(NO₃)₂ 0.2M se le agregó gota a gota NH₄OH concentrado. Con similar tratamiento que el sólido *Mn_{0.5}Ce_{0.25}Zr_{0.25}*

Mn_{0.5}Zr_{0.5}: A 50 mL de solución mezcla de ZrO(NO₃)₂·xH₂O 0.2M y Mn(NO₃)₂ 0.2M se le agregó gota a gota NH₄OH concentrado. Con similar tratamiento que el sólido *Mn_{0.5}Ce_{0.25}Zr_{0.25}*

El contenido de Zn en el MnO_x se determinó

mediante espectrofotometría de absorción atómica (AA) usando un espectrofotómetro Varian AA 240. Las superficies específicas se obtuvieron por el método BET, usando un sortómetro Micromeritics Accusorb 2100 D. Los materiales preparados han sido caracterizados por análisis de reducción térmica programada (RTP), difracción de rayos X (DRX).

2.2 Estudio de la reacción de oxidación de cloroformo

Los espectros IR de la fase gaseosa fue obtenido en un equipo Thermo Nicolet Nexus FT (software OMNICTM, 100scans, detector DTGS). Los catalizadores se activaron en la celda convencional de IR a 500 °C en aire y bajo vacío (10⁻⁴ torr). Una vez activada la muestra y enfriada a temperatura ambiente (R.T), se incorporó una mezcla de cloroformo-agua-aire en una relación molar de 1:2:50. Posteriormente se efectuó una rampa de calentamiento desde R.T. hasta 500°C. La conversión fue calculada a partir del área la banda de 1220 cm⁻¹ del cloroformo.

3. Resultados y discusión

El estudio por AA de la muestra MnO_x, obtenido a partir de pilas alcalinas, determino una relación Mn/Zn igual 2.4. En la Tabla 1 pueden verse los resultados del estudio de Superficie Específica BET de las muestras.

Tabla 1. Superficie Específica BET

| Sólido | <i>Mn_{0.5}Ce_{0.25}Zr_{0.25}</i> | <i>Mn_{0.5}Zr_{0.5}</i> | <i>Mn_{0.5}Ce_{0.5}</i> | <i>MnO_x</i> |
|--|---|---|---|------------------------|
| S _{BET} (m ² g ⁻¹) | 93 | 249 | 83 | 37 |

En la Figura 1 pueden verse los DRX de los cuatro sólidos. El análisis de DRX de MnO_x presenta líneas correspondientes a la fase α-MnO₂ (JCPDS 44-1386), acompañadas por las líneas de difracción correspondientes a Mn₂O₃ (Bixbyite JCPDS 89-4836). Los óxidos que contienen Ce en su composición se observan los picos principales de los planos (111), (220) y (311) correspondiente a 2θ = 28.1, 48.3 y 56.7°, respectivamente, correspondiente al CeO₂ (JCPDS 34-0394). Asimismo en el *Mn_{0.5}Ce_{0.5}* se observan picos que pueden ser asignados a óxidos de manganeso, resultado que coincide con lo señalado por D'Alessandro y col [5]. Finalmente, en el caso del

$Mn_{0.5}Zr_{0.5}$ puede decirse que el sólido no tiene un diagrama de RX definido, resultado que está de acuerdo con lo que señala Rajúet al. [6], quienes han estudiado catalizadores MnZr obtenidos por la precipitación con NH_4OH .

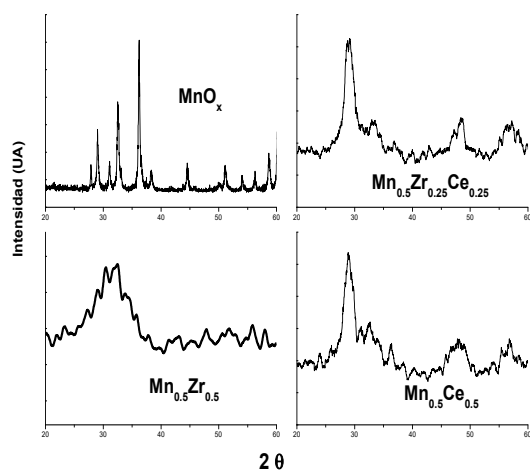


Figura 1. Diagramas de DRX de las muestras

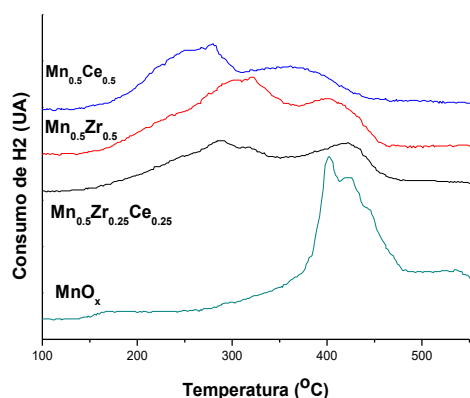
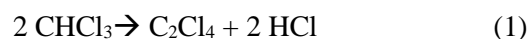


Figura 2. Diagrama de Reducción Térmica Programada (RTP) de los sólidos.

El estudio de RTP muestra los eventos relacionados al fenómeno de reducción del óxido de manganeso, $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$. En trabajos previos se ha evaluado los picos de RTP de óxidos de manganeso preparados por diferentes técnicas, encontrándose que los máximos se hallan alrededor de 340 y 460 °C [5, 7]. Como se observa en la Figura 2 en el caso de MnO_x el máximo de reducción se ubica a 402 °C, detectándose un hombro a 427 °C. Mientras, en las muestras MnZrCe, el primer pico se ve favorecido por la presencia de Ce, fenómeno que no ocurre en el segundo máximo que en el sólido $Mn_{0.5}Zr_{0.25}Ce_{0.25}$ se ubica unos 20 °C por encima del $Mn_{0.5}Zr_{0.5}$. Estudios teóricos (VASP) y experimentales (EXAFS) en el sólido reciclado

MnO_x , Gallegos [8] ha demostrado que los iones Zn^{2+} presentes en el sólido se encuentran coordinados octaédricamente, reemplazando Mn de la red que trae como consecuencia modificaciones en la distribución de carga de Mn-O, lo cual podría justificar el desplazamiento en RTP. En el caso de los sólidos con Ce y Zr la formación de soluciones sólidas que modifican la labilidad de los oxígenos de red y el desplazamiento a menores temperaturas en la RTP ha sido ampliamente discutida por distintos autores [5].

El $CHCl_3$ en fase gaseosa presenta dos bandas, una ubicada a 1220 y otra a 770 cm^{-1} , que son asignadas a tensiones ν_{CHI} y ν_{CCI} , respectivamente. En ausencia de catalizador la combustión de cloroformo hasta 400 °C es insignificante. A 500 °C por sustracción de espectros de la atmosfera de reacción a R.T., es posible identificar bandas a 918 y 1268 cm^{-1} que se pueden atribuir a la formación de diclorometano (CH_2Cl_2). Este producto se forma principalmente a través de la reacción de dismutación que produce CCl_4 como subproducto (banda a 795 cm^{-1} , estiramiento C-Cl degenerado). Una banda a 779 cm^{-1} , es asociada a la formación de tetracloroetileno o percloroetileno (C_2Cl_4). La producción de HCl es detectada a partir de su banda característica centrada en 2887 cm^{-1} , observándose también una banda a 2144 cm^{-1} asignada a CO. La formación del C_2Cl_4 podría producirse por la siguiente reacción



Finalmente, se observan dos bandas a 668 y 735 cm^{-1} (estiramiento C-Cl) que son atribuidas a la formación del 1, 1,2-tricloroetano. En ausencia de catalizador detectó la formación de CO_2 siendo la conversión de cloroformo del 37% a 500 °C.

En la Figura 3, se observa la atmósfera de reacción en presencia del catalizador MnO_x . A 500 °C se detectan bandas a 795 cm^{-1} (CCl_4), a 918 cm^{-1} debido a CH_2Cl_2 y 668 cm^{-1} asignada a 1,1,2-tricloroetano..



A partir de un cálculo aproximado, considerando la intensidad de las bandas de $CHCl_3$ en la fase gaseosa, la conversión de $CHCl_3$ alcanza el 78 % a 400 °C y el 96% a 500 °C en presencia de catalizador.

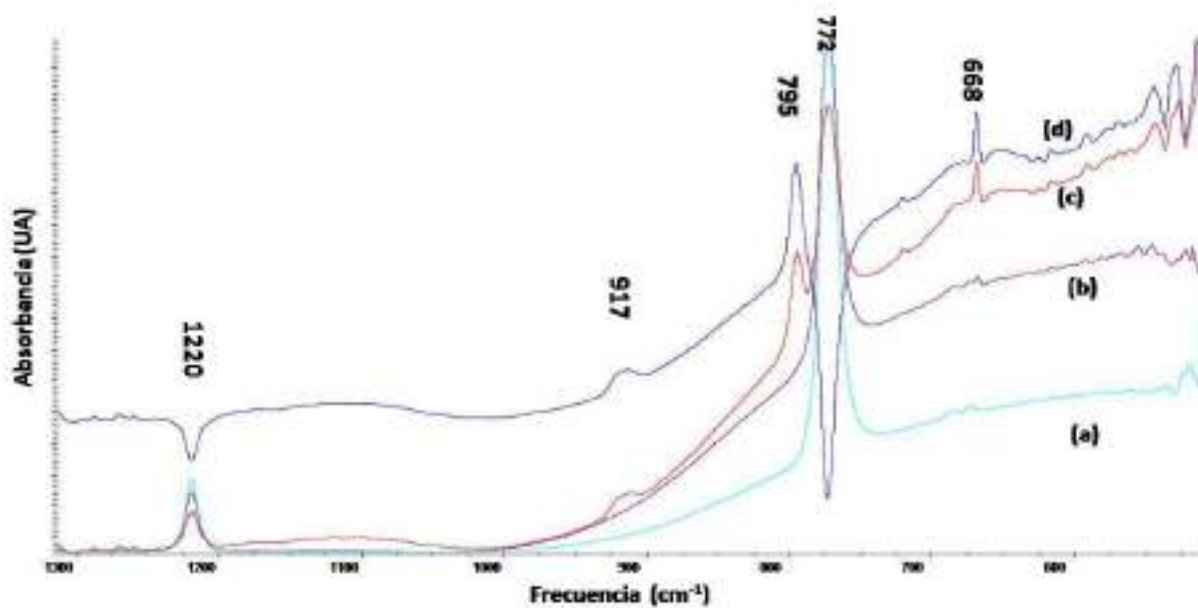


Figura 3. Espectro de la atmósfera de reacción del catalizador MnO_x . (a) Atmósfera de Reacción, (b) 400 °C, (c) 500 °C y (d) Sustracción a 500 °C de espectro (a)

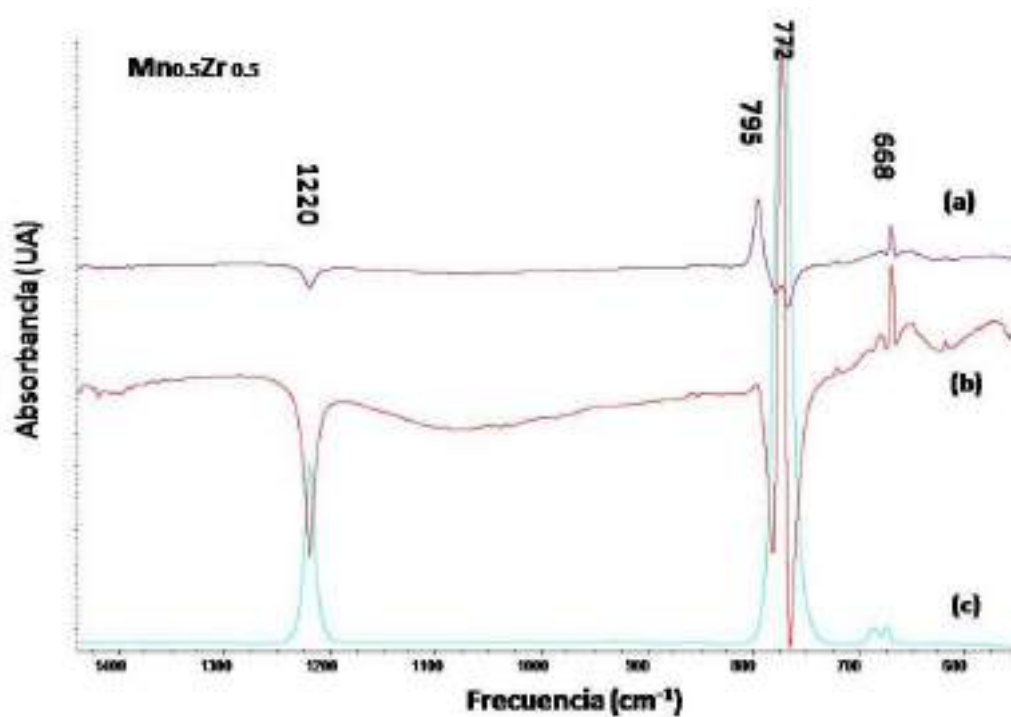


Figura 4. Espectro de la atmósfera de reacción entre 500 y 1400 cm^{-1} del catalizador $Mn_{0.5}Zr_{0.5}$. (a) 500 °C, (b) 400 °C, (c) Atmósfera de Reacción R.T.

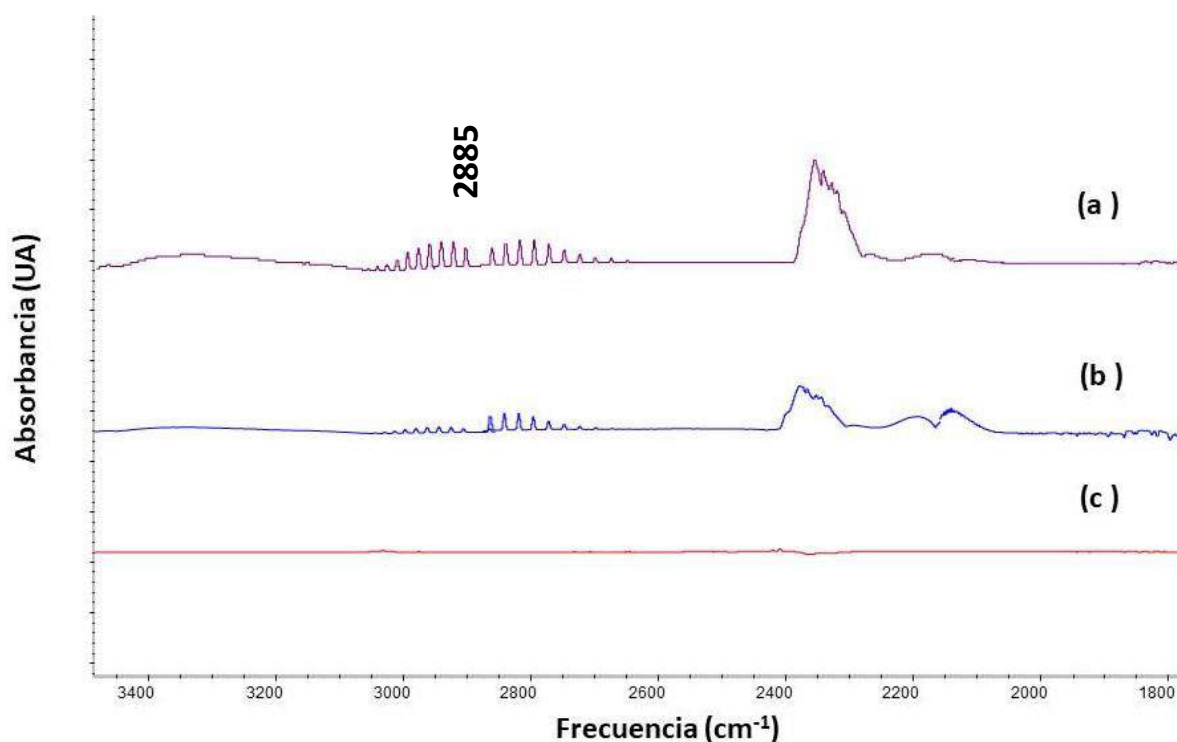
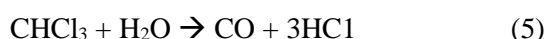
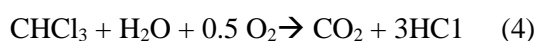
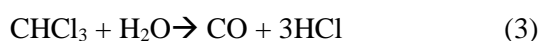


Figura 5. Espectro de la atmósfera de reacción entre 1800 y 3400 cm^{-1} del catalizador $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$. (a) 500 °C, (b) 400 °C, (c) Atmósfera de Reacción R.T.

En las Figuras 4 y 5 se muestran el espectro IR de la reacción de combustión del $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$. Tanto en este catalizador como en los otros se observa la formación de CO, CO_2 y Cl. La generación de HCl se considera favorable debido a que industrialmente es más fácil ser tratado que Cl_2 . Asimismo, la existencia de Cl_2 puede conducir a la formación de policlorados y dioxinas sobre algunos tipos de catalizadores razón por la cual debe evitarse su formación.

Las reacciones que llevan a la formación de HCl, CO y CO_2 de acuerdo con algunos autores serían;



En la Tabla 2 se muestran los valores de conversión de los catalizadores MnO_x , $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$ y $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$.

Tabla 2. Conversión de CHCl_3 de los catalizadores MnO_x , MnCeZr y en ausencia de catalizador

| Catalizador | Conversión (%) | |
|---|----------------|--------|
| | 400 °C | 500 °C |
| $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}$ | 76 | 91 |
| $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$ | 41 | 70 |
| $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ | 72 | 91 |
| MnO_x | 78 | 96 |
| Sin Catalizador | | 37 |

Si analizamos los productos de la combustión en ausencia y presencia de catalizadores se observa que los sólidos evitan la formación de C_2Cl_4 . Mientras que al comparar los cuatro catalizadores, puede detectarse en tres de ellos, MnO_x , $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}$ y $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$, la presencia en la atmósfera de reacción de CH_2Cl_2 .

La conversión de cloroformo es ligeramente mayor en el MnO_x que en los sólidos que contiene

Zr, a pesar que se observa que el primer evento de reducción (Figura 2) es mucho menor en los sólidos MnCeZr que en el MnO_x .

Autores como de Rivas et al [9] señalan que el Zr favorece la segregación del Mn a la superficie en comparación con el Ce, mientras que algunos autores [9, 10] han demostrado que la presencia de sitios ácidos de Lewis favorece la adsorción de clorados y acidez que se favorece por las interacciones ZrCeMn. Como se observa en la Figura 6 el MnO_x presenta partículas aglomeradas características de los óxidos de manganeso, que se pueden observar aunque en menor cantidad en el $Mn_{0.5}Zr_{0.5}$. En función de nuestros resultados y los de los autores mencionados, podría sugerirse que la mejor performance puede estar asociada al Mn en la superficie.

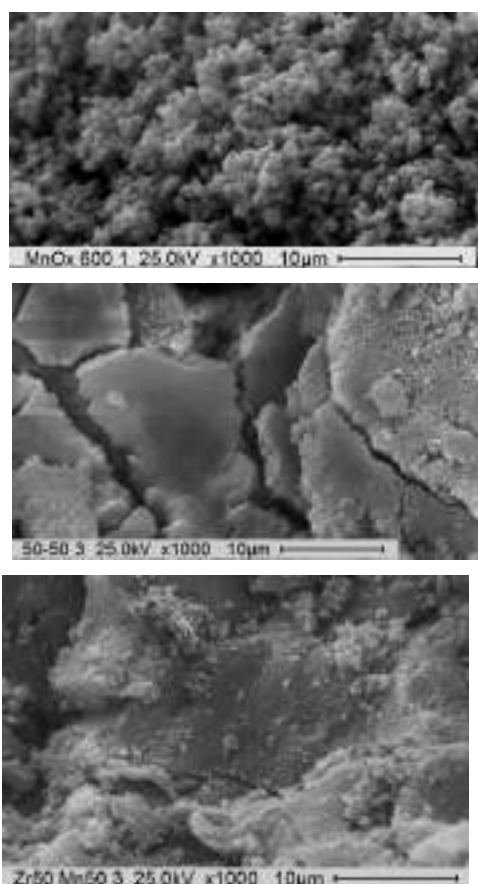


Figura 6. Imágenes SEM de los catalizadores MnO_x , $Mn_{0.5}Ce_{0.5}$ y $Mn_{0.5}Zr_{0.5}$.

4. Conclusiones

Cuatro catalizadores de Manganeso fueron analizados por FTIR en la combustión de cloroformo. Los resultados indican que la presencia superficial de Mn favorecería la descomposición del Cl-VOCs. Respecto a la reacción y la formación de productos de reacción se observa que los catalizadores favorecen la no formación de percloroetileno (C_2Cl_4), sin embargo se detectan CCl_4 y CH_2Cl_2 que son considerados peligrosos.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidades de Génova y La Plata, CONICET, MINCYT y MAE.

6. Referencias

- [1] J. Gutiérrez Ortiz, B. de Rivas, R. López Fonseca, S. Martín, J. González Velasco *Chemosphere* 68 (2007) 1004.
- [2] V. Van Vinh, J. Belkouch, A. Ould-Dris, T. Bechara *J Hazardous Materials* 169 (2009) 758.
- [3] B. de Rivas, R. López Fonseca, M. Gutiérrez Ortiz, J. Gutiérrez Ortiz *Int. J. Chem. React. Eng.* 6 (2008) A47.
- [4] M. Gallegos, L. Falco, M. Peluso, J. Sambeth, H. Thomas, *Waste Manag.* 33 (2013) 1483.
- [5] O. D'Alessandro, H. Thomas, J. Sambeth, *Reac. Kinet. Mech. Catal.* 113 (2014) 257.
- [6] D. Raju, K. Choi, D. Han, J. Koo, S. Park, *Catal. Today* 115 (2006) 242.
- [7] M. Peluso, E. Pronsato, J. Sambeth, H. Thomas, G. Busca, *Appl. Catal. B: Environ.*, 78 (2008) 73.
- [8] M. Gallegos, Tesis Doctoral UNLP (2017).
- [9] B. de Rivas, C. Sampedro, M. García-Real, R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz *Appl. Catal. B: Environ.* 129 (2013) 225.
- [10] G. Dutta, U. Umesh, T. Waghmare, M. Hegde, K. Priolkar, P. Sarode *Catal. Letters* 108 (2006) 165.

REDUCCIÓN DE NO_x USANDO CATALIZADORES DE Ag-Pt/Al₂O₃-WO_x SOPORTADOS EN MONOLITOS TIPO CORDIERITA

Naomi González^a, José L. Contreras^a, Beatriz Zeifert^b, Gustavo A. Fuentes^c, Jorge L. Flores Moreno^d, Tamara Vázquez^b, José Salmones^b y José M. Jurado^a

^a Depto. de Energía. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Ciudad de México, 02200, México

^b ESIQIE. Instituto Politécnico Nacional, UPALM, Ciudad de México, México

^c Depto. de I.P.H. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Ciudad de México, 09340, México

^d Depto. C. B. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Ciudad de México, 02200, México

*E-mail: jlcl@yahoo.com.mx

Resumen

Se estudiaron catalizadores monolíticos de Ag/Al₂O₃ y catalizadores monolíticos bimetalicos de Pt-Ag/Al₂O₃ promovidos con WO_x como una de las alternativas para la eliminación de NO_x basándose en la reducción catalítica selectiva (HC-SCR) usando un hidrocarburo como agente reductor. Se utilizó γ -Al₂O₃ preparada por coprecipitación, misma que fue depositada sobre el monolito tipo cordierita comercial. Estos materiales catalíticos se caracterizaron por: textura y área BET, microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS) y quimisorción de hidrógeno para determinar la cantidad de Pt y Ag dispersos sobre el soporte. En el catalizador 0.1%Pt-2%Ag/ γ -Al₂O₃ mostró que contenía óxido de plata Ag₂O, asimismo se observaron agrupaciones esféricas por SEM y una concentración promedio de Ag del 2.40% por EDS. Todos los catalizadores resultaron ser activos en la reducción de NO_x, en la combustión de CO y propano hacia la formación de CO₂.

Palabras clave: NO_x, Catalizador, Pt-Ag/Al₂O₃-WO_x, reactor monolítico, impacto ecológico.

Abstract

Monolithic Ag/Al₂O₃ catalysts and monolithic bimetallic catalysts of Pt-Ag/Al₂O₃ promoted with WO_x were studied as one of the alternatives for NO_x removal, based on the selective catalytic reduction (HC-SCR) using a hydrocarbon such as reducing agent. It was used γ -Al₂O₃ prepared by co-precipitation, which was deposited on the commercial cordierite monolith. These catalytic materials were characterized by: texture and BET area, scanning electron microscopy scanning (SEM/EDS) and chemisorption of hydrogen to determine the amount of scattered Ag and Pt and on the support. Catalyst 0.1%Pt-2%Ag/ γ -Al₂O₃ showed the presence of Ag₂O silver oxide, also observed by SEM spherical groupings and an average concentration of Ag in the 2.4% percent by EDS. All the catalysts were found to be active in the reduction of NO_x in the combustion of propane toward the formation of CO₂ and CO.

Keywords: NO_x, Catalyst, Pt-Ag/Al₂O₃-WO_x, monolith reactor, environmental impact

1. Introducción

Más de 30 millones de toneladas de óxidos de nitrógeno (NOx) por año se emiten en la atmósfera. Una gran parte de éstos provienen de las emisiones vehiculares [1]. Los NOx son los precursores típicos del ozono y los compuestos de smog fotoquímico. También son precursores del ácido nítrico, que forma lluvia ácida [2].

La reducción catalítica selectiva de NOx usando un hidrocarburo como agente reductor se ha propuesto ampliamente como una de las técnicas prometedoras para eliminar dicho NOx [3]. En este sistema, se utilizan hidrocarburos como metano, propano, n-butano, propeno, n-octano y alcoholes como reductores [4-7].

Plata soportada en alúmina es un sistema interesante para la técnica de reducción selectiva de NOx (HC-SCR) debido a su alta actividad, buena selectividad para formar N₂, estabilidad frente al vapor de agua y tolerancia al SO₂ [8].

El uso de catalizadores soportados en óxidos mixtos ha mostrado alta actividad en la reducción catalítica selectiva de NO, usando un hidrocarburo como agente reductor en una atmósfera oxidante [9].

2. Experimentación

La Al₂O₃ se sintetizó mediante el método de precipitación, se prepararon soluciones de Al(NO₃)₃·9H₂O y (NH₄)₁₂W₁₂O₄₀·5H₂O y se agitaron durante 20 minutos. La boehmita se coprecipitó añadiendo NH₄OH gota a gota hasta que se obtuvo una suspensión a un pH de 9. Se obtuvo la suspensión promovida por W y se dejó envejecer durante 12 h a temperatura ambiente y sin agitación.

Con la suspensión, se realizó el revestimiento de los canales de los monolitos. Se utilizaron seis monolitos cerámicos basados en cordierita (2MgO₂·Al₂O₃·5SiO₂) comercial (Ganzhou Dingchang New Materials Co. Ltd. de China) con una estructura de panal de abeja, con forma cilíndrica y dimensiones de 5 cm de largo por 2.5 cm de diámetro y una densidad celular de 400 células/cm².

Las condiciones experimentales de impregnación y re-impregnación se llevaron a cabo hasta la saturación de la superficie de los monolitos con la boehmita para depositar 1g de Al₂O₃ en cada monolito. En la Tabla 1, se muestran las condiciones de impregnación de la boehmita sobre los monolitos cerámicos.

Tabla 1. Condiciones de impregnación de los catalizadores-monolíticos.

| Catalizador | Clave | I1 (h) | I2 (h) | I3 (h) | I4 (h) | pH |
|--|-------|--------|--------|--------|--------|-----|
| 0-1%Pt-2%Ag/γ-Al ₂ O ₃ | CAT.1 | 1 | 1.5 | 1 | - | 9.2 |
| 0-1%Pt-2%Ag/γ-Al ₂ O ₃ | CAT.2 | 1 | 1.5 | 1 | - | 9.2 |
| 0-1%Pt-2%Ag/γ-Al ₂ O ₃ | CAT.3 | 1.5 | 1.5 | 1 | 2 | 9.2 |
| 0-1%Pt-2%Ag/γ-Al ₂ O ₃ | CAT.4 | 1.5 | 1 | 2 | 2 | 10 |
| 2%Ag/γ-Al ₂ O ₃ | CAT.5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 10 |
| 0-1%Pt-2%Ag/γ-Al ₂ O ₃ | CAT.6 | 1 | 1 | 1 | 1 | 10 |

I1, I2, I3, I4 Número de impregnación de cada muestra.

Los materiales se secaron a 110 ° C durante 24 h y se calcinaron en una mufla (atmósfera estática) y en un horno tubular con flujo de aire de 100 ml/min a 500°C durante 6 h. En la Tabla 2 se muestran las condiciones de calcinación de los monolitos.

Tabla 2. Condiciones de calcinación de los monolitos con depósito de alúmina

| Catalizador | Calcinación 500°C por 6 h | | Al ₂ O ₃ ^a (g) |
|-------------|---------------------------|-------|---|
| | Horno Tubular | Mufla | |
| CAT.1 | x | - | 1.03 |
| CAT.2 | x | - | 1.01 |
| CAT.3 | x | - | 0.89 |
| CAT.4 | - | x | 0.41 |
| CAT.5 | - | x | 1.03 |
| CAT.6 | - | x | 0.40 |

^a Cantidad de alúmina depositada sobre los monolitos de cordierita

La preparación de catalizadores bimetálicos se llevó a cabo mediante el método de impregnación con H₂PtCl₆ y AgNO₃. El contenido de Pt y Ag fue 0.1 y 2%, respectivamente. La reducción hacia la formación de platino metálico se llevó a cabo en flujo de H₂ en un horno tubular a 500°C durante 3 h.

La determinación de área específica de las muestras se realizó por el método BET en un equipo Micromeritics (ASAP-2460, Versión 2.01) utilizando nitrógeno como adsorbato.

El análisis de microscopia electrónica de barrido (MEB) se efectuó en un microscopio acoplado a un detector de espectroscopia por dispersión de energía de rayos-X (EDS), marca Jeol, modelo JFM-6701F, empleándose electrones secundarios. Consistió en colocar la muestra sobre una cinta de grafito con pegamento en doble cara, apostada sobre una barra de latón. Posteriormente se evaporó oro y paladio sobre la muestra, para hacerla conductora, condición necesaria para la obtención de las imágenes. Anteriormente el monolito fue cortado transversalmente en varias partes, con una cortadora empleando una sierra de carburo de silicio. La dispersión de Pt se midió por quimisorción volumétrica de H₂.

Las condiciones de evaluación de los catalizadores-monolitos se muestran en la Tabla 3 y la composición de los gases de escape se escogió de acuerdo con la evaluación para máquinas Diesel de Karl-Heinz Dietsche (2005) como se muestra en la Tabla 4.

La composición y presión parcial de los gases de alimentación a los catalizadores se muestra en la Tabla 5.

Tabla 3. Condiciones de evaluación de los catalizadores-monolitos.

| Variable | Magnitud |
|--|------------------------|
| Flujo volumétrico | 550 ml/min |
| GHSV ^a | 12,000 h ⁻¹ |
| Tiempo de Evaluación | 4 hr. |
| Tiempo de análisis | 1 hr. |
| Temperatura de reacción CAT-1 | 350°C |
| Temperatura de reacción CAT-2 | 350°C |
| Temperatura de reacción CAT-3 | 350°C |
| Temperatura de reacción CAT-4 | 350°C |
| Temperatura de reacción CAT-5 ^b | 350°C |
| Temperatura de reacción CAT-6 ^c | 350°C |

^a Velocidad Espacial Horaria de Gas,

^b Convertidor de Ag/Al₂O₃

^c Convertidor de Pt-Ag/Al₂O₃ tratado en condiciones de alta severidad (16 h a 700°C con aire+SO₂)

Tabla 4. Composición y temperatura de los gases de acuerdo con composición de gases para vehículos Diesel [10], Karl-Heinz Dietsche (2005).

| Componentes del gas de escape | En ralenti ^a | A potencia máxima |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------|
| Oxidos de nitrógeno (NOx) | 50-200 ppm | 600-2500 pm |
| Hidrocarburos (HC) | 50-500 ppm | <50 ppm |
| Monóxido de carbono (CO) | 100-450 ppm | 350-2000 ppm |

| | | |
|--|---------------|-----------------|
| Dióxido de carbono (CO ₂) | 3.5 % en vol. | 12-16 % en vol. |
| Agua (H ₂ O) | 2-4 % en vol. | 11 % en vol. |
| Oxígeno (O ₂) | 18 % en vol. | 2-11 % en vol. |
| Nitrógeno (N ₂) y otros | Resto | Resto |
| Índice de ennegrecimiento (turismos) | IE = < 0.5 | IE = 2-3 |
| Temperatura de gases de escape tras válvulas de salida | 100 a 200°C | 550 a 800°C |

^a Ralenti es el régimen mínimo de rpm a las que se ajusta un motor de combustión interna para permanecer en funcionamiento de forma estable.

Tabla 5. Composición de los gases de alimentación a los catalizadores-monolitos.

| Gas | Concentración | Presión (Torr) |
|-------------------------------|---------------|----------------|
| O ₂ | 6% Vol. | 319 |
| NO | 750 ppm | 403 |
| CO | 600 ppm | 403 |
| C ₃ H ₈ | 1750 ppm | 403 |
| CO ₂ | 10% Vol. | 531 |
| H ₂ O | 12% Vol. | 638 |
| N ₂ | Balance | 3,427 |

3. Resultados y Discusión

Área BET, volumen y diámetro de poro se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Área BET, Volumen y Diámetro de Poro

| Catalizador | Área (m ² /g) | Vp (cm ³ /g) | Dp (Å) |
|---|--------------------------|-------------------------|--------|
| Al ₂ O ₃ ^a | 170 | 0.4 | 80 |
| CRTA ^b | 0.005 | -- | -- |
| γ-Al ₂ O ₃ -WO _x /CRTA | 54 | 0.08 | 58 |
| CAT.1-S/Ev. | 21 | 0.03 | 66 |
| CAT.2-Ev. | 22 | 0.03 | 98 |
| CAT.3-Ev. | 21 | 0.025 | 66 |
| CAT.4-Ev. | 21 | 0.024 | 70 |
| CAT.5-S/Ev. | 26 | 0.04 | 63 |
| CAT.6-Ev. | 23 | 0.02 | 78 |

^a Área superficial de la γ-Al₂O₃ obtenida de la referencia (Contreras L. *et al.*, 2000).

^b Área superficial de la cordierita obtenida de la referencia (Bo L. *et al.*, 2014).

Ev. Evaluado y S/Ev. Sin evaluar

Los resultados de MEB y EDS se muestran en la Figura 1 y Tabla 7.

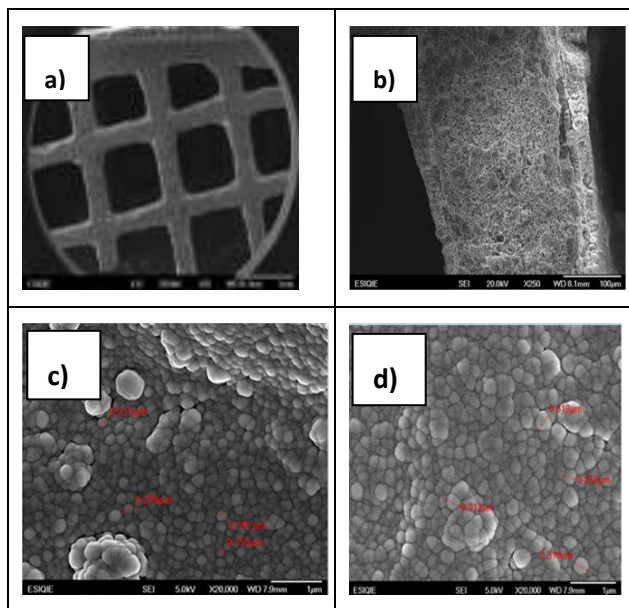


Figura 1. (a) corte transversal del monolito comercial (b) pared de la rejilla del monolito, tamaños partículas (c) CAT.1 y (d) CAT.5.

En las fotomicrografías se observan en 1(a) una panorámica de la estructura de las rejillas bien definida, en la imagen 1 (b) la pared del monolito con estructura de aglomerado de partículas, altamente porosa, en 1(c) se muestra la morfología esférica de las partículas, con tamaños de 0.15 y 0.22 μm en la superficie de la alúmina y en 1(d) partículas esféricas entre 0.25 a 0.31 μm .

Tabla 7. Análisis químico elemental mediante EDS en (% peso) de los catalizadores preparados.

| | O | Mg | Al | Si | Fe | Ag |
|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|
| CAT.1 | 72.14 | 2.77 | 20.11 | 4.98 | - | - |
| CAT.2 | 62.1 | 5.54 | 16.98 | 15.34 | - | - |
| CAT.3 | 66.78 | - | 21.75 | 3.12 | 8.34 | - |
| CAT.4 | 58.82 | - | 16.44 | 1.38 | 23.36 | - |
| CAT.5 | 58.17 | 1.80 | 23.08 | 1.33 | 10.69 | 4.92 |
| CAT.6 | 53.06 | 4.92 | 16.63 | 10.13 | 14.02 | 1.24 |

Se observó un aumento en la cantidad de Fe comparado con el contenido inicial que se cuantificó en la cordierita comercial, con un promedio 0.65% peso de Fe. Una vez que la Al_2O_3 y los metales se encontraban sobre la cordierita, no se detectó la presencia de Fe, debido a que el depósito de la alúmina y los metales de plata y platino lo revistieron. Después de la evaluación catalítica, el análisis cuantitativo por EDS nuevamente detectó la presencia de hierro en los catalizadores CAT.3, CAT.4, CAT.5 y CAT.6,

y fueron asociados al arrastre por los gases, de las partículas de Fe provenientes del material del sistema experimental, de acero.

La Tabla 8 muestra valores de Pt dispersado en catalizadores seleccionados.

Tabla 8. Dispersión de Pt en los catalizadores frescos y evaluados

| Catalizador | D_{Pt}^{a} (%) | D_{Pt}^{b} (%) |
|--------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| CAT.1 | 76.8 | 73.47 |
| CAT.2 | 70.8 | 34 |
| CAT.3 | 35.4 | 30.65 |
| CAT.4 | 25.3 | 23.41 |
| CAT.6 ^c | 7.07 | 4.55 |

^a (%) de dispersión de Pt antes de la evaluación

^b (%) de dispersión de Pt después de la evaluación

^c catalizador probado bajo alta severidad

La etapa de calcinación de los catalizadores demostró ser un factor muy importante, ya que los catalizadores calcinados en flujo de aire (CAT.1 y CAT.2) fueron superiores en dispersión de Pt y en la conversión de NO_x con respecto a los otros catalizadores. La cantidad de Al_2O_3 impregnada en los monolitos parece depender del pH de la suspensión de boehmita.

Los resultados de las pruebas del desempeño de los catalizadores se muestran en la Figura 2.

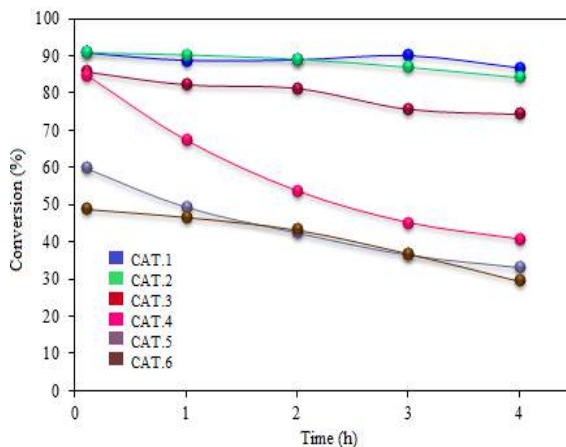


Figura 2. Conversión de NO_x en función del tiempo de reacción para cada catalizador

La correlación del consumo de propano/desaparición de NO_x se muestra en las Figuras de 3-8. La reducción de los óxidos de nitrógeno (NO_x) se llevó a cabo gracias al consumo de propano y CO en tiempos inferiores a 2 h, aunque el consumo de propano también se llevó a cabo por combustión total en presencia de

oxígeno. Las mayores conversiones de NOx se observaron en los catalizadores con altas dispersiones de Pt y con altos contenidos de Al₂O₃ y estos catalizadores fueron los más estables durante el período de evaluación de 4 h. Todos los catalizadores fueron activos en la combustión de CO y propano hacia la formación de CO₂.

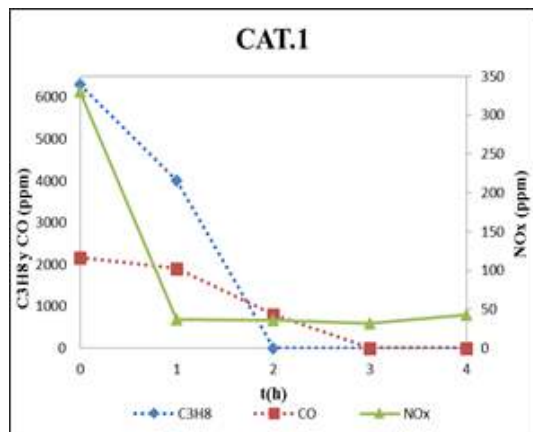


Figura 3. Composición de propano, CO y NOx a la salida del reactor para el CAT.1 bimetálico de Pt-Ag.

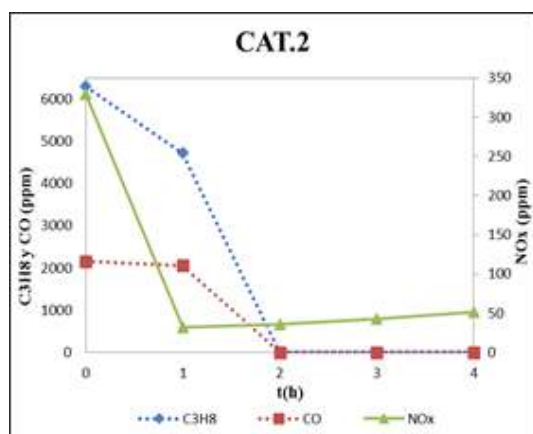


Figura 4. Composición de propano, CO y NOx a la salida del reactor para el CAT.2 bimetálico de Pt-Ag.

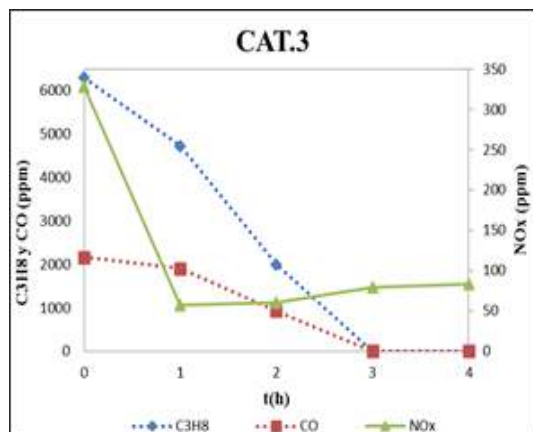


Figura 5. Composición de propano, CO y NOx a la salida del reactor para el CAT.3 bimetálico de Pt-Ag.

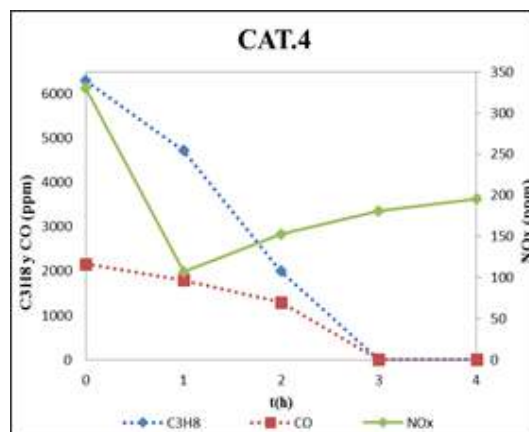


Figura 6. Composición de propano, CO y NOx a la salida del reactor para el CAT.4 bimetálico de Pt-Ag.

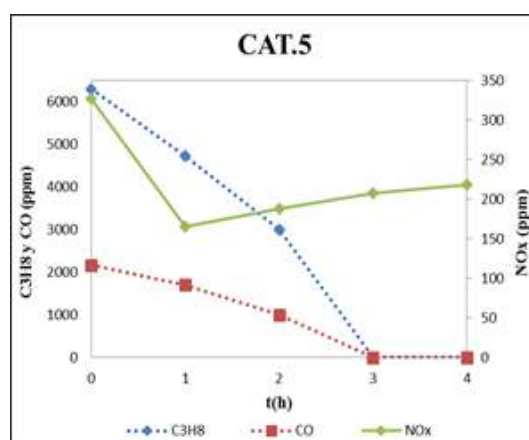


Figura 7. Composición de propano, CO y NOx a la salida del reactor para el CAT.5 monometálico de Ag.

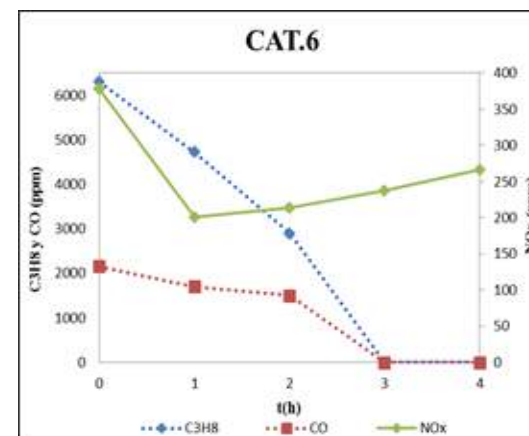
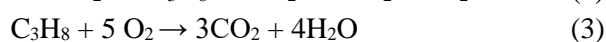
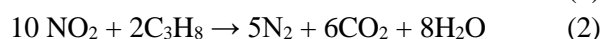


Figura 8. Composición de propano, CO y NOx a la salida del reactor para el CAT.6 bimetálico pretratado en alta severidad.

El paso inicial para la desaparición de los NOx es la reducción de NO, esto es, la oxidación catalítica del NO a NO₂ y este NO₂, el cual puede ser adsorbido en la superficie catalítica, es el que

reacciona con el propano dando N₂. Para la reducción de NO a N₂ con propano y para la combustión del mismo hidrocarburo se pueden plantear las siguientes reacciones:



En el catalizador CAT.1 se observa que después de 2 h la concentración de propano casi desaparece y la concentración de NO_x disminuye desde 350 ppm a 42 ppm (Figura 3). De igual manera el CO disminuye conforme pasa el tiempo. Es probable que la reducción de los NO_x esté llevándose a cabo por el consumo tanto del CO como del propano.

En el caso del catalizador CAT.2, la desaparición de los NO_x es similar que en el CAT.1 pero en este caso el propano se consumió totalmente a la 2 h de reacción, y nuevamente la reducción fue promovida por el propano y el CO (Figura 4).

En el caso de los catalizadores CAT.3 y CAT.4 a las tres horas ya no se tiene propano, sin embargo, los NO_x no presentan una reducción considerable. Aparentemente la reacción de oxidación (3) es favorecida sobre las reacciones 1 y 2.

Las Figuras 7 y 8 muestran los resultados obtenidos para los catalizadores CAT.5 (solo Ag) y CAT.6 (bimetálico con prueba de alta severidad). El propano a las 3 h de reacción se consume totalmente, favoreciéndose la reacción 3 principalmente y la reducción de los NO_x no fue significativa, pero se debe tomar en cuenta que el catalizador CAT.5 solo tiene Ag/Al₂O₃-WO_x y el CAT.6 recibió un tratamiento de alta severidad en presencia de SO₂.

4. Conclusiones

Las mayores conversiones de los óxidos de nitrógeno se observaron en los catalizadores CAT.1 y CAT.2 debido a que la etapa de calcinación resultó ser un factor de gran importancia, ya que los catalizadores calcinados en flujo de aire fueron superiores en la dispersión de Pt con respecto al resto de los catalizadores.

Así mismo estos catalizadores fueron los más estables durante las 4 h de evaluación. Todos los catalizadores fueron activos en la combustión de monóxido de carbón y propano hacia la formación de dióxido de carbono.

Las mayores conversiones de NO_x se

observaron en los catalizadores con altas dispersiones de Pt y con altos contenidos de Al₂O₃, así mismo estos catalizadores fueron los más estables durante las 4 h de evaluación. Todos los catalizadores fueron activos en la combustión de monóxido de carbón y propano hacia la formación de dióxido de carbón.

Los estudios de microscopía electrónica y EDS indicaron la presencia de aglomerados asociados a la presencia de Ag₂O. Así mismo, se observó por mapeo (no mostrado en este trabajo) una distribución uniforme de Pt, Ag, y W sobre la Al₂O₃. También por MEB se alcanzó a distinguir la presencia de escasos aglomerados de Al₂O₃ en el catalizador que recibió el tratamiento de alta severidad, comparándolo con el catalizador CAT.1 donde se observó una gran cantidad de formaciones fibrosas de Al₂O₃.

El área específica de los catalizadores monolíticos disminuyó después de cada evaluación catalítica y también se observó una disminución del volumen de poro probablemente asociados a depósitos de carbón o Fe.

5. Agradecimientos

Agradecemos los apoyos otorgados por la Universidad Autónoma Metropolitana, el Instituto Politécnico Nacional y CONACYT.

6. Referencias

- [1] U. Deka, A. Juhin, E. A. Eilertsen, H. Emerich, M. A. Green, S. T., Weckhuysen B. M. Korhonen, A. M. Beale, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 4809–4818.
- [2] C. M. Pujadas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid España (2002). (Tesis de Doctoral),
- [3] S. Briseño, V. Sagredo, H. Del Castillo, *Revista Latín Am. Metal. Mat.*, 32 (1) (2011) 129-135.
- [4] V. Praveena, J. M. L. Martin, *Journal of the Energy Institute*, (2017) 1-17 in press.
- [5] A. Keshavaraja, X. She, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B Environ.*, 27 (2000) L1-L9.
- [6] K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal. B Environ.*, 25 (2002) 239-247.
- [7] H. Abdulhamid, E. Fridell, M. Skoglundh, *Catal. Today*, 30/31 (2004) 161-168.
- [8] M. E. Hernández-Terán, G. A. Fuentes, *Fuel*, 138 (2014) 91–97.
- [9] M. Piumettri, S. Bensaid, D. Fino, N. Russo, *Catalysis, Structure and Reactivity*, 1(4) 2015, 155-173.

REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRATO CON PdSn/Al₂O₃

A.H. Pizarro*, E. Díaz, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, A.F. Mohedano

Departamento Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

**E-mail: alejandro.herrero@uam.es*

Resumen

Se ha estudiado la reducción catalítica de nitrato en agua con catalizadores bimetalicos de PdSn soportados sobre γ -Al₂O₃. Los catalizadores se prepararon mediante impregnación húmeda secuencial de Sn y Pd, con relaciones de PdSn de 1:1 a 1:3 (peso). La actividad catalítica se evaluó en condiciones de operación suaves (25 °C, 1 atm) con H₂ como agente reductor y CO₂ como acidificante. Se alcanzó una conversión de nitrato completa en todos los casos en tiempos cortos de reacción, consiguiendo valores de selectividad a N₂ del 86%. Se comprobó la estabilidad del catalizador y la ausencia de lixiviación en un ensayo de larga duración.

Palabras clave: reducción, nitrato, nitrito, Pd, Sn, estabilidad.

Abstract

PdSn catalysts supported on γ -Al₂O₃ have been studied for the catalytic reduction of nitrate. The catalysts were prepared with sequential impregnation of Sn and Pd, reaching PdSn ratios of 1:1 to 1:3. The catalytic activity was evaluated under mild operating conditions (25 °C, 1 atm) with H₂ as a reducing agent and CO₂ as an acidifier. Complete nitrate conversions were achieved in less than 1 h, reaching selectivity values to N₂ of 86%. The stability of the catalyst and the absence of metal leaching in a long-term test.

Keywords: reduction, nitrate, nitrite, Pd, Sn, stability.

1. Introducción

La acumulación de NO_3^- en aguas subterráneas se ha convertido en un problema relevante de contaminación ambiental en las últimas décadas a consecuencia de las actividades agropecuarias intensivas. Por otro lado, el consumo de agua procedente de acuíferos contaminados con NO_3^- se ha relacionado con la aparición de enfermedades como la metahemoglobinemia. En la Unión Europea se han detectado niveles de NO_3^- superiores a los permitidos (50 mg/L) en un 13% de las estaciones de medida [1]. Por ello, organizaciones supranacionales como la Agencia de Protección Medioambiental de EEUU (USEPA) o la Unión Europea y la Organización Mundial de la Salud (OMS) han establecido límites de concentración de NO_3^- (44,3-50 mg/L) en aguas destinadas al consumo humano [2].

Se han evaluado diferentes tecnologías para la eliminación de NO_3^- en agua. Entre los procesos no destructivos destacan el uso de separación mediante membranas [3], la electrodesionización [4] o el intercambio iónico [5]. Por su parte, las tecnologías destructivas, que transforman el NO_3^- en especies inocuas para los seres vivos, suelen presentar algunos inconvenientes. Por ejemplo, los procesos biológicos suelen ser altamente eficientes de cara a la eliminación de NO_3^- pero difícilmente aplicables a la producción de aguas de consumo humano [6], mientras que la aplicación de tecnologías electrolíticas para la reducción de NO_3^- pueden producir en la celda de oxidación compuestos clorados, por ejemplo cloratos [7,8].

Como alternativa a estos tratamientos, la reducción catalítica de NO_3^- permite la transformación de NO_3^- a N_2 con una alta selectividad, que depende del tipo de catalizador y de las condiciones empleadas, siendo el pH y la relación H/N las variables más influyentes. Los catalizadores más empleados para llevar a cabo esta reacción de reducción presentan una fase activa constituida por Pd y un segundo metal, que puede ser Cu, Sn o In [9-11]. La versatilidad de los catalizadores basados en Pd hace posible su uso en multitud de tratamientos de aguas. En particular, para la reducción de nitrato se ha usado PdCu en la mayoría de los trabajos, si bien se ha observado la lixiviación de Cu durante el tratamiento [12], lo que ha llevado a usar como alternativa catalizadores bimetalicos basados en PdSn y PdIn. Ambos metales pueden ser incorporados mediante coimpregnación o bien impregnación secuencial de las sales precursoras, aunque la reducción catalítica de nitrato con catalizadores de PdSn preparados de forma secuencial ha sido poco estudiada [13]. Dependiendo del método de impregnación se consigue una mayor o menor accesibilidad de los

reactivos a los centros activos de Pd. Se ha observado en ambos métodos de impregnación la existencia de una proporción óptima entre ambas especies, en términos de actividad catalítica y de selectividad a N_2 . El exceso de Sn o In provoca una disminución de la actividad catalítica [2].

El objetivo de este trabajo es el estudio de la actividad y estabilidad de catalizadores de PdSn soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la reducción de NO_3^- con H_2 y CO_2 como agentes reductor y acidificante, respectivamente. Los catalizadores se han sintetizado mediante impregnación húmeda secuencial con el fin de generar nanopartículas de óxido de Sn reducible en la superficie de la alúmina, sobre las que se impregnará posteriormente Pd, lo que facilitará la accesibilidad de los reactivos a los centros activos de este metal.

2. Experimental

2.1. Preparación de catalizadores

Se sintetizaron catalizadores bimetalicos de PdSn con una concentración nominal de Pd del 3,6% en peso y diferentes concentraciones de Sn. Se empleó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sasol) en polvo (< 0,1 mm) y en esferas (1 mm). La impregnación del Sn se llevó a cabo en primer lugar usando una disolución de $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99,99%) en metanol. El material se secó durante 2 h en condiciones ambientales y posteriormente a 100 °C en estufa durante 15 h. A continuación, el material se calcinó a 500 °C durante 2 h y se llevó a cabo una segunda impregnación con una disolución acuosa de PdCl_2 (Sigma, 99,99%) (0,1 M HCl). El sólido resultante se secó y calcinó siguiendo el mismo procedimiento de la primera impregnación. En todos los casos, el catalizador preparado se redujo a 100 °C con H_2 (35 N mLN/min) durante 1 h. La relación másica Pd:Sn varió desde 1:1 a 1:3, dando lugar a los siguientes catalizadores PdSn1, PdSn2, PdSn3, haciendo referencia el número a la relación másica Sn:Pd. El catalizador usado en el ensayo de estabilidad se denominó PdSn1-E debido a su configuración en esferas.

2.2. Caracterización de catalizadores

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron empleando diferentes técnicas con el fin de obtener información sobre sus propiedades químicas y texturales. Los ensayos de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un equipo X'Pert PRO PANalytical equipado con un monocromador de Germanio y un detector Xcelerator. Las fases cristalinas se identificaron utilizando la base de

datos cristalográfica PDF 2014. La concentración de metal en los catalizadores se analizó mediante fluorescencia de rayos X con un espectrómetro TXRF EXTRA-II (Rich & Seifert, Alemania), mientras que su concentración en superficie se determinó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) con un espectrómetro VG Escalab 200R spectrometer.

La estructura porosa del catalizador se determinó mediante el análisis de las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ con un equipo Micromeritics Tristar 3000. Las muestras se desgasificaron previamente a $160\text{ }^\circ\text{C}$ y $5\cdot 10^{-3}$ Torr durante 20 h. La superficie específica se calculó mediante el método BET (SBET). El catalizador PdSn1-E fue analizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio FEI INSPECT equipado con un sistema de análisis EDX (Oxford Instruments), para conocer la distribución del metal en su interior.

2.3. Ensayos de actividad y estabilidad catalítica

Los experimentos de reducción catalítica para analizar la actividad de los diferentes catalizadores sintetizados se realizaron en condiciones ambientales ($25\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm) en un reactor termostatzado de 0,6 L de capacidad, operando en discontinuo con agitación magnética (700 rpm). Se usó una concentración de 1,61 mM (100 mg/L) de NO_3^- ($NaNO_3$, PANREAC) y 1 g/L de catalizador en polvo. Los experimentos se llevaron burjueando una mezcla $H_2:CO_2$ (1:1) con un caudal de 50 mLN/min, y que proporcionó un pH inicial de 5. Se descartaron limitaciones por transferencia de materia interna y externa tras experimentos preliminares donde se varió la agitación, el caudal de gas y el tamaño de partícula. Previamente al inicio del experimento el catalizador se mantuvo en suspensión en agua bajo agitación continua, burbujueando 20 mLN/min de H_2 y CO_2 durante 20 min. La reacción dio comienzo al añadir una disolución de ion nitrato a dicha suspensión hasta alcanzar un volumen final de 0,5 L y una concentración de 1,61 mM. Una vez comenzada la reacción se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción, que se filtraron con filtros de PTFE ($0,45\text{ }\mu\text{m}$). Finalmente, se evaluó la estabilidad del catalizador en esferas PdSn1-E en un ensayo de larga duración (100 h) utilizando un reactor cesta (Carberry Spinning Catalyst basket) de Autoclave Engineers[®] provisto con sensores de temperatura, presión y flujo de gases. La temperatura de reacción se situó a $10\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura representativa de aguas subterráneas. La disolución acuosa de NO_3^- fue alimentada al reactor con un

caudal de 0,5 mL/min y un flujo continuo de 0,1 mLN/min y 15 mLN/min de H_2 y CO_2 , respectivamente, dando lugar a un tiempo espacial de $66\text{ kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}_{NO_3}^{-1}$.

2.4. Métodos de análisis

La concentración de NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ se analizó mediante cromatografía iónica (Metrohm 930 Compact IC Plus) usando una columna Metrosep A Supp 5, empleando una solución acuosa de 3,2 mM Na_2CO_3 y 1 mM de $NaHCO_3$ como fase móvil en el análisis de aniones, y una solución de 1,7 mM HNO_3 y 0,7 mM ácido dipicolínico para el análisis del catión. La hidroxilamina formada durante la reacción se analizó mediante un método colorimétrico empleando $K_3Fe(CN)_6$. La concentración de metal en el efluente de reacción se determinó mediante fluorescencia de rayos X con un espectrómetro TXRF EXTRA-II (Rich & Seifert, Alemania). La cantidad de gases producidos durante la reacción se indica como N_2 , calculada a partir de la cantidad de ión nitrato inicial y la de compuestos nitrogenados presentes en el medio acuoso.

3. Resultados y discusión

El análisis de los catalizadores mediante DRX confirmó la presencia de fases cristalinas asociadas al soporte y a los metales incorporados. El difractograma del catalizador PdSn1 se presenta en la figura 1, donde los picos asociados a SnO_2 se identificaron en valores de $2\theta = 26,4, 34,1, 38,2$ y $51,8^\circ$. La presencia de SnO_2 se confirmó tras calcinar el material a altas temperaturas [13]. Además, se observaron los picos correspondientes a las fases de Pd y PdO. El análisis de los catalizadores PdSn2 y PdSn3 arrojó resultados similares.

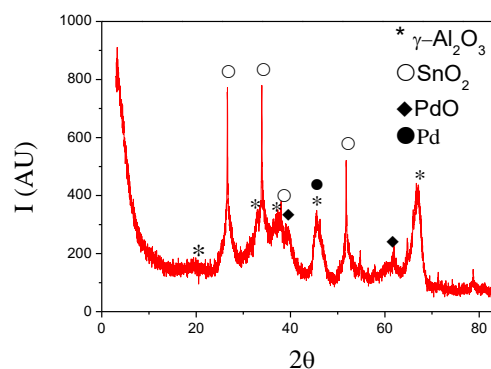


Figura 1. Difractograma del catalizador PdSn1.

La tabla 1 muestra los valores de la superficie BET obtenidos para los catalizadores sintetizados y la concentración total de cada metal. Se aprecia una disminución en los valores de área conforme aumenta la cantidad de metal impregnado ($SBET_{Al_2O_3}$: 158 m^2/g), posiblemente debido al bloqueo de poros por parte de los metales.

Tabla 1. Valores de superficie BET y concentración total de los metales incorporados de los materiales (% en peso).

| Soporte/ Catalizador | SBET (m^2/g) | Pd (%) | Sn (%) |
|-------------------------|---------------------|-----------|-----------|
| Al_2O_3 | 158 | - | - |
| PdSn1 | 144 | 3,7 | 3,7 |
| PdSn2 | 134 | 3,1 | 5,5 |
| PdSn3 | 117 | 2,8 | 8,3 |

La figura 2 muestra los resultados obtenidos en la reducción catalítica de NO_3^- . Como puede verse, se obtuvo una conversión de NO_3^- completa en menos de 60 min de reacción en todos los casos. Se obtuvieron valores de velocidad inicial de 1,4, 4,3 y 3,1 $mmol\min^{-1}g_{Pd}^{-1}$ para PdSn1, PdSn2 y PdSn3, respectivamente. Los valores de pH del efluente final se situaron entre 5,3 y 5,5.

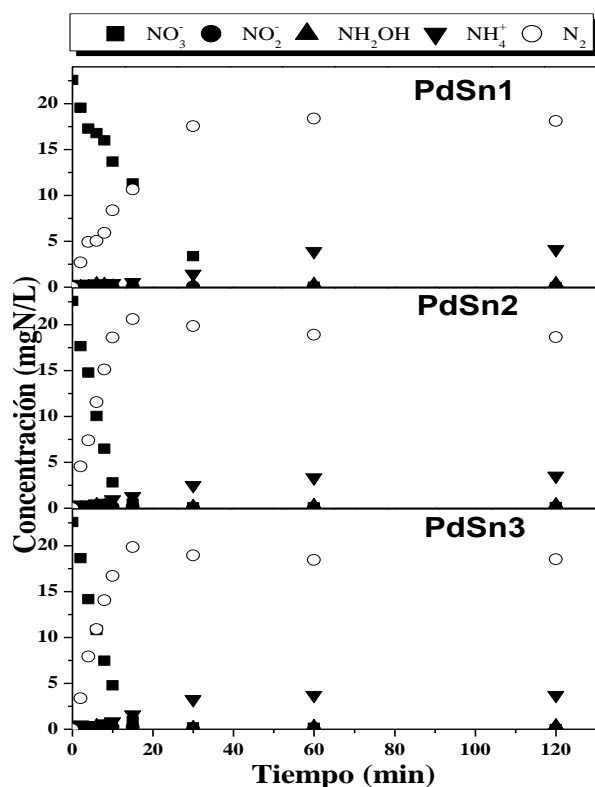


Figura 2. Reducción de NO_3^- con catalizadores de PdSn (25 °C, 1 atm, pH_0 5, [catalizador] $_0$ = 1 g/L, $[NO_3^-]_0$ = 1,61 mM $Q_{H_2+CO_2}$ = 50 mLN/min).

El catalizador PdSn2 mostró la máxima actividad (Tabla 1). Esta mayor actividad para la relación Pd:Sn de 1:2 se atribuye a una mayor interacción entre ambas fases activas. Para proporciones de Sn mayores se produjo una disminución de la actividad catalítica, al dificultarse la reducción del óxido de Sn por parte del Pd. Se alcanzaron selectividades a N_2 en torno a 86% a conversiones completas de NO_3^- con todos los catalizadores estudiados. En los efluentes finales de reacción se detectó NO_2^- (1 mg/L), NH_4^+ (4 mg/L) e hidroxilamina (< 1 mg/L).

Las micrografías de SEM de catalizador PdSn1-E seccionado (Figura 3) muestran una zona oscura en la parte externa de las esferas. El análisis semicuantitativo de la sección transversal del catalizador mediante escaneo lineal con EDX (Fig. 3a) reveló una acumulación de Pd en la corteza de la esfera y una distribución más homogénea del Sn, con respecto al Al, posiblemente debido al uso de metanol durante la impregnación. La distribución preferente del Pd en la superficie es similar a la descrita en un trabajo anterior [14], y permite una mayor accesibilidad de los reactivos.

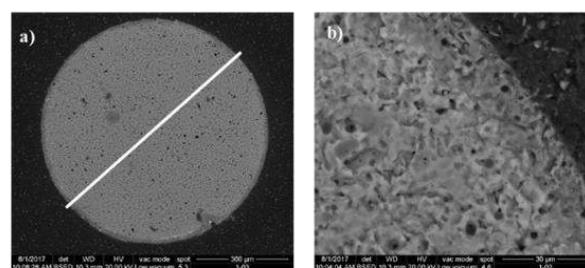


Figura 3. Imágenes de SEM del catalizador PdSn1-E seccionado.

La estabilidad de los catalizadores PdSn/ γ - Al_2O_3 se evaluó en un ensayo de larga duración (100 h) con el catalizador PdSn1-E. En la figura 4 se muestra la evolución de NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ en dicho ensayo. Una vez alcanzando el estado estacionario, se obtuvieron valores de conversión de NO_3^- entre el 60 y 70% durante todo el experimento. La concentración de NO_2^- y de NH_4^+ se mantuvo constante, en torno a 1,5 mg/L y 5 mg/L, respectivamente. Se analizó el catalizador mediante TXRF antes y tras el ensayo catalítico pudiendo constatare la ausencia de lixiviación de Pd y Sn (Tabla 2).

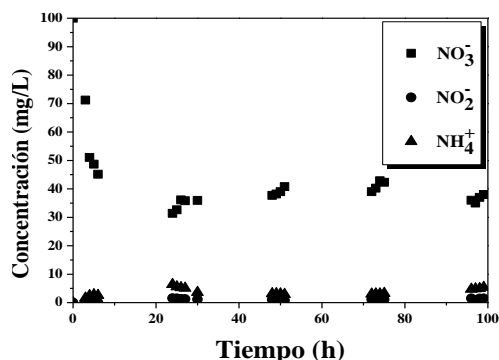


Figura 4. Ensayo de larga duración de reducción de NO_3^- con PdSn1-E (10°C , 1,3 atm, pH_0 5, $\tau = 66 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-]_0 = 1,61 \text{ mmol/L}$ (100 mg/L), $\text{QH}_2:\text{QCO}_2$ 0,15 mlN/min:15 mlN/min).

La relación atómica superficial y la proporción de especies de Pd se analizó mediante XPS para el catalizador impregnado y calcinado, tras la reducción de la fase metálica a 100°C con H_2 y tras el ensayo de reducción de nitrato de larga duración (Tabla 2). En el catalizador calcinado las concentraciones de Pd y Sn superficial son semejantes. Sin embargo, la concentración de Pd en superficie disminuyó hasta una tercera parte del valor inicial tras la reducción, y especialmente tras el ensayo de larga duración. La cantidad de Sn en la superficie permaneció prácticamente inalterada. La disminución de Pd en la superficie puede atribuirse a su interacción con el Sn durante la reacción, ya que la concentración de Pd medida mediante TXRF no varía tras el ensayo, como puede verse en la Tabla 1. La disminución de Pd superficial es parecida a la observada en un trabajo previo, en el que se empleó una temperatura de reducción con H_2 de 500°C [13]. La en la región de $\text{Sn}3d_{5/2}$ muestra un pico a 488 eV, representando una sola fase de SnO_x . La relación $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{2+}$ aumentó significativamente tras la reducción previa y tras el ensayo de larga duración.

Tabla 2. Concentración superficial y media de Pd y Sn, y relación $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{2+}$ en el catalizador PdSn1-E.

| Catalizador | XPS | | | TXRF | |
|----------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|--------------|--------------|
| | MPd _{XPS} (At. %) | MSn _{XPS} (At. %) | Pd ⁰ / Pd ²⁺ | Pd (%, p) | Sn (%, p) |
| PdSn1-E calcinado | 1,45 | 1,45 | 0,57 | 4,2 | 3,7 |
| PdSn1-E reducido | 1,10 | 1,42 | 1,19 | - | - |
| PdSn1-E usado | 0,5 | 1,39 | 4,22 | 4,2 | 3,6 |

4. Conclusiones

Se ha estudiado la reducción catalítica de NO_3^- en condiciones ambientales (25°C y 1 atm) con catalizadores de PdSn preparados por impregnación secuencial y usando H_2 y CO_2 como agentes reductor y acidificante, respectivamente. Se alcanzaron conversiones completas en tiempos cortos de reacción y una concentración de NH_4^+ de 4 mg/L. La estabilidad del catalizador se comprobó durante un ensayo de 100 h de duración operando en continuo. No se observó lixiviación de las fases activas implicadas en la reacción si bien la concentración de Pd en superficie disminuyó durante la reacción.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad la financiación recibida para la realización de este trabajo a través del proyecto CTM2016-76564-R.

6. Referencias

- [1] Eurostat (2012).
- [2] J. Martínez, A. Ortiz, I. Ortiz, *Applied Catalysis B: Environmental*. 207 (2017) 42.
- [3] K. Häyrynen, E. Pongrácz, V. Väisänen, N. Pap, M. Mänttari, J. Langwaldt, R.L. Keiski, *Desalination*. 240 (2009) 280.
- [4] K. Salem, J. Sandeaux, J. Molénat, R. Sandeaux, C. Gavach, *Desalination*. 101 (1995) 123.
- [5] A. Pintar, J. Batista, *Applied Catalysis B: Environmental*. 63 (2006) 150.
- [6] E. Hoseinzadeh, A. Rezaee, M. Farzadkia, *Journal of Molecular Liquids*. 246 (2017) 93.
- [7] S. Pulkka, M. Martikainen, A. Bhatnagar, M. Sillanpää, *Separation and Purification Technology*. 132 (2014) 252.
- [8] G. Pérez, A.R. Fernández-Alba, A.M. Urriaga, I. Ortiz, *Water Research*. 44 (2010) 2763.
- [9] U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.-D. Vorlop, *Catalysis Today*, 55 (2000) 79.
- [10] N. Barrabés, J. Sá, *Applied Catalysis B: Environmental*. 104 (2011) 1.
- [11] J. Martínez, A. Ortiz, I. Ortiz, *Applied Catalysis B: Environmental*. 207 (2017), 42.
- [12] L. Calvo, M.A. Gilaranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez, *Ind. Eng. Res.* 49 (2010) 5603.
- [13] A.E. Palomares, C. Franch, A. Corma, *Catalysis Today*. 172 (2011) 90.
- [14] A. Pintar, J. Batista, I. Mušević, *Applied Catalysis B: Environmental*. 52 (2004) 49.

EFEECTO DE LA INCORPORACIÓN DE Ru COMO ADITIVO EN CATALIZADORES NiW/Al₂O₃ EN LA HDS DEL 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO

Mario González Ildelfonso^a, Elizabeth Gordillo Cruz^a, Vicente Paz del Ángel^b, José Antonio de los Reyes^{a*}

^a *Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. /Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Ciudad de México, México.*

^b *Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México, México*

*E-mail: jarh@xanum.uam.mx

Resumen

En este trabajo se estudió el efecto de la incorporación de Ru como aditivo en catalizadores con base en NiW/ γ -Al₂O₃. Se sintetizaron catalizadores RuNiW, una serie se calcinó a 400 °C y otros se secaron a 120 °C, después de la adición de Ru. Para ambos casos, se sintetizaron catalizadores con dos cargas diferentes de Ru (0.5 y 0.7 % wt). Los catalizadores se evaluaron en la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno. Al respecto, los catalizadores calcinados mostraron ser un orden de magnitud más activos, con respecto a los no calcinados. Los resultados de reducción a temperatura programada mostraron un incremento de especies NiWO₄ (precursora de la fase activa NiWS) en los catalizadores calcinados. No obstante, los estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X sugieren que el aumento en la actividad se debe al incremento en la disposición de sitios activos tipo NiWS y RuS_x. Los cuales estarían mayormente favorecidos en los catalizadores sometidos a una calcinación respecto a los no calcinados. Sin embargo, los resultados de microscopía electrónica de transmisión en alta resolución sugieren que la existencia de las especies de Ru y W en fase sulfuro presentan alta dispersión y están segregadas en su respectiva fase sulfuro.

Palabras clave: Hidrodesulfuración, NiWS, NiWO₄, 4,6-Dimetildibenzotiofeno.

Abstract

In this work, the incorporation effect of Ru as additive for NiW/ γ -Al₂O₃ catalyst was studied. Calcined and uncalcined RuNiW/ γ -Al₂O₃ catalysts were synthesized. After Ru addition, one series of the catalysts were calcined at 400 °C and the other series only dried at 120 °C. For both cases, the catalysts were prepared with different Ru loadings (0.5 and 0.7 wt %). The catalysts were tested in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. The calcined catalysts were up to one magnitude order more active than the uncalcined samples. Temperature-programmed reduction results suggested an increase of NiWO₄ species (precursor of the active NiWS phase) in calcined catalysts. Besides, X-ray photoelectron spectroscopy studies indicated that increasing active species like NiWS and RuS_x induced high activity. These active sites could be more easily formed on the calcined catalysts. However, high resolution transmission electron microscopy results suggested that Ru and W sulfided species could be well-dispersed, and they were probably isolated on the support as sulfided phase.

Keywords: Hydrodesulfurization, NiWS, NiWO₄, 4,6-Dimethyldibenzothiophene.

1. Introducción

Hoy en día uno de los propósitos de las legislaciones ambientales es minimizar la contaminación al medio ambiente. En este sentido, éstas restringen el contenido de azufre presente en combustibles diésel [1]. Así, establecen niveles bajos de azufre en los combustibles diésel (< 15 ppm), por lo que la eliminación de este elemento en los procesos de hidrotreamiento (HDT) se presenta como un reto en la industria petrolera [2].

El HDT comprende una serie de procesos, donde el S se remueve en la etapa de hidrodesulfuración (HDS). Al respecto, bajos niveles de éste requieren el procesamiento de moléculas refractarias (desulfuración profunda). El dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son moléculas refractarias presentes en la desulfuración profunda[3]. Sin embargo, esto requiere el uso de catalizadores más activos y selectivos, que los empleados tradicionalmente con base en Co (o Ni) y Mo.

El 4,6-DMDBT es una molécula refractaria en la HDS, la cual presenta un efecto estérico debido a las posiciones 4 y 6 del grupo metilo. Los reportes de la literatura, establecen que la HDS de esta molécula se lleva por dos rutas de reacción; la desulfuración directa (DDS), que consiste en la hidrogenólisis de la molécula del 4,6-DMDBT formando 3,3'-dimetilbifenilo (3,3'-DMBF); y la hidrogenación (HYD), donde ocurre la saturación parcial de los anillos de benceno dando como producto 4,6-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), con la finalidad de debilitar el enlace C-S-C y finalmente remover el S, dando como resultado la formación de 3,3'-metilciclohexiltolueno (3,3'-MCHT) y 3,3'-dimetilbicyclohexano (3,3'-DMBCH). Por un lado, la posición de los grupos metilo en el 4,6-DMDBT, inhibe la hidrogenólisis de esta molécula. Por el otro lado, la HYD no se ve afectada por las posiciones del grupo metilo. [4]. Por lo cual, se busca la implementación de catalizadores que favorezcan esta última ruta.

Los catalizadores con base en NiW han mostrado ser selectivos a la HYD, lo cual les ha conferido ventajas sobre los catalizadores tradicionales, como mayor carácter más hidrogenante de alquil-dibenzotiofenos en condiciones más severas, respecto a los catalizadores con base en Ni(Co)Mo [5]. Se ha estudiado el uso de metales nobles como aditivos, en catalizadores bimetalicos con base en Ni(Co)Mo. El uso de metales Pt, Ru y Pd como aditivos (< 1% wt), en catalizadores comerciales ha mostrado un aumento en la actividad catalítica, debido a su alta capacidad hidrogenante.[4,6] Sin embargo, el uso de Ru ha mostrado mejor

selectividad a la HYD y mayor resistencia al envenenamiento por S [6]. No obstante, el proceso de calcinación posee relevancia en la génesis de las fases activas. Por ejemplo, resultó perjudicial en catalizadores RuMo [7] y por otro, los catalizadores RuNi evaluados en la hidrodesoxigenación de fenol han mostrado un mejor desempeño después de la calcinación [8]. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue investigar el efecto de la adición de Ru a catalizadores de NiW en la actividad hidrodesulfurante. En particular, se enfatiza el estudio de la calcinación previa a la activación. Se caracterizaron los catalizadores mediante RTP, XPS y HRTEM se propone discutir esto, en relación con las propiedades catalíticas.

2. Experimental

2.1 Preparación

Se prepararon dos series de catalizadores por el método de impregnación incipiente a partir de metatungstato de amonio ($[\text{NH}_4]_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), nitrato de níquel hidratado ($\text{Ni}[\text{NO}_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) y cloruro de rutenio ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), usando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial como soporte (Dia Catalyst & Chemical Limited; $V_p=1.1525 \text{ cm}^3/\text{g}$, $A_s=215.8 \text{ m}^2/\text{g}$). La primera serie se secó a 120 °C (serie I), la otra se secó y calcinó a 400 °C (serie II). La carga de los metales fue: W 16 % en peso, Ni 3.52 % en peso y Ru 0.5 y 0.7 % en peso. La nomenclatura usada fue Ru(m)-n; donde m es el porcentaje en peso de Ru (.5, .7) y n indica la serie (I o II).

2.2 Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT

Los catalizadores se sulfuraron en una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15 % vol.) a 400 °C, previo a la evaluación en HDS. La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor batch empleando 100 mL de dodecano, 120 mg de 4,6-DMDBT y 30 mg de catalizador. Los productos de la reacción se analizaron mediante cromatografía de gases, empleando un equipo Clarus 580, Perkin-Elmer, equipado con detector de ionización de flama (FID) y una columna CPCIL-50

2.3 Técnicas de caracterización

Los experimentos de reducción a temperatura programada (RTP) de los catalizadores en fase óxido, se realizaron en un equipo AMI-90, Altamira. Para lo cual, se emplearon 50 mg de catalizador en un flujo de 10 % H_2 en Ar, con una rampa de 10 °C/min hasta 900 °C. La técnica de microscopía de transición en alta resolución (HRTEM, por sus siglas en Ingles), se obtuvieron en un equipo JEOL JEM-2200FS con pistola de emisión de campo tipo Schottky a 200 kV. La

resolución del punto fue de 0.19 nm y el límite de información fue mejor que 0.10 nm.

Las imágenes digitales HRTEM se obtuvieron utilizando una cámara CCD y se procesaron con el software Digital Micrograph de GATAN. Con el fin de preparar los materiales para la observación, las muestras de polvo se dispersaron en n-heptano y se soportaron en rejillas de cobre recubiertas con carbón holey.

Para el análisis de espectroscopía fotoelectrónica por rayos X (XPS, por sus siglas en Inglés), se utilizó un sistema operando a ultra alto vacío (UHV = 10⁻⁸ Torr) de Physical Electronics, Scanning XPS microprobe PHI 5000 VersaProbe II, con un detector MCD de 16 canales. Se utilizó una fuente de rayos X monocromática de Al K α ($h\nu$ = 1486.6 eV) con 100 μ m de diámetro. Para la descomposición de los espectros, se usó el programa CasaXPS versión 2.3.18.

3. Resultados y discusión

Los resultados de la evaluación en HDS del 4,6-DMDBT, mostraron que los catalizadores de la serie I fueron más activos que los catalizadores de la serie II. Los catalizadores calcinados (serie I) fueron un orden de magnitud más activos, respecto a los no calcinados (serie II), ver Tabla 1.

Tabla 1. Velocidad de reacción inicial en HDS de los catalizadores de la serie I y II.

| Catalizador | Vel. de reacción inicial en la HDS del 4,6-DMDBT [=] mol/gcat-s*10 ⁷ |
|--------------|---|
| Ru(.5)NiW-I | 6.3 |
| Ru(.5)NiW-II | 1.6 |
| Ru(.7)NiW-I | 4.2 |
| Ru(.7)NiW-II | 6.1 |

El rendimiento hacia varios productos a bajas conversiones se muestra en la Figura 1. Al respecto, se observó que el producto principal fue el 3,3'-DMBF, con excepción del catalizador Ru(.5)NiW-II, en el cual el producto mayoritario fue 3,3'-MCHT. Esto, posiblemente debido a cambios en la dispersión de la fase sulfuro. Por otro lado, a altas conversiones se aprecia un cambio en el rendimiento de los productos. Como se observa en la Figura 2, en este caso los productos mayoritarios son los derivados de la ruta de HYD, siendo el 3,3'MCHT el principal producto, seguido del 3,3'DMBCH.

Cabe mencionar que el catalizador Ru(.5)NiW-II no mostró conversiones mayores a 50 %.

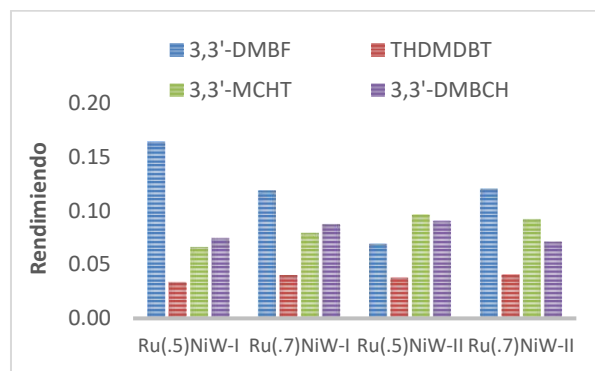


Figura 1. Comparación del rendimiento de productos de la HDS del 4,6-DMDBT a una conversión de 30 %.

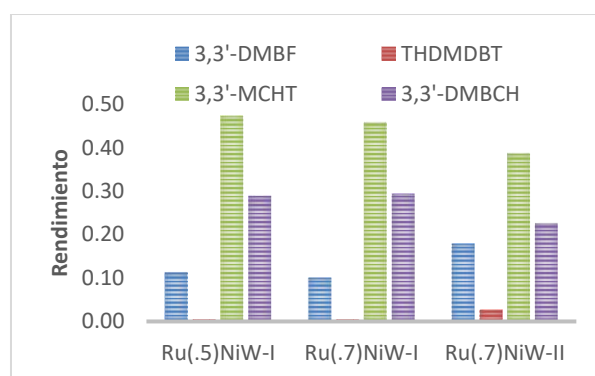


Figura 2. Comparación del rendimiento de productos de la HDS del 4,6-DMDBT a una conversión de 80 %.

El aumento en la actividad catalítica, estaría relacionado con la segregación de fases activas, como se reporta para catalizadores trimetálicos [1]. En este sentido, los estudios de RTP (Figura 3) de los catalizadores antes de sulfuración muestran que el paso de reducción de Ru, se llevó a cabo por debajo de los 300 °C [9] y la reducción de especies de Ni y W ocurrió a temperaturas mayores a los 300 °C.[10]. Se pueden observar cambios en la reducción del Ru y especies de NiW en los patrones de RTP. A saber, la presencia de especies NiWO₄ (precursora de la fase NiWS), muestra mayor intensidad en los catalizadores de la serie I, respecto a los de la serie II. Respecto a la reducción de Ru, se aprecian cambios en la banda de reducción de ambas series. Posiblemente en la serie II la reducción de aqua-complejos de cloro sea la causa de estos cambios[11] En todos los catalizadores se distinguieron las etapas de reducción del W y del Ni, correspondientes a lo reportado en la literatura. [12]. Finalmente, se aprecian cambios en el inicio de la temperatura de reducción. Estos cambios se han atribuido a diferentes tamaños de partícula [6].

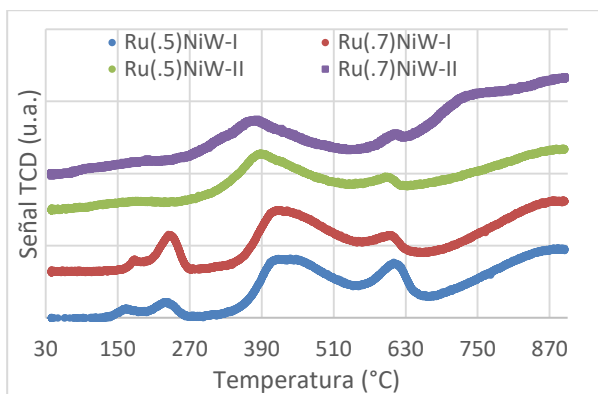


Figura 3. Perfiles de RTP de los catalizadores de la serie I y II, sin sulfurar.

El estudio de HRTEM, se realizó con la finalidad de evaluar los cambios en el tamaño de partícula en los catalizadores sulfurados Ru(.5)NiW-I y Ru(.5)NiW-II (el más activo y menos activo, respectivamente). Las Figuras 4 y 5 muestran la morfología de los catalizadores sulfurados, se pueden observar apilamientos característicos del WS₂. Estas franjas muestran estar homogéneamente dispersas en el soporte. Respecto a las partículas de Ru no se observó alguna forma esférica o cuasi-esférica característica del Ru [13], lo cual puede deberse a una distribución homogénea de nanopartículas de Ru.

La distribución de tamaño de cristales de sulfuro de tungsteno (WS₂) se calculó por medio de la medición de 300 a 400 laminillas. Las Figuras 6 y 7, muestran la distribución de tamaño de los cristales de WS₂ y de apilamiento, respectivamente. Los resultados de distribución de tamaño de cristales se exponen en la Figura 3, donde se observa que los cristales más grandes son del orden de 2-3 nm, aunque la mayor parte de ellos se tienen tamaños de 1 a 2 nm. Cabe mencionar que el catalizador Ru(.5)NiW-I muestra mayor presencia de cristales mayores a 2 nm, lo cual sugiere que su actividad puede estar relacionada a una mayor presencia de cristales de mayor tamaño.

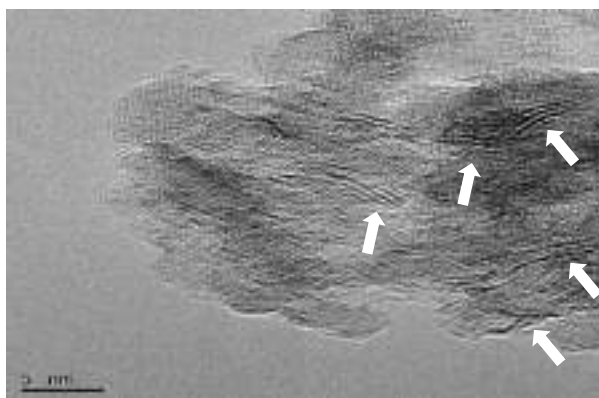


Figura 4. Imagen HRTEM del catalizador Ru(.5)NiW-I sulfurado a 400 °C.

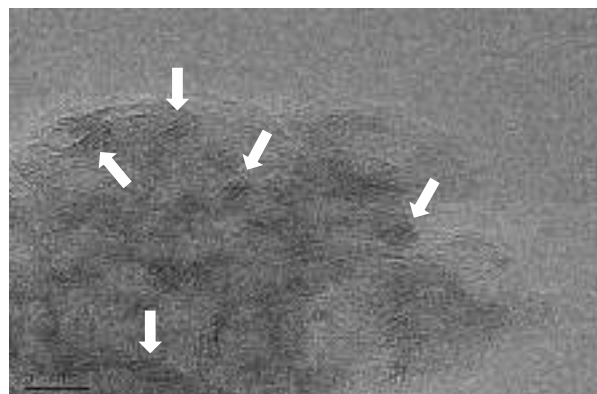


Figura 5. Imagen HRTEM del catalizador Ru(.5)NiW-I sulfurado a 400 °C.

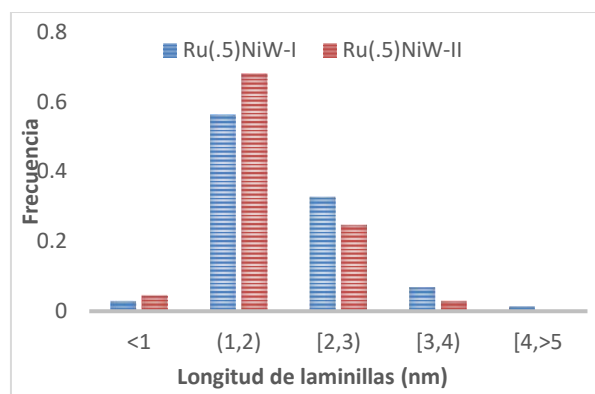


Figura 6. Distribución de tamaño de cristales de WS₂ para los catalizadores Ru(.5)NiW-I y Ru(.5)NiW-II, sulfurados a 400 °C.

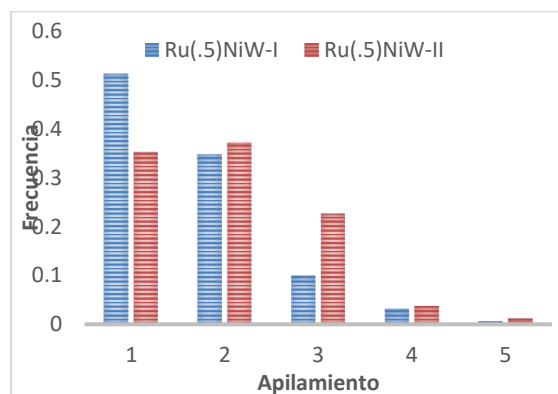


Figura 7. Distribución de apilamiento de laminillas de WS₂ para los catalizadores Ru(.5)NiW-I y Ru(.5)NiW-II, sulfurados a 400 °C.

La Figura 4 muestra la distribución de apilamiento de las laminillas de WS₂. El número promedio de apilamiento de 1 y 2, fue muy similar para ambos catalizadores. Sin embargo, se observa que los apilamientos mayores a 3, son mayoritarios en el catalizador de la serie II. El catalizador de la serie 2 presenta mayor distribución de apilamientos entre 1 y 3, pero posiblemente el tamaño de los cristales no favorezcan su promoción, respecto al catalizador Ru(.5)NiW-II.

Los análisis de XPS para los catalizadores sulfurados se muestran en las Tablas 2 y 3. En la Tabla 2 se muestra que hay mayor presencia de especies de Ni, en la fase NiWS en el catalizador Ru(.5)NiW-I, respecto al catalizador Ru(.5)NiW-II. Por otro lado, en la Tabla 3 se observa que la presencia del Ru en el catalizador de la serie I, se encuentra presente como RuS₂, en contraste con el de la serie II. Este último, muestra estar presente en una fase sulfuro incompleta (ambos casos, no presentan una estructura pirita). Lo anterior, podría indicar una mayor promoción del Ru en el catalizador Ru(.5)NiW-I en la actividad global. Sin embargo, Mitchell et al. [14], reportan que los cambios en la energía de ligadura se debe a una interacción entre metales o bien a cambios en el tamaño de partícula. Por otra parte, De Los Reyes et al. [7] mostraron que la sulfuración del Ru en una mezcla H₂S/H₂ impide una sulfuración completa del Ru, como se observa en la Tabla 2. Esto induciría una pobre dispersión del Ru y como consecuencia, una pobre actividad en la HDS. No obstante, los resultados de RTP, muestran especies segregadas, por lo cual se cree que estos cambios en la energía de ligadura, se debe a cambios en el tamaño de partícula.

Tabla 1. Composición superficial de especies de W y Ni de los catalizadores sulfurados.

| Catalizador | Composición superficial | | | | |
|--------------|-------------------------|-----------------|-----------------|------|--------------------------------|
| | W ⁴⁺ | W ⁵⁺ | W ⁶⁺ | NiWS | Ni _x S _y |
| Ru(.5)NiW-I | 65 | 14 | 21 | 76 | 24 |
| Ru(.5)NiW-II | 68 | 12 | 20 | 64 | 36 |

Tabla 2. Datos de las energías de ligadura y especies de Ru

| | Ru 3d _{5/2} BE (eV) ± 0.2 | Ru 3p _{3/2} BE (eV) ± 0.2 | Especie |
|--------------|--|--|------------------|
| Ru(.5)NiW-I | 279.64 | 462.61 | RuS ₂ |
| Ru(.5)NiW-II | 281.15 | 462.76 | Ru-S |

En resumen, las caracterizaciones por RTP y XPS sugiere que la incorporación de Ru al 0.5 % y una calcinación previa a la activación, indujo una mejor formación de la fase mixta NiWS.

4. Conclusiones

El catalizador de Ru(.5)NiW-I mostró una mayor actividad en HDS de 4,6-DMDBT. El uso de la calcinación mostró mejorar la reducción de Ru, y la formación de especies NiWO₄. La presencia de

especies NiWO₄ induciría a mayor disponibilidad de fase activa durante la sulfuración, incrementando el tamaño de cristales de WS₂, lo cual explicaría la alta actividad de este sistema. Lo anterior concuerda con los resultados de XPS, donde queda claro que el Ru favorece la formación de la fase NiWS, cuando éste se calcinó ya que no se tendría la presencia de Ru parcialmente sulfurado.

5. Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero de CONACyT (México) por la beca 597907 y al proyecto 237857 de Ciencia Básica.

6. Referencias

- [1] S. Pessayre, C. Geantet, R. Bicaud, M. Vrinat, T.S. N'Guyen, Y. Soldo, J.L. Hazemann, M. Breyse, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 3877–3883.
- [2] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, *Catal. Today* 153 (2010) 1–68.
- [3] S. Kasahara, T. Shimizu, M. Yamada, *Catal. Today* 35 (1997) 59–64.
- [4] T. Klimova, P.M. Vara, I.P. Lee, *Catal. Today* 150 (2010) 171–178.
- [5] E.J.M. Hensen, Y. van der Meer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal.* 322 (2007) 16–32.
- [6] R.M. Navarro, P. Castaño, M.C. Álvarez-Galván, B. Pawelec, *Catal. Today* 143 (2009) 108–114.
- [7] A. De los Reyes, S. Göbölös, M. Vrinat, M. Breyse, *Catal. Letters* 5 (1990) 17–24.
- [8] O.U. Valdés-Martínez, V.A. Suárez-toriello, J.A.D.L. Reyes, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Catal. Today* 296 (2017) 219–227.
- [9] P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C. Scott, J. Goldwasser, *Appl. Catal. A, Gen.* 170 (1998) 307–314.
- [10] V.A. Suárez-toriello, C.E. Santolalla-vargas, J.A.D.L. Reyes, A. Vázquez-zavala, *J. Mol. Catal.* 404 (2015) 36–46.
- [11] J.M. Fletcher, W.E. Gardner, E.W. Hooper, K.R. Hyde, F.H. Moore, J.L. Woodhead, *Nature* 199 (1963) 1089.
- [12] B. Scheffer, P. Molhoek, J.A. Moulijn, *Appl. Catal.* 46 (1989) 11–30.
- [13] C. Geantet, S. Go, J.A. De Los Reyes, M. Cattenot, M. Vrinat, M. Breyse, *Catal. Today* 10 (1991) 665–680.
- [14] P.C.H. Mitchell, C.E. Scott, A.G. Grimblot, *J. Catal.* 489 (1987) 482–489.

USE OF WASTES FROM CHEMISTRY LABS FOR SCIENCE MAJORS AS A SOURCE OF PHOTOCATALYTIC MATERIALS FOR WASTEWATER TREATMENT

Melisa Suarez^a, Ricardo Torres- Palma^b, Yenny Ávila- Torres^{a,*}

^a Grupo de investigación en química de coordinación y organometálica/ Escuela de Química/ Facultad de Tecnologías/ Universidad Tecnológica de Pereira/ QCOAMMSB, La Julita, Pereira, Colombia.

^b Grupo de Investigación en Remediación ambiental y Biocatálisis (GIRAB), Instituto de Química, Facultad de Ciencias exactas y naturales, Universidad de Antioquia, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia.

*E-mail: yennypatricia.avila@utp.edu.co

Resumen

Se realizó una fotodegradación de Orange II con sulfuro de cadmio. Orange II es un colorante monoazo orgánico ampliamente utilizado en la industria textil. El sulfuro de cadmio es un semiconductor con una brecha de alrededor de 2.6 eV que permite propiedades fotocatalíticas. Este semiconductor se caracterizó mediante las siguientes técnicas: UV-Vis en estado sólido, espectroscopia Raman, EDS y microscopía electrónica de barrido. El proceso de degradación se optimizó con respecto a los siguientes parámetros: pH, concentración, proporción, DQO y peróxido de hidrógeno. El porcentaje de descoloración encontrado fue cercano al 50% en ausencia de H₂O₂ - CdS en la región visible, y cerca del 72% con H₂O₂ en la región UV.

Palabras clave: Naranja II, semiconductor, residuos, sulfuro de cadmio.

Abstract

Photo-degradation of Orange II (conventional product of organic chemistry practices) was performed with cadmium sulfide from of wastes involved in cation qualitative determinations (inorganic and analytical chemistry practices). Cadmium sulfide (CdS) is a semiconductor with a small GAP with respect to titanium (TiO₂). This property gives to place photocatalytic properties. Likewise, this behavior allows that CdS presents ability to degrade organic matter using visible radiation. This semiconductor was obtained as an impure residue and characterized using following techniques: electronic solid state with the diffuse reflectance technique; Raman spectroscopy, EDS and scanning electron microscopy. Moreover, Orange II is an organic monoazo dye synthesized in organic chemistry laboratory practice. These azo dyes promote mutations in human, which is necessary investigates mechanisms and techniques that can eliminate these reduce.

Keywords: Orange II dye, semiconductor, cadmium sulfide.

1. Introducción

En el contexto de la química orgánica, los estudiantes han sintetizado los colorantes azoicos, con el objetivo de ubicarse en la industria textil. Estos son ampliamente utilizados en diferentes sectores industriales, tales como la fabricación de textiles, alimentos, cosméticos y drogas. Estos representan más del 70% de los colorantes utilizados durante la tinción de las telas. La descarga de colorantes azoicos hacia el medio ambiente genera implicaciones para la salud pública y los ecosistemas. De hecho, muchos colorantes azoicos y sus productos de degradación pueden generar alergias, cáncer o mutaciones [1-3]. Además, la descarga de estos contaminantes a los ecosistemas impide el desarrollo de plantas acuáticas. Los colorantes azoicos presentan grupos azo que le confieren a estos químicos cierta resistencia a la luz, ácidos, bases y oxígeno [4-7].

Dentro de los métodos convencionales de purificación del agua; se pueden aplicar varias tecnologías disponibles para tratar colorantes, entre los que podemos mencionar: Físico-químicos, por adsorción, coagulación-floculación, oxidación avanzada y membranas de filtración. Dentro de los métodos químicos existen procesos catalíticos o fotoquímicos con generación de especies reactivas de oxígeno. Entre el amplio grupo de semiconductores, el sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor de los grupos II-VI de la tabla periódica. Se han observado dos estructuras cristalinas en estado sólido, con valores de GAP 2.42 eV para la fase cúbica y 2.5 eV para la fase hexagonal [8-13]. CdS se genera en la relación de prácticas analíticas e inorgánicas con el análisis cualitativo de cationes. Los estudiantes que utilizan el criterio de Pearson para separar los cationes de I, II, III, IV y V con sus respectivos contraiones tales como: cloruros, sulfuros, hidroxidos y carbonatos. Por lo tanto, este desecho se encuentra como una mezcla de cationes de sulfuros de plomo (II), dentro del grupo II en medio ácido y básico. En este estudio experimental, informamos la caracterización de un desecho de CdS-PbS, utilizando técnicas RAMAN, EDS, SEM y reflectancia difusa UV-Vis. Posteriormente se degradó el colorante azo obtenido como residuo en prácticas orgánicas, utilizando las variables que permitieron establecer las condiciones óptimas tales como: temperatura, ácido y medio básico, decoloración porcentual y absorción UV-Vis en disolución.

2. Experimental

Espectrómetro BX441 OLYMPUS, detector confocal de alta resolución con CCD, fuente de excitación láser en estado sólido para 784.29 nm.

Las imágenes SEM (microscopía electrónica de barrido) se obtuvieron con un SEM JSM-7800F de JEOL (microscopio electrónico de emisión de campo) a 5 kV. El estudio de la composición química se realizó con un sistema EDS de EDAX PEGASUS (Apollo XL3 + HiKari) a 15 kV. Los patrones de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro X'Pert PRO-MRD (PW3050 / 65) de PAnalytical en incidente de pastoreo (0,60) utilizando radiación $K\alpha$ Co. Reactor Lote con 4 lámparas UV 12 w, OPALUX T8-20W BLB 110V IRC: 69% LM: 1200. Los espectros UV-Vis-NIR (reflectancia difusa, 40000-4000 cm^{-1}) se registraron en un espectrofotómetro Cary-5E (Varian). Fotorreactor, fuente de luz y procedimientos de irradiación: un reactor discontinuo con 4 lámparas Vis 12 w, OPALUX T8-20W BLB 110V IRC: 69% LM: 1200 se colocaron dentro de un recipiente cilíndrico Pyrex. Se colocó un filtro de luz para cortar completamente claro por debajo de 470 nm fuera de la chaqueta Pyrex para garantizar la irradiación con luz visible.

Materiales

El sulfuro de cadmio se obtuvo como desecho en prácticas inorgánicas y analíticas. Esta mezcla compuesta con plomo (II) y cadmio (II) se purificó y precipitó en tioacetamida como CdS. El precipitado naranja obtenido fue colocado en un horno de mufla a 450 ° C para eliminar la materia orgánica [15-19]. Después de eso, CdS se recristalizó con agua destilada a 45 ° C. Los resultados fueron: rendimiento 75%, absorción atómica Cd 46%. El colorante naranja II se sintetizó en la práctica orgánica.

3. Resultados y discusión

Sulfuro de cadmio (1)

El compuesto de sulfuro de cadmio (1) se caracterizó por técnicas espectroscópicas y estudios de difracción de rayos X en polvo. En este compuesto, los modos vibratorios fotónicos dan una indicación sobre el mecanismo de transición de fase para α CdS- β CdS. Los armónicos para las estructuras hexagonales y cúbicas se observan a ~ 300 cm^{-1} , SI 1. La banda de fondo ancha corresponde a la señal superpuesta de fotoluminiscencia [14]. Las micrografías SEM / EDS revelan que la morfología de la superficie se caracteriza por agregados y que hay grandes cantidades de huecos. En todos los casos, el tamaño del grano es de dimensiones nanométricas. Como se ve en la **figura 1**, las superficies no son homogéneas y esto podría estar asociado al proceso de nucleación controlado. El proceso puede estar dominado por la nucleación del ion por tipo de ion.

Se observa una mezcla de cristales hexagonales y cubos distorsionados. Esto corresponde a una fase metaestable. El crecimiento hexagonal puede asociarse con Wurtzita policristalina (α -CdS). Las reacciones de complejación entre el cloruro de cadmio y la tiourea no van seguidas de la formación de partículas esféricas. Las estructuras microcristalinas tienen un alto grado de desorden; los cristallitos tienen muchas regiones pequeñas de α -CdS que coexisten con muchas regiones pequeñas de β -CdS. Según lo determinado por EDS, los elementos predominantes en el compuesto fueron Cd 49% y S 49%; hubo cantidades menores de los elementos Pb y C ~ 2%. Este resultado fue consistente con la síntesis que reveló que el cadmio y el sulfuro se encuentran en la relación 1: 1. Los espectros de reflectancia mostraron transiciones a energía más baja asociada con la GAP (470 nm). En la literatura, se informó que el GAP para α -CdS fue 2.6 eV. La función modificada de Kubelka Munk permitió la determinación de Eg aplicando la siguiente ecuación: $F(R) = (1-R)^2 / 2R$, donde R es la reflectancia; F(R) es proporcional al coeficiente de extinción (α), **figura 2**. El GAP para este sistema es 2.6 eV [15].



Figura 1. Micrografías SEM de CdS

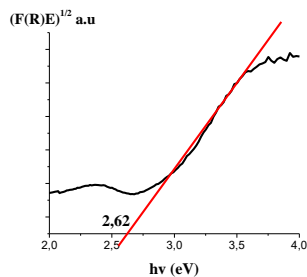


Figura 2. Función Kubelka-Munk vs. Energía de luz absorbida

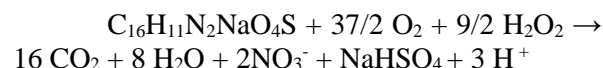
Colorante naranja II (2)

La transición $n-\pi^*$ en los colorantes azo es, probablemente, la componente de baja frecuencia de las dos bandas $n-\pi^*$ previamente degeneradas. La intensidad y polarización de la banda $n-\pi^*$ formalmente prohibida y de baja frecuencia puede explicarse suponiendo una mezcla de la banda $n-\pi^*$ con la banda fuerte y de baja frecuencia responsable del color en los colorantes azoicos. Los colorantes azoicos contienen cromóforos con interacciones intramoleculares de transferencia de carga y, por lo tanto, sus bandas de absorción UV-Vis dependen de la combinación estos estos

elementos donadores de electrones. La otra banda de absorción correspondiente a la energía más alta encadenada a 241 nm se localiza en los anillos aromáticos y corresponde a una transición ($\pi \rightarrow \pi^*$). A una longitud de onda de 482 nm, se observa la banda característica -NN- que está relacionada con los anillos de benceno y naftaleno unidos al grupo -NN-. En un medio básico moderado (pH = 7.2), la especie electrofílica es un ion diazónico (ArN_2^+) en equilibrio con los compuestos $Ar-N=N-OH$ y $Ar-N=N-O-Na^+$. A pH = 8.0 y después de 50 min se observa estabilidad; por encima de este valor de pH, la desprotonación en fenol promueve una mayor reactividad. El fenoxi es más activo que la especie inicial. En un medio ácido, el grupo SO_3^- está protonado, lo que aumenta la inestabilidad del sistema. A pH = 6.2 y después de 50 min, hay un punto isobéptico, donde las especies básicas y ácidas están en equilibrio.

Degradación del colorante naranja II

Los radicales $HO\cdot$ formados en la superficie iluminada del semiconductor eran agentes oxidantes extremadamente potentes que atacaban tanto a las moléculas orgánicas adsorbidas como a la superficie del catalizador, de una forma no selectiva, produciendo su mineralización del primero. La degradación muestra una disminución en el porcentaje de absorción del colorante naranja II en comparación con el de la solución en presencia de CdS a 482 nm y pH 8,0. El porcentaje de degradación es constante después de 50 min. En este momento, la decoloración de las soluciones de tinte correspondientes era incompleta, lo que sugiere la presencia de intermedios, que pueden experimentar una mayor oxidación fotocatalítica, **figura 3**. La prueba de irradiación (la fuente era una lámpara UV de 120 W que emitía a 253.7 nm muestra una destrucción del color del orden del 70% en 50 minutos en presencia de H_2O_2 . La estequiometría general para la mineralización de Orange II puede escribirse como:



Además del resultado anterior, se observó que el pH disminuía según el proceso de mineralización. En nuestro caso, el pH final fue de 7.6 y el pH inicial fue de 8.0, debido al hecho de que el pH de los compuestos intermedios es ácido. Una explicación para esto es la formación de ácido carboxílico y complejos de Cd. Hay un aumento en el TOC eliminado debido a la adsorción de Orange II.

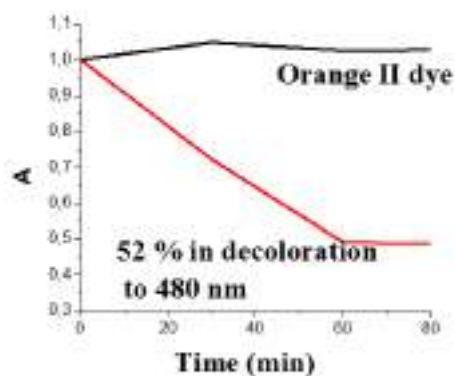


Figura 3. Degradación de naranja II con CdS

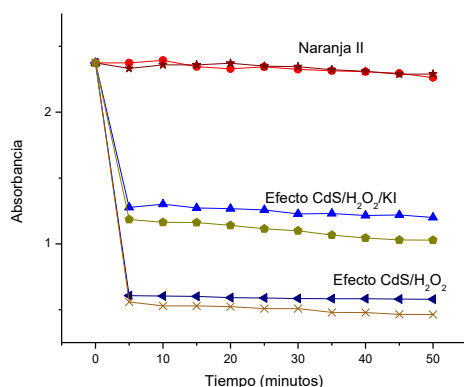


Figura 4. Degradación de naranja II con diferentes parámetros

4. Conclusiones

Se llevó a cabo la degradabilidad de un colorante azo-reactivo utilizando CdS como fotocatalizador. Se prepararon soluciones de colorante de 3 mmol / l justo antes de la irradiación. Se usaron lámparas de 4 W en la región visible. La destrucción parcial del color se obtuvo durante los primeros 50 min de irradiación. Se destruyeron algunos anillos aromáticos y también se redujo el grupo azo a amina después de 50 minutos de irradiación. La misma técnica también se aplicó al sistema H_2O_2 / CdS. La fuente de radiación era una lámpara UV de 120 W que emitía a 253,7 nm, protegida por medio de un tubo de cuarzo. La pareja UV / H_2O_2 permite un aumento en la decoloración del orden del 70% para colorantes azo reactivos. El GAP de CdS, alrededor de 2.6 eV, permite la degradación de la materia orgánica en la región visible.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Universidad Tecnológica de Pereira por su apoyo financiero.

6. Referencias

- [1] Prieto, O., Feroso, J., Nuñez, Y., Del Valle, J. L. & Irusta, R. *Sol. Energy* 79, (2005), 376–383
- [2] Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte, C. & Oturan, M. A. *Environ. Chem. Lett.* 1, (2003), 38–44.
- [3] Golka, K., Kopps, S. & Myslak, Z. W. *Toxicol. Lett.* 151, (2004), 203–210.
- [4] Mozia, S., Tomaszewska, M. & Morawski, A. *Desalination* 185, (2005), 449–456
- [5] Gomathi Devi, L., Girish Kumar, S., Mohan Reddy, K. & Munikrishna, C. J. *Hazard. Mater.* 164, (2009), 459–467.
- [6] Zhang, F. *Appl. Catal. B Environ.* 15, (1998) 147–156.
- [7] Kiriakidou, F., Kondarides, D. I. & Verykios, X. E. *Catal. Today* 54, (1999), 119–130
- [8] Sakthivel, S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 77, (2003), 65–82
- [9] Guillard, C. J. *Photochem. Photobiol. A Chem.* 158, (2003), 27–36
- [10]. Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J. & Lhadi, E. K. J. *Hazard. Mater.* 150, (2008), 250–256.
- [11] Daneshvar, N., Salari, D. & Khataee, A. R. J. *Photochem. Photobiol. A Chem.* 162, (2004), 317–322.
- [12]. Arabatzis, I. M. et al. Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO₂ thin films for azo-dye degradation. *J. Catal.* 220, (2003), 127–135.
- [13] López, R. & Gómez, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61, (2012), 1–7.
- [14] Stolz, A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56, (2001), 69–80.

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Al-Ce
IMPREGNADOS CON Pt PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR
AGREGADO A PARTIR DE LA DESHIDRATACIÓN CATALÍTICA DEL GLICEROL**

Julia Aguilar Pliego^a, Joaquín Pérez Pariente^b, Eduardo Santiago Vázquez^a, Ángel R. Arteaga Licona^a

^a *Universidad Autónoma Metropolitana, CDMX, México.*

^b *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, España.*

Email: apj@correo.azc.uam.mx

Resumen

Se sintetizaron 5 catalizadores variando las proporciones molares (15, 30, 50, 70, 85%) de ceria/alumina por el método de sol-gel, posteriormente fueron impregnados con Pt al 1% peso para su evaluación en la deshidratación de glicerol, modificando la relación W/F (9.09, 13.63 y 18.18 gcat*h/mol). Mediante los rayos X, se identificó la presencia de ceria en la estructura de la alumina. Conforme aumentó la cantidad de óxido de cerio, el área superficial BET y la fuerza de los sitios ácidos (TPD-NH₃) se incrementó notablemente, a su vez, se mantuvo constante el tamaño de poro (mesoporoso). Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en fase gas en un reactor de lecho fijo de flujo continuo, dentro de los cuales, la ceria manifestó un efecto positivo en el rendimiento de las muestras, mejorando los niveles de conversión y selectividad hacia el acetol, probablemente debido al aporte de sitios ácidos y redox de la ceria. Por otro lado, a medida que la relación molar de ceria disminuía se incrementaba la selectividad hacia la acroleína, resultado posiblemente a la presencia de ácidos de tipo Brönsted.

Palabras Clave: Glicerol, Alúmina, Ceria, Biocombustibles, óxidos.

Abstract

Five catalysts were synthesized by changing the molar proportions (15, 30, 50, 70, 85%) of ceria/alumina by the sol-gel method, after they were impregnated with 1% weight Pt for evaluation in the dehydration of glycerol, modifying the W/F ratio (9.09, 13.63 and 18.18 gcat * h / mol). Through X-rays, the presence of ceria in the structure of alumina was identified. As the amount of cerium oxide increased, the BET surface area and the strength of the acid sites (TPD-NH₃) increased notably, in turn, the pore size (mesoporous) remained constant. The catalytic tests were carried out in the gas phase a continuous-flow fixed-bed reactor, within which the ceria showed a positive effect on the performance of the samples, improving the levels of conversion and selectivity towards acetol, probably due to the contribution of acid and redox sites of ceria. On the other hand, as the molar ratio of ceria decreased, the selectivity toward acrolein increased, possibly resulting in the presence of Brönsted.

Keywords: Glycerol, Alumina, Ceria, Biofuels, Oxides.

1. Introducción.

Debido a la problemática existente sobre el aprovechamiento, agotamiento y dependencia del petróleo, se ha dado a la búsqueda de nuevas fuentes de energía, las cuales puedan cubrir la demanda energética, la cual, día a día se va incrementando conforme el crecimiento demográfico [1]; generando el interés por energías renovables, entre las cuales destacan los combustibles renovables a partir de biomasa, como el biodiesel; teniendo la ventaja de obtener un subproducto (glicerina 10% peso). En la última década, la industria del biodiesel ha tenido un crecimiento significativo debido al alza en los precios del petróleo y la preocupación por la seguridad energética; este problema ha contribuido en gran medida al exceso de glicerol en el mercado mundial [2].

La producción de biodiesel ha ido en aumento alrededor del mundo. Según las estadísticas recientes, la producción de biodiesel en los Estados Unidos fue de 20 millones de galones en 2003 pero aumentó a 700 millones de galones en 2008. En el año 2011, la producción llega a 1.1 billones de galones y luego 1.8 billones de galones en 2013. Para el año 2000, la producción mundial total de biodiesel era de 0.8 billones de galones, pero aumentó a 4 y 16 billones de galones en 2005 y 2010[3], respectivamente, según la OECD-FAO (Organization for Economic Co-operation and Development and the Food and Agriculture Organization) para el 2024 la producción mundial del biodiesel alcanzará 39 billones de galones [4].

Sin embargo, el glicerol producido en la fabricación de biodiesel se conoce como "glicerol crudo", que contiene impurezas tales como metanol, ésteres metílicos de ácidos grasos y sales sobrantes de la reacción de transesterificación. Debido a estas impurezas, el costo de refinación del glicerol crudo es muy alto, lo que hace que su uso en estas industrias tradicionales no sea factible a pesar de su bajo precio de mercado [5].

Con el inminente aumento en la industria del biodiesel, la producción de glicerol se incrementó, no siendo así, la demanda de ésta; lo que produjo un decremento en el precio del glicerol. Con dichas condiciones del mercado, se ha buscado el aprovechamiento del glicerol para la obtención de productos de valor agregado, como lo puede ser la conversión catalítica del mismo [6].

Algunas de las reacciones químicas que se pueden realizar para obtener productos de valor agregado son: oxidación selectiva, hidrogenólisis, deshidratación, acetilación, carboxilación,

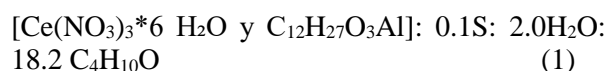
descomposición, deshidroxilación, oligomerización selectiva, esterificación y eterificación [7].

En el presente trabajo, se sintetizaron catalizadores de óxidos mixtos de alumina y ceria impregnados con Pt con el fin de determinar el efecto de cada óxido dentro de la estructura, dichos materiales fueron evaluados en la reacción de deshidratación de glicerol para la obtención de productos de valor agregado como la acroleína y el acetol.

2. Experimental

2.1 Síntesis de los catalizadores

Se prepararon 5 catalizadores con diferentes relaciones molares (15, 30, 50, 70, 85%) de ceria/alumina por medio del método sol-gel, empleando como precursores sec-butóxido de aluminio (97% de pureza) de Acros y nitrato de cerio hexahidratado (99% de pureza) de Sigma Aldrich de los óxidos de aluminio y cerio respectivamente; como surfactante fue empleado tergitol 15-S-9 de Sigma Aldrich y como disolvente se usó sec-butanol (99% de pureza) de Sigma Aldrich en las relaciones molares de la ecuación 1:



Con base en la ecuación anterior, se preparó una solución de tergitol 15-S-9 en sec-butanol, posteriormente se añadió el sec-butóxido de aluminio (de acuerdo a la relación molar) sometiéndose a una agitación constante por 30 minutos (solución 1). Por otra parte, la solución 2 fue realizada mezclando agua destilada con sec-butanol, una vez finalizado el tiempo de agitación, se agregó la solución 2 gota a gota (1ml/min) a la solución 1, observándose la formación del gel. Posteriormente se agrega nitrato de cerio hexahidratado en la relación molar correspondiente. El gel se dejó envejecer 24 horas a 55°C para después someterse a lavados con etanol y para la eliminación del surfactante se empleó una extracción Soxhlet con etanol a 100°C por 24 horas, posteriormente se secó a temperatura ambiente y se calcinó con flujo de aire a 550°C durante 4 h a 2 °C/min.

Para la impregnación de Pt, se usó la sal precursora de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (99% de pureza) de Sigma Aldrich. Se realizaron los cálculos para dispersar 1%w de platino en 1 g de soporte por medio del método de impregnación incipiente, una vez disuelto la sal en el catalizador, se calcinó con una rampa de 5°C/min a 400°C por 4 horas y para la reducción se incrementó la temperatura

con una rampa de 5°C/min hasta 300°C con flujo de aire y se mantuvo la temperatura por 1 hora con flujo de H₂.

2.2 Caracterización

Se emplearon diversas técnicas de caracterización para determinar las propiedades de los catalizadores: el área superficial se calculó con el método BET, la distribución de tamaño de poro se estimaron por el método de análisis BJH aplicado a la rama de desorción de la isoterma. La estructura cristalina de las muestras fue evaluada por difracción de rayos X (DRX). Para el tamaño de cristal se empleó la ecuación de Scherrer de la señal más intensa difracción de rayos X. La acidez de las muestras se midió a través de una desorción a temperatura programada de NH₃. (TPD). La temperatura de calcinación y el control de la cantidad de surfactante fueron medidos mediante la termogravimetría (TGA) y para medir la presencia de compuestos orgánicos se usó la espectroscopia infrarroja (IR). Con lo que respecta a la morfología de los catalizadores se observó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM).

2.3 Actividad Catalítica

Los catalizadores se evaluaron en la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas en un reactor de lecho fijo de flujo continuo, que operó a presión atmosférica. Dicho sistema de reacción se conformó de un evaporador, un reactor y un condensador, se usó N₂ como gas de arrastre. Se compararon tres valores de W/F; 9,09, 13.63 y 18.18 g_{cat}*h/mol. Las condiciones de reacción fueron temperatura del evaporador: 300 °C, temperatura del reactor: 355 °C, flujo de N₂: 30 ml/min, concentración de alimentación de glicerol: 10 %w y velocidad de alimentación: 10 ml/h.

Los productos de reacción cuantificados y analizados fueron: acetol, acroleína, acetaldehído, propanal, alcohol alílico y 1-2 propanodiol. Se ocuparon estándares (Sigma Aldrich) de cada producto en varias concentraciones. Los productos obtenidos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo Perkin Elmer, que posee un detector de ionización de flama empleando una columna cromatográfica de nombre "HP Innowax" (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm).

3. Resultados y Discusiones

3.1 Caracterización

En la figura 1 se puede observar los picos característicos del óxido de cerio, por lo que se puede comprobar su presencia dentro de la

estructura del óxido mixto. La ausencia de un pico de difracción de Pt se puede explicar, ya que el metal se encuentra muy disperso dentro del catalizador y al encontrarse en cantidades bajas se forman partículas de tamaño inferior al límite de detección de la técnica, indicando que el Pt no forma grandes agregados cristalinos.

Los picos característicos del DRX patrón de óxido de cerio en los planos: (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) y (422); donde cada uno corresponde a los siguientes ángulos [2θ]: 28.6, 33.2, 47.4, 56.4, 59.1, 69.4, 76.8, 79.1 y 89.9, mientras que para el caso de la alumina los picos característicos en rango de ángulos [2θ] de 30 a 50 se trasponen con los de la ceria, siendo el pico de 440 en el ángulo 67.1, el que logra ser visible en las muestras, sumado a la forma amorfa que presenta la alumina.

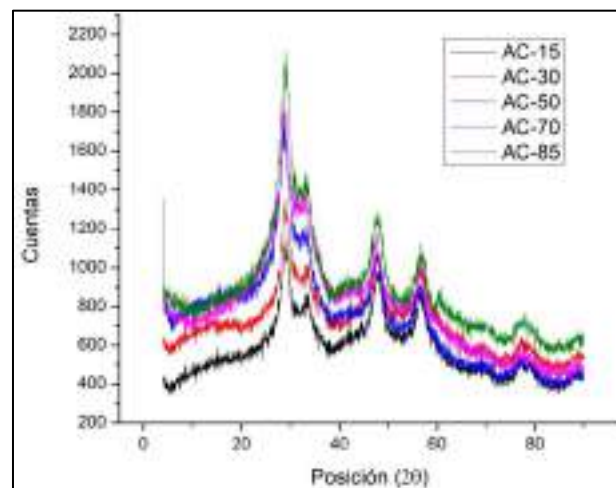


Figura 1. Difragtogramas de los 5 catalizadores.

En la tabla 1 se muestran los resultados de las composiciones prácticas determinadas mediante espectroscopia dispersión de energía (EDS), en los cuales no existen diferencias significativas con respecto a las teóricas.

En la figura 2 se presenta las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores, resultando tener la forma de una isoterma tipo IV, característica de sólidos mesoporosos y un ciclo de histéresis tipo H2, el cual es asociado a materiales porosos de forma bastante regular con una distribución bastante estrecha de tamaño de poro.

Tabla 1. Relaciones molares teóricas y prácticas (EDS).

| Catalizador | Teórico [fracción mol] | | EDS [fracción mol] | |
|-------------|---------------------------|---------|-----------------------|---------|
| | Ceria | Alumina | Ceria | Alumina |
| AC-15 | 0.15 | 0.85 | 0.17 | 0.82 |
| AC-30 | 0.30 | 0.70 | 0.27 | 0.73 |
| AC-50 | 0.50 | 0.50 | 0.49 | 0.51 |
| AC-70 | 0.70 | 0.30 | 0.75 | 0.25 |
| AC-85 | 0.85 | 0.15 | 0.88 | 0.12 |

En la tabla 2 se observa un incremento en el área superficial y el volumen de poro del catalizador conforme la cantidad de óxido de cerio aumentó, esto puede ser debido, a que el óxido de cerio generó rugosidades en la superficie del catalizador. Por otra parte, el tamaño de poro se mantuvo constante alrededor de los 4 nm, siendo el surfactante que actuó para tener la uniformidad de los poros, clasificándose como materiales mesoporosos.

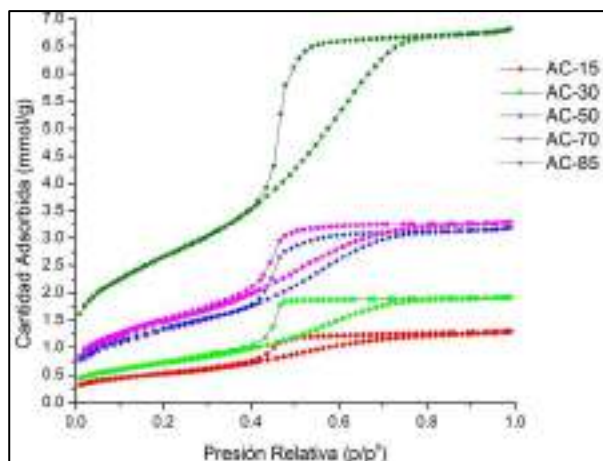


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂.

Tabla 2. Área Superficial BET y tamaño de poro.

| Catalizador | Área Superficial (m ² /g) | Tamaño de Poro (Å) | Volumen de Poro |
|-------------|--------------------------------------|--------------------|-----------------|
| AC-15 | 42.5 | 4.37 | 0.0458 |
| AC-30 | 58.2 | 4.56 | 0.0677 |
| AC-50 | 108.2 | 4.07 | 0.1124 |
| AC-70 | 118.9 | 3.83 | 0.1181 |
| AC-85 | 212.8 | 4.43 | 0.2407 |

Tabla 3. Fuerza ácida del catalizador (TPD).

| Catalizador | mmol NH ₃ /g | | Total |
|-------------|---------------------------|----------------------------|---------------|
| | Acidez débil (100-300 °C) | Acidez fuerte (500-700 °C) | |
| AC-15 | 0.0672 | 0.8324 | 0.8995 |
| AC-30 | 0.0236 | 1.1952 | 1.2188 |
| AC-50 | 0.3731 | 0.8479 | 1.2210 |
| AC-70 | 0.3073 | 1.0386 | 1.3460 |
| AC-85 | 0.3190 | 1.0341 | 1.3532 |

En la tabla 3 se muestran los perfiles TPD de NH₃ de los catalizadores, observándose la presencia primordialmente de sitios ácidos débiles y fuertes, por otro lado existe un incremento de la acidez total del catalizador conforme la cantidad de ceria aumenta, esto posiblemente se debe a que la ceria realiza un mayor aporte de sitios ácidos y redox que la alumina, lo que, el catalizador AC-85 contiene la mayor acidez y esperando que tenga la mayor conversión de glicerol.

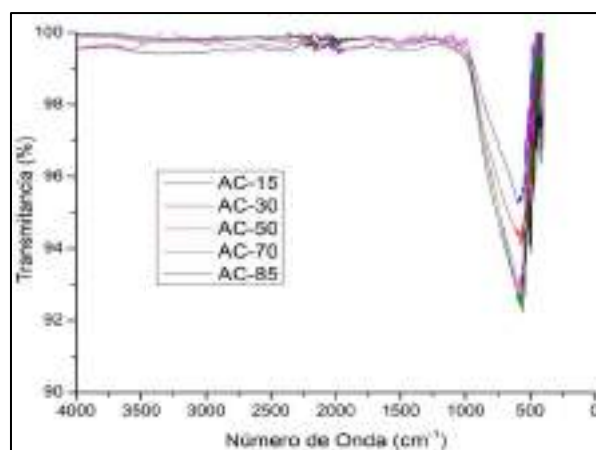


Figura 3. Espectro FT-IR del catalizador AC-50.

En la figura 3, se encuentran los espectros de FT-IR donde se puede observar un pico intenso en la banda alrededor de los 650 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento del enlace de Ce-O [8], así como también, se muestra un pequeño pico más pequeño en 400 cm⁻¹ que puede corresponder a la presencia de gamma-alumina [9]; al comparar los 5 catalizadores no se muestra ninguna diferencia significativa, por lo que la estructura de estos se mantiene constante. La ausencia de picos en el rango de 4000 a 1000 cm⁻¹ se debe a la eliminación adecuada de contaminantes como: surfactante, resto de etanol de lavado, butanol (disolvente).

De manera general, mostraron TGA semejantes, por lo que, en la figura 4 se muestra los resultados del catalizador AC-50, el cual presenta 3 pérdidas importantes de peso alrededor de los 100°C, 200°C y 300°C; la primera pérdida corresponde a la humedad presente en los catalizadores, la segunda pérdida se relaciona a restos del disolvente y la última al surfactante.

En lo que respecta a la morfología de los catalizadores, presentan cristales amorfos debido a la cristalinidad de los óxidos involucrados, ya que el óxido de aluminio genera capas que poseen una estructura laminar ortorrómbica donde los átomos de oxígeno tienen un empaquetamiento cúbico compacto; mientras que el óxido de cerio presenta una estructura cristalina tipo fluorita, donde los cationes de Ce están ubicados en una estructura cúbica centrada en las caras con los aniones o colocados dentro de la celda unidad en una sencilla disposición cúbica como se puede apreciar en la figura 5.

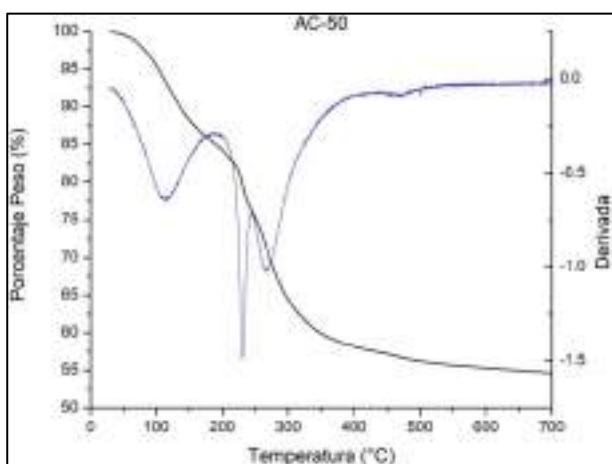


Figura 4. TGA del catalizador AC-50.

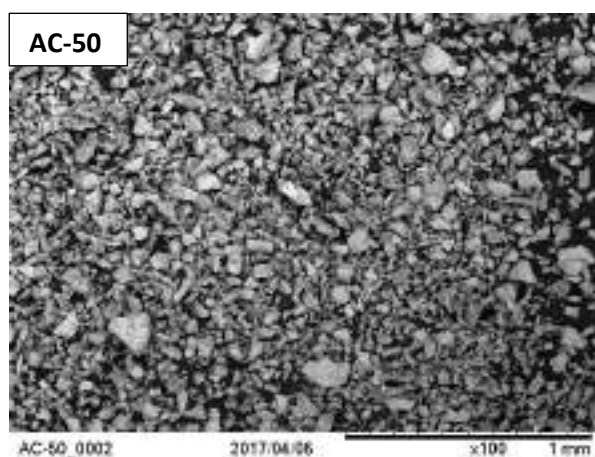


Figura 5. Microscopia electrónica de barrido AC-50 (x100).

3.3 Actividad Catalítica

Los resultados de los ensayos catalíticos para la conversión de glicerol mostraron que la adición de ceria en la estructura de alumina tuvo un efecto positivo en términos de actividad. El catalizador AC-85 presentó significativamente los valores de conversión más elevados, los cuales podrían estar asociados a la presencia de un área superficial mayor y de sitios ácidos que pudieron ser causados por el aporte de cada óxido en la estructura.

Con respecto a la relación W/F, se observó un efecto positivo sobre la conversión, los porcentajes de conversiones más elevados se observaron en $W/F = 18 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}$.

En la figura 6 se pueden observar las conversiones para los 5 catalizadores, mostrando conversiones superiores al 80% entre 10 y 20 minutos de reacción, siendo el catalizador AC-85, el que presentó una conversión mayor 98% a los 12.5 minutos. A los 90 minutos se observan conversiones entre 40 y 60%, estas se podrían atribuir a la acción del Pt impregnado, el cual impide la formación de coque y evita la desactivación total del catalizador. Cabe mencionar que se evaluaron los catalizadores sin impregnar, obteniendo conversiones máximas de 50% a tiempos cortos llegando a una desactivación del catalizador en el tiempo de reacción a conversiones del 20-30%.

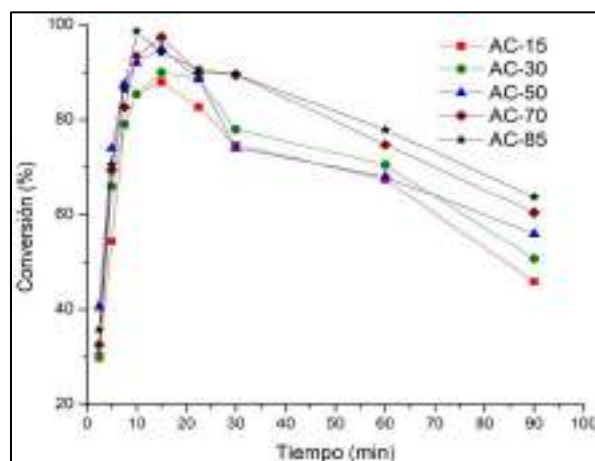


Figura 6. % de conversiones para cada catalizador a $W/F = 18.18 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}$.

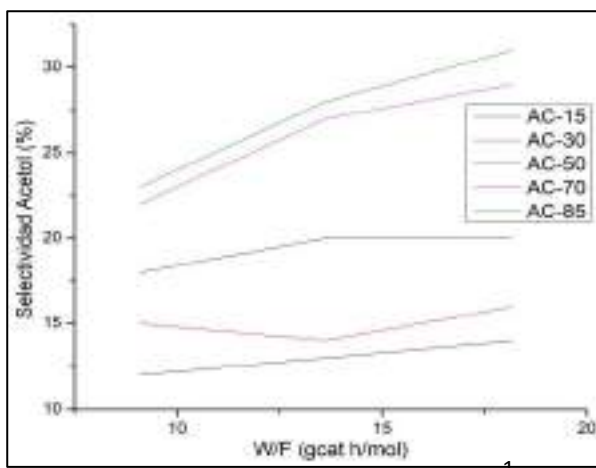


Figura 7. % de selectividad acetol vs W/F.

Referente a la selectividad, los principales productos obtenidos fueron acetol y acroleína, siendo el catalizador AC-85 el que presentó la mayor selectividad a acetol. Esto se puede asociar a la presencia de sitios ácidos de tipo Lewis y sitios redox, los cuales propician la formación del este compuesto. El catalizador AC-15 mostró valores de selectividades mayores hacia la acroleína, siendo los sitios ácidos de Brönsted los responsables de producir este compuesto, asociándolos a la alumina [10]. En la figura 8 y 9 se pueden observar las selectividades de los 5 catalizadores a 5 minutos con las 3 relaciones de W/F usadas.

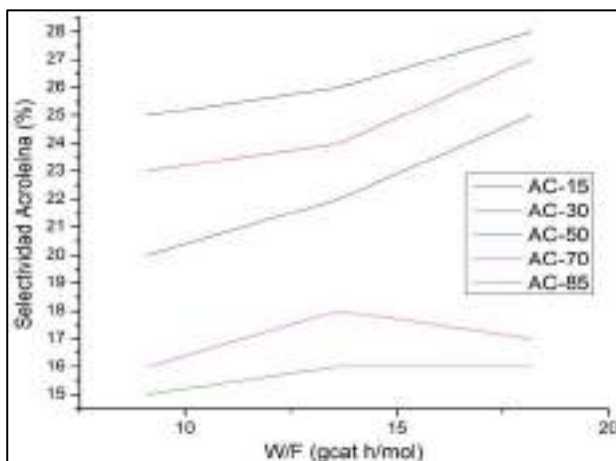


Figura 8. % de selectividad acroleína vs W/F.

4. Conclusiones

Los catalizadores sintetizados a base de ceria y alumina mostraron tener un efecto positivo en la mejora del rendimiento de los catalizadores para obtener valores de conversión y selectividad elevados. La introducción de la ceria en la estructura de la alumina, proporcionó la generación de sitios ácidos y un incremento en el

área superficial; siendo el catalizador AC-85 el que obtuvo mejores conversiones y selectividades hacia el acetol, a su vez, el catalizador AC-15 presentó mayor cantidad de acroleína obtenida, atribuida a la presencia de sitios ácidos de tipo Brönsted.

La razón de poner el Pt en el catalizador es impedir la formación de coque en el material, y así evitar la formación de subproductos de la reacción.

5. Referencias

- [1] *Biocombustibles, sus implicaciones energéticas, ambientales y sociales*. J. Pérez Pariente, México, 2016.
- [2] R.A. Market. *Transparency Market Research Ireland*, (2013).73.
- [3] A. Galadima, O. Muraza. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000 (2016) 1–16.
- [4] OECD-FAO Agricultural Outlook 2015-2024. *OECD publishing*, Francia, 2015.
- [5] Q. He, J. McNutt, J. Yang. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71 (2017) 63–76.
- [6] M. Anitha, S.K. Kamarudin, N.T. Kofli. *Chemical Engineering Journal*, 295 (2016) 119–130.
- [7] N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010). 987-1000.
- [8] M. Brigante, P.C. Schulz. *Journal of Colloid and Interface Science*, 369 (2012) 71-81.
- [9] J. Baneshia, M. Haghghia, N. Jodeiria, M. Abdolahifara, H. Ajamein. *Ceramics International*, 40 (2014). 14177–14184.
- [10] S. Katryniok, V. Paul, P. Belliere-Baca, F. Dumeignil. *Green Chemistry*, 12 (2010) 2079–2098.

APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON EN FASE HETEROGÉNEA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE ORIGEN FARMACOLÓGICO UTILIZANDO SILICATOS SBA-15

Tamara B. Benzaquén, Verónica R. Elías, Analía L. Cánepa, Pablo A. Ochoa Rodriguez, Sandra G. Casuscelli, Griselda A. Eimer*

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) (UTN-CONICET), Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

**E-mail: geimer@frc.utn.edu.ar*

Resumen

Silicatos del tipo SBA-15 fueron sintetizados utilizando diferentes fuentes de hierro, incorporando el metal directamente en el gel de síntesis. Se investigó la influencia de las fuentes de hierro sobre las especies metálicas desarrolladas en el soporte. Los sólidos presentaron buen ordenamiento estructural y elevadas áreas, típico de los tamices con ordenamiento hexagonal de largo alcance. Partiendo de igual relación molar Si/Fe 20, se incorporó aproximadamente el mismo porcentaje en peso del metal en los sólidos. El análisis de UV-Vis RD y TPR mostró que el porcentaje relativo de las especies metálicas desarrolladas en los materiales fueron diferentes según la fuente de hierro usada. Los materiales sintetizados se evaluaron con el proceso de Fenton en fase heterogénea aplicado a la degradación de soluciones acuosas de un fármaco comercial, el paracetamol. Dependiendo de la dispersión y del tamaño de las diferentes especies de hierro, los nanocompuestos mostraron diferentes comportamientos catalíticos. Los resultados mostraron que el catalizador sintetizado con sulfato férrico presentó la mejor actividad en la degradación de paracetamol (98% en 120 minutos de reacción). La alta actividad de este material se pudo adjudicar a iones de Fe³⁺ presente en nanoclusters superficiales fuertemente anclados en el soporte. Utilizando este catalizador sintetizado con sulfato férrico, se determinó la influencia del pH y la concentración inicial del catalizador en el proceso de degradación del contaminante. La máxima degradación del contaminante (87% en 120 minutos de reacción) se obtuvo para un pH=4 y una concentración inicial de catalizador de 1 g L⁻¹. Además, bajo estas condiciones se logró una reducción apreciable de la lixiviación de las especies de hierro del catalizador.

Palabras clave: Paracetamol; Degradación de fármacos, Reacción Fenton Heterogénea, SBA-15.

Abstract

Molecular sieves were synthesized adding different iron sources on the initial synthesis gel. The influence of the metal sources on the metallic species developed on the support was studied. All solids showed good structural order and high specific areas, characteristic of molecular silicates with long-range hexagonal ordering. From equal Si/Fe molar ratio of 20, a very similar metal content was incorporated in the obtained solids. The analysis of UV-Vis DR and TPR showed that the relative percentage of metallic species developed in the materials were different depending on the used source of iron. The synthesized materials were evaluated with the Fenton process in a heterogeneous phase applied to the degradation of aqueous solutions of a commercial drug, paracetamol. Depending on the dispersion and size of the different iron species, the nanocomposites showed different catalytic behaviors. The results showed that the catalyst synthesized with ferric sulfate showed the best activity in the paracetamol degradation (98% in a reaction time of 120 min). The high performance of this material was attributed to the Fe³⁺ ions present in the strongly linked smallest surface nanoclusters. Using this catalyst synthesized with ferric sulfate, the influence of pH and catalyst initial concentration on the pollutant degradation process was determined. A maximum degradation (87% in a reaction time of 120 min) was achieved with an initial catalyst concentration of 1 g L⁻¹ and a pH of 4. In addition, under these conditions an appreciable reduction of the iron species leaching from the catalyst was achieved.

Keywords: Paracetamol; Drugs degradation; Heterogeneous Fenton Reaction; SBA-15.

1. Introducción

La industria farmacéutica es un sector que se encuentra en continuo crecimiento en Argentina. Su facturación creció casi un 250 % en la última década y su participación en el PBI ronda en aproximadamente un 1 %. Así, Argentina se encuentra entre los principales países del mundo donde un gran porcentaje de los medicamentos (~50 %) son producidos por empresas de capitales nacionales. Además, esta industria, que es una de las de mayor valor agregado del mercado, representa el 5 % de las exportaciones totales de nuestro país [1].

La contaminación del medioambiente por residuos de medicamentos es un fenómeno constante. La excreción, junto con los vertidos incontrolados durante la fabricación, disposición inadecuada de los efluentes o residuos y eliminación de los excedentes de medicamentos de los hogares y aplicaciones veterinarias, son las principales vías por las que los productos farmacéuticos son conducidos hasta los cuerpos de agua [2]. Los medicamentos son sustancias farmacológicamente activas diseñadas para una acción específica. Cuando por las diversas vías llegan a los cuerpos de agua, los tratamientos que generalmente aplican las plantas depuradoras no son lo suficientemente eficaces para extraerlos en su totalidad, y finalmente alcanzan el agua de consumo provocando efectos biológicos adversos a largo plazo [3]. Por su parte, el paracetamol es uno de los medicamentos de mayor venta libre en la Argentina, el cual es ampliamente usado como analgésico, antiinflamatorio y antipirético. Aunque éste ha sido encontrado en Plantas de tratamiento de aguas residuales europeas en concentraciones de $6 \mu\text{g L}^{-1}$ [4], altas concentraciones (entre $0,08$ y $13,8 \text{ mg L}^{-1}$) han sido descritas en la literatura para diferentes efluentes [5].

En este contexto, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) han surgido como nuevas tecnologías para la remoción de este tipo de sustancias recalcitrantes. Los PAOs involucran la generación de especies químicas altamente reactivas ($\bullet\text{OH}$, radicales hidroxilos) capaces de oxidar una amplia variedad de compuestos orgánicos. Dentro de los PAOs, el proceso Fenton genera estas especies radicalarias mediante la utilización de hierro y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante. Este proceso es bien conocido como una alternativa ambientalmente compatible debido a que genera H_2O y O_2 como subproductos [6].

Por otra parte, teniendo como objetivo el

desarrollo de nuevos procesos sustentables, investigadores de todo el mundo vienen haciendo esfuerzos desde hace ya varios años para desplazar los sistemas catalíticos convencionalmente en fase homogénea, por sus pares en fase heterogénea. Los silicatos mesoporosos con ordenamiento estructural de largo alcance, como son los tamices moleculares SBA-15, surgen entonces como interesantes alternativas para el desarrollo de catalizadores heterogéneos. Lo más interesante de estos tamices es la versatilidad que presentan para su funcionalización según la actividad para la cual se los diseñe. En este sentido existen numerosos reportes donde se sintetizan silicatos SBA-15 modificados para su aplicación en los campos de adsorción, catálisis, separación, etc [7]. Particularmente, la síntesis de materiales mesoporosos modificados con Fe resulta interesante porque este metal puede brindarle al material una serie de propiedades únicas. Por lo tanto, con el objetivo de desarrollar materiales con alta performance catalítica, resulta muy interesante incorporar especies de Fe altamente dispersas y estables en la superficie de tamices del tipo SBA-15.

En este trabajo se propone sintetizar tamices moleculares del tipo SBA-15 y modificarlos utilizando distintas fuentes de Fe, para posteriormente estudiar su actividad catalítica en la degradación de una molécula modelo, como el Paracetamol, aplicando la reacción de Fenton en fase heterogénea. Se busca así, estudiar la influencia y distribución relativas de las especies metálicas generadas en función de las distintas fuentes del Fe utilizadas en la síntesis, y correlacionarla con su comportamiento catalítico en cada uno de los materiales obtenidos. Para posteriormente, tomar el material más activo y estudiar la optimización de las principales variables del sistema de reacción Fenton en fase heterogénea, aplicado a la degradación de una molécula orgánica compleja difícilmente biodegradable y habitualmente encontrada en efluentes industriales y domésticos, como lo es el Paracetamol (PCT).

2. Experimental

2.1. Síntesis de los materiales

El tamiz molecular SBA-15 modificado con Fe se sintetizó por un método directo, donde se utilizó Pluronic P123 como agente director de estructura, el cual fue disuelto en solución de HCl 2 M a 40°C . Luego de su disolución, se incorporó la fuente de Fe, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ en una cantidad

acorde a la relación molar Si/Fe=20 y se continuó la agitación por 30 min. Luego, se goteó la fuente de Si (tetraetoxisilano) bajo agitación manteniendo la misma por 4 h. Finalizado este tiempo se ajustó el pH a 3,5 con solución de NH₄OH concentrado manteniendo la agitación por 30 min luego de estabilizar el pH. El gel obtenido fue envejecido sin agitación a 40 °C por 20 h y luego a 80 °C por 48 h. El sólido final se lavó hasta subir pH al del agua destilada, se secó a 60 °C por 12 h y se calcinó a 500 °C por 6 h con rampa de 1°C/min. Los materiales se denominaron Fe-Sx, donde S indica la estructura SBA-15 y “x” indica la fuente de metal utilizada: FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃, Fe(NO₃)₃ ó Fe(C₅H₇O₂).

2.2. Caracterización

Los materiales se caracterizaron estructuralmente mediante Difracción de Rayos X (DRX) a bajo ángulo utilizando un difractómetro Panalytical-Empyrean con radiación Cu K α en el rango de 0,5 a 7 °. También, mediante DRX a alto ángulo (20-80 °) se investigó sobre la presencia de óxidos de Fe en distintas fases cristalinas. El área específica se determinó por medidas de adsorción de N₂ utilizando un equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2700, aplicando el método Brunauer, Emmett y Teller (BET). Por otra parte, los materiales se caracterizaron por espectrometría de UV-vis con reflectancia difusa (UV-Vis RD) utilizando un equipo Jasco 650 con esfera integradora en el rango de 240-900 nm. Los espectros originales fueron deconvolucionados, ajustando los datos con tres bandas mediante la aplicación del método de mínimos cuadrados. El ajuste de las curvas permitió calcular el área relativa de cada banda con un R² \geq 0,999 y χ^2 < 0.0005. La concentración de Fe total en el sólido, previa disgregación del mismo en medio ácido, se determinó por espectroscopia de Absorción Atómica en el Centro de Química Aplicada (CEQUIMAP) de la Universidad Nacional de Córdoba siguiendo el método SMEWW-APHA 3111-B. También se analizó la reducibilidad de los materiales mediante un experimento de reducción a temperatura programada (TPR) utilizando un equipo Chemisorb 2720 Micromeritics. En el mismo la muestra se calentó desde 25 a 800 °C con una rampa de 10 °C/min en presencia de un flujo de 5% H₂/N₂ (20 mL/min STP).

2.3. Dispositivo y Procedimiento experimental

El dispositivo experimental donde se realizó la degradación de PCT fue un reactor tipo batch isotérmico, cilíndrico de vidrio borosilicato. El mismo incluye un sistema de agitación magnética,

el cual mantiene el sistema perfectamente agitado y el catalizador en suspensión durante la reacción. Además, cuenta con un controlador de temperatura conectado a un baño termostático el cual permite mantener la temperatura constante en todo el sistema (25 °C). El sistema experimental se encuentra equipado con una válvula de toma de muestra de líquidos, un termómetro y un dispositivo para medición de pH. Finalmente, todo el sistema se cubre para mantener la oscuridad requerida en la reacción.

En el reactor se coloca una suspensión acuosa de PCT (20 mg L⁻¹, \geq 99%, Sigma-Aldrich) a la cual se le agrega una distribución del material mesoporoso sintetizado y H₂O₂ como agente oxidante (75 mg L⁻¹, 30% p/v, Cicarelli p.a). Además se adiciona ácido sulfúrico para ajustar el pH del medio al valor deseado. Cabe mencionar que previamente al inicio de la reacción Fenton, el catalizador se dispersa en la solución de partida a degradar y esta suspensión se agita durante 45 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción.

2.4. Determinaciones Analíticas

Las muestras de reacción fueron tomas a intervalos de tiempo equidistantes, filtradas y divididas posteriormente en alícuotas para determinaciones de: (i) PCT, mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en un cromatógrafo Perkin Elmer con detector UV-vis de la serie 200; (ii) H₂O₂, mediante iodometría modificada con determinaciones en un espectrofotómetro, UV-VIS Jasco V-650, a 350 nm ; (iii) Fe lixiviado desde el sólido al medio de reacción, empleando el método colorimétrico 1,10-fenantrolina a 510 nm y (iv) COT, mediante determinación en un equipo TOC SHIMADZU 5050.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los materiales

En la Tabla 1 se presentan las propiedades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados y en la Figura 1A los correspondientes patrones de DRX a bajo ángulo. Como se observa, todos los materiales presentaron tres picos de difracción correspondientes a los planos (100), (110) y (200) típicos de la estructura SBA-15 con una organización hexagonal de los mesoporos unidimensionales. Por su parte, las elevadas áreas específicas de los materiales modificados con Fe en relación con el material silíceo puro, SBA-15, es otra evidencia de la buena regularidad estructural de los materiales. En la Figura 1B se presentan los patrones de DRX a alto ángulo. En

todos los casos no se observan picos que pudieran ser asignados a la presencia de alguna fase cristalina de Fe. Esto indica que las fases metálicas presentes o son muy pequeñas en tamaño como para ser detectadas por la técnica, o son fases estructuralmente amorfas.

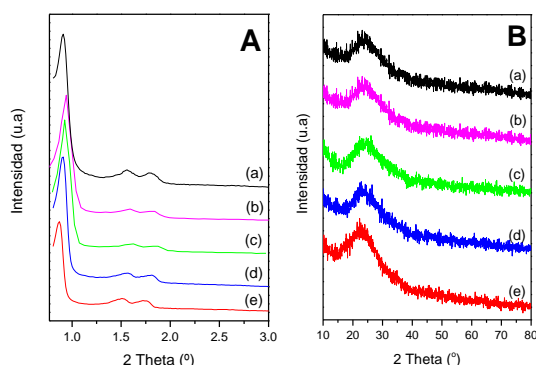


Figura 1. Patrones de Difracción de Rayos X A) bajo ángulo y B) alto ángulo de los sólidos: (a) SBA-15, (b) Fe-S_{Fe}(NO₃)₃, (c) Fe-S_{Fe}(C₅H₇O₂)₃, (d) Fe-S_{Fe}Cl₃, (e) Fe-S_{Fe2}(SO₄)₃.

En la Tabla 1 se presenta el contenido bulk de Fe en los sólidos y la distribución relativa de las diferentes especies obtenidas a partir de los espectros de UV-Vis RD deconvolucionados (no mostrados). Los espectros fueron deconvolucionados en tres bandas, cada una característica del tipo de especie de Fe presente en los materiales mesoporosos (270, 360 y 455 nm corresponden respectivamente a iones Fe³⁺ aislados anclados en la superficie, nanoclusters de Fe del tipo (FeO)_n y nanopartículas de óxidos de Fe de mayor tamaño que pueden estar tanto dentro de los canales como también segregadas fuera de los mesoporos).

Los tamices Fe-SBA-15(20)_{Fe2}(SO₄)₃ y Fe-SBA-15(20)_{Fe}(NO₃)₃ presentaron una distribución homogénea de las especies metálicas, encontrándose aproximadamente el mismo porcentaje en especies aisladas, nanoclusters y nanopartículas de óxido de Fe.

Tabla 1. Superficie específica, composición química y distribución relativa de las especies de Fe presentes en los catalizadores sintetizados: Fe-Sx.

| Catalizador | Área ^a (m ² /g) | Contenido de Fe (% p/p) ^b | Distribución de las especies de Fe (% área relativa) ^c | | | | | |
|---|--|--|---|--------|--------------|---------|--------------------------|--------|
| | | | Fe ³⁺ aislado | | nanoClusters | | Nanopartículas de óxidos | |
| | | | %área | %p/pFe | %área | %p/p Fe | %área | %p/pFe |
| SBA-15 | 893 | - | - | - | - | - | - | - |
| Fe-S _{Fe2} (SO ₄) ₃ | 801 | 3,49 | 31 | 1,08 | 33 | 1,15 | 36 | 1,26 |
| Fe-S _{Fe} (NO ₃) ₃ | 897 | 4,02 | 33 | 1,33 | 36 | 1,45 | 31 | 1,25 |
| Fe-S _{Fe} (C ₅ H ₇ O ₂) ₃ | 861 | 3,66 | 28 | 1,02 | 27 | 0,99 | 45 | 1,65 |
| Fe-S _{Fe} Cl ₃ | 705 | 4,28 | 22 | 0,94 | 32 | 1,37 | 46 | 1,97 |

^aDeterminado por el método BET. ^bDeterminado por colorimetría. ^cDeterminado por deconvolución de los espectros de UV Vis RD.

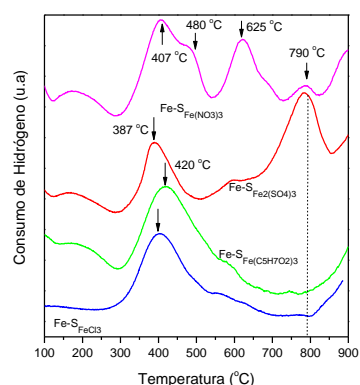


Figura 2. Perfiles de reducción de los sólidos sintetizados.

En tanto que Fe-SBA-15(20)_{Fe}(C₅H₇O₂)₃ y Fe-SBA-15(20)_{Fe}Cl₃, presentan un aumento en la proporción y cantidad de nanopartículas de óxidos de Fe. Esto podría ser consecuencia del incremento en el número de clusters superficiales que resulta en su unión con la consecuente formación de nanopartículas de óxidos de mayor tamaño que al crecer lo suficiente durante el proceso de calcinación, terminan aglomerándose y posiblemente segregándose desde el interior de los poros hacia la superficie externa de la matriz sílicea. Así, fue posible inferir que todas las fuentes de metal generaron las tres especies metálicas usualmente encontradas en materiales modificados con Fe. Si bien las fuentes de acetilacetato y cloruro férrico favorecen la formación en mayor proporción de nanopartículas de óxidos de mayor tamaño, en todos los casos el tamaño de las mismas no fue suficiente para que sean detectables por DRX. Acá es interesante notar que la muestra modificada con cloruro férrico presentó una mayor disminución en el área específica con respecto a la matriz sílicea pura. Considerando los análisis de UV-Vis RD y DRX a alto ángulo puede sugerirse que esta disminución es consecuencia de la mayor presencia de especies metálicas de mayor tamaño, nanoclusters y nanopartículas (ver Tabla 1). Si bien estas especies son pequeñas y por lo tanto no son detectables por DRX, estarían distribuidas

dentro de los canales engrosando las paredes de los mesoporos o segregadas hacia la superficie externa bloqueando la entrada de los mismos y disminuyendo el área.

Mediante Reducción a Temperatura Programada (TPR) se estudió el comportamiento de reducción de las especies metálicas en los soportes SBA-15. Es sabido que los óxidos metálicos incorporados en soportes mesoporosos presentan un comportamiento muy diferente con respecto a los óxidos no soportados. Así, se espera que pequeñas partículas interactúen más fuertemente con los soportes haciendo más lenta su reducción. En la Figura 2 se observa que todos los perfiles presentan un pico a bajas temperaturas alrededor de 380-420 °C, correspondiente a la reducción de Fe^{3+} presente en especies de óxido de mayor tamaño. El consumo de H_2 en este rango de temperatura se da por la reducción de Fe^{3+} a $Fe^{3+/2+}$ y el ensanchamiento o el hombro que aparecen a mayores temperaturas se asocian a la posterior reducción de $Fe^{3+/2+}$ a Fe^{2+} y de Fe^{2+} a Fe^0 , respectivamente. En el caso de la $Fe-S_{Fe_2(SO_4)_3}$ aparece un pico a bajas temperaturas pero de menor intensidad y más angosto que el presentado por las otras muestras. Esto da cuentas de la mayor estabilización del Fe en pequeñas nanopartículas de óxido que para este material se reduce solo hasta Fe^{2+} .

El segundo pico a elevadas temperaturas, observado para los tamices modificados con nitrato y sulfato, resulta de la reducción de iones Fe^{3+} aislados mediante enlaces puente O con la estructura. A mayor cantidad de enlaces más estable será la especie. Así, los iones Fe^{3+} en el material con sulfato estarían en mayor grado de saturación con la estructura resultando más estables y más difíciles de reducir (790 °C). En el caso del material con nitrato la presencia de un mayor número de enlaces Fe-O-Si sobre la superficie resulta en la formación de oligómeros del tipo (-Fe-O-Fe-) menos anclados a la estructura y más fáciles de reducir (625 °C).

3.2 Evaluación Catalítica de los materiales

Una serie de corridas fueron realizadas a fin de investigar la viabilidad de degradación del contaminante, aplicando la reacción de Fenton en fase heterogénea y utilizando los distintos sólidos sintetizados. Para ello, mediante estudios preliminares se establecieron determinadas condiciones de reacciones las cuales se mantuvieron constantes en los distintos ensayos realizados ($pH=3$; $C_{CAT}^0=1g L^{-1}$ y $C_{H_2O_2}^0=75 mg L^{-1}$). Los resultados obtenidos de degradación y mineralización de PCT para cada uno de los

materiales sintetizados, (resultados no mostrados) mostraron que la fuente del metal tuvo una marcada influencia en la actividad de los materiales, siendo el material modificado con sulfato férrico quien alcanzó la mejor degradación de contaminante (> 98 % en 120 minutos), junto a un consumo apreciable del oxidante y a una mineralización del contaminante mayor al 95 % en 240 min. En tanto que al utilizar los otros materiales, el porcentaje de degradación del fármaco, se mantuvo en valores inferiores al 10% y consecuentemente la mineralización reportada en estos los casos fue despreciable. Por su parte, la actividad de los materiales estaría marcadamente relacionada a las especies metálicas presentes en los mismos. Así, el material más activo fue aquel que presenta iones Fe^{3+} aislados y estabilizados en la estructura los cuales están disponibles para reaccionar con las moléculas de reactivos. En tanto que al utilizar las otras fuentes del metal (cloruro, acetilacetato y nitrato férrico) los iones Fe^{3+} se encuentran menos disponibles en posiciones de menor coordinación con la red o en especies más segregadas (oligómeros, nanoclusters y nanopartículas).

Posteriormente, en base a los resultados anteriores obtenidos se investigó la degradación de PCT mediante el proceso Fenton bajo diferentes condiciones de operación. Los parámetros que se buscaron optimizar fueron: (i) el pH, visto que es bien es conocido que el pH óptimo para el proceso Fenton homogéneo está en el rango entre 2,8 - 3, por lo que en este trabajo se estudió un pH ligeramente mayor para minimizar el lixiviado del metal desde el catalizador sólido, y acercarnos a condiciones más neutras; (ii) la concentración inicial de catalizador. En la Figura 4 muestra la degradación de PCT en función del tiempo con $Fe-S_{Fe_2(SO_4)_3}$ para los tres valores de pH estudiados con $C_{CAT}^0=0.5 g L^{-1}$ (Figura 4 a)), $1 g L^{-1}$ (Figura 4 b)) y $1.5 g L^{-1}$ (Figura 4 c)), manteniendo constante el resto de las variables de reacción.

Como se puede observar, ante distintas concentraciones iniciales de catalizador se presentaron comportamientos ligeramente diferentes en la degradación de PCT. Un aumento de la concentración inicial de catalizador de 0.5 a $1 g L^{-1}$ presentó, como era de esperar, una mayor degradación del contaminante; sin embargo, cuando la concentración inicial de catalizador se aumentó a $1.5 g L^{-1}$ la conversión obtenida no presentó diferencias significativas. Esto evidencia que un aumento de la cantidad de sitios activos presente en el medio de reacción no estaría mejorando el desempeño del material y

consecuentemente no estaría contribuyendo a un aumento en la actividad del sistema.

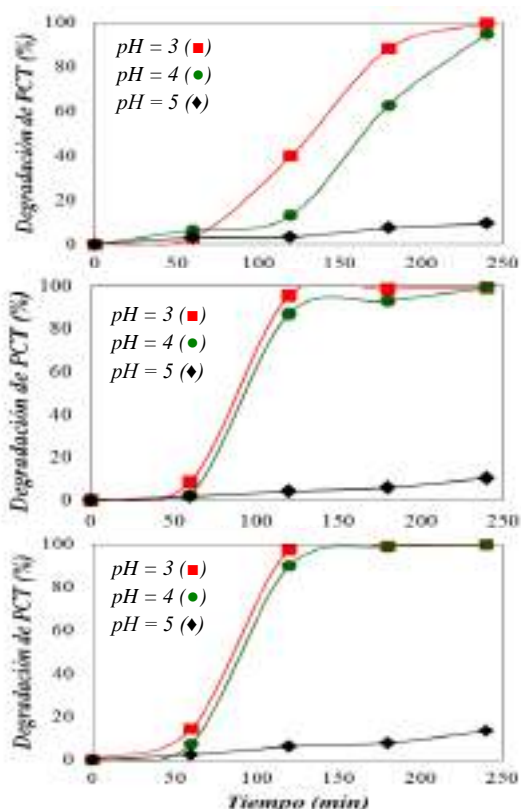


Figura 4. Degradación de PCT en función del tiempo de reacción con $\text{Fe-S}_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$ para $C^0_{\text{PCT}}=20 \text{ mg/L}$, $C^0_{\text{H}_2\text{O}_2}=75 \text{ mg/L}$ y $C^0_{\text{CAT}}=0.5 \text{ g L}^{-1}$, b) $C^0_{\text{CAT}}=1 \text{ g L}^{-1}$ y c) 1.5 g L^{-1} .

Por otro lado, en las figuras se puede observar que un aumento de la neutralidad en el medio de reacción, redujo considerablemente la actividad del material. Sin embargo, se debe destacar que los valores obtenidos a un $\text{pH}=4$ no presentaron diferencias significativas a los obtenidos a $\text{pH}=3$. Así, estos valores de degradación obtenidos con una $C^0_{\text{CAT}}=1 \text{ g L}^{-1}$ y un $\text{pH}=4$, se presentan como altamente alentadores visto que se obtuvo una degradación del contaminante del 87% en 120 min y se redujo el lixiviado de hierro presente en el catalizador (de $2,56 \text{ mg L}^{-1}$ a $\text{pH}=3$ a $1,61 \text{ mg L}^{-1}$ a $\text{pH}=4$). Cabe señalar además que, el consumo de H_2O_2 obtenido (resultados no mostrados) para esta reacción Fenton heterogénea investigada, fue siempre inferior a los consumos típicos observados en distintas aplicaciones de la reacción Fenton homogénea [8].

4. Conclusiones

Se sintetizaron tamices moleculares del tipo SBA-15 por incorporación directa de diferentes fuentes del metal en el gel de síntesis. Todos los materiales presentaron buen ordenamiento estructural y elevadas áreas específicas. Del

análisis conjunto de UV-Vis RD y TPR se encontró que se desarrollaron tres especies de Fe: Iones Fe^{3+} aislados anclados por enlaces con los átomos de O de la superficie; nanoclusters del tipo $(\text{FeO})_n$ y nanopartículas de óxidos de mayor tamaño.

Los materiales fueron evaluados en el proceso Fenton en fase heterogénea aplicado a la degradación de paracetamol. Solo el material sintetizado con sulfato férrico, en el cual se encontró la presencia de iones Fe^{3+} aislados y estabilizados en la estructura por múltiples enlaces puente O, alcanzó porcentajes de degradación del contaminante superiores al 90% en 120 min.

Se estudió la influencia del pH y de la concentración inicial de catalizador en la reacción Fenton heterogénea utilizando $\text{Fe-S}_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$. Se demostró, que estos parámetros de reacción influyen fuertemente en el porcentaje de conversión del fármaco. Los resultados obtenidos con una concentración inicial de catalizador de 1 g L^{-1} y un $\text{pH}=4$, alcanzaron una degradación del contaminante próxima al 90% en 120 min, y se redujo considerablemente el lixiviado de hierro presente desde el catalizador.

Así, se obtuvo un material que, a pH más cercano al neutro consumió bajas cantidades de oxidante y proporcionó un catalizador estable y efectivo para la obtención de altas tasas de degradación productos químicos recalcitrantes, como el paracetamol.

5. Agradecimientos

Los autores agraden a UTN y CONICET por el soporte financiero.

6. Referencias

- [1] <http://www.indec.mecon.ar/>
- [2] C. Daughton, T. Ternes. *Environmental Health Perspective journal*. 107 (1999) 907.
- [3] I. Sirés, E. Brillas. *Environment International* 40 (2012) 2012.
- [4] T. Ternes. *Water Research*, 32 (1998) 3245.
- [5] M. Martínez Bueno, M. Gomez, S. Herrera, M. Hernando, A. Agüera, A. Fernández-Alba *Environmental Pollution*, 164 (2012) 267.
- [6] B. Petigara, N. Blough, A. Mignerey *Environmental Science and Technology* 2002, 36 (2002) 639.
- [7] A. Taguchi, F. Schüth. *Microporous and Mesoporous Materials.*, 77 (2005) 1.
- [8] T. Benzaquén, M. Isla, O. Alfano. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90 (2015) 459.

DESEMPEÑO FOTOELECTROQUÍMICO DE NANOESTRUTURAS DE NIOBIO OBTENIDAS POR ANODIZACIÓN: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE GLICEROL

Janice Adamski^a, Leonardo Marasca Antonini^a, Thomas Ventura Iser^a, Melissa Olivera^b, Cesar Aguzzoli^c, Roberto Hübler^d, Andrea De León^b, Juan Bussi^b, Célia de Fraga Malfatti^{a,*}.

^a *Laboratório de Pesquisa em Corrosão-LAPEC/Departamento de Metalurgia PPGE3M/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Prédio 43427, Sala 232, 91501-970, Porto Alegre, Brasil.*

^b *Laboratorio de Fisicoquímica de Superfícies-DETEMA/Facultad de Química/Universidad de la República, Av. General Flores, 2124, Montevideo, Uruguay.*

^c *Centro de Ciências Exatas e Tecnologia/Universidade de Caxias do Sul, 95070-560, Caxias do Sul, Brasil.*

^d *Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interface/Escola de Ciências /Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Sala 103, Prédio 96^a, TECNOPUC, 90619-900, Porto Alegre, Brasil.*

*E-mail: celia.malfatti@ufrgs.br

Resumen

Muchos estudios han sido realizados sobre el comportamiento de TiO₂ en forma de nanotubos; sin embargo, pocos estudios involucrando metales como niobio para aplicaciones fotocatalíticas han sido reportados. Los óxidos de niobio presentan propiedades catalíticas muy similares a las del TiO₂, con la ventaja de que Brasil concentra 96% de las reservas mundiales de Nb. Procesos que utilizan técnicas electroquímicas como anodización, han sido empleados para la obtención de sólidos nanoporosos en metales. En este estudio, las muestras fueron anodizadas a 90 V durante 90 minutos. El electrolito utilizado en la anodización fue una mezcla de glicerol, NH₄F y agua. Las muestras anodizadas fueron tratadas térmicamente a 450 °C por 60 minutos. La morfología de las muestras fue analizada por microscopía electrónica de barrido. La caracterización estructural fue realizada por difracción de rayos-X y el desempeño fotoelectroquímico fue monitoreado mediante ensayos de fotoelectrocorriente en solución de KOH 0,1 M con diferentes concentraciones de glicerol: 0,1 M y 0,2 M. La presencia de nanotubos de óxido de Nb luego de la anodización pudo haber contribuido mejorando el desempeño fotoelectroquímico de los sistemas evaluados. La adición de glicerol a la solución de KOH 0,1 M contribuye al aumento del desempeño fotoelectroquímico.

Palabras clave: Niobio, nanotubos, anodización, desempeño fotoelectroquímico, fotocorriente.

Many studies have been performed about behavior of TiO₂ nanotubes; but little studies involving metals as niobium to photocatalytic application have been reported, niobium oxides show catalytic properties similar to TiO₂, with the advantage that Brazil concentrates 96% of world reserves of Nb. Electrochemical techniques, such as anodization, have been employed in process to obtain nanoporous oxides in metals. In this study, the samples were anodized at 90 V for 90 minutes. The organic electrolyte was a mixture of glycerol, NH₄F and water. The anodized samples were heat treated at 450 °C for 60 minutes. The morphology of the samples was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The structural characterization was performed by X-ray diffraction and the photoelectrochemical performance was monitored by photocurrent assay in 0.1 M KOH solution with addition of different glycerol concentrations: 0.1 M and 0.2 M. The presence of Nb nanotubes after anodization could contribute to an improvement in the photoelectrochemical performance of the evaluated systems. The addition of glycerol to the 0.1 M KOH solution contributes to the increase of the photoelectrochemical performance.

Keywords: Niobium, nanotubes, anodization, photoelectrochemical performance, photocurrent.

1. Introducción

A partir de la década del 50, aumentó mucho la búsqueda de niobio y de aleaciones de niobio, para su utilización en la industria espacial, nuclear, aeronáutica y de nuevas fuentes de energía [1]. Los materiales conteniendo niobio adquirieron interés debido a sus aplicaciones en la industria de alta tecnología, especialmente en los sectores aeroespaciales, como las superaleaciones metálicas, de electrónicos, en los cuales son ampliamente utilizados como microcapacitores; la utilidad prácticamente insustituible de estos materiales en sectores estratégicos hacen del niobio un elemento crucial para el desarrollo industrial en las próximas décadas [2].

Brasil es poseedor de cerca del 96% de las reservas mundiales de niobio, y aunque éste ya sea comercializado como aleación de hierro-niobio y óxido de niobio, la Compañía Brasileira de Metalurgia y Minería, CBMM busca constantemente ampliar su aplicabilidad y utilización en trabajos de investigación y en el desarrollo de nuevos productos, como metales especiales, materiales para la industria automovilística y en otras tecnologías avanzadas [3].

Alrededor de la década del 90, materiales conteniendo niobio comenzaron a ser estudiados para su aplicación en catálisis heterogénea. Una vez que fueron reportados varios trabajos de investigación en catálisis heterogénea, que mostraron que el niobio posee actividad catalítica, selectividad y estabilidad química, también hubo un crecimiento en la utilización del óxido de niobio en estudios de fotocatalisis [4,5].

Estudios recientes [6,7,8] han demostrado que diferentes estructuras y fases cristalinas de compuestos de niobio pueden presentar actividades catalíticas sorprendentes. Sin embargo, aún es bajo el volumen de trabajos dedicados al estudio de las propiedades fotocatalíticas de los óxidos de niobio.

Los óxidos de niobio presentan actividad fotocatalítica debido a que poseen propiedades específicas que les permiten promover reacciones de óxido-reducción cuando son excitados. Dichas reacciones pueden conducir a la foto-oxidación de compuestos orgánicos y del agua para la generación/producción de hidrógeno o a la degradación completa de compuestos orgánicos [9].

En este sentido es que se enmarca este trabajo de investigación, que busca obtener resultados que logren suplir necesidades de conocimiento para

agregar valor al niobio y a sus compuestos. Para ello, el presente trabajo, estudia los efectos de parámetros operacionales que promueven la obtención de superficies nanoestructuradas de óxido de niobio con potencial actividad fotocatalítica.

2. Experimental

2.1 Materiales

Los nanotubos de niobio fueron obtenidos en láminas de niobio suministradas por la Compañía Brasileira de Metalurgia y Minería, CBMM, (pureza: 99.3% m/m y espesor: 2 mm), de dimensiones de 1 cm × 1 cm. La limpieza de las muestras fue realizada mediante baño de ultrasonido con agua desionizada, secado con aire frío y limpieza por plasma al aire a 65 W durante 2 minutos.

Las muestras de niobio fueron utilizadas como electrodo de trabajo y una placa de platino fue utilizada como contraelectrodo. La anodización fue realizada a 90 V y temperatura ambiente, durante 90 minutos. El electrolito empleado en la anodización fue preparado con una mezcla de glicerol, NH₄F y agua. Las muestras anodizadas fueron posteriormente tratadas térmicamente en atmósfera de N₂ a 450 °C durante 60 minutos.

2.2 Caracterización

La morfología de las muestras fue estudiada mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FEG-SEM) en un equipo TESCAN modelo MIRA3 operado a 15 kV.

La caracterización estructural fue efectuada por medio de difracción de rayos-X. Los análisis fueron realizados con potencial aplicado de 40kV, con una corriente de 40 mA; se utilizó un equipo Philips X-Ray Analytical, con sistema X'Pert-MPD, consola PW3040/00 con tubo de rayos-X PW3373/00. El software utilizado para el análisis y la interpretación de los resultados fue el X'Pert High Score.

Las medidas fotoelectroquímicas fueron llevadas a cabo con un potenciostato Autolab PGSTAT302N. Para los experimentos se utilizó una celda de cuarzo con tres electrodos: la muestra de nióbio como electrodo de trabajo, una lámina de platino como contraelectrodo y un electrodo de Hg/HgO como electrodo de referencia. El electrolito consistió en una solución de KOH 0,1 M con adición de soluciones de glicerol de diferentes concentraciones: 0,1 M y 0,2 M. El desempeño fotoelectroquímico fue evaluado a partir de un ensayo de fotocorriente, Figura 4) utilizando radiación proveniente de una

lámpara de Xe de 300W (Oriel) provista de un filtro AM 1.5G. La fuente de intensidad de luz fue calibrada con un diodo de Si (Newport) para estimar la intensidad de iluminación (100 mW.cm^{-2}). Las curvas de polarización fueron obtenidas en la región clara (presencia de luz) y en la región oscura (ausencia de luz) por la aplicación de una rampa de potencial a partir del potencial de circuito abierto (OCP) hasta 1V con una velocidad de barrido de 5 mV.s^{-1} . Los resultados de fotocorriente fueron obtenidos por sustracción de los valores de fotocorriente medidos en la región clara y la región oscura.

3. Resultados y discusión

3.1 Transitorio de densidad de corriente

La Figura 1 presenta el transitorio de densidad de corriente obtenido durante el proceso de anodización. Se evidencia un perfil muy semejante al reportado en la literatura [10] para la formación de nanotubos de óxido de niobio. En los primeros instantes de tiempo (previo a 1 min.) ocurre un aumento acentuado de la densidad de corriente, indicando el mecanismo de disolución. Luego, la densidad de corriente alcanza un mínimo con posterior aumento, menos acentuado que el anterior, de la densidad de corriente: se forma un "valle" como puede ser visto en el perfil que indica el inicio de la formación de nanotubos. Assaud y col. 2015 [11] demostraron que el aumento de la densidad de corriente en virtud de la disminución de la resistencia en la superficie, ocurre como consecuencia del aumento de su porosidad, esta porosidad está relacionada con la formación de nanotubos, los cuales aumentan el área superficial. A partir de los 4 minutos de anodización, los valores de densidad de corriente comienzan a disminuir en virtud del espesamiento de la capa de óxido y del aumento de la resistencia eléctrica de la superficie. A partir de ese momento los valores de densidad de corriente continúan disminuyendo hasta los 30 minutos de anodización, cuando alcanzan una meseta indicando mayor estabilidad.

En la Figura 2 se presentan los resultados de difracción de rayos-X de la muestra anodizada sin el tratamiento térmico y de la muestra anodizada después del tratamiento térmico a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos. Picos característicos de Nb se observan en $2\theta = 38,1^\circ$, $55,3^\circ$ y $69,3^\circ$, de acuerdo con los patrones de difracción JCPDS N° 00-002-1108. En la muestra anodizada y tratada térmicamente no fueron encontrados picos de óxido de niobio por debajo de 30° de acuerdo con lo reportado por Galstyan y col. 2014 [12]. Picos en $2\theta = 27,1^\circ$ atribuido a Nb_2O_5 (100) y en $2\theta = 21,5^\circ$

correspondiente a Nb_2O_5 ortorrómbico fueron encontrados por Wei y col. 2012 [13]. Todos los picos de óxido de niobio mostrados en la Figura 2 presentaron baja intensidad, lo que puede estar relacionado con el bajo espesor del film de óxido obtenido por el proceso de anodización.

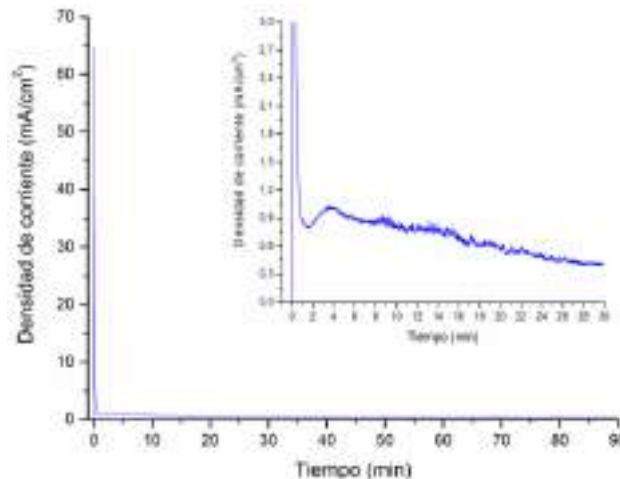


Figura 1. Transitorios de densidad de corriente de la muestra anodizada.

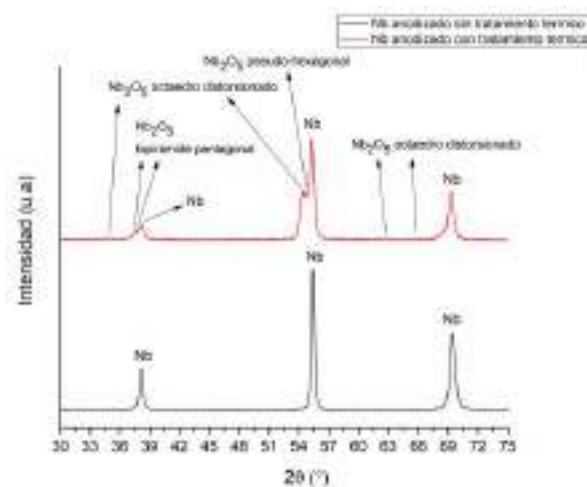


Figura 2. Resultados de DRX de la muestra anodizada.

El pico en $2\theta = 54,4^\circ$ fue asociado al Nb_2O_5 (102) [7,14] Chan y col. 2017 [7] realizaron análisis de DRX en muestras de niobio tratadas térmicamente encima de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y encontraron picos próximos a $54,8^\circ$ los cuales fueron identificados como Nb_2O_5 de estructura cristalina pseudo-hexagonal; en adición, estos mismos autores encontraron un pico entre 53° y 66° indicados como Nb_2O_5 de estructura octaedro distorsionado. Estructura bipirámide pentagonal de Nb_2O_5 fue también observada en los resultados

de DRX para las muestras tratadas térmicamente alrededor de 37°. Las muestras anodizadas sin tratamiento térmico presentaron una capa de óxido amorfo. A través de los resultados de DRX se deduce que el tratamiento térmico promovió la formación de un óxido cristalino sobre la estructura anodizada.

En la Figura 3 se muestran las imágenes FEG-SEM del niobio anodizado a 90V por 90 minutos (A) y de la muestra anodizada en esas mismas condiciones con tratamiento térmico a 450 °C por 60 minutos (B). En las Figuras 3C y 3D están representadas las imágenes por FEG-SEM de la vista lateral donde se observa la formación de los nanotubos de óxido de Nb luego del proceso de anodización. La presencia de nanotubos de óxido de Nb es coherente respecto al transitorio de densidad de corriente (Figura 1). En éste se evidencia en los primeros instantes de anodización, la predominancia del proceso de disolución anódica, mientras que a mayores tiempos de anodización, ocurre un espesamiento de la capa de óxido de niobio. Tal relación entre los transitorios de densidad de corriente y la formación de nanotubos fue reportada por Antonini [15].

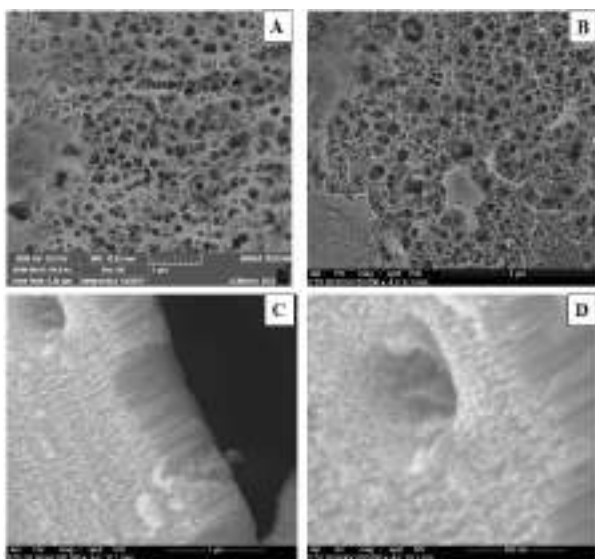


Figura 3. Imágenes FEG-SEM de la superficie del Nb anodizada: de la vista superior sin tratamiento térmico (A), vista superior con tratamiento térmico (B), vista lateral de la capa de nanotubos luego de la anodización (C) y ampliación de la región con nanotubos de óxido de Nb (D).

Luego del tratamiento térmico, se observa claramente que no ocurren modificaciones en la morfología proveniente de la anodización. Por

otra parte, las condiciones utilizadas en este trabajo promueven la formación de una superficie micro y nanoporosa, lo que contribuye al aumento del área superficial y al consecuente aumento del desempeño fotocatalítico. Baik y col. 2016 [16] han reportado que superficies con elevada área superficial acarrear mejores respuestas fotocatalíticas. Según los autores pequeños cambios en las propiedades estructurales (diámetro de poro, espesor de pared) y en el estado químico, pueden aumentar la cantidad de vacancias de oxígeno, resultando en un aumento de la densidad de fotocorriente.

A partir de la capa de óxido de niobio (Figura 3C) es posible percibir la formación de nanotubos con una longitud en el orden de los 500 nm y diámetro interno en el orden de los 30 nm. Una morfología de nanotubos de óxido de Nb (luego de la anodización) semejante a la observada en este trabajo ha sido reportada por Sieber y col. [10].

Para todo el rango de potencial aplicado (hasta 1 V) los sistemas con adición de 0,1 M y 0,2 M de glicerol presentaron un aumento en los valores de densidad de fotocorriente comparados con el sistema sin adición de glicerol (0,1 M de KOH). Por encima de 0,8 V el sistema con adición de glicerol 0,2 M, presentó los mayores valores de densidad de fotocorriente. Sin embargo, por debajo de 0,8 V, fueron obtenidos menores valores de densidad de fotocorriente en relación con el sistema con adición de 0,1 M de glicerol. La disminución de la densidad de fotocorriente con la mayor concentración de glicerol en el electrolito puede relacionarse con una mayor formación de puentes de hidrógeno con el agua, impidiendo que el glicerol esté libre para actuar como agente de sacrificio previniendo la recombinación de electrones y huecos fotogenerados. Palmas y col. 2012 [17] destacaron que el aumento del número de cargas eléctricas conlleva un aumento de la conductividad electrónica, favoreciendo como consecuencia reacciones de recombinación en la interfase óxido-electrolito, lo que resulta en un aumento de los valores de densidad de fotocorriente. Otros autores reportaron que dependiendo de la superficie del electrodo de trabajo, la adición de glicerol puede resultar en menores valores de densidad de fotocorriente [18]. En otros casos, los autores lograron incluso observar un aumento en el desempeño fotoelectroquímico de más del 100% [19]. Más allá de los resultados aquí obtenidos, es probable que para potenciales anódicos superiores a 1 V se facilite la descomposición del glicerol para suministrar electrones para el proceso de descomposición del agua con producción

simultánea de hidrógeno.

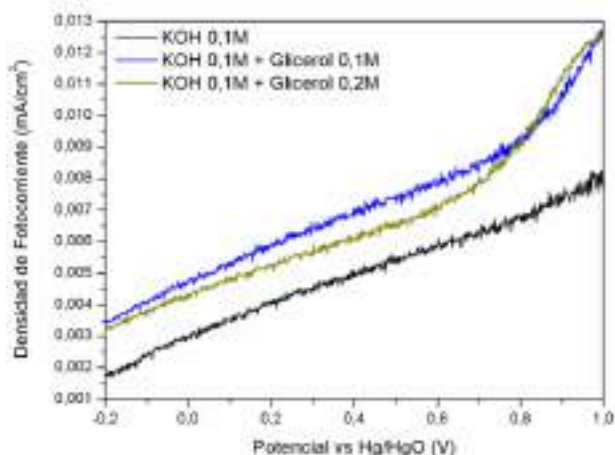


Figura 4. Voltamograma de barrido lineal de las muestras de Nb anodizadas y tratadas térmicamente resultante de la diferencia entre la región clara y la región oscura.

4. Conclusiones

Mediante el proceso de anodización ocurrió la formación de una superficie micro y nanoporosa, con presencia de nanotubos de óxido de Nb, los cuales contribuyen a un mejor desempeño fotoelectroquímico del material. Los nanotubos obtenidos presentaron una longitud aproximada de 500 nm y un diámetro interno de 30 nm.

Una vez realizado el tratamiento térmico, no se observaron alteraciones en la morfología de la muestra anodizada, sin embargo resultó evidente que el tratamiento térmico favoreció la formación de Nb₂O₅ cristalino.

Con respecto a los ensayos de fotocorriente realizados en presencia de luz visible, se observaron mayores valores de densidad de fotocorriente al agregar glicerol a la solución de KOH. Esto demuestra que el glicerol actúa como agente de sacrificio contribuyendo al proceso fotoelectroquímico de descomposición del agua con producción de hidrógeno.

5. Agradecimientos

El presente trabajo fue desarrollado con sustento de entidades del gobierno brasilero dedicadas a la formación de recursos humanos (CAPES), CAPES/UDELAR (047/2013), CAPES/PNPD, CAPES/PROEX, FAPERGS e CNPq. Nos gustaría también agradecer a LCMIC-UCS.

Agradecemos a la Compañía Brasileira de Metalurgia y Minería, CBMM por el suministro de las muestras de Nb.

6. Referencias

- [1] A. G. S. Silva, *Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais*, (2007) 113.
- [2] O. F. Lopes, V. R. Mendonça, F. B. F. Silva, E. C. Paris, C. Ribeiro, *Química Nova*, 38 (2015) 106.
- [3] J. M. G. Lima. Contrato nº 48000.003155/2007-17, *Relatório Técnico 20-Perfil de Mineração do Nióbio, Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia, Ministério de Minas e Energia*, 2010.
- [4] K. Tanabe, *Catalysis Today*, 8 (1990) 1.
- [5] M. Ziolek, *Catalysis Today*, 78 (2003) 47.
- [6] K. Tanabe, *Catalysis Today*, 78 (2003) 65–77.
- [7] X. Chan, T. Pu, X. Chen, A. James, J. Lee, J. B. Parise, D. H. Kim, T. Kim, *Catalysis Communications*, 97 (2017) 65.
- [8] K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J.N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, *Journal of the American Chemical Society*. 133 (2011) 4224.
- [9] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 735.
- [10] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki, *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 97.
- [11] L. Assaud, J. Schumacher, A. Tafel, S. Bochmann, S. Christiansen, J. Bachmann, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 8450.
- [12] V. Galstyan, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Cryst. Eng. Comm.*, 16 (2014) 10273.
- [13] W. Wei, K. Lee, S. Shaw, P. Schmuki, *Chemical Communication*, 48 (2012) 4244.
- [14] X. Liu, R. Yuan, Y. Liu, S. Zhu, J. Lin, X. Chen, *New Journal of Chemistry*, 40 (2016) 6276.
- [15] L. M. Antonini, *Dissertação Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2012.
- [16] J.-S. Baik, G. Yun, M. Balamurugan, S. K. Lee, J.-H. Kim, K.-S. Ahn, S. H. Kang, *Journal of the Electrochemical Society*, 163, (2016) H1165.
- [17] S. Palmas, A. Pozzo, M. Mascia, A. Vacca, R. Matarrese, *International Journal of Photoenergy*, (2012) 7.
- [18] S. Palmas, A. M. Polcaro, J. R. Ruiz, A. Da Pozzo, M. Mascia, and A. Vacca, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2010) 35.
- [19] S. Palmas, A. Da Pozzo, M. Mascia, A. Vacca, P. C. Ricci, and R. Matarrese, *Journal of Solid State Electrochemistry*, (2012), 16.

ESTUDO DA HIDROGENAÇÃO DE CO₂ UTILIZANDO CATALISADORES A BASE DE FERRO OBTIDOS DE REJEITOS DA INDÚSTRIA DE ACIARIA

Letícia Mombrini Marques^{a,*}, Jussara Lopes de Miranda^b, Heitor Breno Pereira Ferreira^a

^a *Laboratório de Catálise Ambiental/Instituto Federal do Rio de Janeiro, Nilópolis, Brasil*

^b *Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil*

*E-mail: leticia.mombrini@gmail.com

Resumo

A geração de energia, por meio do uso de combustíveis fósseis, produz toneladas de gás carbônico (CO₂) que são lançadas na atmosfera. Em virtude disso, o CO₂ intensifica cada vez mais o efeito estufa, que conseqüentemente leva ao aquecimento global. Diante disso, cresce o interesse no desenvolvimento de processos que visam sua captura, armazenamento e conversão. A hidrogenação de CO₂ é um método de conversão que tem sido muito utilizada visto que produtos com alto valor agregado são obtidos, e a utilização de rejeitos industriais como catalisadores possibilita tanto o reaproveitamento deste resíduo quanto a diminuição de gastos nas reações catalíticas. Este estudo ainda está em período de desenvolvimento, porém as análises já realizadas mostraram resultados bastante satisfatórios. Além de CO, foram identificados hidrocarbonetos de cadeia pequenas e olefinas.

Palavras chave: conversão de CO₂, rejeitos de aciaria, hidrocarbonetos, catálise ambiental.

Abstract

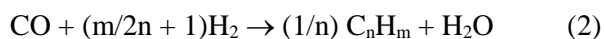
The generation of energy, using fossil fuels, produces tons of carbon dioxide (CO₂) that are released into atmosphere. As a result, CO₂ increasingly intensifies the greenhouse effect, which consequently leads to global warming. Given this, the interest in development of processes that aim at its capture, storage and conversion grows. Hydrogenation of CO₂ is a conversion method that has been widely used since products with high added value are obtained, and the use of industrial waste as catalysts allows both the reuse of this residue and the reduction of expenses in catalytic reactions. This study is still under development, but analyzes already performed have shown quite satisfactory results. In addition to CO, small chain hydrocarbons and olefins have been identified.

Keywords: conversion of CO₂, steelworks waste, hydrocarbons, environmental catalysis.

1. Introdução

O intenso consumo de combustíveis fósseis em todo o mundo possibilitou o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera e as mudanças climáticas globais. Gases como NO_x, SO_x, CO₂, metano e vapor de água são gases emitidos através da queima desses combustíveis fósseis em refinarias e termoeletricas, por exemplo. E estes são os causadores dos principais problemas mundiais existentes [1]. O dióxido de carbono, em especial, é emitido em maior proporção e conseqüentemente apresenta maior potencial para o agravamento do efeito estufa e aquecimento global, e segundo dados do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) essas emissões crescem a cada ano [2].

Diante de todos os problemas que a emissão desordenada de dióxido de carbono pode gerar, cresce o interesse em se desenvolver processos de captura, armazenamento e conversão de CO₂ [3]. Visto que, o CO₂ é uma fonte econômica de carbono, sendo segura e renovável. Sua utilização como matéria-prima não só traz benefícios para as mudanças climáticas mundiais como fornece oportunidades para o desenvolvimento catalítico [4]. São três os principais produtos que podem ser obtidos através da conversão da mistura gasosa de dióxido de carbono com hidrogênio: monóxido de carbono e água (1), hidrocarbonetos (2) e metanol e água (3) [4]:



A conversão do dióxido de carbono a partir da hidrogenação a hidrocarbonetos é de grande importância visto que os hidrocarbonetos de cadeia curta e as chamadas olefinas apresentam alto valor agregado, podendo ser utilizados em combustíveis, produtos químicos e até mesmo na produção de plásticos [5].

A grande inovação deste trabalho é a utilização da escória da indústria de produção de aço como catalisador. Visando reduzir não somente o impacto ambiental gerado pelo descarte inadequado deste resíduo como seu reaproveitamento e utilização na catálise ambiental, diminuição assim os gastos em reações catalíticas.

Diante disso, o objetivo deste trabalho é realizar a transformação do dióxido de carbono em compostos de maior valor agregado, utilizando escória de aciaria como catalisador. Neste estudo,

a catálise heterogênea foi utilizada para a hidrogenação do CO₂ visando a obtenção de hidrocarbonetos.

2. Experimental

2.1. Preparação do catalisador

O catalisador utilizado é um rejeito da indústria da aciaria, cuja principal composição é o óxido de ferro. O catalisador foi previamente calcinado a uma temperatura de 550 °C por 3 horas e tamisado em peneira com abertura de malha de 250 µm. O catalisador foi caracterizado por FRX, DRX, Análise textural BET e MEV/EDS. As análises de TPR e XPS estão em andamento.

2.2. Procedimento experimental

A reação foi realizada utilizando 500 mg do catalisador em uma unidade catalítica microactivity effi da PID Eng&Tech, com reator de leito fixo, acoplada a um cromatógrafo a gás, modelo Shimadzu, com TCD e FID.

Inicialmente, procedeu-se a redução em atmosfera de H₂ a uma temperatura de 400 °C. Após o processo de redução, o reator foi resfriado a 320 °C e pressurizado a 20 bar [6], logo após foi conduzida a reação com uma mistura de CO₂ e H₂ em uma vazão de 30 mL.min⁻¹, nas seguintes proporções CO₂/H₂: 1:1; 1:2 e 1:3. Todas as reações foram realizadas a uma temperatura de 320 °C e a 20 bar de pressão.

3. Resultados e discussão

Através da técnica de cromatografia em fase gasosa com os detectores de ionização por chama (FID) e de condutividade térmica (TCD), foi possível quantificar a conversão de CO₂ em hidrocarbonetos, dentre eles: metano, etano, propano, butano e pentano. Além das olefinas leves, eteno, propeno e buteno.

A tabela 1 apresenta os dados das reações nas diferentes proporções de mistura gasosa utilizada.

Tabela 1. Valores de conversão e seletividade na reação de conversão utilizando catalisador de rejeito de aciaria

| Proporção CO ₂ /H ₂ | 1/1 | 1/2 | 1/3 |
|---|------|------|------|
| Conversão (%) | 4,7 | 14,0 | 23,4 |
| CO | 4,2 | 3,1 | 1,5 |
| Metano | 61,0 | 66,3 | 68,1 |
| Eteno | 1,2 | 1,1 | 0,7 |
| Etano | 15,6 | 13,9 | 13,7 |
| Propeno | 3,7 | 3,0 | 2,6 |
| Propano | 7,2 | 7,3 | 7,2 |
| C4 | 5,7 | 5,5 | 4,8 |
| Pentano | 1,4 | 1,3 | 1,4 |

A mistura mais hidrogenante (1:3) promoveu uma maior atividade do catalisador e consequentemente pode-se observar uma maior conversão. Essa mistura também, apresentou maior seletividade para os hidrocarbonetos de cadeia curta, como o metano.

Já a mistura menos hidrogenante (1:1) houve uma diminuição da conversão de 23,4% para 4,7%, no entanto, foi a mistura que apresentou a maior seletividade para os hidrocarbonetos de cadeia insaturada, as olefinas leves, eteno e propeno.

4. Conclusões

Os problemas ambientais causados pela emissão desorientada de dióxido de carbono na atmosfera são pertinentes, e com isso esforços a fim de reduzir impactos ambientais anunciados são feitos. Este estudo, com a utilização de um rejeito industrial como catalisador, mostrou a possibilidade da utilização de um rejeito a base de ferro na reação de hidrogenação, visto que este se apresentou ativo para a conversão de CO₂ em hidrocarbonetos. Estudos neste tipo de conversão estão em desenvolvimento com a variação de pressão e temperaturas reacionais, além de estudos empregando catalisadores multifuncionais, no entanto sempre com a preocupação ambiental na utilização de rejeitos como catalisadores.

5. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida e ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro/Campus Nilópolis.

6. Referências

- [1] LI, Wenhui et al., *Rsc Advances*, 8 (2018) 7651-7669.
- [2] IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change, Working Group contributions to the Fifth Assessment Report, *Climate Change 2014: Synthesis Report*, 2014.
- [3] KIM, Sung Min et al., *Acs Catalysis*, (2018) 2815-2823.
- [4] WANG, Wei et al., *Chemical Society Reviews*, 40 (2011) 3703.
- [5] SONG, Chunshan, *Catalysis Today*, 115 (2006) 2-32.
- [6] Wei, Jian et al., *Nature Communications*, 8 (2017) 15174.

NANOARCILLAS MODIFICADAS CON Fe UTILIZADOS EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES ORGÁNICOS

Silvia Mendieta*, Verónica Elías, Ma. Verónica Gerbaldo, Natalia Cuello, Griselda Eimer, Celso Pérez y Mónica Crivello

Centro de Investigación y Tecnología Química – CONICET-UTN (CITeQ-CONICET-UTN). Maestro López esq. Av. Cruz Roja Argentina. Ciudad Unversitaria. Córdoba, Argentina. CP: 5016.

**E-mail: snmendieta@gmail.com, smendieta@frc.utn.edu.ar*

Resumen

Los colorantes y la industria textil es uno de los mayores contaminantes en el mundo. En este trabajo se presenta el estudio de nanoarcillas de Mg-Al modificadas con cationes Feⁿ⁺. Dichos materiales presentaron alta actividad frente a la decoloración del ácido naranja 7, el cual se puede atribuir a la combinación de hidróxidos y óxidos de hierro dispersos en la estructura laminar. Se obtuvieron buenos valores de mineralización y el lixiviado de las especies de hierro no fue apreciable. Las nanoarcillas modificadas mostraron propiedades magnéticas, lo que proporciona un posible método de separación del catalizador de las aguas residuales a tratar.

Palabras clave: nanoarcillas, degradación, óxidos de hierro.

Abstract

Dyes and the textile industry is one of the largest polluter in the world. In this work, the study of Mg-Al nanoclays modified with Feⁿ⁺ cations is presented. These materials showed high activity on the decolorization of orange acid 7, which can be attributed to the combination of hydroxides and iron oxides dispersed in the laminar structure. Good mineralization values were obtained and the leaching of the iron species was not appreciable. The modified nanoclays showed magnetic properties, which provide a possible method of separating the catalyst from the wastewater to be treated.

Keywords: nanoclays, degradation, iron oxides.

1. Introducción

La industria textil es una de los principales generadores de contaminantes ambientales ya que impide la penetración de la luz que es esencial para los ecosistemas acuáticos y puede llegar a los sistemas de riego de productos para el consumo humano. La eliminación de los colorantes en este tipo de efluentes representa un reto tecnológico en los procesos de tratamiento de aguas residuales. Estos compuestos se diseñan para ser altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, por lo que son difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento convencionales.

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son compuestos pertenecientes a las arcillas aniónicas. Dichos materiales presentan características nanométricas, ya que se encuentran conformadas por láminas cargadas positivamente y una zona interlamina en la cual se alojan aniones. El par conformado por una lámina positiva tipo brucita y la interlámina, cuando el anión de compensación es cloruro, miden 0,78 nm aproximadamente. Los HDL presentan un gran campo de aplicación como catalizadores, soportes de catalizadores y adsorbentes de moléculas inorgánicas y orgánicas como fármacos, pesticidas y colorantes entre otros [1-8].

Dichos materiales son compuestos versátiles ya que se pueden sintetizar con diferentes cationes en la capa de brucita y gran variedad de aniones pueden conformar la interlámina. La ecuación general se representa de la siguiente manera: $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}]^{n-}$, donde M^{II} pueden ser Mg, Cu, Zn, Fe, etc; y M^{III} Al, Fe, Cr, etc. Las nanoarcillas aniónicas poseen importantes propiedades como estabilidad térmica, área superficial, baja toxicidad y bajo costo de síntesis [9].

En este trabajo se presenta resultados preliminares en cuanto a la síntesis de nanoarcillas de Mg-Al modificadas parcialmente con cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} , utilizando como anión compensador iones cloruros. A los materiales obtenidos, se los caracterizó mediante DRX, UV-vis RD, VSM. Los sólidos sintetizados se evaluaron en la reacción de degradación de ácido naranja 7 (AO7), colorante azoico usualmente encontrado en los efluentes de industrias textiles.

2. Experimental

2.1 Síntesis de nanoarcillas. Las mismas se sintetizaron empleando el método de coprecipitación a baja saturación, una solución contiene los metales M^{2+} y otra los M^{3+} ; una tercera solución provee NaOH con el fin de

mantener el pH constante en $10 \pm 0,2$. La síntesis se realizó a temperatura constante de $65^\circ C$ y en atmósfera de N_2 , con el fin de evitar la oxidación del Fe^{2+} y la incorporación de iones carbonato en la zona interlamina. Luego de la coprecipitación se dejó en agitación durante dos horas para mejorar la calidad del sólido. Finalmente se lavó en centrífuga hasta pH 7 y secó en estufa a $90^\circ C$. La relación metálica molar fue $M^{2+}/M^{3+}=2$, el contenido de Fe^{2+} se fijó en 30% y 70% el del Mg; el contenido Fe^{3+} se varió entre un 10 y 50% reemplazando al Al. Las muestras se denominaron con χ %, siendo χ el porcentaje de Fe^{3+} en la misma.

2.2 Caracterización. Los sólidos obtenidos se analizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), en un equipo X'Pert Pro-PANalytical, con irradiación $CuK\alpha=1,54$; de 2° a 80° en 2θ , UV-visible con reflectancia difusa (UV-vis RD) en Jasco V-650, las propiedades magnéticas se evaluaron en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), LakeShore 7300, a temperatura ambiente, el cual aplica un campo magnético máximo de 1,4 T.

2.3 Degradación de colorante AO7. Los estudios de degradación del colorante se llevaron a cabo en un reactor batch, a pH natural, temperatura ambiente, con agitación magnética y en la oscuridad. El volumen de reacción estudiado fue de 250 mL, con una carga de catalizador de 1g/L y una concentración inicial de AO7 de 20 mg/L. Se tomaron muestras a diferentes tiempos para monitorear la concentración del colorante, las que se analizaron mediante UV-visible en un espectrómetro UV-Vis Jasco 650. La concentración de hierro total presente en las muestras líquidas al final de la reacción, se determinó por la técnica establecida por los Métodos Estandarizados empleando fenantrolina (3500-Fe D) [10]. La mineralización del compuesto orgánico se determinó utilizando un medidor de Carbono Orgánico Total Shimadzu 5050.

3. Resultados y discusión

Mediante DRX se analizó la formación de la estructura lamina de los materiales, para ello se estudia el pico ubicado en $11,4^\circ$ en 2θ . Dicho espaciado es aproximadamente 0,78 nm, cuando se emplea, como anión compensador, el cloruro. En la figura 1 se muestran los difractogramas correspondiente a los HDL. En la de Al-Mg (0% Fe^{3+}), se observan los planos de difracción característicos a la fase lamina (003, 006, 009 y 110, 113); los dos últimos indican la formación tridimensional (apilamiento) de la

estructura laminar y longitud entre cationes de la capa tipo brucita. Se logró incorporar un 10% de Fe^{3+} , sin deformar la estructura laminar, observándose el apilamiento característico. A medida que aumenta el contenido de Fe^{3+} , se evidencia la formación de óxidos fuera de la estructura laminar. A partir de la incorporación de un 20% de Fe^{3+} comienza a deformarse dicho apilamiento, los picos en 61° en 2θ no se observan claramente, lo que sugiere la formación monolaminar [11]. Las fases de óxidos detectadas corresponden a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 (●), las cuales se compararon mediante base de datos (00-052-1449), (01-086-1346), dicha especiación se encuentra en estudio.

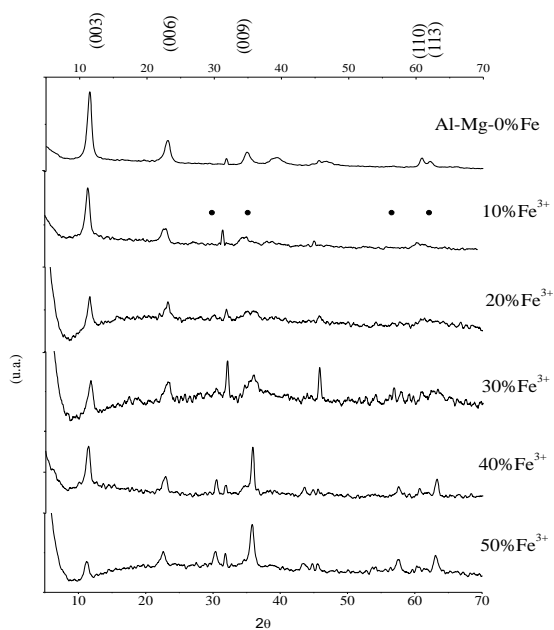


Figura 1. DRX. HDL 0-50% Fe^{3+} . (●) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - Fe_3O_4 .

Las muestras se analizaron por UV-vis RD, el HDL sin hierro no presenta absorción. En la figura 2 se muestran los UV-vis RD de los HDL, todos los sólidos conteniendo hierro presentaron una banda entre los 200 y 300 nm la cual se puede explicar, como la transferencia de carga de Fe^{n+} en coordinación octaédrica en la estructura laminar. Entre los 300 y 500 nm se observa una ancha banda, la cual se puede asignar a la formación de óxidos de hierro, la misma decae a medida que disminuye el contenido de Fe^{3+} [12]. Por encima de los 600 nm se asocia a las transiciones d-d pertenecientes a las partículas de Fe_nO_n formadas en la superficie del HDL [13].

Se estudió la capacidad magnética de los sólidos obtenidos a temperatura ambiente, los perfiles se muestran en la figura 3. Se encuentra que los contenidos de hierro entre 10-20% y 40-50% presentan propiedades ferromagnéticas. A bajos

contenidos de hierro presentan baja capacidad magnética, en cambio con mayor contenido la respuesta se ve incrementada de manera importante. En cambio, la muestra sintetizada con 30% de Fe posee propiedades superparamagnéticas, dicho comportamiento se puede relacionar con el tamaño de los óxidos formados o al incremento de las especies de hierro detectada.

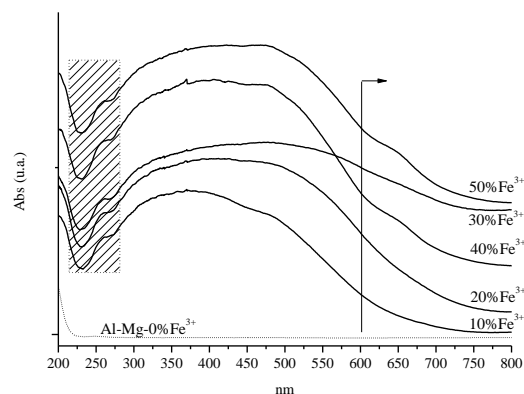


Figura 2. UV-vis RD. HDL 0-50% Fe^{3+} .

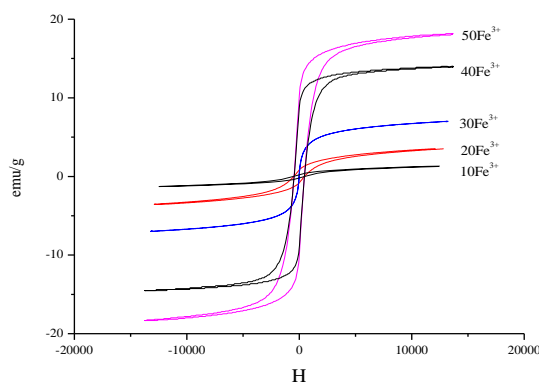


Figura 3. Perfiles VSM. HDL 0-50% Fe^{3+} .

En cuanto a la actividad catalítica para la degradación de colorante, se observa que todos los materiales alcanzan una decoloración cercana al 100%, luego de 5 horas de reacción. Los materiales sintetizados con 40 y 10% de Fe^{3+} presentaron una mayor velocidad inicial, ver figura 4. Ambos materiales presentan una buena formación de la estructura laminar, observada por DRX en el primer pico en 2θ ; donde el hierro se incorporó en la capa brucita, encontrándose como hidróxidos de Mg, Fe y Al; única especie detectada en la del 10% de hierro. Por otro lado, la presencia de óxidos fuera de la red, en la muestra sintetizada con 40% de Fe^{3+} , sumado a la interacción de los hidróxidos laminares favorece la adsorción del colorante en la superficie del catalizador, mejorando su velocidad de decoloración. Iguales conclusiones obtuvieron Du y col. [14], quienes estudiaron dicho comportamiento sobre hidroxio-óxidos y óxidos de

hierro en la oscuridad, concluyendo que los hidroxio-óxidos optimizaba notablemente la interacción del colorante frente a los óxidos puros. La diferencia observada en los materiales sintetizados con 20 y 50% de Fe^{3+} , pueden ser atribuidos a la escasa formación laminar. En cuanto al comportamiento del sólido con 30% de Fe^{3+} , se observa que posee menor velocidad en la decoloración de AO7, el cual se puede asociar al tamaño de los óxidos de hierro formados. Cabe aclarar que es la única muestra que brindo un comportamiento superparamagnético.

Si bien todos los materiales presentaron buena actividad frente a la decoloración del AO7, se observa que combinar la presencia de óxidos dispersos con una buena estructura laminar, mejora dicho comportamiento.

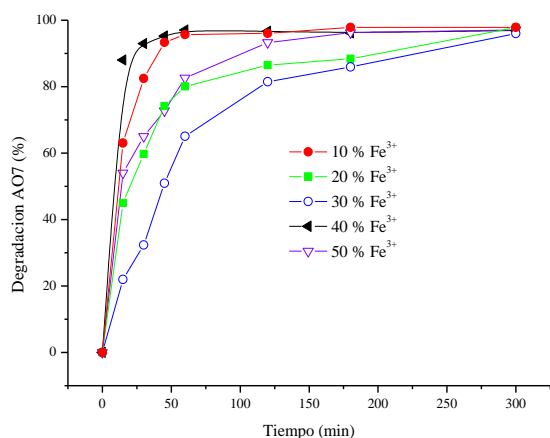


Figura 4. Porcentaje de degradación del colorante (AO7) en función del tiempo.

Para analizar la interacción del colorante con los HDL, se realizaron DRX de los materiales usados, en la figura 5 se muestran los difractogramas a bajo ángulo. El AO7 tiene una dimensión de 1,35 nm [15], como se puede observar el colorante no ingresó en el espacio interlaminar, ya que el pico correspondiente a la interlámina no se ve afectado.

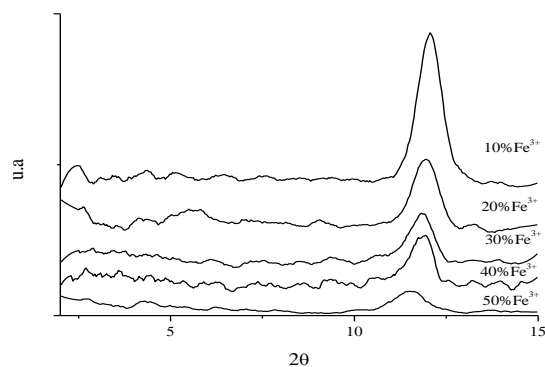


Figura 5. DRX a bajo ángulo HDL 0-50% Fe^{3+} .

En cuanto al grado de mineralización del colorante, determinado utilizando un medidor de Carbono Orgánico Total, se alcanzaron valores superiores al 50%, en 5 h de reacción, con todas las muestras analizadas. Al emplear las modificadas con un 10 y 40 % de Fe^{3+} se obtuvo una mineralización superior al 70%. Esto indica nuevamente que la mayor interacción del sustrato orgánico con las especies activas de la superficie de estos sólidos dio lugar a un progreso más eficiente de las reacciones de degradación y a una mayor conversión de las especies intermediarias hacia CO_2 y H_2O .

Finalmente, de las medidas de la concentración de hierro en el medio de reacción, pudo inferirse que los sólidos fueron muy estables ya que luego de cada ciclo catalítico se encontraron trazas del mismo en el medio de reacción.

4. Conclusiones

Nanoarcillas de Mg-Al modificadas con cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} , fueron sintetizadas exitosamente. Se observó propiedades estructurales y magnéticas diferentes con el aumento de contenido de Fe^{3+} . Si bien todos los materiales estudiados presentaron buena actividad frente al colorante azoico AO7, se determinó que la presencia de hidróxidos y óxidos de hierro en la estructura del catalizador mejoran la interacción del componente orgánico en superficie del mismo. La capacidad magnética estudiada, en una propiedad de importancia a la hora de seleccionar un método de tratamiento de efluentes. Dicha propiedad proporciona un posible método de separación del catalizador de las aguas residuales, por lo en una selección futura se inclinará hacia aquel que posea mayor respuesta magnética.

5. Referencias

- [1] H.-W. Olf, L.O. Torres-Dorante, R. Eckelt, H. Kosslick, *Appl. Clay Sci.*, 43 (2009) 459–464.
- [2] M. Crivello, C.Pérez, S.Mendieta, S.Casuscelli, G.Eimer, V.Elías, E.Herrero, *Catal. Tod.*, 787 (2008) 133.
- [3] V. Diez, C. Apesteguía, J. Di Cosimo, *J. Catal.*, 215 (2003) 220.
- [4] L. Lv, P. Sun, Z. Gu, H. Du, X. Pong, X. Tao, R. Xu, L. Xu, *J. Hazardous Mat.*, 161 (2009) 1444.
- [5] S. Kannan, A. Dubey, H. Knozinger, *J. Catal.*, 231 (2005) 381.
- [6] J. Das, B. Sairam Potra, N. Baliarsingh, K. Parida, *J. Colloid and Int. Sci.*, 316 (2007) 216.

- [7] S. Murcia-Mascarós, R. Navarro, L. Gómez-Sainero, V. Costantino, M. Nocchetti, J. Garcia Fierro, *J. Catal.*, 198 (2001) 338.
- [8] M. Zubair, M. Daud, G. McKayd, F. Shehzad, M. A. Al-Harhi, *App. Clay Sci.* 143 (2017) 279.
- [9] C. Forano, T. Hlibno, F. Leroux, C. Taviot-Guého, *Handbook of Clay Science*, Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly. Published by Elsevier Ltd., 2006, 13.1
- [10] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed, American Public Health Association/America Water Works Association/Water Environmental Federation, Washington DC (1998).
- [11] Y. Yan, Q. Liu, J. Wanga, J. Wei, Z. Gao, T. Mann, Z. Li, Y. He, M. Zhang, L. Liu, *J Colloid Int. Sci.*, 371 (2012) 15. [1] H.-W. Olf, L.O. Torres-Dorante, R. Eckelt, H. Kosslick, *Appl. Clay Sci.*, 43 (2009) 459–464.
- [12] T. Kawabata, N. Fujisaka, T. Shisido, K. Nomura, T. Sano, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A*, 253 (2006) 279.
- [13] K. Parida, M. Satpathy, L. Mohapatra, *J. Mat. Chem.*, 22 (2012) 7350.
- [14] W. Du, Y. Xu, Y. Wang, *Langmuir*, 24 (2008) 175.
- [15] L. Zhang, Z. Xiong, L. Li, R. Burt, X.S. Zhao, *J. Colloid Int. Sci.*, 469 (2016) 22.

INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DEL SOPORTE EN LOS CATALIZADORES DE NiMoS/ Al₂O₃-ZrO₂ EN LA REACCIÓN DE HIDRODESOXIGENACIÓN DEL GUAYACOL Y FENOL

E. Gordillo-Cruz^{a*}, D. Gómez-Luría^a, M. González-Ildelfonso^a, I. Cervantes-Arista^a, L. Huerta-Arcos^b, J. Alvarez-Ramirez^a, J.A. de los Reyes-Heredia^a

^a *Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Ciudad de México, México*

^b *Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México*

*E-mail: eligo87@xanum.uam.mx

Resumen

La hidrodeshidrogenación (HDO) es un proceso con potencial para disminuir el contenido de oxígeno en bioaceites en presencia de H₂ y catalizadores. Este proceso es atractivo debido a su alta eficiencia y es potencialmente compatible con el hidrotratamiento petrolero. Los catalizadores convencionales se basan en sulfuro de Mo soportados sobre alúmina, promovido por Ni o Co. Sin embargo, Al₂O₃ favorece la formación de productos alquilados, tipo catecoles, debido a su acidez y presenta una interacción fuerte con las especies de metal activo. En este sentido, otros soportes como óxidos mixtos ofrecen acidez moderada e interacciones menores con la fase activa. En el presente trabajo, el óxido mixto Al₂O₃-ZrO₂ se usó como soporte y níquel como promotor (NiMo/ Al₂O₃-ZrO₂). Los soportes se prepararon por el método de sol-gel. Los catalizadores calcinados se caracterizaron mediante fisisorción de N₂, difracción de rayos X (DRX), punto de carga cero (PCC), temperatura programada de reducción de H₂ (TPR), y espectrofotometría de Reflectancia Difusa (UV-Vis). Los sólidos se evaluaron en la HDO de Fenol y Guayacol. Se propone que la introducción de ZrO₂ disminuyó la interacción metal-soporte, de tal suerte que se logró mayor sulfuración del Mo y formación de la fase promovida NiMoS y esto produjo mejoras significativas en actividad y selectividad.

Palabras clave: Hidrodeshidrogenación, óxido mixto, fenol, guayacol, níquel, Al₂O₃-ZrO₂

Abstract

Hydrodeoxygenation (HDO) processes to remove oxygen content in bio-oils in presence of H₂ and catalysts have been considered for the production of renewable liquid fuels, including gasoline and diesel. This process is attractive due to its high efficiency and compatibility with existing petroleum hydrotreating technology. The conventional catalysts such as CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ have been the most commonly used. Molybdenum acts as active element while Cobalt or Nickel as promoter supported on γ -Al₂O₃. However, γ -Al₂O₃ favored the production of undesirable products such as catechols owing to its acidity and it has a strong interaction with the active metal species. Besides, other supports such as mixed oxides offer a combination of desirable properties. In this work, mixed oxide support and nickel as promoter (NiMo/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts) were investigated. The supports were prepared by the sol-gel method. The calcined catalysts were characterized by N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD), zero charge point (PCC), Temperature-programmed reduction (TPR), UV-Visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS). Catalytic activity was measured for the HDO of Phenol and Guaiacol. We proposed that the introduction of ZrO₂ decreased the support-active phase interaction and this caused higher sulfiding for Mo and NiMoS mixed phase concentration. These phases induced higher activity and selectivity than Al₂O₃ supported samples.

Keywords: Hydrodeoxygenation, mixed oxide, phenol, guaiacol, nickel, Al₂O₃-ZrO₂

1. Introducción

Los bio-aceites son una mezcla compleja de compuestos que contienen oxígeno [1]. Estos compuestos contribuyen al contenido de oxígeno del aceite en forma de hidroxialdehídos, hidroxicetonas, azúcares, ácidos carboxílicos, ésteres, alcoholes alifáticos, aromáticos y el agua procedente de la humedad en la materia prima. La hidrodeseoxigenación catalítica (HDO) es una reacción importante, la cual elimina parcial o completamente los compuestos oxigenados, representando una vía prometedora para producir bio-combustibles [2]. Los catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃, utilizados en el hidrotratamiento (HDT) podrían ser candidatos para las reacciones de HDO [3]. Esto debido a que las vacantes de azufre (sitios coordinadamente insaturados), localizadas en los bordes del nanoclúster de MoS₂, son los sitios activos. Estos sitios exhiben un carácter ácido de Lewis y pueden adsorber moléculas con electrones desapareados. Por lo tanto, la vacante del anión sulfuro juega un papel importante en la escisión del enlace del heteroátomo con el carbono [4]. Los átomos de Ni y Mo ocupan un lugar en los bordes de la fase de MoS₂ [5], formando las fases llamadas “CoMoS” y “NiMoS” en la interfase. Por otro lado, el hidrotratamiento catalítico de los fragmentos de lignina ha sido estudiado mediante compuestos aromáticos oxigenados como: anisol, fenol, 2-metoxifenol (guayacol), y otros compuestos fenólicos, frecuentemente seleccionados debido a que este tipo de compuestos aromáticos oxigenados presentes en los bio-aceites [6]. Por lo que el objetivo en esta área es optimizar la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador de HDO. Por consiguiente, este trabajo se enfoca en estas características para sistemas NiMoS soportados en Al₂O₃-ZrO₂ [7]. Se investigó el efecto de la composición de este soporte en las reacciones de HDO de moléculas como guayacol y fenol. La caracterización fisicoquímica se efectuó para explicar la interacción entre el soporte y la fase activa, así como también, determinar la posible promoción del níquel.

2. Experimental

2.1 Preparación de los soportes y catalizadores

La preparación de soportes de óxidos simples y mixtos de Al₂O₃-ZrO₂ se llevó a cabo por el método de sol-gel y la impregnación de los soportes por la técnica de impregnación incipiente de forma secuencial, con Mo (2.8 átomos/nm²) y Ni con una relación de Ni/(Ni+Mo)=0.3. Posteriormente de la impregnación del NiMo, se calcinaron por 5 h a

400°C con una rampa de calentamiento de 3°C/min. Después finalmente se llevó a cabo la sulfuración en un reactor de vidrio, con un flujo de 60 mL/min de una mezcla de ácido sulfhídrico-hidrógeno (10% de H₂S/H₂). La muestra aumentó la temperatura a una velocidad de 5 °C/min hasta 400 °C por 4h.

2.2 Técnicas de caracterización

Los catalizadores se caracterizaron por fisisorción de N₂, desgasificando la muestra a 477 K al vacío. El análisis se llevó a cabo a 77 K en un equipo Quantochrome Autosorb 1.

Se analizaron los soportes de óxidos simples Al₂O₃, ZrO₂ y el óxido mixto (Al₂O₃-ZrO₂) por difracción de rayos X (DRX), en un equipo Bruker D8 Advance con fuente de radiación CuK α (λ =0.15406 nm).

El punto de carga cero (PCC) de los soportes se determinó en un equipo Malvern Zeta Sizer Nano ZS. Para realizar el análisis, se prepararon soluciones modificadas de pH para la zona ácida (HCl, 0.01 M) y para la zona básica (NaOH, 0.01 M).

El análisis de reducción térmica programada de H₂ (TPR) se llevó a cabo usando 10 %V de H₂ en Ar, a una velocidad de flujo de 50 mL/min, calentándose de 15 a 1000 °C con una rampa de 15 °C/min.

La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis se realizó a los catalizadores bimetálicos antes de sulfuración, una vez impregnada la fase. Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Lambda 35 Perkin Elmer.

Para el análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se empleó un sistema de ultra alto vacío (UHV) de Physical Electronics, Scanning XPS microprobe PHI 5000 VersaProbe II. Se usó una fuente de rayos X monocromática de Al K α (h ν = 1486.6eV) con 100 μ m de diámetro. El espectro XPS se obtuvo a 45° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante (CAE) E₀ = 117.40 eV para espectro de barrido completo y E₀ = 11.75 eV para espectros de alta resolución. La presión se mantuvo en 5 x10⁻⁷ Pa, y la posición en energía se calibró con el orbital de Ag 3d_{5/2} en la posición de 367.70 eV con una resolución (FWHM) de 0.56 eV, C 1s en 284.50 eV.

2.3 Evaluación catalítica del guayacol y fenol

Los catalizadores se evaluaron en la HDO de fenol y guayacol. Las reacciones se realizaron a

593 K, 5.5 MPa de H₂ y 1000 RPM de agitación. La cuantificación de reactivo y los productos se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 7820A, equipado con un detector de ionización de llama y columna capilar CP Sil5 CB. Previo a la evaluación catalítica, los catalizadores de NiMo se sulfuraron con una mezcla de gas de (10%) H₂S/H₂ a 400 °C, durante 2 horas.

3. Resultados y discusión

La alúmina (Al₂O₃) presentó el mayor valor de área superficial (333 m²/g), y el mayor valor volumen de poro (1.28 cm³/g), mientras que el óxido de zirconio mostró un área superficial aproximadamente 6 veces menor que la alúmina y un volumen de poro de 0.15 cm³/g. La incorporación de la zirconia al soporte de alúmina produjo un decremento en los valores texturales, debido al aumento en la densidad del material cuando se incorpora el óxido metálico.

Tabla 1. Propiedades texturales del soporte calcinado a 500 °C.

| Soportes | % ZrO ₂ | S _{BET} [m ² g ⁻¹] | V _p [cm ³ g ⁻¹] | D _p [Å] |
|--------------------------------|--------------------|--|---|--------------------|
| Al ₂ O ₃ | 0 | 333 | 1.28 | 52 |
| AZ-50 | 50 | 253 | 0.89 | 48 |
| ZrO ₂ | 100 | 56 | 0.15 | 94 |

En la Figura 1 se presenta el patrón de difracción de rayos X de γ -alúmina, el óxido de mixto y óxido de zirconia. El difractograma de γ -Al₂O₃ (Figura 1a) exhibe amplios picos a 38.2°, 45.4° y 66.4° en 2 θ . Los dos últimos picos están asociados a los planos de cristal (400) y (440) de la γ -alúmina cúbica.

Por el contrario, el óxido mixto AZ50 (Figura 1b) exhibió sólo una banda de intensidad amplia que alcanzó un máximo en ~ 31.8°. Las marcas debajo de la Figura 1 denotan las líneas PDF de zirconia monoclinica y tetragonal. No es fácil la identificación de un patrón de cristalinidad asociado a las líneas de zirconia, debido a existe un efecto que indica que el óxido mixto es altamente amorfo. Al parecer la calcinación simultánea de los precursores de óxido de zirconio y alúmina a 500°C impidió la formación de estructuras cristalinas a gran escala de γ -alúmina y zirconia. Típicamente, los difractogramas de rayos X del material amorfo exhiben bandas de intensidad amplia acompañadas de un amplio fondo. Santolalla et al. [8] utilizaron el análisis fractal para

mostrar que el ruido de fondo en el patrón de rayos X, puede proporcionar información sobre el material amorfo. Para comprobar esto se hizo el estudio de análisis fractal y se realizó la calcinación de óxido zirconia calcinado a 500 °C a diferentes tiempos. Por otro lado, los patrones de difracción del óxido de zirconia ZrO₂ calcinados a 500 °C durante 0.5 h (Figura 1c) y 5 h (Figura 1d) corresponden claramente a un material cristalino. Además, estas muestras están constituidas por una mezcla de fases monoclinica y tetragonal, pero la muestra tratada durante 0.5 h es en su mayoría tetragonal y la tratada durante 4 h es principalmente monoclinica, que es más estable que la fase metaestable tetragonal. Estas fueron comparadas con las fichas cristalográficas (ICDD: 14-0534 y 24-1165), para la fase tetragonal y monoclinica, respectivamente.

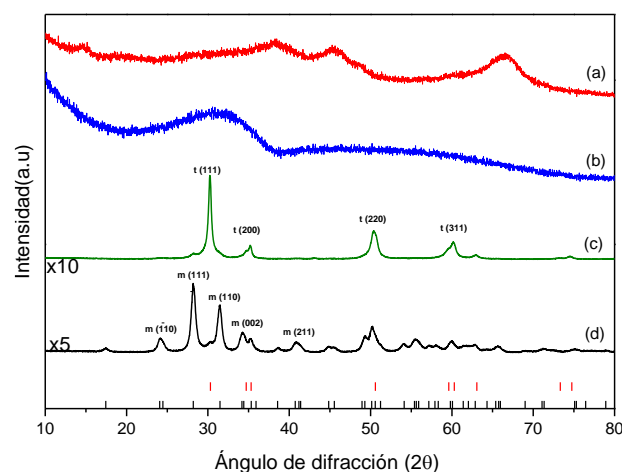


Figura 1. Difractogramas de rayos X obtenidos para los soportes calcinados a 500 °C: a) γ -Al₂O₃, b) AZ50, c) ZrO₂ calcinado a 0.5 h y d) ZrO₂ calcinado a 4 h.

La densidad de carga superficial obtenida al incorporar la ZrO₂ en la γ -Al₂O₃ se determinó con potencial zeta y el punto isoeléctrico de cada uno de los soportes en función del pH (

Tabla 2). En la cual se muestra un desplazamiento del punto isoeléctrico (IEPc) de los soportes conforme aumentó el contenido de ZrO₂. La carga superficial de los óxidos mixtos puede definirse en función de la contribución de cada uno de los óxidos puros, el cambio en el valor de (IEPc) de los soportes tuvo efecto sobre la distribución de las especies metálicas durante la etapa de impregnación.

Tabla 2. Punto isoeléctrico de los soportes.

| Soportes | IEPc |
|--------------------------------|------|
| Al ₂ O ₃ | 8.7 |
| AZ50 | 7.7 |

Los espectros UV-Vis de los catalizadores de NiMo (Figura 2) muestran la presencia de una mayor cantidad de especies de Mo octaédrico (Mo^{oh}, 300-330 nm) sobre especies con coordinación tetraédrica (MoTh 250-280 nm), a medida que aumentaba la fracción de ZrO₂. En este sentido, las especies Mo^{oh} se asocian comúnmente con estructuras que son reducibles fácilmente (MoO_x), que es un precursor de fase MoS₂. La formación de NiAl₂O₄ espinela no se evidenció cuando se utilizó el óxido mixto AZ50 (Figura 2b) como soporte, lo cual indica que la migración Ni en Al₂O₃ se evitó.

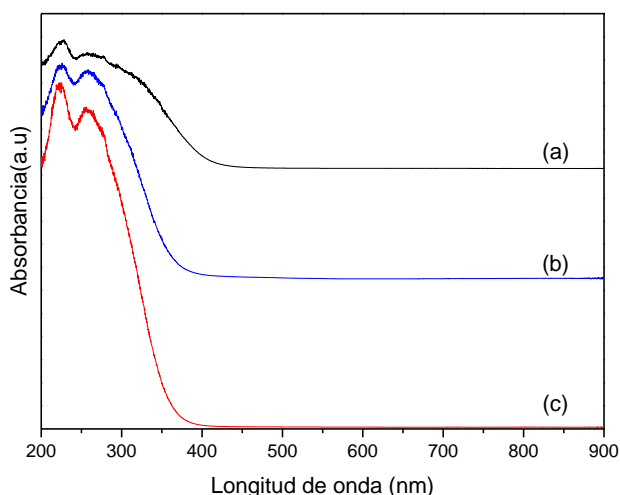


Figura 2. Espectros UV-Vis de los catalizadores calcinados a 400 °C sin sulfurar: a) NiMo/ ZrO₂, b) NiMo/AZ50 y c) NiMo/Al₂O₃.

En los perfiles de TPR para los catalizadores de NiMo (Figura 3), se observan dos picos de reducción principales (el intervalo de 400-800 °C). El pico de baja temperatura (300-400 °C) se asocia generalmente a la reducción de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ de especies de Mo octaédricas que se encuentra unida débilmente a los soportes, y el pico ~ (700-800 °C) comprende la reducción profunda Mo⁺⁴ a Mo⁰ de todas las especies de Mo, incluyendo especies Mo tetraédricas altamente dispersas. En el catalizador NiMo/ Al₂O₃ (Figura 3c), el primer pico de reducción fue a 400 °C, el cual fue mayor respecto al soporte modificado con ZrO₂ NiMo/AZ50 (Figura 3b); la primera etapa de reducción ocurrió a 390 °C.

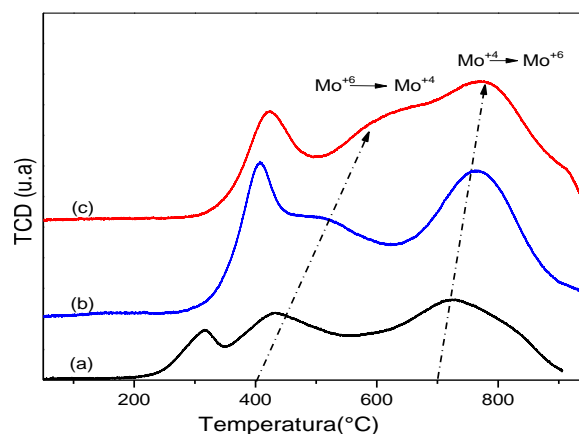


Figura 3. Perfiles de TPR de los catalizadores calcinados sin sulfurar: a) NiMo/ZrO₂, b) NiMo/AZ50 y c) NiMo/Al₂O₃.

Para el caso del ZrO₂, la primera etapa de reducción fue menor (~320 °C). Esto podría sugerir que la incorporación de ZrO₂ en el soporte está disminuyendo la interacción entre el metal activo y el soporte, para formar otras especies Mo.

Los resultados del análisis de XPS para los catalizadores de NiMo sulfurados se muestran en la Tabla 3a, b. Las cantidades relativas de las especies de Mo (Mo^{IV} para MoS₂, Mo^V para MoO_xS_y y Mo^{VI} para MoO_x), obtenidas para los catalizadores NiMoS en los 3 soportes. La Tabla 3a presenta en el caso Mo^{IV} alrededor (55-66 %), en las especies Mo^V (16-30%) y en las especies Mo^{VI} (10-28%) del total de Mo. Sin embargo, el porcentaje atómico de la especie Mo^{IV} fue ligeramente más alto para el soporte de óxido mixto (AZ50) en comparación con los catalizadores NiMo sobre Al₂O₃ y ZrO₂. El mayor porcentaje atómico de la fase Mo^{VI} es para el catalizador NiMoS/Al₂O₃ indica que el Mo contenido en el catalizador no está completamente sulfurado en comparación de los otros catalizadores. Los resultados para Ni sugieren que la formación de la fase mixta NiMoS depende de la naturaleza del soporte (Tabla 3b). Por un lado, una alta proporción de Ni en fase NiMoS fue obtenida en ZrO₂ (78 % de átomos Niquel). Por el otro lado, el Ni en la fase NiMoS es de alrededor 68% para AZ50, lo cual indica mayor formación de fase NiMoS respecto a Al₂O₃ que muestra solo 35% de Ni en esta fase.

Tabla 3a. Composición superficial de las especies de Mo 3d de los catalizadores sulfurados.

| Catalizador | Mo ^{IV} | Mo ^V | Mo ^{VI} |
|--------------------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------|
| | (MoS ₂) | (MoO _x S _y) | (MoO _x) |
| | at % | at % | at % |
| NiMoS/Al ₂ O ₃ | 56.6 | 15.6 | 27.8 |
| NiMoS/AZ50 | 65.7 | 23.7 | 10.6 |
| NiMoS/ZrO ₂ | 55 | 29.7 | 15.3 |

Tabla 4b. Composición superficial de las especies de Ni 2p de los catalizadores sulfurados.

| Catalizador | Fase NiMoS | Fase NiS _x |
|--------------------------------------|------------|-----------------------|
| | at % | at % |
| NiMoS/Al ₂ O ₃ | 35.2 | 64.8 |
| NiMoS/AZ50 | 68.9 | 31.1 |
| NiMoS/ZrO ₂ | 78.7 | 21.3 |

En la Tabla 5 se muestran los resultados de la evaluación catalítica del fenol y guayacol con los diferentes catalizadores sulfurados. Se observa que para los catalizadores que contienen ZrO₂ muestran una mejora en la velocidad inicial para fenol un 47% y para guayacol 24 %. Para la reacción de la molécula guayacol la posición orto del grupo metoxi podría tener un efecto en la disminución de la actividad catalítica con respecto al fenol.

Tabla 5. Velocidad de reacción inicial de los catalizadores sulfurados a 320 °C y 5.4 MPa.

| Catalizadores | γ 10 ⁻⁶ | γ 10 ⁻⁷ |
|--------------------------------------|---|---|
| | molec _{FEN} g ⁻¹ s ⁻¹ | molec _{GUA} g ⁻¹ s ⁻¹ |
| NiMoS/Al ₂ O ₃ | 9.2 | 47.2 |
| NiMoS/AZ50 | 17.5 | 61.8 |
| NiMoS/ZrO ₂ | 32.5 | 64.8 |

En la Figura 4 se muestra la selectividad obtenida a 20% de conversión del Fenol. El catalizador de NiMoS/ZrO₂ tiene selectividad hacia la hidrogenación, formando principalmente la ciclohexanona; de manera similar ocurre con el catalizador NiMoS/AZ50. Por el contrario, el catalizador NiMoS/Al₂O₃ forma como producto principalmente el ciclohexano y ciclohexeno.

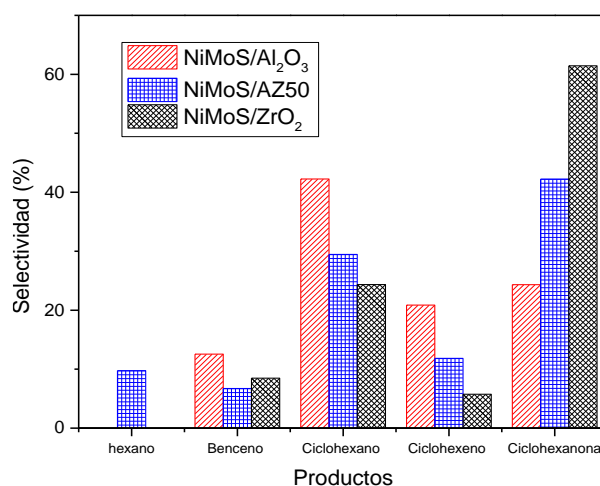


Figura 4. Selectividad a 20% de conversión de Fenol obtenida con los catalizadores de NiMoS.

En la y el catalizador que forma menos fenol es el catalizador de NiMoS/ Al₂O₃.

se muestra la selectividad a 20 % de conversión del guayacol. El catalizador NiMoS/Al₂O₃ forma principalmente catecol, pero disminuye la formación de este producto, dependiendo de soporte utilizado en el catalizador.

El catalizador de NiMoS/ZrO₂ forma como producto principal el fenol. La formación del fenol disminuye conforme se incorpora a la Al₂O₃ y el catalizador que forma menos fenol es el catalizador de NiMoS/ Al₂O₃.

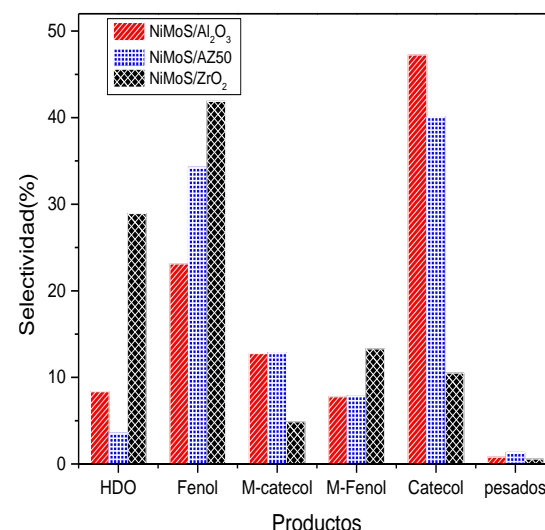


Figura 5. Selectividad a 20% de conversión de guayacol obtenida con los catalizadores de NiMoS.

4. Conclusiones

La incorporación del ZrO₂ en el soporte de Al₂O₃ ayuda a disminuir la interacción que tiene el metal con el soporte, aumentando la cantidad de polimolibdatos que son reducibles fácilmente,

favoreciendo la formación de la fase MoS₂ y aumentando el rendimiento catalítico del sistema de NiMoS. En el caso de la reacción de Fenol los catalizadores utilizados tienen una selectividad a la hidrogenación del anillo bencénico, teniendo como productos a la ciclohexanona y ciclohexano. Finalmente, en la reacción de Guayacol la incorporación de ZrO₂ en el soporte de alumina ayuda a la disminución de productos metilados.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento por parte CONACyT-México por beca 243306 y al proyecto 237857 de Ciencia Básica.

6. Referencias

- [1] Bu Q., Lei H, Zacher A. H., Wang L., Ren, S., Liang, J., Wei Y., Liu Y., Tang J., Zhang Q., Ruan R. , *Bioresource Tecnology*.124(2012) 470.
- [2] Elliot D. C., *Energy & Fuels*. 21 (2007). 1792.
- [3] Bui V.N., Laurenti D., Delichère P., Geantet C., *Applied Catalysis B: Environmental*. 101(2011) 246.
- [4] Şenol O.I, Viljava T.R., Krause A.O.I. *Catalysis today*. 100(2005) 331.
- [5]Grange P., Laurent E., Maggi R., Centeno A., Delmon B., *Catalysis Today*, 29 (1996) 297.
- [6] Lee C., Yoon J.,Suh Y., Choi J., Ha J.,Suh J., Park Y., *Catalysis Communications*.17(2012) 54.
- [7]Al-Daous M.A., Ali S.A. *Fuel*, 97 (2012) 662.
- [8]Santolalla C., Chavez-Esquivel G., Reyes-Heredia J. D. L., Alvarez-Ramirez *Journal Industrial & Engineering Chemistry Research* 24 (2013) 8346.

ESTUDIO *OPERANDO* DRIFT/MS DE LA SEPARACIÓN CH₄/CO₂ SOBRE MATERIALES SAPO-34: EFECTO DE LA RELACIÓN Si/Al/P

Marta Romero*, Juan C. Navarro, Luis F. Bobadilla, Svetlana Ivanova, María I. Domínguez, Francisca Romero-Sarria, José A. Odriozola

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla – Dpto. Química Inorgánica, Centro mixto CSIC – Universidad de Sevilla, Av. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla (Spain)

**E-mail: mromero21@us.es*

Resumen

El presente trabajo recoge los estudios preliminares para la preparación de membranas basadas en silicoaluminofosfatos (SAPO-34) para la separación de CO₂ y CH₄. El SAPO-34 es un zeotipo con un tamaño de poro de 0.38 nm que ha mostrado ser altamente selectivo en la separación de ambos gases. En este estudio, se ha sintetizado SAPO-34 por el método hidrotermal con distintas relaciones molares de los precursores y se ha caracterizado por difracción y fluorescencia de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y fisisorción de CO₂. Para comprender el efecto de la composición química en el proceso de separación se llevó a cabo un estudio *operando* mediante espectroscopía DRIFT acoplada a un espectrómetro de masas (DRIFTS/MS). Se observó que la presencia de pequeñas trazas de agua es suficiente para bloquear los centros ácidos del SAPO-34 con los que interacciona el CO₂ y el proceso de separación pierde eficiencia. Sin embargo, se demostró que la presencia de mayor contenido en Si y P en la composición hace más tolerable el sistema a la presencia de agua.

Palabras clave: SAPO-34, separación CH₄/CO₂, *operando* DRIFTS

Abstract

This work presents preliminary studies for the preparation of membranes based on silicoaluminophosphates (SAPO-34) for the separation of CO₂ and CH₄. SAPO-34 is a zeotype with a pore size of 0.38 nm that showed high selectivity for the separation of both gases. In this study, SAPO-34 has been synthesized by hydrothermal method with different molar ratios of precursors and the resulted samples characterized by X-ray diffraction and fluorescence, scanning electron microscopy (SEM) and CO₂ physisorption. In order to understand the effect of the chemical composition on the separation process, a DRIFTS *in operando* study was carried out. The presence of water traces seems to be enough to block the acid centers of SAPO-34 that interact with CO₂ and the separation process loses efficiency. However, it was demonstrated that the presence of higher Si and P content in the composition makes the system more tolerable to the presence of water.

Keywords: SAPO-34, CH₄/CO₂ separation, *operando* DRIFTS

1. Introducción

Dentro del panorama energético actual, el biogás se presenta como una fuente de energía renovable muy atractiva para alcanzar un desarrollo sostenible, ya que se produce a partir de la fermentación o la digestión anaeróbica de la materia orgánica presente en los residuos urbanos, forestales, agrícolas, etc. El biogás está formado por una mezcla que contiene principalmente CH₄ (50-80%) y CO₂ (20-50%), aunque puede contener también algunas impurezas como H₂O, N₂, CO o H₂S, dependiendo del tipo de residuo [1].

Desde un punto de vista energético, el biogás debe ser purificado separando sus dos componentes principales para así obtener metano puro, que presenta un elevado poder calorífico y puede ser empleado para la generación de electricidad o como combustible alternativo en vehículos alimentados por gas natural [2]. Adicionalmente, el CO₂ puede ser hidrogenado a metano usando hidrógeno “limpio” y generar aún más metano, aumentando enormemente el rendimiento del proceso.

De entre todas las técnicas disponibles actualmente para la purificación del biogás, la utilización de membranas que permitan separar selectivamente el metano del CO₂ y el resto de componentes minoritarios se presenta como el método más eficiente y económico. En este sentido, la utilización de membranas basadas en zeolitas está en fase de desarrollo y se han publicado numerosos trabajos que presentan resultados muy atractivos para su implementación a escala industrial.

Los silicoaluminofosfatos (SAPO's) son derivados zeolíticos cuya estructura está formada por tetraedros [SiO₄], [AlO₄]⁻ y [PO₄]⁺. Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros originan los distintos tipos de zeotipos, con cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua, y que están conectados entre sí por medio de poros de dimensiones constantes. Dentro de los SAPO's, el SAPO-34 con una estructura tipo chabacita (CBA), ha sido demostrado ser altamente selectivo en la separación de CO₂ y CH₄ incluso a altas presiones, ya que el CH₄ difunde más lentamente que el CO₂ a través de las cavidades del SAPO-34 [3].

Para desarrollar membranas basadas en zeolitas SAPO-34 que mejoren la eficiencia de separación es necesario conocer como interaccionan el CO₂ y el CH₄ en las cavidades de la zeolita durante el proceso de separación. Con este fin, el empleo de técnicas *in situ/operando* es fundamental para conocer cómo funciona el material durante las

condiciones del proceso. En este trabajo, hemos llevado a cabo un estudio *operando* mediante espectroscopía DRIFTS en el que comparamos dos materiales SAPO-34 con relaciones Si/Al/P diferentes para ver cómo influye la composición química del material en la separación CO₂/CH₄.

2. Experimental

Haciendo uso del método hidrotermal, se han preparado dos zeolitas SAPO-34 usando las siguientes composiciones molares para el gel de síntesis:

Muestra S1: 1.0 Al₂O₃:2.0 P₂O₅:0.6 SiO₂:4.0

Muestra S2: 1.0 Al₂O₃:1.0 P₂O₅:0.3 SiO₂:1.0

En el material S1 se utilizó como agente director de estructura (ADE) hidróxido de tetraetil amonio (TEAOH), mientras que en la muestra S2 se utilizó una combinación de dos agentes directores de estructura: TEAOH y dipropil amina (DPA). La proporción molar entre ambos fue 1.0TEAOH:0.6DPA [4]

Para la preparación de la muestra S1 se partió inicialmente de una disolución acuosa de isopropóxido de aluminio y TEAOH que se agitó durante 2 horas. A continuación, se añadió una disolución acuosa de sílice coloidal y se estabilizó en agitación durante 2 horas más. Finalmente, se añadió el ácido fosfórico y la mezcla resultante se mantuvo en agitación durante 3 días a temperatura ambiente. De esta manera se obtuvo el gel de síntesis y se mantuvo a 200°C durante 24 horas en un autoclave. El sólido obtenido se lavó con agua destilada mediante centrifugación, se secó a 100 °C durante 24 horas y se calcinó a 550 °C durante 6 h usando una rampa de calentamiento de 1°C min⁻¹.

El método de preparación de la muestra S2 es parecido al anterior, aunque en este caso se emplearon dos agentes directores de estructura. En este caso se partió de una disolución acuosa de ácido fosfórico e isopropóxido de aluminio y, transcurridas 3 horas de agitación, se añadió la fuente de silicio (ludox) manteniendo de nuevo la mezcla en agitación durante 3 horas. A continuación, se añadió el DPA y 30 minutos más tarde se añadió el TEAOH. El gel de síntesis resultante se mantuvo en agitación durante 6 días a temperatura ambiente. El procedimiento a seguir para completar la síntesis, así como las etapas de lavado, secado y calcinación fue idéntico al utilizado para la otra muestra.

La composición química, la estructura, la morfología y las propiedades texturales de ambas muestras fue analizada por fluorescencia de rayos

X, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y fisisorción de N₂ a 77 K. Además, se estimó la capacidad de adsorción de CO₂ a partir de las isotermas de adsorción de CO₂.

Mediante espectroscopía DRIFTS se llevó a cabo un estudio *in situ* del proceso de separación CH₄/CO₂. Para ello se utilizó una celda catalítica DRIFTS suministrada por Harrick, un sistema de alimentación de gases con flujos controlados por controladores de flujo másico y válvulas que permiten alternar diferentes flujos. La fase gas fue analizada on-line mediante espectrometría de masas. Los espectros IR se tomaron con una resolución de 4 cm⁻¹ y 32 scans usando un espectrómetro Thermo Nicolet iS50 equipado con un detector MCT enfriado a 77 K. La muestra fue inicialmente pretratada a 550 °C durante 1 h en un flujo de 100 mL min⁻¹ de Ar para eliminar todos los restos de agua adsorbida. Después se bajó la temperatura hasta RT y se llevó a cabo el estudio alternando un flujo de 100 mL min⁻¹ de Ar con un flujo de 100 mL min⁻¹ de Ar/CO₂/CH₄ (91/3.6/5.4) cada 5 minutos durante 1 h. La relación molar CH₄/CO₂ usada fue igual a 1.5, que es la característica del biogás.

3. Resultados y discusión

La figura 1 presenta las micrografías obtenidas por SEM para los materiales S1 y S2. Ambas muestras presentan una morfología parecida formada por microcristales con la forma cúbica característica de los SAPO-34. El tamaño de cristal estimado para la muestra S1 fue de 0.6 µm mientras que para muestra S2 se obtuvo un tamaño de cristal muy parecido de 1 µm (Tabla 1).

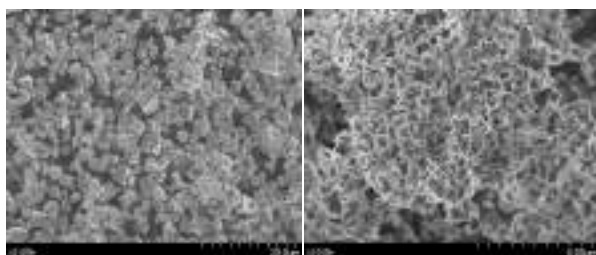


Figura 1. Micrografías SEM de las muestras S1 (derecha) y S2 (izquierda).

La estructura de los dos materiales preparados fue analizada por difracción de rayos X. En la figura 2 puede observarse que ambas muestras presentan los picos de difracción característicos de la estructura chabacita (CHA) propia del SAPO-34. La anchura de los picos de difracción en ambas muestras es muy parecida, lo que sugiere que el tamaño de cristal de ambas muestras es muy

parecido entre sí en buena concordancia con los resultados obtenidos por SEM.

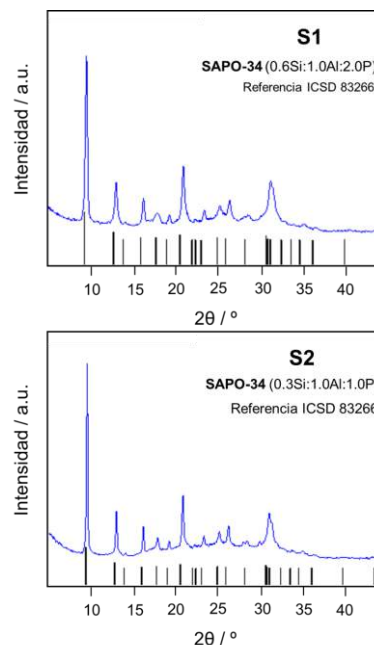


Figura 2. Difractogramas de las muestras S1 y S2

En la tabla 1 se resumen los resultados obtenidos de la caracterización de ambas muestras. El análisis elemental por XRF indica que las relaciones molares Si/Al/P en ambas muestras son diferentes y la muestra S1 es más rica en fósforo y silicio aunque más pobre en aluminio. Por otro lado, se observa que existe una correlación entre el tamaño de cristal y la superficie específica. Un ligero aumento del tamaño cristalino provoca una disminución de la superficie específica como era de esperar. De la misma manera, la capacidad de adsorción de CO₂ también está relacionada de manera directa con el tamaño de cristal y la superficie específica, y un incremento de la S_{BET} aumenta la cantidad de CO₂ adsorbido.

Tabla 1. Composición química, tamaño de cristal, superficie específica y capacidad de adsorción de CO₂ para las muestras S1 y S2.

| Muestra (ADE) | S1 (TEAOH) | S2 (TEAOH/DPA) |
|---|--|--|
| Rel. molar gel SiO ₂ :Al ₂ O ₅ :P ₂ O ₅ | 0.6:1.00:2.00 | 0.3:1.00:1.00 |
| Composición Cristal (XRF) | (Si _{0,206} Al _{0,562} P _{0,23})O ₂ | (Si _{0,132} Al _{0,718} P _{0,15})O ₂ |
| Tamaño (µm) | 0.6 | 1 |
| S _{BET} (m ² g ⁻¹) | 611 | 567 |
| Adsorción CO ₂ (mmol g ⁻¹) | 4.8 | 4.3 |

Para comprender y mejorar el proceso de separación CH_4/CO_2 llevamos a cabo un estudio *operando* DRIFTS/MS en el que analizamos el comportamiento de ambas muestras en contacto con un flujo de CO_2/CH_4 modelo de una corriente de biogás. Las muestras fueron previamente pretratadas a 550°C durante 1 h en un flujo de 100 mL min^{-1} para asegurarnos de eliminar toda el agua adsorbida en las cavidades de la estructura CHA. En la figura 3 está representada la región $\nu(\text{OH})$ de los espectros IR obtenidos para cada muestra tras el tratamiento térmico. En ambas muestras aparecen 2 bandas muy intensas a 3628 y 3602 cm^{-1} que están asociadas a grupos hidroxilos tipo puente Si-OH-Al y que son los responsables de la acidez de Brönsted en este tipo de materiales [5]. La duplicidad de estos hidroxilos puede ser explicada considerando que cada uno de ellos ocupa posiciones cristalográficas diferentes dentro de la estructura [6]. Por otro lado, puede observarse la aparición de unas bandas a 3776 - 3740 y 3676 cm^{-1} que pueden ser asignadas a especies Si-OH y P-OH, localizadas en la superficie externa del SAPO-34 [7]. De la misma manera que con los Si-OH-Al, la duplicidad de las bandas Si-OH es debida a la posición de los Si-OH en diferentes posiciones de la estructura CHA. La intensidad de las bandas asociadas a Si-OH y P-OH son ligeramente más intensas en la muestra S1, lo cual es coherente con la mayor cantidad de Si y P en su composición.

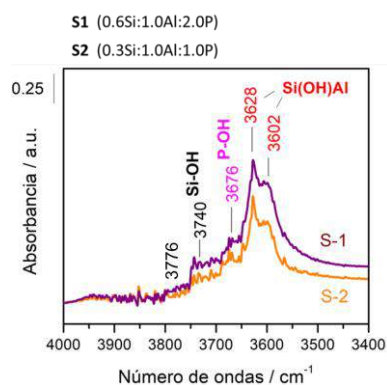


Figura 3. Región $\nu(\text{OH})$ de los espectros DRIFTS de las muestras S1 y S2 tomados a RT tras 1h de pretratamiento a 550°C en flujo de 100 mL min^{-1} de Ar

Tras el pretratamiento térmico la muestra se enfrió a RT y durante una hora se alternaron flujos de Ar y de $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}$ en periodos de 5 minutos. En la figura 4 se ha representado la evolución de la región $\nu(\text{OH})$ de los espectros IR durante el primer ciclo de adsorción/desorción para ambas muestras. Durante el proceso de adsorción se observa que el CO_2 interacciona con el SAPO-34 casi

exclusivamente mediante fisorción. En estos materiales el CO_2 se adsorbe sobre centros ácidos, ya que los grupos hidroxilos del SAPO-34 son más ácidos y hacen que el CO_2 se comporte como una base de Lewis. Inicialmente, el CO_2 interacciona con los sitios de mayor energía asociados a centros ácidos de Lewis apareciendo una banda asimétrica a 2357 cm^{-1} (no mostrada). Posteriormente, el CO_2 se adsorbe sobre los centros menos ácidos y aparece una nueva banda a más baja frecuencia, 2345 cm^{-1} (no mostrada) característica de CO_2 fisorbido. La presencia de las bandas a 2357 y 2345 cm^{-1} está relacionada con la aparición de las bandas de combinación ($\nu_3 + \nu_1$) y ($\nu_3 + 2\nu_2$) que se observan en la Fig.4. Por otro lado, la banda ancha e intensa que aparece centrada a 3500 cm^{-1} está asociada a los grupos OH que interaccionan débilmente con el CO_2 fisorbido [8]. No se observa ningún tipo de interacción del CH_4 con ninguna de las muestras y sólo se observó su presencia en fase gas.

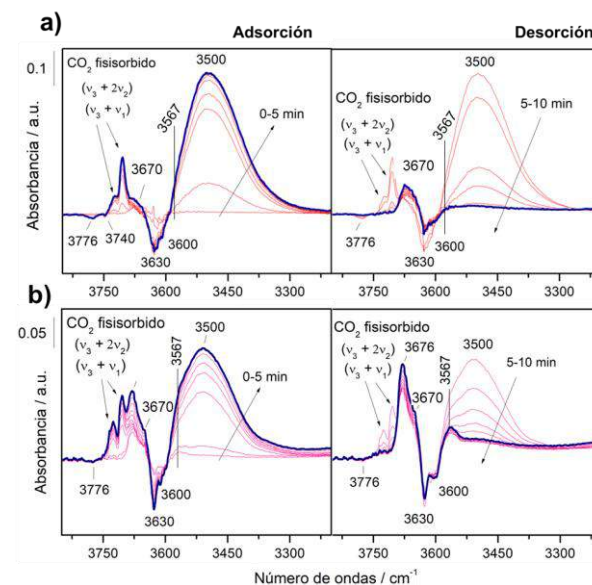
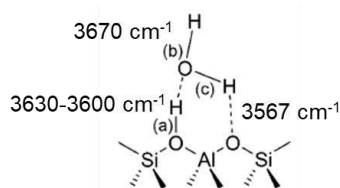


Figura 4. Evolución temporal de la región $\nu(\text{OH})$ de los espectros DRIFTS tomados durante el primer ciclo de adsorción en flujo de 100 mL min^{-1} de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$ ($5.4/3.6/91$) y desorción en flujo de 100 mL min^{-1} de Ar para las muestras a) S1 ($0.6\text{Si}:1.0\text{Al}:2.0\text{P}$) y b) S2 ($0.3\text{Si}:1.0\text{Al}:1.0\text{P}$)

Durante el proceso de desorción, se observa que tanto las bandas de combinación como la banda centrada a 3500 cm^{-1} recuperan su estado original. Las bandas asociadas a Si-OH y Al-OH también recuperan su estado original. Sin embargo, las bandas a 3630 - 3600 asociadas a Si-OH-Al no recuperan su estado original (valor inicial de intensidad) y además se mantienen dos bandas complejas a 3670 y 3567 cm^{-1} que aparecieron también durante la fase de adsorción. Este hecho ha

sido atribuido a la presencia de trazas de agua (ppm) en la botella de Ar, que fue detectada por la aparición de una banda de combinación ($\delta+v$) en la región del NIR a 5248 cm^{-1} (no mostrada) [9]. Esta banda es característica de agua molecular ocluida en las cavidades del SAPO-34 y aunque haya una pequeña cantidad es capaz de interactuar fuertemente con los grupos OH más ácidos. Las bandas complejas que aparecen a 3670 y 3567 cm^{-1} han sido asignadas a los modos $\nu(\text{O-H}_{b,\text{water}})$ de enlaces O-H casi no perturbados en la molécula de agua y $\nu(\text{O-H}_{c,\text{water}})$ asociados a vibraciones de agua interactuando débilmente con un oxígeno de la estructura zeolítica, como se observa en el siguiente esquema [10]:



Estas bandas se observan cuando las cantidades de agua presentes son pequeñas y su formación está asociada a la desaparición de las bandas $3600\text{-}3630\text{ cm}^{-1}$ características de Si-(OH)-Al. Cuando se comparan las muestras S-1 y S-2 se observa que en la muestra S-2 las bandas $3670\text{-}3567\text{ cm}^{-1}$ son más intensas y las bandas $3600\text{-}3630\text{ cm}^{-1}$ más negativas. Esto indica que esta muestra tiene mayor afinidad por el agua que la muestra S-1.

A partir de estas observaciones, puede deducirse que la presencia de agua bloquea los sitios más ácidos del SAPO-34 y el CO_2 se fisisorberá principalmente sobre los Si-OH terminales. En la muestra S1, con mayor contenido en Si, se observa claramente que estos grupos se recuperan durante el proceso de desorción (bajo una corriente de Ar). Este resultado es muy interesante, ya que sugiere que un mayor contenido en Si en la muestra podría mejorar el proceso de separación de CO_2/CH_4 en condiciones más realísticas en las que el biogás contiene restos de agua.

Finalmente, en la figura 5 se ha representado la evolución de la intensidad de las bandas IR más características en función del tiempo durante los 6 ciclos de adsorción/desorción que se llevaron a cabo. Cuando se comparan ambas muestras, puede observarse claramente que la muestra S-2 pierde eficiencia más rápidamente que la S-1 debido a la presencia de agua, ya que las bandas a 3670 y 5248 cm^{-1} crecen más rápidamente. Además, puede observarse que la banda a 3500 cm^{-1} crece mucho más en la muestra S-1, lo que indica que su capacidad de adsorción de CO_2 es superior en buena concordancia con el dato reportado en la

tabla 1. Durante los ciclos de adsorción/desorción, las bandas a 3630 y 3776 cm^{-1} desaparecen en presencia de CO_2 y aparecen en la etapa de desorción, indicando que el CO_2 está interactuando con los grupos OH de los silanoles terminales y los Si-OH-Al. Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de agua adsorbida, estos hidroxilos van perdiendo su capacidad de regeneración y este hecho es más significativo en la muestra S-2. De acuerdo a estos resultados, podemos concluir que ajustando la composición de un SAPO-34 podemos hacerlo más tolerable a la presencia de agua y poder llevar a cabo la separación de CO_2/CH_4 de forma más eficiente cuando se usan corrientes de biogás reales. Un mayor contenido en Si y P parece aumentar la tolerancia al agua.

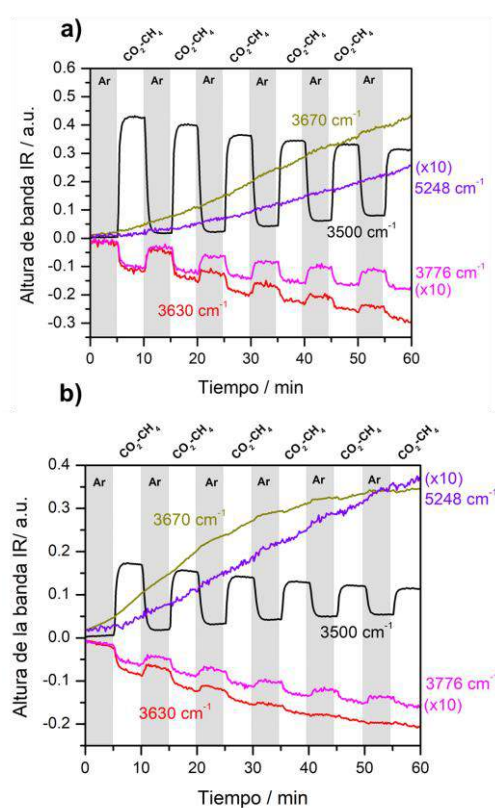


Figura 5. Evolución temporal de las bandas IR más características de las especies que interactúan con el CO_2 y el agua durante los ciclos de adsorción en flujo de 100 mL min^{-1} de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$ (5.4/3.6/91) y desorción en flujo de 100 mL min^{-1} de Ar para las muestras a) S1 (0.6Si:1.0Al:2.0P) y b) S2 (0.3Si:1.0Al:1.0P)

4. Conclusiones

En resumen, se prepararon y caracterizaron dos materiales SAPO-34 con diferente composición química usando el método de síntesis hidrotermal. A través de un estudio *operando* DRIFTS/MS se

estudió el efecto de la composición en la capacidad de separación CO₂/CH₄. Se observó que la presencia de pequeñas trazas de agua provenientes de la botella de inerte son suficientes para bloquear los centros ácidos del SAPO-34 con los que interacciona el CO₂ y el proceso de separación pierde eficiencia. Sin embargo, se demostró que la presencia de mayor contenido en Si y P en la composición hace más tolerable el sistema a la presencia de agua. Desde un punto de vista industrial, este resultado es muy atractivo, ya que permitiría optimizar la composición del SAPO-34 para trabajar en condiciones reales de operación.

5. Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) por la financiación del proyecto ENE2015-66975-C3-2-R. Luis F. Bobadilla agradece a la misma institución por su contrato Juan de la Cierva incorporación (IJCI-2015-26348).

6. Referencias

- [1] P.M. Christy, L.R. Gopinath, D. Divya, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 20 (2001) 537.
- [2] M. Balat, H. Balat, *Energy Sources* 31 (2009) 1289
- [3] E.W. Ping, R. Zhou, H.H. Funke, J.L. Falconer, R.D. Noble, *J. Membrane Sci.* 415 (2012) 770
- [4] L. Bai et al. *Micropor. Mesopor. Mater.* 241 (2017) 392
- [5] S. Coluccia, L. Marchese, G. Martra, *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 43
- [6] A. Alburquerque, S. Coluccia, L. Marchese, H.O Pastore, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 154 (2004) 966
- [7] T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, *Catal. Today* 179 (2012) 27
- [8] O. Cheung, Q. Liu, Z. Bacsik, N. Hedin, *Micropor. Mesopor. Mater.* 156 (2012) 90
- [9] W. Hanke and K. Möller, *Zeolites* 4 (1984) 244
- [10] S. Bordiga, L. Regli, C. Lamberti, A. Zecchina, M. Bjorgen, K.P. Lillerud, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7724



CATÁLISE INDUSTRIAL
REFINAÇÃO DE PETRÓLEO
CONVERSÃO DE GÁS NATURAL E PETROQUÍMICA

ORAIS



EFFECTO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES DE FCC SOBRE LA DISTRIBUCIÓN DE LOS PRODUCTOS DEL CRAQUEO DE LÍQUIDO DE PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS

Elena Rodríguez*, Francisco Javier Vela, Javier Bilbao, José María Arandes

Dpto. Ingeniería Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Bilbao, España

**E-mail: elena.rodriguez@ehu.eus*

Resumen

El reciclado de líquido de pirólisis de neumáticos en las unidades de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) de las refinerías es una estrategia que ofrece buenas perspectivas para ser implantada a gran escala. En este trabajo se evalúa el efecto de las propiedades de tres catalizadores comerciales de FCC sobre la distribución de los productos del craqueo de líquido de pirólisis de neumáticos en el intervalo de condiciones de operación propio de la unidad industrial. El orden seguido por la conversión y de manera general por los rendimientos de los “lumps” de gases secos, LPG, gasolina y coque corresponde con el de la acidez y la estructura porosa de los catalizadores, lo que indica que cuanto mayor es la acidez del catalizador, mayor es el avance de las reacciones de craqueo de las fracciones pesadas e intermedias de los componentes del medio de reacción. Además, se ha determinado que a la menor temperatura de operación estudiada el catalizador menos ácido no dispone de actividad suficiente para craquear las cadenas laterales de los hidrocarburos aromáticos del lump de gasolina y sin embargo, su menor desactivación por coque le proporciona una mayor actividad remanente para el sobrecraqueo de la gasolina.

Palabras: líquido de pirólisis de neumáticos, craqueo catalítico, FCC, zeolita HY.

Abstract

The tire recycling in the fluid catalytic cracking (FCC) units from refineries is a strategy that offers good prospects to be implemented on a large scale. In this paper, the effect of the properties of three commercial FCC catalysts on the distribution of the products from tire pyrolysis oil cracking in the range of operating conditions characteristic of the industrial unit is assessed. The order followed by the conversion and generally by the yields from dry gas, LPG, gasoline and coke lumps corresponds to that of the acidity and porous structure of the catalysts, which suggests that the higher the catalyst acidity, the greater the progress of the cracking reactions of the compounds from the heavy and intermediate lumps in the reaction medium. Further, it has been determined that at the lowest studied operating temperature the less acidic catalyst does not have enough activity to crack the aromatic side chains in the gasoline lump and, however, its lowest coke deactivation gives it a greater remaining activity for the gasoline overcracking.

Keywords: tire pyrolysis oil, catalytic cracking, FCC, HY zeolite.

1. Introducción

El notable aumento del número de vehículos en el mundo y como consecuencia, el crecimiento del consumo de neumáticos conduce a la generación anual de 17 millones de toneladas de neumáticos fuera de uso [1], lo que supera al impacto de las medidas para prolongar su vida útil [2] [3]. El reciclado terciario de los neumáticos mediante pirólisis rápida, que maximiza la fracción líquida de productos, y el craqueo de dicho líquido en las unidades FCC de las refinerías es una estrategia que permitiría la valorización de este residuo a escala industrial.

La pirólisis de neumáticos es considerada una ruta atractiva, atendiendo a que se realiza con tecnologías sencillas, energéticamente eficientes, que pueden deslocalizarse geográficamente y que son respetuosas con el medio ambiente [4] [5].

La utilización de procesos catalíticos para la valorización de neumáticos ha estado centrada en la pirólisis catalítica, con utilización de un catalizador bien in situ, bien para la transformación de los productos volátiles de la pirólisis con objeto de aumentar el rendimiento de los compuestos aromáticos de un anillo [6] [7] [8] [9] [10]. Por consiguiente, no hay referencias sobre el craqueo de líquido de pirólisis de neumáticos.

Gracias a la versatilidad de la unidad FCC, es posible valorizar alimentaciones muy dispares, incluyendo fracciones pesadas y con altos niveles de impurezas como nitrógeno, azufre y metales.

2. Experimental

2.1. Líquido de pirólisis de neumáticos

El líquido de pirólisis de neumáticos se obtuvo mediante pirólisis rápida a 500 °C [11]. La destilación simulada (Tabla 1) se realizó en un cromatógrafo Agilent 6890 Series GC Systems, con una columna Simdis D-2887 Fast/Ext. (10 m x 0,53 mm x 0,88 µm) y un detector FID.

Tabla 1. Destilación simulada del líquido de pirólisis de neumáticos.

| Destilado (% m.) | T (°C) |
|------------------|--------|
| IBP | 133 |
| 10 | 184 |
| 30 | 301 |
| 50 | 358 |
| 70 | 407 |
| 90 | 495 |
| FBP | 579 |

El líquido de pirólisis de neumáticos fue analizado en un cromatógrafo de gases bidimensional (GCxGC) Agilent 7890 A, acoplado con un espectrómetro de masas (MS) Agilent 5975C series con dos columnas, la primera no polar, DB-5 ms J&W 122-5.532 (30 m x 0,25 mm) y la segunda polar, TRB 50 HT (6 m x 0,25 mm), y con dos detectores (FID y MSD). Este análisis muestra que el líquido de neumáticos está constituido mayoritariamente por hidrocarburos aromáticos (44,2 % m.) de uno y dos anillos, hidrocarburos nafténicos (34,5 % m.) y compuestos de azufre (11,6 % m.).

2.2. Catalizadores Cat-1, Cat-2 y Cat-3

Cat-1, Cat-2 y Cat-3 son catalizadores comerciales de FCC, equilibrados para ciclos de reacción-regeneración y con base en zeolita HY. Las principales propiedades fisicoquímicas de los tres catalizadores se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

| Propiedad | Cat-1 | Cat-2 | Cat-3 |
|--|-------|-------|-------|
| S_{BET} (m ² g ⁻¹) | 124,0 | 189,6 | 174,1 |
| $S_{\text{microporo}}$ (m ² g ⁻¹) | 87,4 | 139,4 | 63,1 |
| S_{mesoporo} (m ² g ⁻¹) | 36,6 | 50,1 | 111,0 |
| $V_{\text{microporo}}$ (cm ³ g ⁻¹) | 0,04 | 0,06 | 0,03 |
| $V_{1/2 \text{ de poro}}$ (cm ³ g ⁻¹) | 0,14 | 0,18 | 0,24 |
| Zeolita (% m.) | 13,8 | 21,0 | 11,8 |
| TCU (Å) | 24,26 | 24,23 | 24,27 |
| Ni (ppm) | 741 | 106 | 53 |
| V (ppm) | 3335 | 244 | 67 |
| Al ₂ O ₃ (% m.) | 53,79 | 52,15 | 62,82 |
| REO (% m.) | 2,50 | 0,86 | 1,35 |
| Acidez (mmol _{NH3} g _{Cat} ⁻¹) | 0,04 | 0,08 | 0,12 |
| Relación B/L | 0,66 | 0,91 | 1,56 |

Las propiedades superficiales se han determinado a partir de las isothermas de adsorción de N₂ obtenidas en la unidad Micromeritics ASAP 2010. La determinación del tamaño de celda unitaria (TCU) se ha realizado por difracción de rayos X utilizando un difractor Philips PW 1710, con un monocromador de grafito que utiliza radiaciones de CuK α .

La cuantificación de níquel, vanadio y óxidos de aluminio y tierras raras (REO) presentes en los catalizadores se ha llevado a cabo en un espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma (Q-ICP-MS) Thermo XSeries-II, equipado

con una interfase Xt, antorcha apantallada y nebulizador concéntrico.

La acidez total y la distribución de fuerza ácida (Figura 1) de los catalizadores se ha obtenido combinando las medidas calorimétrica y termogravimétrica de la adsorción diferencial de amoníaco NH_3 a $150\text{ }^\circ\text{C}$ en una termobalanza SDT 2960 de Setaram con capacidad para llevar a cabo simultáneamente el análisis térmico diferencial y el análisis termogravimétrico (DTA-TGA), y que está conectada en línea con un espectrómetro de masas MS Thermostat Balzers Instruments.

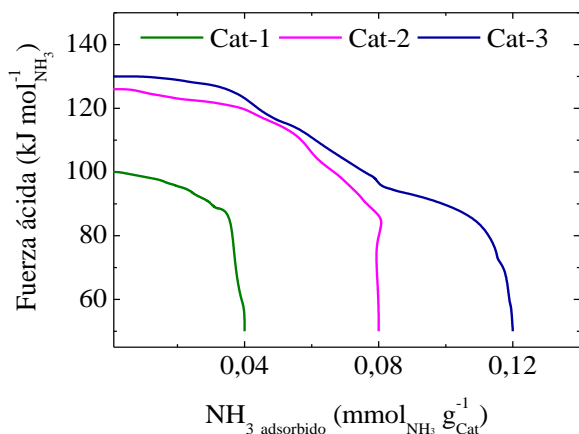


Figura 1. Distribución de fuerza ácida de los catalizadores.

La relación entre los centros ácidos Brönsted y Lewis (B/L) de los catalizadores se ha determinado a partir de la relación de intensidad de las bandas a 1545 y 1455 cm^{-1} de cada uno de los espectros infrarrojos de la superficie de Cat-1, Cat-2 y Cat-3 tras adsorber piridina (espectrómetro Nicolet 6700 FTIR).

2.3. Equipo de reacción y análisis

Para replicar a escala de laboratorio el proceso de craqueo catalítico que tiene lugar en el reactor riser de la unidad FCC se ha empleado un reactor de lecho fluidizado denominado reactor simulador del riser (RSR) (Figura 2), descrito en trabajos previos [12], que proporciona un buen contacto gas-sólido, evitando la formación de perfiles de coque y caminos preferenciales del gas en el lecho. Además, el RSR permite trabajar a bajos tiempos de contacto (1-10 s).

Los ensayos se realizaron en el intervalo de condiciones de operación propio del reactor industrial, es decir, a presión atmosférica, en un intervalo de temperaturas de $470\text{-}560\text{ }^\circ\text{C}$, con una relación catalizador/alimentación (C/O) de $5 \text{ g}_{\text{Cat}} \text{ g}_{\text{Alim}}^{-1}$ y un tiempo de contacto de 6 s.

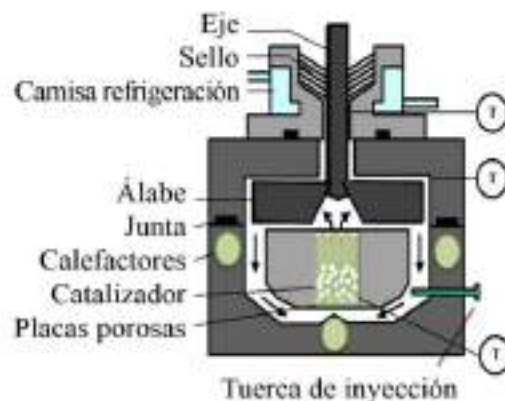


Figura 2. Diagrama del reactor simulador del riser.

A tiempo cero el líquido de pirólisis de neumáticos es alimentado al reactor. Transcurrido el tiempo de reacción, los productos pasan inmediatamente a una cámara anexa al reactor, que se encuentra a $320\text{ }^\circ\text{C}$, con el fin de detener el avance de las reacciones de craqueo. El análisis de los productos se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases (GC) Agilent Technologies 7890 A con detectores FID y PFPD conectado con la cámara a través de una línea calorifugada. El contenido de coque en el catalizador desactivado se determina mediante su oxidación a temperatura programada (TPO) en una termobalanza TGA-Q 5000 de TA Instruments.

Para exponer y valorar los resultados del craqueo, de acuerdo con la denominación habitual en refinería, los productos se han agrupado en los siguientes “lumps”: gases secos ($\text{C}_1\text{-C}_2$), gases licuados de petróleo (LPG) ($\text{C}_3\text{-C}_4$), gasolina ($\text{C}_5\text{-C}_{12}$), aceite de ciclo ligero (LCO) ($\text{C}_{13}\text{-C}_{20}$), aceite de ciclo pesado (HCO) (C_{20+}) y coque. Además, la identificación individual de los componentes de los lumps de gases secos, LPG y gasolina ha permitido agruparlos también atendiendo al número de átomos de carbono y a las familias de hidrocarburos a las que pertenecen.

3. Resultados y discusión

3.1. Conversión y rendimientos de los lumps de productos

La conversión se ha definido como la suma de los rendimientos de los lumps de gases secos, LPG, gasolina y coque y el rendimiento de cada lump i (1) como la relación (en porcentaje en masa) de cada fracción referida a la masa total de alimentación.

$$\text{Rendimiento}_i = \frac{\text{masa de lump } i}{\text{masa total de alimentación}} \times 100 \quad (1)$$

En la Figura 2 se muestra el efecto de la temperatura de craqueo sobre la conversión para los tres catalizadores. El intervalo de conversión alcanzado con cada catalizador es: 47-75,1 % m. (Cat-1), 49,2-76,1 % m. (Cat-2) y 51,1-78,8 % m. (Cat-3). La mayor diferencia en el resultado para los tres catalizadores se da a 470 °C, donde las conversiones de los catalizadores Cat-2 y Cat-3 son respectivamente un 2,2 % m. y un 4,1 % m. superiores a la de Cat-1.

Atendiendo a las propiedades de los catalizadores (Tabla 2), las diferencias en las conversiones pueden atribuirse tanto a su diferente acidez total como a su diferente estructura porosa. Así, el orden de acidez de los catalizadores corresponde con el de la conversión: Cat-3 > Cat-2 > Cat-1. Igualmente este orden también es acorde con el de la fuerza acida de los centros activos (Figura 1) y con el de la relación de los centros Brønsted/Lewis.

Además, el orden de actividad de los catalizadores también es acorde con el de accesibilidad de los componentes de la alimentación a los centros ácidos, porque el volumen medio de poro es para Cat-1, Cat-2 y Cat-3, respectivamente: 0,14, 0,18 y 0,24 cm³ g⁻¹, como consecuencia fundamentalmente de la diferente contribución de la matriz mesoporosa.

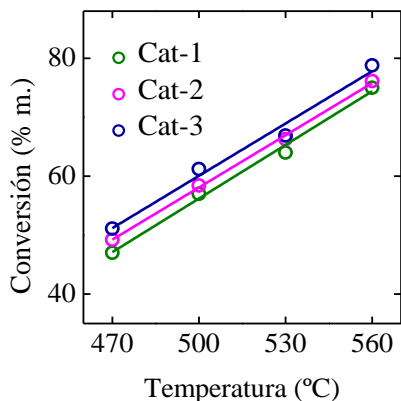


Figura 3. Comparación de la conversión alcanzada con Cat-1, Cat-2 y Cat-3 a temperaturas de 470-560 °C.

En la Figura 4 se compara la evolución de los rendimientos de los lumps de productos con la conversión. Los resultados obtenidos con los tres catalizadores en cada uno de los lumps se presentan casi en las mismas rectas, con pequeñas diferencias asociadas al efecto intrínseco de las propiedades del catalizador (acidez y estructura porosa), que tienen efecto principalmente en los rendimientos de gases secos, LPG, HCO y coque.

En los catalizadores de FCC la formación de coque está habitualmente asociada a reacciones de condensación de aromáticos activadas por los centros ácidos, por lo que el contenido de coque guarda una relación directa con la acidez del catalizador y en particular con la cantidad de centros de elevada fuerza ácida [13].

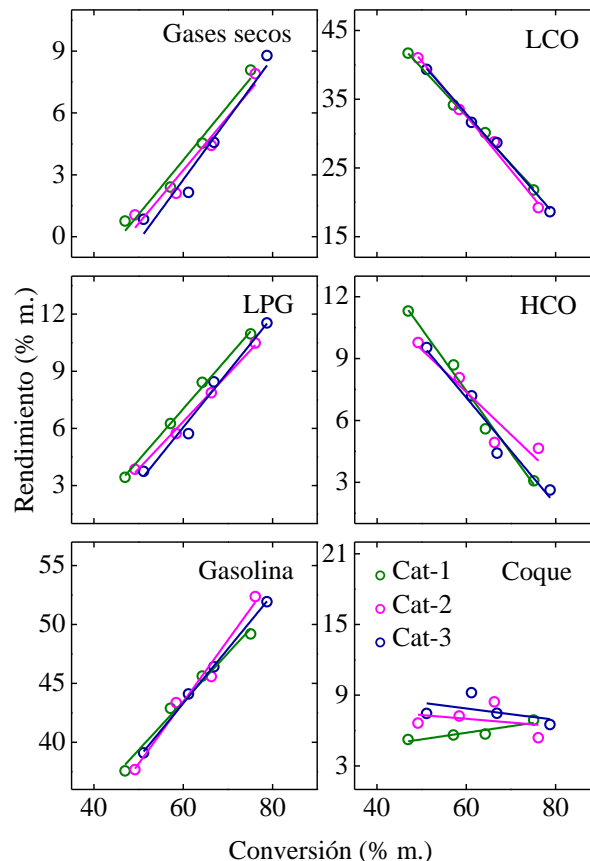


Figura 4. Evolución de los rendimientos de los lumps de productos con la conversión.

Por otro lado, una pequeña diferencia en el rendimiento de coque tendrá previsiblemente una notable incidencia en la desactivación del catalizador, aspecto clave en la conversión y distribución de productos. Esta interpretación de la menor desactivación del Cat-1 como consecuencia de su menor contenido de coque por debajo de 560 °C explica (junto con otras diferencias en la composición de los catalizadores, como el mayor contenido de Ni y V) el mayor rendimiento de gases secos y de LPG con este catalizador, con mayor actividad remanente para el sobre craqueo de la gasolina.

3.2. Rendimiento de los gases individuales

Hay que destacar la similitud de los rendimientos individuales de los componentes de gases secos y LPG para los tres catalizadores. En los tres casos el aumento de la temperatura da lugar a un aumento de la formación de gases, particularmente de olefinas, siendo propileno

(C₃⁼) y etileno (C₂⁼) los compuestos mayoritarios. Las principales diferencias se encuentran a 560 °C, donde los rendimientos de C₂⁼ (3,5 % m.) y C₃⁼ (4,1 % m.) con el Cat-3, superan a los del Cat-1 y el Cat-2 que son 2,9 % m. (C₂⁼) y 3,8 % m. (C₃⁼) en ambos casos.

3.3. Composición de la fracción gasolina

Al comparar la composición de la gasolina obtenida en el craqueo de líquido de pirólisis de neumáticos con los tres catalizadores (Figura 5), se observa que en todos los casos las familias de hidrocarburos mayoritarias son la aromática y la olefínica, seguida muy de cerca por la isoparafínica en el caso del Cat-1.

Cabe señalar que los resultados correspondientes al Cat-1 a 470 °C no siguen la tendencia general del efecto de la temperatura, lo que se debe a que el Cat-1 no tiene la actividad suficiente para un craqueo eficaz de las cadenas laterales de compuestos relativamente refractarios como los hidrocarburos aromáticos. Esto explica la elevada concentración de aromáticos, que ya estaban presentes en esta fracción en la alimentación, y la baja concentración de isoparafinas, las cuales proceden de la citada desalquilación.

Por otro lado, a 560 °C la concentración de hidrocarburos aromáticos resulta ser igual (57,5 % m.) para Cat-2 y Cat-3. Esta concentración aumenta al aumentar la temperatura, indicando que el efecto predominante es que se favorece el mecanismo de craqueo (desalquilación) de aromáticos superiores, el cual también está favorecido por la mayor acidez de los catalizadores.

Por el contrario, al aumentar la temperatura de craqueo globalmente se produce la disminución de la concentración de isoparafinas, al favorecerse su craqueo a componentes de la fracción de gases y desfavorecerse su formación desde olefinas por reacciones de transferencia de hidrógeno.

La concentración de naftenos es mayor con el Cat-1 y menor con el Cat-3 y en los tres casos su valor disminuye con el aumento de la temperatura de operación. Este comportamiento es acorde con la reactividad en el craqueo de estos compuestos, que está condicionada principalmente por la acidez de los catalizadores y la accesibilidad de los naftenos a los centros ácidos, y que también está favorecida por el aumento de la temperatura.

El aumento de la temperatura también favorece el craqueo de las olefinas y de hecho su concentración disminuye con el Cat-2 y el Cat-3. Sin embargo, en el caso de Cat-1 su concentración aumenta a un tiempo de reacción de 6 s,

disminuyendo al aumentar la temperatura para tiempos de reacción superiores.

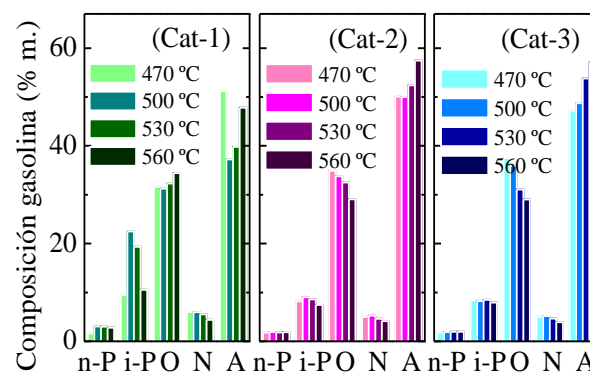


Figura 5. Evolución con la temperatura de la composición (n-parafinas, n-P; i-parafinas, i-P; olefinas, O; naftenos, N; aromáticos, A) de la gasolina.

Del análisis pormenorizado del efecto de las propiedades de los catalizadores sobre la composición de la gasolina (concentración de las familias de hidrocarburos ordenadas de acuerdo al número de átomos de carbono) cabe destacar el correspondiente a los aromáticos (Figura 6).

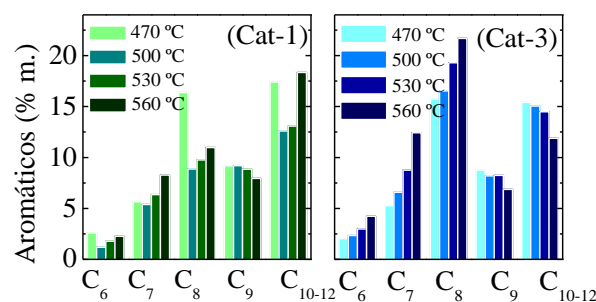


Figura 6. Evolución con la temperatura de la concentración de aromáticos (agrupados por número de átomos de carbono) en la gasolina.

En la Figura 6 se muestra la diferente distribución de los hidrocarburos aromáticos obtenida con el Cat-1 y el Cat-3, no habiéndose incluido Cat-2 por su similitud con Cat-3. En general los compuestos aromáticos presentan una elevada refractariedad ante el craqueo. Pero, dado que la matriz de los catalizadores tiene macroporos de tamaños de 100-600 Å y además una amplia estructura mesoporosa, permite el flujo de los aromáticos pesados de la alimentación por su interior y su desalquilación con formación de aromáticos más ligeros. En consecuencia, para el Cat-2 y el Cat-3 el aumento de la temperatura favorece las reacciones de craqueo de aromáticos pesados C₉ y C₁₀₋₁₂ aumentando la concentración de los C₆-C₈. En el caso de Cat-1, el máximo de los aromáticos C₁₀₋₁₂ a 560 °C se podría atribuir a la actividad de los metales retenidos (Ni y V), cuyo contenido es elevado (741 y 3335 ppm,

respectivamente, muy superior a los contenidos para otros catalizadores, Tabla 2) y que actúan como centros activos de reacciones de deshidrogenación, responsables de la formación de aromáticos a partir de naftenos a 560 °C.

Como resultado de la compleja variación de la composición de la gasolina, el aumento de la temperatura tiene un moderado efecto de aumentar el valor del número de octano (RON), para los tres catalizadores (Tabla 3). En consecuencia, a 470 y 560 °C la gasolina obtenida con Cat-3 es la que mayor octanaje presenta (100,1 y 102,1, respectivamente), mientras que a 500 y 530 °C lo es la de Cat-1 (100,6 y 101,5, respectivamente).

Tabla 3. Evolución con la temperatura del número de octano de la gasolina.

| T (°C) | Cat-1 | Cat-2 | Cat-3 |
|--------|-------|-------|-------|
| 470 | 99,6 | 100,0 | 100,1 |
| 500 | 100,6 | 100,5 | 100,9 |
| 530 | 101,5 | 101,4 | 101,2 |
| 560 | 102,0 | 101,7 | 102,1 |

Por otro lado, se ha determinado que el contenido de azufre en los productos de reacción, que se presenta fundamentalmente en forma de H₂S, benzotiazol y dibenzotiofenos [14], es menor con el Cat-3 y mayor con el Cat-1 y disminuye al aumentar la temperatura de operación. Por tanto, la actividad del catalizador (acidez) y la temperatura del proceso son factores clave para disminuir el contenido de azufre en los productos de reacción, al favorecer el avance del craqueo de los compuestos azufrados.

4. Conclusiones

Los resultados muestran que el desarrollo de las reacciones de craqueo sigue el orden de mayor a menor acidez: Cat-3 > Cat-2 > Cat-1, lo que refleja la importancia de la selección del catalizador y más específicamente de su acidez. Igualmente, contribuye a este orden de actividad el volumen de poro, que sigue el mismo orden que la acidez y que es alcanzado mediante el diseño de la partícula de catalizador con una matriz accesible a las moléculas de elevado peso molecular.

La diferente acidez de los catalizadores conlleva además una diferente distribución de las fracciones de productos y la diferente composición de éstas, sobre todo en condiciones de craqueo poco severas. Así, a 470 °C la menor acidez del Cat-1 limita la velocidad de las reacciones de craqueo de las cadenas laterales de los aromáticos de la fracción gasolina. Sin

embargo, la incidencia de la acidez en la velocidad de desactivación del catalizador condiciona todos los resultados, y dificulta la interpretación de los mismos. De hecho, el Cat-1 (de menor acidez) mantiene a 6 s una apreciable actividad remanente para el sobrecraqueo de las olefinas de la gasolina a gases secos y LPG. Además, también es interesante la importancia de la acidez del catalizador para disminuir el azufre en los productos de reacción.

5. Agradecimientos

Por la financiación de este trabajo al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad del Gobierno de España (MINECO) (Proyecto CTQ2015-67425-R) y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

6. Referencias

- [1] International Rubber Study Group (IRSG) Disponible en: <<http://www.rubberstudy.com/>> [acceso 17.01.2018].
- [2] N. Sunthonpagasit, M.R. Duffey, *Resources, Conservation and Recycling*, 40 (2004) 281.
- [3] W. Cao, *Construction and Building Materials*, 21 (2007) 1011.
- [4] J.D. Martínez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M.V. Navarro, A.M. Mastral, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23 (2013) 179.
- [5] P. Parthasarathy, H.S. Choi, H.C. Park, J.G. Hwang, H.S. Yoo, B. Lee, M. Upadhyay, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33 (2016) 2268.
- [6] P.T. Williams, A.J. Brindle, *Fuel*, 81 (2002) 2425.
- [7] P.T. Williams, A.J. Brindle, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67 (2003) 143.
- [8] P.T. Williams, A.J. Brindle, *Environmental Technology*, 24 (2003) 921.
- [9] S. Boxiong, W. Chunfei, G. Binbin, W. Rui, W. Liangcai, *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007) 150.
- [10] M. Olazar, M. Arabiourrutia, G. López, R. Aguado, J. Bilbao, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82 (2008) 199.
- [11] G. López, M. Olazar, R. Aguado, J. Bilbao, *Fuel*, 89 (2010) 1946.
- [12] A. Ibarra, E. Rodríguez, U. Sedran, J.M. Arandes, J. Bilbao, *Ind Eng Chem Res*, 55 (2016) 1872.
- [13] H.S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F. Ramôa Ribeiro, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 292 (2008) 1.
- [14] I. Hita, E. Rodríguez, M. Olazar, J. Bilbao, J.M. Arandes, P. Castaño, *Energy and Fuels*, 29 (2015) 5458.

EFFECTO DE LA PROMOCIÓN CON Ru EN CATALIZADORES Co/TiO₂ PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH

Francine Bertella^{a,b}, Patricia Concepción^a, Christian Wittee Lopes^{a,b}, Giovanni Agostini^c, Agustín Martínez^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València - Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España.

^b Fundação CAPES, Ministerio de Educación de Brasil, 70040-020 Brasilia-DF, Brasil.

^c Leibniz-Institut für Katalyse, Albert-Einstein-Straße 29a, Rostock 18059, Germany.

*E-mail: amart@itq.upv.es

Resumen

En este trabajo se estudia la influencia del contenido de Ru (0, 0,2, 0,7 y 1,2% en peso) como promotor en catalizadores de Co/TiO₂-anatasa (~12% en peso) en la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT). La promoción con Ru produce un aumento tanto en actividad (CTY y TOF aparente) como en selectividad a C₅₊, siendo el catalizador promovido con 0,2% Ru el más activo. La mayor actividad de los catalizadores promovidos se debe a la contribución de distintos factores: a) aumento en la dispersión del Co (STEM), b) efecto sinérgico entre el Co y el Ru en nanopartículas (NPs) bimetálicas Co-Ru (EXAFS), c) reestructuración superficial de las NPs de Co durante la reacción de SFT generando centros de Co⁰ con más defectos de mayor reactividad para la disociación de CO (FTIR-CO), d) inhibición de la re-oxidación superficial del Co durante reacción (FTIR-CO). Finalmente, el máximo de actividad observado para el catalizador promovido con 0,2% de Ru podría explicarse por un enriquecimiento en Ru de la superficie de las NPs bimetálicas Co-Ru durante la reacción catalítica (XPS) que ayuda a mantener una mayor concentración de centros activos (Co metálico) expuestos en superficie durante la catálisis (FTIR-CO).

Palabras clave: anatasa-TiO₂, cobalto, rutenio, síntesis de Fischer-Tropsch.

Abstract

In this work, the influence of Ru content (0, 0.2, 0.7 and 1.2 wt%) as promoter in Co/TiO₂-anatase catalysts (~12 wt% Co) on their catalytic performance for the Fischer-Tropsch synthesis reaction is addressed. The Ru promotion produces an increase in activity (CTY and apparent TOF) as well as selectivity to C₅₊, being the catalyst promoted with 0.2 wt% Ru the most active. The higher activity of the promoted catalysts can be attributed to the contribution of different factors: a) increase in Co dispersion (STEM), b) synergistic effect between Co and Ru in bimetallic Co-Ru nanoparticles (NPs) (EXAFS), c) surface reconstruction of Co NPs during FTS reaction leading to more defected Co⁰ sites which are more reactive for CO dissociation (FTIR-CO), d) inhibition of Co surface re-oxidation during reaction (FTIR-CO). Finally, the maximum activity observed for the catalyst promoted with 0.2 wt% Ru could be explained by a Ru enrichment on the surface of Co-Ru bimetallic NPs during the catalytic reaction (XPS) which aids keeping a higher concentration of active centers (metallic cobalt) exposed on the surface during catalysis (FTIR-CO).

Keywords: anatase-TiO₂, cobalt, ruthenium, Fischer-Tropsch synthesis.

1. Introducción

La síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) es un proceso bien establecido industrialmente que permite obtener combustible diesel de alta calidad, entre otros productos de interés, a partir de fuentes alternativas al petróleo (gas natural, carbón o biomasa) vía gas de síntesis o *syngas* (mezcla de CO y H₂). Los catalizadores de Co soportados están entre los más utilizados en los procesos de SFT comerciales, debido a su elevada actividad específica y selectividad a la fracción de ceras (C₂₀₊), las cuales se someten a un proceso posterior de hidrocrqueo selectivo para producir combustible diesel ultralimpio [1]. De entre los soportes más empleados en la preparación de catalizadores de FT basados en Co (SiO₂, Al₂O₃ y TiO₂), el TiO₂ es particularmente interesante ya que da lugar a catalizadores con elevada actividad y selectividad a C₅₊ [2].

La actividad de los catalizadores de Co depende principalmente del número de centros de Co metálico expuestos en la superficie [3] y del diámetro de partícula del Co⁰, de tal manera que el TOF disminuye drásticamente por debajo de un tamaño crítico de ~6 nm [4, 5]. Estos catalizadores suelen incorporar pequeñas cantidades de metales nobles (Ru, Re, Pt) como promotores con el fin de mejorar el grado de reducción o la dispersión del Co y, por tanto, la densidad de centros activos (Co⁰) accesibles [6]. Sin embargo, en muchos casos el origen del efecto promotor de estos metales no está suficientemente claro, especialmente en catalizadores soportados sobre óxidos parcialmente reducibles como TiO₂ que experimentan el conocido efecto SMSI (*strong metal-support interaction*). Así, mientras que algunos autores explican el aumento en actividad y selectividad a C₅₊ observado al incorporar Ru en Co/TiO₂ en base únicamente a una mayor concentración de Co⁰ en superficie como consecuencia de un mayor grado de reducción del Co en presencia de Ru [7], otros lo atribuyen a un efecto sinérgico entre el Co y el Ru en íntimo contacto formando parte de partículas bimetalicas Co-Ru que da lugar a un aumento aparente del TOF [2] o a cambios en las fases de Co⁰ (*hcp*, *fcc*) tras la reducción del catalizador en H₂ previa a la catálisis [8].

Con el objeto de clarificar estos aspectos, en este trabajo se ha estudiado la influencia de la incorporación de Ru y su concentración (en el rango de 0,2 a 1,2 % en peso) en catalizadores Co/TiO₂ (100% anatasa) en la actividad y selectividad de los mismos en la SFT.

2. Experimental

2.1. Síntesis del soporte de anatasa-TiO₂

El soporte de TiO₂ con fase pura anatasa fue sintetizado por un método hidrotermal utilizando como precursor butóxido de titanio (IV) (97%, Aldrich) en presencia de ácido acético (99,5%, Aldrich), tal como se describe en [9].

2.2. Síntesis de los catalizadores CoRu/TiO₂

Los catalizadores CoRu/TiO₂ se prepararon por co-impregnación a volumen de poro del soporte calcinado usando disoluciones acuosas de Co(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich) y Ru(NO)(NO₃)₃ (Aldrich) como precursores metálicos, en las concentraciones adecuadas para obtener un contenido nominal del 10% en peso de Co y del 0,5, 1,5 y 2,5% en peso de Ru. Tras la impregnación, los sólidos secos se calcinaron en flujo de aire a 300°C durante 3 h. Estos catalizadores fueron nombrados de acuerdo con el contenido final de Ru (medido por ICP-OES) como CoRu0,2/Ti, CoRu0,7/Ti y CoRu1,2/Ti correspondiendo a los contenidos nominales de 0,5, 1,5 y 2,5% Ru, respectivamente. A efectos comparativos se preparó un catalizador sin Ru (Co/Ti) siguiendo el procedimiento anterior.

2.3. Caracterización de los materiales

La composición química de los catalizadores se determinó mediante ICP-OES en un equipo Varian 715-ES. Los difractogramas de rayos X (XRD) se registraron en un difractor Philips X'Pert empleando la radiación Cu-K α (λ = 0,15406 nm). Las isothermas de adsorción de N₂ se obtuvieron a -196°C en un equipo Micromeritics ASAP-2420 tras tratar las muestras a 300°C y vacío durante una noche.

La reducción del cobalto en los catalizadores calcinados se estudió mediante H₂-TPR en un equipo Micromeritics Autochem 2910, aumentando la temperatura desde ambiente hasta 900°C (10°C/min) en flujo de H₂ (10% H₂ en Ar). En el mismo equipo se llevaron a cabo experimentos adicionales (Q-TPR) para estimar el grado de reducción (GR) del cobalto después de reducción en H₂ puro a 400°C durante 10 h [5].

Las imágenes de microscopia electrónica HAADF-STEM se registraron en un microscopio de alta resolución JEOL – JEM 2100F operando a 200 kV. Antes de su observación por STEM, los catalizadores fueron reducidos en flujo de H₂ a 400°C durante 10 h y posteriormente pasivados en una atmósfera de <1% O₂/N₂. Las distribuciones de tamaño de nanopartícula de Co metálico se obtuvieron a partir de la medida directa de 200-

300 partículas sobre diferentes micrografías.

Los experimentos de espectroscopia de absorción de rayos X (EXAFS) en el borde K del Ru (22117 eV) se realizaron en la línea BM23 del sincrotrón ESRF (Grenoble, Francia). Los espectros fueron adquiridos en modo fluorescencia utilizando un detector de estado sólido. Las muestras fueron previamente reducidas en H₂ a 400°C/10 h y después enfriadas a 100 °C para la adquisición de los datos con el fin de evitar efectos térmicos en la señal EXAFS y mejorar la calidad de la misma. El tratamiento de los datos se realizó utilizando el software Athena.

Los espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS) se obtuvieron en un espectrómetro SPECS equipado con un detector 150-MCD-9 y fuente de rayos X de AlK α (1486,6eV) no monocromática y monocromática. Los valores de energía de enlace fueron referenciados al pico C1s (284,5 eV) y el tratamiento de los datos fue realizado con el software CASA. Las muestras fueron reducidas en flujo de H₂ a 400°C/5 h en un reactor catalítico de alta presión (HPCR) conectado directamente a la cámara de análisis del XPS (evitando así exposición al aire). La reacción de SFT se llevó a cabo en el mismo reactor en flujo de *syngas* a 220°C y 10 bar durante 3 h.

Los estudios *in situ* FTIR de CO adsorbido se llevaron a cabo en un equipo Thermo “Nexus” usando una celda IR de cuarzo, permitiendo trabajar a temperaturas y atmósferas controlables. Las muestras se activaron *in situ* en flujo de H₂ a 400°C durante 2 h. Tras reducción, se disminuyó la temperatura a 60°C y se cambió el flujo de H₂ por *syngas*. Se aumentó la temperatura hasta 220°C y se registraron espectros siguiendo la reacción durante un total de 4 h.

2.4. Síntesis de Fischer-Tropsch

Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo durante aprox. 16 h en un reactor de lecho fijo a 220°C, 20 bar y relación molar H₂/CO=2, ajustando GHSV en cada catalizador para obtener una conversión de CO de ~10%. Previamente, los catalizadores fueron reducidos *in situ* en flujo de H₂ a 1 bar y 400°C durante 10 h. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases Varian 450, conectado en línea con el reactor, equipado con detectores TCD y FID, tal como se detalla en [9].

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización del soporte y catalizadores

El soporte de TiO₂ sintetizado presentó anatasa como única fase cristalina, con un tamaño medio

de cristal de ~10 nm y una elevada área BET de 158 m²/g (Tabla 1). Los valores de área BET y volumen total de poro (V_{poro}) en los catalizadores calcinados, referidos a masa de TiO₂, fueron ligeramente inferiores (<10%) a los del TiO₂ (Tabla 1), sugiriendo la ausencia de un bloqueo de poros significativo por las fases soportadas. Por otra parte, no se observaron variaciones significativas en el diámetro de poro (D_{poro}) (Tabla 1) y en la fase cristalina (anatasa) del TiO₂ tras la incorporación de los metales.

Los contenidos en peso de Co (ICP-OES) fueron en todos los casos de ~12%, mientras que los de Ru resultaron un 50-60% inferiores a los valores nominales, debido a la formación de especies RuO_x volátiles durante la calcinación [10].

Tabla 1. Propiedades texturales del soporte y de los catalizadores Co/Ti y CoRu/Ti.

| Material | A _{BET} (m ² /g _{TiO₂}) | V _{poro} (cm ³ /g _{TiO₂}) | D _{poro} (nm) |
|------------------|---|---|---------------------------|
| TiO ₂ | 158 | 0,28 | 9,8 |
| Co/Ti | 144 | 0,25 | 9,8 |
| CoRu0,2/Ti | 135 | 0,24 | 9,7 |
| CoRu0,7/Ti | 146 | 0,26 | 9,7 |
| CoRu1,2/Ti | 148 | 0,25 | 9,7 |

Los perfiles de reducción obtenidos mediante H₂-TPR (Figura 1) presentan dos máximos de reducción diferenciados que se atribuyen, respectivamente, a la reducción de Co₃O₄ (única fase cristalina de Co detectada por XRD en los materiales calcinados) a CoO y de CoO a Co⁰ [10]. Claramente, la adición de Ru disminuyó notablemente la temperatura de reducción de ambas etapas [2, 8], aunque un aumento en la concentración de Ru de 0,7 a 1,2% prácticamente no produjo cambios adicionales en el perfil de reducción del Co.

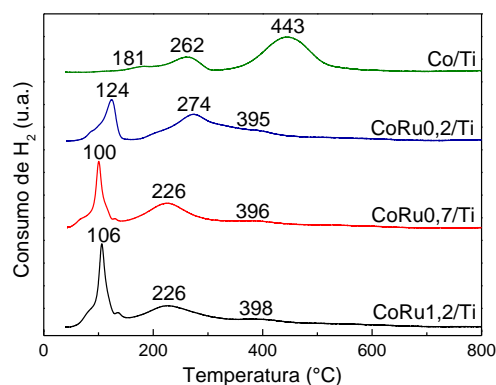


Figura 1. Perfiles de H₂-TPR de los catalizadores Co/Ti, CoRu0,2/Ti, CoRu0,7/Ti y CoRu1,2/Ti.

No obstante, a pesar de las diferencias en los

perfiles de reducción, todos los catalizadores presentaron grados de reducción del Co similares y próximos al 100% tras la reducción en H₂ puro a 400°C/10 h (Q-TPR).

Por otra parte, los resultados de microscopia electrónica mostraron una disminución del tamaño medio de las nanopartículas (NPs) de Co⁰ (d_{Co}) (un aumento en la dispersión) de 9,6 a 6,2 nm con la incorporación de hasta un 0,7% de Ru, no observándose cambios apreciables en d_{Co} al aumentar el contenido en Ru del 0,7 al 1,2% (Figura 2). Es interesante resaltar que la proporción de NPs de Co⁰ con $d_{Co} < 6$ nm, por debajo del cual se ha reportado una disminución del TOF, es superior en los catalizadores promovidos, especialmente a mayores % de Ru (48% en CoRu0,7/Ti y 44% en CoRu1,2/Ti frente a 24% en CoRu0,2/Ti y 9% en Co/Ti). La mejora en la dispersión del Co podría deberse a la reducción asistida por Ru de las NPs más pequeñas de Co interactuando fuertemente con el soporte [7] y/o a un aumento en la concentración de sitios de nucleación de óxido de Co dando lugar a la formación de NPs de menor tamaño [11].

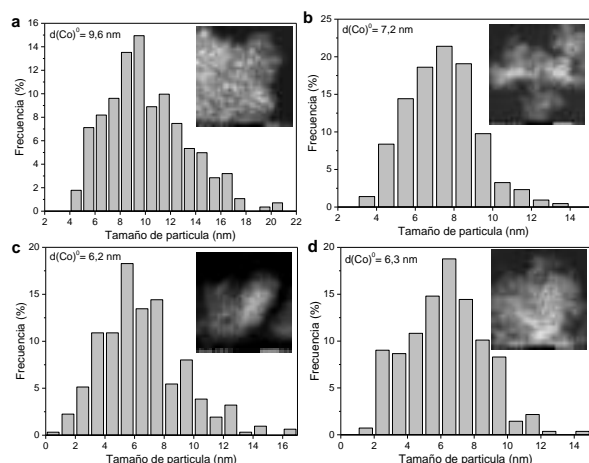


Figura 2. Distribución de tamaño de partícula de Co⁰, tamaño medio e imágenes STEM representativas para Co/Ti (a) CoRu0,2/Ti (b), CoRu0,7/Ti (c) y CoRu1,2/Ti (d).

Los resultados de EXAFS (en el borde del Ru) para los catalizadores reducidos en H₂ a 400°C (Figura 3) mostraron que, mientras en el catalizador con menor contenido en Ru (0,2%) prácticamente todo el Ru está interactuando directamente con el Co formando NPs bimetalicas (Co-Ru), a mayores contenidos en Ru una parte del promotor (mayor cuanto mayor es el %Ru) está en forma de NPs aisladas (Ru-Ru) de ~1 nm sobre el TiO₂.

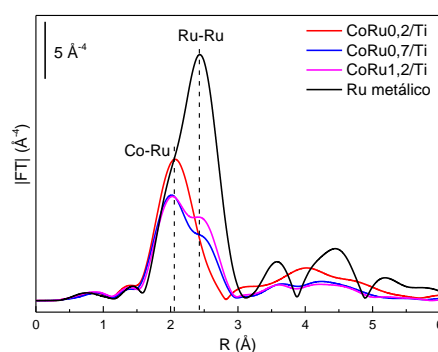


Figura 3. Transformada de Fourier de la señal EXAFS en el borde del Ru para los catalizadores CoRu/TiO₂ reducidos (H₂, 400°C/10 h).

3.3. Síntesis de Fischer-Tropsch

Como se puede observar en la Tabla 2, todos los catalizadores con Ru presentaron actividades por masa de Co (CTY) y por centro activo (TOF) superiores a la del catalizador no promovido, observándose un máximo, tanto en CTY como en TOF aparente, para el catalizador con un 0,2% de Ru. Asimismo, la selectividad a la fracción de hidrocarburos pesados de interés (C₅₊) también fue algo superior en los catalizadores promovidos (52-57%) respecto a Co/Ti (51%), de acuerdo con resultados previos de la literatura [10].

Tabla 2. Actividad y selectividad en la SFT (T=220°C, P=2.0 MPa, H₂/CO=2 mol/mol) de los catalizadores Co/Ti y CoRux/Ti.

| Catalizador | Actividad ^a | | Selectiv. (%C) | |
|-------------|------------------------|---------------------|----------------|-----------------|
| | CTY | TOF·10 ² | C ₁ | C ₅₊ |
| Co/Ti | 21,4 | 2,9 | 17 | 51 |
| CoRu0,2/Ti | 56,6 | 5,9 | 16 | 57 |
| CoRu0,7/Ti | 42,2 | 3,9 | 18 | 52 |
| CoRu1,2/Ti | 35,4 | 3,2 | 16 | 56 |

^aCTY (mmol_{Co}/g_{Co}·h): Cobalt time yield; TOF aparente (s⁻¹): Turnover frequency, calculado a partir de los valores de d_{Co} obtenidos por STEM, asumiendo geometría esférica para las NPs y GR= 100%.

La mayor actividad de los catalizadores CoRux/Ti respecto a Co/Ti no puede atribuirse a diferencias en el GR del Co (>95% en todos los casos). El mayor TOF aparente (TOF_{ap}) de los catalizadores promovidos con Ru podría relacionarse con un efecto sinérgico entre Ru y Co en íntimo contacto en NPs bimetalicas Co-Ru (EXAFS), tal y como se ha sugerido en la literatura [2], mientras que la mayor proporción de NPs de Co con tamaño < 6 nm en los catalizadores con contenidos en Ru > 0,2% (Figura 2) podría contribuir al menor TOF_{ap} de éstos respecto al promovido con 0,2%Ru, sin descartar otros factores adicionales. En este

sentido, es conocido que los catalizadores de Co son sistemas dinámicos que sufren cambios estructurales y/o morfológicos en presencia de *syngas* en condiciones típicas de SFT [5]. Con el objeto de intentar elucidar el origen de las diferencias de actividad observadas, se llevó a cabo la caracterización *in situ* mediante espectroscopias XPS y FTIR de CO adsorbido tras exposición de los catalizadores en flujo de *syngas* a 220°C. Los resultados más relevantes de estos experimentos se discuten a continuación.

3.4. Caracterización *in situ* por XPS y FTIR-CO

Las relaciones atómicas superficiales Co/Ti (Tabla 3) en los catalizadores reducidos (400°C/10 h) fueron similares (0,02-0,03), en concordancia con los resultados de STEM que indicaron tamaños medios de partícula de Co (dispersión) comparables (6-10 nm). Por su parte, la relación atómica Ru/Ti aumentó de 0,002 a 0,016 al aumentar el % de Ru de 0,2 a 1,2%, como cabría esperar. Tras reacción con *syngas* a 220°C y 10 bar durante 3 h, la relación Co/Ti se mantuvo la misma que la medida después de reducir en H₂ para el catalizador Co/Ti y apenas varió para el material con 1,2% Ru. Sin embargo, para el catalizador con menor contenido en Ru (0,2%), la relación Co/Ti aumentó aprox. 27% tras reacción con *syngas*. Curiosamente, la relación Ru/Ti después de reacción también aumentó significativamente (de 0,002 a 0,005) en el catalizador CoRu0,2/Ti, mientras que se mantuvo la misma en lo de mayor %Ru.

Tabla 3. Relaciones atómicas en superficie obtenidas por XPS para los catalizadores reducidos (H₂) y después de reacción con *syngas* a 220°C y 10 bar (SFT).

| Catalizador | Co/Ti | | Ru/Ti | |
|-------------|----------------|-------|----------------|-------|
| | H ₂ | SFT | H ₂ | SFT |
| Co/Ti | 0,032 | 0,035 | - | - |
| CoRu0,2/Ti | 0,029 | 0,037 | 0,002 | 0,005 |
| CoRu1,2/Ti | 0,020 | 0,020 | 0,016 | 0,016 |

Las variaciones en las relaciones atómicas Co/Ti y Ru/Ti observadas por XPS en el catalizador CoRu0,2/Ti durante la reacción de SFT sugieren cambios estructurales y/o morfológicos en las NPs soportadas. Además, el aumento significativo en la relación Ru/Ti después de reacción (SFT) podría indicar un enriquecimiento en Ru de la superficie de las NPs bimetalicas en el catalizador CoRu0,2/Ti [2]. Por otra parte, los resultados de XPS *in situ* mostraron una cierta re-oxidación del Co durante la reacción de SFT en todos los catalizadores, aunque ligeramente más

pronunciada para el catalizador promovido con 0,2% Ru.

Con el fin de estudiar en mayor detalle los cambios que tienen lugar en la superficie de las NPs de Co en condiciones de SFT, se realizaron estudios FTIR *in situ* a 10 bar. Sin embargo, la elevada formación de especies carbonosas adsorbidas en estas condiciones impidió identificar con suficiente resolución los centros de Co superficiales, por lo que se decidió realizar los experimentos de FTIR-CO a 1 bar.

En la Figura 4 se presentan los espectros de FTIR-CO para los catalizadores reducidos *in situ*, al inicio y después de 4 h de reacción con *syngas* a 220°C y 1 bar. Al comienzo de la reacción se observan bandas a 1983 y 1925 cm⁻¹ (CO-Co⁰ en posición *punte*) y otra más intensa a 2063 cm⁻¹ asociada a CO linealmente adsorbido sobre Co⁰ en todos los catalizadores. Durante el progreso de la reacción con el tiempo, se observó un desplazamiento de la banda a 2063 cm⁻¹ hacia menores frecuencias (2045 cm⁻¹) únicamente para los catalizadores promovidos con Ru. Este desplazamiento es indicativo de una restructuración superficial de las NPs hacia planos más abiertos, generando nuevos centros de Co⁰ más insaturados, como los presentes en aristas y esquinas de las NPs, para los cuales se ha reportado una mayor reactividad para la disociación de CO (generalmente considerada la etapa limitante en la SFT) [5], lo que podría contribuir a la mayor actividad observada en los catalizadores promovidos con Ru.

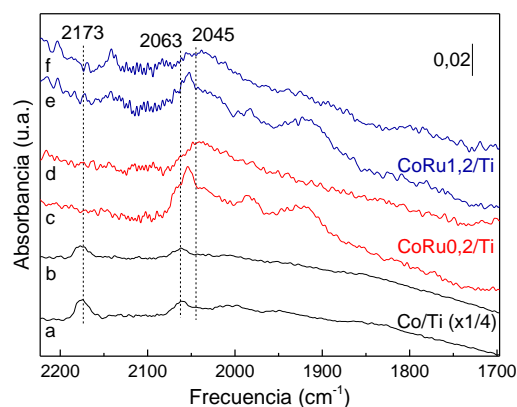


Figura 4. Espectros FTIR-CO para los catalizadores al inicio (a, c, e) y después de 4 h de reacción *in situ* con *syngas* a 220°C y 1 bar (b, d, f) para los catalizadores Co/Ti (a,b), CoRu0,2/Ti (c,d) y CoRu1,2/Ti (e,f).

Además de las bandas asociadas a CO adsorbido sobre Co metálico (Co⁰), es importante resaltar la presencia de especies de Co oxidadas (banda IR a 2173 cm⁻¹) durante la SFT únicamente en el

catalizador no promovido (Co/Ti, Figura 4). Este hecho es, aparentemente, contradictorio con los resultados de XPS, los cuales mostraron cierta re-oxidación del Co tanto en los catalizadores promovidos con Ru como en el no promovido. Sin embargo, es necesario considerar que el FTIR-CO ofrece información sobre la superficie del material mientras que el poder de penetración de los rayos X en los experimentos de XPS (~6 nm) es similar al tamaño medio de las NPs de Co (Figura 2). Por tanto, los resultados combinados de ambas técnicas sugieren que el Co oxidado se localiza en el interior de las NPs de Co en los catalizadores promovidos, en los cuales el Co en superficie está en estado metálico, y tanto en el interior como en el exterior de las NPs en el no promovido. La ausencia de Co oxidado en la superficie de las NPs en los catalizadores CoRu_x/Ti estaría directamente relacionada con la presencia de Ru en el entorno del Co en las NPs bimetálicas detectadas por EXAFS (Figura 3), de forma que el Ru, debido a su elevada capacidad hidrogenante, facilitaría la eliminación de especies de O (generado en la disociación de CO) de la superficie inhibiendo la re-oxidación y ayudando, de esta forma, a mantener el Co en estado metálico en la superficie de las NPs, tal y como se ha sugerido en estudios previos [8]. En este punto, es interesante resaltar que el catalizador CoRu_{0,2}/Ti es el que presenta una mayor concentración de centros de Co⁰ expuestos en superficie durante la reacción catalítica en comparación con el resto de catalizadores (Figura 4). Este hecho explicaría, además de los otros factores considerados, el mayor CTY y TOF_{ap} de este catalizador, y estaría relacionado con la reestructuración superficial del Co observada por FTIR-CO durante la catálisis, que podría implicar cambios morfológicos en las NPs metálicas, y/o con la migración de Ru hacia la superficie de las NPs en este catalizador, tal y como se infiere de los resultados de XPS discutidos anteriormente.

4. Conclusiones

Los resultados de este estudio muestran que la promoción del catalizador Co/TiO₂ con Ru (0,2, 0,7 y 1,2% en peso) da lugar a un aumento en actividad (CTY y TOF aparente) y en selectividad a C₅₊, siendo estos valores máximos para el catalizador promovido con 0,2% Ru. El incremento en actividad observado en los catalizadores promovidos con Ru respecto al no promovido se debe a la contribución de distintos factores, tal y como sugieren los resultados de las caracterizaciones llevadas a cabo en este trabajo. Entre estos factores cabe mencionar el aumento en la dispersión del Co (STEM), la presencia de Ru

en íntimo contacto con Co en partículas bimetálicas Co-Ru (EXAFS), en las que el Ru ayuda a mantener los centros de Co en superficie en estado metálico durante la reacción evitando su re-oxidación (FTIR-CO), y la formación de centros de Co⁰ más insaturados (defectos) de mayor reactividad como consecuencia de una reestructuración superficial (FTIR-CO). Por otra parte, la menor contribución de NPs con d_{Co}<6 nm (STEM), el enriquecimiento superficial en Ru de las NPs de Co (XPS), y la mayor concentración de Co⁰ en superficie durante la catálisis (FTIR-CO) podrían explicar el mayor CTY y TOF aparente del catalizador promovido con 0,2% de Ru en comparación a los de mayor contenido en Ru.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO la financiación de este trabajo a través de los proyectos SEV2016-0683 (Severo Ochoa) y ENE2014-5761-R. F. Bertella (Ciencia sin Fronteras – Proceso nº 13705/13-0) agradece a CAPES por la beca predoctoral.

6. Referencias

- [1] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 1692.
- [2] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, G.H. Via, *Journal of Catalysis*, 143 (1993) 345.
- [3] E. Iglesia, *Applied Catalysis A: General*, 161 (1997) 59.
- [4] G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 3956.
- [5] G. Prieto, A. Martínez, P. Concepción, R. Moreno-Tost, *Journal of Catalysis*, 266 (2009) 129.
- [6] F. Diehl, A.Y. Khodakov, *Oil & Gas Science and Technology*, 64 (2008) 11.
- [7] G. Jacobs, T.K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racollet, B.H. Davis, *Applied Catalysis A: General*, 233 (2002) 263.
- [8] T.O. Eschemann, J. Oenema, K.P. de Jong, *Catalysis Today*, 261 (2016) 60.
- [9] F. Bertella, P. Concepción, A. Martínez, *Catalysis Today*, 296 (2017) 170.
- [10] J. Hong, E. Marceau, A.Y. Khodakov, L. Gaberová, A. Griboval-Constant, J.-S. Girardon, C.L. Fontaine, V. Briois, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 1273.
- [11] J. Girardon, E. Quinet, A. Griboval-Constant, P. Chernavskii, L. Gengembre, A. Khodakov, *Journal of Catalysis*, 248 (2007) 143.

SÍNTESE DE CATALISADORES Co/H-ZSM-12 VISANDO À PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA FAIXA DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO VIA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Lidiane Sabino da Silva^a, Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza^b, Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva^b, Pedro Augusto Arroyo^{a,*}

^a *Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel/Departamento de Engenharia Química/Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil*

^b *Núcleo de Catálise/Programa de Engenharia Química/Instituição Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação em Pesquisa e Engenharia (COPPE)/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil*

*E-mail: paarroyo@uem.br

Resumo

No presente trabalho foram sintetizados catalisadores de cobalto suportados em zeólitas H-ZSM-12 sem e com a presença de mesoporos gerados por processo de dessilicalização. A impregnação da fase ativa foi realizada nas superfícies interna e externa das zeólitas, separadamente, por meio de um método até então não testado neste tipo de estrutura. A partir da avaliação catalítica, pode-se verificar que no início da reação os catalisadores com presença de cobalto no interior da estrutura zeolítica resultam, aproximadamente, no dobro de seletividade a hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação em relação aos catalisadores que apresentam fase ativa somente na superfície externa. No entanto, após longos períodos de reação, ocorre um supercrescimento do comprimento de cadeia resultando numa seletividade em torno de 40% a hidrocarbonetos C₁₇₊. Dessa maneira, a estrutura da zeólita ZSM-12 favorece a formação de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação evidenciando a potencialidade de aplicação de tal sistema na SFT.

Palavras chave: querosene de aviação, zeólitas, porosidade, impregnação interna e externa, Síntese de Fischer-Tropsch.

Abstract

In the present work were synthesized cobalt catalysts supported in zeolites H-ZSM-12 without and with mesoporous generated via desilication. The impregnation of active phase was performed on the inner and outer surfaces of the zeolites, separately, by a method not previously tested in this type of structure. From the catalytic evaluation, it is possible to verify that at the onset of the reaction the catalysts with cobalt inside the zeolitic structure result in approximately twice the selectivity of hydrocarbons in the aviation kerosene range in relation the catalysts which present active phase only on the external surface. However, after long reaction periods, chain length overgrowth results in a selectivity around 40% to C₁₇₊ hydrocarbons. Thus, the ZSM-12 zeolite structure favors the formation of hydrocarbons in the aviation kerosene range evidencing the potential of applying such a system in the SFT.

Keywords: jet fuel, zeolites, porosity, inner and outer impregnation, Fischer-Tropsch Synthesis.

1. Introdução

O setor aéreo mundial tem realizado a busca por combustíveis alternativos ao querosene de aviação derivado do petróleo, os quais apresentem baixa emissão de gases de efeito estufa, abasteçam os motores e aeronaves já em operação e que possam utilizar a infraestrutura de distribuição existente, sem que haja nenhuma modificação [1]. Assim, uma das alternativas que vem sendo estudada é o querosene sintético, proveniente dos processos de gaseificação seguido de Síntese de Fischer-Tropsch (SFT). Nesta rota de síntese a matéria-prima (carvão, gás natural ou biomassa) é gaseificada produzindo o gás de síntese, mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, que é convertido por meio de um catalisador metálico na SFT, formando hidrocarbonetos de diferentes tamanhos de cadeia. O passo final é o processamento e fracionamento dos produtos para produzir um combustível com propriedades adequadas para ser utilizado na aviação [2].

A estrutura do suporte utilizado no catalisador pode ser uma das características chaves na obtenção de produtos na faixa do querosene de aviação (C₈-C₁₆). Quando a reação catalítica ocorre dentro dos poros de uma zeólita, o tamanho e formato dos canais e cavidades podem ser usados para selecionar o caminho de reação desejado, fazendo uso da “seletividade restrita ao estado de transição” ou, também, por meio da “seletividade ao produto”. No primeiro caso, as ocorrências de reações intermediárias e/ou estados de transição volumosos são limitadas devido ao formato e tamanho do arranjo microporoso, canais e cavidades [3]. Já a seletividade ao produto de reação refere-se à difusividade das moléculas formadas, a qual está relacionada com o arranjo da estrutura porosa e tamanho dos cristais do catalisador. Se as moléculas formadas forem muito grandes, comparadas à dimensão dos poros, a difusão do produto poderá não ocorrer, ser extremamente lenta ou ser concluída após a ocorrência de reações secundárias, tais como, por exemplo, craqueamento e isomerização, dentre outras [3,4]. Desta forma, suportes específicos com características únicas podem direcionar a formação de produtos com um determinado comprimento de cadeia.

Outra característica que parece ser crucial no controle da seletividade dos produtos é a acidez. Os sítios ácidos das zeólitas podem promover reações de craqueamento, isomerização e aromatização. Esta propriedade pode ajudar a transpor os limites da distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF) e, assim, ajustar o

comprimento de cadeia dos produtos da Síntese de Fischer-Tropsch, para uma distribuição desejada [5].

No entanto, apesar da ampla literatura existente direcionada à produção de combustíveis sintéticos, de maneira geral, em relação ao querosene ainda há muito o que ser estudado, pois a grande maioria dos trabalhos possuem como foco a produção de gasolina e/ou diesel [6-9], ou simplesmente a formação de produtos na faixa de hidrocarbonetos líquidos C₅₊ [10-15].

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo a síntese de catalisadores de cobalto suportados em zeólitas H-ZSM-12 sem e com a presença de porosidade adicional, visando à produção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação via Síntese de Fischer-Tropsch.

2. Experimental

2.1. Síntese da ZSM-12

A síntese da ZSM-12 foi realizada de acordo com procedimento descrito por Gopal et al. [16]. Para a síntese foi utilizado hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH), como agente direcionador de estrutura, sílica coloidal (Ludox), como fonte de sílica, e aluminato de sódio, como fonte de alumínio. A zeólita padrão obtida apresentou razão Si/Al igual a 56.

2.2. Procedimento de dessilicalização

A dessilicalização foi realizada de acordo com procedimento proposto por Sartipi et al. [17], com o objetivo de inserir porosidade adicional nos suportes. O tratamento consistiu em agitar uma determinada quantidade de zeólita numa solução de hidróxido de sódio ($V_{\text{solução alcalina}}/\text{massa}_{\text{zeólita}} = 30 \text{ cm}^3/\text{g}$; 0,1 e 0,2 mol/L) em temperatura específica (50 e 70 °C) durante 30 minutos. Em seguida, o sistema foi resfriado e filtrado a vácuo até pH neutro, para que ocorresse a separação da zeólita da solução. A remoção dos traços de sódio foi realizada por meio de troca iônica com solução de cloreto de amônio (0,1 mol/L) a 60 °C por 1h. O material tratado foi mantido a 100 °C, por uma noite, e, posteriormente, calcinado a 550 °C, utilizando rampa de 1 °C/min, por 5h. A amostra dessilicalizada em condição mais amena foi nomeada como D1 e a dessilicalizada em condição mais severa como D2.

2.3. Procedimento de impregnação

A impregnação da fase ativa foi realizada nas superfícies internas e externas da zeólita, sepradamente, de acordo com método proposto na literatura [18]. Este tipo de impregnação teve

como objetivo avaliar a influência da estrutura do suporte na Síntese de Fischer-Tropsch.

2.4. Caracterizações

Para a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL modelo JEM-1400 disponível no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM). Para a caracterização foi preparada uma pequena quantidade de suspensão da zeólita em álcool isopropílico. Após o preparo, a suspensão permaneceu por cerca de uma hora num aparelho de ultrassom para que ocorresse a máxima dispersão das partículas no meio. Logo após, uma gota da solução foi depositada cuidadosamente sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro e 200 mesh) recoberta com um filme de carbono localizada sobre uma placa de Petri. As grades preparadas para análise secaram durante uma noite, a temperatura ambiente, e posteriormente foram inseridas no microscópio para se obter as imagens.

As Microscopias Eletrônicas de Varredura foram realizadas nos suportes com o intuito de visualizar a morfologia, contorno e tamanho dos grãos das estruturas zeolíticas. As imagens foram obtidas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM), utilizando-se um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550.

As análises de fisissorção de N₂ foram realizadas no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI), do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM), em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. Os parâmetros texturais foram determinados a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂. Antes da análise, aproximadamente 100 mg de cada amostra foram submetidas a um pré-tratamento, sendo ativadas a 300 °C, por 3 horas, com o intuito de garantir a secagem completa. As isotermas de adsorção e de dessorção de nitrogênio foram realizadas a temperatura do N₂ líquido (-196 °C).

2.5. Avaliação Catalítica

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade de bancada disponível no Núcleo de Catálise vinculado ao Programa de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ). A unidade consiste de um reator de inonel, um banho termostático, dois fornos resistivos, controladores/programadores de temperatura, termopar para monitorar a temperatura do reator, linhas e válvulas. Há também um cromatógrafo acoplado em linha e um computador para aquisição e análise de dados.

As condições de reação usadas para avaliação dos catalisadores foram os seguintes:

Temperatura: 210°C;

Pressão: 20 atm;

Razão H₂/CO: 2,0;

Vazão de CO/H₂/N₂: 30 mL min⁻¹ (N₂ é utilizado como padrão interno)

Tempo de reação médio: 24 h;

Os produtos de reação foram analisados em um cromatógrafo a gás, acoplado em linha, e com detectores FID e BID. A conversão de CO é calculada através de medidas contínuas, utilizando detector de plasma de He e utilizando N₂ como padrão interno.

3. Resultados e discussão

Nas Figuras 1 e 2 são mostradas as microscopias eletrônicas de varredura da zeólita H-ZSM-12 antes e após o tratamento de dessilicalização.

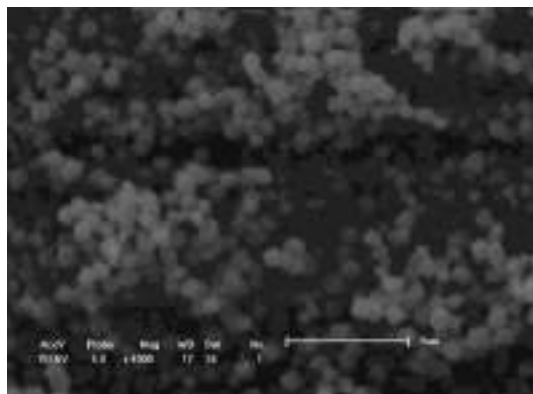


Figura 1. Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-12.

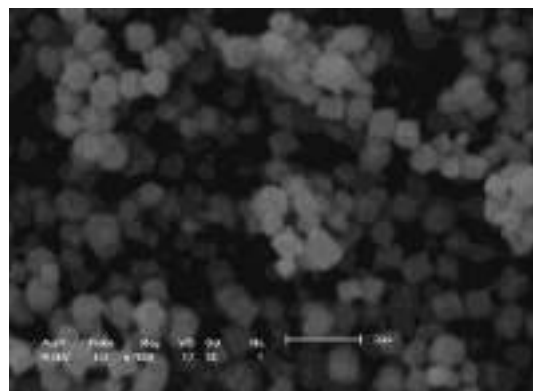


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-ZSM-12(D2).

De acordo com as Figuras 1 e 2, a ZSM-12 apresentou morfologia cúbica e comprimento de cristal menor que 1 µm, tanto antes quanto após a dessilicalização. Observa-se também que para essa zeólita praticamente não houve presença de material amorfo.

Cabe aqui ressaltar que cristálicos maiores dificultam a difusão de reagentes e produtos no

interior dos poros. No entanto, isto pode ter efeitos positivos ou negativos para determinados produtos na reação devido a efeitos de seletividade de forma do catalisador [19].

Após a impregnação das nanopartículas de cobalto nos suportes zeolíticos, foi necessário verificar se a fase ativa havia sido efetivamente impregnada na superfície interna e externa do catalisador. Para tal objetivo, utilizou-se a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão, a qual poderia evidenciar a localização do cobalto em ambas superfícies.

Na Figura 3 é apresentada uma microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-12(in).

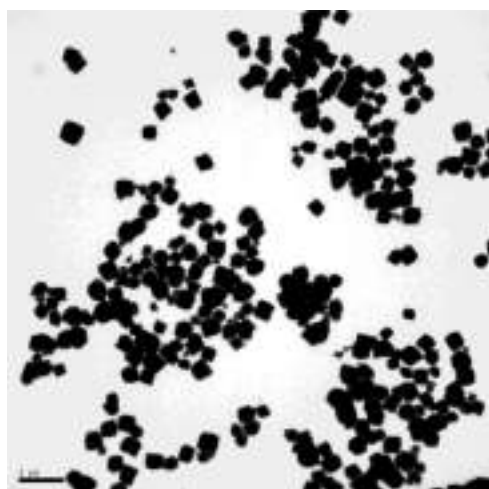


Figura 3. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Co/H-ZSM-12(in).

Devido ao formato cúbico e tamanho de cristal, não foi possível encontrar regiões com baixa densidade nas quais pudessem ser visualizadas de forma evidente a localização da fase metálica após a impregnação,

Na Figura 4 é apresentadas a distribuição de tamanho de mesoporos dos catalisadores sintetizados, a qual foi calculada por meio do método BJH [20].

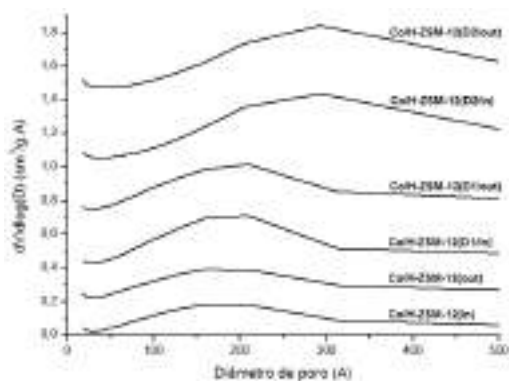


Figura 4. Distribuição de tamanho de mesoporos dos catalisadores Co/H-ZSM-12.

Neste caso, não são perceptíveis diferenças na distribuição de tamanho de mesoporos dos catalisadores nos quais a fase metálica foi impregnada na área externa e interna, respectivamente. Além disso, os perfis de distribuição são bastante semelhantes aos das zeólitas correspondentes a cada amostra, conforme apresentado na Figura 4.

Na Tabela 1 são mostrados os parâmetros texturais das zeólitas e seus respectivo catalisadores.

Tabela 1. Parâmetros texturais das amostras.

| Amostras | A_{esp}^a (m^2/g) | A_{micro}^b (m^2/g) | A_{meso}^c (m^2/g) |
|---------------------|---|---|--|
| H-ZSM-12 | 311 | 236 | 64,9 |
| Co/H-ZSM-12(in) | 255 | 191 | 54,4 |
| Co/H-ZSM-12(out) | 231 | 171 | 57,0 |
| H-ZSM-12(D1) | 344 | 220 | 118 |
| Co/H-ZSM-12(D1/in) | 265 | 165 | 89,6 |
| Co/H-ZSM-12(D1/out) | 211 | 128 | 75,2 |
| H-ZSM-12(D2) | 263 | 169 | 78,0 |
| Co/H-ZSM-12(D2/in) | 227 | 159 | 58,5 |
| Co/H-ZSM-12(D2/out) | 176 | 99,2 | 90,7 |

^a Área específica determinada pelo método BET.

^b Área de microporos determinado pelo método t-plot.

^c Área de mesoporos determinada pelo método BJH.

Observa-se que houve diminuição da área específica e de microporos após impregnação do cobalto devido ao bloqueio dos poros, conforme já era esperado. No entanto é interessante notar que essa diminuição é um pouco maior nos catalisadores em que a fase metálica se localiza na superfície externa, evidenciando uma maior probabilidade de aglomeração e consequente bloqueio de poros nestes catalisadores.

Nas Figuras 5 e 6 são apresentadas as seletividades para os catalisadores Co/H-ZSM-12 na Síntese de Fischer-Tropsch após 0,1 e 24 horas de reação.

A partir da análise das Figuras 5 e 6, é possível verificar que na maioria dos catalisadores há maior formação de compostos na faixa do querosene no início da reação e menor ocorrência de compostos C_{17+} . No entanto, com o passar do tempo, quando provavelmente a reação já alcançou o regime estacionário, ocorre o comportamento inverso, ou seja, diminui-se a formação de hidrocarbonetos na faixa C_8-C_{16} e aumenta-se a formação de hidrocarbonetos C_{17+} .

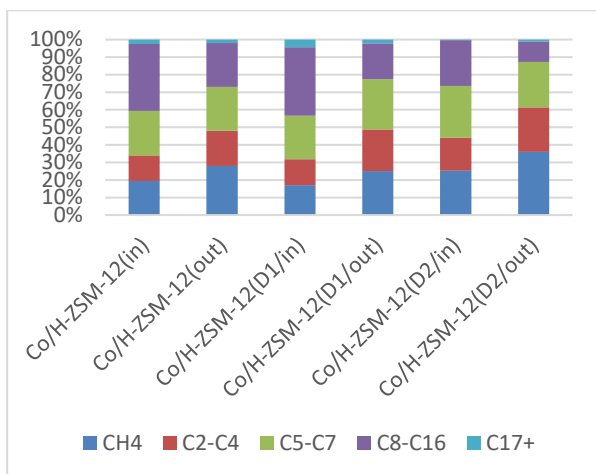


Figura 5. Distribuição de produtos na Síntese de Fischer-Tropsch após 0,1 h de reação.

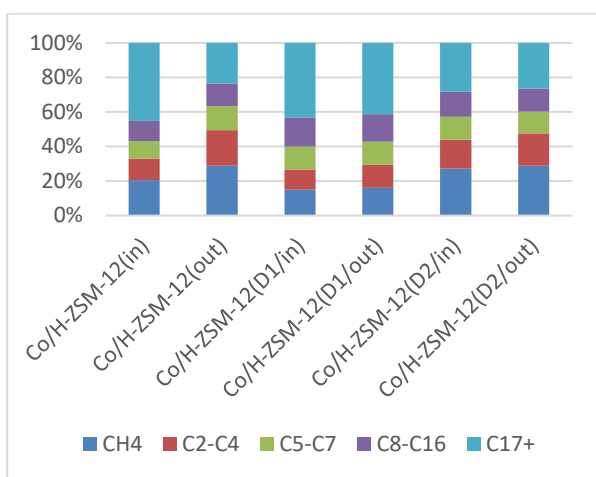


Figura 6. Distribuição de produtos na Síntese de Fischer-Tropsch após 24 h de reação.

Observa-se também uma diferença significativa nos catalisadores Co/H-ZSM-12(in) e Co/H-ZSM-12(out) após 24 horas de reação. A presença de fase ativa no interior do catalisador parece potencializar a formação de hidrocarbonetos C_{17+} , produzindo quase que o dobro de produtos nessa faixa de hidrocarbonetos em relação ao catalisador Co/H-ZSM-12(out). Este comportamento sugere a influência do efeito de seletividade de forma da H-ZSM-12 frente à Síntese de Fischer-Tropsch.

Já os catalisadores Co/H-ZSM-12(D1/in) e Co/H-ZSM-12(D1/out) convergiram para seletividades semelhantes após um período maior de reação. Isso pode ter ocorrido pelo fato do tamanho relativamente elevado dos grãos da zeólita (aproximadamente 700 nm), simultaneamente com a presença de mesoporos, ter favorecido o crescimento da cadeia de hidrocarbonetos para o interior dos grãos, no caso

dos catalisadores Co/H-ZSM-12(D1/out), principalmente quando a fase ativa se encontrava na boca dos poros. Esta hipótese justifica a seletividade bastante semelhante de ambos catalisadores.

Além disso, a presença de faixa intermediária de mesoporos nos catalisadores Co/H-ZSM-12(D1/in) e Co/H-ZSM-12(D1/out) resultou na menor formação de metano dentre os catalisadores Co/H-ZSM-12 avaliados, devido ao fato de acelerar o transporte de massa das espécies envolvidas na reação.

Por fim, nos catalisadores Co/H-ZSM-12(D2/in) e Co/H-ZSM-12(D2/out) percebe-se a ocorrência de seletividades bastante semelhantes ao catalisador Co/H-ZSM-12(out). Isto ocorre, pois, nesta situação, a presença de poros muito grandes anula o efeito de seletividade de forma do catalisador, principalmente devido a maior perda de cristalinidade, fazendo com que o crescimento de cadeia aconteça sem influência significativa da estrutura e acidez da zeólita, assim como no catalisador Co/H-ZSM-12(out). Portanto, nesses catalisadores a área de mesoporos apresentou comportamento de área externa, conforme já havia sido mencionado na literatura [21].

Desta maneira, a maior quantidade de produtos formados na faixa do querosene ocorreu para catalisadores que apresentam uma faixa intermediária de mesoporos, no caso da H-ZSM-12, algo em torno de 17 nm.

Além do mais, pode-se inferir que houve um supercrescimento da cadeia nos catalisadores depois de 24 horas de reação, provavelmente devido a efeitos de seletividade de forma, tamanho dos grãos e também da quantidade de sítios ácidos presentes, a qual impediu uma maior seletividade de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação.

É de conhecimento que parafinas com comprimentos de cadeia muito longos não possuem o correto ponto de ebulição para serem aplicadas como combustível. Por este motivo, estes produtos podem ser processados em unidades de hidrocrackeamento e/ou isomerização, formando gasolinas ricas em isoparafinas e octano, além de olefinas leves para aplicações petroquímicas [8].

Com o intuito de não se questionar o método de impregnação utilizado e a consequente localização da fase ativa nos catalisadores, basta constatar os distintos comportamentos das amostras no início da reação. As principais diferenças consistiram na maior formação de produtos na faixa do

querosene e menor formação de metano nos catalisadores “in” do que nos catalisadores “out”. Este comportamento pode ocorrer tanto devido a rápidas reações secundárias quanto a efeitos estéricos que restringem o crescimento da cadeia na faixa C₈-C₁₆ no início da reação [22].

4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos verifica-se que os catalisadores Co/H-ZSM-12 apresentam potencial na produção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação por meio da Síntese de Fischer-Tropsch. Assim, a maior seletividade a estes hidrocarbonetos ocorre no início da reação para os catalisadores que apresentam a fase ativa no interior da estrutura zeolítica, alcançando seletividades em torno de 40%, quase o dobro do valor apresentado pelos catalisadores com fase ativa na superfície externa das zeólitas. Entretanto, após maiores períodos de reação, ocorre um supercrescimento das moléculas produzindo grande quantidade de hidrocarbonetos C₁₇₊, os quais alcançam seletividades em torno de 40%. Isto provavelmente se deve à presença de longos caminhos de difusão e baixa acidez presentes nos catalisadores. Além disso, a inserção de mesoporos entre 10 e 20 nm parece ser ideal para aumentar a seletividade a hidrocarbonetos C₈-C₁₆ pelo fato de proporcionar caminhos de difusão propícios à formação dos mesmos. Porém, para se diminuir a seletividade a hidrocarbonetos C₁₇₊, após maiores períodos de reação, ajustes no tamanho do grão e acidez das zeólitas são necessários.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pelo auxílio financeiro.

6. Referências

- [1] R. S. G. Velázquez, R. T. Kubotani, S. M. S. G. Velázquez, *Revista Mackenzie de Engenharia e Computação*, 12 (2011) 77.
- [2] C. A. Moses, P. N. J. Roets, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 131 (2009) 1.
- [3] M. Stocker, *Microporous and Mesoporous Materials*, 82 (2005) 257.
- [4] E. G. Derouane, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 19 (1984) 1.
- [5] J. Hu, F. Yu, Y. Lu, *Catalysts*, 2 (2012) 303.
- [6] S. Sartipi, K. Parashar, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn, *Catalysis Science and Technology*, 3 (2013) 572.
- [7] K. Cheng, J. Kang, S. Huang, Z. You, Q. Zhang, J. Ding, W. Hua, Y. Lou, W. Deng, Y. Wang, *ACS Catalysis*, 2 (2012) 441.
- [8] A. Martínez, S. Valenia, R. Murciano, H. S. Cerqueira, A. F. Costa, E. F. Sousa-Aguiar, *Applied Catalysis A: General*, 346 (2008) 117.
- [9] C. Ngamcharussrivichai, X. Liu, X. Li, T. Vitidsant, K. Fujimoto, *Fuel*, 86 (2007) 50.
- [10] A. S. Zola, L. S. Silva, A. L. Moretti, E. F. Sousa-Aguiar, P. A. Arroyo, *Topics in Catalysis*, 59 (2016) 219.
- [11] M. K. Gnanamani, V. R. R. Pendyala, G. Jacobs, D. E. Sparks, W. D. Shafer, B. H. Davis, *Catalysis Letters*, 144 (2014) 1127.
- [12] M. Khobragade, S. Majhi, K. K. Pant, *Applied Energy*, 94 (2012) 385.
- [13] J.-S. Girardon, E. Quinet, A. Griboval-Constant, P. A. Chernavskii, L. Gengembre, A. Y. Khodakov, *Journal of Catalysis*, 248 (2007) 143.
- [14] G. L. Bezemer, J. H. Bitter, H. P. C. E. Kuipers, H. Oosterbeek, J. E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A. J. Dillen, K. P. Jong, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 3956.
- [15] D. Yin, W. Li, W. Yang, H. Xiang, Y. Sun, B. Zhong, S. Peng, *Microporous and Mesoporous Materials*, 47 (2001) 15.
- [16] S. Gopal, K. Yoo, P. B. Smirniotis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 49 (2001) 149.
- [17] S. Sartipi, K. Parashar, M. J. Valero-Romero, V. P. Santos, B. Linden, M. Makkee, F. Kapteijn, J. Gascon, *Journal of Catalysis*, 305 (2013) 179.
- [18] J.-P. Tessonier, O. Ersen, G. Weinberg, C. Pham-Huu, D. S. Su, R. Schlögl, *ACS Nano*, 3 (2009) 2081.
- [19] A. Corma, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 559.
- [20] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 373.
- [21] B. Gil, L. Mokrzycki, B. Sulikowski, Z. Olejniczak, S. Walas, *Catalysis Today*, 152 (2010) 24-32.
- [22] A. Carvalho, M. Marinova, N. Batalha, N. R. Marcílio, A. Y. Khodakov, V. V. Odomsky, *Catalysis Science and Technology*, 7 (2017) 5019.

EFEITO DA DOPAGEM DE CATALISADORES DO TIPO PEROVSKITA $\text{LaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3+\delta}$ NO ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO

Larissa de Bessa Lopes^a, José Mansur Assaf^b, Elisabete Moreira Assaf^{a,*}

^a*Grupo de Reatores Químicos e Catálise Heterogênea/ Departamento de Físico-Química/ Instituto de Química de São Carlos/ Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil.*

^b*Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.*

*E-mail: eassaf@iqsc.usp.br

Resumo

Os catalisadores do tipo perovskita $\text{LaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3+\delta}$ foram sintetizados pelo método Pechini através da mistura de isopropóxido de titânio, nitrato de lantânio, nitrato de magnésio, ácido cítrico e etileno glicol a 120 °C até polimerização e calcinação a 300 °C/2h e 800 °C/4h para a obtenção da estrutura desejada e testados na reação de acoplamento oxidativo do metano (AOM) em 800 °C/5h, 75 mL.min⁻¹ e razão $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3,5$. As amostras foram caracterizadas por análise termogravimétrica, área superficial específica, difração de raios X e refinamento de Rietveld, espectroscopia de energia dispersiva de raios X e dessorção à temperatura programada de CO_2 . As técnicas de difração de raios X e espectroscopia dispersiva de raios X, além de mudanças de parâmetros de rede observadas através do refinamento de Rietveld comprovaram a formação das amostras dopadas. Testes catalíticos demonstraram que o aumento do teor de Mg resultou em uma diminuição na conversão de metano e aumento na seletividade em eteno, com melhor resultado para amostra com $x = 0,5$ (21,1 % de conversão e 29,7% de seletividade) devido ao aumento de sítios básicos médios e fortes na superfície do catalisador.

Palavras chave: acoplamento oxidativo do metano, óxidos tipo perovskita, titanato de lantânio, dopagem.

Abstract

The perovskite-type catalysts $\text{LaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3+\delta}$ were synthesized by Pechini method through the mixture of titanium isopropoxide, lanthanum nitrate, magnesium nitrate, citric acid and ethylene glycol at 120 °C until the polymerization and calcined at 300 °C/2h and 800 °C/4h to obtain the desired structure. The samples were tested in the oxidative coupling of methane (OCM) at 800 °C/5h, 75 mL.min⁻¹ e $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3.5$ ratio. The samples were characterized by thermogravimetric analysis, specific surface area analysis, X-ray diffraction and analyzed by Rietveld refinement, energy-dispersive X-ray spectroscopy and temperature-programmed desorption of CO_2 . The X-ray diffraction and energy-dispersive X-ray spectroscopy analyses, in addition to changes in lattice parameters observed through Rietveld refinement showed the formation of doping samples. Catalytic tests showed that the increase of Mg content resulted in a decrease in methane conversion and increase of ethene selectivity, with the best result for the sample $x = 0.5$ (21.1 % of conversion e 29.7% of selectivity) due the increase of medium and strong basic sites on the catalyst surface.

Keywords: oxidative coupling of methane, Perovskite-type oxide, lanthanum titanate, doping.

1. Introdução

O eteno é um insumo químico de alto valor agregado devido à sua aplicabilidade na obtenção de olefinas e polímeros. A produção mundial de eteno atualmente é realizada principalmente através do craqueamento do petróleo, mas métodos oxidativos a partir do metano têm sido estudados no meio acadêmico [1-3].

O acoplamento oxidativo do metano (AOM) é uma reação na qual metano e oxigênio reagem em temperaturas entre 500 e 1000°C para a obtenção de eteno e água [2]. A questão energética é a maior vantagem que se apresenta ao utilizar o AOM frente às outras rotas de conversão do metano. A obtenção de outros produtos, como álcoois e olefinas, via métodos indiretos de conversão, apresenta desvantagem econômica devido ao elevado custo energético empregado para a obtenção do gás de síntese, por se tratar de uma reação altamente endotérmica, enquanto a via direta via AOM é exotérmica.

Para que possa ser realizada por meio de um processo que envolva condições mais brandas e que resulte em maior seletividade para o eteno, a reação de AOM necessita de um catalisador com propriedades como superfície óxida, estabilidade térmica e hidrotérmica, além de fortes sítios ativos de caráter básico [3].

Estudos realizados com MgO promovidos com terras raras (La, Ce, Nd, Eu, Yb) mostraram aumento na atividade e seletividade catalítica para reações de AOM devido ao aumento de sítios básicos fortes na superfície do catalisador [4]. Óxidos mistos de Mg e Ti também foram estudados como suporte para catalisadores na reação de AOM e resultaram em um óxido com basicidade mais acentuada do que óxidos puros de Mg, aumentando a seletividade para a reação [5].

Óxidos do tipo perovskita do tipo SrTiO₃ e Sr₂TiO₄ dopadas com Mg, Al, Ca, Ba e Pb mostraram que a dopagem do titânio aumentou sua atividade catalítica e apresentaram um efeito mais significativo do que os óxidos puros [3]. A promoção do catalisador BaSrTiO₃ com Mg, Li e Na também foi estudada, indicando que a dopagem aumentou a basicidade na superfície dos catalisadores [1].

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo investigar as características e atividade reacional dos catalisadores do tipo perovskita, LaTi_{1-x}Mg_xO_{3+δ}, na reação de acoplamento oxidativo do metano, de modo a avaliar o efeito da dopagem com Mg para o favorecimento da formação de eteno.

2. Experimental

2.1. Síntese dos catalisadores LaTi_{1-x}Mg_xO_{3+δ}

Os catalisadores LaTi_{1-x}Mg_xO_{3+δ} utilizados nesse estudo foram sintetizados pelo método Pechini [6], no qual 0,1 mol de isopropóxido de titânio (Ti[OCH(CH₃)₂]₄, 97% Aldrich) foi adicionado a 4 mols de etileno glicol (C₂H₆O₂, P.A. Synth) e 1 mol de ácido cítrico anidro (C₆H₈O₇, P.A. Synth) sob agitação constante. Depois de solubilizados foi adicionado 0,1 mol de nitrato de lantânio (La(NO₃)₃.6H₂O, 99% Vetec) a mistura. Para as amostras dopadas foi adicionado nitrato de magnésio (Mg(NO₃)₂.6H₂O, 98% Alfa Aesar) em substituição ao isopropóxido de titânio proporcionalmente à dopagem desejada (substituições em 25% e 50% em relação ao titânio em mol). A solução foi agitada por 30 minutos, seguida de aquecimento a 120°C até a completa polimerização. A amostra foi calcinada a 300°C por 2 h, macerada e calcinada a 800°C por 4 h.

As amostras obtidas foram nomeadas como LTMO-0, LTMO-25 e LTMO-50 respectivas à dopagem de Mg em x = 0; 0,25 e 0,5.

2.2. Caracterizações

A análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foi realizada no equipamento EDX LINK ANALYTICAL com detector SiLi Pentafet e resolução do sistema de 60 eV. As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas no difratômetro modelo Rigaku Multiflex 600, com radiação Cu-K α $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 40 kV/15 mA, seguido do refinamento de Rietveld realizado no programa Topas Academic V.5. As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no equipamento METTLER TOLEDO, com o software STAR^e System com atmosfera de ar sintético sob a faixa de temperatura de 25°C a 1100°C. A área superficial específica foi obtida pelo método BET, em um equipamento Quantachrome NOVA 1000 v.10.02. As análises de dessorção à temperatura programada de CO₂ foram realizadas no equipamento Micromeritics Pulse ChemiSorb 2750.

2.3. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados a 800°C por 5 h em um reator tubular de quartzo com 100 mg de catalisador, razão molar CH₄:O₂ de 3,5:1, sob fluxo total de 75 mL.min⁻¹. Os produtos e os reagentes não convertidos foram analisados em um cromatógrafo a gás acoplado a linha de reação (VARIAN CHROMPACK modelo GC-3800) com dois canais, ambos com detectores de condutividade térmica.

A atividade catalítica foi calculada através das equações 1, 2 e 3, representando conversão de metano, seletividade em eteno e rendimento em eteno, respectivamente.

$$X(\%) = \frac{\text{número de mol de CH}_4 \text{ convertido}}{\text{número de mols de CH}_4 \text{ alimentado}} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$S(\%) = \frac{2 \cdot \text{número de mols de C}_2\text{H}_4 \text{ formado}}{\text{número de mols de CH}_4 \text{ convertido}} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$R(\%) = \frac{\text{número de mols de C}_2\text{H}_4 \text{ formado}}{\text{número de mols de CH}_4 \text{ alimentado}} \cdot 100\% \quad (3)$$

3. Resultados e discussão

A síntese dos catalisadores via método de Pechini é iniciada com a complexação dos cátions metálicos pelo ácido cítrico seguida da poliesterificação com o etileno glicol levando a formação de um polímero estável que aprisiona os cátions metálicos em posições definidas e distribuição homogênea em sua estrutura.

A decomposição do polímero formado através de calcinação ocorre em duas etapas: a primeira, a 300 °C, promove a formação do precursor, na qual parte dos componentes orgânicos é removida e a segunda, a 800 °C, ocasiona a formação da estrutura desejada, removendo os componentes orgânicos e favorecendo a dopagem dos catalisadores, devido à formação organizada dos óxidos pela localização fixa dos cátions dentro do complexo polimérico.

A Figura 1 ilustra as curvas termogravimétricas dos precursores das amostras realizadas em uma razão de 1 °C.min⁻¹ de 25 °C a 1100 °C. Os resultados obtidos demonstram que há uma perda de massa de 68%, 75% e 75% respectivamente para os catalisadores LTMO-0, LTMO-25 e LTMO-50. As curvas apresentam um padrão muito similar com uma pequena perda de massa de 30 °C até 150 °C devido à desidratação e evaporação de compostos orgânicos voláteis, seguida de duas perdas de massa maiores entre 300 °C e 550 °C devido à oxidação de compostos orgânicos provenientes do ácido cítrico e etileno glicol. Na curva correspondente a amostra LTMO-0, Figura 1(a), observa-se uma pequena perda de massa de 775°C até 800°C devido à decomposição residual de compostos orgânicos mais fortemente ligados à estrutura.

As curvas termogravimétricas indicam que a partir da temperatura de 800°C não ocorrem mais perdas de massa, garantindo que a estrutura está formada e não devem ocorrer mais modificações de composição durante os testes catalíticos.

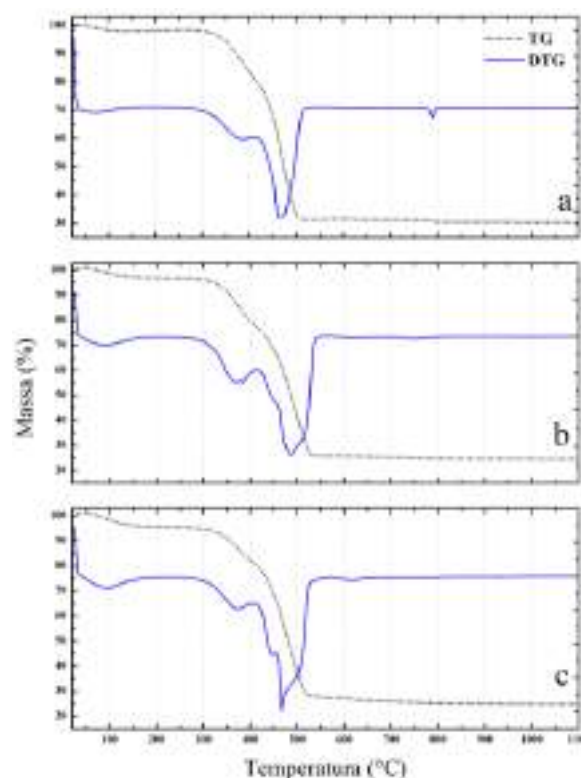


Figura 1. Curvas de TGA e DTG para as amostras: (a) LTMO-0 (b) LTMO-25 e (c) LTMO-50.

A análise da composição química das amostras foi realizada via espectroscopia de energia dispersiva de raios X. A Tabela 1 resume os resultados obtidos e demonstra que as proporções entre os elementos La, Ti e Mg correspondem ao esperado para a estrutura do óxido do tipo perovskita (ABO₃) para cada dopagem. Observa-se que a soma da porcentagem de cátions do sítio B (Ti e Mg) aproxima-se da porcentagem de cátion do sítio A (La), o que está de acordo com o proposto pela estrutura desejada (proporção de cátions sítio A e sítio B de 1:1). Também se observa que a proporção de Mg em relação à soma dos cátions do sítio B está em acordo com a dopagem desejada para cada amostra.

Tabela 1. Análise da composição química molar das amostras via EDX.

| Amostra | La (%) | Ti (%) | Mg (%) | La/(Mg+Ti) | Mg/(Mg+Ti) |
|---------|--------|--------|--------|------------|------------|
| LTMO-0 | 47,7 | 52,3 | 0,0 | 0,9 | 0 |
| LTMO-25 | 54,3 | 32,8 | 12,9 | 1,2 | 0,28 |
| LTMO-50 | 52,6 | 23,1 | 24,3 | 1,1 | 0,51 |

Os valores de área de superfície dos catalisadores foram muito próximos entre si (entre 5 e 12 m²g⁻¹) e estão condizentes com dados encontrados na literatura para essa estrutura obtida com esse método de síntese [7]. Como os resultados foram muito similares para as três amostras, não foi possível avaliar sua influência sobre a atividade catalítica.

A Figura 2 mostra os padrões de difração de raios X e a análise de refinamento de Rietveld para as amostras, sendo os padrões de difração das amostras e os refinamentos indicados pela curva superior e a linha residual indicados pela curva inferior. Os resultados dos parâmetros de refinamento que determinam a qualidade do ajuste estão apresentados na Tabela 2.

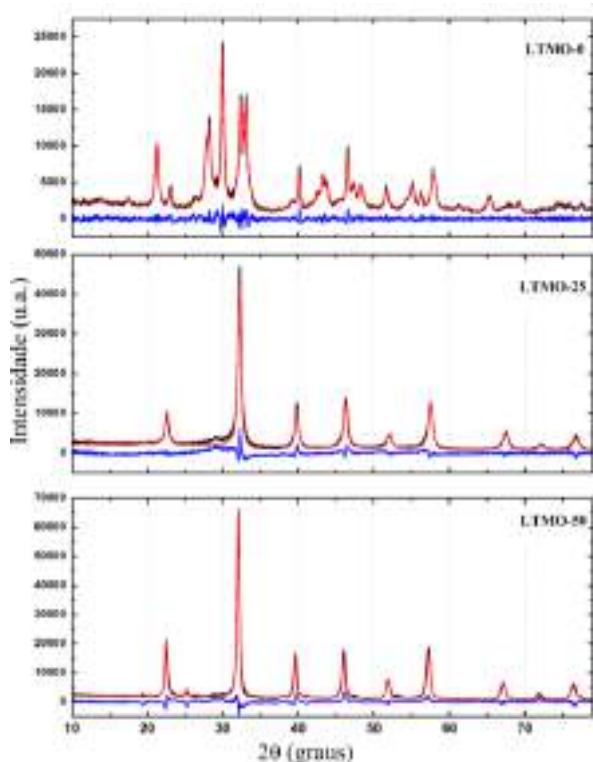


Figura 2. Refinamento de Rietveld das amostras analisadas via difração de raios X.

Tabela 2. Parâmetros do refinamento de Rietveld das amostras.

| Amostra | COD | V (Å ³) | R _{exp} | R _{wp} | GOF |
|---------|---------|---------------------|------------------|-----------------|------|
| LTMO-0 | 1001022 | 555,38 | 1,85 | 8,11 | 4,39 |
| LTMO-25 | 152287 | 362,30 | 1,94 | 14,62 | 7,54 |
| LTMO-50 | 1521493 | 244,69 | 1,94 | 14,65 | 7,54 |

COD – Crystallography Open Database

R_{exp} – R esperado

R_{wp} – R ponderado

GOF – Goodnes of fit

A amostra LTMO-0 apresentou padrões de difração condizentes com a estrutura do óxido tipo perovskita em camada La₂Ti₂O₇ (PDF No. 28-517) correspondente ao sistema cristalino monoclinico. O refinamento da amostra apresentou parâmetros de rede muito próximo do encontrado na literatura, com a = 7,82 Å, b = 12,97 Å, c = 5,54 Å e γ = 98,38° [8]. A amostra LTMO-25 apresentou padrões de difração com grande similaridade com a estrutura do óxido tipo perovskita La_{0,833}Ti_{0,75}Mg_{0,241}O₃, conforme os padrões encontrados nas bases de dados. A amostra LTMO-50 apresentou padrões de difração condizentes com a estrutura do óxido tipo perovskita LaTi_{0,5}Mg_{0,5}O₃ (PDF No. 89-5628). O refinamento das amostras dopadas aparenta ter picos referentes a uma única fase correspondente ao óxido do tipo perovskita esperado, sem a presença de óxidos de Mg segregados.

A substituição do Ti⁴⁺ pelo Mg²⁺, com raios iônicos de 0,605 Å e 0,720 Å, respectivamente, resultou na alteração do sistema cristalino monoclinico para um sistema ortorrômbico nas amostras LTMO-25 e LTMO-50 e levou a uma diminuição gradual do volume celular com o aumento do Mg, como observado na Tabela 2.

Correlacionando os dados obtidos no EDX com os DRX e a alteração dos parâmetros de rede observados no refinamento de Rietveld, pode-se inferir que a dopagem foi obtida com sucesso.

Com o objetivo de investigar a distribuição de sítios básicos nas amostras foi realizado a análise de dessorção à temperatura programada de CO₂ entre 30 °C e 800 °C. Os perfis de dessorção estão ilustrados na Figura 3 e os dados quantitativos das distribuições dos sítios básicos estão resumidos na Tabela 3.

Os perfis de dessorção de CO₂ para as amostras apresentam visualmente três regiões de força dos sítios básicos presentes na amostra: entre 30 °C e 300 °C apresentam-se os sítios básicos fracos; entre 300 °C e 500 °C, os sítios básicos médios; e entre 500 °C e 800 °C, os sítios básicos fortes. Nota-se que com o aumento do teor de Mg há uma redução dos sítios fracos e aumento dos sítios médios e fortes. Os dados são confirmados quantitativamente com o decréscimo dos sítios básicos fracos passando de 66% para 26% e sítios básicos médios e fortes passando de 34% para 74% dos sítios totais da amostra comparando as amostras LTMO-0 e LTMO-50. Observa-se, em especial, um aumento significativo dos sítios básicos médios entre a amostra LTMO-25 e LTMO-50, indicando a influência do aumento do teor de Mg para a obtenção desses sítios básicos,

mesmo que a soma total dos sítios mantenha-se constante para ambas as amostras.

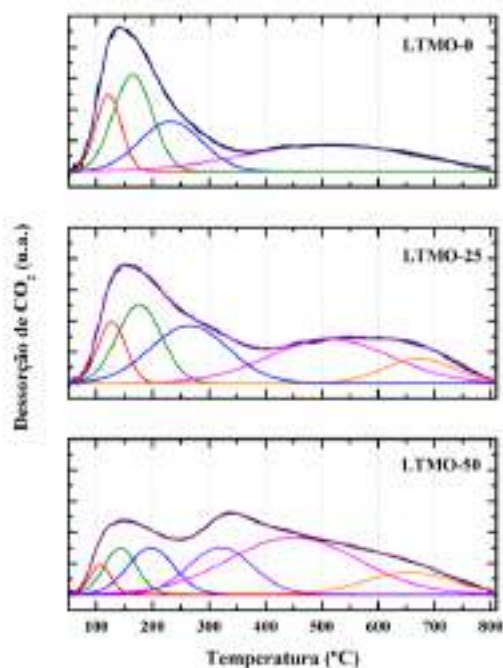


Figura 3. Perfil de dessorção à temperatura programada de CO₂ das amostras LTMO-0, LTMO-25 e LTMO-50.

Tabela 3. Dados quantitativos da análise de dessorção à temperatura programada de CO₂

| Amostra | Densidade de sítios básicos (mmol. g ⁻¹) | | | |
|---------|--|-----------------|-------------------|-------|
| | Frac ^a | Mé ^b | Fort ^c | Total |
| LTMO-0 | 0,58 (66%) | 0,30 (34%) | 0,00 (0%) | 0,89 |
| LTMO-25 | 0,64 (58%) | 0,35 (32%) | 0,11 (10%) | 1,11 |
| LTMO-50 | 0,28 (26%) | 0,69 (63%) | 0,13 (11%) | 1,10 |

- a. Faixa de 50-300 °C
- b. Faixa de 300-500 °C
- c. Faixa de 500-800 °C

Os resultados catalíticos obtidos durante 5 h de reação estão apresentados na Tabela 4. O catalisador LTMO-0 apresentou a maior conversão de metano entre os catalisadores testados, entretanto apresentou a menor seletividade para eteno. Já o catalisador LTMO-50 apresentou o melhor valor de seletividade para eteno e o menor valor de conversão de metano. Isso está de acordo com a premissa de que o aumento da conversão do metano resulta em menores valores de seletividade para o eteno [9]. Como o metano pode ser reciclado durante a reação, é mais interessante a obtenção de maiores valores de seletividade em relação aos

valores de conversão e, portanto, pode-se concluir que o catalisador que apresentou o melhor resultado nos testes foi o catalisador LTMO-50, apresentando também o melhor valor de rendimento para o eteno, sendo condizente com o aumento da basicidade das amostras.

Comparando os resultados obtidos com trabalhos da literatura, foi encontrado valores de atividade catalítica similares aos catalisadores LaAlO₃ e LaFeO₃ para a reação de AOM realizada a 800 °C [10]. Para o catalisador LaAlO₃ obteve-se X(%) = 24,5 e S(%) = 26 e para o catalisador LaFeO₃ obteve-se X(%) = 18,5 e S(%) = 8%. Comparações entre o rendimento são impossibilitadas pelas variações do método de cálculo entre os trabalhos. Entretanto, observa-se que os melhores resultados de ambos os trabalhos encontram-se muito próximo entre si, sendo que o catalisador LTMO-50 apresentou valores de seletividade ainda melhores que o catalisador LaAlO₃.

A Figura 4 apresenta os resultados catalíticos. Conversão de metano e a seletividade em eteno foram avaliadas ao longo de 5 horas de reação. Nota-se que os resultados obtidos mantiveram-se constantes ao longo do tempo, indicando que no intervalo analisado não foi observada perda da atividade catalítica das amostras.

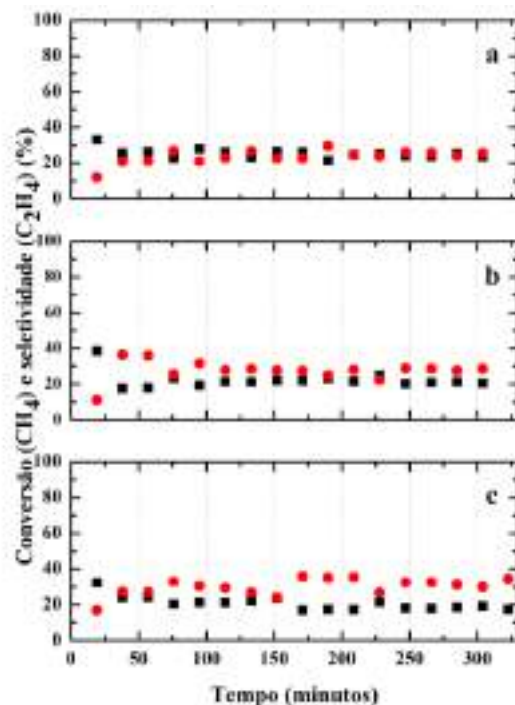


Figura 4. Conversão (CH₄) e seletividade (C₂H₄) ao longo do tempo de reação para as amostras: (a) LTMO-0, (b) LTMO-25 e (c) LTMO-50. ■ = conversão do metano e ● = seletividade do eteno.

Tabela 4. Atividade catalítica das amostras no acoplamento oxidativo do metano

| Amostra | X (CH ₄) (%) | S (C ₂ H ₄) (%) | R (C ₂ H ₄) (%) |
|---------|--------------------------|--|--|
| LTMO-0 | 25,4 | 23,5 | 2,9 |
| LTMO-25 | 22,2 | 27,5 | 2,9 |
| LTMO-50 | 21,1 | 29,7 | 3,0 |

4. Conclusões

Os óxidos do tipo perovskita LaTi_{1-x}Mg_xO_{3+δ} foram sintetizados pelo método Pechini com substituições em x = 0; 0,25 e 0,5. Resultados da análise termogravimétrica indicam que a 800 °C a estrutura dos óxidos está formada e estável. As técnicas de EDX e DRX permitiram a comprovação da dopagem nos óxidos formados, o que foi corroborado pelo refinamento de Rietveld, indicando obtenção de fase única, sem MgO segregado e com observáveis alterações nos parâmetros de rede. Os resultados da dessorção à temperatura programada de CO₂ indicaram um aumento na basicidade das amostras com o aumento do teor de Mg, principalmente em relação aos sítios básicos médios e fortes. Os testes catalíticos apresentaram o melhor resultado para a amostra com x = 0,5 (21,1 % de conversão e 29,7% de seletividade). Observou-se que o aumento do teor de Mg resultou em uma diminuição na conversão de metano e aumento na seletividade em eteno, o que corrobora a importância dos sítios básicos para o favorecimento da formação do eteno.

5. Agradecimentos

A FAPESP pela bolsa de estudo (2017/03623-0) e ao projeto temático (2015/06246-7).

6. Referências

- [1] Fakhroueian Z., Farzaneh F., Afrookhteh N., *Fuel* 87 (2008) 2512–2516
- [2] Horn R., Schlogl, R., *Catalysis Letter* 145 (2015) 23–39
- [3] Ivanov D. V., Isupova L. A., Gerasimova E. Y., Dovlitova L. S., Glazneva T.S., Prosvirin I.P., *Applied Catalysis A: General* 485 (2014) 10–19
- [4] Choudhary V.R., Rane V.H., Chaudhari S.T., *Applied Catalysis A: General* 158 (1997) 121-136
- [5] Jeon W., Lee J. Y., Lee M., Choi J., Ha J., Suh D. J., Kim I. W., *Applied Catalysis A: General* 464– 465 (2013) 68– 77

- [6] Milanova M. M., Kakihana M., Arima M., Yashima M., Yoshimura M., *Journal of alloys and compounds*, 242 (1996) 6-10
- [7] Onozuka K., Kawakami Y., Imai H., Yokoi T., Tatsumi T., Kondo J.N., *Journal of Solid State Chemistry* 192 (2012) 87–92
- [8] Zhang F. X, Lian J., Becker U., Ewing R. C., Wang L. M., Hu J., Saxena S. K., *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 571-576
- [9] Choudhary V. R., Uphade B. S., *Catalysis Surveys from Asia*, 8 (2004) 15-25
- [10] Kim I., Lee G., Na H. B., Ha J. M., Jung J. C., *Molecular Catalysis*, 435 (2017) 13–23

EFFECTO DEL Pr SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE Ni-Mg-Al PARA EL REFORMADO SECO DE METANO

Oscar Ojeda^a, Francisco Gracia^b, Carlos Daza^{a,*}

^a Estado Sólido y Catálisis Ambiental, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, AK 30 No. 45-03.

^b Laboratorio de Catálisis y Energía, Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y matemáticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile, Av. Beauchef 851.

*E-mail: cedazav@unal.edu.co

Resumen

Se sintetizaron óxidos mixtos de Ni-Mg-Al promovidos con Pr (1-12 % m/m) por el método de auto combustión asistido por microondas. Los sólidos fueron caracterizados por diferentes técnicas con el fin de establecer la estructura cristalina, reducibilidad, tamaño de cristalito y partícula, y basicidad, aspectos que están relacionados con su desempeño catalítico en la reacción de reformado seco de metano. El incremento en el contenido de Pr promovió la reducción del Ni, provocó la formación de fases con menor cristalinidad y facilitó la formación de partículas de Ni⁰ con menores tamaños. Se estableció un incremento de la basicidad y de la estabilidad térmica de los sitios básicos de los catalizadores producto de la incorporación del Pr. Bajos contenidos de Pr permitieron obtener altas conversiones de CH₄ y CO₂ en el rango de temperaturas estudiado y disminuyeron la cantidad de coque formado. El Pr influyó en la relación molar H₂/CO mejorando la selectividad de la reacción.

Palabras clave: óxidos mixtos, praseodimio, auto-combustión, reformado seco, efecto invernadero.

Abstract

Pr-promoted (1-12% wt.) mixed Ni-Mg-Al oxides were synthesized by the microwave-assisted auto-combustion method. The solids were characterized by different techniques in order to establish the crystalline structure, reducibility, crystallite and particle sizes, and basicity, aspects related to the catalytic performance in the dry methane reforming reaction. The increase in the load of Pr promoted the reduction of Ni, caused the formation of phases with lower crystallinity and facilitated the formation of Ni⁰ particles with smaller sizes. An increase in the basicity and the thermal stability of the basic sites of the catalysts resulting from the incorporation of Pr was established. Low Pr loads allowed to obtain high conversions of CH₄ and CO₂ in the temperature range studied and decreased the amount of coke formed. Pr influenced the H₂/CO molar ratio improving the selectivity of the reaction.

Keywords: mixed oxides, praseodymium, auto-combustion, dry reforming, greenhouse effect.

1. Introducción

Dadas las actuales problemáticas ambientales por el uso de combustibles fósiles, se han venido planteando alternativas que permitan el control de gases de efecto invernadero como el metano (CH_4) y el dióxido de carbono (CO_2) [1-4]. Una alternativa es la transformación catalítica de estos dos gases hacia gas de síntesis ($\text{CO}+\text{H}_2$) mediante el reformado seco de metano ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$; $\Delta H^\circ_{298\text{K}} = 247 \text{ kJmol}^{-1}$). El gas de síntesis obtenido es de interés ya que se emplea como materia prima en la reacción de *Fischer-Tropsch* [3-6]. Los catalizadores para esta reacción están basados en Ni soportado sobre materiales con características básicas y alta resistencia térmica [3, 4]. No obstante, los catalizadores de Ni sufren rápida desactivación, debido a la formación de depósitos carbonáceos no reactivos [1, 7, 8].

Se ha planteado la utilización de soportes catalíticos de carácter básico, el uso de promotores redox como los óxidos de tierras raras y métodos de síntesis que permitan la alta dispersión de la fase activa dada la dependencia de la formación de carbono al tamaño del sitio activo [3, 4, 9]. Las soluciones sólidas de Ni-Mg-Al permiten la obtención de óxidos mixtos como precursores de nano-partículas de Ni^0 obteniéndose estructuras de gran estabilidad [10-14]. Dentro de los métodos de síntesis utilizados, la auto combustión ha generado interés, ya que se obtienen materiales con baja densidad e interesantes características fisicoquímicas [10, 14-16]. Adicional a esto, algunas investigaciones han planteado el uso de microondas como técnica de ignición, demostrando que se logra un calentamiento volumétrico, selectivo y rápido, lo cual podría mejorar las ventajas ya mencionadas de la síntesis [10, 17, 18].

Por otra parte, los promotores juegan un papel trascendental en la reacción, ya que su presencia contribuye a un aumento en la dispersión de los sitios activos, al control del crecimiento del cristal y a la movilidad de oxígeno, lo cual permite una mejora significativa de la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador [3, 19]. El Pr puede ser una alternativa adecuada gracias a algunas características particulares como transportador de oxígeno [20-22]. Algunos estudios afirman que el Pr tiene una capacidad de almacenamiento de oxígeno superior a la del Ce, debido al incremento de las vacancias de oxígeno en la estructura [22-24]. A la fecha, son escasos los trabajos que han hecho uso del Pr como promotor para el reformado seco de metano [20, 21, 25].

En este trabajo se propone la síntesis mediante

auto-combustión asistida por microondas de óxidos mixtos Ni-Mg-Al promovidos con Pr, como precursores de catalizadores para el reformado seco de metano. Se evalúa el efecto promotor de los óxidos de Pr en concentraciones nominales variables.

2. Experimental

2.1. Síntesis de los óxidos mixtos

Los óxidos mixtos fueron sintetizados por el método de auto combustión en un horno microondas especializado marca SINEO (UWave-1000), con potencia de salida de 800 W a 2,45 GHz hasta generar ignición espontánea, siguiendo el procedimiento reportado por Barros et al. [10]. Se usaron los nitratos de los metales manteniendo relaciones molares de $\text{Ni/Mg}=2$ y $(\text{Mg}+\text{Ni})/\text{Al}=3$ [11, 16]. La cantidad nominal de Pr fue modificada entre 1 y 12% en peso [20, 21]. La glicina fue el combustible manteniendo una relación $\text{NO}_3^-/\text{NH}_2 = 1$ [10, 14-16]. Los sólidos fueron calcinados a 700 °C durante 4 h e identificados como OM0, OM1, OM3 Y OM4; donde 0 corresponde a la no incorporación de Pr y 4 a la máxima cantidad de Pr.

2.2. Caracterización de los catalizadores

El análisis elemental fue llevado a cabo por fluorescencia de rayos-X (FRX), en un espectrómetro MagixPro PW-2440 Philips.

Los perfiles de difracción de rayos X (DRX) en polvo fueron tomados en un equipo Panalytical X'Pert PRO MPD usando un ánodo de cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

Los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR- H_2), fueron medidos en un equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME dotado de un detector de conductividad térmica. Las muestras ($<250 \mu\text{m}$) fueron desgasificadas a 400 °C por 1 h/Ar y reducidas con una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ usando 10 % v/v de H_2/Ar con un flujo de $30 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

Los espectros de infrarrojo de reflectancia difusa con CO_2 como molécula sonda (IR- CO_2), fueron medidos en un espectrómetro de IR SHIMADZU IRTracer-100. Los óxidos se pretrataron a 400 °C durante 1h bajo flujo de N_2 ($30 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) y luego se enfriaron hasta 30 °C. El sólido fue puesto en contacto con CO_2 por 20 min ($30 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) y luego con N_2 nuevamente durante 20 min. Finalmente, las muestras fueron calentadas a temperaturas de 100 °C, 200 °C, 300 °C y 400 °C y enfriadas a temperatura ambiente para la toma de espectros.

La desorción a temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2), fue realizada en un equipo

CHEMBET 3000 QUANTACHROME. La muestra fue previamente desgasificada bajo flujo de He a 500 °C/1h y enfriada a temperatura ambiente. Las medidas de adsorción de CO₂ fueron hechas mediante pulsos de 50 µL de CO₂ puro (99%) hasta saturación.

Las imágenes MET de los catalizadores pre-reducidos se obtuvieron con un equipo JEOL JEM-1400. El conteo y medición de las partículas se realizó con el software ImageJ®.

2.3. Evaluación catalítica

Se midieron perfiles de actividad entre 500 y 750 °C, a presión atmosférica, en un reactor de cuarzo (D.I. 8.5 mm), sin reducción previa con un flujo total de mezcla de 50 mL.min⁻¹ y con una relación CH₄:CO₂:N₂ de 1/1/2 (WHSV de 60 Lg⁻¹h⁻¹). Los gases de salida fueron analizados usando un cromatógrafo de gases (GC) Perkin Elmer Clarus 500, equipado con un detector TCD y una columna empacada CTR-1 (Alltech). La cantidad de coque formado durante la reacción fue determinada por análisis termo-gravimétrico (ATG), usando un equipo de análisis térmico TA SDT Q 600.

3. Resultados y discusión

El análisis químico elemental presentado en la Tabla 1 confirmó que la composición elemental de Pr en los óxidos mixtos es muy cercana a los valores esperados.

Tabla 1. Análisis químico elemental realizado por FRX y datos a partir de TPR-H₂.

| Sólido | Pr esperado (%) | Pr medido (%) | Reducibilidad a 700 °C (%) ^a |
|--------|-----------------|---------------|---|
| OM0 | 0 | 0 | 91.5 |
| OM1 | 1.2 | 1.2 | 95.9 |
| OM2 | 3.6 | 3.5 | 96.6 |
| OM3 | 6.0 | 5.9 | 96.6 |
| OM4 | 11.9 | 11.4 | 97.7 |

^aRelación porcentual entre las áreas de los TPR-H₂ antes y después de pre-reducir al catalizador a 700 °C (1h).

En la Figura 1 se muestran los perfiles de DRX, observándose, para todos los óxidos, una estructura tipo MgO (periclase) según el patrón JCPDS 450946, sin la formación de fases segregadas de alúmina o espinelas. Esto indica la formación de una solución sólida correspondiente al óxido NiMgAlO_x [9, 11, 14, 22]. En los difractogramas tampoco se observan señales correspondientes a fases de óxidos de Pr, lo que puede estar relacionado con bajos tamaños de cristalito [20]. A su vez, los perfiles presentan picos anchos y asimétricos cuando se incrementa el contenido de Pr, lo cual está relacionado con una menor cristalinidad.

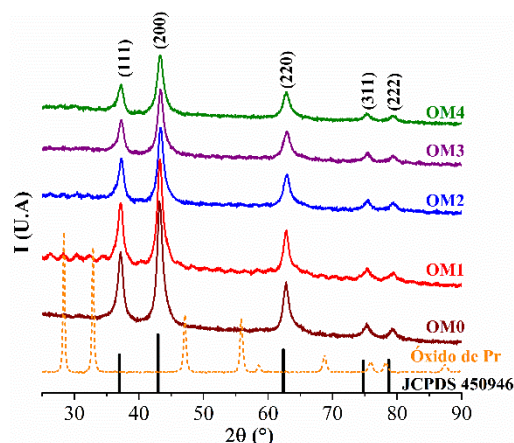


Figura 1. Perfiles de DRX de los óxidos mixtos

En la Figura 2 se presentan los perfiles de TPR-H₂ los cuales tienen, en todos los casos, un único pico de reducción asimétrico con un máximo entre 720 y 760 °C, correspondiente a la reducción del Ni²⁺ a Ni⁰. Las altas temperaturas señalan la presencia de especies de NiO con fuerte interacción con la solución sólida. La asimetría en todos los perfiles hacia bajas temperaturas puede deberse a la reducción de Ni no estequiométrico [11].

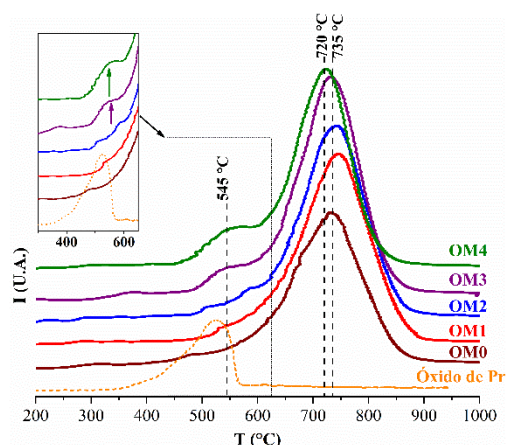


Figura 2. TPR-H₂ para los óxidos mixtos.

Adicionalmente, los perfiles de reducción señalaron que un incremento mayor al 5% en Pr generó un desplazamiento del pico de máxima reducción hacia menores temperaturas y la aparición de hombros a baja temperatura (545 °C) debido a la reducción de óxidos de Pr. Estas últimas señales están desplazadas hacia mayores temperaturas, con respecto al pico de reducción del Pr, lo que indicaría que hay una fuerte interacción entre el Pr y la solución sólida [11, 20, 26, 27]. Por su parte, el consumo total de H₂ se incrementó para los catalizadores que contienen Pr lo cual está de acuerdo con la estequiometría de la reducción [21, 22, 24]. Este resultado señala que en la reacción coexistirán especies parcialmente reducidas de Pr.

Debido a que las temperaturas de reducción en los óxidos superan los 700 °C, es probable que la reducción de los catalizadores sea parcial durante

la reacción [3, 9]. Por lo tanto, se determinó de manera semi-cuantitativa la reducibilidad de los óxidos, los resultados se presentan en la Tabla 1. Los catalizadores presentaron una reducción parcial del Ni, con porcentajes que superan el 90%. Se puede observar un efecto promotor del Pr sobre la reducibilidad del catalizador el cual fue independiente del contenido nominal.

Para la reacción de reformado seco de metano resulta también de gran importancia el estudio de las superficies de carácter básico, ya que la química superficial del sólido influencia la formación de depósitos carbonáceos [8, 11, 14]. La espectroscopia infrarroja y el TPD con CO₂, como molécula sonda, son técnicas adecuadas para establecer la naturaleza y fortaleza de los sitios básicos a través de la interacción que existe entre el CO₂ y la superficie.

En el presente trabajo se siguió la interacción del CO₂ con la superficie de los catalizadores a diferentes temperaturas utilizando espectroscopia DRIFT. En la Figura 3 se presenta el conjunto de espectros IR obtenidos para los óxidos OM0 y OM4 luego de la quimisorción de CO₂ y posteriores tratamientos térmicos a T= 100, 200, 300 y 400 °C.

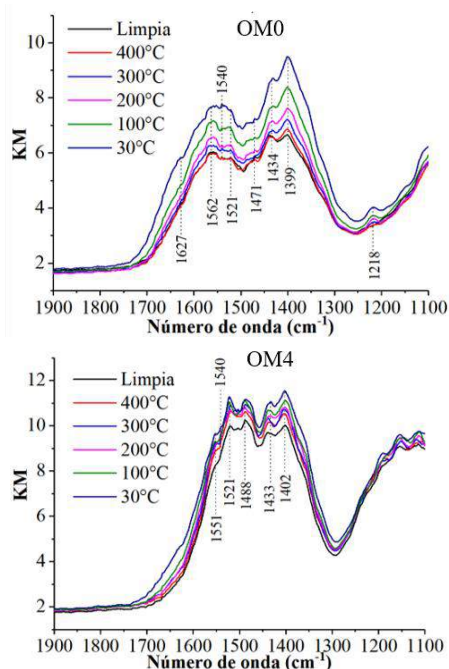


Figura 3. Espectros DRIFT con CO₂ como molécula sonda obtenidos para OM0 y OM4. Zona entre 1100 y 1900 cm⁻¹.

Se pueden observar fuertes modificaciones en las bandas de absorción de IR entre 1800 cm⁻¹ y 1150 cm⁻¹ producto de la formación de diferentes especies carbonato y cuya intensidad disminuye con los tratamientos térmicos. Lo anterior está de acuerdo con la literatura, ya que la presencia de

carbonatos, producto de la interacción de CO₂ con la superficie, es corroborada con el desdoblamiento de la señal a lado y lado de 1415 cm⁻¹ [28-31]. Los espectros IR-CO₂ de todos los sólidos registraron contribuciones de carbonatos monodentados sobre divacancias entre 1399 y 1488 cm⁻¹ y carbonatos tridentados sobre defectos tipo escalón entre 1520 y 1562 cm⁻¹. La Figura 3 permite evidenciar la formación de carbonatos más estables cuando el Pr está presente [29, 31].

Los espectros IR-CO₂ permitieron determinar la estabilidad térmica de los sitios básicos a partir del cálculo del área bajo la curva de los espectros entre 1800 cm⁻¹ y 1150 cm⁻¹. En la Figura 4 se puede apreciar que los catalizadores con Pr presentaron sitios básicos con mayor estabilidad térmica. Sin embargo, no se presentó un incremento proporcional referente al aumento en la carga de Pr, por lo que se puede inferir que el Pr por sí mismo no confiere basicidad al material, pero actúa en un efecto sinérgico con el Mg para facilitar el transporte de CO₂ al sitio básico [11, 16, 20].

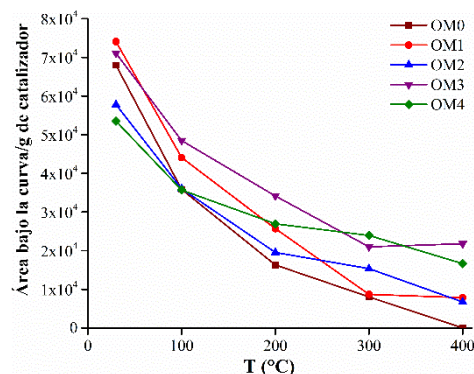


Figura 4. Fortaleza de los sitios básicos de los óxidos mixtos en función de la temperatura.

Los anteriores resultados se correlacionaron con los obtenidos por TPD-CO₂ indicados en la Tabla 2, ya que la basicidad total de los óxidos mixtos es mayor cuando los catalizadores son promovidos con Pr, independiente del contenido nominal del metal. Estos resultados están relacionados con la habilidad particular que tendrían los óxidos de Pr como especies redox. El CO₂ adsorbido sobre los centros básicos puede reaccionar con el Pr reducido para obtener CO y Pr oxidado en un ciclo redox, lo cual es particularmente importante en la reacción de reformado seco de metano [11, 20-22].

La Figura 5 presenta imágenes MET y la distribución de tamaño de partícula para algunos catalizadores reducidos. Se puede observar una distribución homogénea de las partículas de Ni⁰ para todos los catalizadores y una distribución de tamaños de partículas promedio, en todos los casos, menor a 19 nm. Se puede evidenciar una correlación directa entre la disminución del tamaño

de partícula y el aumento en el contenido de Pr. Estos resultados son coherentes con los tamaños de cristalito metálico obtenidos por DRX después de TPR (Tabla 2), confirmando el efecto promotor del Pr en la disminución del tamaño de Ni⁰ lo cual es de gran importancia en la inhibición de la formación de depósitos carbonáceos [3, 9, 19, 27].

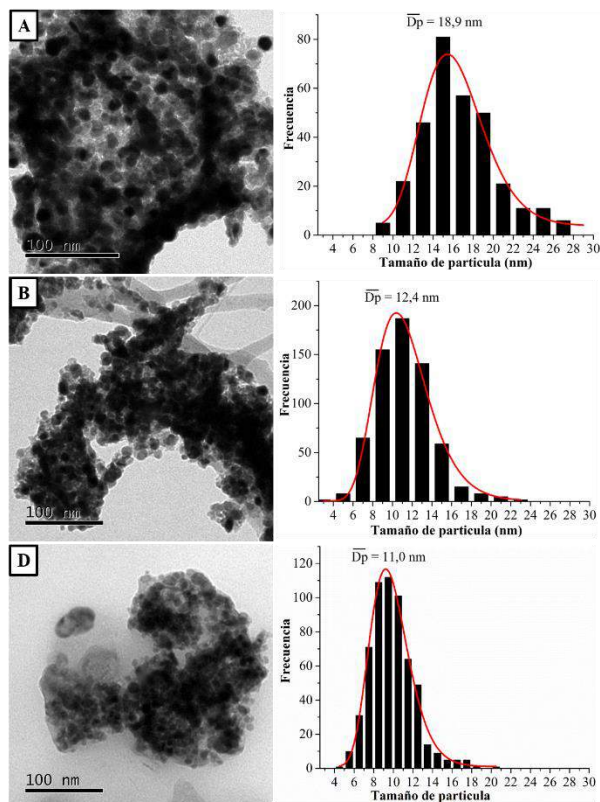


Figura 5. Imágenes MET y distribuciones de tamaño de partícula de los catalizadores reducidos a 700 °C en H₂. A) OM0, B) OM2 C) OM4.

Para evaluar el desempeño catalítico de los sólidos, se realizaron perfiles de actividad en función de la temperatura como se ilustra en la Figura 6. Los perfiles de actividad señalaron que durante el ciclo de incremento de temperatura, entre 500 y 600 °C, hay una baja actividad catalítica, esto se debe a que a estas temperaturas el NiO no se reduce completamente. Se pueden observar altas conversiones tanto de CH₄ como de CO₂ para todos los catalizadores. En general, no se presentaron grandes diferencias de actividad entre los sólidos, pero los resultados sugieren que pequeñas cantidades de Pr son suficientes para mejorar la actividad catalítica. Así mismo, se puede evidenciar que durante los ciclos de ascenso y descenso de la temperatura no existe la presencia de histéresis significativa, lo cual señala la alta estabilidad de los catalizadores.

La figura 6C revela que los catalizadores obtenidos por autocombustión asistida por microondas, con excepción del sólido OM3, presentan altas relaciones molares H₂/CO,

especialmente a bajas temperaturas, lo cual es deseable para la síntesis Fischer Tropsch, [1, 3, 7].

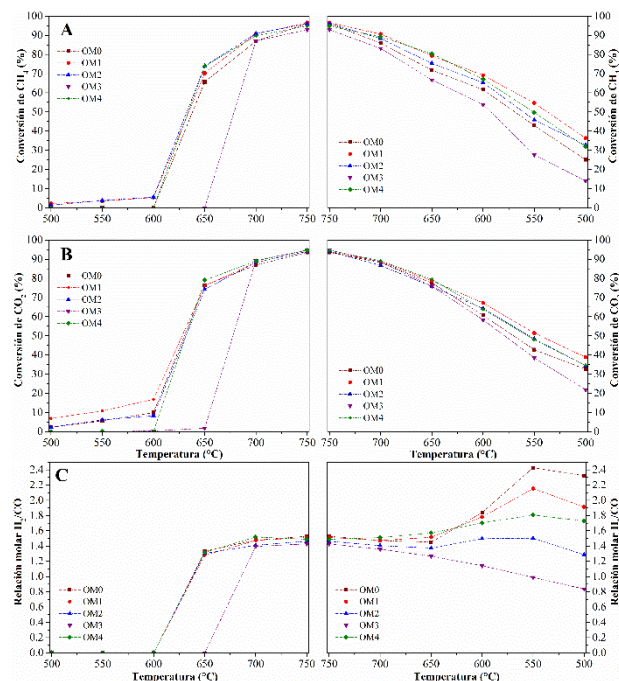


Figura 6. Evaluación catalítica A) conversión de CH₄, B) conversión de CO₂, C) Relación molar H₂/CO. Izquierda: incremento de temperatura, derecha: caída de temperatura. CH₄:CO₂:N₂ 1:1:2, WHSV=60 Lg⁻¹h⁻¹.

Las altas relaciones molares podrían también indicar la formación de coque producto de la reacción de descomposición de CH₄ (CH₄ → C + 2H₂; ΔH^o_{298K} = 75 kJmol⁻¹) [3, 9]. Por lo tanto, la disminución en la relación molar H₂/CO, para los materiales con Pr, podría tener relación directa con la disminución en el tamaño de partícula y en la coquización de los catalizadores.

Tabla 2. Consumo de CO₂ obtenido por TPD-CO₂ y tamaños de cristalito de Ni⁰ por DRX.

| Sólido | CO ₂ adsorbido (μmol.m ⁻²) | d Ni ⁰ (nm) ^a |
|--------|---|-------------------------------------|
| OM0 | 0.84 | 12.6 |
| OM1 | 0.91 | 12.7 |
| OM2 | 0.82 | 12.4 |
| OM3 | 0.80 | 11.6 |
| OM4 | 1.01 | 11.5 |

^a Después de los ensayos de TPR-H₂ empleando DRX.

En la Figura 7 se registran los análisis TGA para los catalizadores después de reacción los cuales revelaron una menor formación de coque para el catalizador OM3 en comparación con el catalizador OM0 confirmando el efecto benéfico del Pr. Dicho efecto depende de la cantidad de Pr incorporado, y si se considera que el catalizador OM3 presenta menor relación molar H₂/CO y la menor formación de coque, se desprende la posible

existencia de un óptimo en la concentración de Pr.

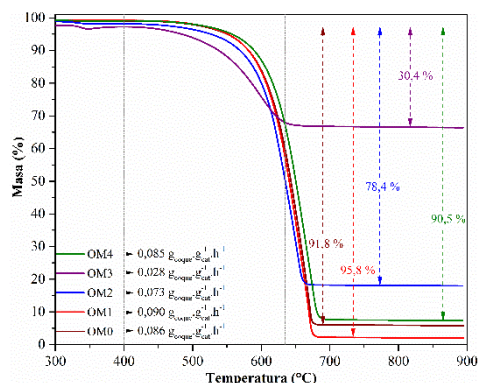


Figura 7. TGA de los catalizadores después de reacción.

4. Conclusiones

Los óxidos de Pr promueven la reducción del Ni, permiten la obtención de catalizadores con menores tamaños de partícula, e incrementan la basicidad y la estabilidad térmica de los sitios básicos de los catalizadores. Se evidenció que con un contenido de 1,2% de Pr se lograron los mejores comportamientos catalíticos entre 500 y 700 °C para la reacción de reformado seco de CH₄. Adicionalmente, se observó un efecto benéfico por parte del Pr a bajas concentraciones en la disminución de la cantidad de coque formado.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por el proyecto Código: 40891 de la Dirección de Investigación de la Sede Bogotá de la Universidad Nacional de Colombia.

6. Referencias

[1] W. L. Luyben, *Journal of Process Control*, 39 (2016) 77-87.
 [2] M. K. Nallapaneni, *Procedia Technology*, 21 (2015) 54-58.
 [3] M. Usman, W. M. A. Wan Daud, H. F. Abbas, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45 (2015) 710-744.
 [4] N. A. K. Aramouni, J. G. Touma, B. A. Tarboush, J. Zeaiter, M. N. Ahmad, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82 (2018) 2570-2585.
 [5] H. H. Nguyen, A. Nasonova, I. W. Nah, K.-S. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32 (2015) 58-62.
 [6] H. Y. Wang, E. Ruckenstein, *Applied Catalysis A: General*, 209 (2001) 207-215.
 [7] H. Er-rbib, C. Bouallou, F. Werkoff, *Energy Procedia*, 29 (2012) 156-165.

[8] Y. H. Hu, E. Ruckenstein, in *Advances in Catalysis*, Academic Press, 2004, vol. Volume 48, pp. 297-345.
 [9] R. Dębek, M. Motak, T. Grzybek, M. Galvez, P. Da Costa, *Catalysts*, 7 (2017) 32.
 [10] B. S. Barros, D. M. A. Melo, S. Libs, A. Kiennemann, *Applied Catalysis A: General*, 378 (2010) 69-75.
 [11] C. E. Daza, J. Gallego, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina, *Fuel*, 89 (2010) 592-603.
 [12] C. E. Daza, J. Gallego, J. A. Moreno, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina, *Catalysis Today*, 133-135 (2008) 357-366.
 [13] C. E. Daza, S. Moreno, R. Molina, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 3886-3894.
 [14] C. E. Daza, K. Parkhomenko, A. Kiennemann, *Advanced Chemistry Letters*, 1 (2013) 321-329.
 [15] M. H. Castaño, Doctorado, Universidad Nacional de Colombia, 2014.
 [16] C. E. Daza, S. Moreno, R. Molina, *Catalysis Communications*, 12 (2010) 173-179.
 [17] R. Rosa, P. Veronesi, C. Leonelli, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 71 (2013) 2-18.
 [18] J. Zhao, W. Yan, in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2011, pp. 173-195.
 [19] C. E. Daza, Doctorado, Universidad Nacional de Colombia, 2009.
 [20] G. S. Gallego, J. G. Marín, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, F. Mondragón, *Applied Catalysis A: General*, 369 (2009) 97-103.
 [21] O. A. Gamba, Maestría, Universidad Nacional de Colombia, 2010.
 [22] M. d. P. Muñoz, Doctorado, Universidad Nacional de Colombia, 2014.
 [23] S. S.-Y. Lin, D. H. Kim, S. Y. Ha, *Catalysis Letters*, 122 (2008) 295-301.
 [24] J. Mikulová, S. Rossignol, J. Barbier Jr, D. Duprez, C. Kappenstein, *Catalysis Today*, 124 (2007) 185-190.
 [25] K. Zhang, G. Zhou, J. Li, T. Cheng, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1816-1820.
 [26] C. E. Daza, A. Kiennemann, S. Moreno, R. Molina, *Applied Catalysis A: General*, 364 (2009) 65-74.
 [27] T. Osaki, *Catalysis Letters*, 145 (2015) 1931-1940.
 [28] G. Busca, *Catalysis Today*, 27 (1996) 323-352.
 [29] D. Cornu, H. Guesmi, J.-M. Krafft, H. Lauron-Pernot, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 6645-6654.
 [30] H. Kwon, D. G. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 30 (2009) 2567-2573.
 [31] J. C. Lavalley, *Catalysis Today*, 27 (1996) 377-401.

FERRIERITAS NANOCRISTALINAS COMO CATALIZADORES PARA LA OLIGOMERIZACIÓN DE OLEFINAS LIGERAS A COMBUSTIBLES LÍQUIDOS

M. Rocío Díaz-Rey*, Vicente J. Margarit, M. Teresa Navarro, Cristina Martínez, Avelino Corma

Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n 46022 Valencia, España

**E-mail: madiare@itq.upv.es*

Resumen

La oligomerización de olefinas ligeras en presencia de catalizadores ácidos heterogéneos es una interesante ruta alternativa para la producción de combustibles líquidos. En cuanto a los catalizadores, las zeolitas de poro medio han demostrado ser eficaces para este proceso, pero presentan problemas difusionales que afectan tanto a la actividad como a la estabilidad de los mismos. En el presente trabajo se ha empleado la zeolita de poro medio ferrierita [FER] y se ha conseguido minimizar estos problemas al reducir el tamaño de cristal. Mediante la incorporación de un surfactante al gel de síntesis y variando la temperatura de síntesis entre 120-150°C se han obtenido nanoferrieritas con un tamaño de cristal de 10 nm en la dirección de sus poros, y con un área externa de hasta 250 m²/g. Estas ferrieritas han sido evaluadas catalíticamente en el proceso de oligomerización de 1-penteno en fase líquida, a 200°C, 40 bar y distintas velocidades espaciales. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la reducción del tamaño de cristal conlleva a que estos catalizadores sean más activos en el proceso de oligomerización de penteno, más selectivos a oligómeros pertenecientes a la fracción diésel, y más estables frente a la desactivación.

Palabras clave: Nano-Zeolitas, Ferrierita [FER], surfactante como OSDA, Oligomerización 1-penteno

Abstract

Light olefins oligomerization, performed in the presence of heterogeneous acid catalysts, is an interesting alternative route for the production of clean liquid fuels. Concerning the catalyst, medium-pore zeolites have been proven successful for this process. However, diffusion limitations strongly reduce the catalytic efficiency of these zeolites, affecting their activity and stability. The present work reports the results obtained in the oligomerization of olefins catalysed by the medium-pore Ferrierite [FER] zeolite and we demonstrate that diffusional problems have been significantly reduced by decreasing the crystal size. Ferrierite zeolites with nanosized crystals in the range of 10 nm in the direction of their pores, and external surface areas above 250 m²/g have been prepared at relatively low synthesis temperature (120-150°C) by adding a surfactant to the synthesis gel. These nano-FER have been tested in the liquid phase oligomerization of 1-pentene, at 200°C, 40 bar and different space velocities. The results obtained evidence that the reduction of the crystal size leads to highly active catalysts in the process of oligomerization of 1-pentene, more selective to oligomers within the diesel fraction, and more stable towards deactivation with time on stream.

Keywords: Nano-Zeolites, Ferrierite [FER], surfactant as OSDA, Oligomerization of 1-pentene

1. Introducción

La oligomerización de olefinas ligeras representa una importante ruta industrial para la producción sostenible de combustibles líquidos sintéticos libres de azufre y aromáticos, tales como gasolina, keroseno y diésel [1]. Además, el interés de este proceso radica en su versatilidad, pues permite aprovechar corrientes de bajo valor añadido en refinería o emplear olefinas obtenidas a partir de fuentes renovables [2].

En la oligomerización de alquenos de bajo peso molecular, los catalizadores ácidos, y entre ellos las zeolitas, han demostrado ser adecuados para obtener destilados medios de alta calidad. Dentro de las zeolitas, las de poro medio han resultado ser las más apropiadas para obtener combustibles líquidos en procesos de oligomerización de olefinas. Sin embargo, estos catalizadores presentan problemas difusionales, lo que conlleva a un enriquecimiento de oligómeros pesados en los microporos que provoca la desactivación del catalizador. Las zeolitas con un sistema unidireccional (1D) de poro medio han demostrado ser eficaces en la reducción del grado de ramificación de los productos, así como en la reducción de formación de aromáticos, pero su actividad y estabilidad frente a la desactivación se ven reducidas debido a limitaciones difusionales [3].

La zeolita ferrierita (FER) presenta una estructura ortorrómbica bidimensional formada por un sistema de canales rectos interconectados entre sí de manera perpendicular con aperturas de 8 y de 10 miembros (10-MR). Los poros de 10MR presentan unas dimensiones de 5,4 x 4,2 y los de 8MR de 4,8 x 3,5 Å respectivamente. En la reacción de oligomerización la zeolita FER se comporta como una zeolita mono-direccional, por lo que presenta problemas difusionales disminuyendo su actividad y estabilidad catalítica.

Dentro de las posibles estrategias para mejorar la actividad catalítica de los materiales zeolíticos para el proceso de oligomerización se encuentra la de disminuir la longitud de los poros de la zeolita y, por tanto, la longitud de los caminos difusionales. Esto puede conseguirse reduciendo el tamaño de cristal de las zeolitas, de dimensiones microscópicas a dimensiones nanoscópicas [3].

Por tanto, en este trabajo se ha estudiado la actividad catalítica de zeolitas FER nanocristalinas en el proceso de oligomerización de penteno. Para ello se sintetizaron y evaluaron catalíticamente una serie de catalizadores con diferente tamaño de cristal y relación Si/Al.

2. Experimental

Las zeolitas FER nanocristalinas (10-20nm) se han sintetizado empleando como agentes directores de estructura (OSDA) cetilmetilpiperidinio (C16MPip) y piperidina en condiciones hidrotermales, variando la temperatura de cristalización en un rango de 120-150°C [4]. De este modo se han obtenido Ferrieritas con relación Si/Al de 15 y 30, distinto tamaño de cristal y rendimientos a sólido superiores al 90%. Las zeolitas se han nombrado como N-FER seguido por la relación Si/Al y la temperatura de síntesis, por ejemplo N-FER(15)-150, relación Si/Al=15 y temperatura de síntesis 150°C. Además, se ha sintetizado una FER de referencia (R-FER) en la que no se emplea cetilmetilpiperidinio (C16MPip) y sólo se usa piperidina como OSDA. Los materiales obtenidos han sido caracterizados mediante absorción de nitrógeno, TG, ICP, DRX, FT-IR, SEM, TEM, HRTEM y RMN.

Las ferrieritas obtenidas se han estudiado en el proceso de oligomerización de olefinas empleando para ello un reactor de lecho fijo acoplado a un cromatógrafo de gases VARIAN CP-3800 y utilizando 1-penteno:heptano (60:40) como alimento. Los experimentos se han llevado a cabo a 200°C y 40 bar modificando la velocidad espacial (Weight Hourly Space Velocity, WHSV) entre 3.3 y 50 h⁻¹. La composición de la corriente a la salida del reactor se ha analizado mediante un cromatógrafo de gases Varian 3800, equipado con una columna CP-Sil 5CB conectada a un FID. Los productos líquidos se han recogido a la salida del cromatógrafo y posteriormente se han analizado mediante destilación simulada siguiendo la norma ASTM-D2887, empleando un cromatógrafo BRUKER 450GC. Los productos líquidos se han clasificado como nafta (C5-173.9°C), diésel (173.9-391.1°C) y pesados (391.1-1000°C). Además, se ha llevado a cabo la caracterización de las zeolitas después de reacción.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan propiedades texturales- de los catalizadores sintetizados, así como los de la zeolita de referencia a efectos comparativos. Cabe destacar que las zeolitas FER sintetizadas empleando C16MPip poseen un área BET y un área externa superior en comparación a la R-FER, obteniéndose valores mayores cuando el material se sintetiza con una relación de Si/Al de 15 y a una temperatura de síntesis de 120°C. Además, este último material presenta un aumento significativo del volumen de mesoporo en comparación al resto de materiales. Por otro lado,

en la Tabla 2 se muestra la densidad de centros ácidos Brönsted de las N-FER sintetizadas, determinada mediante espectroscopia de FTIR combinada con la adsorción/desorción de piridina a temperaturas crecientes, es menor en comparación a la R-FER. Además, se observa como la proporción de centros capaces de retener piridina a la mayor temperatura (350°C) es menor en las nanoferritas que en la de referencia. Mediante TEM (Figura 1) se ha verificado que la adición del surfactante en el gel de síntesis no solo afecta a la morfología de los cristales, sino que permite la reducción del tamaño de los mismos en las tres direcciones espaciales llegando a obtener cristales de morfología isotrópica con dimensiones inferiores a 10nm.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores empleados

| Catalizador | Si/Al _a | A _{BET} (m ² /g) | S _{ext} (m ² /g) | V _{meso} (cm ³ /g) |
|---------------|--------------------|---|---|---|
| R-FER | 8.9 | 400 | 17 | 0.030 |
| N-FER(15)-150 | 11.9 | 444 | 157 | 0.283 |
| N-FER(30)-150 | 18.2 | 366 | 135 | 0.245 |
| N-FER(15)-120 | 10.5 | 478 | 262 | 0.427 |

^a ICP.

Tabla 2. Propiedades ácidas de los catalizadores empleados

| Catalizador | Acidez Brönsted ^a (u.ax10 ³) | B350/B150 |
|---------------|---|-----------|
| R-FER | 254 | 0.73 |
| N-FER(15)-150 | 181 | 0.52 |
| N-FER(30)-150 | 125 | 0.53 |
| N-FER(15)-120 | 119 | 0.55 |

^aT=350°C

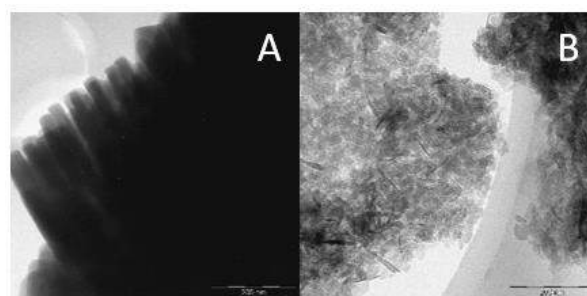


Figura 1. Imágenes TEM (A) R-FER y (B) N-FER(15)-120. La escala de ambas imágenes corresponde a 200 nm

En la Figura 2 se presentan los resultados de conversión y selectividad cuando se emplean la zeolita de referencia (R-FER) y las nanoferritas sintetizadas con relación Si/Al de 15 y a temperaturas de 150°C y 120°C para una velocidad espacial de 8 h⁻¹. Al comparar el comportamiento catalítico de la zeolita de referencia con las nanoferritas se observa un aumento de la conversión inicial de olefinas para estas últimas, así como una notable diferencia en el comportamiento de desactivación. De hecho, la actividad de las nanoferritas se mantiene constante durante las 6 horas de reacción mientras que la actividad correspondiente al catalizador N-FER disminuye casi linealmente registrándose valores de conversión del 50% tras 3 horas de reacción y conversiones finales inferiores al 20%. Además, tal y como se observa en la Figura 2B en la que se presenta los valores de selectividad para dos tiempos de reacción (3 h y 6 h), la evolución con el tiempo de la distribución de los productos es también muy diferente para la zeolita R-FER en comparación a la de las nanoferritas. En las nanoferritas la selectividad está dirigida hacia una mayor producción de diésel y en cambio para la R-FER los productos mayoritariamente están en el rango de la gasolina. Por tanto, los resultados demuestran que una disminución del tamaño de cristal en la ferrierita favorece la formación de oligómeros en la fracción de diésel y facilita su difusión desde el interior de los microporos hacia la fase fluida. Al aumentar la velocidad espacial a 15, 25 y 50 h⁻¹ (Figura 3), las diferencias entre las nano-ferrieritas son más significativas y la actividad inicial y la vida del catalizador están en correlación directa con el tamaño del cristal de las nano-zeolitas (N-FER(15)-150 < N-FER(15)-125 < N-FER(15)-120).

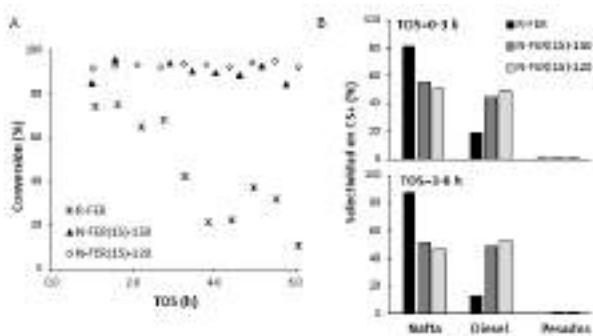


Figura 2. (A) Conversión 1-Penteno vs. TOS y (B) selectividad a las distintas fracciones de productos C⁵⁺ obtenidos en la reacción de oligomerización de 1-penteno a WHSV=8 h⁻¹, T=200°C, P = 4.0 MPa, 60% mol de olefina en el alimento

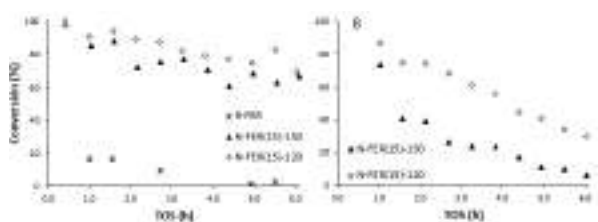


Figura 3 Conversión 1-Penteno vs. TOS en la reacción de oligomerización de 1-penteno a T=200°C, P = 4.0 MPa, 60% mol de olefina en el alimento y (A) WHSV=25 h⁻¹ (B) WHSV=50 h⁻¹

En la Figura 4 se muestran los resultados de la conversión de penteno para una velocidad espacial de 8 h⁻¹ obtenidos con las zeolitas sintetizadas a 150°C y diferente relación Si/Al (15 y 30). Se observa como la conversión alcanzada con el catalizador N-FER(30)-150 es algo inferior a la de la N-FER (15)-150, como se podría esperar por la menor densidad de centros ácidos Brønsted de la zeolita de mayor relación Si/Al. Hay que destacar, sin embargo, que en ambos casos se obtiene una estabilidad similar frente a la desactivación con el tiempo de reacción, como consecuencia del pequeño tamaño de cristal.

Los resultados presentados hasta ahora se han obtenido a velocidades espaciales muy elevadas para poder maximizar las diferencias entre los catalizadores comparados. Cuando se prueba el mejor catalizador, N-FER(15)-120, en condiciones más próximas a las de operación industrial (WHSV=3.3 h⁻¹) se obtiene una conversión de 1-penteno del 95%, valor que se mantiene tras 24 horas de reacción, tal y como se muestra en la Figura 5.

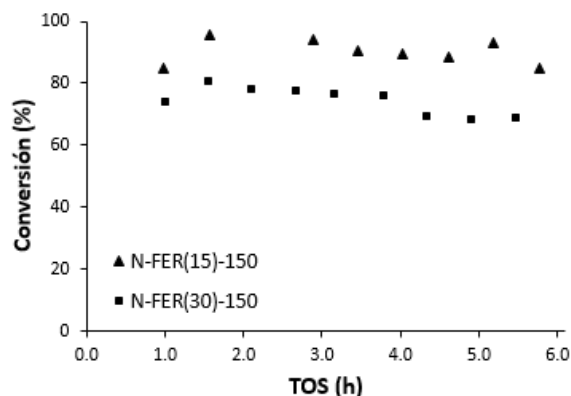


Figura 4. Conversión de 1-penteno N-FER(15)-150 y N-FER(30)-150 en la reacción de oligomerización de 1-penteno a WHSV=8 h⁻¹, T=200°C, P = 4.0 MPa, 60% mol de olefina en el alimento

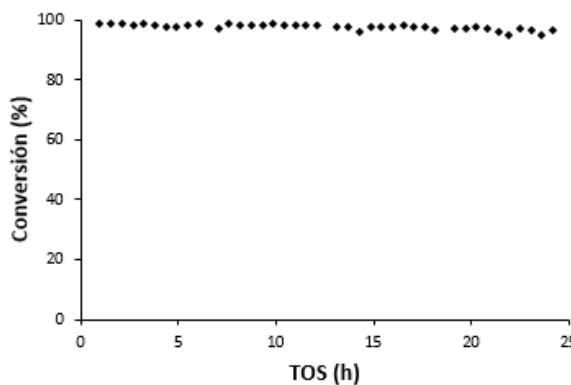


Figura 5. Conversión 1-Penteno vs. TOS en la reacción de oligomerización de 1-penteno a WHSV=3.3 h⁻¹, T=200°C, P = 4.0 MPa, 60% mol de olefina en el alimento

4. Conclusiones

Este trabajo muestra los beneficios obtenidos al emplear zeolitas FER nanocristalinas, en las que se ha reducido la longitud de los canales de 10MR a valores ≤ 10 nm, en la reacción de oligomerización de 1-penteno en fase líquida para la obtención de combustibles sintéticos. Los resultados catalíticos demuestran que una densidad controlada de centros activos Brønsted así como una mayor accesibilidad de los mismos debido a la reducción del tamaño de cristal permite alcanzar una elevada conversión de las olefinas, una elevada selectividad a productos en la fracción diésel, así como una mayor estabilidad frente a la desactivación con el tiempo de reacción (TOS).

5. Agradecimientos

Este proyecto ha sido financiado por la Unión Europea a través del Programa de ayudas Advanced Grants del Consejo Europeo de Investigación (ERC-AdG-2014-671093, SynCatMatch), por el MINECO a través del “Programa Severo Ochoa” (SEV-2016-0683) y CTQ2015-70126-R, y por la Fundación Ramón Areces a través del programa “Life and Materials Sciences”. M.R.D-R. agradece al Programa Internacional “La Caixa-Severo Ochoa” por el contrato predoctoral para la formación de doctores. Los autores agradecen al Servicio de Microscopia de la Universitat Politècnica de València la ayuda en la caracterización de las muestras.

6. Referencias

- [1] C. Martínez A.Corma, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 1558
- [2] O. Muraza, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 781
- [3] M.R. Díaz-Rey, C. Paris, R. Martínez-Franco, M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, *ACS Catalysis* 7 (2017) 7 6170
- [4] V.J. Margarit, M.R.Díaz-Rey, M.T. Navarro, C. Martínez, A.Corma, *Angew. Chem* (2018) DOI: 10.1002/ange.201711418

COMPLEXO DE NÍQUEL COM LIGANTE β -DIIMINA HETEROGENEIZADO NA ZEOLITA ITQ-2: APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETENO**Katia Bernardo-Gusmão^{a,*}, Bruna Pes Nicola^a, Enéderson Rossetto^b, Sibe B. C. Pergher^c**^a *Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil*^b *Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões- URI, Frederico Westphalen, Brasil.*^c *Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 59078-970, Brasil**E-mail: katiabg@iq.ufrgs.br**Resumo**

O ligante β -diimina 2-(fenil)-4-(fenil)amino-2-penteno foi ancorado covalentemente na zeólita deslaminada ITQ-2. Para isto, o ligante foi combinado ao 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) e ancorado na zeólita através dos grupos silanol da matriz do aluminossilicato, e posteriormente o níquel foi complexado ao material. Além disso, foi sintetizado o complexo homogêneo análogo. Ambos foram testados em reações catalíticas de oligomerização de eteno com o propósito de investigar os efeitos da heterogeneização do precursor catalítico. Foram empregadas diferentes razões Al/Ni visando avaliar a influência deste fator sobre as atividades catalíticas e seletividades. O complexo heterogeneizado também foi submetido a testes de reciclo para avaliar a reutilização do catalisador. Finalmente, foi possível comparar o material deslaminado com dois diferentes materiais mesoporosos estudados previamente, quando utilizados como suportes empregando o mesmo precursor catalítico. Os materiais sintetizados foram caracterizados utilizando diversas técnicas como RMN ¹H e RMN ²⁹Si (CP-MAS), FTIR, CHN, adsorção de N₂ e absorção atômica. Os resultados das reações de oligomerização revelaram a seletividade de forma, ou seja, a influência do suporte na seletividade dos produtos obtidos. Foi possível observar elevados valores para atividade catalítica para o precursor heterogeneizado com a ITQ-2 quando comparado aos materiais mesoporosos.

Palavras chave: ITQ-2, Ni- β -diimina, oligomerização**Abstract**

The β -diimine ligand 2-(phenyl)amine-4-(phenyl)imine-2-pentene was covalently anchored in the delaminated zeolite ITQ-2. The ligand was combined with the 3-chloropropyltrimethoxysilane (CPTMS) and supported on the zeolite through the silanol groups of the aluminosilicate matrix, and subsequently the nickel was complexed. In addition, the homogeneous analogous complex was also synthesized. Both were tested on catalytic reactions of ethylene oligomerization in order to investigate the effects of heterogenization of the catalytic precursor. Different Al/Ni ratios and their influence on catalytic activity and selectivity values were also studied. The heterogenized complex was also subjected to recycle tests to evaluate the reuse of the catalyst. Finally, it was possible to compare the delaminated material with previously studied mesoporous materials when used as supports for the same catalytic precursor. The synthesized materials were characterized using various techniques such as ¹H NMR and ²⁹Si NMR (CP-MAS), FTIR, N₂ adsorption and atomic absorption. The results of the oligomerization reactions revealed the shape selectivity, i.e. the influence of the carrier on the selectivity of the obtained products. It was possible to observe high values for catalytic activity for the precursor heterogenized with ITQ-2 when compared to the mesoporous materials.

Keywords: ITQ-2, Ni- β -diimine, oligomerization

1. Introdução

O desenvolvimento de materiais e métodos para reações catalíticas de oligomerização de olefinas para obterem-se alfa-olefinas, tanto de cadeias curtas como de cadeias longas, é tema de extrema relevância a ser estudado na química. Tal importância se deve ao fato destes materiais apresentarem uma ampla gama de aplicações. Em especial, que são de interesse para este trabalho, as alfa-olefinas que se encontram na fração α -C₄-C₁₀ possuem alto valor agregado por serem empregadas como co-mônômeros em reações de polimerização.

Sendo assim, é essencial que se desenvolvam sistemas que sejam mais eficientes, menos agressivos ao meio ambiente e economicamente viáveis para a obtenção destes materiais. Neste contexto, o uso de materiais heterogeneizados se demonstra uma alternativa promissora. Esta estratégia alia as vantagens da catálise homogênea, possibilitando diversas variações funcionais nos ligantes orgânicos, com as vantagens do uso de materiais inorgânicos como suporte, tais como seletividade de forma, estabilidade química e térmica e alta área específica. Essa combinação resulta na obtenção de materiais inéditos, cujas propriedades diferem consideravelmente dos seus componentes isolados individuais. A heterogeneização de complexos homogêneos apresenta como principais vantagens o aumento da resistência do catalisador, a possibilidade do controle da seletividade dos produtos, variando ligante e suporte, a facilidade da separação dos produtos do meio reacional e, conseqüentemente, a possibilidade de reutilização do catalisador.

Neste trabalho, foi realizada a heterogeneização de um complexo homogêneo de níquel, utilizando um ligante do tipo β -diimina, na zeólita deslaminada ITQ-2 [1], e este novo material foi testado em reações de oligomerização. Os resultados obtidos utilizando o material heterogeneizado foram comparados com aqueles obtidos utilizando o complexo homogêneo análogo como precursor catalítico, a fim de avaliar o efeito da heterogeneização na atividade catalítica e a influência do suporte na seletividade dos produtos. Também foram realizados testes de reciclo para avaliar a possibilidade de reutilização do catalisador.

Além disso, os resultados obtidos foram comparados a trabalhos anteriores, em que os materiais mesoporosos MCM-41 [2], SBA-15 [3] e seus análogos contendo alumínio nas suas estruturas [4] foram utilizados como suportes e testados no mesmo tipo de reação e nas mesmas condições reacionais.

2. Experimental

Todas as etapas descritas a seguir foram realizadas sob atmosfera de argônio utilizando a técnica de Schlenk.

2.1 Síntese do Ligante β -diimina

O ligante foi sintetizado baseado no método descrito por Tang e colaboradores [5], porém sem o uso do solvente. Em um balão foram adicionados 36 mL de anilina (400 mmol), 20,5 mL de 2,4-pentanodiona (200 mmol) e a solução foi resfriada com banho de gelo para a adição lenta, e sob agitação, de 8,3 mL de ácido clorídrico concentrado, que atua como catalisador da reação. Após 24 horas observou-se a formação de um sólido amarelo que foi filtrado e lavado com hexano a frio. O sólido foi então neutralizado com uma solução saturada de carbonato de potássio e extraído com diclorometano. O ligante foi cristalizado e recristalizado com metanol. O rendimento foi de 45%. A estrutura do ligante sintetizado está ilustrada na Figura 1.

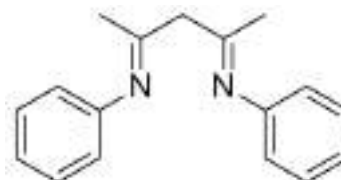


Figura 1: Estrutura do ligante β -diimina sintetizado.

2.2 Síntese do Aduto [Ni(CH₃CN)₂Br₂]

O aduto foi sintetizado de acordo com Hathaway e colaboradores [6]. A um balão Schlenk foram adicionados 4,981 g (22,8 mmol) de NiBr₂ e 240 mL de acetonitrila. A mistura reacional permaneceu sob agitação a 80 °C até que se observou a formação de uma solução azul petróleo. A mistura foi concentrada e então obteve-se um sólido amarelo claro que foi filtrado, lavado com acetonitrila e seco sob fluxo de argônio. Obteve-se um rendimento de 88%.

2.3 Síntese do Complexo Homogêneo de Níquel

O complexo homogêneo foi sintetizado pelo método proposto por Feldman e colaboradores [7]. Em um Schlenk foi adicionado 3,21 g (10,7 mmol) do aduto de níquel e 1,53 g (6 mmol) do ligante β -diimina previamente sintetizado. Utilizando diclorometano como solvente, este sistema foi deixado sob agitação magnética e temperatura ambiente durante 5 dias. Após transcorrido este tempo, a mistura reacional foi filtrada em um filtro Schlenk e o solvente foi retirado a pressão reduzida. Como produto, obteve-se 430 mg (1,94 mmol) de um sólido roxo, com rendimento de 32%.

2.4 Heterogeneização do Ligante

A heterogeneização do ligante foi realizada em duas etapas. Inicialmente foi obtido o ligante funcionalizado para posterior ancoramento na zeólita. Para isso, o ligante previamente sintetizado foi desprotonado utilizando hidreto de sódio. Posteriormente, através de uma reação de substituição nucleofílica com o 3-cloropropiltrimetoxisilano, obteve-se o ligante funcionalizado. Para o ancoramento do ligante, a solução contendo o ligante funcionalizado foi adicionada ao Schlenk que continha a zeólita deslamina ITQ-2, que foi pré-tratada sob vácuo, a 120 °C durante aproximadamente 6 horas. A este sistema foram adicionados 80 mL de tolueno, e então a mistura reacional foi deixada sob refluxo a 80 °C com agitação magnética durante 24 horas, até que se obteve o ligante heterogeneizado. O sólido foi filtrado e lavado com diclorometano e o solvente foi retirado a pressão reduzida.

2.5 Síntese do Complexo Heterogeneizado ITQ-2- β -diimina-Ni

A partir do ligante heterogeneizado e do aduto de níquel previamente sintetizados foi obtido o complexo heterogeneizado de níquel. Utilizando 20% de excesso de aduto e diclorometano como solvente, em um Schlenk a mistura reacional permaneceu sob agitação durante 4 dias, a temperatura ambiente. Transcorrido o tempo de reação, o sólido foi filtrado e lavado com acetonitrila para a remoção do excesso de aduto de níquel.

2.6 Testes Catalíticos

As reações de oligomerização foram realizadas em um reator Parr de aço inoxidável de 450 mL com agitação mecânica e controle de temperatura com alimentação contínua de eteno à pressão de 15 bar. Para todas as reações foram utilizados 60 mL de tolueno seco, solução de EASC (10% em tolueno) como co-catalisador (em quantidade necessária para a Al/Ni desejada) e tempo reacional de 30 minutos. Nas reações utilizando o precursor catalítico homogêneo, foram estudadas as temperaturas de 10 °C e 30 °C para avaliar qual apresentava resultados mais satisfatórios. A partir deste estudo, as reações utilizando o precursor heterogeneizado foram realizadas a 10 °C e diferentes razões Al/Ni foram estudadas, variando tanto a quantidade de alquil como a quantidade de níquel.

2.7 Testes de Reciclo

Os testes de reciclo foram realizados em um reator de vidro com dupla camisa, para a circulação de etanol do banho termostático, agitação magnética e acompanhamento de

temperatura empregando um termopar. Foram utilizados 60 mL de tolueno como solvente da reação, temperatura de 10 °C, 5 bar de eteno, tempo reacional de 30 minutos e razão molar Al/Ni igual a 200. Ao final de cada reação os produtos foram transferidos para um frasco Schott fazendo uso de uma cânula, utilizando a própria pressão de eteno. Para as reações seguintes foi feita reposição do solvente e da solução de EASC (10% v/v).

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização do Ligante β -diimina

O ligante sintetizado foi caracterizado por RMN ^1H e Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).

- **RMN ^1H :** Na Tabela 1 estão apresentados os valores de deslocamento químico atribuídos a cada hidrogênio comparados com os descritos na literatura [8].

Tabela 1. Dados do espectro de RMN ^1H do ligante sintetizado.

| Atribuições | δ (ppm) | δ (ppm) ⁷ |
|----------------------------------|----------------|-----------------------------|
| s, 1H, N-H | 12,62 | 12,72 |
| t, 4H, <i>m</i> -ArH | 7,20 | 7,30 |
| t, 2H, <i>p</i> -ArH | 6,97 | 7,06 |
| d, 4H, <i>o</i> -ArH | 6,88 | 6,97 |
| s, 1H, β -CH | 4,80 | 4,89 |
| s, 6H, α -CH ₃ | 1,92 | 2,02 |

Com base nos resultados mostrados na Tabela 1 pode-se afirmar que foi obtida a estrutura do ligante desejado e que ele se encontra na sua forma pura.

- **Espectroscopia no Infravermelho (FTIR):** Os valores de número de onda das bandas foram atribuídos a cada grupo funcional do ligante e são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de número de onda das bandas do espectro de infravermelho do ligante, atribuídos aos seus respectivos grupos funcionais.

| Número de onda (cm ⁻¹) | Grupo Funcional |
|------------------------------------|-------------------|
| 3080-2960 | C-H de aromáticos |
| 2918 | C-H de metilas |
| 1637 | C=C |
| 1555 | C=N |
| 1483 | N-H |

A partir dos dados da Tabela 2 pode-se observar a presença das bandas esperadas para o ligante β -diimina sintetizado.

3.2 Caracterização do Complexo Homogêneo de Níquel

O complexo foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho com o propósito de comparar os resultados obtidos com o espectro do ligante. O espectro de infravermelho do ligante apresenta uma banda intensa referente a ligação C=N em 1555 cm^{-1} . A complexação do níquel no ligante gera um aumento na frequência da banda associada a ligação C=N para 1560 cm^{-1} . Era esperado que a energia associada às vibrações desta ligação em iminas diminuísse após a complexação com metais, porém, o aumento de energia observado indica uma mudança na estrutura conjugada do ligante livre (enamina) para uma estrutura não-conjugada do ligante quando coordenado ao centro metálico (diimina). Esta evidência confirma a síntese bem-sucedida do complexo homogêneo de níquel.

3.3 Caracterização do Ligante Heterogeneizado

O material foi caracterizado por Análise Elementar (CHN), Adsorção de Nitrogênio, para a obtenção da área BET, e por RMN ^{29}Si (CP-MAS).

- **Análise Elementar CHN:** O ligante heterogeneizado foi caracterizado por esta técnica com o intuito de determinar a presença de ligante suportado na zeólita deslaminada ITQ-2 e permitir a quantificação de matéria orgânica no material. Os resultados obtidos por esta caracterização são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultado da análise elementar para o ligante heterogeneizado.

| Elemento | Percentual na amostra (%) |
|----------|---------------------------|
| C | 8,25 |
| H | 1,59 |
| N | 0,83 |

Com base nos dados da Tabela 3, foi possível calcular a quantidade de ligante presente no material a partir do percentual de nitrogênio. Como resultado final, cada grama de material heterogeneizado continha $0,296\text{ mmol}$ de ligante.

- **Adsorção de Nitrogênio:** O ligante heterogeneizado foi caracterizado por esta técnica para avaliar mudanças na sua área específica e volume de poros após o ancoramento do ligante e comparar com a área específica da zeólita deslaminada ITQ-2 antes da heterogeneização. O valor de área específica para o material heterogeneizado foi de $347\text{ m}^2/\text{g}$ e o volume de poros de $0,387\text{ cm}^3/\text{g}$, e a da zeólita antes da heterogeneização é $410\text{ m}^2/\text{g}$ e $0,478\text{ cm}^3/\text{g}$. Este resultado demonstra que o ligante foi ancorado com sucesso na superfície do material.

- **RMN ^{29}Si (CP-MAS):** O material heterogeneizado também foi caracterizado por esta técnica e o espectro obtido foi comparado ao espectro da zeólita ITQ-2 antes da heterogeneização. Ambos os espectros estão representados na Figura 2.

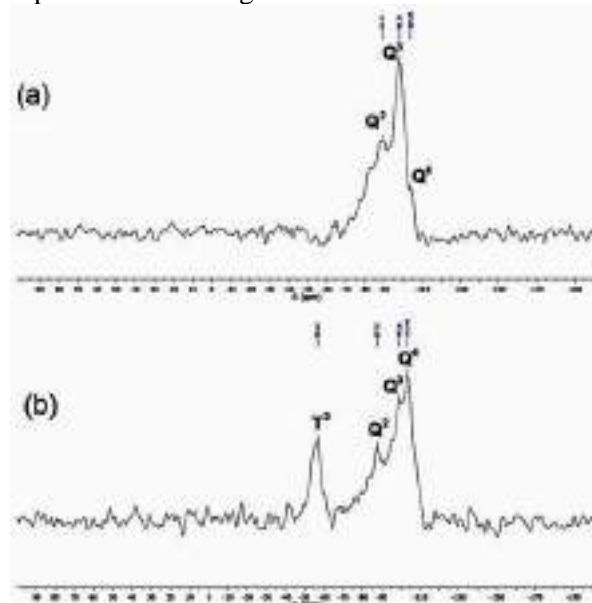


Figura 2: (a) Espectro de RMN ^{29}Si (CP-MAS) da zeólita deslaminada ITQ-2. (b) Espectro de RMN ^{29}Si (CP-MAS) do ligante heterogeneizado.

Observa-se que depois do ancoramento do ligante, no espectro de RMN ^{29}Si do material heterogeneizado (Figura 2b), pode-se observar uma diminuição no sinal referente ao grupo Q³ [silanol simples, $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$] ($-99,36\text{ ppm}$) acompanhado do aumento da intensidade do sinal associado ao Q⁴ [siloxano, $(\text{SiO})_4\text{Si}$] ($-103,48\text{ ppm}$), devido ao consumo do grupo $\text{Si}(\text{OH})$ para formação dos grupos siloxanos. Ainda neste segundo espectro, é possível notar a presença de outro sinal em $-56,61\text{ ppm}$, atribuído ao grupo T³ [$\text{C-Si}(\text{OSi})_3$], confirmando a ligação covalente entre o ligante e a superfície da zeólita.

3.4 Caracterização do Complexo Heterogeneizado ITQ-2- β -diimina-Ni

O complexo heterogeneizado foi caracterizado por espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS) com o objetivo de determinar a quantidade de níquel no material. Após determinado o teor de níquel, esses dados foram comparados com o conteúdo orgânico (quantidade de ligante ancorado no suporte) no material heterogeneizado, obtido por análise elementar. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultado da análise quantitativa de FAAS comparados aos resultados da análise elementar de CHN.

| | Conteúdo Orgânico (mmol/g) | Quantidade de Níquel (mmol/g) |
|--------------------|----------------------------|-------------------------------|
| ITQ-2-β-diimina-Ni | 0,296 | 0,245 |

Os dados da Tabela 4 mostram que a quantidade de níquel incorporada ao material heterogeneizado é semelhante à quantidade de ligante ancorado na zeólita. O fato da quantidade de níquel ser um pouco menor provavelmente é consequência da presença de ligantes inacessíveis no material, dificultando o acesso do aduto de níquel a moléculas de ligante.

3.5 Resultados dos Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em duplicata e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados dos testes catalíticos utilizando os complexos homogêneo e heterogeneizado.

| Cat. | n _{Ni} ^a | Al/Ni ^b | T (°C) | F.R. ^c | S _{C4} (%) ^d | S _{α-C4} (%) ^d | |
|------|------------------------------|--------------------|--------|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|----|
| 1 | 15 | 200 | 10 | 71,9 | 86 | 49 | |
| 2 | Homo | 15 | 200 | 30 | 150,5 | 75 | 30 |
| 3 | | 15 | 200 | 10 | 63,7 | 92 | 69 |
| 4 | H-Ni ^e | 15 | 50 | 10 | 10,7 | 85 | 93 |
| 5 | | 25 | 50 | 10 | 18,1 | 90 | 86 |

^an_{Ni} (mmol), ^bAl/Ni = n_{Al} do aquilante/n_{Ni} do complexo ^cF.R. (10³ h⁻¹) = Frequência de Rotação, ^dS: seletividade ^eH-Ni: ITQ-2-β-diimina-Ni.

Primeiramente foram estudadas duas temperaturas com o objetivo de avaliar qual apresentava os melhores resultados. Nas entradas 1 e 2, pode-se observar que a temperatura de 30 °C apresenta maiores valores para atividade catalítica, porém, a 10 °C, os valores de seletividade se mostraram mais promissores. Menores seletividades a 30 °C podem ser explicadas pelo efeito difusional, ou seja, quando o catalisador é muito ativo, falta eteno no meio reacional, ocorrendo a re-coordenação de uma molécula de buteno, de forma que a reação concorrente à oligomerização, a isomerização, é favorecida. Maiores seletividades a 10 °C podem ser justificadas pela maior solubilidade do eteno a baixas temperaturas, evitando desta forma a isomerização. Tendo em vista isso, todas as outras reações foram realizadas com a temperatura de 10 °C.

Na sequência, foi avaliada a influência da heterogeneização do catalisador. Nas entradas 1 e

3, observa-se um leve decréscimo na atividade catalítica, que foi acompanhado da ascensão do valor da seletividade para os produtos α-C₄. Esse aumento nos valores de seletividade pode ser atribuído à influência do suporte utilizado na heterogeneização do precursor catalítico. Acredita-se que o formato das taças que formam a estrutura da zeólita deslaminada ITQ-2 evita a reação de isomerização, direcionando a formação de olefinas terminais e conferindo aos produtos seletividade de forma, conforme esperado.

Com o intuito de se obter um maior controle na seletividade dos produtos, decidiu-se atenuar a atividade catalítica reduzindo a quantidade de co-catalisador. Para isso, a razão Al/Ni foi diminuída, mantendo a quantidade de níquel e diminuindo a quantidade de alumínio. Os resultados para esta condição são apresentados na entrada 4 da Tabela 5. Comparando as entradas 3 e 4, observa-se uma diminuição expressiva no valor da atividade catalítica, paralelo ao aumento da seletividade para olefinas terminais dentro da fração C₄ (α-C₄). Além disso, a seletividade para butenos diminuiu de uma condição para outra. Devido a menor atividade do catalisador, em vez de ocorrer a β-eliminação, a cadeia de produtos continua crescendo, diminuindo a seletividade para C₄.

Por conta desta diminuição significativa na atividade catalítica com a alteração da razão Al/Ni, se optou por manter esta razão menor, porém agora aumentando a quantidade de níquel e, proporcionalmente, aumentando a quantidade de alquil. Tendo em vista que parte do alquil é consumido pelas eventuais impurezas do solvente, quando utilizamos uma maior quantidade de alquil, a quantidade de co-catalisador que permanece no meio reacional será maior. Desta forma, mais espécies catalíticas serão formadas. O resultado referente a esta condição reacional é apresentado na entrada 5. É possível constatar um aumento na frequência de rotação quando comparado com a entrada 4, provocando uma elevação da seletividade para produtos C₄, e diminuição da seletividade para α-C₄.

Com o resultado obtido na entrada 3 da Tabela 5, pode-se ainda fazer um comparativo entre os precursores catalíticos heterogeneizados utilizando os materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15, ambos pura sílica ou contendo alumínio, com o complexo heterogeneizado na ITQ-2, visto que as condições reacionais utilizadas no trabalho anterior [4] são idênticas às desta reação. Para fazer este comparativo, os dados obtidos neste trabalho comparados aos resultados anteriores estão representados na Tabela 6.

Tabela 6: Comparação entre os precursores catalíticos heterogeneizados utilizando ITQ-2, MCM-41 e SBA-15.

| | Complexo | F.R. (10 ³ h ⁻¹) | S _{C4} (%) | S _{α-C4} (%) |
|---|---|--|------------------------|--|
| 1 | MCM-41-Ni ^a | 18,1 | 97 | 76 |
| 2 | Al-MCM-41-Ni ^a (Si/Al=15) | 37,4 | 96 | 83 |
| 3 | SBA-15-Ni ^a | 25,4 | 72 | 99 |
| 4 | Al-SBA-15-Ni ^a (Si/Al=15) | 30,8 | 96 | 72 |
| 5 | Al-SBA-15-Ni ^a (Si/Al=5) | 37,4 | 96 | 89 |
| 6 | ITQ-2-Ni (Si/Al=25) | 63,7 | 92 | 69 |

Razão molar Al/Ni=200, T=10 °C, tempo reacional=0,5 h, solvente: tolueno (60 mL), co-catalisador: EASC.

^a Reações estudadas em trabalhos anteriores.[4]

O estudo realizado anteriormente [4] demonstra a influência na atividade catalítica causada pela presença de alumínio na estrutura do suporte. O efeito observado é explicado pelo aumento da força ácida do material determinada por medidas de adsorção de n-butilamina. Foi observado que a acidez dos materiais é proporcional ao aumento de quantidade de alumínio. Desta forma, quanto mais ácido for o suporte, mais significativa é a retirada de densidade eletrônica do níquel, e mais reativo será o centro metálico, contribuindo diretamente para uma maior atividade catalítica.

Com o comparativo mostrado na Tabela 6, percebe-se que quando os precursores catalíticos foram heterogeneizados com o material laminar há um aumento significativo na atividade catalítica quando comparado aos precursores heterogeneizados com os materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15. O complexo suportado na ITQ-2 se mostrou mais ativo inclusive que aqueles heterogeneizados com os materiais mesoporosos modificados com alumínio, que apresentavam atividades maiores que os seus análogos sem a presença do alumínio. É interessante ressaltar que o conteúdo de alumínio (e consequentemente a acidez) da ITQ-2 é menor do que a dos materiais aluminosilicatos descritos, e ainda assim o precursor ancorado neste material se demonstrou mais ativo, o que sugere que se a acidez desta zeólita fosse ainda maior, as reações apresentariam valores mais altos para atividade catalítica.

Este aumento na frequência de rotação vem acompanhado também de um decréscimo nos valores de seletividade para α -C4 quando comparados aos outros materiais. O material deslaminado apresenta elevada superfície externa, de forma que o complexo suportado nesta superfície está menos impedido estericamente do que quando estão suportados no interior dos mesoporos dos materiais MCM-41 e SBA-15.

Estando menos impedidos, é mais fácil o acesso da olefina aos centros metálicos, aumentando desta forma a atividade catalítica.

3.6 Resultados dos Testes de Reciclo

Quando o catalisador foi reutilizado observou-se uma diminuição nos valores de atividade catalítica quando o precursor heterogeneizado é reutilizado, porém, esta diminuição de atividade é acompanhada do aumento dos valores de seletividade para α -C4. É possível sugerir que esta diminuição expressiva nos valores de atividade ocorra devido a desativação por excesso de alquil, visto que há reposição do mesmo a cada reação.

4. Conclusões

Os resultados dos testes catalíticos de oligomerização do eteno revelaram elevados valores de atividade e seletividades a C₄ e α -C₄ quando utilizado o precursor suportado na zeólita ITQ-2.

Ainda foi possível fazer um comparativo entre o uso do material laminar para a heterogeneização dos complexos de níquel, realizado neste trabalho, com o uso de materiais mesoporosos como MCM-41 e SBA-15, desenvolvido em trabalhos anteriores [4]. Neste comparativo constata-se que o sistema catalítico contendo a ITQ-2 como suporte apresenta maiores atividades que os empregando os materiais mesoporosos.

Finalmente, por meio de testes de reciclo foi possível comprovar a possibilidade de reutilização do precursor heterogeneizado.

5. Referências

- [1] Corma, A.; Fornes, V.; Pergher, S. B. C.; Maesen, T. L.; Buglass, J. G.; *Nature*, 396 (1998) 353.
- [2] Rosseto, E.; Nicola, B. P.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; Pergher, S. B. C.; *Journal of Catalysis*, 323 (2015), 45.
- [3] Rosseto, E.; Nicola, B. P.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; Pergher, S. B. C.; *Appl. Catal. A: Gen.*, 502 (2015), 221.
- [4] Rossetto, E.; Zanette, T.; da Rocha, R. S.; Nicola, B. P.; Pergher, S. B. C.; Bernardo-Gusmão, K.; *Molecular Catalysis*, (submetido).
- [5] Tang, L.; Duan, Y.; Li, X.; Li, Y.; *Journal of Organometallic Chemistry*, 691 (2006), 2023.
- [6] Hathaway, B. F.; Holah, D. G.; *J. Chem. Soc.*, 0 (1964), 2400.
- [7] Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D.; *Organometallics*, 16 (1997), 1514.
- [8] Rossetto, E.; Caovilla, M.; Thiele, D.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; *Appl. Catal. A: Gen.*, 454 (2013), 152.

EFFECTO DEL ENVEJECIMIENTO DE LOS PRECIPITADOS SOBRE LA ESTRUCTURA DE CATALIZADORES Cu/ZnO-Al CON ELEVADA ACTIVIDAD PARA LA SÍNTESIS DE METANOL

R. Guil, N. Mota, R. García, B.G. Pawelec, J.L.G. Fierro, R.M. Navarro

Grupo de Energía y Química Sostenibles, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049-Madrid, España

**E-mail: r.navarro@icp.csic.es*

Resumen

El proceso de envejecimiento en la preparación de catalizadores Cu/ZnO-Al mediante coprecipitación es una de las etapas que mayor influencia ejerce en las características finales de los catalizadores. En esta comunicación se estudian las transformaciones sufridas por los precipitados a diferentes tiempos de envejecimiento y se evalúa su efecto sobre la micro- y nano-estructuración de catalizadores Cu/ZnO-Al (de composición optimizada (Cu/Zn/Al=68:29:3) en sus etapas calcinada y reducida y sus consecuencias sobre la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores. Se observa evolución de los precipitados con el envejecimiento desde una fase amorfa (georgeita de Zn) hacia estructuras de tipo malaquita con grado de inserción creciente de Zn. El aumento en el tiempo de envejecimiento de los precipitados implica un aumento en la actividad intrínseca y en la estabilidad de los catalizadores. Las mejoras en la actividad y estabilidad pueden estar relacionadas con el desarrollo de carbonatos que se descomponen a alta temperatura y que implican desarrollo de especies de ZnO parcialmente reducidas y la inhibición en el crecimiento de los cristales de Cu y ZnO bajo condiciones de reacción.

Palabras clave: Cu/ZnO-Al, metanol, gas de síntesis, envejecimiento, coprecipitación

Abstract

The process of aging of precipitates is one of the key step in the preparation of Cu/ZnO-Al catalysts because it determines the final characteristics of catalysts. In this communication we study the influence of aging of precipitates on the micro- and nano-structuration of the calcined and reduced Cu/ZnO-Al catalysts (optimized composition Cu/Zn/Al=68:29:3) and their effect on the activity, selectivity and stability. It is observed an evolution of precipitates from amorphous Zn-georgeite to Zn-malachite with increase in the Zn-insertion with aging time. The increase in aging time of precipitates implies catalysts with improved activity and stability. The improvement in activity could be related with the development of carbonates that decompose at very high temperature which produce partially reduced ZnO species and the inhibition of the growth of Cu and ZnO crystallites under reaction conditions.

Keywords: Cu/ZnO-Al, methanol, syngas, aging, coprecipitation, Cu/ZnO-Al,

1. Introducción

Los catalizadores de Cu/ZnO promovidos por Al son sistemas de notable interés científico e industrial ya que son ampliamente utilizados para las reacciones de síntesis de metanol y de desplazamiento del gas de agua. Los catalizadores Cu/ZnO-Al son preparados convencionalmente mediante la coprecipitación de los metales bajo variables de preparación estrictamente controladas (pH, temperatura, agitación, concentración,...) ya que la actividad final de los catalizadores viene determinada por la naturaleza y evolución de las fases precursoras generadas durante la precipitación y el envejecimiento. El proceso de envejecimiento de los precipitados es una de las etapas en la preparación de los catalizadores Cu/ZnO-Al que mayor influencia ejerce en sus características finales ya que en esta etapa se define la estructura de los precursores como resultado de procesos de disolución, coagulación, cristalización.... A pesar de que esta etapa de envejecimiento de los precursores Cu/ZnO ha sido ampliamente estudiada en bibliografía [1-3] y se han producido notables avances en el establecimiento y optimización de los mecanismos operativos durante el envejecimiento, aún existen aspectos por optimizar relativos a la evolución de la estructura de los precipitados durante el envejecimiento y su efecto en la actividad de los catalizadores. Además, la mayoría de los estudios de envejecimiento se han realizado sobre sistemas binarios modelo Cu/ZnO sin incluir el elemento promotor Al. En esta comunicación se estudia el efecto del tiempo de envejecimiento sobre la estructura de los precursores de catalizadores Cu/ZnO-Al de composición optimizada (Cu/Zn/Al=68:29:3) para conseguir elevada actividad en la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis [4]. Se estudian las transformaciones sufridas por los precipitados en diferentes etapas del envejecimiento y se evalúa el efecto de las estructuras de los diferentes precipitados sobre la micro- y nano-estructuración de los catalizadores en sus etapas calcinada y reducida y sus efectos sobre la actividad, selectividad y durabilidad de los catalizadores finales aplicados a la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis.

2. Experimental

Los precursores de los catalizadores Cu/ZnO-Al (Cu/Zn/Al=68/29/3) se prepararon mediante coprecipitación a partir de disoluciones acuosas de los metales (nitratos) y usando disoluciones de Na_2CO_3 como agente precipitante. La

precipitación se llevó a cabo en un reactor agitado a temperatura y pH constantes (65°C, pH=6.5). Una vez finalizada la precipitación, los precipitados se sometieron a envejecimiento bajo las condiciones de temperatura y pH usados en la precipitación. Se tomaron muestras a diferentes tiempos de envejecimiento (30min, 70 min, 100 min y 140 min) alrededor del cambio de pH y de coloración (de azul a verdoso) observado a los 50 minutos de envejecimiento. Las muestras se lavaron con agua y se secaron a continuación a 80°C durante 12h. La nomenclatura empleada para nombrar a las muestras será CZA-t (t=tiempo envejecimiento en min, 30, 70, 100, 160). La calcinación de los precursores se llevó a cabo en mufla bajo aire a 350°C (rampa calentamiento 2°C/min) durante 8h. La reducción de las muestras se realizó a 200°C (1°C/min) durante 120 min bajo caudal de H_2/He (2% vol H_2). Las muestras de precursores y catalizadores en estado calcinado y reducido se analizaron mediante isoterms de adsorción de N_2 , TGA-TPO, SEM, TEM, FTIR, TPR y quimisorción de N_2O .

Los ensayos de actividad en síntesis de metanol se realizaron en un reactor de lecho fijo usando 150 mg de catalizador reducido in-situ a la temperatura de 250°C bajo una presión de 30 bar y usando gas de síntesis de composición (% mol): $\text{H}_2=58.8$, $\text{CO}=22$, $\text{CO}_2=4.5$, $\text{N}_2=14.7$ alimentado con un caudal a velocidad espacial de 32700h^{-1} .

3. Resultados y discusión

La transición de fases durante el envejecimiento de los precipitados se ha analizado por XRD (Fig. 1). Se observan dos etapas separadas por el cambio de pH y color durante el envejecimiento (a los 50 min). El precipitado tomado antes del cambio de pH (CZA30) se presenta en forma amorfa cuyo IR (no presentado en este abstract) y su perfil TGA-TPO (Fig.2) son característicos de la georgeita de zinc ((Cu/Zn)(CO_3)(OH) $_2$). Los precipitados tomados después del cambio de pH (CZA70, CZA100 y CZA160) muestran la transición hacia una estructura cristalina de malaquita de zinc ((Cu/Zn)(CO_3)(OH) $_2$). Se observa un progresivo aumento en el grado de inserción del Zn en la estructura malaquita con el tiempo de envejecimiento (de 70 a 160 min, Tabla 1). El protocolo de lavado aplicado a los precipitados es efectivo para la eliminación de NaNO_3 en todas las muestras excepto para la muestra CZA70 para la que se observa una presencia significativa de NaNO_3 . Los termogramas correspondientes a la descomposición en aire de los precipitados se

presentan en la figura 2. El perfil de descomposición del precipitado tomado antes de la cristalización (CZA30) es similar al reportado para la georgita de Zn. Por el contrario los precipitados envejecidos tras la cristalización presentan perfiles de descomposición similares a los reportados para estructuras de malaquita de Zn con diferente grado de inserción de Zn como indican los difractogramas de rayos X.

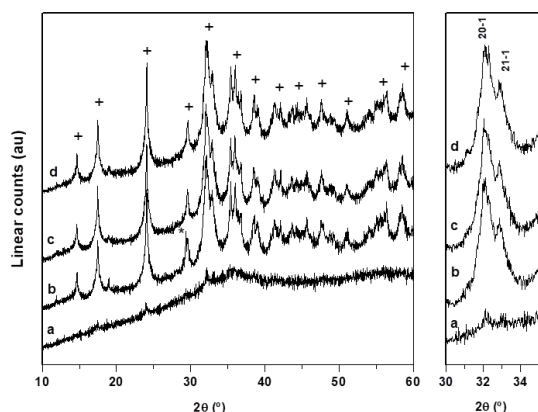


Figura 1. Perfiles XRD de los precipitados CZA: (a) CZA30; (b) CZA70 (c) CZA100 (d) CZA160 (+ zincian-malachite * NaNO₃)

Tabla 1. Tamaño dominio cristalino y % de Zn en la estructura malaquita (XRD) de los precipitados CZA

| | Tamaño cristalino (002) (nm) | malaquita (20-1) | |
|--------|------------------------------|------------------|------|
| | | 2θ (°) | % Zn |
| CZA70 | 28.4 | 31.99 | 18.8 |
| CZA100 | 28.8 | 32.07 | 21.0 |
| CZA160 | 28.7 | 32.21 | 24.8 |

Los perfiles de descomposición de los precipitados (Fig.2) presentan diferentes proporciones de carbonatos que se descomponen a elevada temperatura (>400°C). A destacar la presencia de carbonatos que se descomponen a muy alta temperatura (>500°C) en los precipitados envejecidos por más tiempo (CZA100 y CZA160) y la ausencia de carbonatos a alta temperatura en la muestra tomada inmediatamente después de la cristalización (CZA70). Estos carbonatos de alta temperatura juegan un papel importante en la estructura y actividad de los catalizadores ya que como se analizará más adelante su presencia está relacionada con una baja segregación y buen contacto entre las fases de CuO y ZnO tras la calcinación de los precipitados [5], sirven como

inhibidores del crecimiento de los cristales de Cu durante la reducción o se descomponen durante la reducción dando lugar a partículas de Cu y Zn con defectos.

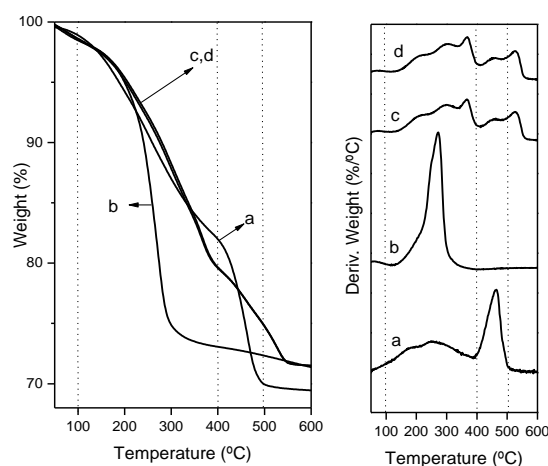


Figura 2. Temogramas correspondientes a la descomposición en aire de los precipitados CZA: (a) CZA30; (b) CZA70; (c) CZA100; (d) CZA160

Tras la calcinación de los precipitados, las muestras presentan (Fig. 3) picos de difracción correspondientes a CuO (JCPDS 48-1548) y ZnO (JCPDS 36-1451). Las muestras calcinadas de los precipitados tomados antes (CZA30) y después de la cristalización (CZA100, CZA160) presentan reflexiones anchas y de poca intensidad que indican pequeños dominios cristalinos y buen contacto entre las fases CuO y ZnO. Por el contrario la muestra CZA70 presenta un aumento significativo del tamaño y segregación de las fases de CuO y ZnO lo que está de acuerdo con el menor grado de carbonatos de alta temperatura que presentaba el precipitado precursor de esta muestra.

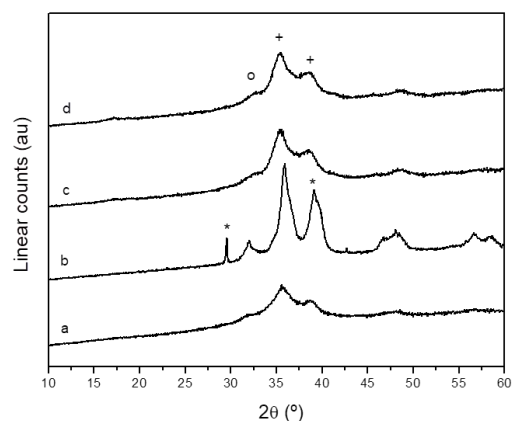


Figura 3. Perfiles XRD de las muestras CZA calcinadas: (a) CZA30; (b) CZA70 (c) CZA100 (d)CZA160 (+CuO, 0 ZnO, * NaNO₃)

Los cambios morfológicos de las muestras calcinadas implican variaciones en su área específica superficial que evoluciona desde 29,5 m²/g en la muestra correspondiente al precipitado amorfo (CZA30, Tabla 2) hasta alrededor de 75-80 m²/g en las muestras derivadas de los precipitados obtenidos después de la cristalización (CZA100 y CZA160 Tabla 2). La muestra CZA70 presenta un área superficial menor a la de las otras obtenidas a partir de los precipitados cristalizados en forma de malaquita derivado del elevado tamaño cristalino de las partículas de CuO y ZnO como ha indicado los análisis XRD. Los perfiles de reducción de las muestras CZA calcinadas (no presentadas en este abstract) presentan diferencias de acuerdo a las características de las partículas de CuO y su interacción con las partículas de ZnO. Las muestras envejecidas después de la cristalización de los precipitados en forma de malaquita (CZA100 and CZA160) presentan un perfil de reducción estrecho a baja temperatura (161°C) que indica la existencia de nanoestructuras CuO/ZnO homogéneas. La muestra derivada del precipitado amorfo (CZA30) también presenta un pico de reducción a baja temperatura pero con un ligero desplazamiento hacia temperatura superior (179°C) y con una mayor anchura que indica un menor desarrollo y heterogeneidad de las nanoestructuras CuO/ZnO. En el caso de la muestra CZA70 su perfil de reducción presenta menor reducibilidad de las especies CuO (227-275°C) como consecuencia del menor desarrollo de nanoestructuras CuO/ZnO existentes en esta muestra como indican los análisis XRD comentados anteriormente.

Las muestras reducidas de los precipitados tomados antes (CZA30) y después de la cristalización (CZA100) no presentan diferencias significativas en la morfología y tamaño de las nanopartículas de Cu y en su nanoestructuración con ZnO (Figura 4). En ambos casos se observan partículas de Cu de 8-10nm en contacto epitaxial sobre nanopartículas de ZnO. Por el contrario la muestra reducida CZA70 presenta partículas redondeadas de Cu de elevado tamaño (20-50 nm) segregadas de las partículas de ZnO. La microestructura de las partículas de Cu se analizó mediante XRD (no mostrados en este abstract). El análisis de los defectos de apilamiento de las partículas de cobre [5] mostró mayor número de defectos en las partículas metálicas de Cu en la muestra procedente del precursor amorfo (CZA30) respecto de las muestras envejecidas durante mayor tiempo tras la cristalización (CZA100 y CZA160). Los valores de área específica superficial de Cu en los catalizadores CZA reducidos determinados por quimisorción de

N₂O se presentan en la tabla 2. Los catalizadores con menor tamaño cristalino de Cu y mayor área superficial (CZA100 y CZA160) presentan los valores más elevados de superficie de Cu con cifras que se comparan con los mejores resultados publicados en bibliografía para composiciones similares [4]. En el extremo opuesto se encuentra la muestra CZA70 con el menor valor de exposición superficial de Cu consecuencia de su baja área superficial y elevado tamaño cristalino de las partículas de Cu. No obstante, los valores de quimisorción de N₂O no solo valoran los centros metálicos de Cu sino que también incluyen centros parcialmente reducidos de ZnO (ZnO_x) en contacto con partículas de Cu [7]. Los mayores valores de quimisorción de N₂O normalizados por área superficial BET y tamaño de partícula de Cu observado en las muestras envejecidas durante mayor tiempo (CZA100 y CZA160) indican una mayor contribución relativa de centros ZnO_x en estas muestras. Esta mayor concentración de centros ZnO_x puede estar relacionada con una mayor inserción de los iones de Al³⁺ en las partículas de ZnO.

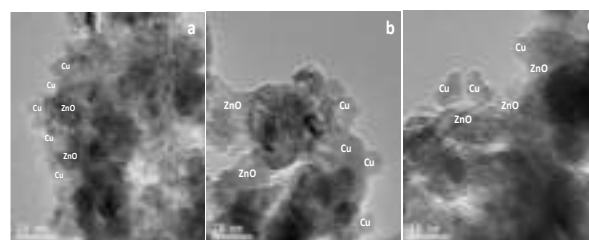


Figura 4. Microfotografías TEM de las muestras CZA reducidas (a) CZA30; (b) CZA70 (c) CZA100.

Tabla 2. Área BET, tamaño de partícula de Cu (TEM) y superficie específica de Cu (quimisorción de N₂O) de los catalizadores reducidos CZA

| | S_{BET} (m²/g) | dp Cu TEM (nm) | S_{Cu}N₂O (m²/g) |
|--------|--|---------------------------------|---|
| CZA30 | 29,5 | 9,3 | 21.7 |
| CZA70 | 40,3 | 35 | 7.3 |
| CZA100 | 83,0 | 10 | 38.3 |
| CZA160 | 74,5 | n.m. | 38.5 |

La actividad de los catalizadores CZA derivados de precipitados con diferente grado de envejecimiento se evaluó en la reacción de

síntesis de metanol a partir de gas de síntesis a 30 bar y 250°C (Fig. 5, tabla 3). Se observan notables diferencias en la actividad en función del tiempo de envejecimiento de los precipitados precursores de los catalizadores. Los catalizadores derivados de los precipitados envejecidos durante mayor tiempo tras la cristalización (CZA100 y CZA160) presentan valores de velocidad de producción intrínseca de metanol muy elevados (970-980 $\mu\text{molCH}_3\text{OH}/\text{min gcat}$, 17% conversión) y en línea con los mejores valores publicados en literatura. El catalizador derivado del precipitado amorfo (CZA30) presenta un nivel de actividad inferior con valores de velocidad de producción alrededor de 400 $\mu\text{molCH}_3\text{OH}/\text{min.gcat}$ mientras que el catalizador CZA70 es prácticamente inactivo de acuerdo a su baja exposición de Cu y su baja interacción con las partículas de ZnO. La actividad normalizada de los catalizadores CZA respecto de las áreas superficiales aparentes de Cu (Tabla 3) muestra un aumento para las muestras envejecidas durante mayor tiempo tras la cristalización que puede ser el resultado del efecto promotor adicional de los centros ZnO_x desarrollados en estas muestras.

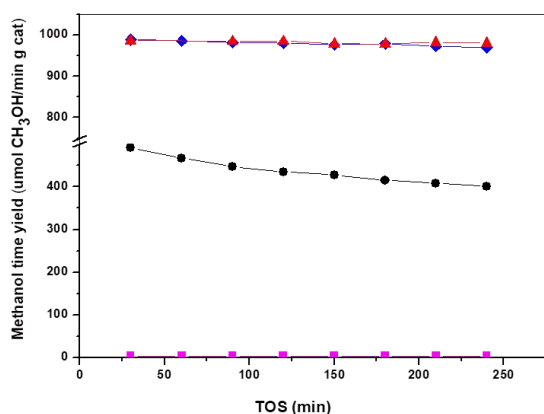


Figura 5. Velocidad de formación de metanol a partir de gas de síntesis sobre los catalizadores CZA: ● CZA30, ■ CZA70, ▲ CZA100, * CZA160, (P=30 bar, 250°C, GHSV= 32700h⁻¹, % mol gas de síntesis: H₂=58.8, CO=22 CO₂=4.5 N₂=14.7)

También los catalizadores CZA presentan diferencias en su estabilidad en reacción. El catalizador derivado del precursor amorfo (CZA30) pierde alrededor de un 20% de su actividad inicial tras cuatro horas en reacción mientras que los catalizadores envejecidos tras la cristalización de los precipitados (CZA100 y CZA160) presentan mejor estabilidad, con una pérdida de actividad menor del 2% (Tabla 3). A

destacar la elevada estabilidad presentada por el catalizador CZA100 que mantiene el 99.6% de su actividad inicial tras 4h en reacción bajo un nivel relativamente alto de conversión. El elevado nivel de estabilidad observado en esta muestra puede estar relacionado con la presencia de carbonatos residuales en concentración óptima que pueden impedir el crecimiento de los cristales de Cu y ZnO bajo condiciones de reacción [8].

Tabla 3. Datos de actividad en la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis sobre los catalizadores CZA:

| | TOF inicial(h-1) x10 ⁻³ | Relative activity (240min/initial) |
|--------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| CZA30 | 15.5 | 81.6 |
| CZA70 | 0.34 | n.d |
| CZA100 | 17.5 | 99.6 |
| CZA160 | 17.5 | 98.1 |

4. Conclusiones

El envejecimiento de los precipitados afecta a la meso- y nanoestructuración de catalizadores Cu/ZnO-Al (de composición optimizada Cu/Zn/Al=68:29:3). Se observa evolución de los precipitados con el envejecimiento desde una fase amorfa (georgeita de Zn) hacia estructuras de tipo malaquita con grado de inserción de Zn creciente con el tiempo de envejecimiento. El catalizador derivado del precipitado amorfo (CZA30) da lugar a partículas de cobre con buena dispersión y contacto con ZnO pero con una mesoestructuración irregular que da lugar a baja área superficial. Las muestras derivadas de precipitados en forma de malaquita con bajo grado de inserción de Zn (CZA70) se descomponen a baja temperatura produciendo segregación de CuO y ZnO y partículas grandes de Cu con baja interacción con el ZnO lo que conduce a una actividad prácticamente nula para la síntesis de metanol. Las muestras con mayor tiempo de envejecimiento producen precursores en forma de malaquita con mayor inserción de Zn que dan lugar a catalizadores con mesoestructuración y elevada área superficial. Los precursores poseen carbonatos que se descomponen a muy alta temperatura (T>500°C) y producen partículas de cobre dispersas en contacto con ZnO y mayor concentración de centros ZnO_x . Se observa un

aumento en la actividad normalizada y en la estabilidad de los catalizadores CZA derivados de los precipitados envejecidos durante mayor tiempo. Las mejoras en la actividad y estabilidad pueden estar relacionadas con el desarrollo de carbonatos que se descomponen a alta temperatura que pueden dar origen al desarrollo de ZnO_x e inhibir el crecimiento de los cristales de Cu y ZnO bajo condiciones de reacción. El máximo de actividad y estabilidad se observa para el catalizador envejecido durante 100 minutos. Tiempos de envejecimiento superiores dan lugar a valores similares de actividad intrínseca pero con un ligero descenso en la estabilidad del catalizador en reacción.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Industria, Economía y Competitividad mediante el proyecto CTQ2016-76505-C3-1- y a la CAM mediante el programa RESTOENE2 (S2013/MAE-2882).

6. Referencias

- [1] B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein, R. Schlögl, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 2039
- [2] D.M. Whittle, A.A. Mirzaei, J.S.J. Hargreaves, R.W. Joyner, C.H.J. Diely, S.H. Taylor, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, 4, 5915
- [3] S.H. Taylor, G. J. Hutchings, A. A. Mirzaei *Chem. Commun.* 1999, 1373; D. Waller, D. Stirling, F.S. Stone, M. S. Spencer, *Faraday Discuss* (1989) 87 107
- [4] J. Schumann, T. Lunkenbein, A. Tarasov, N. Thomas, R. Schlögl, M. Behrens, *ChemCatChem*, 2014, 6, 2889-2897
- [5] M. Schur, B. Bems, A. Dassenoy, I. Dasatkin, J. Urban, H. Wilmes, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003 42 3815-3817
- [6] B.E. Warren, *X-ray diffraction*, Dover Publications, New York 1990
- [7] M.B. Fichtl, J. Schumann, N.c. Jacobsen, M. Behrens, R. Schlögl, M. Muler, O. Hinrichsen, *Angew. Chem.* 2014, 126, 7163-7167
- [8] J. Schumann, A. Tarasov, N. Thomas, R. Schlögl, *Appl. Catal. A: Gen* 516, 2016. 117

CATALISADORES BASEADOS EM MANGANÊS COM ALTA ATIVIDADE PARA SÍNTESE DE METANOL

Humberto Blanco^a, Stevie Hallen Lima^a, Victor de Oliveira Rodrigues^a, Luz Amparo Palacio^b, Arnaldo da Costa Faro Jr^{a,*}.

^a *Laboratório de Catálise Heterogênea / Instituto de Química / Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil*

^b *Laboratório de Materiais em Engenharia Química / Instituto de Química / Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil*

*E-mail: farojr@iq.ufrj.br

Resumo

Foram preparados hidróxidos duplos lamelares (HDL), também denominados materiais tipo hidrotalcita, baseados em cobre, manganês e alumínio. A formação dos HDL e a incorporação de manganês na preparação foram bem-sucedidas e confirmadas por ICP, FTIR e DRX. Foram preparados três HDL com $x = 0,19$ (fração molar de Al^{3+}) e y (razão molar Mn^{2+}/Cu^{2+}) sendo 0,5 ou 2,0. Para a composição $y = 2,0$ foram usados dois métodos de preparação nos quais variou-se o pH. Óxidos mistos (catalisadores mássicos) foram obtidos por calcinação dos HDL, caracterizados e avaliados na reação de obtenção do metanol a partir de gás de síntese ($CO/H_2=1:2$). O catalisador preparado em pH maior exibiu características superiores às de seu análogo. O catalisador com maior proporção de Mn e preparado a pH mais elevado foi o material mais ativo na conversão de CO, apresentando mais do que o dobro da atividade de um catalisador comercial de CuZnAl. Não há, em nosso melhor conhecimento, registro na literatura de composições elementares mais ativas do que CuZnAl para síntese do metanol.

Palavras Chave: síntese de metanol, hidróxidos duplos lamelares, materiais tipo hidrotalcita, CuMnAl.

Abstract

Double-layered hydroxides (LDH), also known as hydrotalcite type materials, based on copper, manganese and aluminum were prepared. The incorporation of manganese into the structure was successful and confirmed by ICP, FTIR and DRX. Three LDH were prepared with $x = 0,19$ (Al^{3+} molar fraction) and y (molar Mn^{2+}/Cu^{2+} ratio) being 0.5 or 2.0. For the composition $y = 2.0$, two preparation methods were used, at different pH. Mixed oxides (bulk catalysts) were obtained by calcination of the LDH. The mixed oxides were characterized and evaluated in the methanol synthesis reaction from synthesis gas ($CO/H_2=1:2$). The catalyst prepared at higher pH showed better activity than its analogue. The catalyst with the largest Mn proportion and prepared at higher pH was the most active material in the conversion of methanol. This material presented more than twice the activity of a commercial CuZnAl catalyst. To the best of our knowledge, there are no reports in the literature of element combinations more active than CuZnAl for methanol synthesis

Keywords: methanol synthesis, layered double hydroxides, hydrotalcite-type materials, CuMnAl.

1. Introdução

O metanol é um composto de grande importância industrial que tem atraído muito interesse ao longo dos anos. É usado como matéria-prima na síntese de importantes produtos químicos como, por exemplo, dimetiléter, ácido acético, metil terc-butil éter, formaldeído e clorometano. Também pode ser usado como um portador de energia para armazenamento e transporte de hidrogênio. Outra possibilidade é seu uso como combustível. Por isso, tanto a síntese, quanto a decomposição de metanol são de grande importância na indústria, atualmente e no futuro próximo [1].

A síntese de metanol já é um processo bem estabelecido. Seu catalisador, essencialmente Cu/ZnO/Al₂O₃, que tem sido alvo de constantes pesquisas nos últimos 40 anos, não sofreu, no entanto, modificações radicais [2]. Consiste na hidrogenação do monóxido de carbono ou dióxido de carbono numa mistura de gás de síntese (H₂/CO) usando altas pressões (50 a 100 bar) e temperaturas moderadas (200 a 300°C), via processos catalíticos heterogêneos, representando uma demanda anual de aproximadamente 50 milhões de toneladas [3-5].

O catalisador para a síntese de metanol tem sido o objetivo principal de pesquisa na otimização do processo [6]. Além da obtenção de um catalisador com alta atividade, seletividade e longa vida, também é importante que o catalisador possua elevada área específica e uma alta dispersão dos sítios ativos [6]. Visando aperfeiçoar o catalisador, sua composição e método de preparo têm sido amplamente estudados [7-9]. Os estudos sobre a composição centraram-se fundamentalmente no sistema ternário Cu/ZnO/Al₂O₃. Na literatura também foram reportados novos catalisadores com base em níquel, cobre e suas misturas e catalisadores de partículas ultrafinas [10].

Os compostos tipo hidrotalcita ou hidróxidos duplos lamelares (HDL) são minerais da família das argilas aniônicas. A fórmula geral que representa as argilas aniônicas é $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH^-)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}].mH_2O$, onde M²⁺ e M³⁺ são cátions divalentes e trivalentes, respectivamente, Aⁿ⁻ é um ânion de compensação, m é a quantidade de água entre as lamelas e x é a fração molar do metal trivalente. O preparo dos materiais é simples e quanto à composição permite uma ampla gama de constituintes assim como também suas proporções relativas. Os catalisadores oriundos da decomposição dos HDL são, em geral, soluções sólidas com boa dispersão das fases ativas,

estabilidade térmica e alta área específica [11].

No presente trabalho, foram preparados catalisadores mássicos de um sistema trimetálico contendo Mn, Cu e Al, oriundos de HDL mantendo o valor de x (fração molar de Al³⁺ em relação a todos os metais) constante em 0,19 e variando y (relação molar Mn²⁺/Cu²⁺). Para a composição y = 2,0 foram usados dois métodos de preparação em valores de pH diferentes. Os catalisadores foram avaliados na reação de síntese do metanol empregando gás de síntese e usando o catalisador comercial de síntese de metanol (CCSM) à base de CuZnAl como referência da atividade.

Este trabalho faz parte de um projeto mais amplo em que o catalisador de síntese de metanol será empregado, em conjunto com um de desidratação do metanol, na síntese direta do dimetiléter a partir de gás de síntese. Como a reação de desidratação de alcoóis requer sítios ácidos e sódio é um veneno para estes sítios, um dos objetivos do presente trabalho foi também a obtenção de catalisadores de síntese de metanol a partir de matérias-primas livres de sódio, o que também se constituiu em aspecto original da pesquisa [12].

2. Experimental

2.1 Sínteses dos precursores HDL e catalisadores

Os precursores foram preparados usando o método de precipitação a pH controlado. Duas soluções foram adicionadas a um reator de vidro, uma contendo os nitratos dos metais (essa solução tinha as quantidades apropriadas de cada um; Cu(NO₃)₂·3H₂O 0,1 M, Al(NO₃)₃·9H₂O 0,1 M e Mn(NO₃)₂·4H₂O 0,3 M) e outra contendo uma mistura de bicarbonato de amônio mais carbamato de amônio (conhecido comercialmente como carbonato de amônio) 0,05 M e hidróxido de amônio 0,7 M. O pH (6,5 ou 8,0) e temperatura (338 K) foram mantidos constantes. A suspensão foi envelhecida por 18 h e posteriormente o precipitado foi filtrado e lavado abundantemente com água e seco a 373 K durante 4 h.

Foram preparados três HDL trimetálicos contendo Al como metal trivalente, bem como Mn e Cu, como metais divalentes, todos com x = 0,19, porém com y = 0,5 ou y = 2,0. No caso de y = 2,0 dois valores de pH de precipitação foram empregados (pH = 6,5 ou 8,0). A nomenclatura adotada foi CuMnYpHX, onde Y é o valor nominal da relação molar Mn²⁺/Cu²⁺ e X é o pH de precipitação. Assim, por exemplo, CuMn2pH6,5 é o HDL com Mn²⁺/Cu²⁺ nominal

igual a 2,0 e pH de precipitação igual a 6,5.

Para a obtenção dos óxidos mistos os precursores foram calcinados a 673 K durante 3 h com uma taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹. A nomenclatura dos materiais calcinados é a mesma da dos HDL precursores, acrescidos da letra C. Nos óxidos mistos reduzidos, substitui-se a letra C pela letra R.

2.2 Caracterização

Para coletar os difratogramas de raios X dos HDL precursores e dos óxidos mistos foi utilizado um difratômetro de pó marca Rigaku modelo Ultima IV, dotado de um tubo de raios X com anodo de Cu, com radiação CuK_α (λ = 0,154056 nm), operado a 40 kV e 20 mA. Os difratogramas foram medidos na faixa (2θ) entre 5-80° a 2° min⁻¹.

Os espectros de infravermelho (IV) dos HDL precursores foram obtidos à temperatura ambiente empregando um espectrofotômetro Nicolet 6700-FT-IR. Os espectros foram coletados na faixa de 4000-400 cm⁻¹, fazendo 16 varreduras com uma resolução espectral de 4 cm⁻¹.

A quantificação dos elementos nos óxidos mistos foi feita num espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, Radial) marca Spectro, modelo Arcos.

Os espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e a composição superficial dos óxidos mistos foram determinados num espectrômetro da Thermo Scientific ESCALAB 250 XI, equipado com anodo duplo de Al/Mg e um analisador hemisférico concêntrico.

As áreas específicas dos óxidos mistos foram determinadas pelo método BET [13] a partir da fissorção de N₂ a 77 K num equipamento volumétrico automatizado Micromeritics ASAP 2010C.

A difração de raios X *in situ* foi realizada usando dados coletados no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, Brasil). A fonte de luz possui um monocromador de Si (111). Os padrões foram obtidos na faixa de 25-55° em 2θ, com um comprimento de onda de 0,154922 nm.

2.3 Testes catalíticos

As medidas de atividade dos catalisadores na reação de síntese de metanol foram conduzidas num reator contínuo tipo tanque agitado da Autoclave Engineers, modelo Mini Reactor de 50 mL, controlado por uma unidade computacional SENTINEL. Os catalisadores foram suspensos em

25 mL de n-hexadecano e adicionados ao reator para reduzi-los *in situ* sob 50 bar de pressão de H₂, 538 K de temperatura e agitação de 500 rpm, durante 18 h. Ao final da redução, o H₂ foi trocado por gás de síntese (CO/H₂) para começar a reação. As vazões de H₂ (120 mL min⁻¹) e CO/H₂ (170 mL min⁻¹) foram controladas usando um controlador de vazão mássica marca Brooks. A composição do meio reacional foi monitorada continuamente durante 8 h, empregando um cromatógrafo a gás em linha, marca Shimadzu modelo GC-2010, equipado com uma coluna capilar CP-Porabond Q (50 m x 0,32 mm x 0,45 μm) e um detector de condutividade térmica (TCD). Cada substância foi identificada e as áreas foram corrigidas pelos fatores de resposta do TCD obtidos no laboratório e extraídos da literatura [12, 14]. O pseudo TOF foi calculado a partir das seguintes expressões:

$$\text{Pseudo TOF} = V_{mCu} \times PM_{Cu} \quad (1)$$

Onde V_{mCu} é velocidade de reação por massa de cobre e PM_{Cu} é massa molar do Cu. V_{mCu} foi calculado a partir de:

$$V_{mCu} = \frac{V_t}{m_{Cu}} \quad (2)$$

Onde V_t é a velocidade de reação e m_{Cu} é a massa de Cu usada nos testes catalíticos. Finalmente V_t foi calculado:

$$V_t = \frac{\text{Vazão de CO} \times \text{Conversão}}{100} \quad (3)$$

Onde vazão de CO se refere à vazão de CO na entrada do reator catalítico.

As frações molares de Cu, Zn e Al em CCSM catalisador comercial usado como referência da atividade nesse trabalho, são 0,56, 0,28 e 0,16, respectivamente, em relação aos elementos metálicos.

3. Resultados e discussão

As Figuras 1 e 2 apresentam os difratogramas dos HDL precursores e dos óxidos mistos respectivamente. Observam-se linhas intensas e finas para baixos valores de 2θ e linhas menos intensas e mais assimétricas a elevados valores de 2θ, típicas de HDL [11].

O parâmetro c , relacionado ao tamanho do ânion (CO₃²⁻), foi calculado a partir da reflexão (003) e o parâmetro a proporcional ao raio iônico dos cátions divalentes (Cu²⁺ e Mn²⁺) e do valor de x foi calculado a partir da reflexão (110) e são apresentados na Tabela 1. Os valores dos parâmetros a e c determinados são típicos de HDL e correspondem aos valores esperados para o ânion e cátions usados nas sínteses. Os

difratogramas dos óxidos mistos (Figura 2) evidenciam perda da estrutura lamelar e da cristalinidade quando comparados aos materiais antes da calcinação. Verifica-se a presença da fase de CuO na amostra com $y = 0,5$. Nas outras duas a fase está mais amorfa, pois os picos não estão bem definidos, e aparece um halo amorfo na faixa dos picos principais do CuO.

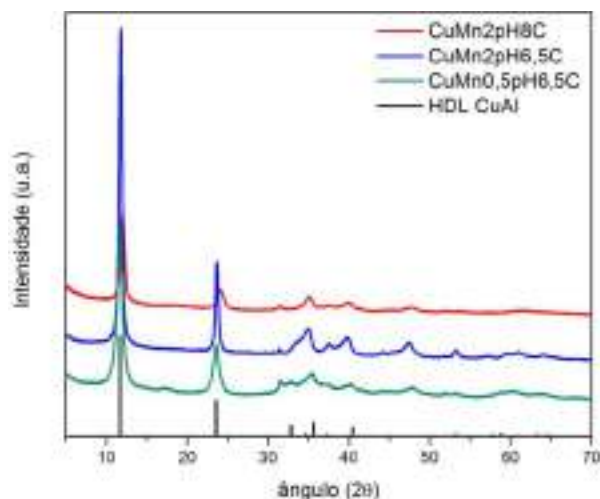


Figura 1. DRX dos HDL precursores, CuMn0,5pH6,5 em verde, CuMn2pH6,5 em azul, CuMn2pH8 em vermelho e HDL padrão de Cu e Al (ICDD 00-046-0099) em preto.

Os espectros de IV dos HDL são apresentados na Figura 3, onde pode-se verificar um pico de absorção em $ca. 3500\text{ cm}^{-1}$ correspondente à vibração de estiramento da ligação hidrogênio nos grupos (OH) nas lamelas dos HDL e água absorvida ou adsorvida. Em $ca. 1360\text{ cm}^{-1}$ aparece o pico de absorção do ânion carbonato (CO_3^{2-}) [11].

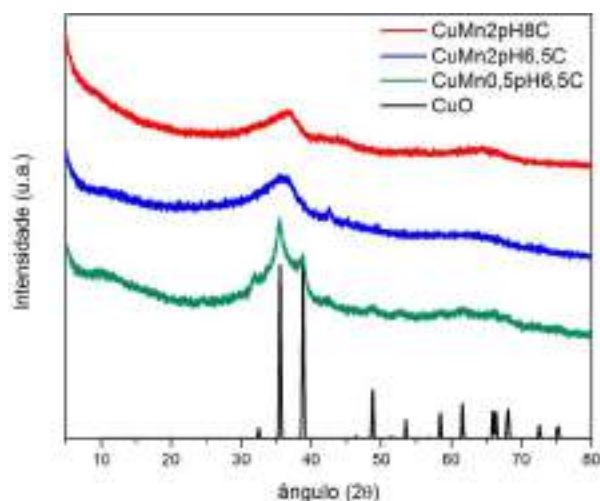


Figura 2. DRX dos óxidos mistos; CuMn0,5pH6,5C em verde, CuMn2pH6,5C em azul, CuMn2pH8C em vermelho e padrão de CuO (ICSD 16025) em preto.

Os resultados, tanto da composição elementar global, quanto na superfície dos óxidos mistos, são mostrados na Tabela 2. Pode-se observar que a diferença na composição elementar global para os métodos de preparo de CuMn2pH6,5 e CuMn2pH8 é mínima para o alumínio, mas para cobre e sobretudo para manganês é mais significativa.

Tabela 1. Parâmetros da célula unitária a e c .

| Material | $d(003)$ (Å) | $d(110)$ (Å) | c (Å) | a (Å) |
|--------------|-----------------|-----------------|------------|------------|
| CuMn0,5pH6,5 | 7,59 | 1,53 | 22,77 | 3,06 |
| CuMn2pH6,5 | 7,54 | 1,53 | 22,63 | 3,05 |
| CuMn2pH8 | 7,54 | 1,53 | 22,61 | 3,05 |

Apesar de o cobre ser o metal mais abundante nos óxidos mistos, observou-se para todos os materiais um enriquecimento superficial de alumínio e praticamente constante. O teor de manganês foi próximo no volume e na superfície em todos os óxidos mistos.

Na Tabela 2 apresentam-se os valores das áreas específicas, chamando-se atenção para CuMn2pH8C, que possui uma área específica muito maior que a dos demais materiais.

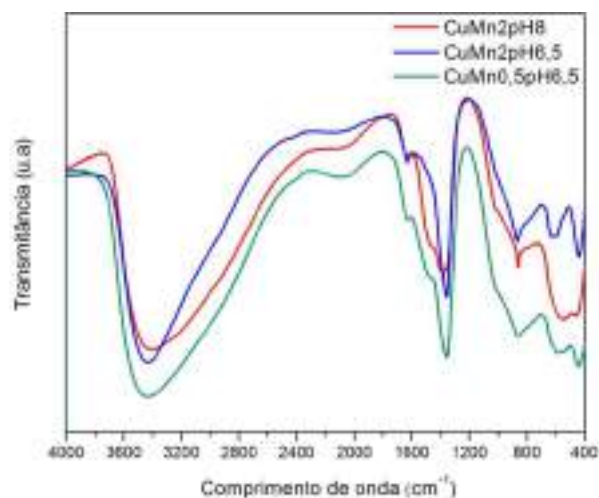


Figura 3. Espectros IV dos HDL precursores CuMn0,5pH6,5 em verde, CuMn2pH6,5 em azul, CuMn2pH8 em vermelho.

Os valores de x e y nominais e experimentais são apresentados na Tabela 3. Um maior valor de x e um menor valor de y que o nominal foi observado para todos os materiais. Entretanto, a razão molar Cu/Al (z) observada foi praticamente igual à nominal, razão pela qual se conclui que os desvios observados em x e y se devem a que o manganês não foi completamente incorporado nos HDL precursores. O baixo teor de manganês incorporado nos HDL pode ser atribuído às diferenças dos raios iônicos dos metais divalentes com respeito ao raio iônico do magnésio. Cátions

divalentes com raios iônicos muito diferentes do raio iônico do magnésio ($Mg^{2+} = 0,65 \text{ \AA}$) não formam facilmente HDLs [11], razão pela qual pode ter sido tão difícil a incorporação de manganês (raio iônico $Mn^{2+} = 0,80$).

Tabela 2. Composição elementar e área específica óxidos mistos.

| Material | Mn ^a | Cu ^a | Al ^a | S _{BET} ^c |
|---------------|--|--|--|-------------------------------|
| CuMn0,5pH6,5C | 0,07 ^a 0,05 ^b | 0,69 ^a 0,17 ^b | 0,24 ^a 0,78 ^b | 76,56 |
| CuMn2pH6,5C | 0,09 ^a 0,07 ^b | 0,56 ^a 0,14 ^b | 0,35 ^a 0,78 ^b | 61,07 |
| CuMn2pH8C | 0,22 ^a 0,18 ^b | 0,47 ^a 0,11 ^b | 0,31 ^a 0,71 ^b | 148,99 |
| CCSMC | 0,28 ^d | 0,56 ^a | 0,15 ^a | 84 |

^aFração molar do elemento por ICP. ^bFração molar do elemento por XPS. ^cm² g⁻¹. ^dFração molar do Zn por ICP.

Os valores de γ observados para CuMn2pH6,5C e CuMn2pH8C foram diferentes apesar de terem a mesma composição nominal. A razão dessa diferença pode estar relacionada ao pH de preparo. Na co-precipitação de dois ou mais cátions em condições de baixa supersaturação, geralmente é preciso precipitar em condições de pH maior ou igual àquele para o qual o hidróxido mais solúvel precipita. O pH da precipitação dos hidróxidos de cobre e manganês são 5,0 e 8,5 respectivamente. A pH 6,5 o hidróxido de cobre precipita, mas o hidróxido de manganês não precipita. O método de síntese usando pH 8,0 é mais favorável para a precipitação do hidróxido de manganês.

Tabela 3. Valores de fração molar de Al³⁺ (x), relação molar Mn²⁺/Cu²⁺ (y) e razão molar Cu/Al (z).

| Material | x ^b | y ^b | z ^a | z ^b |
|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| CuMn0,5pH6,5C | 0,24 | 0,10 | 2,84 | 2,88 |
| CuMn2pH6,5C | 0,35 | 0,15 | 1,42 | 1,60 |
| CuMn2pH8C | 0,31 | 0,46 | 1,42 | 1,52 |

^aValor nominal. ^bValor experimental determinado por ICP.

Na figura 4 exibem-se os dados de DRX *in situ* a 538 K sob atmosfera de H₂, na qual se pode observar o desaparecimento da fase de CuO e o aparecimento da fase de Cu⁰ em todos os materiais. Foi também calculado o diâmetro de partícula (D_p) usando a equação de Scherrer a partir da largura a meia altura em $2\theta = 43,32$ (ver tabela 4), da qual se pode estabelecer um menor tamanho do cristalito de cobre para CuMn2pH8R.

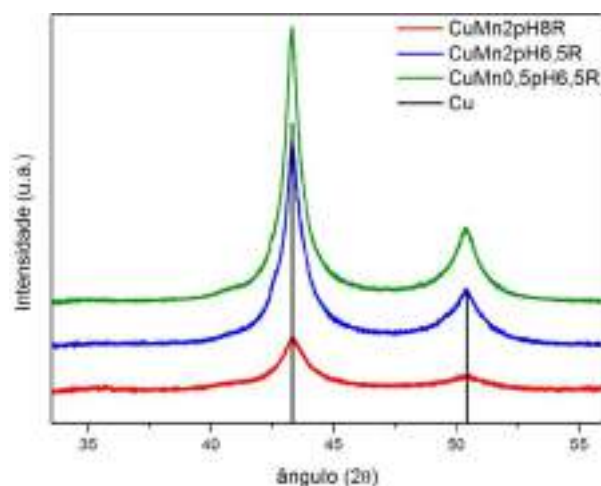


Figura 4. DRX dos catalisadores reduzidos *in situ* a 538 K e 40mL min⁻¹ de H₂; CuMn0,5pH6,5R em verde, CuMn2pH6,5R em azul, CuMn2pH8R em vermelho e padrão Cu (ICSD 43493) em preto.

Na Figura 5, apresentam-se os resultados de conversão de CO na reação de síntese de metanol a partir de gás de síntese.

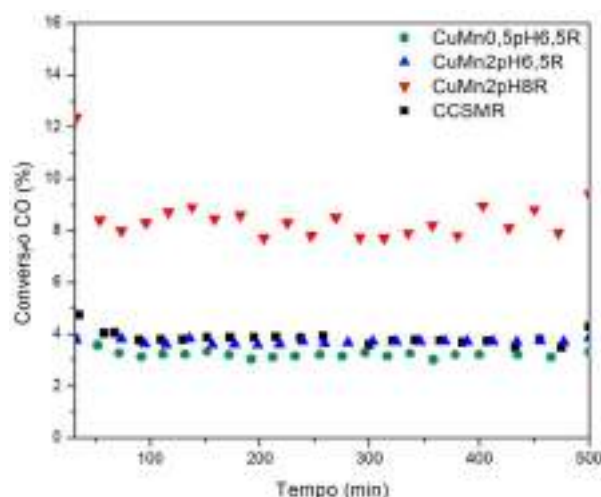


Figura 5. Conversão de CO na síntese de metanol a 538 K, 50 bar e 500 rpm, empregando os catalisadores CuMn0,5pH6,5R em verde, CuMn2pH6,5R em azul, CuMn2pH8R em vermelho e o CCSM como referência em preto.

Todos os catalisadores demonstraram boa estabilidade ao longo da reação. Na Tabela 4 apresentam-se os valores de pseudo frequência de reação (pseudo TOF) em relação à quantidade em mol de cobre empregada em cada teste. As atividades dos catalisadores CuMn0,5pH6,5R e CuMn2pH6,5R são semelhantes ao CCSM. Os melhores resultados na reação de metanol foram obtidos com a composição CuMn2pH8R, da qual não há resultados prévios relatados na literatura, sendo sua atividade incrementada em mais de 100% quando comparada ao CCSM.

Tabela 4. Medida de atividade e diâmetro de partícula

| Material | Pseudo TOF (h ⁻¹) | D _p (nm) |
|---------------|-------------------------------|---------------------|
| CuMn0,5pH6,5R | 3,40 | 10,7 |
| CuMn2pH6,5R | 3,96 | 8,7 |
| CuMn2pH8R | 8,68 | 6,4 |
| CCSMR | 4,25 | 18 ^a |

^aReferência 12.

CuMn2pH8R foi o material mais ativo na conversão de CO. Uma das possíveis razões é sua alta área específica, muito superior à média dos outros materiais testados nesse trabalho. Quanto à composição superficial, os teores de alumínio e cobre não variam muito em todos os materiais. Entretanto, os teores de manganês para os materiais CuMn0,5pH6,5C e CuMn2pH6,5C são muito similares 0,05 e 0,07 (ver Tabela 2) respectivamente, o teor de manganês para CuMn2pH8C foi muito maior quando comparados a CuMn0,5pH6,5C e CuMn2pH6,5C, o que poderia estar relacionado à diferença entre as atividades. Na realidade, diversos fatores, provavelmente correlatos (maior área específica, maior teor de Mn global e superficial e menor tamanho de cristalito de Cu⁰), podem contribuir para a maior atividade de CuMn2pH8.

4. Conclusões

Foram sintetizados com sucesso HDL baseados em Cu, Mn e Al, variando y e o pH. Os agentes precipitantes empregados eram livres de sódio para os quais não existe menção na literatura em nosso melhor conhecimento. O CuMn2pH8 apresentou grandes diferenças quanto às características e atividade quando comparado com CuMn0,5pH6,5 e CuMn2pH6,5, apesar de pertencer ao mesmo sistema. CuMn2pH8C apresentou uma área específica maior que todos os outros materiais, também uma concentração superficial de manganês maior que CuMn0,5pH6,5C e CuMn2pH6,5C, e um diâmetro de partícula de Cu menor quando comparado a CuMn0,5pH6,5C e CuMn2pH6,5C. Em resumo CuMn2pH8 é um catalisador novo, significativamente mais ativo que os demais materiais testados neste trabalho, incluindo um catalisador comercial de CuZnAl, a combinação elementar geralmente empregada em catalisadores industriais.

5. Agradecimentos

Aos laboratórios multiusuários de IV, DRX e XPS do IQ-UFRJ. Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas medidas de DRX *in situ* mediante a proposta 20170209 na linha XPD. Agradecemos a CNPq pelo suporte financeiro através do projeto 460424/2014-9. ACFJ agradece ao CNPq por bolsa de produtividade em pesquisa. HB agradece a CAPES pela bolsa de Doutorado.

6. Referências

- [1] A. Rozovskii, G.Lin, *Top. Catal*, 22 (2003) 137–150.
- [2] M. Twigg, M. Spencer, *Top. Catal*, 22 (2003) 191–203.
- [3] M.Behrens, *et al.* *Industrial Catalysts. Science*, 759 (2012) 893–898.
- [4] K. Xiao, Q. Wang, L. Zhong, *Catal. Letters*, 147 (2017) 1581–1591.
- [5] J. Van Rensburg, M.Petersen, M.Datt, V. Den Berg, P. Van Helden, *Catal. Letters*, 145 (2015) 559–568.
- [6] X. Liu, G. Lu, Z. Yan, J. Beltramini, *Ind. Eng. (2003)* 6518–6530.
- [7] T. Fleisch, R.Mieville, *Journal of Catalysis*, 90 (1984) 165.
- [8] A. Bridgewater, M. Wainwright, D. Young, *Appl. Catal*, 28 (1986) 241.
- [9] W. Pan, R. Cao, D. Roberts, G. Griffin, *Journal of Catalysis*, 114 (1988) 440.
- [10] Qi Sun, Y. Zhang, H. Chen, J. Deng, D. Wu, S. Chen, *Journal of the Catalysis*, 167 (1997) 92–105.
- [11] F. Cavani, F. Trifiro, A.Vaccari, *Catalysis Today*, 11 (1991) 173–301
- [12] S. Lima, A. Forrester, L.A. Palacio, A.C. Faro Jr, *Applied Catalysis A*, 488 (2014) 19–27.
- [13] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309–319.
- [14] A. Messner, D. Rosie, P. Argabright, *Analytical Chemistry*, 31 (1959) 230–233.

CATALISADORES DE HIDROCONVERSÃO DE HIDROCARBONETOS: DA INVESTIGAÇÃO FUNDAMENTAL À REALIDADE INDUSTRIAL

Pedro S. F. Mendes^{a,b,1*}, João M. Silva^{a,c}, M. Filipa Ribeiro^a, Antoine Daudin^b, Christophe Bouchy^b

^a Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

^b IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France

^c ADEQ, ISEL - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, 1959-007 Lisboa, Portugal

¹ Instituição actual: Laboratory for Chemical Technology, Technologiepark 914, Ghent University, 9052 Gante, Bélgica

*E-mail: pedro.f.mendes@tecnico.ulisboa.pt

Resumo

Com o intuito de compreender os fenómenos fundamentais que ocorrem no processo de hidroconversão de hidrocarbonetos em condições industriais, catalisadores bifuncionais à base de zeólito HUSY foram estudados em dois sistemas catalíticos com complexidades distintas: Pt/HUSY (“ideal”) e NiMoS/(HUSY+Al₂O₃) (“real”), ou seja um sistema simples de investigação fundamental e um mais próximo da realidade industrial. Estes catalisadores foram testados na hidroconversão do *n*-hexadecano. No sistema “real”, foram introduzidos H₂S e NH₃ na mistura reacional. Os resultados aqui apresentados demonstram que os sistemas catalíticos “reais” NiMoS/(zeólito+Al₂O₃) podem atingir o patamar de selectividade conseguido pelos catalisadores “ideais” Pt/zeólito, desde que as suas funções catalíticas estejam equilibradas. Para tal, a concentração de centros ácidos no catalisador “real” deverá ser bastante inferior à concentração típica para um zeólito, devido à baixa capacidade hidrogenante da fase NiMoS. Industrialmente podem atingir-se estas condições através da diluição do zeólito no catalisador NiMoS e da inibição dos centros ácidos por adsorção do amoníaco presente no meio reaccional. Em contrapartida, a actividade catalítica do catalisador “real” será bastante inferior. Desta forma, este trabalho permite fazer a ponte entre os catalisadores estudados normalmente na literatura científica e os catalisadores industriais.

Palavras chave: catalisadores bifuncionais, hidroconversão, zeólito HUSY, Pt, NiMoS.

Abstract

Bifunctional catalysts comprising acid and hydrogenation-dehydrogenation functions are of utmost importance in the production of liquid fuels through hydroconversion processes. Aiming at shedding light at the origin of the fundamental phenomena taking place under industrial-like conditions, this study focused on the investigation of catalysts based on HUSY in two catalytic systems with different complexities: Pt/HUSY (“ideal”) and NiMoS/(HUSY+Al₂O₃) (“real”), i.e. from ideality to reality. The catalysts were evaluated in the hydroconversion of *n*-hexadecane. In “real” system, H₂S and NH₃ were added to the reaction medium. “Real” catalysts were revealed to be as selective as “ideal” ones, provided that NiMoS-catalysts are well-balanced. In industrial conditions, the adequate level of balance in NiMoS-catalysts was shown to be ensured through both zeolite dilution in the catalyst formulation and inhibition of Brønsted acid sites by ammonia. Furthermore, one may hint that, as long as the HDH function is granted by a promoted transition metal sulphide (i.e. a function with relatively weak hydrogenating activity), “real” catalysts will be restrained a much lower activity than “ideal” catalysts in order to keep an acceptable selectivity. In a nutshell, this work enlightens the key parameters playing a role in the different catalytic systems, bridging the gap between ideality and reality and providing thereby guidelines to an enhanced design of industrial catalysts.

Keywords: bifunctional catalysts, HUSY zeolite, Pt, NiMoS.

1. Introdução

Os processos de hidroconversão permitem a conversão de cargas pesadas, provenientes tanto de fontes fósseis como renováveis, em combustíveis líquidos de elevada qualidade [1]. Para tal, estes processos funcionam com elevadas pressões de hidrogénio e em presença de um catalisador heterogéneo bifuncional.

Os catalisadores bifuncionais contêm uma função ácida (em geral, um zeólito) e uma função hidrogenante-desidrogenante (que tanto pode ser Pt com um sulfureto de um metal de transição, Mo ou W, promovido por um segundo metal, Co ou Ni) [2]. O comportamento destes catalisadores depende das propriedades dos centros activos e, mais especificamente, da razão entre a quantidade de centros metálicos e a quantidades de centros ácidos de Brønsted (n_M/n_A) [3] e da distância entre estes dois tipos de centros activos (d_{M-A}) [4]. Na verdade, para um dado conjunto de condições operatórias (caudal, pressão e temperatura), quanto mais elevado for n_M/n_A e menor for d_{M-A} , melhores serão a actividade, selectividade e estabilidade do catalisador bifuncional [3, 4]. Quando estas atingem o seu valor máximo, estamos em presença de um catalisador dito “equilibrado” [1, 2]. Nesta situação, a velocidade da reacção de hidroconversão é determinada pelas reacções que ocorrem nos centros ácidos, dependendo, então, exclusivamente das propriedades do zeólito.

Os trabalhos da comunidade científica têm-se focado na melhoria das propriedades dos zeólitos, em geral, e no aumento da acessibilidade aos centros activos, em particular [5]. No entanto, aquando da preparação dum catalisador industrial, o zeólito é sujeito a um processo de extrusão (usando como ligante uma alumina) que poderá modificar drasticamente as suas propriedades [6]. Além disso, a função metálica poderá ficar depositada nos poros da alumina em vez de se depositar nos poros do zeólito, aumentando dessa forma a distância entre os centros metálicos e os centros ácidos. Finalmente, as fracções petrolíferas podem conter quantidades significativas de compostos azotados que inibem os centros ácidos dos zeólitos, devido à sua basicidade [2].

Em relação à função hidrogenante, os metais nobres são conhecidos pela sua elevada capacidade hidrogenante, mas desactivam de forma rápida quando postos em contacto com compostos de enxofre presentes nas fracções petrolíferas [7]. Assim, os catalisadores industriais são à base de sulfuretos de metais de transição (apesar da sua fraca capacidade hidrogenante), enquanto na maioria dos estudos científicos são à base de

platina [8].

Em suma, existem diferenças substanciais entre a simplicidade/idealidade dos catalisadores do tipo Pt suportada em zeólito e a realidade das cargas industriais e a complexidade dos catalisadores do tipo NiMoS suportados em extrudidos de zeólito e alumina. Além disso, a complexidade inerente às condições industriais limita a compreensão dos fenómenos fundamentais em jogo. Assim, neste trabalho, catalisadores à base do mesmo zeólito HUSY foram minuciosamente estudados utilizando dois sistemas catalíticos de complexidades diferentes: Pt/zeólito (dito “ideal”), e NiMoS/ (zeólito+Al₂O₃) (dito “real”). Estes catalisadores foram testados na hidroconversão do *n*-hexadecano em condições operatórias comparáveis. No caso “real”, foram adicionados H₂S e NH₃ ao sistema reaccional.

2. Experimental

O zeólito utilizado foi um HUSY, com uma razão molar Si/Al de 16,7. Os catalisadores à base de platina (Pt/zeólito) foram preparados por impregnação a seco [9]. Os catalisadores à base de sulfuretos de molibdénio e níquel (NiMoS/(alumina+zeólito)) foram preparados por impregnação a seco de extrudidos de zeólito com alumina. Tanto os detalhes experimentais da extrusão [10] como da impregnação [11] estão reportados na literatura.

A análise química dos catalisadores foi realizada por fluorescência de raios-x. O número e a dispersão dos centros metálicos de platina foram quantificados por titulação H₂-O₂ [9]. Os centros do tipo sulfureto de molibdénio promovidos por níquel (responsáveis pela capacidade hidrogenante dos catalisadores NiMoS [2]) foram quantificados por espectroscopia de fotoelectrões de raios-x [12]. A quantificação dos centros ácidos foi efectuada em condições *operando* através da hidroconversão de ciclohexano a diferentes pressões parciais de amoníaco [12].

A hidroconversão de *n*-hexadecano foi realizada em reactores de leito fixo, a uma pressão de 41 bar e com uma razão molar de H₂/*n*-C₁₆ de 12. Os catalisadores de Pt foram activados *in situ* a 723 K sob fluxo de H₂ (4 NL h⁻¹ g⁻¹). Durante a reacção, o *n*-hexadecano foi alimentado puro, tendo-se variado o tempo de contacto entre 0,01 e 0,05 h e a temperatura entre 528 e 548 K. Os catalisadores NiMoS foram activados *in situ* a 673 K sob fluxo de H₂, contendo H₂S (44.1 kPa) e NH₃ (3.1 kPa). Neste caso, além de *n*-hexadecano, a carga líquida continha dimetil dissulfureto e anilina, os quais se

decomposaram, em condições reaccionais, H₂S (11.1 kPa) e NH₃ (3.1 kPa), respectivamente. O tempo de contacto foi variado entre 1 e 5 h e a temperatura entre 583 K e 633 K. Os métodos analíticos e o tratamento dos resultados encontram-se explicitados num trabalho anterior [13].

3. Resultados e discussão

3.1. Propriedades

O zeólito HUSY tem uma topologia do tipo FAU que apresenta uma rede porosa tridimensional com supercavidades de 12 Å, mas em que as aberturas dos poros têm um diâmetro de 7,4 Å. Em termos das propriedades ácidas (de Brønsted), estas resultam da presença de átomos de alumínio (IV) na estrutura dos zeólitos e consequente formação de cargas negativas nos átomos de oxigénios adjacentes [14]. Assim, a acidez de Brønsted dos zeólitos depende sobretudo da razão Si/Al e da presença de catiões de compensação. Para o zeólito em questão, o teor de catiões de compensação era inferior a 15% do total de átomos Al(IV) [15] e, portanto, a concentração de centros ácidos de Brønsted foi considerada equivalente à concentração de Al(IV) (820 μmol g⁻¹ [9]).

Por forma a otimizar a razão n_M/n_A nos dois tipos de catalisador (i.e. Pt e NiMoS), prepararam-se amostras com diferentes teores de metal e testaram-se cataliticamente [12]. Neste trabalho são apenas apresentados os catalisadores considerados óptimos cuja composição é apresentada na Tabela 1. As técnicas experimentais utilizadas foram referidas na secção anterior.

Tabela 1. Teor em metal e concentração de centros metálicos e ácidos.

| Catalisador | Teor em metal (%) | n _M (μmol g ⁻¹) | n _A (μmol g ⁻¹) | n _M /n _A |
|--|------------------------|--|--|--------------------------------|
| Pt/HUSY | 0,73 | 19 | 820 | 0,023 |
| NiMoS/(HUSY+Al ₂ O ₃) | 12,0 (Mo) ^b | 280 | 97 | 2,9 |
| NiMoS/(HUSY+Al ₂ O ₃) em reacção ^a | 12,0 (Mo) ^b | 280 | 0,31 | 900 |

^a Temperatura de 623 K e pressão parcial de NH₃ de 2,8 kPa.

^b Teor em níquel: 3,0 % (m/m).

De acordo com os dados da Tabela 1, o teor em Pt necessário foi claramente inferior ao teor em Mo. Além disso, neste último caso, o teor em Mo

não foi superior porque a quantidade de metal que pode ser introduzido no catalisador por impregnação a seco é limitada pela solubilidade dos sais do metal em água. Ainda assim, a concentração de centros metálicos no catalisador NiMoS era aproximadamente dez vezes superior à concentração de centros ácidos de Brønsted no catalisador de Pt, a qual pode ser considerada equivalente à do zeólito. No entanto, para os catalisadores NiMoS, a situação é bastante mais complexa. Primeiro, o zeólito foi extrudido com alumina para dar origem ao catalisador com a forma geométrica normalmente utilizada nos reactores industriais. Verificou-se que o procedimento utilizado permitiu conservar as propriedades ácidas do zeólito [10]. De seguida, os metais (Ni e Mo) foram depositados no suporte diminuindo, por esta via, o teor em zeólito, e consequentemente a concentração de centros ácidos, no catalisador final. Tendo em conta a diluição com alumina e a introdução dos metais, o teor em zeólito no catalisador final é de 11,9 % (m/m), o que equivale a uma concentração de centros de Brønsted (n_A) de 97 μmol g⁻¹ (Tabela 1).

No caso dos catalisadores à base de NiMoS, estes foram testados em presença de amoníaco de forma a reproduzir o efeito dos compostos azotados presentes nas cargas petrolíferas. Por forma a quantificar a concentração de centros ácidos em condições reaccionais, foram realizados testes de hidroconversão duma molécula modelo (ciclohexano) a diferentes pressões parciais de amoníaco. Observou-se que a presença de NH₃ reduziu a fracção de centros ácidos disponíveis (i.e. não inibidos) para valores inferiores a 1% do total de centros ácidos [12]. Por exemplo, para uma temperatura de 623 K e uma pressão parcial de 2.8 kPa, a fracção de centros activos foi estimada em 0,32% [12]. Desta forma, foi possível estimar também a concentração de centros ácidos do catalisador NiMoS (centros *operando*), o que resultou num valor a rondar 0,31 μmol g⁻¹ (Tabela 1). De notar que este valor é várias ordens de grandeza inferior ao valor observado para o zeólito HUSY puro (820 μmol g⁻¹). Finalmente, de acordo com os dados experimentais, a concentração de centros ácidos livres será tanto mais pequena quanto mais baixa for a temperatura de reacção e mais elevada for a pressão parcial de NH₃.

A quantificação dos centros metálicos e dos centros ácidos em ambos os catalisadores permite estimar a razão n_M/n_A. Este rácio apresenta-se várias ordens de grandeza superior para o catalisador NiMoS comparado com o catalisador Pt. Este resultado advém da maior concentração de centros metálicos em conjunto com a menor

concentração de centros ácidos do catalisador NiMoS (Tabela 1).

3.2. Actividade

Como os catalisadores foram testados a temperaturas e tempos de contacto diferentes (vide Secção 2), as actividades dos catalisadores foram comparadas num gráfico de Arrhenius, assumindo para tal uma cinética aparente de primeira ordem na concentração de *n*-hexadecano, de acordo com o que tem sido verificado na literatura [13, 16].

Os resultados da Figura 1a mostram claramente que o catalisador de Pt tem uma actividade superior ao catalisador NiMoS. De facto, para atingir a mesma actividade, o catalisador NiMoS necessitaria de uma temperatura superior em 100 K à do catalisador Pt.

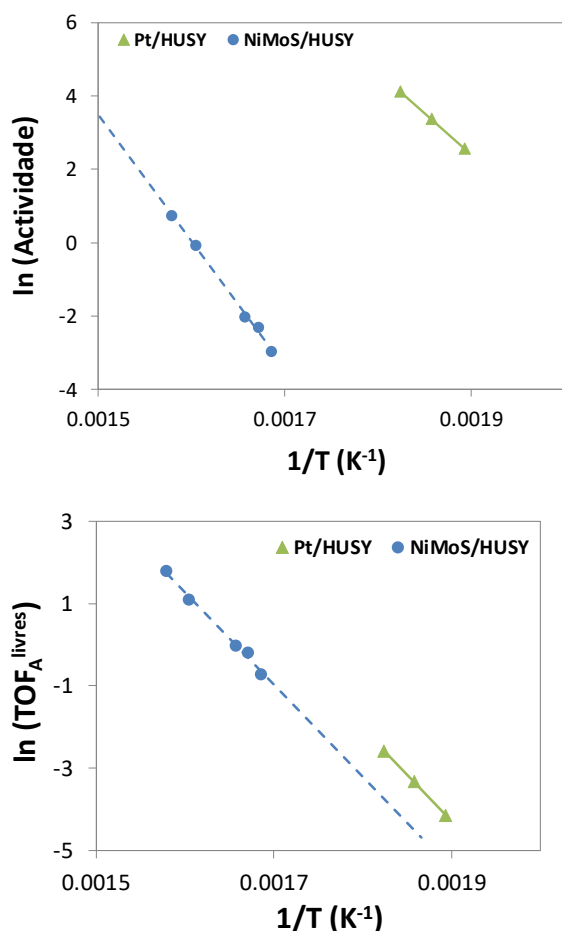


Figura 1. a) Actividade mássica e b) actividade por centro ácido não envenenado em função do inverso da temperatura.

Para poder compreender os factores que explicam a baixa actividade catalítica do catalisador NiMoS, é necessário comparar a actividade por centro ácido activo (conhecida por *Turnover Frequency* e representada, neste caso, por TOFA^{livres}). Esta foi calculada tendo por base as concentrações de

centros ácidos apresentadas anteriormente (Tabela 1). De acordo com a Figura 1b, a actividade catalítica por centro ácido é relativamente equivalente para ambos os catalisadores, contrariamente ao que foi observado para a actividade catalítica global, isto é por grama de catalisador. Assim sendo, a enorme diferença de actividade mássica entre o catalisador à base de Pt e o catalisador à base de NiMoS pode ser explicada pela quantidade muito inferior de centros ácidos (*operando*) deste último, visto que a actividade intrínseca aos centros activos foi semelhante.

3.3. Rendimento em isómeros de *n*-hexadecano

Na Figura 2 está representado o rendimento em isómeros do reagente (*n*-hexadecano) em função da sua conversão para o catalisador Pt. Apesar da temperatura de reacção ter sido mudada, a evolução do rendimento em isómeros com a conversão manteve-se inalterada. De acordo com a literatura, esta observação indica que as funções catalíticas estão equilibradas [1]. Desta forma, confirma-se que a razão n_M/n_A do catalisador Pt/HUSY era adequada. De notar ainda que a forma da curva do rendimento em isómeros é característica dum mecanismo reaccional de hidroconversão sequencial em que o *n*-hexadecano é primeiro convertido nos isómeros e, posteriormente, estes são craqueados e convertidos em produtos mais leves.

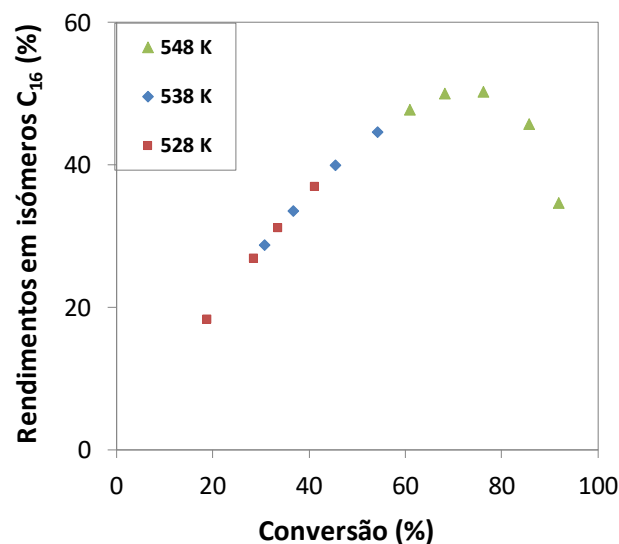


Figura 2. Rendimento em isómeros de *n*-hexadecano em função da conversão para o catalisador Pt/HUSY.

Tal como para o catalisador Pt, o catalisador NiMoS/(HUSY+Al₂O₃) foi testado a diferentes temperaturas (Figura 3). Neste caso, pôde-se observar uma mudança no rendimento em isómeros de acordo com a temperatura: quanto

mais baixa a temperatura, maior foi o rendimento observado. Assim, tendo em conta o argumento utilizado anteriormente, o catalisador NiMoS não estava equilibrado.

Por um lado, vários estudos sugerem que a influência da temperatura no rendimento em isómeros se deve à diferença entre as energias de activação das reacções de (des-)hidrogenação e das reacções de isomerização e craqueamento [17]. Na prática, quanto mais elevadas forem as temperaturas, menor será a velocidade relativa das reacções de (des-)hidrogenação resultando na perda de equilíbrio do catalisador e consequente diminuição do rendimento em isómeros. Os resultados aqui apresentados estão de acordo com estudos anteriores [17].

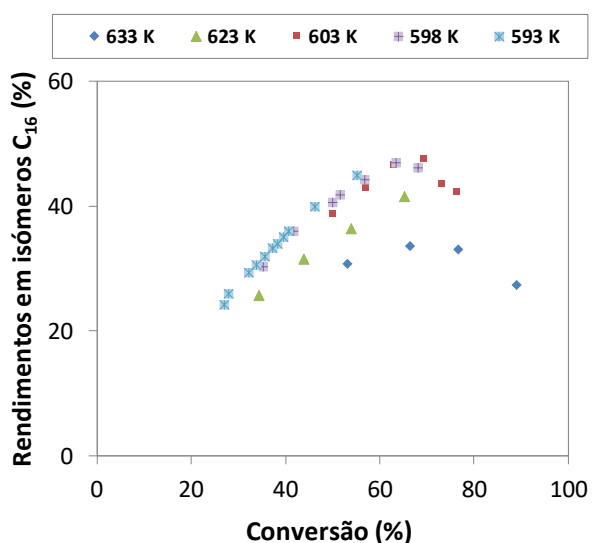


Figura 3. Rendimento em isómeros de *n*-hexadecano em função da conversão para o catalisador NiMoS/(HUSY+Al₂O₃).

Por outro lado, tal como foi referido na Secção 3.1, a fracção de centros ácidos livres também depende da temperatura, devido à inibição da maior parte destes centros activos por adsorção de NH₃. Na verdade, como a adsorção é um processo exotérmico, quanto mais baixa a temperatura, maior a quantidade de centros ácidos inibidos pelo amoníaco [12]. Desta forma, quando a reacção de hidroconversão se dá em presença de NH₃, a razão n_M/n_A também varia com a temperatura.

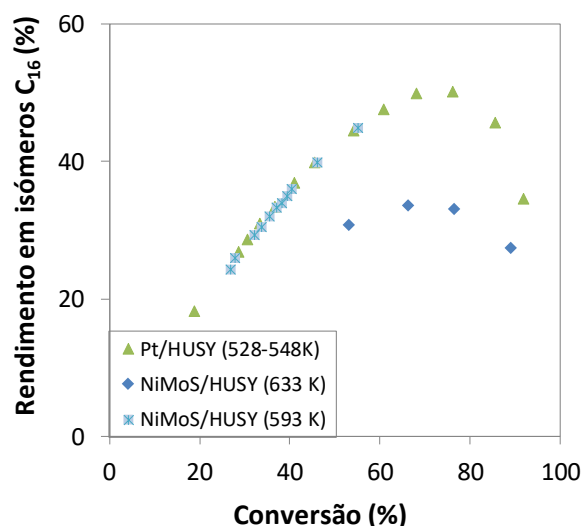


Figura 4. Rendimento em isómeros de *n*-hexadecano em função da conversão para ambos os catalisadores.

Em suma, o efeito da temperatura no rendimento em isómeros obtido com o catalisador NiMoS pode atribuir-se a uma aproximação ao ponto de equilíbrio entre as funções metálica e ácida quando a temperatura diminui. Este efeito pode advir do aumento da velocidade relativa das reacções de (des-)hidrogenação ou da maior quantidade de centros ácidos inibidos e consequente aumento da razão n_M/n_A .

Na Figura 4, comparam-se os rendimentos obtidos pelos catalisadores Pt e NiMoS. A comparação entre ambos os catalisadores depende da temperatura, devido à influência desta na performance do catalisador NiMoS. Para a temperatura de 633 K, o catalisador de Pt apresentou um rendimento em isómeros claramente superior. No entanto, para temperatura inferior de 593 K, o rendimento em isómeros é idêntico para ambos os catalisadores.

3.4. Discussão

Os resultados apresentados na Figura 4 demonstram que os sistemas catalíticos “reais”, no caso NiMoS/(HUSY+Al₂O₃) podem atingir o mesmo rendimento (ou selectividade) dos catalisadores “ideais” Pt/zeólito, desde que estejam equilibrados. Este equilíbrio pode ser conseguido desde que uma fracção considerável dos centros ácidos esteja inibida por amoníaco, devido à fraca actividade hidrogenante da fase NiMoS. Desta forma, para que os catalisadores “reais” tenham um nível aceitável de rendimento, a sua actividade catalítica deverá ser bastante inferior à dos catalisadores “ideais”, o que pode ser conseguido através da inibição dos centros ácidos. No entanto,

no caso da comparação em termos de TOF, ou actividade por centro ácido (não inibido) é semelhante em ambos os catalisadores. Estes resultados mostram assim que a única diferença intrínseca entre os dois sistemas catalíticos é a razão de centros metal-ácido necessária para atingir o equilíbrio.

4. Conclusões

Este trabalho faz pela primeira vez a ponte entre os sistemas catalíticos estudados na literatura científica e a realidade industrial dos processos de hidroconversão. Os primeiros (ditos “ideais”) consistem em catalisadores à base Pt suportada em zeólito que são testados com cargas puras. Os últimos consistem em catalisadores à base de NiMoS suportado em extrudidos de alumina e zeólito que processam misturas complexas que incluem compostos que são venenos para o catalisador.

Verificou-se que os catalisadores “reais” podem atingir selectividades semelhantes aos catalisadores “ideais”, sendo a única diferença intrínseca entre os dois sistemas catalíticos a razão entre a quantidade de centros metálicos e de centros ácidos necessária para atingir o equilíbrio. Esta razão é muito superior no caso dos catalisadores reais, devido à fraca capacidade hidrogenante dos centros activos NiMoS em comparação com a platina. O envenenamento dos centros ácidos dos catalisadores “reais” por adsorção de NH_3 é necessário para conseguir o equilíbrio entre os centros metálicos e os centros ácidos, levando, no entanto, como contrapartida a uma actividade catalítica bastante mais reduzida.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a A. Gregório, P.-Y. Alspektor, G. Pirngruber, L. Blanchon, J. Marin e G. Fernandes pela realização dos testes catalíticos. Este trabalho foi apoiado pela Fundação pela Ciência e Tecnologia através do CQE (UID/QUI/00100/2013) e de uma bolsa individual de doutoramento (SFRH/BD/87927/2012).

6. Referências

[1] J. Weitkamp, *ChemCatChem*, 4 (2012) 292.
[2] F. Bertoncini, A. Bonduelle-Skrzypack, J. Francis, E. Guillon, Hydrocracking, in: H. Toulhoat, P. Raybaud (Eds.) *Catalysis by Transition Metal Sulphides*, Paris. Ed. Technip, 2013, 609.

[3] F. Alvarez, F.R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, M. Guisnet, *J. Catal.*, 162 (1996) 179.
[4] N. Batalha, L. Pinard, C. Bouchy, E. Guillon, M. Guisnet, *J. Catal.*, 307 (2013) 122.
[5] A. Primo, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 7548.
[6] S. Mitchell, N.L. Michels, J. Perez-Ramirez, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 6094-6112.
[7] F. Ribeiro, C. Marcilly, M. Guisnet, *J. Catal.*, 78 (1982) 267.
[8] M. Guisnet, *Catal. Today*, 218 (2013) 123.
[9] P.S.F. Mendes, G. Lapisardi, C. Bouchy, M. Rivallan, J.M. Silva, M.F. Ribeiro, *Appl. Catal. A*, 504 (2015) 17.
[10] P.S.F. Mendes, J.M. Silva, M.F. Ribeiro, A. Daudin, C. Bouchy, *J. Ind. Eng. Chem.*, (2018) in press.
[11] J. Francis, E. Guillon, N. Bats, C. Pichon, A. Corma, L.J. Simon, *Appl. Catal. A*, 409 (2011) 140.
[12] P.S.F. Mendes, Tese de Doutoramento, *Universidade de Lisboa*, 2017.
[13] P.S.F. Mendes, J.M. Silva, M.F. Ribeiro, P. Duchêne, A. Daudin, C. Bouchy, *AIChE J.*, 63 (2017) 2864.
[14] M. Guisnet, F.R. Ribeiro, *Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise*, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
[15] P.S.F. Mendes, F.M. Mota, J.M. Silva, M.F. Ribeiro, A. Daudin, C. Bouchy, *Catal. Sci. Technol.*, 7 (2017) 1095.
[16] V. Calemma, S. Peratello, C. Perego, *Appl. Catal. A*, 190 (2000) 207.
[17] J.W. Thybaut, C.S.L. Narasimhan, J.F. Denayer, G.V. Baron, P.A. Jacobs, J.A. Martens, G.B. Marin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 5159.

EMPLEO DE CATALIZADORES ARCILLOS-CARBONOSOS DE MOLIBDENOPARA EL MEJORAMIENTO DE FRACCIONES LIVIANAS DE CRUDO MEREY

Marco J. Gil C.^{a,b}, Myloa Morgado^c, René Rojas^b, Paulino Betancourt^d, Joaquín L. Brito^{a,e}, Susana Pinto-Castilla^{a,*}

^aLaboratorio de Fisicoquímica de Superficies/Centro de Química “Dr. Gabriel Chuchani”/Institución Venezolano de Investigaciones Científicas/, Caracas, Venezuela

^bLaboratorio de Ingeniería de Yacimientos/Dpto. de Subsueo./Escuela de Ingeniería Petróleo de la Facultad de Ingeniería/Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela

^cUnidad de Microscopía Electrónica/Centro de Química “Dr. Gabriel Chuchani”/Institución Venezolano de Investigaciones Científicas/, Caracas, Venezuela

^dLaboratorio de Desarrollo de Procesos/Centro de Catálisis Petróleo y Petroquímica/Escuela Química de la Facultad de Ciencias/Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela

^eYachayTechUniversity, 100119 - Urcuqui, Ecuador.

*E-mail: cspc99@gmail.com / cpinto@ivic.gob.ve

Resumen

Se emplearon catalizadores basados en estructuras mixtas arcillo-carbonosas de molibdeno, en los que se varió el contenido metálico y el tiempo de reducción/carburación en los diferentes sólidos preparados. Adicionalmente se obtuvo mediante destilación atmosférica, una fracción del crudo Merey y se determinaron sus características fisicoquímicas (gravedad API, densidad, color ASTM, destilación simulada y contenido de azufre). Ésta fracción fue sometida a un proceso de hidrotatamiento catalítico en una unidad de lecho fijo a alta presión (30 atm) y una temperatura de 350 °C. Al final del proceso catalítico, se determinaron nuevamente las características fisicoquímicas de las muestras hidrotatadas, obteniendo resultados muy satisfactorios con el catalizador Mo1-C2, superando lo alcanzado con el catalizador industrial (Aero 3A) tanto en lo que respecta a la desulfuración como en el desplazamiento hacia fracciones más ligeras. En el resto de los sistemas se obtuvieron conversiones más bajas, sin embargo, estos materiales mostraron especificidad hacia la remoción de S en diferentes familias de moléculas sulfuradas. Evidenciando así su gran potencialidad para ser empleados en procesos de mejoramiento de crudo pesado.

Palabras clave: Estructuras arcillo-carbonosas, carburo de molibdeno, hidrotatamiento catalítico, mejoramiento de crudos pesados.

Abstract

Catalysts based on mixed clay-carbonaceous molybdenum structures were used, in which the metallic content and the reduction/carburation time were varied in the different prepared solids. Additionally, a fraction of the Merey crude was obtained by atmospheric distillation and its physicochemical characteristics were determined (API gravity, density, ASTM color, simulated distillation, sulfur content and water content). This fraction was subjected to catalytic hydrotreating process in a fixed-bed unit at high pressure (30 atm) and 350°C. At the end of the catalytic process, the physicochemical characteristics of the hydrotreated samples were determined for a second time, obtaining very satisfactory results with the catalyst Mo1-C2, surpassing the obtained with the industrial catalyst (Aero 3A) with reference to the desulfurization and the displacement towards lighter fractions. In the rest of the systems, lower conversions were obtained, however, these materials showed specificity S removals in the different families of sulfur molecules. Thus, evidencing its great potential to be used in processes upgrade unit of heavy crudes.

Keywords: Clay-carbonaceous materials, molybdenum carbide, catalytic hydrotreatment, upgrade unit of heavy crudes.

1. Introducción

Los catalizadores empleados en las unidades de hidrotratamiento catalítico ubicados en los mejoradores, están compuestos por sulfuros de molibdeno (o tungsteno) promovidos por fases de cobalto o níquel, soportados en γ -alúmina[1]. Sin embargo, debido a la complejidad de las moléculas que conforman a los crudos pesados y extrapesados, se requiere diseñar una nueva generación de catalizadores que permitan su tratamiento y posterior aprovechamiento. En éste sentido, se han realizado diferentes investigaciones relacionadas con la potencialidad de emplear fases carburadas de metales de transición [2,3] y diferentes soportes [4-7]. Por otro lado, en los últimos años se han sintetizados materiales híbridos de tipo arcilla-nanotubos de carbono [8], que pudieran ofrecer alta resistencia mecánica e importantes conductividades eléctricas. En este sentido, se sintetizaron carburos de molibdeno en materiales híbridos arcillo-metalocarbonosos, evaluando sus propiedades catalíticas en el hidrotratamiento de un corte atmosférico de crudo Merey.

2. Experimental

2.1 Síntesis de los materiales arcillo-carbonosos de molibdeno

Se empleó como soporte una vermiculita (Sigma-Aldrich, C.I.C. 66,4 meq/100g arcilla) que fue dispersada en una solución de heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O). En cuanto al contenido metálico, se tomaron en consideración dos parámetros: i. Mayor contenido de Mo (S1) usando como referencia las cantidades atómicas de molibdeno incorporadas en un catalizador convencional de Co o Ni(4)-Mo(12)/Al₂O₃ y ii. Menor contenido de Mo (S2) en función de la capacidad de intercambio catiónico que fue determinada para la vermiculita. En cuanto al tratamiento térmico, se incrementó la temperatura hasta alcanzar los 700°C, en un ambiente reductor/carburante, manteniéndola constante por 1 h (C1) o 2 h (C2). De esta manera se generaron los sistemas: Mo1-C1, Mo1-C2, Mo2-C1 y Mo2-C2 [9].

2.2 Obtención y caracterización de la fracción atmosférica.

Se realizó la destilación atmosférica del crudo Merey deshidratado, obteniendo una fracción < 343°C que incluyó los cortes nafta pesada, kerosene, diésel y gasóleo atmosférico. Posteriormente, se realizó la caracterización del

corte con las técnicas: Índice de color según la norma ASTM D-1500, Gravedad API con un densímetro digital marca Rudolph Research Analytical bajo la norma ASTM D4052, se calculó el Factor de caracterización K_{up} y la destilación simulada se realizó bajo la norma ASTM D7213. Las propiedades de dicha fracción se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas de la fracción atmosférica.

| Propiedad | Valor obtenido |
|---|----------------|
| Densidad (g mL ⁻¹) | 0,854 @20°C |
| Densidad de destilado a 15 °C (g mL ⁻¹) | 0,861 |
| Gravedad API (15 °C) | 31,63 |
| Gravedad específica (adim.) | 0,8674 |
| Índice de color (ASTM color) | 1 |

2.3 Evaluación catalítica

Los ensayos de hidrotratamiento se llevaron a cabo en estado estacionario en una unidad de lecho fijo en modo de flujo descendente. La presulfuración fue realizada in situ y se colocaron 0,3 g de catalizador tamizados entre 30-60 mesh. Se utilizó como referencia el catalizador industrial AERO 3A y como blanco, una muestra de arcilla que fue sometida a las mismas condiciones de reducción/carburación pero sin incorporarle el molibdeno. Las condiciones de reacción se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 2. Condiciones de operación durante el ensayo catalítico

| | Presulfuración | Hidrotratamiento |
|--|--------------------------|----------------------|
| Alimentación | CS ₂ /Heptano | Fracción atmosférica |
| Concentración, %p/p | 15 | --- |
| Temperatura, °C | 350 | 350 |
| Presión, atm | 1 | 30 |
| Flujo alimentación, mL min ⁻¹ | 0,04 | 0,03 |
| Flujo de H ₂ , mL min ⁻¹ | 60 | 45 |
| Tiempo, min | 120 | 240 |

Para evaluar el contenido de azufre y así establecer tanto la conversión como la

selectividad de los sólidos en estudio, se hizo un análisis discriminado en cada compuesto sulfurado, empleando un equipo Agilent Technologies modelo 7890A con detector SCD marca Agilent Technologies modelo 355B. A través de este análisis también se obtuvo el contenido de azufre total de la muestra. Este ensayo se realizó con el método de determinación de compuestos azufrados en fracciones pesadas del petróleo por cromatografía de gases con detección selectiva de azufre. Las señales obtenidas en los diferentes cromatogramas, fueron agrupadas por familias de compuestos sulfurados (Tabla 3).

Tabla 3. Descripción de las familias de compuestos sulfurados.

| Familia | Compuestos |
|---------------------------|--|
| Inorgánicos | Sulfuro de carbonilo, azufre elemental, sulfuro de hidrógeno. |
| Sulfuros | Disulfuro de carbono, dimetilsulfuro, etilmetilsulfuro, dietilsulfuro, difenilsulfuro, dipropilsulfuro, dibutilsulfuro, n-metildifenilsulfuro. |
| Mercaptanos | Metilmercaptano, etilmercaptano, n-propilmercaptano, isobutilmercaptano, n-butylmercaptano, n-hexilmercaptano, n-heptilmercaptano. |
| Tiofenos | Tiofenos, n-metiltiofenos, C4-tiofenos, C3-tiofenos, C2-tiofenos. |
| Tetrahidrotiofenos | Tetrahidrotiofenos. |
| Benzotiofenos | Benzotiofenos, n-metilbenzotiofeno, n-dimetildibenzotiofeno, n-trimetilbenzotiofenos. |
| Dibenzotiofenos | Dibenzotiofenos, n-metildibenzotiofenos, n-etildibenzotiofenos, n-trimetildibenzotiofenos |
| > 15 C | Compuestos con un contenido de carbono mayor a 15. |

2.4 Caracterización de los catalizadores.

Se utilizaron las técnicas de caracterización: Microscopía Electrónica de Barrido-EDX (FEI Quanta 250, acoplado a un analizador elemental marca EDAX), Difracción de Rayos-X (equipo PHILIPS con un generador de rayos X PW 3710, en portamuestra zerobackground) y análisis textural por fisisorción de nitrógeno (equipo Micromeritics ASAP 2010C), empleando los métodos BET y BJH de desorción, en los sólidos sintetizados.

3. Resultados y discusión

La caracterización de los sistemas híbridos arcilla-nanotubo de carbono mostró que, en general, se formaron fases oxidadas y carburadas de molibdeno, siendo esta última predominante. Adicionalmente, se favoreció la formación de los nanotubos sobre la arcilla cuando se trabajó con bajos contenidos de Mo y se mantuvo la temperatura de carburación/reducción por dos horas (sistema Mo2-C2). Cabe destacar que en un trabajo previo, se reportó la discusión detallada de estos resultados [9].

En la tabla 4 se reportan los valores obtenidos en las muestras hidrotratadas, relacionadas con sus propiedades fisicoquímicas. Se puede apreciar un aumento en la °API indicando que todos los catalizadores generaron cortes más livianos de la fracción atmosférica, resaltando de manera significativa los sólidos impregnados con alto contenido metálico (S1).

Tabla 4. Efectos de los catalizadores sobre la fracción hidrotratada y sus respuestas catalíticas en la remoción de azufre.

| Catalizador | °API | Índice de color | K _{uop} | Conversión, % |
|----------------------|-------|-----------------|------------------|---------------|
| Mo1-C1 | 51,38 | <1 | 8,25 | 23,51 |
| Mo1-C2 | 54,92 | 0.5 | 8,41 | 70,14 |
| Mo2-C1 | 34,89 | <1 | 7,87 | 32,73 |
| Mo2-C2 | 39,34 | 1 | 8,00 | 41,13 |
| Industrial | 41,46 | 1 | 7,90 | 60,05 |
| Fracción atmosférica | 31,63 | 1 | 7,78 | -- |

Adicionalmente, a partir de los resultados obtenidos por la destilación simulada, se determinaron los diferentes rangos de ebullición para las muestras tratadas con cada catalizador y se establecieron los porcentajes de los cortes en la fracción atmosférica. En la Figura 1-a se observa un aumento significativo de los componentes más livianos para los catalizadores de molibdeno, triplicando el contenido inicial de nafta pesada y manteniendo la mayor proporción de moléculas entre los cortes nafta pesada – diesel, acompañado por una importante disminución de los residuos atmosféricos. Sin embargo, para los catalizadores de menor contenido metálico (Figura 1-b) se aprecia que se mantuvo en buena medida la composición inicial de la fracción, indicando la baja tendencia de estos materiales para llevar a cabo reacciones de hidrogenación y craqueo. Estos resultados explican las tendencias mostradas en la Gravedad API.

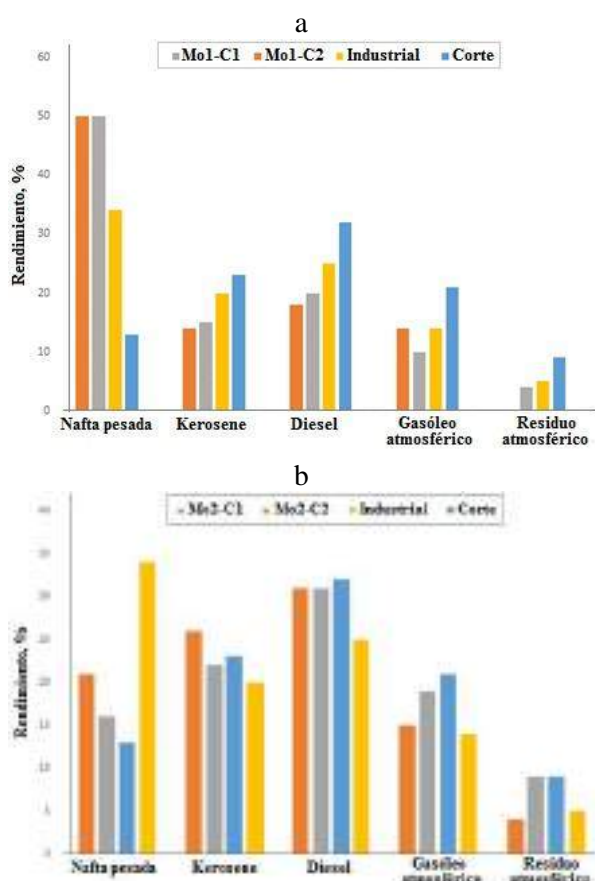


Figura 1. Cortes presentes en la fracción atmosférica después de hidrotratar con los catalizadores: a) Alto contenido de Mo (S1) y b) Bajo contenido de Mo (S2).

En cuanto a los resultados obtenidos por el factor de caracterización K_{uop} para la fracción atmosférica (Tabla 4), se puede afirmar que las muestras tratadas con los diferentes catalizadores

mantuvieron una base aromática (<10,5). Éste hecho es importante debido a la alta conversión hacia productos ligeros como la nafta pesada que se obtuvo en algunos casos, debido a que la misma requiere de altos contenidos de compuestos aromáticos para una mayor estabilidad de la fracción.

En cuanto a los resultados obtenidos por la reacción de hidrodesulfuración, se realizó un blanco con el soporte, obteniendo resultados que cayeron dentro del error experimental. Por otro lado, se observa en la Tabla 4 que la mayor remoción de azufre la reporta el catalizador Mo1-C2, superando incluso al catalizador industrial. Coincidiendo esto con lo obtenido por el ensayo cualitativo de color ASTM. Adicionalmente, se logró evaluar la distribución de compuestos sulfurados (en porcentaje relativo) que quedaron remanentes luego del tratamiento catalítico. Es éste sentido, se aprecia en la Figura 2 la distribución de compuestos sulfurados presentes en la fracción atmosférica, donde se exhibe un mayor contenido de compuestos complejos como benzotiofenos, naftotiofenos, dibenzotiofenos y compuestos cuyo número de carbono es superior a 15.

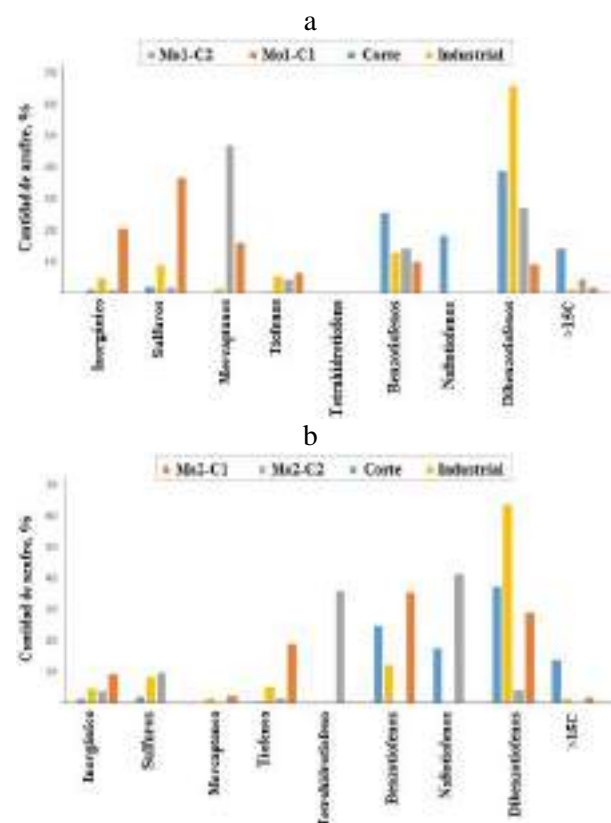


Figura 2. Familias de compuestos sulfurados presentes en las muestras después del proceso de hidrotratamiento con los catalizadores: a) Alto contenido de Mo (S1) y b) Bajo contenido de Mo (S2).

De la muestra tratada con el catalizador

industrial, se observa un mayor contenido relativo de moléculas complejas tipo dibenzotiofenos y benzotiofenos que las mostrada por el corte, lo cual demuestra la imposibilidad del mismo para tratar con este tipo de moléculas, sin embargo para los sólidos Mo1-C1 y Mo1-C2 (Figura 2-a) se puede apreciar una importante disminución porcentual para estos S-compuestos, sumado con un aumento en las familias más sencillas como sulfuros, mercaptanos (producto de la recombinación del H₂S con los dobles enlaces) y tiofenos. Resalta también la preferencia de estos catalizadores a hidrotatar las moléculas complejas presentes en el corte y transformarlas en compuestos más sencillos.

Por otro lado, los resultados obtenidos con los catalizadores de bajo contenido metálico se muestran en la Figura 2-b. Puede apreciarse una buena disminución de moléculas complejas. En el caso específico del Mo2-C2 llega a transformar completamente a los benzotiofenos y <15C, buena parte de los dibenzotiofenos y convierte hacia moléculas del tipo tetrahidrotiofenos. Mostrando la preferencia de estos sistemas a reaccionar a través de la ruta de hidrogenación. Este comportamiento puede deberse a la presencia de los nanotubos de carbono en la superficie de la arcilla (Figura 3), los cuales han sido ampliamente reportados como excelentes reservorios de hidrógeno, más aún cuando se forman a partir de molibdeno [10]. Además, al ubicarse el Mo en las puntas de los nanotubos, apreciándose éste como puntos brillantes en la imagen y siendo confirmado por el EDX puntual (no mostrado), podría facilitarse que las moléculas con mayores impedimentos estéricos puedan acercarse al sitio metálico sin necesidad de difundir hacia el soporte, favoreciendo así la reacción.

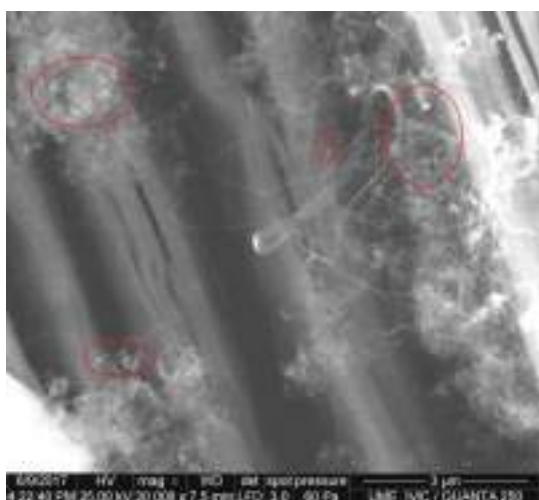


Figura 3. Imagen de MEB para el catalizador Mo2-C2.

4. Conclusiones

Las evaluaciones de las características fisicoquímicas de la fracción atmosférica sometida al proceso de hidrotatamiento catalítico, mostraron valores de gravedad API superiores al inicial, el índice de color mostró rangos de valores de 0,5 a 1 ASTM COLOR, lo que indicó bajo contenido de impurezas. A partir de los resultados obtenidos por destilación simulada, se observó un incremento porcentual en el rendimiento de los compuestos más livianos como nafta pesada. En todos los casos el contenido de azufre fue inferior al reportado por la fracción destilada, el análisis discriminado de azufre mostró una reducción porcentual en el contenido de las familias de compuestos sulfurados presentes en la fracción. Adicionalmente, de los cuatro (4) sólidos evaluados, se evidenció que el Mo1-C2 fue el que mostró una mayor eficiencia en las reacciones de hidrotatamiento catalítico, mejorando las propiedades fisicoquímicas de la fracción, removiendo la mayor cantidad de azufre e indicando una preferencia de transformación de moléculas complejas (dibenzotiofenos) hacia moléculas más sencillas. Todos los sólidos mostraron una mayor capacidad para hidrotatar moléculas complejas que el catalizador industrial, además de seguir una ruta de hidrodeshulfuración directa con excepción del Mo2-C2, el cual se inclinó hacia la ruta de hidrogenación.

5. Agradecimientos

Al Lic. Cesar Pazo del Laboratorio de Calidad de Gas, Gerencia de Química Analítica, de la Gerencia Técnica de Investigación Estratégica en Exploración por los análisis de azufre y a los Licenciados Francisco Díaz y Carmen Segovia por la destilación simulada, todos estos profesionales se encuentran adscritos a PDVSA INTEVEP.

6. Referencias.

- [1] P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhaot, J.L. le Loarer, J.P. Jolivet, C. Fridefond, (2002) in: F. Schuth, K.S. Sing, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Porous Solids, vol. 3
- [2] B. Dhandapani, T. St. Clair, S.T. Oyama. *Applied Catalysis A: General*, 168 (1998) 219.
- [3] A. Hynaux, C. Sayag, S. Suppan, J. Trawczynski, M. Lewandowski, A. Szymanska-A. Kolasa, G. Djéga-Mariadassou. *Catalysis. Today*, 119 (2007) 19.

- [4] A. Gil, L.M. Gandia, M.A. Vicente. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 42 (2000) 145.
- [5] F. Gonzalez-Jimenez, H. Constant, R. Iraldi, E. Jaimes, M. Rosa-Brussin. *International Conference on the Application of the Mossbauer Effect* 28 (1986) 927.
- [6] T. Ito, Y. Tsuchida, *Applied Catalysis*, 51 (1989) 213.
- [7] J.T. Kloprogge, L.V. Duong, R.L. Frost, *Environmental Geology*, 47 (2005) 967.
- [8] D. Gournis, M.A. Karakassides, T. Bakas, N. Boukos, D. Petridis. *Carbon*, 40 (2002) 2641.
- [9] XX S. Pinto-Castilla, M. Morgado, P. Betancourt, J.L. Brito, *XXI Congreso Venezolano de Catálisis*, (2017) Mérida-Venezuela.
- [10] TT S.Z. Mortazavi, A. Reyhani, S. Mirershadi, *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (2017) 24885.

Mo/ZMS-5 COMO CATALIZADOR PARA LA DESHIDROAROMATIZACIÓN DE METANO: EFECTO DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN EN LA DISPERSIÓN DE LAS ESPECIES ACTIVAS

M. Teresa Portilla^a, Francisco J. Llopis^b, Cristina Martínez^{a*}, Avelino Corma^a

^a Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Av. De los Naranjos s/n, 46022, Valencia. Spain.

^b Departamento Ingeniería Química, Universitat de València (UV), 46100 Burjassot, Spain

*E-mail: cmsanche@itq.upv.es

Resumen

El metano, componente mayoritario del gas natural, es un compuesto de gran interés como fuente de productos químicos y de combustibles líquidos limpios, y como materia prima alternativa al petróleo. De todas las posibles rutas de revalorización de metano, su aromatización directa en condiciones no oxidativas (DAM) es una opción muy atractiva. A pesar de la baja conversión de metano debido a limitaciones termodinámicas cuenta con la ventaja de ser muy selectiva a benceno. Uno de los catalizadores más estudiados para este proceso es el catalizador bifuncional Mo/ZSM-5. Según el mecanismo más aceptado, las especies de Mo activan el enlace C-H del metano dando lugar a especies intermedias que aromatizan en los centros ácidos Brønsted de la zeolita de poro medio, y las dimensiones de estos poros favorecen la formación de benceno por selectividad de forma. Los centros ácidos Brønsted de la zeolita tienen el papel adicional de contribuir a la dispersión del óxido de molibdeno durante la preparación del catalizador. En este trabajo se muestra la influencia de las distintas etapas del procedimiento de preparación de catalizadores Mo/ZSM-5 en la dispersión de las especies metálicas y, por tanto, en la actividad y selectividad del catalizador final.

Palabras clave: metano, deshidroaromatización, Mo/zeolita, catalizador, dispersión de Mo.

Abstract

Methane, the main component of natural gas, is an interesting source of chemicals and clean liquid fuels, and a promising alternative raw material to oil. Among the possible routes for upgrading methane to higher hydrocarbons, its direct aromatization (MDA) under non-oxidative conditions is highly attractive. Its advantage is that, despite the low methane conversions obtained due to thermodynamic limitations, it is very selective to benzene. One of the catalysts most studied for this process is the bifunctional Mo/H-ZSM-5. According to the most accepted mechanism, the Mo species activate the C-H bond in methane, producing the intermediates. These will aromatize on the Brønsted acid sites of the 10-ring zeolite, whose pore dimensions will provide the shape selectivity needed for converting methane into benzene. An additional role of the zeolite's Brønsted acid sites is to promote the dispersion of the Mo oxide precursor. Here we show the influence of the different preparation steps on the metal dispersion and, therefore, on the activity and selectivity of the final catalyst.

Keywords: methane, dehydroaromatization, Mo/zeolites, catalyst, Mo dispersion.

1. Introducción

La sociedad actual se enfrenta a la necesidad de sustituir progresivamente los combustibles fósiles tradicionales por fuentes de energía renovable, con el fin de conseguir una economía sostenible y baja en carbono. El metano, componente mayoritario del gas natural y uno de los principales responsables del calentamiento global, está suscitando un creciente interés como materia prima alternativa al petróleo para la producción de compuestos químicos de base y combustibles líquidos, debido, fundamentalmente, a la abundancia de sus reservas y a su elevada relación hidrógeno/carbono [1-4]. Existen distintas propuestas para la conversión de metano a productos químicos de mayor valor añadido o combustibles líquidos [5], las “rutas indirectas”, en las que la producción de metanol, olefinas o aromáticos pasa por la formación previa de gas de síntesis (una mezcla de H₂ y CO), y las rutas directas, que pueden ser oxidativas o no oxidativas según tenga lugar en presencia o en ausencia de un oxidante, generalmente oxígeno. Los procesos de conversión directa no oxidativa de metano a aromáticos (deshidrogenación no oxidativa o deshidroaromatización de metano, DAM), a pesar de ser endotérmicos y de estar limitados por equilibrio termodinámico, son más selectivos al hidrocarburo objetivo que los oxidativos y generan, además, una valiosa corriente de H₂, por lo que han sido objeto de numerosos estudios en los últimos 25 años [6]. Los catalizadores más estudiados son oxocarburos metálicos (especialmente de Mo) en zeolitas de poro medio. Los oxocarburos activan el CH₄ y producen etileno que se convertirá posteriormente en mayor o menor medida dependiendo de la concentración de centros ácidos Brønsted de la zeolita [7]. El mayor inconveniente de estos catalizadores es su rápida desactivación debido a la formación de depósitos carbonosos, además del bajo rendimiento a hidrocarburos, que no supera el 10%. La naturaleza mono- o bifuncional del mecanismo de esta reacción sigue siendo motivo de debate, pero en general se acepta que las especies de molibdeno activan el enlace C-H del metano produciendo los intermedios que oligomerizarán y aromatizarán en los centros ácidos Brønsted de la zeolita. La selectividad de forma ejercida por los poros de 10 miembros de la zeolita ZSM-5 favorece la producción selectiva de benceno. Sin embargo, la presencia de centros ácidos Brønsted también juega un papel importante en la dispersión del metal [6].

En este trabajo presentamos la influencia de las diferentes etapas (incorporación del metal, calcinación y activación) de la preparación de

catalizadores Mo/ZSM-5 en la dispersión de las especies de Mo y, por tanto, en su actividad, selectividad y tiempo de vida. Tal y como se deduce de los resultados obtenidos mediante SEM-BSE y TPR de H₂, las muestras más activas y más selectivas a benceno son aquellas con mayor dispersión del metal, obtenidas tras calcinar las muestras en flujo de aire y activarlas en flujo de N₂ antes de proceder a la carburación del Mo.

2. Experimental

2.1 Preparación de los catalizadores.

La incorporación de molibdeno en los catalizadores bifuncionales Mo/ZSM-5 se ha llevado a cabo por intercambio en estado sólido (SSR). Para ello se ha preparado una mezcla de la zeolita con la cantidad requerida de óxido de molibdeno (VI) ((MoO₃ ≥99.5%, Sigma-Aldrich), y se calcina a 500°C, 10 h. El contenido en Mo es de un 6% en peso y la zeolita utilizada es una ZSM-5 comercial de Si/Al=10 (TZP302A, TRICAT). La calcinación se ha llevado a cabo en mufla (SC) o en reactor de flujo (DC). Finalmente, parte de estos dos catalizadores se ha tratado en flujo de nitrógeno (15 ml/min), calentando desde temperatura ambiente hasta 650°C y enfriando también en el mismo flujo de N₂.

2.2 Pruebas catalíticas de aromatización de metano

La reacción de deshidroaromatización de metano se ha llevado a cabo en un reactor continuo de lecho fijo, a presión atmosférica y 700°C, utilizando 0.5 g de catalizador y un tiempo de contacto W/F de 16 g cat-h/mol CH₄. La activación del catalizador se realiza calentándolo desde temperatura ambiente a 700°C en flujo del alimento (CH₄:N₂ = 80:20 en % vol.) y manteniéndolo a esta temperatura 30 min en flujo de N₂, tras lo cual se cambia de nuevo a la mezcla metano:N₂ y se comienza la reacción. La corriente de producto se analiza por en un cromatógrafo de gases (Bruker GC-450). Los gases permanentes (N₂ como patron interno, H₂, CO, CO₂) y el metano se cuantifican en un primer canal equipado con un TCD y tres columnas, una Hayesep N (0.5 m), una Hayesep Q (1.5 m) y una tamiz molecular 13X (1.2 m length). En un segundo canal se separan primero los hidrocarburos C1-C4 de los aromáticos en una CP-Wax (5.0 m, 0.32 mm de diámetro interno). Estos gases ligeros se separan en una CP-Porabond Q (25 m, 0.32 mm) y se detectan mediante un FID. Los aromáticos se separan a una segunda CP-Wax (1.0 m, 0.32 mm), y se detectan mediante un segundo FID.

Rendimientos y selectividades se dan en base de carbono, y la cantidad de residuos carbonosos

depositados en el catalizador se calcula por diferencia.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores.

Los catalizadores Mo/ZSM-5 preparados por intercambio en estado sólido, calcinados en mufla y en flujo se han caracterizado antes y después de ser tratados en flujo de nitrógeno. La incorporación de Mo, muy próxima al 6% en peso en todos los casos, resulta en una relación molar Mo/Al \approx 0.5, valor óptimo para la activación de las moléculas de metano y su conversión selectiva a benceno [8]. La estructura de la zeolita se mantiene, pero en las muestras Mo/Z5-SS-SC y Mo/Z5-SS-DC se observan también picos a 12.3, 25.7, 27.4 y 39°, indicativos de la presencia de MoO₃, más intensos en la primera. Estos picos desaparecen tras el tratamiento posterior en N₂, que resulta, por tanto, en una mayor dispersión del óxido.

La presencia de cristales grandes de MoO₃ en las dos muestras preparadas por reacción en estado sólido se confirma mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM) empleando un detector de retrodispersados, BSE (ver Figura 1). Se observa claramente el mayor tamaño de los cristales en la muestra calcinada en mufla (SC) que en la calcinada en flujo (DC), así como la ausencia de cristales visibles tras el tratamiento en flujo de N₂.

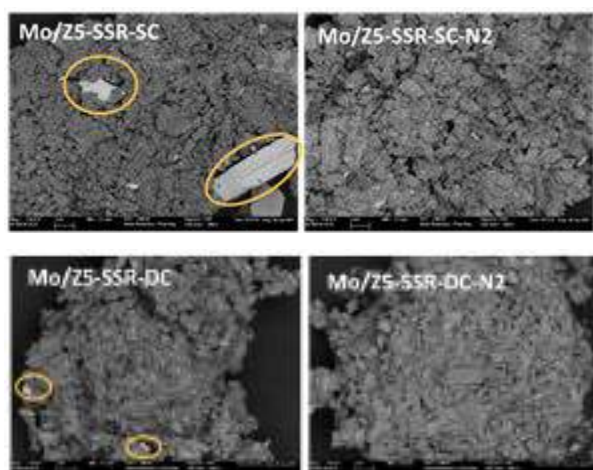


Figura 1. Imágenes de FESEM de las Mo/Z5-SSR-SC y -DC, antes y después del tratamiento en flujo de N₂, obtenidas empleando un detector de electrones retrodispersados.

Como consecuencia de esta mayor dispersión y de la migración de las especies de Mo hacia el interior de los canales de la zeolita, se produce una reducción del volumen de microporo de las muestras, y por tanto de la superficie específica BET, como se deduce de los valores recogidos en la Tabla 1. También disminuye la densidad total de

centros ácidos Brønsted, determinada por espectroscopía IR combinada con adsorción de piridina y desorción a 150°C. Esta disminución es consecuencia de la interacción del molibdeno con los hidroxilos ácidos formando especies del tipo [MoO₂(OH)]⁺, descritas en la bibliografía como precursoras de los oxocarburos de molibdeno responsables de la activación del enlace C-H [8].

Tabla 1. Propiedades texturales.

| Muestra | BET (m ² /g) | V _{micro} (m ³ /g) | Acidez ^a |
|-----------------|-------------------------|--|---------------------|
| Z5 (TZP302A) | 368 | 0.169 | 564 |
| Mo/Z5-SSR-SC | 292 | 0.133 | 295 |
| Mo/Z5-SSR-SC-N2 | 254 | 0.116 | 237 |
| Mo/Z5-SSR-DC | 276 | 0.125 | 250 |
| Mo/Z5-SSR-DC-N2 | 237 | 0.109 | 236 |

^a Densidad total de centros ácidos Brønsted (μmol piridina/g)

Los tratamientos posteriores a la incorporación del metal a los que se someten las muestras tienen un efecto importante en las propiedades físico-químicas de los catalizadores. Se podría esperar, por tanto, que afectara también a la naturaleza y a la facilidad de reducción de las especies de molibdeno. En efecto, los perfiles de reducción en presencia de H₂ a temperatura programada (TPR) mostrados en la Figura 2 para las muestras calcinadas en mufla (SC) y en flujo de aire (DC), antes y después del tratamiento con N₂, presentan diferencias importantes.

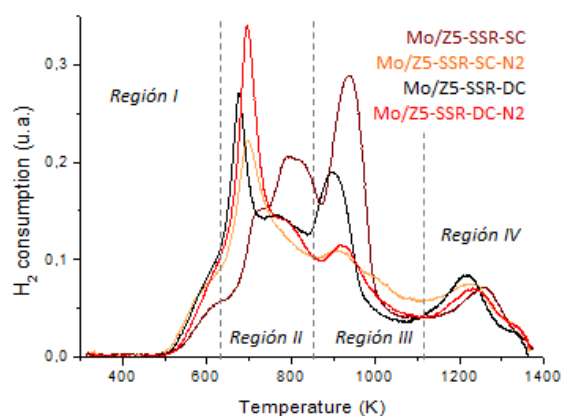


Figura 2. Perfiles de H₂-TPR para las muestras Mo/Z5-SSR-SC y -DC, antes y después del tratamiento en flujo de N₂.

En todos los casos se diferencian las cuatro regiones (I-IV) correspondientes a la reducción de diferentes especies de molibdeno. La mayor

dispersión de Mo observada por FESEM al calcinar la muestra en flujo de aire se traduce en una disminución en la temperatura de reducción del Mo(VI) a Mo(IV) (región II), y en una menor proporción de especies de molibdeno susceptibles de ser reducidas de Mo(IV) a Mo(II) a temperaturas de $\approx 680^\circ\text{C}$ (región III). Un perfil similar al de la muestra Mo/Z5-SSR-DC se obtiene al tratar la muestra calcinada en mufla en flujo de N_2 , lo que indica que el tratamiento con nitrógeno es capaz reducir el tamaño de las partículas de MoO_3 , aumentando su dispersión, tal y como muestran las imágenes de FESEM, y aumentando por tanto su reducibilidad.

3.2 Evaluación catalítica de las muestras Mo/ZSM-5.

Los cuatro catalizadores descritos en la sección anterior se han utilizado para aromatizar metano en condiciones no oxidativas, y los resultados de actividad y de rendimiento a benceno, el producto deseado, se muestran en la Figura 3.

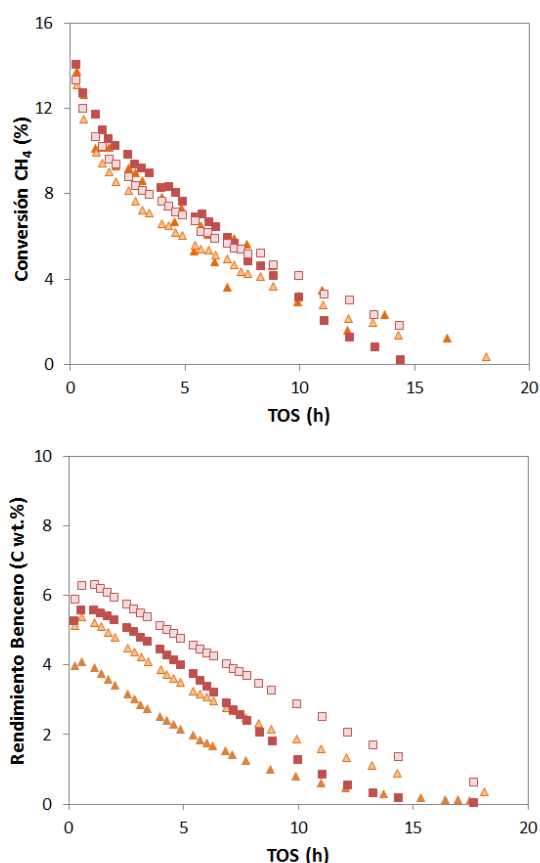


Figura 3. Conversión de metano y rendimiento a benceno (% en peso de C) para las distintas muestras Mo/Z5-SSR.

Los distintos tratamientos aplicados a los materiales Mo/ZSM-5 tras la incorporación del metal tienen poca influencia en la conversión de metano, tal y como se muestra en la Figura 3 (gráfica superior), pero el efecto es muy significativo cuando se compara el rendimiento a benceno obtenido. De hecho, los catalizadores calcinados en flujo de aire son más selectivos a benceno que los calcinados en mufla, y el tratamiento posterior con N_2 supone un incremento notable en el rendimiento a benceno en los dos casos. Existe, por tanto, una relación directa entre la facilidad de reducción de las especies de molibdeno y la selectividad a aromáticos, y más concretamente, a benceno, y los catalizadores más activos y selectivos al producto deseado son aquellos que presentan una mayor proporción de especies de molibdeno susceptibles de pasar de Mo^{VI} a Mo^{IV} a temperaturas inferiores a 430°C . Los catalizadores en los que el metal está presente en forma de partículas más grandes, probablemente en la superficie externa de la zeolita ZSM-5, presentan una mayor producción de coque, como muestra la Figura 4, como consecuencia de una falta de selectividad de forma.

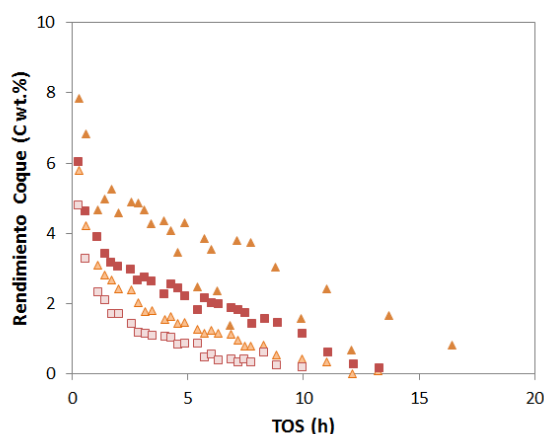


Figura 4. Rendimiento a coque (% en peso de C) para las distintas muestras Mo/Z5-SSR.

4. Conclusiones

La actividad y la selectividad de catalizadores Mo/ZSM-5 preparados por intercambio en estado sólido dependen fuertemente de los tratamientos a los que son sometidos estos materiales tras la incorporación del metal. De hecho, calcinar las muestras en flujo de aire resulta en una mayor dispersión del precursor MoO_3 y en la difusión de especies de molibdeno hacia el interior de los poros de la zeolita. El menor tamaño de partícula del óxido metálico facilita, así mismo, su reducción, aumentando por tanto su actividad para la

conversión selectiva de metano a benceno, el producto deseado. Tratamientos en flujo de N₂ posteriores a la calcinación tienen un efecto comparable al de la calcinación en flujo de aire, y proporcionan un notable aumento en el rendimiento a benceno debido, fundamentalmente, a una menor producción de coque.

5. Agradecimientos

Este proyecto ha sido financiado por la Unión Europea a través del Programa de ayudas Advanced Grants del Consejo Europeo de Investigación (ERC-AdG-2014-671093, SynCatMatch), por el MINECO a través del “Programa Severo Ochoa” (SEV-2016-0683) y CTQ2015-70126-R, y por la Fundación Ramón Areces a través del programa “Life and Materials Sciences”. Los autores agradecen al Servicio de Microscopia de la Universitat Politècnica de València la ayuda en la caracterización de las muestras, y a Belén Esparcia por el apoyo técnico.

6. Referencias

- [1] J. H. Lunsford, *Catalysis Today* 63 (2000) 165.
- [2].E. F. Sousa-Aguiar, L. G. Appel, C. Mota, *Catalysis Today* 101 (2005) 3.
- [3] J. N. Armor, *Journal of Energy Chemistry* 22 (2013) 21.
- [4].Q. Wang, X. Chen, A. N. Jha, H. Rogers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 (2014) 1.
- [5] A. Martínez, G. Prieto, A. García-Trenco, E. Peris, in *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, Jiri Cejka, Avelino Corma, Stacey Zones Ed. (Wiley VCH, 2010), vol. 2, pp. 649.
- [6].M. T. Portilla, C. H. L. Tempelman, C. Martínez, E. J. M. Hensen, in *Small-Scale Gas to Liquid Fuel Synthesis*, N. Kanellopoulos, Ed. (Taylor & Francis Group, LLC, 2015), chap. 8, pp. 263.
- [7] J. J. Spivey, G. Hutchings, *Chemical Society Reviews* 43 (2014) 792.
- [8] R. W. Borry, Y. H. Kim, A. Huffsmith, J. A. Reimer, E. Iglesia, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 5787.

ESTUDIO DE LA SÍNTESIS A REFLUJO DE CATALIZADORES ÓXIDOS Mo-V-Te-Nb-O PARA LA OXIDACIÓN PARCIAL DE PROPANO A ACIDO ACRILICO

Amada Massó Ramírez^a, Francisco Ivars Barceló^{b,*}, José Manuel López Nieto^a

^a Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia, España.

^b Dpto. de Química Inorgánica y Química Técnica, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, España.

*E-mail: accfib@hotmail.com

Resumen

Se ha estudiado el efecto de la temperatura (80-110°C) y el tiempo de síntesis (24-96h) de sólidos precipitados a reflujo, sobre las propiedades químico-físicas y catalíticas de los catalizadores óxidos de Mo-V-Te-Nb-O finales. La información obtenida ha permitido optimizar significativamente el comportamiento catalítico para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico de estos materiales. Los rendimientos a ácido acrílico superan los obtenidos con catalizadores óptimos preparados por síntesis hidrotermal, y se aproximan a los de catalizadores preparados por co-precipitación. Un aumento de la temperatura de síntesis favorece la incorporación de vanadio en el precipitado a reflujo. Esto dirige a la formación de un oxometalato pseudo-amorfo de Mo-V-Te-Nb que actúa como precursor en la cristalización de la estructura tipo $(\text{TeO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ (M= Mo, V, Nb), conocida como fase M1, durante la etapa de activación térmica a 600°C/N₂. Aunque la presencia de fase M1 en el catalizador es determinante para la conversión selectiva de propano a ácido acrílico, éste no es el único factor que influye sobre las propiedades catalíticas de estos materiales. Así, para una temperatura a reflujo óptima de 110°C, tiempos de síntesis del precursor largos (96h) favorecen tamaños de partícula más pequeños en el catalizador final (mayor área superficial específica), y una disminución del estado de oxidación medio del vanadio hacia un estado V(IV) mayoritario, lo que supone una mejora significativa en el rendimiento a ácido acrílico de estos catalizadores.

Palabras clave: oxidación, propano, ácido acrílico, óxidos Mo-V-Te-Nb, reflujo, fase M1.

Abstract

The effect of the temperature (80-110°C) and the time (24-96h) for the synthesis of precipitates by reflux method on the physico-chemical and catalytic properties of final Mo-V-Te-Nb oxide catalysts has been studied. The insight obtained has allowed an important optimization of these type of materials for propane partial oxidation into acrylic acid. The yields achieved overcome those from optimized catalysts prepared by conventional hydrothermal method, and approach those reached with catalysts prepared using “slurry method”. The optimum rise for the synthesis temperature is found as a key factor, allowing the access to higher vanadium content incorporated into the precipitate that favors the formation of a pseudo-amorphous Mo-V-Te-Nb oxometallate which behaves as a precursor for the crystallization, during the high-temperature activation step, of the structure type $(\text{TeO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ (M= Mo, V, Nb) (at 600°C/N₂), key for the selective conversion of propane. On the other hand, for the optimum temperature at 110 °C, higher synthesis time of the precursor leads to smaller crystal sizes in the final catalyst (higher specific surface areas) and lower the average oxidation state of vanadium from V(V) to V(IV), which significantly enhances the catalytic behavior.

Keywords: oxidation, propane, acrylic acid, Mo-V-Te-Nb oxides, reflux, M1 phase.

1. Introducción

Los óxidos de Mo-V-Te-Nb se emplean como catalizadores en reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos ligeros [1-4], siendo especialmente relevante su empleo en la oxidación parcial de propano a ácido acrílico [2,3] y en la deshidrogenación oxidativa de etano [4]. La preparación de estos óxidos tiene lugar en dos etapas: 1) preparación del precursor, y 2) activación del precursor seco a alta temperatura. Para la síntesis de los precursores, generalmente se ha empleado la coprecipitación de las sales o métodos hidrotermales [1-3]. Sin embargo, éstos no han experimentado una mejora significativa desde los primeros resultados publicados en la década de los 90 [2]. A pesar de las ventajas de los métodos de síntesis tradicionales, éstos presentan restricciones que podrían estar limitando el desarrollo de materiales con propiedades catalíticas mejoradas. Recientemente, se ha propuesto la síntesis a reflujo de este tipo de materiales como una alternativa avanzada que permite el acceso combinado a las principales ventajas de la síntesis hidrotermal y del método de coprecipitación [5]: i) se puede establecer una atmósfera controlada, a temperaturas por encima del punto de ebullición del disolvente (característico de la síntesis hidrotermal), ii) se puede monitorizar e interactuar con el sistema como permite el método de coprecipitación, iii) con la ventaja adicional del control sobre las condiciones y parámetros de síntesis que dependen del volumen de disolvente. Sin embargo, los catalizadores preparados a reflujo hasta la fecha presentan propiedades catalíticas poco competitivas y requieren tiempos de síntesis más largos [4].

Mediante el estudio sistemático del efecto de parámetros clave en la síntesis a reflujo de óxidos de Mo-V-Te-Nb hemos reducido los tiempos de preparación y optimizado las propiedades catalíticas para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico de los catalizadores resultantes.

2. Experimental

Los precursores se han obtenido a reflujo a distintas temperaturas (80, 100 ó 110°C) y tiempos (24, 48 ó 96 horas) de síntesis, a partir de mezclas de disoluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), NH_4VO_3 (Aldrich), $\text{Te}(\text{OH})_6$ (Aldrich), y $(\text{NH}_4)_2\text{Nb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5$ (CBMM), con una relación molar Mo/V/Te/Nb de 1.00/0.30/0.16/0.16. Los sólidos resultantes fueron filtrados, lavados y secados en aire (a 100°C/12h). Los sólidos secos (precursores)

fueron activados térmicamente a 600°C/2h en corriente de N_2 (15 ml min^{-1}) dando lugar a los catalizadores finales. Los precursores se denominan como **A-B**, donde **A** y **B** son la temperatura (en °C) y el tiempo (en días), respectivamente, en la síntesis a reflujo. Los correspondientes catalizadores, tras el tratamiento térmico a 600°C, se denominan con una **T** al final del nombre del precursor.

El análisis químico de los sólidos se ha realizado con espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). El área superficial de los catalizadores se ha determinado a partir de las isothermas de adsorción de N_2 , BET, a 77K en un equipo Micromeritics TriStar 3000. La difracción de rayos X (DRX) de los sólidos en polvo se han obtenido en un difractómetro PANalytical CUBIX equipado con monocromador de grafito, operando a 45kV y 4 mA y empleando una radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.1542$ nm); mientras que la distribución de fases cristalinas se determinó mediante refinamiento de *Rietveld* de los DRX, empleando el software X'Pert Highscore Plus. El análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) se realizó con un instrumento JEOL JSM 6300 LINK ISIS, equipado con un analizador de dispersión de energías de rayos X (EDAX) con el que se realizaron los microanálisis de composición química de área seleccionada. Las medidas de espectroscopía de reflectancia difusa (UV-vis) se han llevado a cabo, en el rango de 200-800 nm, con un espectrofotómetro VARIAN, modelo Cary 5000. El estudio de los catalizadores mediante reducción con H_2 a temperatura programada (H_2 -TPR) se realizó en un equipo ThermoFinnigan TPDRO1110, empleando un detector de conductividad térmica.

El estudio de las propiedades catalíticas para la reacción de oxidación parcial de propano se llevó a cabo a presión ambiente, en el rango de 340-420°C, utilizando un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo [4]. La masa de catalizador (tamaño de partícula entre 0.3-0.5 mm) se ha modificado para obtener diferentes tiempos de contacto. La mezcla de reacción $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ con relación molar 4/8/30/58 se alimentó con un flujo total de 50 ml min^{-1} . El análisis de reactivos y productos se realizó en línea empleando un cromatógrafo de gases equipado con dos tipos de columnas empacadas: i) "Molecular Sieve 5Å" (3m) y ii) "Porapak Q" (3m).

3. Resultados y discusión

Los resultados de DRX de los precipitados a reflujo (precursores) muestran una baja cristalinidad, con bandas de difracción anchas de intensidad débil alrededor de $2\theta = 22$ y 28° (figura 1). Estas difracciones aparecen como mayoritarias en algunos molibdatos con estructuras derivadas de perovskita [6-8], donde la difracción a 22° corresponde a la distancia típica de 4Å entre planos consecutivos de cationes Mo, en coordinación octaédrica con aniones oxígeno, en la dirección [001]. Por otro lado, y aunque no se aprecian diferencias significativas en función de la temperatura o tiempo de síntesis, la presencia de un pequeño pico centrado a $2\theta = 8^\circ$, parece favorecida a 80°C al aumentar el tiempo de síntesis. Este pico se ha observado en polioxomolibdatos con estructura tipo *Keggin* con cationes de compensación NH_4^+ , H^+ y/o K^+ [7-10]. El pico a $2\theta = 28^\circ$, también aparece en polioxometalatos [9].

A pesar de la similitud por DRX, se observan cambios significativos en la composición química de los distintos precipitados a reflujo (tabla 1), en especial cuando se comparan los resultados obtenidos para vanadio y telurio entre los materiales preparados a 80°C y aquellos preparados a 110°C . Sin embargo, no se observan cambios significativos en el contenido de Nb.

Estos cambios de composición química entre precipitados obtenidos a diferentes temperaturas de síntesis, se ven también reflejados en diferencias morfológicas. Así, mediante el análisis por FESEM (figura 2), se observan principalmente dos tipos distintos de morfologías en los precipitados a 80°C : i) cristales alargados de varias micras de longitud, y ii) sólido de apariencia amorfa formado por agregados de partículas de tamaño nanométrico.

Estos agregados amorfos también se observan en los precipitados a 110°C (figura no mostrada), donde no aparecen, sin embargo, las estructuras cristalinas en forma de bastón de los sólidos obtenidos a 80°C .

El estudio de la composición química mediante microanálisis por EDAX de área seleccionada por SEM, muestra un enriquecimiento de vanadio en las partículas amorfas (V/Mo promedio de 0.17), en comparación con las estructuras cristalinas en forma de bastón donde el V está prácticamente ausente (V/Mo promedio de 0.05).

Independientemente de la temperatura de síntesis, la relación molar Te/Mo que se encuentra en los dos tipos de morfologías (amorfa y

cristalina) es muy similar (dentro del rango 0.16-0.21), mientras que la relación Nb/Mo es mayor (0.24) en el sólido amorfo conteniendo vanadio, que en los cristales alargados pobres en vanadio con una relación promedio Nb/Mo de 0.17.

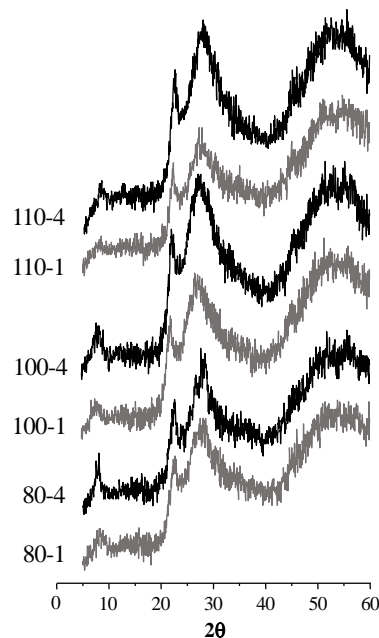


Figura 1. DRX de los precipitados a reflujo a 80, 100 ó 110 °C durante 24 ó 96 h.

Tabla 1. Condiciones de síntesis y composición química de los precipitados a reflujo.

| Sólido | Síntesis | Composición ICP ^{a)} | | |
|--------------|-----------|-------------------------------|-------|-------|
| | | V/Mo | Te/Mo | Nb/Mo |
| 80-1 | 80°C/24h | 0.06 | 0.16 | 0.28 |
| 80-2 | 80°C/48h | 0.08 | 0.20 | 0.23 |
| 80-4 | 80°C/96h | 0.11 | 0.26 | 0.22 |
| 100-1 | 100°C/24h | 0.13 | 0.23 | 0.27 |
| 100-4 | 100°C/96h | 0.16 | 0.26 | 0.28 |
| 110-1 | 110°C/24h | 0.17 | 0.25 | 0.29 |
| 110-2 | 110°C/48h | 0.16 | 0.25 | 0.27 |
| 110-4 | 110°C/96h | 0.17 | 0.22 | 0.24 |

^{a)} Composición química determinada por AES-ICP y expresada como relación molar normalizada con respecto al Mo.

En contraste con la baja cristalinidad de los sólidos precipitados a reflujo, la activación térmica de estos materiales a 600°C en atmósfera inerte da lugar a materiales con presencia mayoritaria de fases cristalinas bien definidas (tabla 2), con una relación directa entre la distribución de éstas y la temperatura y el tiempo de síntesis del precursor (tabla 2). Así, el

catalizador **80-1T**, se compone mayoritariamente de fases tipo M_5O_{14} (45%) [JCPDS: 31-1437] y TeM_5O_{16} (18%) [JCPDS: 31-0874], además de sólido amorfo (38%). Sin embargo, no se aprecia formación de estructura $(TeO)_2M_{20}O_{56}$ ($M= Mo, V, Nb$) [JCPDS: 18-582], conocida como fase M1 y asociada con la conversión selectiva del alcano [1-4,7-10]. Al aumentar el tiempo de síntesis del precursor (a 48h o 96h) se observa un aumento en la formación de la fase TeM_5O_{16} en el catalizador y la aparición creciente (aunque minoritaria) de la fase M1, mientras que la cantidad de fase M_5O_{14} y sólido amorfo disminuye.

Esto sugiere que la cristalización de la fase M1 se produce a partir de la fase amorfa. Además, parece existir una correlación directa entre la incorporación de V en el precursor (tabla 1) y la formación de fase M1 en la activación (tabla 2).

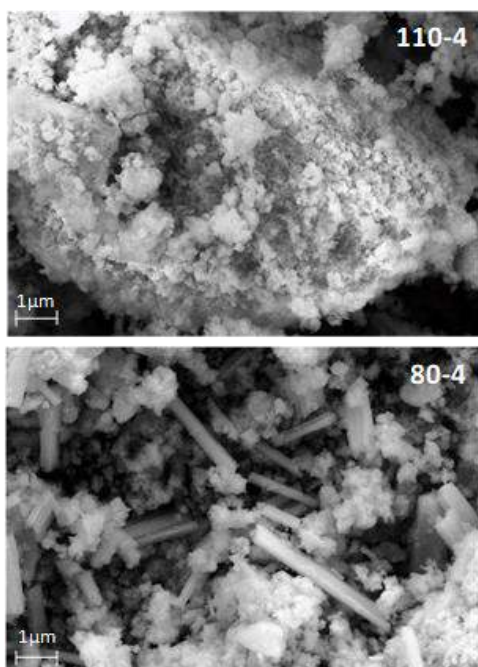


Figura 2. Imágenes FESEM de los precipitados a reflujo durante 96h a 80°C (80-4) y 110°C (110-4).

Así, la mayor relación V/Mo alcanzada en los precipitados obtenidos a 110°C, parece favorecer la formación mayoritaria de fase M1 (>60%) durante la activación térmica de materiales preparados a 110°C (tabla 2), lo que coincide con resultados previos de sólidos preparados hidrotermalmente [9].

Tabla 2. Área específica y distribución de fases en los catalizadores activados térmicamente a 600°C.

| Catal. | S_{BET} (m ² /g) | M_5O_{14} | TeM_5O_{16} | Fase M1 | N.C. |
|---------------|-------------------------------|-------------|---------------|---------|------|
| 80-1T | 0.1 | 45 | 18 | < 1 | 38 |
| 80-2T | 0.7 | 21 | 36 | 15 | 27 |
| 80-4T | 1.4 | 21 | 39 | 32 | 9 |
| 100-1T | 0.8 | 39 | 10 | 38 | 12 |
| 100-4T | 4.2 | 20 | 6 | 64 | 11 |
| 110-1T | 2.0 | 18 | 3 | 64 | 15 |
| 110-2T | 3.6 | 7 | 4 | 69 | 20 |
| 110-4T | 4.6 | 3 | 5 | 73 | 19 |

% fases amorfas (N.C.) y cristalinas: M_5O_{14} , TeM_5O_{16} , y M1= $(TeO)_2M_{20}O_{56}$ ($M: Mo, V, Nb$);

Por otra parte, y aunque en los materiales preparados a temperaturas de síntesis de 100°C o 110°C y activados térmicamente a 600°C no se observa un incremento en la formación de la fase M1 proporcional al aumento del tiempo de síntesis, es significativo el incremento del área superficial del catalizador en algunos casos. Así para la serie sintetizada a 110 °C, el área se incrementa en un factor de 2.3 al pasar el tiempo de síntesis de 1 a 4 días (catalizadores **110-1T** y **110-4T**).

Los resultados de FESEM confirman una disminución importante del tamaño de partícula del catalizador final al aumentar el tiempo de síntesis del precipitado a 110°C (figura no mostrada).

Además, tal y como se observa en los resultados de XPS (tabla 3), el tiempo de síntesis a reflujo, para materiales preparados a 110°C, también tiene un efecto importante sobre la configuración electrónica de los elementos en superficie del catalizador final. El cambio más significativo se observa para el vanadio, con un estado de oxidación V^{+4} minoritario (16%) en el catalizador **110-1T**, que se modifica totalmente para el catalizador **110-4T** (con un 83% de V^{+4}).

Tabla 3. Resultados de XPS.

| Catal. | XPS ^a | M^{cat}/M_T (XPS) ^b | | |
|---------------|------------------|----------------------------------|-----------|-----------|
| | | V^{+4} | Te^{+4} | Nb^{+5} |
| 110-1T | 1/0.09/0.38/0.29 | 0.16 | 0.73 | 0.67 |
| 110-2T | 1/0.10/0.32/0.28 | 0.64 | 1 | 1 |
| 110-4T | 1/0.09/0.36/0.26 | 0.83 | 1 | 1 |

^a) Relación atómica; ^b) M^{cat}/M_T , relación molar de catión metálico respecto a la cantidad total de cationes del elemento: V(V) + V(IV), Te(VI) + Te(IV) y Nb(V) + Nb(III).

Estos resultados están de acuerdo con los valores de potencial redox de los catalizadores (estimados a partir del valor de energía de gap obtenido mediante extrapolación de la curva de Kubelka-Munk representada en función de la energía de absorción de los espectros de UV-vis [10]). Así, en el caso de los catalizadores de la serie a 110°C, los potenciales redox son más bajos a mayores tiempos de síntesis del precursor (tabla 4). Esta tendencia del catalizador para aceptar electrones, asociada con el aumento del tiempo de síntesis del precipitado a 110°C, se confirma con los resultados de TPR-H₂ de los catalizadores 110-1T, 110-2T y 110-4T, con máximos de reducción a 504, 514 y 527°C, respectivamente. Por lo tanto, aunque el contenido de fase M1 (fase activa) es similar en los catalizadores de la serie a 110°C, existe una evidente disminución del estado de reducción del catalizador que se correlaciona directamente con el tiempo de síntesis del precursor.

Tabla 4. Propiedades redox de los catalizadores preparados a reflujo a 110 °C.

| Catal. | RD-UV-vis ^{a)} | | H ₂ -TPR |
|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| | E _{gap} (eV) | P _{red} (1/eV) | T _{red} (°C) ^{b)} |
| 110-1T | 1.1 | 0.91 | 504 |
| 110-2T | 1.2 | 0.83 | 514 |
| 110-4T | 1.9 | 0.53 | 527 |

^{a)} E_{gap}, energía de gap por extrapolación de las curvas de Kubelka-Munk con el punto de corte en el eje de abscisas para $[F(R_{\infty})/hv]^{1/2}=0$. P_{red}, potencial redox, inversa de la energía de gap; ^{b)} T_{red}, temperatura del máximo de la curva de H₂-TPR.

Se han estudiado las propiedades catalíticas de estos materiales en la oxidación parcial de propano a ácido acrílico para el intervalo de temperaturas 350-400°C. A conversiones de propano superiores al 20% se observa en todos los casos la presencia de ácido acrílico como compuesto mayoritario, además de propileno, ácido acético y óxidos de carbono. El propileno (producto primario) se ve favorecido a bajas conversiones de propano, mientras que la presencia de ácido acético y, sobre todo, CO_x es más importante a altas conversiones de propano (reacción consecutiva) [9]. En la Figura 3 se muestra de forma comparativa la conversión de propano y el rendimiento a ácido acrílico de los catalizadores más representativos. En general, se observa que la actividad catalítica (conversión de propano) y el rendimiento a ácido acrílico aumentan con el incremento de la temperatura y el tiempo de reflujo empleado en la obtención del precursor.

En el caso de la serie a 80°C (menor contenido de fase M1 activa) se observa una actividad catalítica muy baja (<10%), mientras que los catalizadores preparados a 110°C, que presentan los mayores contenidos de fase M1, han resultado ser los más activos.

Por lo tanto, el mayor contenido en fase M1 dirige a un aumento de la conversión selectiva de propano a ácido acrílico. Sin embargo, la importante mejora en la conversión y el rendimiento de los catalizadores de la serie a 110°C al aumentar el tiempo de síntesis del precursor, no es proporcional a los pequeños incrementos en fase M1 de los catalizadores. En cambio, el aumento de más del 100% del área específica (tabla 2) acompañado de una disminución del 50% del potencial redox (tabla 4) del catalizador, al pasar de una síntesis de 24 a 96h, sí que parecen correlacionar con el doble de conversión y rendimiento obtenidos.

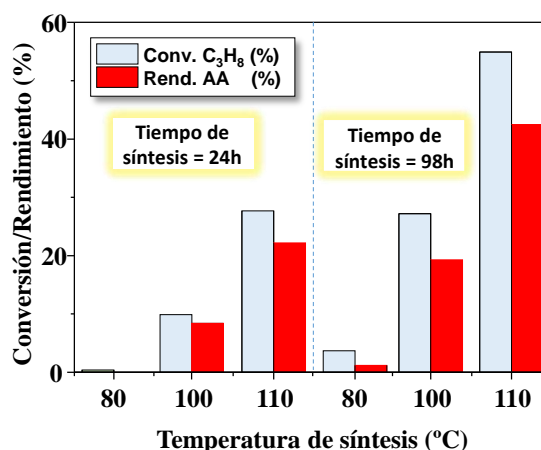


Figura 3. Conversión de propano y rendimiento a ácido acrílico (AA) de catalizadores derivados de precipitados a diferente temperatura y/o tiempo de reflujo. Condiciones experimentales: T= 380°C; tiempo de contacto, W/F, de 814 g_{cat} h (mol_{C₃H₈})⁻¹

4. Conclusiones

Se muestra un método de síntesis nuevo, basado en precipitación a reflujo, para materiales del tipo MoVTeNbO. Del estudio del efecto de la temperatura y el tiempo de síntesis a reflujo de estos catalizadores podemos establecer una relación directa entre el incremento de la temperatura y la incorporación de V en el precursor, lo que favorece la formación de fase M1 activa en el catalizador final. Para la temperatura óptima de reflujo a 110 °C, tiempos de síntesis más largos dan lugar a menores tamaños de partícula en el catalizador final (mayor área específica), y un potencial redox más

bajo, mayoritariamente debido a la reducción de V(V) a V(IV). Esto resulta en una mejora significativa las propiedades catalíticas para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico: con selectividades superiores al 75% (para una conversión de propano del 20% al 60%), en el catalizador optimizado (preparado a 110°C/96h).

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGICYT la financiación del Proyecto CTQ2015-68951-C3-1-R.

6. Referencias

- [1] A. Chiericato, F. Cavani, J.M. López Nieto, *Coord. Chem Rev.* 301-302 (2015) 3.
- [2] a) T. Ushikubo, H. Nakamura, Y. Koyasu, S. Wajiki, Patent US 5,380,933 (Mitsubishi Kasei Corp.) (1995); b) H. Tsuji, Y. Koyasu, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 5608.
- [3] R.K. Grasselli, *Catalysis Today* 238 (2014) 10.
- [4] J. M. López Nieto, P. Botella, M. I. Vázquez and A. Dejoz, *Chem. Commun.* (2002) 1906.
- [5] I. Ramli, P. Botella, F. Ivars, W. P. Meng, S.M. M. Zawawi, H. A. Ahangar, S. Hernández, J.M. López Nieto, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 342 (2011) 50.
- [6] L. Huo, H. Zhao, F. Mauvy, S. Fourcade, C. Labrugere, M. Pouchard, J.-C. Grenier, *Solid State Sciences*, 6 (2004) 679.
- [7] F. Ivars, P. Botella, A. Dejoz, J.M. López Nieto, P. Concepción, M.I. Vázquez, *Topics in Catalysis*, 38 (2006) 59.
- [8] B. Solsona, J.M. López Nieto, J.M. Oliver, J.P. Gumbau, *Catalysis Today*, 91–92 (2004) 247.
- [9] P. Botella, J.M. López Nieto, B. Solsona, *Catalysis Letters*, 78 (2002) 383.
- [10] F. Ivars, B. Solsona, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto, *Journal of Catalysis*, 262 (2009) 35.
- [11] A. Iribarren, G. Rodríguez-Gattorno, J.A. Ascencio, A. Medina, E. Torres-García, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 5446.

COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO DE CATALIZADORES SOPORTADOS DE Ni, Mo Y NiMo SOBRE HALOISITA ÁCIDA, EN LA HIDROCONVERSIÓN DE n-DECANO

Juan A. Torres-Luna*, **José G. Carriazo***, **Sonia Moreno**, **Rafael Molina**

Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

**E-mail: jatorreslu@unal.edu.co ; jcarriazog@unal.edu.co*

Resumen

Se sintetizaron tres catalizadores soportados de Ni, Mo y Ni-Mo sobre haloisita tratada previamente con ácido sulfúrico (Ha-A). El desempeño de los diferentes catalizadores fue evaluado en la reacción de hidroconversión de n-decano. Los resultados indican que la fase bimetalica soportada 5Ni15Mo/Ha-A es más activa que 5Ni/Ha-A y el desempeño de éste a su vez es mejor que el de 15Mo/Ha-A. Este resultado es coherente con el comportamiento obtenido en TPR-H₂, donde se observa una considerable disminución de la temperatura de reducción de las especies de MoO₃, como consecuencia de la adición de níquel. El uso de Ha-A como soporte mejora el desempeño de las fases activas, debido a la disminución de la temperatura de reducción de las especies metálicas. Adicionalmente, los catalizadores del presente estudio registran actividad catalítica comparable o sobresaliente con respecto a catalizadores descritos en publicaciones recientes.

Palabras clave: Hidroconversión de n-decano, haloisita, haloisita ácida.

Abstract

Three catalysts based on Ni, Mo and NiMo supported over halloysite were synthesized. Halloysite was first chemically pretreated with sulfuric acid before the catalysts synthesis (Ha-A). The hydroconversion reaction of n-decane was used to evaluate the catalysts performance. The results of hydroconversion (isomerization and cracking) showed that the catalyst 5Ni15Mo/Ha-A is better than both 5Ni/Ha-A and 15Mo/Ha-A. The results of hydroconversion were well correlated with that behavior found in the H₂-TPR analyses, since the lower reduction temperature the higher catalytic activity. H₂-TPR analyses showed an important decrease of the MoO₃ reduction temperature as consequence of nickel addition. The support Ha-A improved the catalytic performance of the active phases because it decreased the reduction temperature of metallic phases. In addition, the catalysts reported here display comparable or remarkable catalytic activity regarding some catalysts recently reported in literature.

Keywords: Hydroconversion of n-decane, halloysite, acid halloysite.

1. Introducción

La haloisita es un mineral de arcilla tipo 1:1 que tiene la particularidad de encontrarse en la naturaleza en forma nanotubular. El diámetro interno del nanotubo es de aproximadamente 10 a 20 nm, lo cual ofrece un enorme potencial para mejorar el tráfico de moléculas de gran tamaño a través del catalizador. También, debido a que este material presenta una capa de alúmina en la superficie interna del nanotubo y una de sílice en su superficie externa, es capaz de ofrecer dos ambientes químicos diferentes para las especies que se soporten sobre ella. La acidez de la haloisita es baja comparada con otros soportes como zeolitas o incluso algunos tipos de alúmina. No obstante, el tratamiento con ácidos minerales potencializa la acidez y, como consecuencia, mejora el desempeño para el craqueo de moléculas de hidrocarburos de gran tamaño [1, 2].

Recientemente, Cortes et al. (2017) [3] sintetizaron catalizadores soportados de Ni, Mo y NiMo sobre una bentonita delaminada (un mineral de arcilla 2:1). Dichos catalizadores fueron activos para la hidroconversión de n-decano. En este trabajo se realizó la síntesis de catalizadores similares, pero sobre nanotubos de haloisita (mineral de arcilla 1:1), pretendiendo avanzar en la comprensión de la influencia de soportes arcillosos de diferente naturaleza sobre el desempeño de las fases activas de Ni, Mo y NiMo en la reacción de hidroconversión de n-decano.

2. Experimental

10 g de haloisita natural (proveniente de Cundinamarca-Colombia) fueron sometidos a reflujo por dos horas, con 100 mL de una solución 4 M de H^+ , preparada a partir de H_2SO_4 (Panreac, 98%). El sólido obtenido fue purificado mediante varios lavados en agua desionizada, dispersándolo y centrifugando hasta lograr que la conductividad del agua de lavado fuera cercana a la del agua de partida. Posteriormente, el material resultante se secó a 60 °C y se sometió a calcinación en atmósfera estática de aire a 400 °C por 2 h. De esta manera, se tiene el soporte catalítico denominado haloisita ácida (Ha-A). La preparación de los catalizadores se llevó a cabo por impregnación o co-impregnación húmeda de sales de Ni o Mo sobre Ha-A. Se emplearon cantidades de sales precursoras, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Panreac, 98%) y $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Panreac, 99.0%), necesarias para obtener una concentración final de 5% NiO o 15% MoO_3 . Los sólidos, previamente secados a 60 °C, fueron calcinados en atmósfera estática de aire a 400 °C. Los catalizadores sintetizados se

denominaron de acuerdo con la cantidad de óxido metálico presente, por ejemplo: 5Ni15Mo/Ha-A, donde 5 y 15 corresponden al porcentaje en masa del respectivo óxido en el catalizador final.

El hidrocraqueo catalítico de decano se realizó de acuerdo con lo reportado por Cortés et al., [3]. Se usó un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. El catalizador (0,3 g) fue pretratado a 400 °C durante 2 h bajo un flujo de aire seco y luego con un flujo de H_2 durante 2 h a 400 °C, con el fin de activar el catalizador. Posteriormente, se hizo pasar una corriente de hidrógeno saturada con n-decano con un flujo total de 16 mL/min a través del catalizador ($WHSV = 1,16 h^{-1}$). Los productos de reacción fueron monitoreados en función de la temperatura, entre 150 y 400 °C, usando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-17, con una columna ZB-1 y detector FID, conectado en línea con el reactor [3].

Los análisis de TPR- H_2 , se realizaron en un equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME con un detector TCD. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas a 400 °C por 1 h bajo flujo de Ar (50 mL/min). La reducción se hizo con mezcla H_2/Ar (10 % v/v) y flujo de 30 mL/min, se empleó una rampa de 10 °C/min desde 30 hasta 1000 °C. Debido a que los catalizadores fueron activados en atmósfera de H_2 a 400 °C por 2 h antes de realizar la reacción, fue necesario analizar por TPR los catalizadores después de la etapa de activación. Esto permitió estimar la cantidad de metal reducido durante este pretratamiento [4]. El consumo de H_2 fue calculado a partir de una curva de calibración elaborada para un estándar de CuO . Los análisis de DRX se realizaron en un equipo XPert Pro MPD PANalitical, a 40 kV, provisto con ánodo de Cu (radiación $K\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Los difractogramas se tomaron a temperatura ambiente, mediante la técnica de polvo, entre 3° y 70° usando un tamaño de paso de 0,02 °2 θ y tiempo de paso de 10 s.

3. Resultados y discusión

La Figura 1A ilustra el porcentaje de conversión del n-decano para los tres catalizadores. Se observa que el porcentaje de conversión alcanzado por 5Ni/Ha-A es mayor que el logrado por 15Mo/Ha-A, lo que se puede asociar, de acuerdo con la literatura, a la habilidad que tiene el Ni de favorecer el *spill-over* de H_2 [4, 5]. De esta manera sobre este catalizador, el hidrógeno se encuentra disponible en mayor cantidad que sobre 15Mo/Ha-A. Quizá este mismo fenómeno pueda explicar que dicho catalizador presente mayor isomerización con respecto a 15Mo/Ha-A (Figura 1B). No obstante,

el catalizador que tiene Ni y Mo como fases activas (5Ni15Mo/Ha-A) presentó un desempeño muy superior desplazando su elevada actividad a menores temperaturas (200 °C). El efecto de la coexistencia de Ni-Mo en el catalizador 5Ni15Mo/Ha-A es más marcado a temperaturas inferiores a 250 °C comparado con los catalizadores con un solo metal.

De otro lado, el porcentaje de isomerización alcanzado con 5Ni15Mo/Ha-A y 5Ni/Ha-A es el mismo, pero la coexistencia de Ni y Mo en 5Ni15Mo/Ha-A permite disminuir la temperatura de máxima isomerización, al igual que alcanzar altos porcentajes de craqueo a temperaturas más bajas. Es importante anotar que, los catalizadores en estudio, en su fase reducida, son efectivos para la reacción de hidroconversión de n-decano y evidencian un posible efecto cooperativo de Ni y Mo.

En la Figura 2 se comparan los perfiles de TPR-H₂ de los catalizadores. El perfil de reducción del NiO (5Ni/Ha-A) muestra tres señales claras (Figura 2A); dos a baja temperatura y una a alta temperatura. Las señales a baja temperatura (425 y 550 °C) pueden asociarse a la reducción de especies de NiO que se encuentran más expuestas o posiblemente en interacción débil con el soporte, contrario a lo que ocurre a alta temperatura, donde se espera una fuerte interacción metal soporte debido a la formación de especies más difíciles de reducir, como NiAl₂O₄ o Ni₂AlO₄ [3, 6]. Zhang et al. [7], compararon el perfil de TPR-H₂ de NiO sobre SiO₂ (NiO/SiO₂) y NiO/Al₂O₃ y establecen señales de reducción a bajas temperaturas para NiO/SiO₂, similares a las encontradas en el presente trabajo, cuya explicación fue atribuida a una baja interacción metal soporte. De otro lado, para el sólido NiO/Al₂O₃ el comportamiento fue diferente ya que la reducción se verifica a alta temperatura [7]. Comparando dichos resultados con los reportados en el presente trabajo, es posible inferir que, bajo las condiciones de síntesis, la incorporación de especies de níquel sobre Ha-A es posible tanto sobre la superficie interna (AlO₆) como sobre la superficie externa (SiO₄) de los nanotubos de dicho soporte, lo que explicaría la presencia de las señales a baja y a alta temperatura de reducción (Figura 2A).

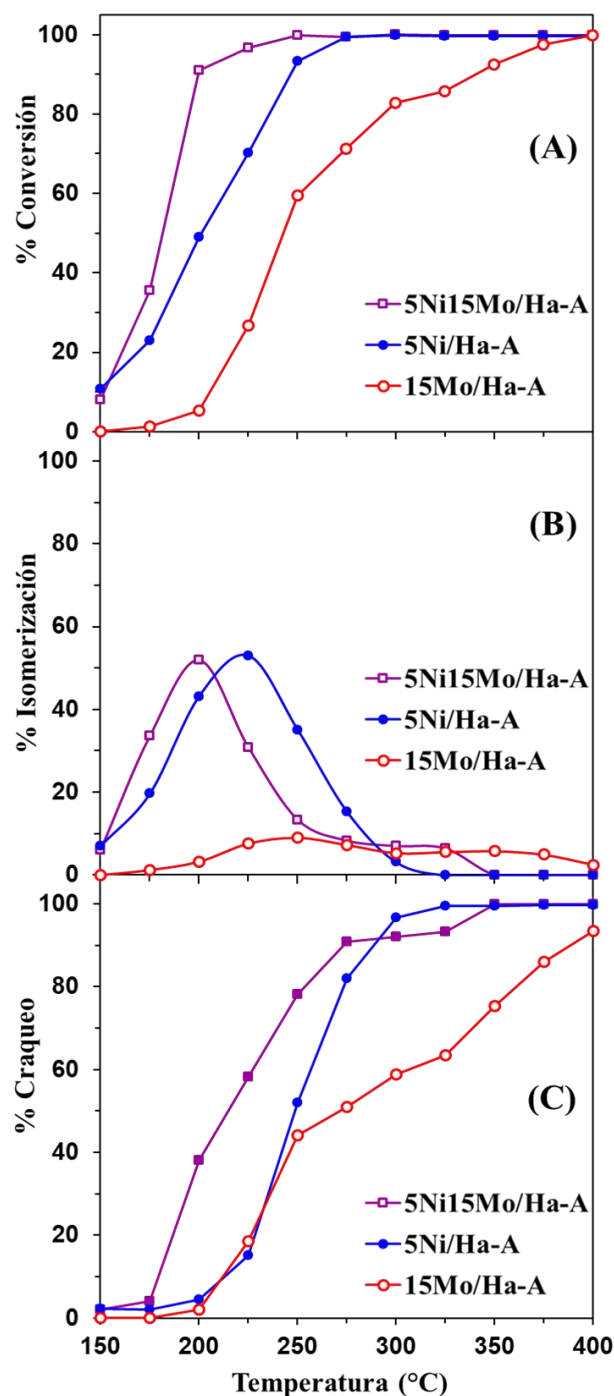


Figura 1. Comparación de los porcentajes de conversión (A), Isomerización (B) y Craqueo (C) del n-decano en función de la temperatura. La contribución por efecto térmico fue inferior al 5% de conversión.

En cuanto al perfil del MoO₃ soportado sobre Ha-A (Figura 2B), se observan dos zonas de reducción bien marcadas. A baja temperatura se presenta una señal intensa en 537 °C con un hombro a 585 °C, lo cual se puede asociar a la reducción parcial del MoO₃ (polimolibdato), probablemente de Mo(VI) a Mo(IV) [5, 8]. A alta temperatura se presenta una banda ancha en la cual se pueden evidenciar tres señales a 770, 850 y 925 °C. Las dos primeras

pueden ser debido a la consecuente reducción de las especies de polimolibdato (parcialmente reducidas a temperaturas bajas) y las especies de Mo monoméricas tetraédricamente coordinadas para llegar a Mo metálico [3, 5, 6, 8]. La última señal (925 °C) está asociada a la reducción de especies fuertemente unidas al soporte [6].

De otro lado, el perfil de reducción del sólido 5Ni15Mo/Ha-A (Figura 2C) presentó una banda intensa a 450 °C con un hombro alrededor de 490 °C. Estas señales de reducción son intermedias a las temperaturas de máxima reducción del NiO y el MoO₃ en los sólidos 5Ni//Ha-A (Figura 2A) y 15Mo/Ha-A (Figura 2B), respectivamente. Es conocido que la presencia de Ni conduce a que las especies de MoO₃ se reduzcan a temperatura menores. Esta tendencia coincide con lo encontrado por González-Cortés et al. (2014), quienes lo asociaron a una mayor cantidad de H disponible para reducir el MoO₃, debido al fenómeno de *spill-over* de H₂ que se lleva a cabo sobre el Ni [5]. Esta variación también puede relacionarse con el cambio en las interacciones electrónicas del NiO y el MoO₃ al encontrarse íntimamente unidas, inclusive con la posibilidad de formación de una nueva fase de óxido mixto, NiMoO₄, la cual es mucho más fácil de reducir que el MoO₃ [6, 9]. Esta nueva fase podría formarse sobre la capa de sílice [9] y también sobre la superficie de la alúmina dentro del nanotubo [6], lo que quizá podría explicar los posibles picos de consumo de hidrógeno de 450 °C a 490 °C. Sin embargo, esta fase no fue evidenciada por DRX (Figura 3). Se esperaba encontrar la señal de máxima intensidad en $2\theta=26.7^\circ$ para el NiMoO₄ [6, 9], pero dicha señal no es fácilmente evidenciable debido a su cercanía con la posición del cuarzo (26.56°) presente como contaminante en el soporte [10]. Del mismo modo, el patrón de difracción para el NiO no fue observado, lo que puede estar asociado a baja cristalinidad y alta dispersión sobre el soporte [3, 11]. La baja cristalinidad también puede ser la causa de la inexistencia de señales de DRX para otras fases oxídicas posiblemente presentes (NiMoO₄ y MoO₃) en el catalizador.

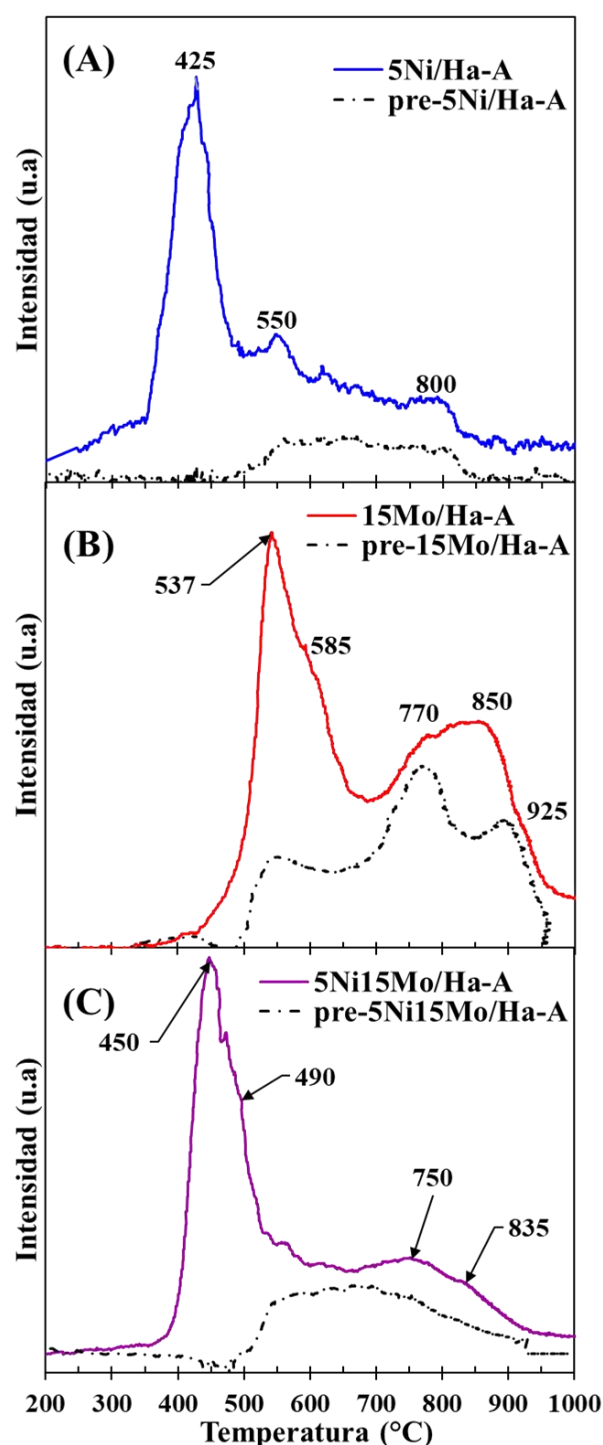


Figura 2. Comparación de los TPR-H₂ de los catalizadores 5Ni/Ha-A (A), 15Mo/Ha-A (B) y 5Ni15Mo/Ha-A (C), antes y después de la pre-reducción (pre-) a 400 °C por 2 h.

Para verificar la presencia de Ni y Mo se tomó el perfil de difracción del catalizador 5Ni15Mo/Ha-A pre-reducido (pre-5Ni15Mo/Ha-A) y post-reacción (Post-5Ni15Mo/Ha-A) (Figura 3), donde es fácil identificar el Ni y el Mo en fase metálica. También vale la pena destacar la destrucción de la estructura inicial del soporte durante el proceso de pretratamiento, generando un soporte

principalmente amorfo. Adicionalmente, se evaluó el consumo de H₂ por TPR de los catalizadores antes y después de la etapa de pre-reducción. Los resultados (Tabla 1) muestran que el porcentaje de reducción (%R) de los diferentes catalizadores a 400 °C durante dos horas fue de 63, 51 y 29% para pre-5Ni15Mo/Ha-A, pre-5Ni/Ha-A y pre-15Mo/Ha-A, respectivamente, lo cual conserva la misma tendencia encontrada para el desempeño catalítico, siendo 5Ni15Mo/Ha-A el mejor catalizador. Además, la forma del perfil de TPR-H₂ cambia completamente después de la pre-reducción (Figura 2), observándose una fuerte disminución de las señales a bajas temperaturas; incluso en los catalizadores más activos (5Ni15Mo/Ha-A y 5Ni/Ha-A) dichas señales desaparecen completamente.

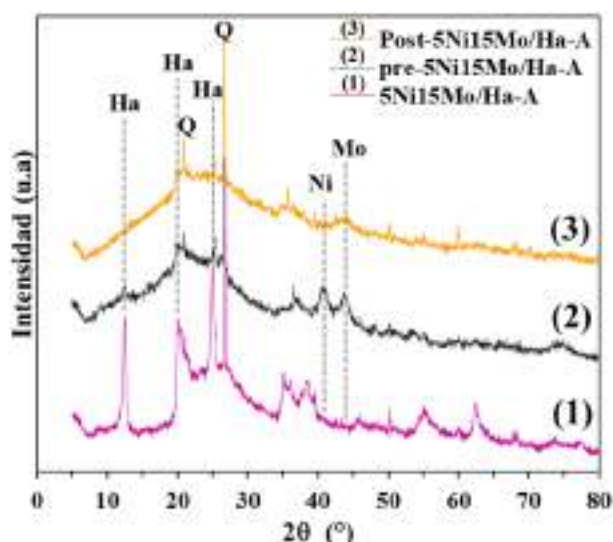


Figura 3. Comparación de los perfiles de DRX del catalizador 5Ni15Mo/Ha-A antes de la pre-reducción (1), pre-reducido (2) y post-reacción (3). Ha = Ha-A, Q = cuarzo, Ni y Mo = las fases metálicas.

Por otra parte, evidentemente el soporte (haloisita ácida, Ha-A) tiene un efecto favorable sobre la reducción de las especies metálicas, provocando un incremento en la actividad de los catalizadores, lo que podría estar relacionado con su capacidad para proveer mayor dispersión y menores interacciones metal-soporte. De hecho, al observar los resultados de catalizadores similares, de Ni y Mo sobre otro soporte tipo 2:1 (bentonita delaminada, BD), cuyos resultados fueron publicados previamente por nuestro grupo de investigación [3], es claro el efecto favorable del nuevo soporte 1:1, haloisítico (Tabla 2). Adicionalmente, se realizaron ensayos catalíticos empleando un catalizador de referencia (5Ni15Mo/Al₂O₃, preparado de igual manera, sobre δ-alúmina (ácida), Sigma-Aldrich). Las

temperaturas de máxima conversión (para el 100%) y de máxima isomerización fueron 325 °C y 300 °C empleando el catalizador 5Ni15Mo/Al₂O₃, mientras que para el catalizador 5Ni15Mo/Ha-A dichas temperaturas son 250 °C y 200 °C, respectivamente. Así, los resultados son favorables para los sólidos preparados a base de haloisita.

Tabla 1. Consumo teórico y experimental de H₂ para cada uno de los catalizadores

| Catalizador | Consumo total de mmol de H ₂ /g | | %R ^b _{total} (%R ^c ₄₀₀) |
|-------------------|--|--------------|---|
| | Teórico ^a | Experimental | |
| 5Ni15Mo /Ha-A | 3,8 | 3,3 | 87 |
| Pre-5Ni15Mo /Ha-A | 3,8 | 0,9 | (63) |
| 5Ni/Ha-A | 0,7 | 0,8 | 100 |
| Pre-5Ni /Ha-A | 0,7 | 0,2 | (51) |
| 15Mo /Ha-A | 3,1 | 2,3 | 74 |
| Pre-15Mo /Ha-A | 3,1 | 1,4 | (29) |

^a Este cálculo se hizo considerando que todo el contenido nominal de NiO y MoO₃ se reduce completamente. ^b Fue calculado usando la relación de (H₂ consumido experimental/Teórico)*100 [4]. ^c Fue calculado usando la relación de [(H₂ consumido experimental antes de la pre-reducción - H₂ consumido experimental después de la pre-reducción a 400 °C por 2 h) / Teórico]*100.

Por otra parte, los resultados del presente estudio revelan niveles de conversión, isomerización y craqueo de n-decano, comparables a los hallados en trabajos recientes, mediante el empleo de catalizadores con fases activas de metales nobles y soportes sintéticos [12-15]. Esto permite proponer este material para ser usado como soporte catalítico en reacciones de hidroconversión e incluso de hidrocrqueo, como lo indicó previamente Abbasov et al. [1].

Tabla 2. Comparación de algunos resultados con los encontrados en un trabajo previo.

| Catalizador | T ^a Iso. | % R _{total} | T ^b Red. |
|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| 5Ni15Mo /Ha-A | 200 | 87 | 450 |
| 5Ni/Ha-A | 225 | 100 | 425 |
| 15Mo/Ha-A | ~250 | 74 | 537 |
| 5Ni15Mo/BD ^c | 250 | 96 | 579 |
| 5Ni/BD ^c | 275 | 90 | 456 |
| 15Mo/BD ^c | 350 | 61 | 579 |

^a Temperatura (°C) de máxima isomerización.

^b Temperatura (°C) de la máxima señal de reducción a temperatura baja (°C). ^c Datos obtenidos de Cortes et al. (2017) [3].

4. Conclusiones

Se avanzó en el conocimiento y el diseño de nuevos catalizadores de níquel-molibdeno para la reacción de hidroconversión de n-decano. Los catalizadores fueron eficientes, con niveles muy importantes de hidrocrqueo. El orden de desempeño de los catalizadores fue 5Ni15Mo/Ha-A > 5Ni/Ha-A >> 15Mo/Ha-A. Los resultados de TPR-H₂ sugieren la influencia favorable del níquel en los procesos reductivos de la fase activa de los catalizadores, probablemente debido al aumento de la dispersión o a la formación de especies de Ni-Mo más fácilmente reducibles. El uso del mineral haloisita, tratado con ácido, permitió obtener catalizadores con excelente desempeño a menores temperaturas de reacción, comparados con catalizadores similares de Ni y Mo sobre bentonita delaminada (BD), lo cual pone en evidencia la influencia positiva del nuevo soporte arcilloso tipo 1:1.

5. Agradecimientos

Esta investigación fue financiada por Ecopetrol-Colciencias-Universidad Nacional de Colombia-Universidad de Antioquia, por medio del contrato 0404-2013.

6. Referencias

- [1] V. M. Abbasov, H. C. Ibrahimov, G. S. Mukhtarova, E. Abdullayev, *Fuel*, 184 (2016) 555-558.
 [2] J.-W. Tae, B.-S. Jang, J.-R. Kim, I. Kim, D.-W. Park, *Solid State Ionics*, 172 (1) (2004) 129-133.

- [3] J. C. Cortés, M. Muñoz, L. Macías, R. Molina, S. Moreno, *Catalysis Today*, 296 (2017) 205-213.
 [4] M. Muñoz, S. Moreno, R. Molina, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (19) (2014) 10074-10089.
 [5] S. González-Cortés, S. Rugmini, T. Xiao, M. Green, S. Rodulfo-Baechler, F. Imbert, *Applied Catalysis A: General*, 475 (2014) 270-281.
 [6] Y. Wang, G. Xiong, X. Liu, X. Yu, L. Liu, J. Wang, Z. Feng, C. Li, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (44) (2008) 17265-17271.
 [7] R.-J. Zhang, G.-F. Xia, M.-F. Li, W. Yu, N. Hong, D.-d. Li, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 43 (11) (2015) 1359-1365.
 [8] González-Cortés, S. L.; Xiao, T.-C.; Costa, P. M.; Fontal, B.; Green, M. L., *Applied Catalysis A: General*, 270 (1) (20004) 209-222.
 [9] C. R. Dias, R. Zavoianu, M. F. Portela, *Catalysis Communications*, 3 (2) (2002) 85-90.
 [10] A. M. Carrillo, C. M. Urruchurto, J. G. Carriazo, S. Moreno, R. A. Molina, *Revista mexicana de ingeniería química*, 13 (2014) 563-571.
 [11] H. Purón, J. L. Pinilla, C. S. Berrueco, J. Montoya De La Fuente, M. Millán, *Energy & Fuels*, 27 (7) (2013) 3952-3960.
 [12] X. Song, X. Baia, W. Wu, O.V. Kikhtyanin, A. Zhao, L. Xiao, X. Su, J. Zhang, X. Wei, *Molecular Catalysis*, 433 (2017) 84-90.
 [13] B.C. Gagea, Y. Lorgouilloux, Y. Altintas, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Journal of Catalysis*, 265 (2009) 99-108.
 [14] J. A. Martens, D. Verboekend, K. Thomas, G. Vanbutsele, J. Pérez-Ramírez, J. P. Gilson, *Catalysis Today*, 218-219 (2013) 135-142.
 [15] N. Kasian, E. Verheyen, G. Vanbutsele, K. Houthoofd, T. I. Koranyi, Johan A. Martens, C. E.A. Kirschhock, *Microporous and Mesoporous Materials*, 166 (2013) 153-160.

CATALIZADORES PARA HIDROGENACIÓN DE CARBONES. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL SOPORTE

Yazmin Agámez-Pertuz*, Eduard Romero-Malagón, José Díaz-Velásquez

Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía (LICE)/Dpto de Química, Universidad Nacional de Colombia

**E-mail: yyagamezp@unal.edu.co*

Resumen

En este trabajo se estudió el efecto de la naturaleza del soporte en el proceso de conversión de carbón a combustibles líquidos. Se sintetizaron catalizadores de sulfuro de hierro en diferentes matrices por impregnación con una solución del compuesto de coordinación de metal-tiourea, obtenido a partir de la sal precursora de sulfato de hierro (II) y amonio. La fase activa sobre la superficie del soporte se obtuvo mediante descomposición térmica del complejo. Los catalizadores se caracterizaron por su contenido de azufre y por difracción de rayos X (DRX); los soportes catalíticos carbonosos se caracterizaron por análisis elemental-CHNS, fisisorción de nitrógeno a 77 K y por microscopía electrónica de barrido (SEM). El carbón fue caracterizado por análisis próximo y elemental-CHNS. Los ensayos de hidrogenación de carbón se realizaron en un reactor Parr de 250 mL a 723 K y 8 MPa en atmósfera de hidrógeno usando tetralina como solvente durante una hora. Los resultados muestran la presencia de diferentes fases de sulfuros de hierro (FeS , Fe_3S_4 , Fe_9S_{10} y $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$) y los catalizadores soportados en las matrices carbonosas aumentaron la conversión entre un 20 a 25% y duplicaron el rendimiento hacia aceites.

Palabras clave: catalizador, combustibles líquidos, hidrogenación, carbón.

Abstract

In this work, the effect of the nature of the support in the process of conversion of coal to liquid fuels was studied. Different matrices of iron sulfide catalysts were synthesized by impregnation with a solution of the metal-thiourea coordination compound, obtained from the precursor salt of iron (II) sulfate and ammonium. The active phase on the surface of the support was obtained by thermal decomposition of the complex. The catalysts were characterized by sulfur content and X-ray diffraction (XRD); the carbonaceous catalytic supports were characterized by elemental analysis-CHNS, nitrogen adsorption at 77 K and by scanning electron microscopy (SEM), and the coal by proximate and elemental analysis-CHNS. Hydrogenation tests of coal carried out in a 500 mL batch reactor at 723 K and 8 MPa under hydrogen atmosphere, using tetralin as hydrogen donor solvent and residence time of 1 h. The results show the presence of different phases of iron sulfides (FeS , Fe_3S_4 , Fe_9S_{10} y $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$) and the catalysts supported in the carbonaceous matrices increased the conversion by 20-25% and the yield towards oils was doubled.

Keywords: catalyst, liquid fuels, hydrogenation, coal.

1. Introducción

Debido a que la demanda energética seguirá creciendo a un ritmo acelerado donde el consumo aumentará alrededor de un tercio para 2040, la obtención de combustibles líquidos a partir de la hidrogenación de carbón supone un reto para el aprovechamiento de este recurso de una forma más limpia a la vez que se diversifican las fuentes de suministro de energía. En este proceso se usan catalizadores que promueven la transferencia del hidrógeno molecular al solvente, y luego del solvente al carbón; sin embargo, también se acepta que la presencia del catalizador y del hidrógeno presurizado hacen que la transferencia de hidrógeno ocurra directamente del hidrógeno molecular al carbón y que el mayor rol del solvente sea proveer una mejor solubilidad [1-2].

En el proceso, el catalizador que contiene una fase activa de sulfuros de hierro, cobalto, níquel, molibdeno y/o tungsteno cumple la función de facilitar el rompimiento de la estructura del carbón y/o la hidrogenación de los fragmentos, promover las reacciones de transferencia de hidrógeno para producir preferiblemente combustibles líquidos o "crudo sintético" y, prevenir las reacciones retrogresivas que conducen a la formación de residuos de alto peso molecular [3-4]. Sakanishi et. al [5] y Priyanto et. al [6] prepararon sulfuros soportados sobre negro de humo y nanopartículas de carbón mediante la impregnación de los soportes con las sales de hierro y níquel y, posterior sulfuración in situ con H_2S . Sakanishi et. al [5] obtuvieron rendimientos hacia la fracción de aceites ligeros de 74.4 % con un tiempo de residencia de 90 minutos, mientras que Priyanto et. al [6] reportaron rendimientos hacia aceites de hasta un 80%. Los métodos tradicionales de preparación de catalizadores de sulfuros metálicos soportados implican una serie de procesos, que incluyen la obtención del óxido metálico sobre la superficie del soporte y el empleo del sulfuro de hidrógeno para la activación del catalizador.

Dadas las características de la reacción y la severidad de condiciones de operación, en este trabajo se estudia el efecto de la naturaleza del soporte del catalizador en la transformación de carbón a combustibles líquidos preparando sulfuros de hierro soportados en carbón activado, coque y γ -alúmina. Estos catalizadores se probaron en la hidrogenación de un carbón bituminoso colombiano.

2. Experimental

2.1 Materiales

Los soportes empleados fueron carbón activado Norit ROX 0.8® (CANr) en pellets cilíndricos de 0,8 mm de diámetro y longitud de 4,7 mm, coque con un tamaño de partícula de 100 μm obtenido a partir de un carbón colombiano y γ -alúmina en polvo reactivo analítico. El carbón activado y el coque se caracterizaron por análisis elemental en un equipo LECO® CHN 600 y el análisis morfológico se determinó por microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio FEI QUANTA 200 acoplado a una sonda de espectroscopía por dispersión de energía EDAX.

Los ensayos de hidrogenación se realizaron con el carbón colombiano Yerbabuena No.1 (YB-1), el cual se molió, se tamizó para seleccionar la fracción entre 100 y 74 μm y se secó a 393K durante 2 h.

2.2 Preparación de los catalizadores

Para la obtención del compuesto de coordinación se utilizó como sal precursora $Fe(NH_4)_2(SO_4) \cdot 6H_2O$ en combinación con una solución acuosa de tiourea. Los catalizadores se prepararon de acuerdo con el procedimiento seguido por Díaz et. al [7].

La impregnación se llevó a cabo mediante la desgasificación de 4,0 g de soporte a temperatura ambiente, bajo vacío y con baño de ultrasonido durante 30 minutos. Posteriormente se adicionaron, por medio de una bomba peristáltica, 8,0 mL de solución del complejo a un flujo de 1 mL/min, bajo vacío y agitación con ultrasonido; finalmente, el soporte impregnado se dejó bajo las mismas condiciones de vacío y agitación con ultrasonido durante 1h. El catalizador preparado se activó por calentamiento a 443 K por 6h.

El contenido de azufre de los catalizadores se determinó en un equipo LECO SC-132. Las fases activas se caracterizaron por DRX en un equipo X'Pert pro MDP PANALITICAL entre 10 a 90, $^{\circ}2\theta$, un barrido de 0,03367 $^{\circ}/s$, el tamaño y el tiempo por paso fueron 0,026 grados y 200 s.

2.3 Licuefacción del carbón

El carbón Yerbabuena N°1 se caracterizó por análisis próximo y elemental. Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un reactor a presión Parr de 500 mL con un control de temperatura y agitación magnética. Se cargó el reactor con 15,0 g de carbón seco, 25,0 g de tetralina como solvente y

1,5 g de catalizador. El reactor se selló y se purgó con nitrógeno antes de ser presurizado con hidrógeno hasta 8,0 MPa; luego, se programó la agitación a 120 rpm y la carga se calentó a razón 9 K/min hasta alcanzar 723K. A esta temperatura la mezcla se dejó reaccionar por 1h y se enfrió hasta temperatura ambiente. Los productos líquidos y sólidos se recuperaron del reactor por lavado con THF. El líquido se separó del sólido por filtración y al sólido remanente se le hizo extracción en un extractor soxhlet por 24 h con THF. Los insolubles en THF se secaron a 393 K por 8h, material al que se denominó residuo.

2.4 Separación de productos y análisis elemental

Los productos solubles en THF se sometieron a una serie de extracciones con n-hexano y acetona. La fracción soluble en n-hexano se definió como aceites (O), la fracción insoluble en hexano pero soluble en acetona como asfaltenos (A) y la insoluble en hexano y acetona pero solubles en THF como preasfaltenos (PA).

La comparación entre las reacciones se hizo mediante la determinación de la conversión del carbón y los rendimientos hacia las diferentes fracciones, de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$X(\%) = \frac{(W_{muestra,seca} - W_{residuo})}{W_{muestra,bslc}} * 100 \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{W_{fracción}}{W_{muestra,bslc}} * 100 \quad (2)$$

Donde $W_{fracción}$ y $W_{residuo}$ son las masas de las fracciones y residuo respectivamente. $W_{muestra,seca}$ y $W_{muestra,bslc}$ son las masas de la muestra de partida en base seca y base seca libre de cenizas respectivamente.

Al carbón original y a las diferentes fracciones de productos se les realizó el análisis elemental. El azufre se determinó en un equipo LECO® SC-32 y para carbono, hidrógeno y nitrógeno un equipo LECO® CHN 600.

3. Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra que el carbón YB-1 es bituminoso medio volátil (según norma ASTM D 388-99) y con bajo contenido de cenizas adecuado para la transformación a combustibles líquidos.

Tabla 1. Análisis próximo del carbón YB-1

| Materia volátil (% <i>b.s.</i>) | Carbono fijo (% <i>b.s.</i>) | Ceniza (% <i>b.s.</i>) |
|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 22,4 | 74,9 | 2,7 |

b.s.: base seca

En la Tabla 2 puede observarse que los contenidos de carbono cercano al 80% y de hidrógeno del 5% del carbón YB-1 lo hacen recomendable para procesos de licuefacción; además su porcentaje de azufre del 1,7% puede ayudar a catalizar la reacción.

Estos resultados definen un coque de alto contenido de carbono (90,4%) típico de este tipo de materiales, un contenido de azufre de 0,8%, mientras que el material muestra bajos contenidos de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, dado el proceso de producción.

Tabla 2. Análisis elemental del carbón YB-1 y los soportes carbonosos

| Muestra | Análisis elemental (% <i>b.s.l.c.</i>) | | | | |
|---------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | C ^a | H ^a | N ^a | S ^a | O ^b |
| YB-1 | 79,7 | 5,1 | 1,9 | 1,7 | 11,6 |
| CANr | 92,2 | 0,8 | 0,4 | 0,6 | 6,0 |
| Coque | 90,4 | 0,2 | 1,7 | 0,8 | 6,9 |

^a base seca y libre de cenizas

^b Calculado por diferencia

3.1 Preparación de los catalizadores

Con el fin de evitar el uso del H₂S en la activación del catalizador, se utilizó un método de preparación vía formación del complejo Fe-tiourea para ser impregnado posteriormente en el soporte de una manera sencilla con la consecuente activación del catalizador por medio de un tratamiento térmico.

En la Tabla 3 se muestran que los catalizadores soportados en γ -alúmina y coque presentan contenidos de azufre similares; mientras que los soportados en carbón activado presentan un contenido de azufre, de aproximadamente el doble de los otros catalizadores. La gran área superficial y microporosidad encontrada en el carbón activado ($S_{BET} = 1048 \text{ m}^2/\text{g}$) favorece el proceso de impregnación del complejo, el cual es el precursor de formación del sulfuro, permitiendo obtener una buena dispersión de la fase activa en el soporte catalítico y una mayor formación del sulfuro que es la fase activa del catalizador. Los catalizadores obtenidos a partir de los soportes coque ($S_{BET} = 4 \text{ m}^2/\text{g}$) y γ -alúmina ($S_{BET} = 123 \text{ m}^2/\text{g}$), presentan un

porcentaje de azufre mucho menor que el observado para el carbón activado, debido probablemente a la baja área superficial que tienen estos materiales comparada con la del carbón activado.

Tabla 3. Contenido de azufre de los catalizadores preparados

| Catalizadores | % S ^a |
|--------------------------------------|------------------|
| FeS ₂ / γ -alúmina | 2,6 |
| FeS ₂ /CANr | 5,6 |
| FeS ₂ /Coque | 2,1 |

^a base seca y libre de cenizas

Al cotejar el contenido de azufre de los catalizadores de la Tabla 3 con el de los soportes carbonosos (Tabla 2) se pone de manifiesto el hecho de que el proceso de impregnación permitió fijar sobre la superficie del CANr y del coque, 4,8 y 1,3% de azufre respectivamente; mientras que la cantidad de azufre determinada en el catalizador con alúmina corresponde a la asociada con el sulfuro.

La Figura 1 muestra las microfotografías SEM del a) coque y b) carbón activado a 60 aumentos, donde se pone en evidencia la matriz amorfa de los materiales carbonosos. En la micrografía del coque se observan unos granos de color blanco y unas partículas plateadas que al ser analizadas con un barrido de la microsonda EDAX revela que los primeros están constituidos principalmente de Si y Al y las segundas corresponden a materiales ricos en Fe y S. Aunque EDAX no suministra la composición másica de la muestra analizada, cabe anotar que para uno de los puntos de análisis estudiados, se encontraron valores en el contenido de carbono de 96,4% y de azufre de 0,9%, lo cual concuerda bien con los datos del análisis elemental del coque (Tabla 2).

En el caso de la micrografía SEM del carbón activado se observaron granos brillantes que al ser analizados con el barrido de la microsonda se encontró que están constituidos principalmente de silicio. Es de resaltar que en este soporte no se observó la presencia de señales correspondientes a hierro.

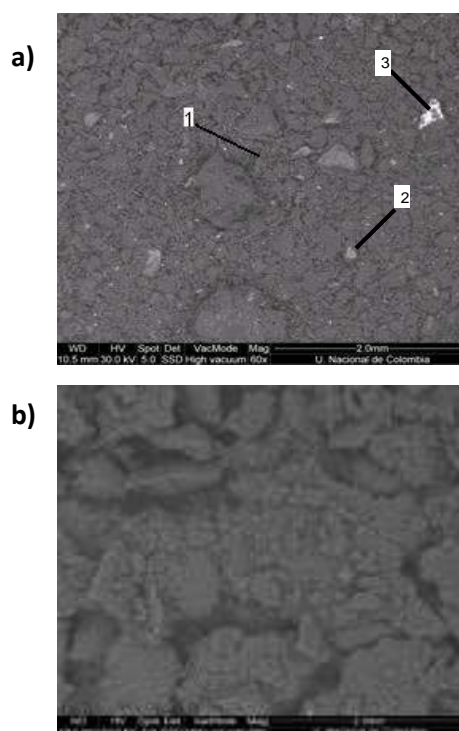


Figura 1. Micrografías SEM del a) coque y b) carbón activado a 60 X

La serie de difractogramas de la Figura 2 muestra que la descomposición térmica del compuesto de coordinación de Fe-tiourea produce diversas especies de sulfuros enriquecidas en azufre como son FeS, Fe₃S₄, Fe₉S₁₀ y Fe_(1-x)S.

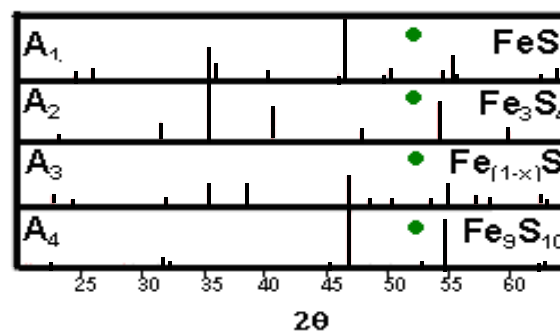


Figura 2. Difractograma del sulfuro de hierro

3.2 Licuefacción del carbón

En la Tabla 4, se muestra la conversión del carbón Yerbabuena No. 1 en productos solubles en THF (después de la reacción) y los rendimientos hacia preasfaltenos, asfaltenos y aceites con los catalizadores preparados. Para obtener un punto de referencia, se realizó la hidrogenación del carbón sin solvente donador ni catalizador la cual presentó muy bajos rendimientos hacia aceites frente a los ensayos con catalizadores.

Tabla 4. Conversión total y rendimiento de las diferentes fracciones derivadas de la hidrogenación del carbón YB-1

| Catalizador | X (%) | R ^a (%) | | |
|-----------------------------|-------|--------------------|------|------|
| | | O | A | PA |
| Sin catalizador | 45,8 | 15,2 | 18,8 | 11,9 |
| FeS ₂ /coque | 58,3 | 31,3 | 13,4 | 13,6 |
| FeS ₂ /CANr | 56,0 | 32,0 | 13,4 | 10,6 |
| FeS ₂ /γ-Alúmina | 47,8 | 24,6 | 13,3 | 9,8 |

X: Conversión total; R^a: Rendimiento de las fracciones, base seca libre de cenizas; O: aceites; A: asfaltenos; PA: preasfaltenos

En la reacción sin catalizador se alcanza una conversión de 45,8 % con un rendimiento hacia aceites del 15,2 %. Para el catalizador soportado en γ-alúmina la conversión total es similar, mientras que el rendimiento hacia aceites es mayor. Para los catalizadores soportados en coque y CANr se presenta un aumento alrededor del 25% y 20% respectivamente en la conversión y se duplica el rendimiento hacia aceites, obteniéndose además, un buen rendimiento de asfaltenos y preasfaltenos.

Estos resultados ponen en evidencia que el uso de materiales carbonosos como soportes o catalizadores directos [8-10] es promisorio ya que, al ser obtenidos a alta temperatura, son estables a las condiciones de reacción características del proceso de hidrogenación y tienen la ventaja de que su matriz carbonosa los hace más afines con la macroestructura del carbón, en comparación con una matriz inorgánica, como la de la γ-alúmina.

La similitud en la conversión total y en los rendimientos hacia aceites, asfaltenos y preasfaltenos de los catalizadores que se soportan sobre CA y coque pone en evidencia que los grandes poros del coque, depositan menos sulfuro mientras que facilitan la difusión a través del catalizador de las macromoléculas derivadas de la pirólisis del carbón favoreciendo en gran medida la interacción de la fase activa del catalizador con los radicales formados e impidiendo que estos se recombinen, por lo que incrementan el rendimiento hacia los productos líquidos.

En la Tabla 5 se muestra el análisis elemental para las diferentes fracciones de los productos de licuefacción. Se observa que los preasfaltenos (PA), la fracción más pesada, presentan una disminución considerable en el contenido de los heteroátomos de oxígeno y azufre con respecto al carbón (Tabla 1). Los heteroátomos oxígeno, azufre y nitrógeno se retiran de la matriz carbonosa

por su reacción con hidrógeno como vapor de agua, sulfuro de hidrógeno y amoníaco respectivamente.

Los asfaltenos (A) también presentan un bajo contenido de azufre y oxígeno, pero a diferencia de los preasfaltenos, tienen un menor contenido de nitrógeno. La fracción aceites (O), muestra los más bajos contenidos de heteroátomos y el mayor porcentaje de hidrógeno como consecuencia de la hidrogenación, que produce una disminución de la aromaticidad, como puede verse con el aumento de la relación atómica H/C.

Con respecto a la fracción de aceites, la relación atómica H/C es cercana a uno, dicho resultado está acorde a los presentados por otros autores [6,11] que reportaron valores entre 1,2 y 1,3.

Tabla 5. Análisis elemental para las fracciones de la hidrogenación del carbón YB-1

| Fracción | Catalizador | %C ^a | %H ^a | %N ^a | %S+O ^b | H/C* |
|----------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|------|
| PA | Sin catalizador | 88,1 | 5,0 | 2,1 | 4,8 | 0,68 |
| PA | FeS ₂ /coque | 90,1 | 5,0 | 2,0 | 2,9 | 0,66 |
| PA | FeS ₂ /CANr | 88,7 | 5,0 | 2,1 | 4,2 | 0,67 |
| PA | FeS ₂ /γAlúmina | 89,8 | 5,1 | 2,4 | 2,7 | 0,67 |
| A | Sin catalizador | 88,9 | 5,0 | 0,7 | 5,4 | 0,67 |
| A | FeS ₂ /coque | 86,9 | 5,2 | 0,7 | 7,2 | 0,72 |
| A | FeS ₂ /CANr | 88,7 | 5,4 | 0,6 | 5,3 | 0,73 |
| A | FeS ₂ /γAlúmina | 87,3 | 5,1 | 0,6 | 7,0 | 0,71 |
| O | Sin catalizador | 91,8 | 7,2 | 0,3 | 0,7 | 0,93 |
| O | FeS ₂ /coque | 91,5 | 7,4 | 0,6 | 0,5 | 0,97 |
| O | FeS ₂ /CA | 90,9 | 7,4 | 0,9 | 0,8 | 0,97 |
| O | FeS ₂ /γAlúmina | 90,3 | 7,0 | 0,8 | 1,9 | 0,94 |

^a base seca libre de cenizas; ^b calculado por diferencia; *relación atómica

4. Conclusiones

El método de preparación de catalizadores de sulfuros metálicos soportados utilizado en este trabajo es un método sencillo y práctico que puede reemplazar el proceso convencional de sulfidación con sulfuro de hidrógeno; además produce diferentes fases de sulfuros de hierro como, por ejemplo, FeS, Fe₃S₄, Fe₉S₁₀ y Fe_(1-x)S predominando las enriquecidas en azufre.

Los materiales carbonosos como soportes o catalizadores directos son promisorios ya que, al ser obtenidos a alta temperatura, son estables a las condiciones de reacción características del proceso de hidrogenación y tienen la ventaja de que su matriz carbonosa los hace más afines con la macroestructura del carbón, en comparación con una matriz inorgánica, como la de la γ-alúmina.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía (LICE) de la Universidad Nacional de Colombia por la financiación para la realización de esta investigación.

6. Referencias

- [1] S. Wang, Y. Tang, H. H. Schobert, Y. Guo, and Y. Su, *Fuel*, 107 (2013) 518.
- [2] X. Curran, G. P., Struck, R. T., Gorin, E., *J. Am. Chem. Soc., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 6 (2) (1967) 166.
- [3] M. R. Baldwin and S. Vinciguerra, *Fuel*, 62 (1983) 498.
- [4] Ogawa, T., Stenberg, V.I., Montano, P.A., *Fuel* 63 (1984) 1660.
- [5] K. Sakanishi, H. Hasuo, M. Kishino, I. Mochida; *Energy & Fuels*, 10 (1996) 216.
- [6] U. Priyanto, K. Sakanishi, O. Okuma, I. Mochida; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 774.
- [7] J. de J. Díaz, Y. Y. Agámez, L. I. Rodríguez, J. O. Hernández, A. Jiménez, O. A. Villalba, *Patent US 8,476,182 B2* (2013), *BR 0917082-0* (2018).
- [8] J.J. Díaz, L.M. Carballo, J. Figueiredo, *Applied Catalysis: General* 311 (2006) 51.
- [9] K. Hirano, M. Kouzua, T. Okadab, M. Kobayashia, M. Ikenagac, T. Suzukic, *Fuel* 78 (1999) 1867.
- [10] U. Priyanto, K. Sakanishi, O. Okuma and I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 774.
- [11] M. Trautmann, S. Lang, Y. Traa, *Fuel* 151 (2015) 102.

EFEITO DE INIBIÇÃO SIMULTÂNEO POR SULFURADOS E NITROGENADOS NO HDT DE DIESEL COM CATALISADOR À BASE DE METAL NOBRE

José Luiz Zotin*, Vivian Passos de Souza, Marcelo Edral Pacheco

Hidrorrefino e Processos Especiais – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento – PETROBRAS S.A., Rio de Janeiro, RJ, Brasil

*E-mail: zotin@petrobras.com.br

Resumo

Embora a inibição por enxofre na atividade de hidrogenação de aromáticos de catalisadores à base de metal nobre seja bem conhecida, o efeito de compostos nitrogenados nesta reação não é muito explorado. No presente trabalho, estudou-se o hidrotreamento de diesel com catalisador de metal nobre em relação aos efeitos simultâneos de inibição de compostos sulfurados (dibenzotiofeno) e nitrogenados (quinolina) na atividade de saturação de aromáticos. Foram avaliados catalisadores reduzidos PtPd suportado em alumina-zeólita Y ou sílica-alumina para conversão de compostos aromáticos presentes numa carga de diesel contendo baixos teores de enxofre e nitrogênio. Dibenzotiofeno e quinolina foram utilizados como compostos modelo para dopar a carga entre teores de 8 e 200 mg/kg de enxofre e 31 e 200 mg/kg de nitrogênio, respectivamente. Observou-se que os compostos sulfurados exercem um efeito inibidor mais forte que os nitrogenados para hidrogenação de aromáticos com catalisador de metal nobre, em oposição ao observado com catalisadores sulfetados NiMo/alumina também utilizados para esta aplicação. Além disso, aparentemente a presença de nitrogênio potencializa o efeito de inibição associado ao enxofre. Estes dados foram modelados considerando uma expressão semi-empírica para a constante cinética que representa adequadamente o efeito de inibição simultâneo de enxofre e nitrogênio.

Palavras chave: Hidrogenação de aromáticos, metal nobre, inibição, dibenzotiofeno, quinolina.

Abstract

Although sulfur inhibition on the aromatic hydrogenation activity of noble metal catalysts is well known, the effect of nitrogen compounds on this reaction is not much explored. In the present work, diesel hydrotreating with noble metal catalyst was studied regarding the simultaneous inhibition effects of sulfur (dibenzothiophene) and nitrogen (quinoline) compounds on aromatic saturation activity. Reduced PtPd catalyst supported on alumina-Y zeolite or silica-alumina carriers were used for converting the aromatic compounds present in a low sulfur diesel feedstock. Dibenzothiophene and quinoline were used as model compounds for doping the feed with 8 to 200 mg/kg of sulfur and 31 to 200 mg/kg of nitrogen, respectively. It was observed that inhibition of aromatic hydrogenation reaction by sulfur compounds was stronger than that by nitrogen ones, in opposition to what is observed with regular NiMo sulfided catalysts for this application. Moreover, apparently sulfur inhibition becomes stronger in presence of nitrogen compounds. These data were modelled considering a semi-empirical expression for the kinetic constant, which represents adequately the simultaneous inhibition of sulfur and nitrogen.

Keywords: Aromatic hydrogenation, noble metal, inhibition, dibenzothiophene, quinoline.

1. Introdução

As especificações do óleo diesel têm evoluído ao longo dos anos no sentido de redução do teor de enxofre, da faixa de densidade e aumento do número de cetano. Estas duas últimas propriedades estão diretamente relacionadas ao teor de aromáticos presentes no óleo diesel [1,2] de forma que o desenvolvimento de catalisadores e/ou processos que proporcionem maiores conversões de hidrogenação de aromáticos tem sido de interesse crescente na área de qualidade de diesel. Por outro lado, é de interesse do refinador valorar correntes de baixo valor agregado, como gasóleos de coqueamento retardado e óleo leve de reciclo (LCO), em óleo diesel através do hidrotreatamento (HDT) e, para isto, a hidrogenação de (poli)aromáticos presentes nestas correntes é fundamental [1,2].

Os catalisadores convencionais de hidrotreatamento, à base de sulfetos de metais de transição, possuem atividade apenas moderada para hidrogenação de aromáticos. Altas conversões de aromáticos requerem, assim, maiores pressões, volume de catalisador e temperatura, implicando em maiores investimentos de processo. Além disso, as reações de hidrogenação de aromáticos são exotérmicas e reversíveis no domínio de temperatura típico de processos de HDT, sendo favorecidas a temperaturas moderadas a baixas (< 380 °C). [2]

Os processos de HDT em dois estágios são uma alternativa adequada quando se deseja a hidrogenação profunda de aromáticos do diesel com o objetivo de aumento de número de cetano [3]. Neste caso, a carga original é hidrotrada para redução dos teores de enxofre e nitrogênio, passando por uma etapa de remoção de frações leves, H₂S e NH₃ e, então, alimentada num segundo estágio de reação operando com catalisadores à base de metais nobres. Estes catalisadores são conhecidos por apresentarem alta atividade de hidrogenação de aromáticos, proporcionando condições mais brandas de processo [3]. Por outro lado, sabe-se também que são mais sensíveis a compostos sulfurados que os catalisadores convencionais NiMo sulfetados [4,5], razão pela qual o teor de enxofre na carga do segundo estágio deve ser adequadamente controlado pelas condições operacionais do primeiro estágio.

De acordo com as literaturas aberta e de patentes, há uma faixa relativamente ampla de teores de enxofre na carga do segundo estágio que podem ser tolerados por catalisadores de metal nobre, variando desde 10 até 200 mg/kg. [6]

A presença de compostos nitrogenados também inibe as reações de hidrogenação de aromáticos sobre catalisadores sulfetados [7]. No caso de catalisadores de metal nobre, embora se encontrem na literatura alguns trabalhos referentes à conversão de compostos nitrogenados [8], pouca informação refere-se à inibição destes compostos na reação de hidrogenação de aromáticos numa abordagem de dois estágios de HDT [9].

Catalisadores para segundo estágio de HDT são em geral constituídos de um ou mais metais nobres (Pt, Pd) sobre um suporte ácido (sílica-alumina ou alumina-zeólita). A presença de um segundo metal (em geral Pd) e a acidez do suporte favorecem maior tolerância a compostos sulfurados [6]. Em ambos os casos, este efeito estaria associado a mudanças das propriedades eletrônicas de nanopartículas metálicas, favorecendo menor interação dos sítios metálicos com o átomo de enxofre dos compostos sulfurados [10,11]. Assim, a presença de compostos nitrogenados na carga pode ter uma interferência adicional na tolerância destes catalisadores uma vez que podem se adsorver preferencialmente sobre os sítios ácidos do suporte.

No presente trabalho estudou-se o efeito de inibição simultâneo de compostos sulfurados e nitrogenados na hidrogenação de aromáticos presentes no óleo diesel, considerando-se uma abordagem de processo de dois estágios. Os resultados serão analisados considerando-se um modelo cinético simplificado para representar o efeito de inibição.

2. Experimental

Foram utilizados catalisadores contendo 0,3% de Pt e 0,5% de Pd dispersos em um suporte de alumina-zeólita Y de 441 m²/g ou sílica-alumina de 398 m²/g. Os catalisadores foram previamente reduzidos em fluxo de hidrogênio puro a 300 °C.

Os testes foram realizados em unidade de bancada a 60 kgf/cm² de pressão total, utilizando-se 45 g de catalisador diluído com igual volume de inerte (carvão de Si), velocidade espacial mássica (WHSV – *weight hourly space velocity* – relação entre vazão mássica de carga e massa de catalisador) de 2 h⁻¹ e relação hidrogênio carga de 600 (NL/h)/(L/h). Os catalisadores foram testados na temperatura de 320 °C.

A carga era composta por uma corrente de diesel previamente hidrotrada contendo baixos teores de enxofre (8 mg/kg) e nitrogênio (31 mg/kg) e 20% de carbono aromático. Esta corrente é o

produto de uma unidade de HDT industrial operando a 80 kgf/cm² e WHSV de 1,1 h⁻¹, processando uma carga originalmente composta de diesel de destilação direta, LCO e gasóleo de coqueamento retardado.

O diesel hidrotratado foi dopado com dibenzotiofeno e quinolina, de forma a se ter cargas com 100 e 200 mg/kg de S e N, respectivamente.

Cargas e produtos de hidrogenação foram analisados quanto às seguintes propriedades: densidade (ASTM D4052-11), índice de refração (ASTM D1218), faixa de destilação (ASTM D86). Através destas propriedades, calculou-se o teor de carbono em ciclos aromáticos pelo método ASTM D3238 e o índice de cetano conforme ASTM D4737.

Foram ajustados modelos cinéticos aos dados experimentais de conversão de aromáticos, sendo os parâmetros estimados pelo método de mínimos quadrados com rotina de minimização de Levenberg-Marquardt, disponível no software STATISTICA.

3. Resultados e discussão

3.1 Efeito do teor de enxofre e nitrogênio na reação de HDA.

A conversão de compostos aromáticos foi acompanhada pela variação do teor de carbono aromático entre a carga e produto para cada carga estudada, como apresentado na Figura 1. Para as cargas B1 e B2, variou-se somente o teor de enxofre pela adição de DBT à carga original A. Nas cargas C1 e C2, variou-se somente o teor de nitrogênio pela adição de quinolina. A carga D foi dopada com ambos os contaminantes de forma a se ter 100 mg/kg de S e N. Ao final da sequência de testes, a carga A foi novamente testada a fim de se avaliar eventual desativação permanente do catalisador após exposição à cargas com altos teores de contaminantes.

Para a carga original (A), com baixos teores de S e N, foram obtidas conversões relativamente elevadas de aromáticos, da ordem de 70%, sendo que a diferença entre os dois catalisadores foi relativamente pequena.

De uma maneira geral, pode-se dizer que o aumento do teor de S na carga, mantendo-se baixo o teor de nitrogenados, leva a um decréscimo importante na atividade de saturação de aromáticos. Esta variação é ligeiramente mais importante para o catalisador PtPd/Si-Al, suportado em sílica-alumina, que para o

catalisador PtPd-Al-Zeol Y, com base zeolítica. Este comportamento já havia sido observado com catalisadores similares na hidrogenação do cumeno em fase gasosa [12]. De acordo com a literatura, catalisadores zeolíticos proporcionariam uma maior tio-tolerância por apresentarem maior acidez, em particular, sítios ácidos de Brönsted, que alterariam a densidade eletrônica das partículas metálicas localizadas nas cavidades zeolíticas, diminuindo sua interação com compostos sulfurados [ref].

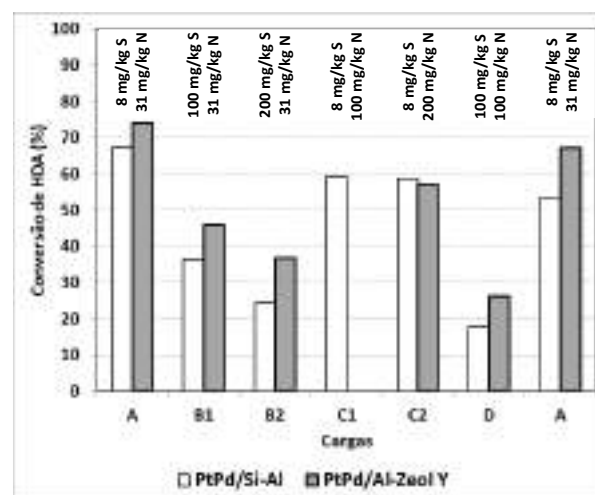


Figura 1. Conversão de aromáticos (HDA) para cargas contendo diferentes teores de enxofre e nitrogênio.

Já o efeito do aumento do teor de compostos nitrogenados no HDA, mantido constante e baixo o teor de enxofre na carga, foi muito menor que o observado com os compostos sulfurados. Mesmo na presença de 200 mg/kg de nitrogênio, como quinolina, a queda de conversão de HDA foi comparativamente pequena (cerca de 20 % relativos). Este comportamento é diverso do observado com catalisadores à base de sulfetos metálicos para HDT, onde a inibição dos compostos nitrogenados na reação de HDA é mais intensa que a de compostos sulfurados e H₂S [13].

No presente trabalho, entretanto, é necessário se ter em conta que o composto nitrogenado utilizado para contaminar o gasóleo hidrotratado, quinolina, é de conversão relativamente fácil. A maior parte do nitrogênio é convertida sobre o metal nobre, tanto aquele originalmente presente na carga como o adicionado como quinolina. Ao contrário do enxofre, onde o H₂S formado é um veneno tão ou mais forte que o composto sulfurado orgânico, a amônia formada possui um efeito de inibição mais fraco que os compostos nitrogenados orgânicos pois apresenta uma

afinidade protônica inferior [13]. Este comportamento já foi claramente demonstrado no HDA sobre catalisadores convencionais de HDT [14] e um comportamento similar pode ser esperado no HDA sobre catalisadores à base de metais nobres.

Entretanto, ao se ter ambos os compostos nitrogenados e sulfurados em concentrações relativamente elevadas, a queda de conversão de HDA é maior que a esperada pelo efeito individual de cada contaminante, mostrando que a presença de nitrogenados potencializa o efeito do enxofre na inibição da reação de HDA. Este efeito ocorreu em intensidades iguais para ambos os catalisadores.

Após exposição dos catalisadores às cargas contendo maiores teores de contaminantes, ocorreu uma perda de atividade permanente em ambos os casos ao se retornar com a carga A, sendo este efeito mais intenso o catalisador suportado em sílica-alumina.

O efeito de inibição na atividade de HDA acarreta variações importantes nas propriedades do óleo diesel associadas ao teor de aromáticos no produto, como o índice de cetano (ICC) e densidade, mostradas na Figura 2 e 3 respectivamente. O índice de cetano mede a qualidade de ignição do óleo diesel e aumenta com a concentração de compostos saturados e com o peso molecular do produto. O catalisador suportado em sílica-alumina proporcionou menor aumento do ICC e também foi mais afetado pela presença de contaminantes, como observado anteriormente para a conversão de HDA.

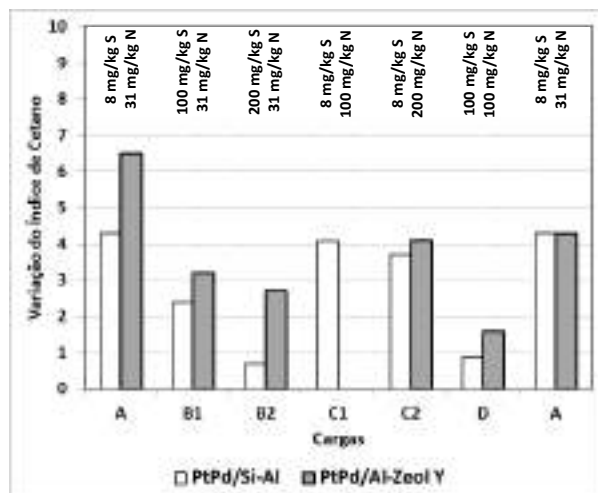


Figura 2. Variação de índice de cetano para cargas contendo diferentes teores de enxofre e nitrogênio.

A variação de densidade no hidrotratamento está relacionada à saturação de compostos aromáticos, formando compostos naftênicos, e reações de hidrocrackeamento, formando compostos de menor massa molecular. Como mostrado na Figura 4, há uma correspondência direta entre a variação de densidade e a saturação de aromáticos, de forma que a ocorrência de reações de craqueamento pode ser excluída, apesar da presença de sítios ácidos nos suportes dos catalisadores. Efetivamente, a curva de destilação dos produtos com as diferentes cargas foram muito similares (não mostrado) e, além disso, é conhecido que a presença de compostos nitrogenados (testes com as cargas C1, C2 e D) inibe fortemente as reações sobre centros ácidos do suporte, caso das reações de abertura de ciclo naftênico e craqueamento.

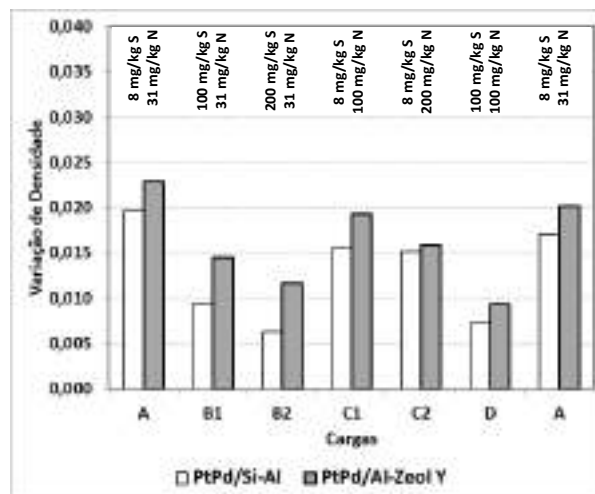


Figura 3. Variação de densidade para cargas contendo diferentes teores de enxofre e nitrogênio.

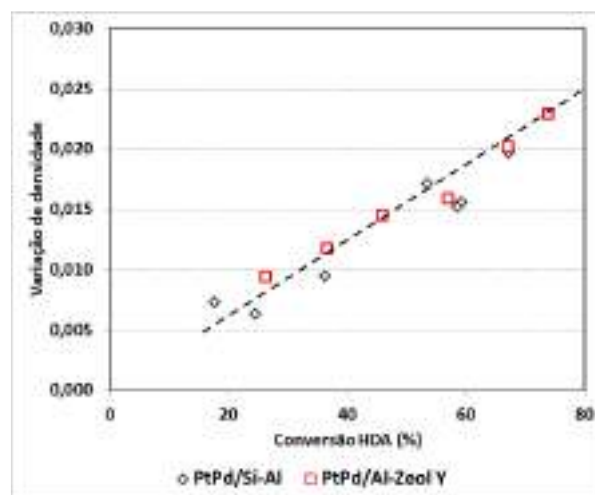


Figura 4. Variação de densidade em função da saturação de aromáticos.

Com a carga D (100 mg/kg de S e N), foram realizados alguns experimentos elevando-se a temperatura de reação no intuito de se avaliar se era possível recuperar a atividade inicial do catalisador. Mesmo elevando-se a temperatura até 340°C não foi possível alcançar valores semelhantes aos alcançados com a carga base a 320°C. No caso do catalisador PtPd/Si-Al, a adição de 100 mg/kg de S e N à carga necessita de um aumento da temperatura de reação da ordem de 60 °C para manter a qualidade do produto, uma vez que as propriedades do produto obtido a 340 °C com a carga dopada é similar ao produto obtido a 280°C com a carga base.

Estes resultados indicam a necessidade de um controle muito estrito dos teores de S e N no produto oriundo do primeiro estágio uma vez que qualquer flutuação dos mesmos, seja por variação na qualidade de carga, desativação do catalisador, variação das condições de reação ou da seção de separação gás-líquido, acarretará variações de desempenho muito importantes no reator à base de metal nobre.

3.2 Modelagem do efeito de inibição por enxofre e nitrogênio

Nesta parte do trabalho, buscou-se quantificar estes efeitos através da aplicação de um modelo de inibição que representasse o comportamento dos dados. Utilizou-se um modelo de taxa de reação de pseudo-primeira ordem para estimativa da constante cinética de hidrogenação de aromáticos, para cada carga apresentada anteriormente. Foram testados, inicialmente, modelos simplificados de inibição, considerando-se os efeitos de cada contaminante, através da correção da constante cinética por um termo de adsorção do contaminante. No caso do enxofre, esta abordagem já havia sido utilizada com sucesso anteriormente [12], onde se constatou que um catalisador suportado em zeólita Y era mais tio-tolerante que um similar suportado em sílica-alumina para a reação de hidrogenação do cumeno, em fase gasosa, em presença de diferentes teores de CS₂. Para o caso de compostos nitrogenados, o mesmo formalismo foi utilizado para descrever o efeito de inibição de compostos nitrogenados básicos (quinolina) na conversão de alquil-anilinas [15].

Foram testados os modelos de inibição representados pelas equações (1) a (3), considerando-se a adsorção de enxofre em sítios separados (Eq. 1), no mesmo sítio (Eq. 2) e um modelo semi-empírico considerando a contribuição simultânea dos dois contaminantes

(Eq. 3).

$$k = \frac{k'}{(1 + K_S[S])(1 + K_N[N])} \quad (1)$$

$$k = \frac{k'}{1 + K_S[S] + K_N[N]} \quad (2)$$

$$k = \frac{k'}{1 + K_x[N][S]} \quad (3)$$

Os modelos representados pelas Eq. 1 e 2, embora tenham proporcionado um bom ajuste aos dados experimentais, levou a constantes de adsorção negativas ou não significativas (intervalo de confiança > 95%) e, portanto, não foram considerados.

Na Figura 5 é apresentado o ajuste obtido através do modelo da Eq. 3, para o qual foram obtidos parâmetros significativos para os dois catalisadores, indicando que representa adequadamente o efeito dos contaminantes na taxa de reação de hidrogenação de aromáticos (teores de enxofre entre 8 e 200 mg/kg e de nitrogênio entre 31 e 200 mg/kg).

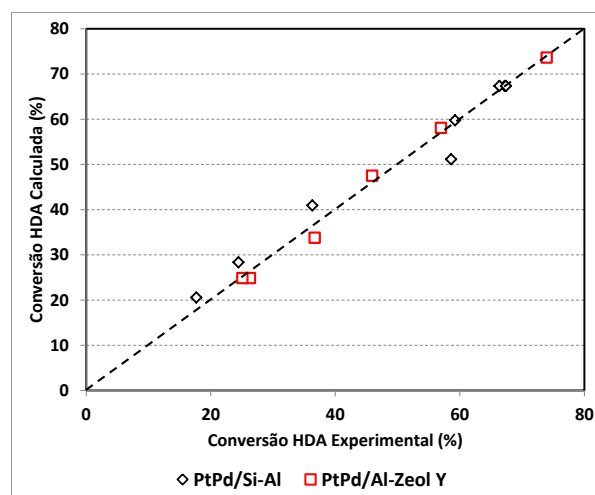


Figura 5. Ajuste obtido com o modelo de inibição – Eq. 3.

O valor da constante K_x foi de $(4,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$ para o catalisador suportado em zeólita e $(4,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$ para o catalisador suportado em sílica-alumina. Considerando-se os erros de regressão, os parâmetros são iguais para ambos os catalisadores, indicando que, independente do suporte utilizado, o efeito combinado de inibição e enxofre nos catalisadores PtPd foram similares.

4. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que:

- a) Os compostos sulfurados exercem maior efeito inibidor na atividade de catalisadores de metal nobre para hidrogenação de aromáticos do diesel que os compostos nitrogenados;
- b) Os compostos nitrogenados parecem potencializar o efeito de inibição uma vez que a queda de conversão na presença dos dois contaminantes é superior à redução observada com os dois contaminantes isoladamente;
- c) A redução da atividade de hidrogenação pela presença de contaminantes afeta outras propriedades da especificação do óleo diesel, como a melhoria do índice de cetano e da densidade do produto hidrogenado. Esta última está diretamente relacionada à atividade de HDA, não se observando a formação de leves ou produtos de craqueamento apesar da acidez presente nos suportes dos catalisadores;
- d) O efeito de inibição pode ser representado por uma equação semi-empírica com as contribuições do teor de compostos sulfurados e nitrogenados, sendo que o valor do parâmetro de adsorção para ambos os catalisadores foi muito similar.

5. Agradecimentos

Às equipes de operação e apoio analítico do grupo de plantas piloto do CENPES/PETROBRAS pela realização dos testes de avaliação catalítica.

6. Referências

- [1] C. Song e X. Ma, *Appl. Catal. B: Environm.*, 41(2003) 207.
- [2] K.G. Knudsen, B.H. Cooper e H. Topsoe, *Appl. Catal. A*, 189 (1999) 205.
- [3] B.H. Cooper, A. Stanislaus, P.S. Hannerup, *Hydrocarbon Processing*, 72 (1983) 83-88.
- [4] J.P. Peries, A. Billon, A. Hennico, S. Kressmann, *Proc. NPRA 1991 Annual Meeting*. San Antonio – EUA, 1991, Artigo AM-91-38.
- [5] S.G. Kukes, F.T. Clark, D. Hopkins, L.M. Green, Distillate Hydrogenation. Patente US 5.151.172, Amoco Co., 1992
- [6] Y. Yoshimura, M.Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K.K. Bando, H. , Y. Morita, T. Kameoka, *Appl. Catal.*, 322 (2007) 152.
- [7] J.L. Zotin, R.M.C.F. Silva, A.S. Ferreira, D.O. Rosas, C.L.T. Silva, S.S.X. Chiaro, C.A.A. Monteiro, S.A. Belato, *Prep. Am. Chem. Soc., Div. Energy Fuels Chem.*, 57(2) (2012) 738.
- [8] E. Peeters, C. Geantet, J.L. Zotin, M. Breyse, M. Vrinat, *Studies in Surface Science and Catalysis* 130 (2000) 2837-2842
- [9] C.C.C. Augusto, J.L. Zotin, A.C.Faro Jr, *Catalysis Letters*, 75 (2001) 37.
- [10] J.C. Vedrine, M. Dufaux, C. Naccache e B. Imelik., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 4 (1978) 440.
- [11] K.E. Foger e J.R. Anderson. *J. Catalysis*, 54 (1978) 318.
- [12] J.L. Zotin, M.A.I. Duarte, C.L.T. Silva, D.L. Fonseca, D. Costa, E.B.C. Mattos, *Proc. Rio Oil&Gas Expo and Conference*, Rio de Janeiro, Brasil, 2000, Trab. IBP 04700.
- [13] V. La Vopa, C.C. Satterfield, *J. Catal.*, 110 (1988) 375-387
- [14] L. Vivier, G. Perot, S. Kasztelan, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100 (1991) 801.
- [15] J.L. Zotin – PhD Thesis, Univ. Claude Bernard, Lyon, France, 1993

EFFECTO DE LA INTERACCIÓN WO_x-VO_x EN EL DESEMPEÑO DE CATALIZADORES PARA DESULFURACIÓN OXIDATIVA

Mauricio López Luna, Luis Cedeño-Caero

UNICAT, Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, 04510 México

E-mail: mauricio.lopez.luna.chem.eng@gmail.com; caero@unam.mx

Resumen

Se estudió la influencia del óxido de vanadio en catalizadores a base de óxido de tungsteno soportados en alúmina en la desulfuración oxidativa (ODS) de compuestos dibenzotiofénicos, utilizando H₂O₂ como agente oxidante. Los catalizadores se prepararon por impregnación incipiente de soluciones acuosas de las sales precursoras y se caracterizaron mediante: TPR-H₂, SEM-EDX, DRX, fisisorción de N₂ y espectroscopia Raman. Se encontró que el óxido de vanadio modifica la distribución de las especies superficiales de óxido de tungsteno (en coordinación WO₄ y WO₆). La cantidad de especies WO₆ aumenta considerablemente cuando se agregan pequeñas cantidades de óxido de vanadio a los catalizadores. Las pruebas de actividad en ODS mostraron que los catalizadores bimetalicos son más activos que la suma de sus homólogos monometálicos. Las pruebas de actividad y las caracterizaciones fisicoquímicas indican que el aumento de actividad se relaciona con el cambio en la distribución de las especies superficiales de óxido tungsteno, indicando que el aumento de especies WO₆ conlleva un aumento en la actividad del catalizador. Por lo tanto, las especies WO₆ son la principal contribución en la actividad para ODS.

Palabras clave: óxido de tungsteno, óxido de vanadio, compuestos dibenzotiofénicos, ODS, alúmina.

Abstract

The effect of vanadium oxide on tungsten oxide based catalysts was studied. The catalysts were tested for oxidative desulfurization (ODS) of dibenzothiophene compounds using H₂O₂. Bimetallic and monometallic catalysts of V and/or W were prepared by impregnation (incipient wetness) and were characterized by TPR-H₂, SEM-EDS, XRD, N₂-physisorption and Raman spectroscopy. The presence of vanadium oxide was found that modify the distribution of surface tungsten oxide species (WO₄ and WO₆ coordination) on alumina support. The amount of WO₆ surface species increased considerably when small amounts of vanadium are added. ODS catalytic tests showed that bimetallic catalysts were more active than the sum of their monometallic homologs. According to ODS catalytic tests, there is a relationship between the increasing of WO₆ species and the activity improvement. Therefore, WO₆ surface species are related to the catalytic performance of tungsten based catalysis for ODS and are considered as the more active species.

Keywords: tungsten oxide, vanadium oxide, dibenzothiophene compounds, ODS, alumina supported.

1. Introducción

Las regulaciones ambientales respecto al contenido de azufre en el diésel se han intensificado en todos los países desarrollados y en vía de desarrollo. Desde 2014, en Estados Unidos se restringe el contenido de azufre en el diésel a 15 ppm (EPA-2014). La Unión Europea y México se han anexado a esta tendencia restringiendo el contenido de azufre en el diésel a menos de 10 ppm (EURO VI y NOM-086, respectivamente).

El diésel se proyecta como el principal producto derivado del petróleo hasta el 2035 [1,2], en consecuencia también se proyecta como la principal fuente de emisiones de azufre al medio ambiente [2]. Para cumplir con las normas ambientales, el proceso convencional de desulfuración de combustibles, la hidrodesulfuración (HDS), requiere de varias modificaciones y ajustes para lograr contenidos de ultra bajo azufre en el diésel (ULSD). Las modificaciones más comunes al proceso son aumentar el tiempo espacial en el reactor de HDS, remover el H₂S generado durante la reacción, aumentar el tamaño del reactor, usar sistemas de multietapas y usar catalizadores más activos, sin embargo, todas estas soluciones son costosas [3].

En este contexto, el desarrollo de tecnologías para desulfuración profunda de combustibles se ha incrementado y se ha convertido en un tema de investigación de talla mundial. La investigación actual sobre desulfuración de diésel se centra en la remoción de compuestos dibenzotiofénicos (DBTs), especialmente el dibenzotiofeno (DBT) y sus alquilderivados (4-MDBT y 4,6-DMDBT) [4]. De entre las tecnologías de desulfuración investigadas para lograr ULSD destaca la desulfuración oxidativa (ODS), debido a que es un proceso con alta actividad en la conversión de DBTs y permite lograr contenidos de ultra-bajo azufre en condiciones suaves de reacción (<100°C y presión atmosférica). La principal ventaja de la ODS es que se puede acoplar fácilmente a un proceso de HDS convencional para lograr los requerimientos del ULSD [5].

La ODS consiste en la oxidación de los DBTs para formar sus respectivas sulfonas, que son compuestos más polares y que se pueden retirar fácilmente mediante adsorción, extracción, destilación o intercambio iónico [6].

El proceso de extracción para remover las sulfonas durante la ODS es el más utilizado, siendo el acetonitrilo el disolvente de extracción preferido debido a su bajo punto de ebullición y su naturaleza insoluble en combustibles. Los agentes oxidantes comúnmente utilizados en el proceso son: ozono,

peróxidos orgánicos, perácidos, óxidos de nitrógeno e hidroperóxidos. De entre los oxidantes usados, el peróxido de hidrógeno destaca como el mejor en combinación con la extracción con acetonitrilo [4].

Los catalizadores para ODS son óxidos de metales de transición soportados en γ -alúmina, TiO₂, SiO₂, CeO₂, ZrO₂ u óxidos mixtos [4,6]. El sistema Mo/Al₂O₃ es uno de los más utilizados para catalizar la reacción de ODS, sin embargo, este catalizador presenta lixiviación de fase activa durante la reacción [7]. Con el fin de desarrollar un sistema más estable se propone el uso de óxido de tungsteno, el cual presenta actividad en reacciones de oxidación, pero pocos trabajos discuten su actividad y comportamiento en la oxidación selectiva de compuestos azufrados.

Uno de los principales tópicos de investigación en ODS es el desarrollo de catalizadores nuevos y más activos, normalmente basados en 2 o más fases activas. El efecto generado en la actividad por la interacción de múltiples óxidos metálicos en la superficie del catalizador para ODS aún no ha sido claramente establecido.

En este trabajo, se presenta un estudio del sistema WO_x-VO_x/Al₂O₃ como catalizador para la ODS de DBTs. Los catalizadores se caracterizaron por espectroscopia Raman, TPR-H₂, EDX-SEM, fisiorción de N₂ y DRX. El estudio del sistema WO_x-VO_x/Al₂O₃ no ha sido reportado previamente y representa un sistema de interés debido a la prometedora actividad y estabilidad de los catalizadores a base de tungsteno. Además, un efecto sinérgico se ha observado en sistemas similares (MoO_x-VO_x) [8].

2. Experimental

2.1 preparación y caracterización de catalizadores

Se prepararon catalizadores monometálicos y bimetalicos de óxidos de W y V, mediante impregnación incipiente de sus sales precursoras sobre γ -Al₂O₃ (213 m²/g): metatungstato de amonio hidratado (Sigma-Aldrich, 89%) y/o metavanadato de amonio (Sigma-Aldrich, 99%) disuelto en una solución acuosa de ácido oxálico (pH=2). Después de la impregnación, fueron madurados por 4 h, secados a 120°C por 12 h y calcinados durante 5 h a 500°C. Los catalizadores bimetalicos fueron preparados por impregnación sucesiva (primero el W y posteriormente el V) con calcinación entre las impregnaciones. Los catalizadores se nombraron acorde al óxido de metal (V y/o W) y su porcentaje metálico (Tabla 1).

Los experimentos de TPR-H₂ fueron realizados en un sistema convencional de reducción a

temperatura programada. Se utilizó un flujo de H₂/Ar (70% H₂, 20 cm³/min) y una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 900°C; si la muestra lo requirió, se mantuvo esta temperatura hasta lograr la completa reducción de la muestra.

La composición elemental de los catalizadores fue evaluada mediante SEM-EDX utilizando un microscopio electrónico Jeol JSM-5900 LV equipado con un analizador elemental de dispersión de energía de rayos x Oxford-ISIS.

Las propiedades texturales de los catalizadores fueron obtenidas mediante las isotermas de adsorción y desorción de N₂ en un Tristar Micrometrics. Las isotermas fueron analizadas mediante el método BJH. Antes de cada medición, las muestras fueron desgasificadas en vacío a 350°C durante 8 h.

Se realizaron estudios de DRX de polvos en un difractómetro Siemens D500 utilizando radiación Cu K α desde 20 hasta 70° en la escala theta.

Los espectros Raman se tomaron con un DxR Raman microscope Thermo Scientific usando un láser de 532 nm. Los espectros se tomaron a condiciones de temperatura, presión y humedad ambiente.

2.2 Pruebas de actividad catalítica

Las pruebas de actividad se llevaron a cabo en un reactor por lotes isotérmico (60°C) a presión atmosférica con agitación mecánica (750 rpm). La reacción se modeló como un sistema de 2 fases (acetonitrilo y catalizador), dado que la etapa de extracción de los compuestos azufrados del diésel es rápida y puede despreciarse [7-8].

La mezcla reactiva consistió en 609 ppm de S de DBTs (DBT, 4-DMBT y 4,6-DMDBT: Sigma-Aldrich, 98, 96 y 97 %) disueltos en acetonitrilo. En una corrida típica, se agregaron 50 mL de mezcla reactiva, 100 mg de catalizador y 0.5 mL de H₂O₂ (PQF, 30% V/V). La relación molar de agente oxidante a DBTs (O/S) fue de 6. Durante la reacción, si la relación O/S disminuyó a menos de 2, se agregaron 0.5 mL de H₂O₂ para mantener la relación O/S de 6.

Los productos de reacción se cuantificaron mediante cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo de gases HP5890 Series II con una columna capilar PONA (goma de metilsilicona, 50m x 0.2 mm x 0.5 μ m). Los reactivos y productos fueron identificados mediante un GC-PFPD (Varian CP-3800) y un GC-MS. El contenido de H₂O₂ y la relación O/S fue determinada por yodometría a lo largo de la reacción.

3. Resultados y discusión

El área específica de los catalizadores se muestra en la Tabla 1. Los resultados de DRX (Figura 1) no presentaron evidencia de fases cristalinas, con la excepción de W21, W25 y W17V2 con pequeños picos de difracción en 23, 24, 33 y 34°, debidos a WO₃ (monoclínico) y V₂O₅ (ortorrómbico) [9,10]. En W17V2 no es posible distinguir de qué fase provienen los picos de difracción con esta caracterización. Los resultados de SEM-EDX (no mostrados) señalaron que en W25 y W17V2 hay la formación de partículas muy pequeñas con alta concentración de óxido de tungsteno y vanadio respectivamente.

Tabla 1. Nomenclatura, área específica (S_g) y densidad metálica de los catalizadores.

| catalizador | V (átomos/nm ²) ^a | W (átomos/nm ²) ^a | S _g (m ² /g) |
|-------------|--|--|------------------------------------|
| W13 | - | 2.06 | 184 |
| W17 | - | 2.68 | 173 |
| W21 | - | 3.29 | 157 |
| W25 | - | 3.91 | 141 |
| V1 | 1 | - | 183 |
| V2 | 2 | - | 174 |
| W13V1 | 1 | 2.06 | 150 |
| W13V2 | 2 | 2.06 | 149 |
| W17V1 | 1 | 2.68 | 150 |
| W17V2 | 2 | 2.68 | 151 |

^aCalculado en base al área específica de la alúmina.

Las especies de óxido de tungsteno superficiales fueron examinadas mediante TPR-H₂. Los perfiles de reducción se muestran en la Figura 2.

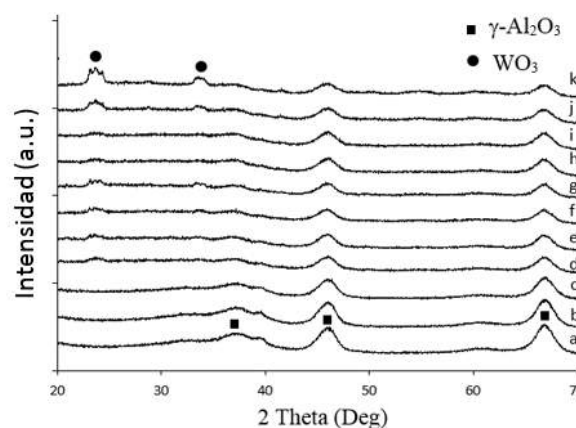


Figura 1. Patrones de difracción de: (a) γ -Al₂O₃, (b) V1, (c) V2, (d) W13V1, (e) W13V2, (f) W17V1, (g) W17V2, (h) W13, (i) W17, (j) W21 y (k) W25.

Los catalizadores bimetalicos exhiben un perfil de reducción con 2 picos bien definidos. El primer pico, a temperaturas bajas, es debido a la reducción de las especies superficiales de óxido de vanadio. El segundo, es consecuencia de la reducción de las especies superficiales de óxido de tungsteno.

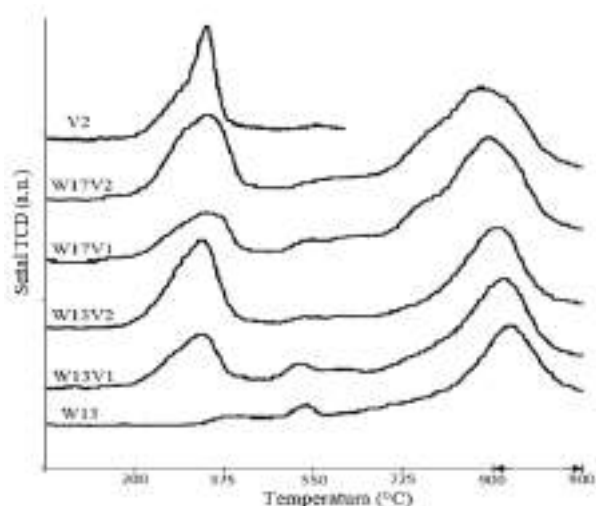


Figura 2. Perfiles de reducción de W13 y V2, y de los catalizadores bimetalicos.

La reducción de especies de óxido de vanadio soportadas en alúmina ha sido estudiada extensivamente [11]. El pico de reducción correspondiente a especies de vanadio se forma por la reducción de VO_4 aislado y polimerizado. La primera parte del pico de reducción de especies superficiales de vanadio (hombro a 285°C) se debe al VO_4 aislado y las especies VO_4 polimerizadas se reducen a una temperatura ligeramente mayor (345°C).

Los picos de reducción a alta temperatura en la Figura 2, corresponden a la reducción de las especies superficiales de óxido de tungsteno en coordinación WO_6 y WO_4 . Las especies WO_6 coordinadas en octaedro y polimerizadas entre sí, se reducen entre 620°C y 900°C [12]. Las especies WO_4 están en forma de dímero o aisladas y se comienzan a reducir a los 900°C .

Los perfiles de reducción de W13, W17, W21 y W25 (no mostrados) muestran que a medida que la carga aumenta, la temperatura máxima de reducción del pico asociado a la reducción de especies superficiales de W se desplaza hacia menores temperaturas; desde 900°C para W13 hasta 860°C para W25. Además, W25 y W21 mostraron hombros y pequeños picos adicionales a temperaturas menores, que son consistentes con la reducción de WO_3 másico. Estos resultados indican que a cargas superiores a 21% en peso de W, hay formación de fase cristalina en la superficie de los catalizadores.

El desplazamiento en la temperatura máxima de reducción (T_{max}) de las especies de tungsteno en W13, W17, W21 y W25 se explica al considerar que la proporción de especies WO_6 y WO_4 cambia con la carga. Se ha reportado previamente que, al aumentar la carga, la proporción de especies WO_6 aumenta [13]. Al aumentar la proporción de

especies WO_6 , la T_{max} del pico de las especies de tungsteno se desplaza hacia la temperatura de reducción de las especies WO_6 , la cual es inferior a la de las especies WO_4 .

Los resultados de TPR para los catalizadores bimetalicos (Figura 2) muestran que al agregar vanadio a los catalizadores de tungsteno, se ve afectada la temperatura de reducción de las especies de tungsteno, disminuyendo la T_{max} . Estos resultados indican que el vanadio afecta a la distribución de especies de tungsteno en la superficie del catalizador. Con el fin de calcular la contribución del vanadio sobre el cambio en la distribución de las especies de tungsteno en los catalizadores, se realizó una deconvolución de los perfiles de reducción. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la deconvolución de los perfiles de reducción de especies superficiales.

| Catalizador | Consumo de H_2 ($\mu\text{mol/g cat}$) | | | |
|-------------|---|--------------------------|---------------|---------------|
| | VO_4^{a} | VO_4^{p} | WO_6 | WO_4 |
| V2 | 557 | 250 | - | - |
| W13 | - | - | 212 | 1131 |
| W13V1 | 348 | 147 | 845 | 524 |
| W13V2 | 675 | 219 | 956 | 417 |
| W17 | - | - | 650 | 1041 |
| W17V1 | 371 | 164 | 1240 | 699 |
| W17V2 | 648 | 267 | 1598 | 292 |

^a VO_4 aislado, ^p VO_4 polimerizado.

Los resultados de la Tabla 2 evidencian que al agregar vanadio a un catalizador con una carga de tungsteno dada, la cantidad de especies WO_6 aumentan y las especies WO_4 disminuyen (véase como ejemplo la serie W13, W13V1 y W13V2). Este efecto se remarca al aumentar la carga de vanadio. Nótese que la cantidad total de especies superficiales de tungsteno ($\text{WO}_4 + \text{WO}_6$) es constante para una carga dada de tungsteno, mostrando que el vanadio solo cambia la distribución de especies superficiales de tungsteno mediante el aumento de WO_6 a costa de la disminución de WO_4 .

Con el fin de corroborar los resultados obtenidos en TPR, se tomaron espectros Raman de los catalizadores. Los espectros de W13 y W17 (no mostrados) son similares, solo con la diferencia de la posición de una banda en 963 cm^{-1} para W13 y 968 cm^{-1} para W17. Esta banda es asociada al estiramiento simétrico de $\text{W}=\text{O}$ de las especies superficiales de óxido de tungsteno; la posición de esta banda se mueve desde 951 cm^{-1} , cuando es producida por especies WO_4 , hasta 975 cm^{-1} cuando proviene de especies WO_6 [14]. Para W13 y W17, el cambio en la posición de la banda desde

963 hasta 968 cm^{-1} cuando aumenta la carga de tungsteno, señala el aumento de especies WO_6 en la superficie del catalizador.

W21 y W25 revelaron un espectro Raman (no mostrados) con características muy diferentes a las de W13 y W17, exhibiendo fuertes bandas en 806, 714 y 270 cm^{-1} . Estas bandas corresponden con la formación de cristales de WO_3 .

Los espectros Raman de los catalizadores bimetalicos y de V1 se muestran en la Figura 3.

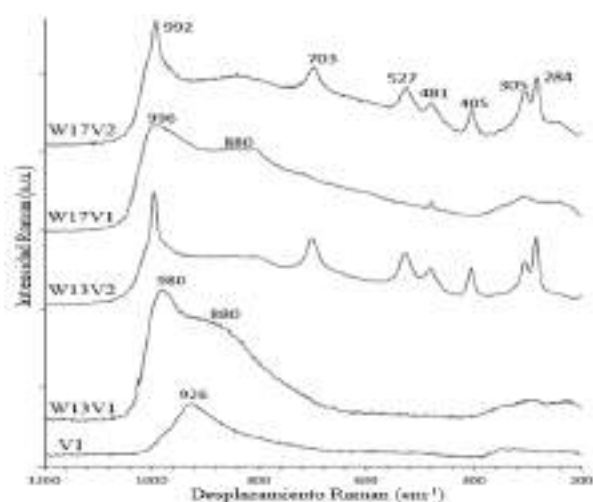


Figura 3. Espectros Raman de los catalizadores bimetalicos y de V1.

Los espectros de V1 y V2 (no mostrado) muestran una banda en 926 cm^{-1} asignada a especies VO_4 poliméricas. En W13V1 y W17V1, la banda causada por el estiramiento de $\text{W}=\text{O}$ aparece en 980 y 996 cm^{-1} , respectivamente. Estos resultados señalan que la adición de V al catalizador favorece el desplazamiento de la banda generada por $\text{W}=\text{O}$ hacia valores de desplazamiento Raman mayores, indicando un incremento en la formación de especies WO_6 señalada previamente en los resultados de TPR. Los espectros de W13V2 y W17V2 exhiben bandas en 992, 703, 527, 431, 405, 305 y 284 cm^{-1} , las cuales son características de cristales de V_2O_5 .

Los resultados de las pruebas de actividad catalítica de los catalizadores se muestran en la Tabla 3. Los catalizadores monometalicos de W muestran un incremento en la actividad hasta llegar a la carga del 21%, donde se empezó a observar la formación de fase cristalina, de acuerdo a los resultados de DRX. Con el fin de corroborar esta información, se realizaron pruebas de actividad con catalizadores monometalicos de W de menor carga (0.16, 0.40, 0.80 y 1.26 átomos de W/nm^2), el contenido de tungsteno por unidad de área se determinó considerando una distribución homogénea del metal sobre la alúmina, los resultados se muestran en la Figura 4.

Tabla 3. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden de la oxidación de DBTs a sulfonas.

| Catalizador | Constantes cinéticas (min^{-1}) | | |
|-------------|--|---------------------|------------------------|
| | k_{DBT} | $k_{4\text{-MDBT}}$ | $k_{4,6\text{-DMDBT}}$ |
| V1 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0001 |
| V2 | 0.0013 | 0.0003 | 0.0002 |
| W13 | 0.0438 | 0.0219 | 0.0130 |
| W17 | 0.0801 | 0.0519 | 0.0379 |
| W21 | 0.0644 | 0.0441 | 0.0274 |
| W25 | 0.0363 | 0.0181 | 0.0095 |
| W13V1 | 0.0796 | 0.0370 | 0.0259 |
| W13V2 | 0.1059 | 0.0464 | 0.0341 |
| W17V1 | 0.1377 | 0.0492 | 0.0397 |
| W17V2 | 0.0670 | 0.0428 | 0.0346 |

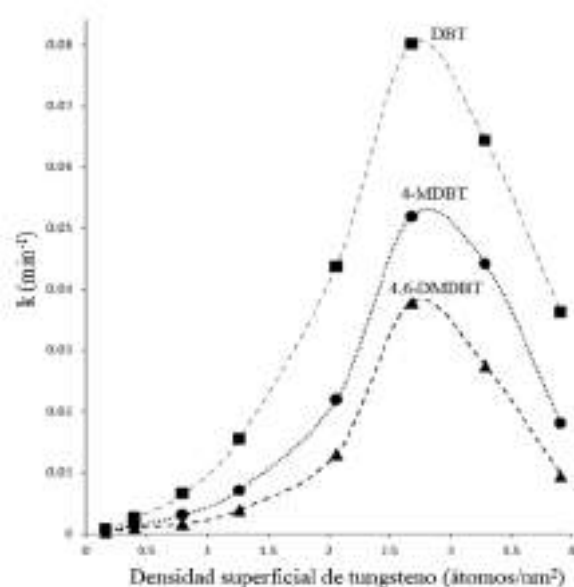


Figura 4. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden en función de la densidad de átomos de W para los catalizadores monometalicos.

La Figura 4 muestra un máximo para W17 (2.68 átomos/ nm^2), señalando que a cargas superiores de tungsteno se forma óxido de tungsteno másico, el cual es menos activo que las especies superficiales de tungsteno. Con respecto a cargas inferiores, se observa un rápido aumento de actividad para W13 (2.06 átomos/ nm^2). Estudios previos [15] han mostrado que solo de cargas medias a elevadas (menos de una monocapa), se da la formación de especies WO_6 sobre la superficie de la alúmina. El rápido aumento de actividad en los catalizadores monometalicos se puede explicar considerando que las especies WO_6 son más activas que las especies WO_4 , entonces, cuando estas empiezan a predominar, la actividad de los catalizadores aumenta.

Respecto a los catalizadores bimetalicos, en la

Tabla 3 se observa un aumento en la actividad cuando se les agregó V (respecto a sus homólogos monometálicos de W). La actividad de los catalizadores monometálicos de V es baja (véase V1 y V2); pero en conjunto con W, se obtienen actividades mayores que corresponden a más de la suma de la actividad individuales de los catalizadores monometálicos. A diferencia de los catalizadores monometálicos, la diferencia de actividad no puede ser explicada con el aumento de carga de fase activa; dado que la carga de W se mantiene constante para una serie dada y la contribución del V es despreciable. Entonces, el incremento en la actividad de los catalizadores bimetalicos se asocia con el aumento de especies superficiales WO_6 que se observó en las caracterizaciones por TPR y Raman.

La Figura 5 muestra el desempeño de W13, V1 y W13V1 en función de la cantidad de la carga metálica en el catalizador.

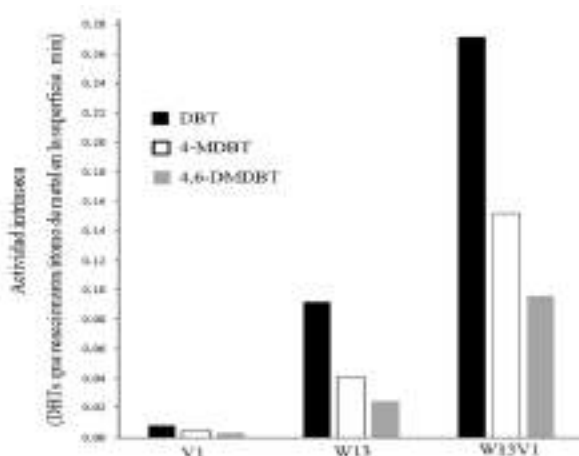


Figura 5. Actividad intrínseca de W13, V1 y W13V1, calculada a 15 min.

En la Figura 5 claramente se observa un efecto sinérgico por la interacción de óxido de vanadio y óxido de tungsteno en la superficie del catalizador. De acuerdo a los resultados de la caracterización de los catalizadores, la única influencia del óxido de vanadio es la promoción de la formación de especies WO_6 .

4. Conclusiones

Catalizadores a base de óxidos de W y W-V fueron preparados, caracterizados y probados en la reacción de ODS de dibenzotiofenos. Los catalizadores monometálicos de W mostraron especies superficiales en coordinación WO_6 y WO_4 por debajo de la monocapa y una mezcla de especies superficiales y WO_3 másico a cargas mayores. La cantidad de especies WO_6 aumenta con la carga de tungsteno. Los catalizadores bimetalicos mostraron que al agregar V a un catalizador dado de W se obtiene una modificación

en la distribución de las especies superficiales, aumentando la formación de especies WO_6 y una mejora en la actividad catalítica. Por lo tanto, los resultados de este trabajo señalan que el óxido de vanadio actúa como promotor en catalizadores de óxido de tungsteno soportado en alúmina mediante la promoción en la formación de especies WO_6 .

5. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado mediante el programa de apoyo a proyectos de investigación e innovación tecnológica (PAPIIT) de la UNAM (IN-115317). Mauricio López Luna Agradece a CONACyT por la beca otorgada (Numero de apoyo: 417869). Los autores de este trabajo agradecen a M. Cristina Zorrilla Cangas (espectroscopia Raman).

6. Referencias

- [1] International Energy Agency, *World Energy Outlook*, France, 2014, 53.
- [2] OPEC Organization of Petroleum Exporting Countries, *World Oil Outlook*, Viena, Austria, 2011, 59.
- [3] *Handbook of refinery desulfurization*. N. El-Gendy, J. Speight (Eds.), CRC Press, Taylor & Francis group, 2015.
- [4] F. Mjalli, O. Ahmed, T. Al-Wahaibi, I. AlNashef, *Reviews in Chemical Engineering*, 30 (2014) 337.
- [5] C. Song, *Catalysis Today*, 86 (2003) 211.
- [6] A. Stanislaus, A. Marafi, M. Rana, *Catalysis Today*, 153 (2010) 1.
- [7] L. Cedeño-Caero, M. Alvarez-Amparan, *Reactions Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 113 (2014) 115.
- [8] M. Alvarez-Amparan, L. Cedeño-Caero, *Catalysis Today*, 282 (2017) 133.
- [9] A. Kuzmin, J. Purans, E. Cazzanelli, C. Vinegoni, G. Mariotto, *Journal of Applied Physics*, 84 (1998) 5515.
- [10] Z. Lao, K. Konstantinov, Y. Tournaire, S. Ng, G. Wang, H. Liu, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 1451.
- [11] I. Wachs, C. Chersich, J. Iardenbergh, *Applied Catalysis*, 13 (1985) 335.
- [12] *Metal oxides Chemistry and applications*. J. Fierro (Eds.), CRC Press, Taylor & Francis group, 2006.
- [13] J. Horsley, I. Wachs, J. Brown, G. Vial, F. Hardcastle, *Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 4014.
- [14] T. Kim, A. Burrows, C. Kiely, I. Wachs, *Journal of Catalysis*, 246 (2007) 370.
- [15] I. Wachs, T. Kim, I. Ross, *Catalysis Today*, 116 (2006) 162.

INTERACCIONES ENTRE NÍQUEL Y TITANIO EN CATALIZADORES DE NiO SOPORTADO O PROMOVIDO CON TiO₂ DETERMINAN EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO

Benjamín Solsona^{a,*}, Daniel Delgado^b, Rut Sanchis^a, Ana Dejoz^a, Enrique Rodríguez-Castellón,^c José Manuel López Nieto^b

^a *Departamento de Ingeniería Química, Universitat de Valencia Laboratorio, 46100 Burjassot, España*

^b *Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia, España.*

^c *Departamento Química Inorgánica, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071, Málaga, España*

*E-mail: benjamín.solsona@uv.es

Resumen

Se han sintetizado catalizadores de óxido de níquel y óxido de titanio con diferentes contenidos de níquel usando dos métodos de preparación distintos (por impregnación-soportados o por coprecipitación-promovidos). Estos materiales se han caracterizado por diferentes técnicas de caracterización (entre ellas adsorción de nitrógeno, DRX, XPS, y TEM) y se han probado en la deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano. Los resultados obtenidos en la DHO de etano muestran que se pueden obtener altas selectividades a etileno empleando catalizadores preparados por ambos métodos de preparación (soportados o promovidos). Sin embargo, los contenidos de NiO óptimos son muy diferentes dependiendo del método de preparación ya que en cada caso la interacción observada entre níquel y titanio es distinta. Así, en los catalizadores promovidos el contenido de níquel óptimo es considerablemente superior al de los soportados. En los catalizadores más selectivos es necesario una interacción fuerte entre Ni y Ti y evitar la formación de NiO y TiO libres en superficie ya que estos óxidos puros son muy selectivos a óxidos de carbono.

Palabras clave: Etileno; Deshidrogenación oxidativa de etano; Catalizadores basados en níquel, Óxido de titanio; Método de preparación.

Abstract

Catalysts containing nickel oxide and titanium oxide with different nickel contents have been synthesized using two different preparation methods (by impregnation/supported or by co-precipitation/promoted). These materials have been characterized by different characterization techniques (including nitrogen adsorption, XRD, XPS, and TEM) and have been tested in the oxidative dehydrogenation (DHO) of ethane. The results obtained in the DHO of ethane show that high selectivity to ethylene can be obtained by using catalysts prepared by both preparation methods (supported or promoted). However, the optimum NiO contents are very different depending on the preparation method since in each case the observed interaction between nickel and titanium is different. Thus, in the promoted catalysts the optimum nickel content is considerably higher than that of the supported ones. In the most selective catalysts a strong interaction between Ni and Ti is necessary. However the presence of free NiO and TiO on the surface is deleterious since these pure oxides are very selective to carbon oxides.

Keywords: Ethylene, Oxidative dehydrogenation of ethane, Nickel based catalysts, Titanium oxide, Preparation method.

1. Introducción

El etileno es la materia prima más importante empleada en la industria petroquímica [1]. A partir de esta olefina se obtienen una serie de productos finales de alto interés en el mercado como pueden ser el polietileno, el PET, el PVC... Sin embargo, en la actualidad, el etileno se obtiene a través de un proceso no-catalítico denominado “pirolisis con vapor” (o “steam cracking”) que adolece de una serie de problemas como son, entre otros, su alto consumo energético o la baja selectividad a los productos deseados debido a la ausencia de catalizadores [1,2].

Una alternativa a este proceso podría ser la deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano. Este proceso cuenta con ventajas energéticas debido al carácter exotérmico de la reacción. Desafortunadamente la selectividad a etileno debe mejorarse sustancialmente, sobre todo a altas conversiones de etano [3].

Entre los diferentes sistemas catalíticos propuestos en esta reacción que trabajan a temperaturas razonables (<600°C) destacan los catalizadores de vanadio soportado [4], los catalizadores multicomponentes basados en óxidos de Mo-V-Te(Sb)-Nb [5] y los catalizadores basados en NiO [6].

En el presente trabajo nos centraremos en catalizadores basados en NiO. El óxido de níquel puro activa el etano fácilmente a bajas temperaturas. Sin embargo, la producción de etileno es baja debido a la elevada formación de dióxido de carbono. Por ello, el óxido debe modificarse con el objeto de minimizar la formación de CO₂ y maximizar la de etileno. Entre las estrategias seguidas se pueden destacar dos: i) dopar o promover el NiO con pequeñas cantidades de elementos con propiedades adecuadas [7] o ii) soportar el NiO sobre óxidos metálicos adecuados [8]. Indicar que los catalizadores de níquel más estudiados en la literatura científica son los dopados, en especial con óxido de niobio o de estaño. Sin embargo, se han de seleccionar los óxidos dopantes o los soportes puesto que, en ocasiones, se pueden obtener resultados incluso peores que los obtenidos con el óxido de níquel puro [9]. Así, se ha demostrado que los óxidos adicionados al NiO deben presentar características fundamentalmente ácidas. Aunque no hay una certeza al respecto, el carácter ácido se ha mostrado positivo en esta reacción puesto que: i) reduce la concentración de especies altamente oxidadas de níquel (posiblemente Ni³⁺) que son muy selectivas a óxido de carbono y ii) favorece la desorción de

etileno, de esta manera, minimizando la descomposición de la olefina. Uno de los óxidos metálicos que pueden actuar como promotor o como soporte del NiO es el óxido de titanio [8].

En este trabajo se va a mostrar un estudio de catalizadores de NiO y TiO₂. Así, se realizará un estudio comparativo en la deshidrogenación oxidativa de etano de catalizadores de óxido de níquel y óxido de titanio preparados por dos métodos diferentes de preparación: promovidos (catalizadores Ni-Ti-O) preparados por coprecipitación y soportados (NiO/TiO₂) preparados por impregnación húmeda. El objetivo de este trabajo es comprender los aspectos clave que se necesitan para lograr una alta selectividad a etileno durante la DHO de etano.

2. Experimental

2.1. Preparación de materiales con propiedades catalíticas

Los catalizadores soportados NiO/TiO₂ se han preparado empleando como soporte TiO₂ (Degussa P25, anatasa con baja proporción de rutilo, 55 m²g⁻¹). La síntesis se llevó a cabo mediante la evaporación a 60°C de una disolución etanólica de nitrato de níquel(II), Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich) y ácido oxálico (Sigma-Aldrich), (relación molar ácido oxálico/Ni= 3), sobre la que se añadió el soporte. Los sólidos obtenidos se secaron durante la noche a 120° C y se calcinaron durante 2 horas a 500° C. Los catalizadores se han denominado xNiO/TiO₂, siendo x la carga teórica de NiO en % de peso.

Los catalizadores Ni-Ti-O promovidos se prepararon por coprecipitación a partir de la evaporación a 60°C de una solución etanólica de nitrato de níquel(II), Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich), y etóxido de titanio (Sigma-Aldrich) a la que se añadió ácido oxálico (relación molar ácido oxálico/Ni= 3). Los sólidos obtenidos se secaron durante la noche a 120° C y se calcinaron durante 2 horas a 500° C. Los catalizadores se han denominado xNi-Ti-O, siendo x la carga teórica de NiO en % de peso.

2.2. Técnicas de caracterización

Las áreas superficiales de los catalizadores se determinaron mediante adsorción de N₂ multipunto a -196 ° C. Los datos se trataron de acuerdo con el método BET. La difracción de rayos X (XRD) se empleó para identificar las fases cristalinas presentes en los catalizadores.

Para el estudio de microscopía de transmisión (TEM) se utilizó un difractor de tubo sellado Enraf Nonius FR590, con una fuente CuKα1

monocromática que opera a 40 kV y 30 mA. El análisis morfológico, composicional y estructural de las muestras se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) con una fuente de emisión de campo TECNAI G2 F20 que opera a 200 kV. La composición elemental y la distribución de níquel se han determinado mediante la técnica de EDX.

La caracterización química de la superficie de las muestras se realizó mediante análisis XPS. Para ello se utilizó un espectrómetro (PHI 5700) con radiación de rayos X Mg K α (300 W, 15 kV, 1253,6 eV) como fuente de excitación para el registro de alta resolución. Las mediciones se realizaron mediante un analizador hemisférico concéntrico en continuo a 29.35 eV, utilizando un área de análisis de 720 μm de diámetro [8].

2.3. Ensayos catalíticos

Las pruebas catalíticas en la oxidación de etano se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo tubular en un intervalo de temperaturas entre 250 y 450°C [9]. La alimentación fue en todos los casos C₂/O₂/He: 3/1/29 (relación molar). Las condiciones de reacción típicas utilizadas fueron 0,5 g de catalizador y un flujo total de 25 ml min⁻¹, aunque ambos parámetros se modificaron con el objetivo de lograr diferentes tiempos de contacto, W/F. Los reactantes sin reaccionar y los productos fueron analizados por cromatografía de gases. Se emplearon dos columnas: (i) tamiz molecular 5 Å (2,5 m) y (ii) Porapak Q (3 m). Los principales productos de reacción que se detectaron fueron etileno, agua y CO₂. Sólo se identificaron trazas de CO (siempre con selectividades inferiores a 0.5%).

3. Resultados y discusión

Se han preparado catalizadores soportados NiO/TiO₂, por impregnación, con contenidos de NiO entre 2 y 92% en peso (Tabla 1), y catalizadores Ni-Ti-O, con contenidos de NiO entre 20 y el 98% en peso, por coprecipitación (Tabla 1).

Los catalizadores NiO/TiO₂ y Ni-Ti-O se estudiaron en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano observándose en todos los casos que eran altamente selectivos a etileno; de hecho en la mayor parte de los casos las selectividades a etileno, en el intervalo de conversiones empleado, se situaron por encima del 70%. A diferencia de los catalizadores mixtos con Ni y Ti, los óxidos puros de titanio y níquel se mostraron muy poco selectivos (con la formación mayoritaria de óxidos de carbono: selectividad a etileno de 9.5% (TiO₂) o de 40% (NiO) (Tabla 1).

Por tanto con estos resultados se evidencia un claro efecto sinérgico con la presencia de ambos óxidos metálicos.

Tabla 1. Catalizadores NiO/TiO₂ y Ni-Ti-O sintetizados en el presente trabajo.

| Catalizador | NiO peso ^a %, método | Conversión ^b de etano, % | S _{BET} , m ² g ⁻¹ |
|------------------------|------------------------------------|--|--|
| TiO ₂ | 0 | 1,9 | 55,4 |
| 2NiO/TiO ₂ | 2,0 | 3,2 | 53,9 |
| 5NiO/TiO ₂ | 5,0 | 6,4 | 52,2 |
| 20NiO/TiO ₂ | 20 | 11,9 | 50,4 |
| 50NiO/TiO ₂ | 50 | 15,9 | 46,6 |
| 80NiO/TiO ₂ | 80 | 16,3 ^c | 51,4 |
| 92NiO/TiO ₂ | 92 | 15,5 ^c | 40,2 |
| 20Ni-Ti-O | 20 | 6,2 | 58,9 |
| 50Ni-Ti-O | 50 | 17,5 | 129,0 |
| 80Ni-Ti-O | 80 | 17,6 ^c | n.d |
| 92Ni-Ti-O | 92 | 14,0 ^c | 122,0 |
| 98Ni-Ti-O | 98.5 | 17,2 | n.d |
| NiO | 100 | 12,5 | 15,4 |

^a Porcentaje de NiO en peso teóricos;

^b Conversión de etano a 450°C y un tiempo de contacto de 4 g_{cat}h molC₂⁻¹. Resto de condiciones en texto.

^c Tiempo de contacto de 2 g_{cat}h molC₂⁻¹

Por otra parte, en los dos tipos de catalizadores se observa que la actividad catalítica aumenta inicialmente con la cantidad de níquel del catalizador. Este aumento alcanza un máximo para un contenido de níquel de, aproximadamente, 80%, a partir del cual la actividad tiende a disminuir (Tabla 1).

Como la reactividad de los distintos catalizadores es diferente, el estudio se ha centrado en una temperatura constante de 450°C, puesto que la temperatura de reacción puede desempeñar un papel muy importante en la distribución relativa de productos. Así, para cada catalizador, se han empleado diferentes tiempos de contacto a esa temperatura con el objeto de ver como varía la selectividad a etileno cuando la conversión de etano aumenta.

En la Figura 1 se muestra la variación de la selectividad a etileno con el contenido de NiO (a una conversión fija del 10% y a 450°C) para las dos series de catalizadores.

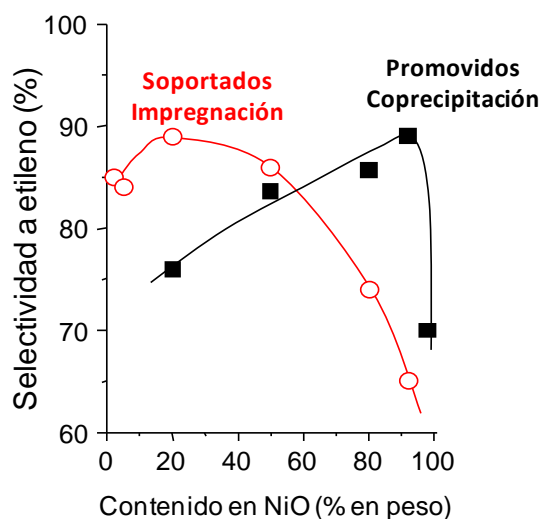


Figura 1. Variación de la selectividad a etileno con el contenido de níquel. Condiciones de reacción indicadas en el texto, 450°C y conversión de etano del 10%.

En ambos casos, existe un máximo de selectividad a etileno, aunque ese máximo tiene lugar para contenidos de níquel diferentes dependiendo del método de preparación. Así, para los catalizadores soportados, NiO/TiO₂, la mayor selectividad a etileno (en torno a 88-90%) se obtiene para los catalizadores con contenidos de NiO del 20 al 50%, en peso. Sin embargo, mayores contenidos de níquel provocan una importante caída de la selectividad. En el caso de los catalizadores Ni-Ti-O promovidos, ese máximo también se alcanza para un valor de selectividad a etileno de, aproximadamente, el 90%. Pero, en este caso, se observa para el catalizador con un contenido de NiO mucho mayor (92% en peso de NiO). Por tanto, podemos concluir que, independientemente del método de preparación empleado, es posible optimizar la relación Ni/Ti alcanzándose valores de selectividad a etileno del orden de los mejores valores mostrados en la literatura científica.

Con el objetivo de entender las diferencias entre las dos series de catalizadores y explicar las causas por las que se observan los máximos de selectividad a etileno para composiciones tan diferentes en ambas series, se ha llevado a cabo una caracterización de los materiales mediante diversas técnicas.

Los difractogramas de rayos X se presentan en la Figura 2A (NiO/TiO₂) y en la Figura 2B (Ni-Ti-O). En los catalizadores soportados preparados por impregnación, NiO/TiO₂, se puede observar como las fases mayoritarias presentes son TiO₂ anatasa (JCPDS: 78-2486) y NiO (JCPDS: 01-78-0643). Como es de esperar la intensidad relativa de los picos de NiO va aumentando cuando el

contenido de níquel se incrementa. Además, se aprecian picos de baja intensidad de TiO₂ rutilo (JCPDS: 001-1292).

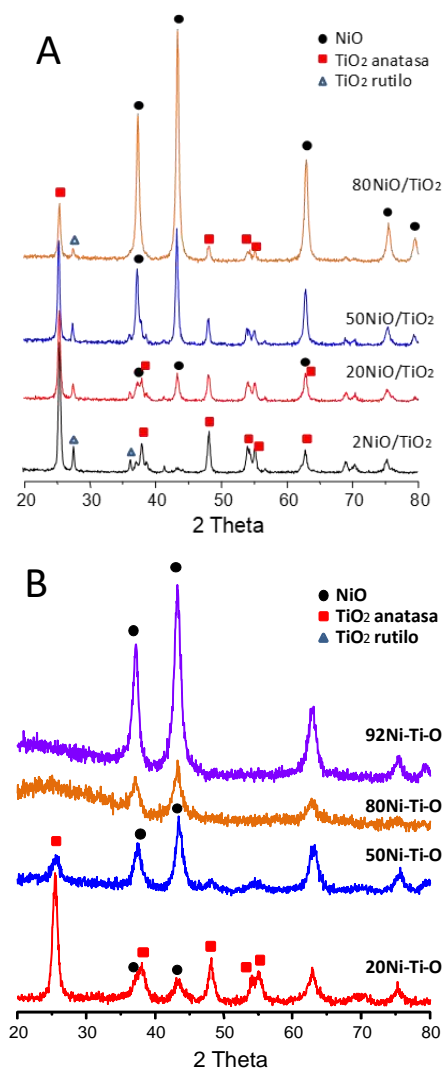


Figura 2. DRX de los catalizadores soportados preparados por impregnación, NiO/TiO₂ (A) y de catalizadores promovidos preparados por coprecipitación, Ni-Ti-O (B).

En los catalizadores promovidos preparados por coprecipitación, Ni-Ti-O, se observa la presencia de TiO₂ anatasa y NiO en los catalizadores con menor contenido de níquel (20Ni-Ti-O y 50Ni-Ti-O). Sin embargo, en los catalizadores con mayores contenidos de níquel (80Ni-Ti-O y 92Ni-Ti-O), sólo se puede apreciar la presencia de NiO.

Si se comparan los DRX de ambas series de catalizadores se puede apreciar que la cristalinidad es considerablemente mayor en los catalizadores soportados. Además, para un mismo contenido de níquel la intensidad relativa de los picos de NiO comparados con los de TiO₂ es muy superior en los catalizadores promovidos. De hecho, en los catalizadores promovidos con más níquel no se

pueden apreciar señales de TiO_2 . Esto puede deberse al hecho de que átomos de titanio entran dentro de la estructura del NiO y/o el óxido de titanio está presente en el catalizador en forma de pequeñas nanopartículas.

Para estudiar la composición y características de las especies de Ni en la superficie del catalizador, se ha llevado a cabo un estudio por XPS. En la Tabla 2 se muestran, de forma comparativa, los resultados obtenidos para los catalizadores con un 20 % en peso de NiO preparado por ambos métodos. De acuerdo con estos resultados, hay un enriquecimiento de Ni en la superficie de los catalizadores, si bien dicho enriquecimiento es mucho más acusado en el caso del catalizador soportado ($\text{Ni/Ti}=0,85$) que en el promovido ($\text{Ni/Ti}=0,46$). Por otra parte, la presencia de picos satélites S(I) y S(II) en el espectro de Ni 2p se ha relacionado con la posible presencia de defectos como pueden ser vacantes de Ni^{2+} , Ni^{2+}OH o iones Ni^{3+} [9]. Considerando que la relación S(I)/pico principal en un óxido de níquel puro es 2,26 y en nuestros catalizadores está en torno a 1,5 se puede concluir que la presencia de Ni^{3+} es muy inferior en los catalizadores con Ni y Ti que en el catalizador con sólo Ni. Indicar que las diferencias en la relación S(I)/pico principal entre los catalizadores 20NiO/TiO_2 y 20Ni-Ti-O es pequeña, si bien con valores ligeramente superiores en el caso del catalizador soportado.

Tabla 2. Resultados de XPS de los catalizadores 20NiO/TiO_2 y 20Ni-Ti-O .

| Catalizador | Composición Ni/Ti ^a | | S(I)/Main | S(II)/Main |
|----------------------|--------------------------------|------------|-----------|------------|
| | Total | Superficie | XPS | XPS |
| 20NiO/TiO_2 | 0,21 | 0,85 | 1,58 | 1,99 |
| 20Ni-Ti-O | 0,22 | 0,46 | 1,46 | 1,96 |

^a relación atómica total por EDX o en superficie por XPS.

Para un mejor conocimiento de las partículas que componen los catalizadores y de la interacción entre Ni y Ti se ha llevado a cabo un estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 3 se muestra, de forma comparativa, las imágenes TEM para ambos catalizadores.

Un análisis detallado de la muestra 20NiO/TiO_2 sugiere la presencia de pequeñas nanopartículas de NiO con tamaños que varían de 4 a 15 nm que se extienden sobre la superficie de grandes partículas de óxidos de titanio de 40-250 nm, siendo la presencia de zonas de óxido de titanio

libre casi nula. En el caso de la muestra promovida 20Ni-Ti-O pueden observarse dos áreas diferenciadas; una zona donde sólo se aprecia TiO_2 y otra zona mayoritaria de NiO con altas proporciones de titanio.

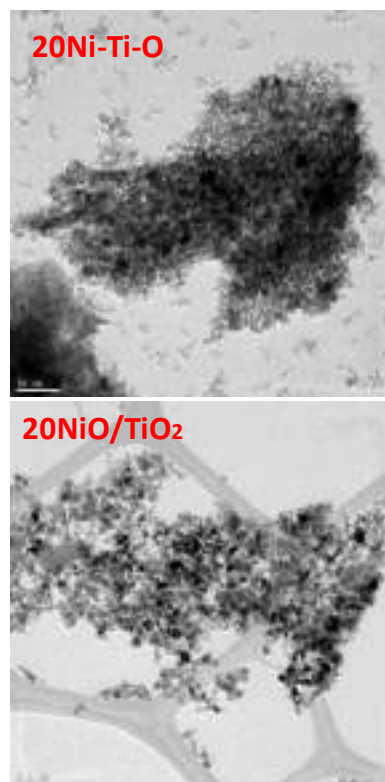


Figura 3. Imágenes TEM de los catalizadores 20NiO/TiO_2 y 20Ni-Ti-O .

De acuerdo con los resultados de caracterización, y su correlación con los resultados catalíticos, se puede concluir que los centros selectivos en la DHO de etano a etileno son los centros Ni^{2+} del óxido de níquel, modificados por Ti^{4+} , de manera que se minimiza la concentración de especies de Ni muy reactivas (quizás del tipo de Ni^{3+}) que son poco selectivas. En ese sentido, podemos indicar que los resultados de RTP- H_2 de estos catalizadores (no mostrados), indican que los catalizadores más selectivos son aquellos cuya reducibilidad es relativamente menor que la del NiO puro, lo que está de acuerdo con lo publicado hasta el momento [7-9].

La composición óptima para obtener la mayor selectividad a etileno es diferente dependiendo del método de preparación. En el caso de los catalizadores soportados es preferible un recubrimiento total del soporte TiO_2 con el objeto de no tener centros Ti-O libres. Sin embargo, un exceso en el contenido de níquel NiO da lugar a la formación de partículas de NiO sin interaccionar con titanio. La proporción óptima, en este caso, parece encontrarse en torno al 20% en peso de

NiO. En la Figura 4 se muestra un posible esquema que explique los cambios del catalizador con el contenido de NiO para los catalizadores NiO/TiO₂ y su posible relación con la selectividad a etileno.

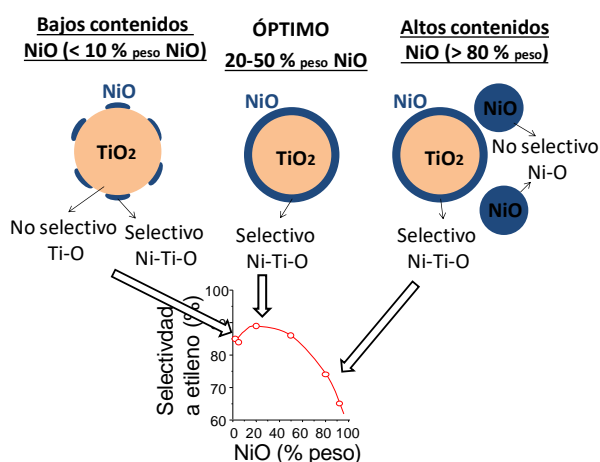


Figura 4. Catalizadores NiO/TiO₂ preparados por impregnación (soportados) para la DHO de etano.

En el caso de los catalizadores preparados por coprecipitación (Figura 5), el óxido de níquel no alcanza a recubrir el óxido de titanio, sino que posiblemente se produce una interacción fuerte del NiO y especies Ti⁴⁺. Así para contenidos de níquel inferiores al 80% se pueden observar zonas de TiO₂ libres que son poco selectivas.

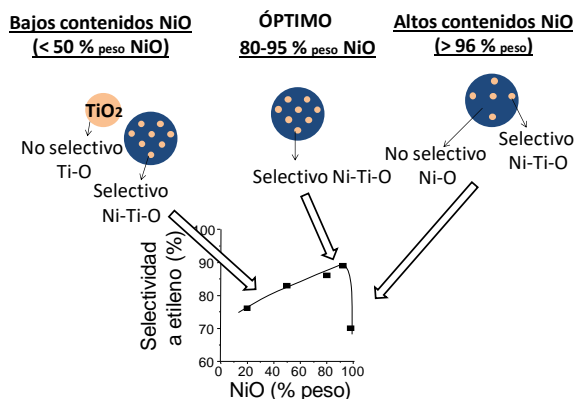


Figura 5. Catalizadores Ni-Ti-O preparados por coprecipitación (promovidos) para la DHO de etano.

El valor óptimo en este caso se encuentra en torno al 80-95% de NiO. Para contenidos de NiO por encima del 96-97% la selectividad disminuye por la aparición de zonas de NiO que no interaccionan con titanio.

4. Conclusiones

Los catalizadores de óxido de níquel y óxido de titanio son considerablemente más selectivos a etileno en la DHO de etano que los óxidos puros de níquel o titanio. Los catalizadores más selectivos presentan valores de selectividad y rendimientos a etileno tan altos como los mejores resultados descritos en la literatura científica para esta reacción con catalizadores basados en níquel, Ni-Nb-O [7] o Ni-Sn-O [9]. Sin embargo, y aunque el resultado catalítico óptimo puede obtenerse con catalizadores con Ni y Ti preparados por impregnación (soportados) o por coprecipitación (promovidos), los contenidos de NiO en cada caso son diferentes. En efecto, la interacción observada en ambos casos es diferente con lo que es necesario optimizar la composición del catalizador para maximizar la selectividad a etileno. En los catalizadores promovidos el contenido de níquel es considerablemente superior al de los soportados. Para optimizar estos catalizadores es necesario una interacción fuerte entre Ni y Ti y evitar la formación de NiO y TiO libres en superficie.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Industria Energía e Innovación de España por los proyectos MAT2017-84118-C2-1-R, CTQ2015-68951-C3-1-R y CTQ2015-68951-C3-3-R.

6. Referencias

- [1] K. Brelford, Oil Gas J, July 7 (2014) 90.
- [2] T. Ren, M.K. Patel, K. Blok, Energy 33 (2008) 817.
- [3] G.A. Gartner, A.C. van Veen J.A. Lercher, ChemCatChem 5 (2013) 3196.
- [4] T. Blasco, J.M. López Nieto Appl. Catal. A: Gen. 157 (1997) 117.
- [5] B. Solsona, M.I. Vázquez, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción, J.M. López, Nieto, J. Catal. 252 (2007) 271.
- [6] Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, J. Catal. 322 (2015) 118.
- [7] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, J. Catal. 270 (2010) 67.
- [8] B. Solsona, P. Concepción, J.M. López Nieto, et al., Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 3419.
- [9] J.M. López Nieto, B. Solsona, R.K. Grasselli, et al., Top Catal 57 (2014) 1248.

SÍNTESIS DE ALUMINOSILICATOS MESOPOROSOS (MA) ASISTIDA POR MICROONDAS PARA LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES NANO-MoS₂/MA PARA HIDROCRAQUEO DE DECALINA

Jennifer Quinchia, Juliana Sánchez, Andrés Moreno*

Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente. Instituto de Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

**E-mail: jorge.moreno@udea.edu.co*

Resumen

Aluminosilicatos con mesoporos hexagonales (MA, Si/Al = 50) fueron obtenidos usando semillas de zeolita Beta y CTABr como agente director de la estructura mesoporosa hexagonal. Se propuso una metodología de síntesis asistida por microondas como una alternativa a la síntesis hidrotérmica convencional que consume más tiempo. Se evaluó el tiempo de irradiación de microondas, encontrándose que materiales con propiedades texturales similares a los obtenidos por la síntesis hidrotérmica convencional fueron obtenidos a cortos tiempos de irradiación. Además, la irradiación con microondas favoreció el incremento en la acidez total. Se puede concluir que la irradiación con microondas reduce el tiempo de síntesis de días (metodología hidrotérmica convencional) a minutos, sin sacrificar propiedades en los materiales. Catalizadores bifuncionales del tipo MoS₂/MA se prepararon in-situ usando los aluminosilicatos sintetizados y fueron evaluados en el hidrocrqueo de decalina. El desempeño de los catalizadores obtenidos por la síntesis asistida por microondas fue superior al del material obtenido mediante síntesis hidrotérmica convencional. Los productos principales encontrados fueron productos de isomerización y de apertura de anillo.

Palabras clave Aluminosilicatos mesoporosos, semillas de zeolita, microondas, hidrocrqueo, MoS₂.

Abstract

Aluminosilicates with hexagonal mesopores (MA, Si/Al = 50) were obtained using zeolite Beta seeds and CTABr as directing agent of the hexagonal mesoporous structure. A methodology by microwave-assisted synthesis was proposed as an alternative to the time-consuming conventional hydrothermal synthesis. Time of microwave irradiation was evaluated. It was found that materials with textural properties similar to the ones prepared by the conventional hydrothermal synthesis were obtained at short time irradiation periods. In addition, microwave irradiation favored an increase in total acidity. It could be established that microwave irradiation reduces the synthesis time from days (conventional hydrothermal methodology) to minutes, without sacrificing properties in the materials. MoS₂/MA bifunctional catalysts were prepared in-situ and they were evaluated in hydrocracking of decalin. Better performance was observed with the catalyst obtained by the microwave-assisted synthesis as compared to the material obtained by conventional hydrothermal synthesis. Additionally, selectivities showed that the main products were isomerization and ring opening products.

Keywords Mesoporous aluminosilicates, zeolite seeds, microwave, hydrocracking, MoS₂.

1. Introducción

El hidrocrqueo se ha destacado como uno de los procesos de mayor interés en los esquemas modernos de refinación ya que busca la conversión catalítica de fracciones pesadas para producir combustibles líquidos [1].

Los catalizadores empleados en este proceso son bifuncionales, compuestos por una función hidrogenante que facilita las reacciones de hidrogenación y una función ácida que promueve reacciones de isomerización, apertura de anillo y craqueo [2]. Sulfuros de metales como Mo y W han sido ampliamente usados como función hidrogenante debido a su resistencia a la desactivación por la presencia de heteroátomos [3]. En cuanto a la función ácida, actualmente, se han hecho esfuerzos para obtener materiales que cumplan con características como: (i) diámetro de poro suficiente para mejorar la difusión de moléculas de reactivos y productos (generalmente mesoporos), (ii) acidez moderada para favorecer ruptura de enlaces C-C pero que evite el craqueo excesivo y la formación de coque y, (iii) dispersión óptima de la función hidrogenante [4], [5].

Los aluminosilicatos mesoporosos (MA) son materiales ácidos que pueden ser sintetizados con las características anteriormente mencionadas. Una de las metodologías que ha llamado la atención, consiste en la formación de especies protozeolíticas, conocidas como “semillas de zeolita”, que permiten la incorporación del aluminio como aluminio tetraédrico [6]–[8] en una matriz silícea, lo que genera acidez Brønsted necesaria para las reacciones de hidrocrqueo, mientras se favorece la formación de mesoporos con el uso de agentes directores de estructura mesoporosa (surfactantes). Adicionalmente, la síntesis hidrotérmica asistida por microondas de materiales porosos ofrece muchas ventajas sobre los métodos convencionales, tales como (i) calentamiento homogéneo, (ii) nucleación y crecimiento rápido y (iii) supresión de fases no deseadas [9], [10].

En el presente trabajo se describe la formación de aluminosilicatos mesoporosos basados en una metodología conjunta que involucra especies protozeolíticas y síntesis hidrotérmica asistida por microondas. Se evaluó el efecto del tiempo de irradiación de microondas y los materiales obtenidos se compararon con un material obtenido por la metodología hidrotérmica convencional. Los aluminosilicatos mesoporosos obtenidos se utilizaron para la preparación de catalizadores bifuncionales conformado por nano-MoS₂ ultradisperso y MA, para el hidrocrqueo de

decalina.

2. Experimental

2.1. Síntesis de los MA

Para la formación de la semilla de zeolita Beta, una mezcla de Al(i-PrO)₃ y TEOS fue adicionada a una solución con agitación de TEOH acuoso (20 %) en agua ultrapura (conductividad 10 μS/cm). Después de un periodo de envejecimiento de 2 h, la solución fue transferida a una autoclave y sometida a un tratamiento hidrotérmico a 100 °C por 3 h bajo condiciones estáticas. Posteriormente, la solución de la semilla de zeolita Beta fue adicionada a una suspensión de CTABr en agua ultrapura. El pH de la solución fue ajustado a 9 usando ácido sulfúrico concentrado (95 - 97 %). La composición molar del gel de síntesis fue 1 SiO₂: 0.38 TEOH: 0.26 CTABr: 156 H₂O: 0.02 Al₂O₃ [11]. Para la síntesis asistida por microondas, el gel de síntesis resultante se irradió a 180 °C con agitación y el tiempo de irradiación se varió entre 5 min y 60 min. El material obtenido se centrifugó y lavó con agua tres veces a 5000 rpm por 10 min y se secó a 100 °C por 24 h. Las plantillas orgánicas en el material fueron removidas por calcinación a 600 °C por 4 h.

Por su parte, la síntesis hidrotérmica convencional fue realizada de acuerdo a la metodología propuesta por Pinnavaia [11], donde el gel resultante se sometió a tratamiento hidrotérmico a 150 °C durante 2 días.

La Tabla 1 muestra la nomenclatura de los materiales y el método de síntesis empleado.

Tabla 1. Nomenclatura de los MA

| MA | Método de síntesis ^a | Tiempo MW |
|---------------------|---------------------------------|-----------|
| MA-HT | HT | -- |
| MA-MW ₅ | HT-MW | 5 |
| MA-MW ₁₅ | HT-MW | 15 |
| MA-MW ₃₀ | HT-MW | 30 |
| MA-MW ₆₀ | HT-MW | 60 |

^aHT: Síntesis hidrotérmica, HT-MW: Síntesis hidrotérmica asistida por microondas

2.2. Caracterización de los MA

Las propiedades estructurales de los aluminosilicatos mesoporosos se determinaron mediante los patrones de difracción de rayos X obtenidos en un difractómetro PANalitical Empyrean Series II usando una radiación CuKα (λ= 1.5406 Å).

La formación de la semilla de zeolita Beta se evaluó mediante FTIR en un espectrofotómetro

IRTracer-100. Las muestras se mezclaron con KBr (1 % w/w). La resolución se ajustó a 4 cm^{-1} y se promediaron 16 scan.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 fueron determinadas en un sortómetro ASAP 2020 Micromeritics. Antes de la medición, las muestras fueron desgasificadas a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h.

Las propiedades ácidas de las muestras fueron determinadas por desorción a temperatura programada de amoníaco (NH_3 -TPD) en un equipo AutoChem II 2920 Micromeritics con un detector de conductividad térmica (TCD).

2.3. Actividad catalítica

Para la obtención de los catalizadores bifuncionales, el sólido nano- MoS_2 (ultradisperso) se formó in-situ a las condiciones de reacción usando octoato de molibdeno y CS_2 como fuente de molibdeno y azufre, respectivamente. Como funciones ácidas se utilizaron MA-HT, MA-MW₅, MA-MW₆₀ y una silicoalúmina amorfa comercial (Siral-20®, Sasol). La nomenclatura utilizada para los catalizadores bifuncionales se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Nomenclatura catalizadores bifuncionales

| Función ácida | Función hidrogenante | Catalizador bifuncional |
|---------------------|----------------------|----------------------------------|
| MA-HT | MoS_2 | $\text{MoS}_2/\text{MA-HT}$ |
| MA-MW ₅ | MoS_2 | $\text{MoS}_2/\text{MA-MW}_5$ |
| MA-MW ₆₀ | MoS_2 | $\text{MoS}_2/\text{MA-MW}_{60}$ |
| Siral-20 | MoS_2 | $\text{MoS}_2/\text{Siral-20}$ |

Las reacciones se llevaron a cabo en un microreactor tipo batch (Parr 4598). La mezcla de reacción consistió en decalina, el correspondiente aluminosilicato mesoporoso, el octoato de molibdeno y el CS_2 . Las concentraciones de las funciones hidrogenante y ácida en % peso respecto a la decalina fueron 0.06 % de Mo y 4 % de MA. Se usó una relación $\text{S/Mo} = 3$. El reactor se cargó con una presión inicial de hidrógeno de 50 bar a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, y se llevó a una temperatura de reacción de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo de 4 h. La caracterización de los productos líquidos se realizó en un GC-MS Shimadzu 2010-Plus equipado con una columna capilar DB-5 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)

3. Resultados y discusión

3.1. Propiedades estructurales de los MA

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X, a ángulos bajos (Figura 1a) y ángulos altos

(Figura 1b), de los MA sintetizados. En los patrones XRD a ángulos bajos se encuentran dos picos, el primero asociado al plano (100), y un segundo formado por la superposición de los picos correspondientes a los planos (110) y (200), los cuales se asocian con materiales con poros hexagonales [6] obtenidos por el uso de CTABr como agente director de la estructura mesoporosa [12]. El ancho del pico correspondiente al plano (100) y el solapamiento de los picos asociados a los planos (110) y (200) indica un menor grado de orden de la mesoestructura comparado con un material de poros hexagonales ordenados tipo MCM-41 [3].

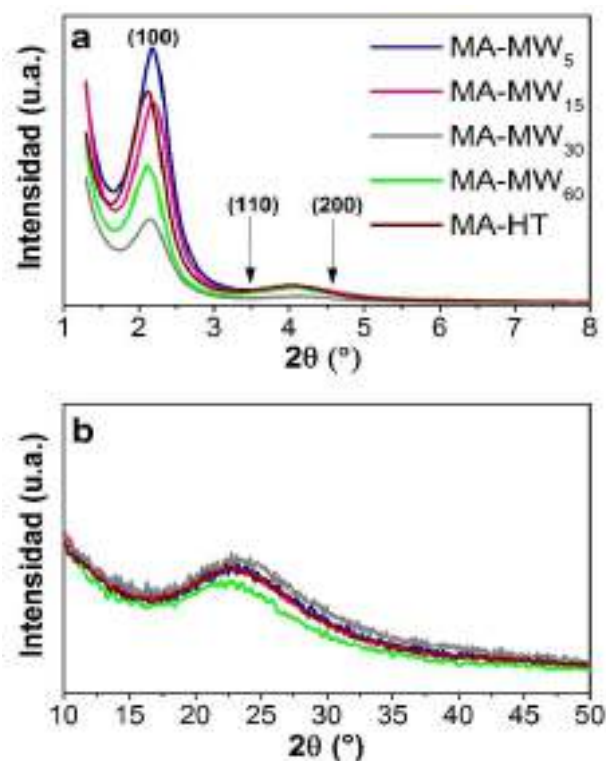


Figura 1. Patrones XRD de los MA en el a) dominio de ángulos bajos y b) dominio de ángulos altos

La ausencia de picos en el rango entre $10 - 50 \text{ }^\circ$ evidencia que no se formó una fase cristalina de zeolita Beta [2], [3] o de otras fases. Sin embargo, los espectros IR de la Figura 2 muestran señales correspondientes a unidades secundarias de zeolita Beta indicando que la etapa de formación de la semilla de zeolita fue exitosa. La banda entre $400 - 520 \text{ cm}^{-1}$ es característica de subunidades de anillos de seis miembros [6], [13] y la banda entre $520 - 600 \text{ cm}^{-1}$ es característica de subunidades de anillo de cinco miembros [6], [14], ambas subunidades de anillo características de zeolita Beta.

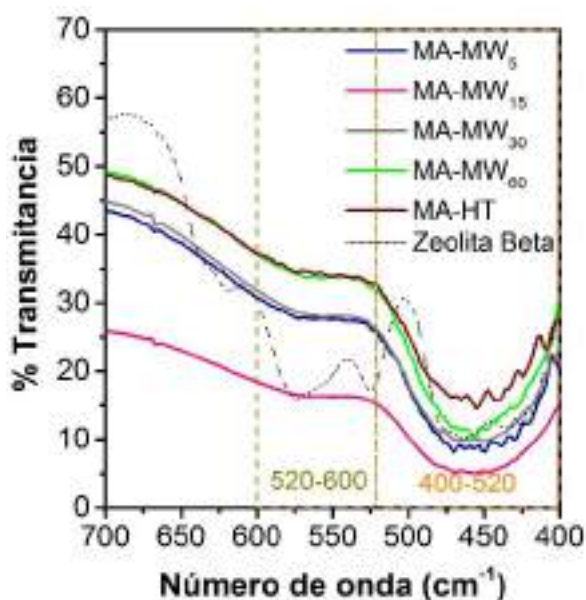


Figura 2. Espectros IR de los MA

3.2. Propiedades texturales de los MA

Las isothermas de adsorción y desorción de N₂ para los sólidos sintetizados son similares. En la Figura 3a se presentan las isothermas para los materiales MA-HT y MA-MW₅ y la distribución de tamaño de poro para todos los materiales sintetizados se muestra en la Figura 3b.

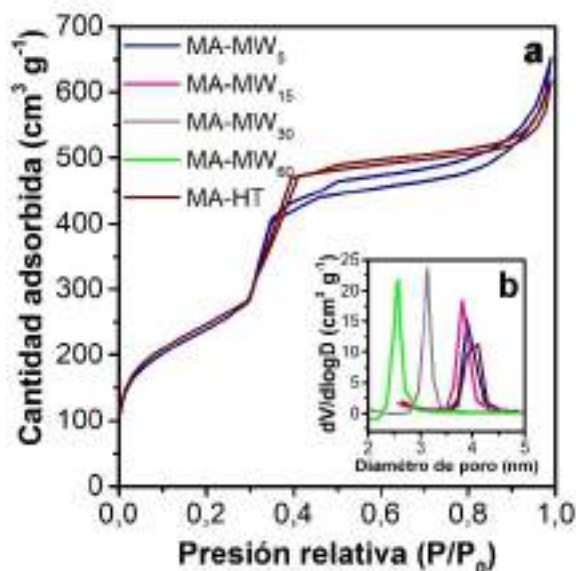


Figura 3. a) Isothermas de adsorción y desorción de N₂ y b) distribución de tamaño de tamaño de poro de los MA

El incremento en la cantidad de nitrógeno adsorbido a presiones relativas entre 0.3 – 0.4 corresponde a la condensación capilar en mesoporos cuyo diámetro de poro está en el rango entre 2 – 4 nm [3], [9], lo cual está de acuerdo con los valores máximo de diámetro de poro mostrados

en la Figura 3b. El incremento adicional de la cantidad de nitrógeno adsorbido a presiones relativas $P/P_0 > 0.9$ es atribuida a la formación de mesoporos generados por la agregación de partículas [9].

Los valores de área superficial, volumen de poro y diámetro máximo de poro son reportados en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades texturales de los MA

| MA | S _{BET} (m ² g ⁻¹) ^a | V _p (m ³ g ⁻¹) ^b | D _p (nm) ^c |
|---------------------|--|--|-------------------------------------|
| MA-HT | 893 | 0.95 | 4.1 |
| MA-MW ₅ | 867 | 1.01 | 3.9 |
| MA-MW ₁₅ | 863 | 0.95 | 3.8 |
| MA-MW ₃₀ | 862 | 0.96 | 3.1 |
| MA-MW ₆₀ | 781 | 0.89 | 2.6 |

^aÁrea superficial BET multipunto

^bVolumen total de poro calculado a $P/P_0 = 0,99$

^cDiámetro de poro determinado por el método BJH para la rama de adsorción de N₂

Tiempos cortos en el tratamiento hidrotérmico asistido por microondas ($t = 5$ min y 15 min) permiten obtener materiales con propiedades texturales similares al material obtenido por síntesis hidrotérmica convencional. Un tiempo de 30 min disminuye el diámetro de poro, mientras tiempos prolongados en el tratamiento hidrotérmico asistido por microondas disminuyen el área superficial, el volumen de poro y el diámetro de poro de los materiales.

3.3. Propiedades ácidas de los MA

En la Figura 4, los perfiles de NH₃-TPD muestran dos picos centrados en 116 °C y 260 °C. El primer pico está asociado a la desorción de amoníaco en sitios ácidos débiles, mientras que el segundo pico implica la desorción de amoníaco en sitios ácidos de mayor fortaleza, siendo la cantidad de estos últimos sitios menor a la cantidad de sitios ácidos débiles en todos los materiales ácidos sintetizados.

En la Tabla 4 se presentan los valores de acidez total obtenidos. Los materiales ácidos obtenidos bajo síntesis hidrotérmica asistida por microondas no presentan diferencias significativas en la acidez total. Estos materiales presentan un ligero aumento en la acidez total comparada con la acidez del material ácido obtenido por síntesis hidrotérmica convencional.

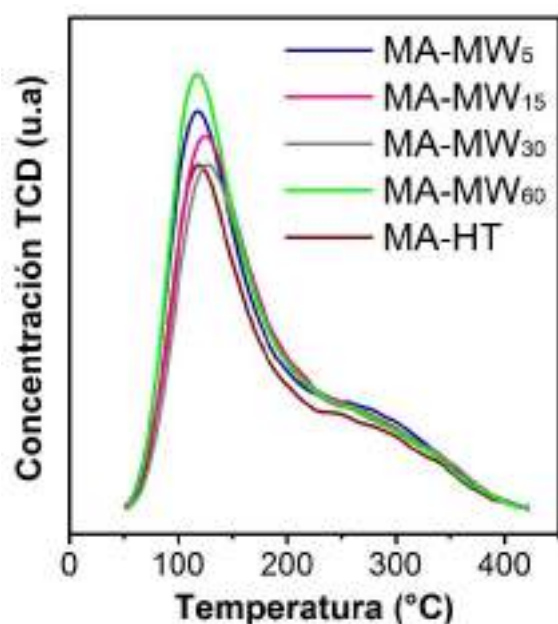


Figura 4. Perfiles de desorción de amoníaco a temperatura programada de aluminosilicatos mesoporosos

Tabla 4. Acidez total de los MA

| MA | Acidez total ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|---------------------|---|
| MA-HT | 332.6 |
| MA-MW ₅ | 378.3 |
| MA-MW ₁₅ | 362.7 |
| MA-MW ₃₀ | 325.6 |
| MA-MW ₆₀ | 360.2 |

Estos resultados sugieren que el uso de radiación por microondas promueve la incorporación de aluminio en la red de sílice mientras reduce el tiempo de síntesis hidrotérmica necesaria para la formación de aluminosilicatos desde la semilla de zeolita Beta.

3.4. Actividad catalítica

Los resultados de conversión y selectividad en la reacción de hidrocrqueo de decalina se presentan en la Tabla 5.

La conversión de decalina con los sistemas bifuncionales MoS₂/MA estuvo entre 51.5 % y 60.8 %, siendo mayor la conversión obtenida con los materiales sintetizados mediante síntesis hidrotérmica asistida por microondas, mientras la conversión de decalina con el catalizador bifuncional MoS₂/Siral-20 fue 21.7 %.

Tabla 5. Conversión y selectividad en el hidrocrqueo de decalina con catalizadores bifuncionales

| Catalizador bifuncional | % C ^a | P ^b | % S ^c |
|---------------------------------------|------------------|----------------|------------------|
| MoS ₂ /MA-HT | 51.5 | C | 5.0 |
| | | RO | 21.4 |
| | | I | 63.3 |
| | | DH | 10.3 |
| MoS ₂ /MA-MW ₅ | 60.8 | C | 5.1 |
| | | RO | 21.2 |
| | | I | 63.6 |
| | | DH | 10.1 |
| MoS ₂ /MA-MW ₆₀ | 58.6 | C | 5.2 |
| | | RO | 21.2 |
| | | I | 61.7 |
| | | DH | 12.0 |
| MoS ₂ /Siral-20 | 21.7 | C | 5.8 |
| | | RO | 20.2 |
| | | I | 62.0 |
| | | DH | 11.9 |

^a% Conversión

^bProductos de reacción (C: Craqueo, I: Isomerización, RO: Apertura de anillo, DH: Deshidrogenación)

^c % Selectividad hacia productos de reacción

A pesar de los variaciones en el porcentajes de conversión (21.7 % – 60.8 %), la selectividad hacia cada una de los grupos de productos fue similar, siendo la familia de productos de isomerización la más abundante, con una selectividad en el rango entre 62.0 % - 63.6 %, seguida por los productos de apertura de anillo (20.2 % – 21.4 %), mientras las familias de deshidrogenación y craqueo presentaron selectividades menores, encontrándose en los rangos entre 10.1 % – 12.0 % y 5.0 % – 5.8 %, respectivamente. Resultados similares de selectividad han sido reportados con catalizadores bifuncionales tipo NiWS/ Siral ® [15].

La Figura 6 presenta los rendimientos hacia cada uno de los grupos de productos. Se observó un aumento significativo en el rendimiento de todos los productos con los catalizadores MoS₂/MA-HT, MoS₂/MA-MW₅ y MoS₂/MA-MW₆₀ respecto al catalizador MoS₂/Siral20, lo que está asociado a la mayor conversión obtenida con los catalizadores preparados en comparación con la silicoalúmina comercial (Siral-20). El marcado aumento de la actividad refleja el papel de los sitios ácidos Brønsted. En el caso de la Siral-20, probablemente la acidez Brønsted no contribuye mucho a pesar de tener una acidez total relativamente alta (430 $\mu\text{mol g}^{-1}$), lo que se ve reflejado en la conversión de decalina.

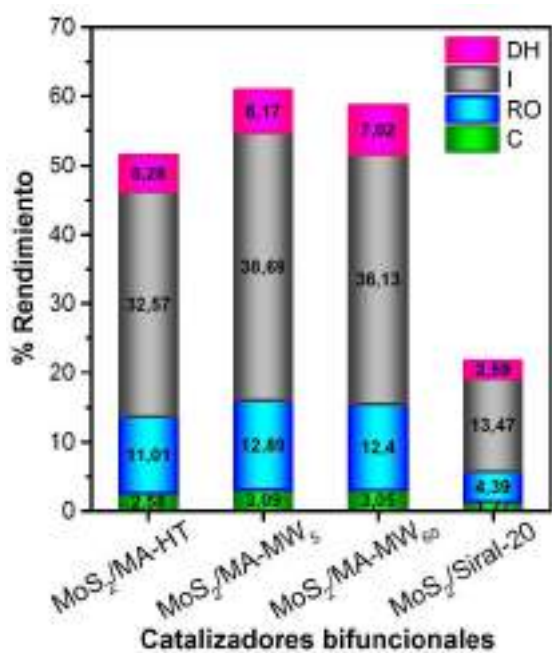


Figura 6. Rendimiento en la reacción de hidrocrqueo de decalina con catalizadores bifuncionales

Un mayor rendimiento hacia productos de isomerización en comparación con los demás productos se debe a la naturaleza de los catalizadores bifuncionales, donde la función hidrogenante es débil y por tanto limita las reacciones de apertura de anillo y de craqueo.

4. Conclusiones

A partir de semillas de zeolita Beta y mediante síntesis hidrotérmica asistida por microondas fue posible obtener aluminosilicatos mesoporosos con propiedades ácidas adecuadas para la preparación de catalizadores bifuncionales del tipo nano-MoS₂/MA, activos en el hidrocrqueo de decalina.

Se encontró que la implementación de irradiación por microondas reduce significativamente el tiempo de tratamiento hidrotérmico, pasando de días en la síntesis hidrotérmica convencional a periodos reducidos de hasta 5 min obteniendo materiales ácidos con características texturales y ácidas comparables con las silicoalúminas obtenidas por síntesis hidrotérmica durante días.

Se pudo establecer que el aumento en el tiempo de irradiación por microondas disminuyó el área superficial, volumen de poro y el tamaño de poro. Adicionalmente, el uso de irradiación de microondas induce a una mayor incorporación de aluminio.

Los materiales sintetizados al ser utilizados como función ácida en catalizadores bifuncionales del tipo nano-MoS₂/MA, favorecieron conversiones

cercanas al 60% de decalina, permitiendo la obtención de productos de isomerización y apertura de anillo.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a ECOPETROL y COLCIENCIAS (proyecto 1101-559-36471) y a la Universidad de Antioquia por el apoyo financiero.

6. Referencias

- [1] H. Toulhoat and P. Raybaud, in *Catalysis by Transition Metal Sulphides: From Molecular Theory to Industrial Application*. 2013.
- [2] A. Hassan, S. Ahmed, M. A. Ali, H. Hamid, T. Inui, *Applied Catalysis A: General*, 220 (2001) 59.
- [3] S. Zeng, J. Blanchard, M. Breyse, Y. Shi, X. Su, H. Nie, D. Li, *Applied Catalysis A: General*, 294 (2005) 59.
- [4] C. Leyva, J. Ancheyta, A. Travert, F. Maugé, L. Maríey, J. Ramírez, M. S. Rana, *Applied Catalysis A: General*, 425-426 (2012) 1.
- [5] M. S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, and J. A. I. Diaz, *Fuel*, 86 (2007) 1216.
- [6] Z. Zhang, Y. Han, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, S. Qiu, D. Zhao, F. S. Xiao, *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (2001) 1258.
- [7] Y. Liu, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (2001) 1255.
- [8] Y. Liu, T. J. Pinnavaia, *Journal of Materials Chemistry*, 14 (2004) 1099.
- [8] Y. Liu, T. J. Pinnavaia, *Journal of Materials Chemistry*, 14 (2004) 1099.
- [9] C. Cheng, H. Cheng, L. Wu, and B. Cheng, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 156 (2005) 113.
- [10] U. Khalil and O. Muraza, *Microporous and Mesoporous Materials*, 232 (2016) 211.
- [11] K. S. Triantafyllidis, E. F. Iliopoulou, E. V Antonakou, A. A. Lappas, H. Wang, T. J. Pinnavaia, *Microporous and Mesoporous Materials*, 99 (2007) 132.
- [12] K. S. Triantafyllidis, A. A. Lappas, I. A. Vasalos, Y. Liu, H. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Catalysis Today*, 112 (2006) 33.
- [13] C. J. Van Oers, W. J. J. Stevens, E. Bruijn, M. Mertens, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, V. Meynen, P. Cool, *Microporous and Mesoporous Materials*, 120 (2009) 29.
- [14] H. Wang, Y. Liu, and T. J. Pinnavaia, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 4524.
- [15] L. Di Felice, N. Catherin, L. Piccolo, D. Laurenti, E. Blanco, E. Leclerc, C. Geantet, V. Calemme, *Applied Catalysis A: General*, 512 (2016) 43.

MECANISMO DE CRAQUEO CATALÍTICO DEL 1,3,5-TRISOPROPILBENCENO EN LA ZEOLITA Y

Astrid Sanchez*, Susana Ramirez

“Laboratorio Físicoquímica Orgánica/Escuela de Química/Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Medellín, Colombia.

**E-mail: aesanchezp@unal.edu.co*

Resumen

El 1,3,5-trisopropilbenceno (TIPB) ha sido una de las moléculas más empleadas para la determinación de velocidades de reacción, limitantes difusionales y desactivación del catalizador en procesos FCC (Fluidized Catalytic Cracking). Las cinéticas que se reportan para este sistema son globales, por lo que ha surgido el interés de estudiar el mecanismo de craqueo catalítico para esta especie, y de esta manera establecer una cinética específica para la reacción teniendo en cuenta el paso determinante de velocidad. En este estudio computacional se empleó el software *Gaussian 03* con un modelo tipo clúster para la zeolita Y, descrita por medio del método ONIOM con tres capas.

Palabras clave: craqueo catalítico, adsorción, cinética, estudio teórico.

Abstract

TIPB has been one of the most employed molecules for kinetic determination, diffusivities and catalyst deactivation during FCC processes. Reported kinetic values correspond to global process, without taking into account the reaction mechanism. In this computational study, *Gaussian 03* software was employed to describe the Y zeolite by means of cluster approximation and ONIOM method, in which three layers was used to describe the catalytic cracking of TIPB.

Keywords: catalytic cracking, adsorption, kinetics, theoretical study.

1. Introducción

El craqueo catalítico es uno de los procesos más empleados en la industria de refinería, con un gran impacto económico e industrial. La Zeolita Y es ampliamente usada en este proceso dada la fuerza de sus sitios ácidos.

Las reacciones durante el proceso FCC son complejas dada la mezcla de diferentes tipos de hidrocarburos y diferentes pasos de reacción como adsorción, formación del carbocatión, transferencia de hidrógeno, isomerización, desorción, entre otras. Dada esta complejidad se han empleado compuestos modelo con el fin de determinar mecanismos específicos, efectos difusionales, velocidades de reacción y otras características esenciales para la simulación y optimización del proceso.

El 1,3,5-triisopropilbenceno (TIPB) ha sido uno de los compuestos modelo más empleado [1], [2],[3]; inicialmente el interés en esta molécula surgió por las limitantes difusionales; sin embargo, dado el alto número de estudios y resultados reportados ha tomado un interés diferente, ya que se puede tomar como referencia para nuevos estudios, como en nuestro caso.

El TIPB tiene patrones de craqueo muy claros, con selectividades bien establecidas, y, adicionalmente, es una molécula relativamente sencilla para realizar estudios computacionales por su alta simetría, reduciendo de esta manera posibles reacciones de craqueo dada su equivalencia.

2. Computacional

Para este estudio se empleó el software *Gaussian 03*[4] con la aproximación del clúster y el método ONIOM [5]. Se emplearon dos tipos de modelo, para las optimizaciones y pasos de reacción se empleó un modelo de tres capas: alta (33 átomos) para el sitio activo y sus átomos más cercanos, una capa media (52 átomos) para los átomos que rodean el sitio activo dando lugar a una circunferencia y la capa baja para dar soporte a la estructura (406 átomos). En la Figura 1 se observa el modelo empleado. El modelo teórico empleado para la capa alta es B3LYP/LANL2DZ, para la capa media: HF/LANL2DZ y para la baja el método semi-empírico PM6.

Para los cálculos de frecuencia se redujo el modelo de la zeolita a 168 átomos verificando una conservación de los parámetros geométricos. Esto fue necesario ya que el modelo inicial no permitía realizar el cálculo de frecuencias con los recursos

computacionales disponibles.

El modelo molecular para el TIPB corresponde a la molécula optimizada (Figura 2), los posibles sitios de protonación (A y B) en la figura fueron considerados.

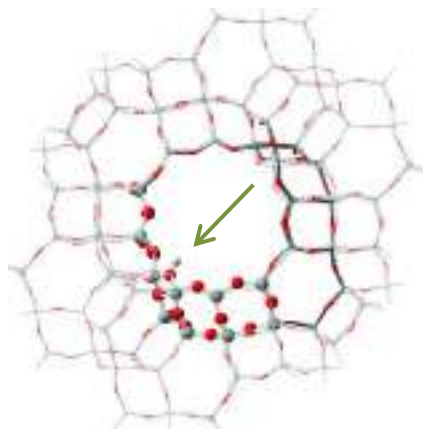


Figura 1. Modelo de la Zeolita Y. Capa alta en esferas, capa media en líneas gruesas, capa baja en líneas delgadas. Rojo: O, gris: Si, rosa: Al, blanco: H. La flecha indica el sitio activo

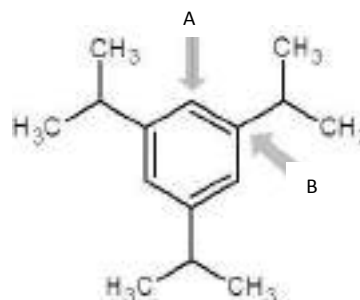


Figura 2. Posibles sitios de protonación del TIPB

3. Resultados y discusión

Inicialmente se realizó una evaluación del TIPB aislado con el fin de determinar su comportamiento frente a la protonación en sus dos posibles sitios (A y B de la Figura 2). Se logró determinar que el sitio A es más estable por 59 kJ/mol que el sitio B. Este resultado no era el esperado dada la estabilidad de los carbocationes terciarios; sin embargo, el alto impedimento estérico de la molécula alrededor del grupo isopropil puede explicar este comportamiento.

Este resultado además generó una ruta de evaluación dentro de la cavidad de la zeolita, ya que, después de varios intentos de optimización era posible evidenciar que el átomo de H ácido (unido al O adyacente al Al en la Zeolita) siempre se orientaba hacia el sitio A, generando elongaciones en los enlaces C-C del anillo del orden del 3 %.

Posterior a esta adsorción se intentó evaluar el craqueo catalítico en dicha posición; generándose una transferencia de H^+ dentro de la misma molécula dando lugar a la protonación del sitio B con la formación de dos fragmentos: El 1,3-diisopropilbenceno y el carbocatión isopropil. Como se ha reportado en los estudios mencionados anteriormente.

El rompimiento del enlace $C-C^+$ tiene una energía de activación de 152 kJ/mol, en la actualidad se están llevando a cabo cálculos de frecuencia para determinar la constante de velocidad.

En la Figura 3 se muestra el estado de transición determinado para el rompimiento del enlace $C-C^+$. Por limitantes de espacio no es posible mostrar el mecanismo completo.

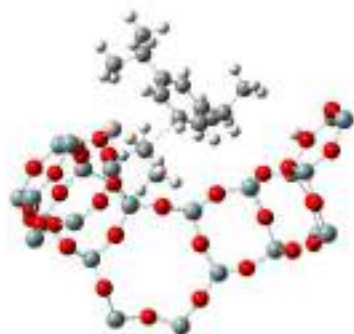


Figura 2. Estado de transición para el rompimiento $C-C^+$.

Es importante mencionar que el carbocatión isopropil permanece fuertemente enlazado a la zeolita, siendo necesaria una alta energía para regenerar la zeolita por transferencia del H^+ desde carbocatión y posterior formación del propileno.

4. Conclusiones

El mecanismo, incluyendo pasos elementales, para el craqueo catalítico del TIPB ha sido descrito por medio de análisis computacional, reflejando de manera adecuada los reportes experimentales, cuyos principales productos de reacción son propileno y el DIPB, cumeno.

La transferencia de H^+ en la molécula TIPB juega un papel esencial durante la reacción de craqueo.

El rompimiento del enlace $C-C^+$ es la etapa limitante de la reacción, con una energía de activación de 152 kJ/mol.

5. Agradecimientos

Las autoras agradecen a la Universidad Nacional de Colombia y su “Convocatoria Nacional de Proyectos para el Fortalecimiento de la Investigación, la Creación y la Innovación de la Universidad Nacional de Colombia 2016-2018” y a Colciencias-Ecopetrol por la financiación del proyecto RC. 0423 - 2013 del Programa Nacional de Investigación en Energía y Minería.

6. Referencias

- [1] S. Al-Khattaf and H. de Lasa, *Catalytic Cracking of Alkylbenzenes. Y-zeolites with Different Crystal Sizes*, vol. 134. Elsevier Masson SAS, 2001.
- [2] G. Jiménez-García, H. De Lasa, R. Quintana-Soloózano, and R. Maya-Yescas, “Catalyst activity decay due to pore blockage during catalytic cracking of hydrocarbons,” *Fuel*, vol. 110, pp. 89–98, 2013.
- [3] Q. Lei, T. Zhao, F. Li, L. Zhang, and Y. Wang, “Catalytic cracking of large molecules over hierarchical zeolites,” *Chem. Commun.*, no. 16, p. 1769, 2006.
- [4] M. J. Frisch *et al.*, “Gaussian 09, Revision B.01,.” 2010.
- [5] L. W. Chung *et al.*, “The ONIOM Method and Its Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 12, pp. 5678–5796, 2015.



CATÁLISE INDUSTRIAL
REFINAÇÃO DE PETRÓLEO
CONVERSÃO DE GÁS NATURAL E PETROQUÍMICA

ORAIS CURTAS



PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DEL REFORMADO OXIDATIVO DE GAS NATURAL CON ALTO CONTENIDO DE CO₂

Santiago Veiga^{a,*}, Darío Segobia^b, Hernán Duarte^b, Carlos Apesteguía^b, Juan Bussi^a

^aLaboratorio de Físicoquímica de Superficies/DETEMA/Facultad de Química/Udelar, Montevideo, Uruguay

^bGrupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas GICIC/INCAPE/UNL-CONICET, Santa Fe, Argentina

*E-mail: sveiga@fq.edu.uy

Resumen

El reformado oxidativo de gas natural con alto contenido de CO₂ fue estudiado a 800°C sobre catalizadores Ni-La₂(Zr_{1-x}Ce_x)₂O₇ (x = 0, 0,5 y 1), los cuales fueron sintetizados por el método de precursor polimérico, calcinados a 850°C, conteniendo 12% p/p de níquel. Estos fueron caracterizados por difracción de rayos X, isotermas de adsorción-desorción de N₂, reducción térmica programada, contenido de níquel por ICP-AES y quimisorción de H₂. La basicidad de los catalizadores fue estudiada por desorción térmica programada de CO₂. La deposición de carbón fue determinada por oxidación térmica programada y análisis elemental. Los resultados demuestran que un menor tamaño de partícula de níquel, mayor interacción con el soporte y una mayor basicidad son necesarios para tener una elevada actividad catalítica y una menor deposición de carbón.

Palabras clave: gas natural, CO₂, gas de síntesis, reformado oxidativo.

Abstract

The oxidative reforming of natural gas with high CO₂ content was studied at 800 °C on Ni-La₂(Zr_{1-x}Ce_x)₂O₇ (x = 0, 0,5 and 1), which were synthesized by the polymer precursor method, calcined at 850 ° C, containing 12% wt. of nickel. These have been characterized by X-ray diffractometry, N₂ adsorption-desorption isotherms, thermal programmed reduction, nickel content by ICP-AES and H₂ chemisorption. The basicity of the catalysts was studied by thermal programmed desorption of CO₂. Carbon deposition was determined by thermal programmed oxidation and elemental analysis. The results showed that a smaller nickel particle size, greater interaction with the support and a greater basicity are necessary to have a high catalytic activity and a lower carbon deposition.

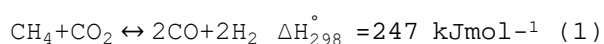
Keywords: natural gas, CO₂, syngas, oxidative reforming.

1. Introducción

El uso de combustibles fósiles ha permitido el gran crecimiento económico y demográfico desde comienzos de la revolución industrial hasta el presente. En la actualidad dichos combustibles siguen representando un elevado porcentaje de las energías primarias fundamentales para nuestra economía. En las próximas décadas, la demanda de energía continuará en aumento por lo que varias alternativas ya están siendo implementadas, tales como la mejora de la eficiencia energética de los procesos industriales y el cambio a fuentes de energía no fósiles (renovables, nuclear, etc). Sin embargo, el cambio total hacia otras fuentes de energía menos contaminantes requerirá enormes inversiones y también un largo período de transición [1].

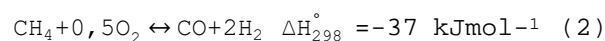
El aumento de la demanda de gas natural observado en los últimos años ha incentivado el desarrollo de infraestructura para comercializar gas natural con alto contenido de CO₂ [2,3]. Este gas natural se encuentra presente en diversos yacimientos en varios puntos del planeta (Argentina, Brasil, China, Rusia, etc) y para su comercialización debe ser sometido a diversos procesos para reducir el contenido de CO₂ en el entorno del 3% [3]. Esto sumado a los costos asociados al transporte, ha impulsado el desarrollo de procesos GTL (gas to liquids) en donde el gas natural rico en CO₂ puede ser convertido en gas de síntesis que luego puede ser utilizado para la producción de combustibles líquidos a través de la síntesis Fischer-Tropsch [4]. Este producto líquido puede ser transportado a los usuarios a través de ductos y camiones cisterna convencionales. También podría obtenerse metanol, un producto de gran interés en la actualidad, considerando que la demanda de éste se encuentra en constante aumento por su utilización como materia prima para la elaboración de biodiesel [5].

El reformado seco (Reacción 1) surge como una alternativa interesante para la producción de gas de síntesis por conversión de gas natural con alto contenido de CO₂ ya que sus 2 principales componentes se consumen en dicha reacción.



Sin embargo, presenta dificultades operativas como son la temperatura elevada necesaria y la deposición de carbon, siendo esto evidente en relaciones CH₄/CO₂ mayores a 1, ya que la descomposición del exceso estequiométrico de CH₄ es termodinámicamente favorable a temperaturas elevadas [6].

El aporte energético necesario para el reformado seco de CH₄ se puede reducir acoplando la oxidación parcial exotérmica de CH₄ (Reacción 2) Otras mejoras involucradas en el agregado de oxígeno incluyen la mejora de la conversión de CH₄ respecto al reformado seco, la disminución en la formación de carbón y la posibilidad de ajustar la relación H₂/CO dependiendo el uso final del gas de síntesis [7].



Para todo lo anterior es necesario desarrollar catalizadores que sean activos y estables en estas condiciones. El níquel es el metal que más comúnmente se encuentra en catalizadores para procesos de reformado ya que tiene una excelente relación actividad/precio, por lo que utilizar altas cargas es viable con el fin de alcanzar elevada actividad catalítica [8]. Sin embargo los catalizadores basados en este metal sufren problemas de sinterización además de depósitos de carbón en la superficie [9]. Para resolver estos problemas se vienen estudiando nuevos catalizadores preparados a partir de óxidos mixtos tipo perovskita o pirocloro que han demostrado tener buena actividad y elevada estabilidad térmica [10,11]. Algunos de estos óxidos son utilizados por esta última propiedad como recubrimiento de barrera térmica en turbinas de gas [12]. Por todo lo anterior, nuevos catalizadores preparados en base a óxidos mixtos de diferentes metales pueden contribuir a superar los problemas antes mencionados y de esa forma aumentar la eficiencia y rentabilidad de los procesos.

Este trabajo reporta la síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores de níquel soportados en un óxido de mixto que contiene lantano-cerio, lantano-zirconio o lantano-cerio-zirconio en el reformado oxidativo de gas natural con alto contenido de CO₂.

2. Experimental

2.1 Síntesis de catalizadores

Los catalizadores fueron sintetizados por el método del precursor polimérico o método de Pechini [13] conteniendo 12% p/p de níquel soportado en un óxido mixto de lantano-cerio (NiLaCe), lantano-zirconio (NiLaZr) y lantano-cerio-zirconio (NiLaCeZr). Información más detallada de la preparación de estos catalizadores fue publicada recientemente [14].

2.2 Caracterización de catalizadores

En los estudios de reducción térmica programada se procedió a realizar la reducción del catalizador en atmósfera de H₂(5%)/Ar desde temperatura

ambiente hasta 800°C con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y un caudal de 60 mL min⁻¹, analizando el consumo de H₂ en un espectrómetro de masas cuadrupolar Baltzers Omnistar. El contenido de níquel de los catalizadores se obtuvo por espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) mediante una unidad Perkin-Elmer Optima 2100. Las dispersiones de níquel en los catalizadores se determinaron por quimisorción de H₂ en un equipo volumétrico a 25°C, empleando el método de doble isoterma y asumiendo una estequiometría H:Metal=1. Previo a realizarse la quimisorción, se redujo las muestras en un flujo de H₂ a 600°C y se lo evacuó a la misma temperatura.

La basicidad de los catalizadores reducidos fue evaluada mediante desorción térmica programada de CO₂ (TPD-CO₂). Primero se realizó una pretratamiento en N₂ (60 mL min⁻¹) a 250 °C por una hora. Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se realizó el TPD-CO₂ que consistió en exponer a la muestra a una mezcla de CO₂(3%)/N₂ hasta que se alcanzó la saturación superficial (5 min). El CO₂ adsorbido débilmente se eliminó haciendo pasar N₂ (1 hora). Finalmente, la temperatura se incrementó desde temperatura ambiente a 800 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. El flujo que contiene el CO₂ desorbido se pasó a través de un reactor de metanización y se convirtió en CH₄ usando un catalizador de Ni/Kieselghur a 400 °C. El CH₄ se analizó continuamente utilizando un detector de ionización de llama (FID).

La cantidad de carbón en los catalizadores usados fue estudiado utilizando oxidación térmica programada (TPO) siguiendo el procedimiento anterior pero utilizando una mezcla O₂(2%)/N₂ con un flujo de 60 mL min⁻¹. En forma complementaria se determinó el contenido de carbón en los catalizadores usados utilizando un analizador elemental Termo Scientific Flash 2000.

2.3 Ensayos catalíticos

En todas las experiencias se utilizaron 0,20 g de catalizador trabajando a 800°C durante 5 horas de reacción. En todos los casos el catalizador fue reducido in situ en corriente de H₂ (20 mL h⁻¹) durante 1 hora a 700°C. Se trabajó con una relación CH₄/CO₂/O₂ = 1,5/1/0,25 con un flujo total de 70 mL min⁻¹ que corresponde a una velocidad espacial de 21 L (h.g)⁻¹. La composición del gas de salida fue determinada por cromatografía gaseosa utilizando un equipo Shimadzu 14B. La conversión de CH₄ (X_{CH₄}), conversión de CO₂ (X_{CO₂}) y la relación H₂/CO se definen como:

$$X_R(\%) = \frac{[R]_{in} - [R]_{out}}{[R]_{in}} * 100 \quad R = CH_4 \text{ o } CO_2 \quad (3)$$

$$\text{Relación } H_2/CO = [H_2]_{out} / [CO]_{out} \quad (4)$$

Los datos termodinámicos fueron obtenidos a partir del software FACT-Web [15]

3. Resultados y discusión

Los catalizadores preparados presentan propiedades texturales similares a otros catalizadores reportados en la bibliografía, basados en óxidos mixtos, con valores de área BET bajas debido a la temperatura de calcinación utilizada [16,17]. El catalizador NiLaCeZr es el catalizador que presenta mayor área BET y mayor volumen de poro según puede verse en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros texturales de catalizadores.

| Catalizador | Parámetro textural | | |
|-------------|--|--|------------------------|
| | Área BET (m ² g ⁻¹) | Vol. Poro (cm ³ g ⁻¹) | D _{Poro} (nm) |
| NiLaCe | 6,1 | 0,050 | 32,6 |
| NiLaCeZr | 12,7 | 0,075 | 23,7 |
| NiLaZr | 7,3 | 0,039 | 21,5 |

Los difractogramas de los catalizadores preparados que ya fueron presentados en un trabajo anterior permiten identificar nanopartículas de níquel en un óxido mixto que para NiLaCe es La₂Ce₂O₇, para NiLaCeZr corresponde el mismo óxido pero con los picos levemente corridos a 2θ mayores respecto al catalizador NiLaCe por la sustitución de átomos de Ce por Zr de menor tamaño y para NiLaZr el óxido La₂Zr₂O₇. Para estudiar la reducibilidad de los catalizadores se realizaron estudios de reducción térmica programada y los perfiles para los catalizadores preparados pueden verse en la Figura 1.

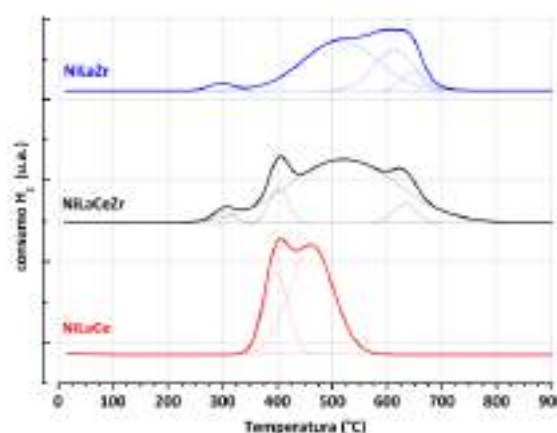


Figura 1. Perfiles de reducción térmica programada de los catalizadores preparados

Tambié se presenta la deconvolución de los perfiles. En esta figura se observan diferentes regiones que se pueden atribuir a la reducción de partículas con diferente tamaño y distinta interacción con el soporte. La primera (270-350°C) se atribuye a la reducción de NiO superficial a níquel metálico sin interacción con el soporte [18]. Una segunda región que comienza en 350°C y se extiende hasta 700°C para los catalizadores NiLaZr y NiLaCeZr corresponde a la reducción de Ni²⁺ a Ni metálico con distinta interacción con el soporte. El área total para los tres perfiles es prácticamente el mismo, indicando además una reducibilidad para los tres catalizadores del 100%.

La composición de níquel, el diámetro de partícula de níquel y la dispersión de níquel para los tres catalizadores se muestra en la Tabla 2. La cantidad de níquel presente en los catalizadores se encuentra en valores razonablemente cercanos al valor nominal. La baja dispersión metálica es esperable por las bajas áreas obtenidas y la alta carga metálica de los catalizadores [19,20]. El diámetro de partícula de níquel obtenido a partir de los datos de quimisorción de H₂ es similar para los catalizadores NiLaCeZr y NiLaZr en el rango (40-45 nm) siendo mayor el presentado por el catalizador NiLaCe (112 nm), atribuido a la mayor reducibilidad de este catalizador y fenómenos de sinterización de níquel que pudieran existir por la temperatura de reducción utilizada (700°C).

Tabla 2. Contenido, dispersión y diámetro de partícula de níquel para los catalizadores preparados.

| Catalizador | Parámetro | | |
|-------------|------------|------------------------|----------------|
| | Ni (% p/p) | D _{Ni} * (nm) | Dispersión (%) |
| NiLaCe | 11,7 | 112 | 0,73 |
| NiLaCeZr | 11,7 | 45 | 1,83 |
| NiLaZr | 11,7 | 40 | 2,07 |

* obtenido a partir de datos de quimisorción de H₂

Los perfiles TPD-CO₂ obtenidos para los diferentes catalizadores reducidos se presentan en la Figura 2. Todos ellos muestran varios picos de desorción de CO₂ en el rango 100-800 °C, que pueden asignarse a la presencia de diferentes tipos de sitios básicos. La zona I (25-150°C) es atribuida a la formación de bicarbonatos resultantes de la interacción de CO₂ con grupos OH de basicidad débil en la superficie del soporte. La zona II (150-450°C) de basicidad intermedia está asociada a carbonatos bidentados por la presencia de pares Metal-O₂⁻. La zona III (450-800°C) podría asignarse a la formación de carbonatos estables

correspondiente a iones de baja coordinación O₂⁻ [21].

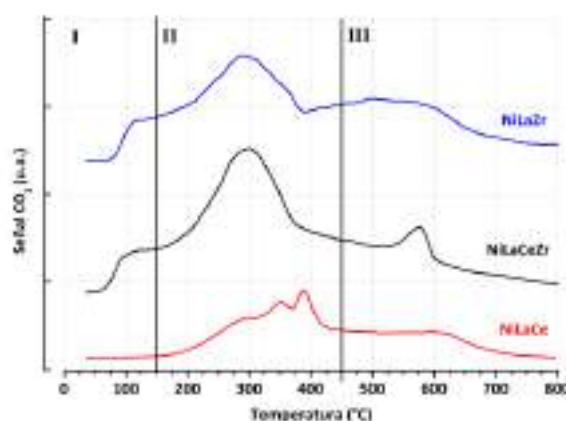


Figura 2. Perfiles de TPD-CO₂.

La cantidad de sitios básicos en las distintas zonas fue estimada a partir de los perfiles y se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Estimación de sitios básicos en los catalizadores preparados a partir de los TPD-CO₂.

| Catalizador | Sitios básicos (µmol CO ₂ /g cat) | | | |
|-------------|--|-------------------|--------------------|-------|
| | S _{b,I} | S _{b,II} | S _{b,III} | Total |
| NiLaCe | 3,4 | 31,8 | 24,1 | 59,3 |
| NiLaCeZr | 14,0 | 58,5 | 45,5 | 117,9 |
| NiLaZr | 6,6 | 52,1 | 44,2 | 102,9 |

El catalizador NiLaCe es el que presenta menor cantidad de sitios básicos. El catalizador NiLaCeZr es el que presenta mayor cantidad de sitios básicos, siendo prácticamente el doble que NiLaCe y además presenta la mayor cantidad de sitios básicos débiles y de naturaleza intermedia.

La conversión de CH₄, CO₂ y la relación H₂/CO en los ensayos de reformado oxidativo puede verse en la Figura 3. La conversión de CH₄ es superior al 90% en las 5 horas de reacción para los catalizadores NiLaCe y NiLaCeZr y levemente inferior para NiLaZr. Sin embargo se observan diferencias significativas en la conversión de CO₂ llegando a 85% para NiLaCeZr y NiLaZr y valores inferiores a 80% para NiLaCe. Esta última diferencia puede explicarse por las diferencias en la basicidad de los catalizadores determinados por TPD-CO₂. Un CO₂ débilmente adsorbido, por lo tanto, más fácilmente desorbido, puede contribuir a una mayor actividad catalítica en reacciones de reformado de metano con CO₂ [22]. La conversión elevada de CH₄ para NiLaCe podría explicarse por la reacción de descomposición de CH₄ favorecida por el mayor tamaño de partícula de níquel observado para este catalizador muy superior a los otros dos catalizadores [23].

La relación H₂/CO es débilmente superior para NiLaCe atribuido al aumento de H₂ por la descomposición de CH₄ favorecida por este catalizador.

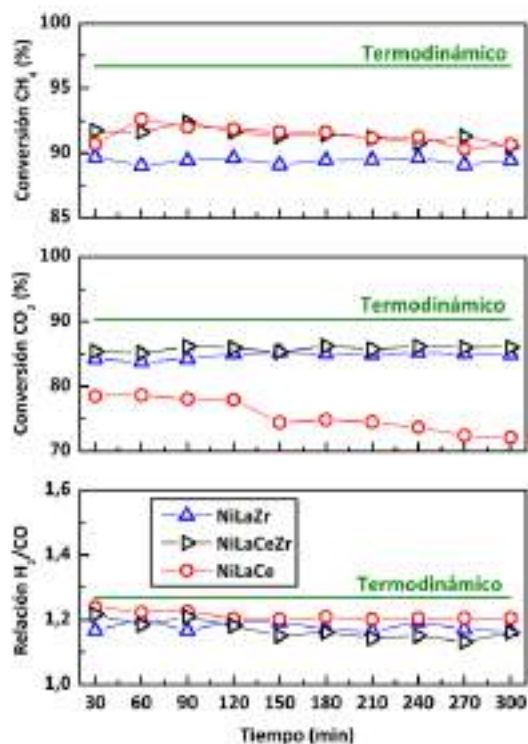


Figura 3. Experiencias de reformado oxidativo de CH₄ a 800°C. Alimentación CH₄/CO₂/O₂=1,5/1/0,2

La deposición de carbón sobre los catalizadores usados fue determinada por oxidación térmica programada y análisis elemental. Este carbón es formado a través de la descomposición de CH₄ y la desproporción de CO. Ambos procesos son favorecidos por tamaños de partículas de níquel grandes [24]. En la Figura 4 pueden observarse los perfiles de TPO para los tres catalizadores. Para los catalizadores NiLaZr y NiLaCeZr se observa un máximo en el entorno de los 650°C, observándose

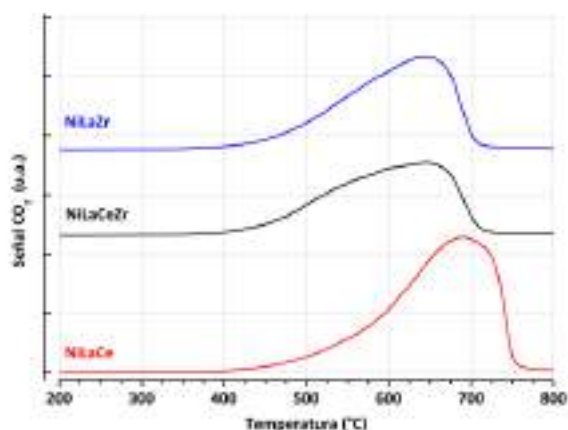


Figura 4. Perfiles de oxidación térmica programada.

para NiLaCe un máximo cerca de los 700°C por lo que el carbón formado sobre este catalizador tiene un componente más grafitico siendo más difícil de oxidar [22].

En la Tabla 4 se muestra la cantidad de carbón depositado por ambos métodos. Los valores determinados por las dos técnicas son prácticamente iguales encontrándose un valor para el catalizador NiLaCe casi del triple que para los otros dos. Está reportado que la basicidad del soporte favorece el aumento de la densidad electrónica del níquel y, por lo tanto, reduce la capacidad de este metal para la descomposición de CH₄ [25].

La menor cantidad de carbón obtenida en los catalizadores NiLaCeZr y NiLaZr se correlaciona con la mayor capacidad de adsorción de CO₂ observada en los estudios de basicidad conduciendo a una mayor actividad catalítica.

Tabla 4. Cuantificación de carbón en catalizadores usados.

| Catalizador | Contenido de carbón | |
|-------------|--|---|
| | C _{dep} TPO (mg C h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹) | C _{dep} AE (mg C h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹) |
| NiLaCe | 132 | 136 |
| NiLaCeZr | 51 | 47 |
| NiLaZr | 59 | 51 |

4. Conclusiones

Catalizadores Ni-La₂(Zr_{1-x}Ce_x)₂O₇ (x = 0, 0,5 y 1) resultaron ser activos en el reformado oxidativo de un gas natural modelo con elevado contenido de CO₂ trabajando a 800°C.

Los resultados demuestran que un menor tamaño de partícula de níquel, mayor interacción del mismo con el soporte y una mayor basicidad son necesarios para tener una elevada actividad catalítica y una menor deposición de carbón.

Estudios actualmente en desarrollo permitirán evaluar estos catalizadores en experiencias con mayor tiempo de reacción y con distinta proporción de oxígeno en la alimentación.

5. Agradecimientos

Al Programa para el Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA) y al Dr. Alejandro Amaya por la determinación de los parámetros texturales de los catalizadores.

6. Referencias

- [1] D. Day, R.J. Evans, J.W. Lee, D. Reicosky, *Energy Int. J.* 30 (2005) 2558–2579.
- [2] L.Tan, K. Lau, M. Bustam, A. Shariff, *Journal of Natural Gas Chemistry* 21 (2012) 7–10
- [3] Alessandra de Carvalho Reis et. al, *Journal of Cleaner Production* 165 (2017) 1013-1024
- [4] T. Suhartanto, A.P. York, A. Hanif, *Catalysis Letters* 71 (2001) 49-54
- [5] Minh Tri Luu, Dia Milani, Ali Abbas, *Journal of Cleaner Production* 112 (2016) 3540e3554
- [6] A. Pietraszek, B. Koubaissy, A.C. Roger, A. Kiennemann *Catal Today* 176 (2011) 267– 271.
- [7] Ganesh R. Kale, Suhas Doke, Ajinkya Anjekar *Journal of CO2 Utilization* 18 (2017) 318–325.
- [8] A. Álvarez , M.Á. Centeno, J. A. Odriozola, *Top Catal* 59 (2016) 303–313.
- [9] A. Serrano-Lotina, L. Daza, *Appl. Catal. A: General* 474 (2014) 107–113.
- [10] J. Bussi, M. Musso, S.Veiga, N. Bepalko, R. Faccio, A.C. Roger, *Catal Today* 213 (2013) 42–49.
- [11] Y. Sekine et al, *Appl. Catal. A: General* 451 (2013) 160– 167.
- [12] C.S. Ramachandran, V. Balasubramanian V, P.Ananthapadmanabhan, *Ceram Int* 39 (2013) 1413–1431.
- [13] V. Abdelsayeda, D. Shekhawata, J.A. Poston Jr., J.J. Spivey, *Catal Today* 207 (2013) 65– 73.
- [14] S. Veiga et al. en Anales del XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, Montevideo, Uruguay, 2016.
- [15] C. W. Bale and E. Bélisle, *Fact-Web suite of interactive programs*, www.factsage.com
- [16] J. Lian, X. Fang, W. Liuet al., *Top Catal* (2017). doi:10.1007/s11244-017-0748-6.
- [17] K. Hbaieb; *Appl Nanosci*, 6 (2016) 847–854.
- [18] Hu R, Yan Cf, Zheng X-X, Liu H, Zhou Z-Y. *Int J Hydrogen Energy* 38 (2013) 6033-8.
- [19] C. Montero, A. Remiro, A. Arandia, P.Benito, J. Bilbao, A. Gayubo, *Fuel Process Technol* 152 (2016) 215–222.
- [20] S.Thaicharoensutcharittham, V. Meeyoo, B. Kitiyanan, P Rangsunvigit, T. Rirksomboon, *Catal Today* 164 (2011) 257–261.
- [21] S. Sato, R. Takahashi, M. Kobune, H. Gotoh, *Appl. Catal. A* 356 (2009) 57–63
- [22] D. Pakhare, J Spivey *Chem Soc Rev* 43 (2014) 7813-37.
- [23] H. Lee, A. Kima, M. Park, J. Jo, D. Lee, J. Bae *Chemical Engineering Journal* 280 (2015) 771–781.
- [24] S. Sokolov, E. Kondratenko, M. Pohl, U. Rodemerck, *Int J Hydrogen Energy* 38 (2013) 16121-16132.
- [25] T. Horiuchi, K. Samura, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori, *Appl. Catal. A* 144 (1996) 111.

Acoplamiento Oxidativo de Metano sobre catalizadores monolíticos preparados utilizando residuos de la industria avícola

Brenda Sollier^{a,*}, Leticia Gómez^a, Ramiro Serra^a, Silvia Irusta^b, Alicia Boix^a, Eduardo Miró^a

^a INCAPE / FIQ, UNL – CONICET/, Santa Fe, Argentina.

^b Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) / Universidad de Zaragoza /, Zaragoza, España.

*E-mail: bsollier@fiq.unl.edu.ar

Resumen

En el presente trabajo se pretende aprovechar el calcio proveniente de cáscaras de huevo de gallina para la obtención de catalizadores estructurados activos y selectivos para la reacción de Acoplamiento Oxidativo de Metano (AOM). Se presentan sistemas catalíticos basados en Sr,La-CaO y depositados sobre monolitos de cordierita. Dos composiciones distintas de Sr y La fueron estudiadas, siendo más activo y selectivo el sistema de mayor composición. A partir de dicha formulación se preparó un catalizador utilizando acetato de calcio comercial para estudiar la posible influencia de la fuente de Ca en la reacción. Los mejores resultados catalíticos fueron obtenidos con el sistema estructurado sintetizado a partir de cáscaras de huevo, alcanzando un rendimiento de reacción de aproximadamente 18.45% a 800°C. A su vez, éstos mostraron la mejor adherencia del film catalítico al soporte estructurado. Los catalizadores fueron caracterizados mediante SEM, DRX, XPS y EDX.

Palabras clave: AOM, calcio, monolitos, metano, cáscaras de huevo.

Abstract

The aim of this work is to employ residues of the poultry industry to obtain active structured catalysts for the oxidative coupling of methane reaction (OCM). Different catalytic systems based on Sr,La-CaO were incorporated onto cordierite monoliths. Two strontium and lanthanum compositions were studied. The system of higher Sr and La compositions showed the best performance in OCM reaction. In order to study the possible calcium source influence, a catalyst made of commercial calcium acetate was prepared. The best results were obtained with the structured catalytic system synthesized using chicken eggshells, 18.45% of C₂ yield was reached at 800°C. Moreover, these system showed high adherence of the catalytic film to the structure. The catalysts were characterized using SEM, DRX, XPS and EDX.

Keywords: OCM, calcium, monolith, methane, eggshells.

1. Introducción

Las grandes reservas de gas natural del planeta ($63.4 \times 10^{12} \text{ m}^3$) [1, 2] junto con el agotamiento de combustibles fósiles líquidos [3], contribuyen al desarrollo de potenciales tecnologías para la conversión de metano en compuestos de mayor valor agregado. La reacción de Acoplamiento Oxidativo de Metano (AOM) presenta un enfoque muy prometedor para la conversión de CH_4 directamente a hidrocarburos superiores en presencia de un oxidante. De esta manera se puede obtener principalmente etano y etileno, siendo este último un intermediario muy importante de la industria petroquímica [4, 5].

En el presente trabajo se propone sintetizar catalizadores monolíticos activos y selectivos para la reacción de AOM. En estudios previos, se trabajó con el sistema $\text{Sr}/\text{La}_2\text{O}_3$ y en el actual trabajo se propone agregar CaO a dicha formulación para mejorar el rendimiento de la reacción [6]. Para obtener los catalizadores $\text{Sr}, \text{La}/\text{CaO}$ se plantea el aprovechamiento de cáscaras de huevo de gallina como precursor del óxido de calcio. De esta manera se procura reutilizar un material que actualmente se destina como desecho por la mayoría de la población. Por ejemplo, la empresa Tecnovo, ubicada en Entre Ríos, Argentina, desecha toneladas de cáscaras de huevo por mes. Esto hace que la reutilización de este material para la obtención de un óxido de calcio de alta pureza sea sumamente atractivo para la industria química. Además, para conocer la influencia de la fuente de calcio en la reacción de estudio, se sintetizó otro catalizador a partir de calcio comercial.

En primer lugar, se prepararon catalizadores en polvo que luego fueron depositados en monolitos de cordierita para facilitar su aplicación industrial. Los mismos fueron caracterizados por diversas técnicas como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con detector acoplado (EDX), Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Difracción de Rayos X (DRX).

2. Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores

Dos catalizadores con distintos contenido de Sr , La y Ca fueron sintetizados mediante mezcla mecánica. Para ello, distintas cantidades de sales de SrCO_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich) y CaCO_3 fueron utilizadas. La fuente de calcio utilizada en este estudio proviene de cáscaras de huevo de gallina. Las cáscaras, cuya composición es alta en carbonato de calcio (91.7% CaCO_3 , 0.91% MgO ,

y el resto materia orgánica) se acondicionaron previamente a su uso. En primer lugar se eliminó la membrana testácea presente en la parte interna de la cáscara. Luego, se lavó con agua destilada y por último se molió hasta obtener un polvo. El precursor de calcio en polvo obtenido se mezcló en mortero con adecuadas cantidades de sales de Sr y La y se calcinó a 900°C por 6h obteniendo (22%p/p)/ La (10%p/p)/ CaO , denominado $\text{Sr}_{16}\text{La}_{10}\text{CaO}$. De esta manera, se asegura la descomposición total de carbonatos [7]. Del mismo modo se obtuvo Sr (5% p/p)/ La (5% p/p)/ CaO y se lo denominó $\text{Sr}_5\text{La}_5\text{CaO}$.

Para estudiar la influencia de la fuente de calcio, se sintetizó un catalizador de la misma manera que $\text{Sr}_{16}\text{La}_{10}\text{CaO}$, pero con el calcio proveniente de la sal $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ comercial (Sigma-Aldrich) y se lo denominó $\text{Sr}_{16}\text{La}_{10}\text{CaO_AC}$.

2.2. Preparación de catalizadores estructurados

Monolitos de cordierita tipo panal de abeja (Corning, 400 cpsi, 0.1 mm de espesor de pared) se usaron como sustratos estructurados. Se cortaron de un área transversal de 1cm x 1cm, y 2cm de largo. Los mismos se recubrieron con la fase activa por el método de *washcoating* [5] utilizando una suspensión al 10 %p/p del catalizador en agua destilada, a la cual se le agregó 1 %p/p de SiO_2 coloidal comercial (AEROSIL 200) y se calcinaron a 850°C por 4 horas. Obteniéndose finalmente los catalizadores: (M) $\text{Sr}_5\text{La}_5\text{CaO}$, (M) $\text{Sr}_{16}\text{La}_{10}\text{CaO}$ y (M) $\text{Sr}_{16}\text{La}_{10}\text{CaO_AC}$.

2.3. Prueba de estabilidad mecánica de la capa catalítica

Para comprobar la adherencia del catalizador al sustrato se realizó un test de estabilidad mecánica. Los catalizadores estructurados se introdujeron en un vaso de precipitados conteniendo acetona y éste en un baño con ultrasonido por 5 min (Cole Parmer, 47 kHz, 130 W). Luego, las muestras se secaron en estufa a 120°C por 1 h y se pesaron para determinar la pérdida de masa. Este ciclo se repitió hasta que la masa del sistema se mantuvo constante.

2.4. Caracterización

- Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de microanálisis elemental (EDX): La morfología de los cubrimientos se examinó con un microscopio de barrido electrónico CSEM-FEG INSPECT 50, FEI, USA. El análisis elemental fue realizado con un detector EDS integrado, FEI InspectF50.

- Difracción de Rayos X (DRX): Los difractogramas de las muestras fueron obtenidos con un instrumento XD-D1 Shimadzu, usando radiación Cu Ka a 30 kV y 40 mA.

- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS): Los análisis XPS fueron realizados con un Axis Ultra DLD (Kratos Tech.). Con una fuente monocromática de Al Ka(1488.6 eV) operando a 15 kV y 10 mA. Para las regiones individuales se usó una energía de paso de 20 eV. Los análisis se realizaron con el programa CasaXPS con curvas Lorentzianas y Gaussianas.

2.5. Actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Se utilizó un reactor de cuarzo cuyo diámetro interno de entrada es de 16 mm y, debajo del lecho catalítico, éste se reduce a 3 mm. El análisis de los gases se realizó en un cromatógrafo (GC-2014 Shimadzu). La mezcla de reacción consistió en 64% CH₄, 8% O₂ y 28% He. La relación *masa de fase activa de catalizador/flujo total de reactivos* se fijó en 0.166 mg cm⁻³ min. Los catalizadores se evaluaron entre 300 y 800 °C. El balance total de carbono se mantuvo en 97%. Se determinaron la conversión de metano (X_{CH₄}), Selectividad a C₂ (S_{C₂}) y Rendimiento a C₂ (Y_{C₂}) según:

$$X = \frac{\text{masa de metano consumida}}{\text{masa de metano en el flujo de entrada}} \quad (1)$$

$$S_{C_2} = \frac{\text{masa de C}_2 \text{ producido}}{\text{masa de metano consumida}} \quad (2)$$

$$Y_{C_2} = X \cdot S_{C_2} \quad (3)$$

3. Resultados y discusión

3.1. Adherencia de capa catalítica

En la Figura 1 se observa la pérdida de masa de la capa catalítica vs. el tiempo. En los tres catalizadores, a los 10 minutos de test mecánico se registra la mayor pérdida de masa activa y luego, la cantidad de masa remanente en el recubrimiento se mantiene constante. El catalizador que exhibió la mayor pérdida, de aproximadamente 12%, fue el obtenido a partir de acetato de calcio comercial, (M)Sr16La10CaO_AC. Los dos catalizadores preparados a partir de cáscaras de huevo, (M)Sr5La5CaO y (M)Sr16La10CaO, presentaron pérdidas menores al 5%. Este valor es pequeño y refleja una muy buena adherencia de la capa catalítica a la estructura monolítica.

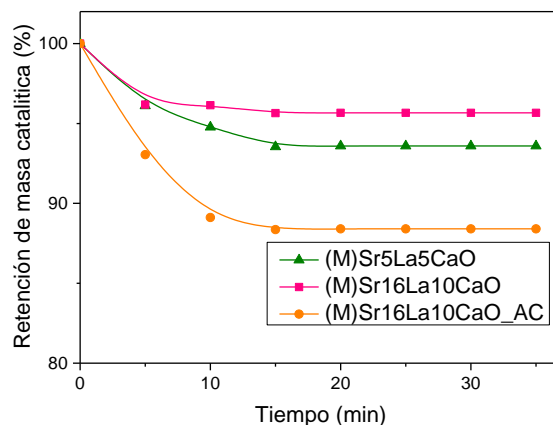


Figura 1. Prueba de adherencia de capa catalítica.

3.2. Micrografías SEM

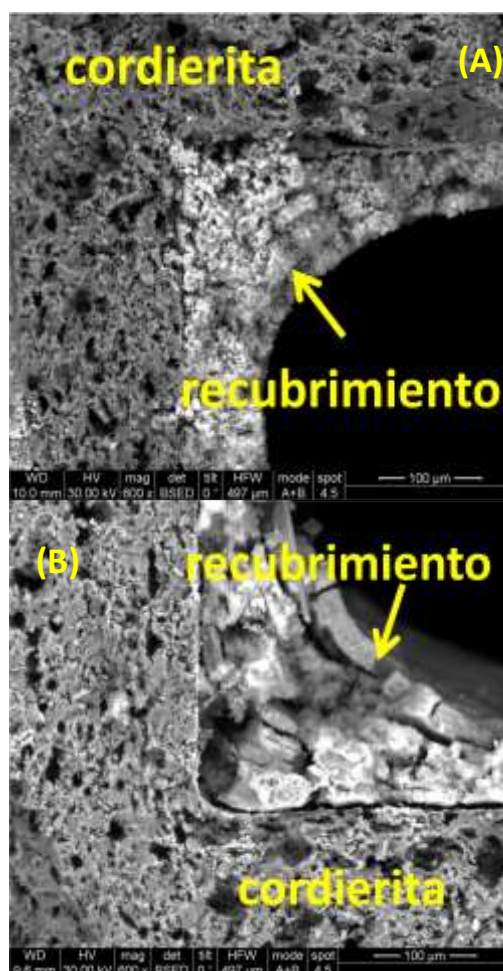


Figura 2. Micrografías SEM del recubrimiento de: (A) (M)Sr16La10CaO y (B) (M)Sr16La10CaO_AC

En la Figura 2 pueden observarse las micrografías SEM de los dos catalizadores con igual contenido de Sr y La obtenidos a partir de distintos precursores. En la imagen 2(A), se presenta el recubrimiento del catalizador (M)Sr16La10CaO. En la misma puede observarse que el recubrimiento es completo y de morfología homogénea. Sin embargo, en la Figura 2(B) se

observa que el recubrimiento de (M)Sr16La10CaO_AC presenta grietas y formación de aglomerados. Esto podría explicar la mejor adherencia de la capa catalítica de los catalizadores obtenidos a partir de cáscaras de huevo y la peor adherencia del obtenido a partir del precursor comercial. La presencia de grietas y aglomerados debilita la adherencia del recubrimiento al soporte provocando la pérdida de fase activa durante el test catalítico.

3.3. Actividad catalítica

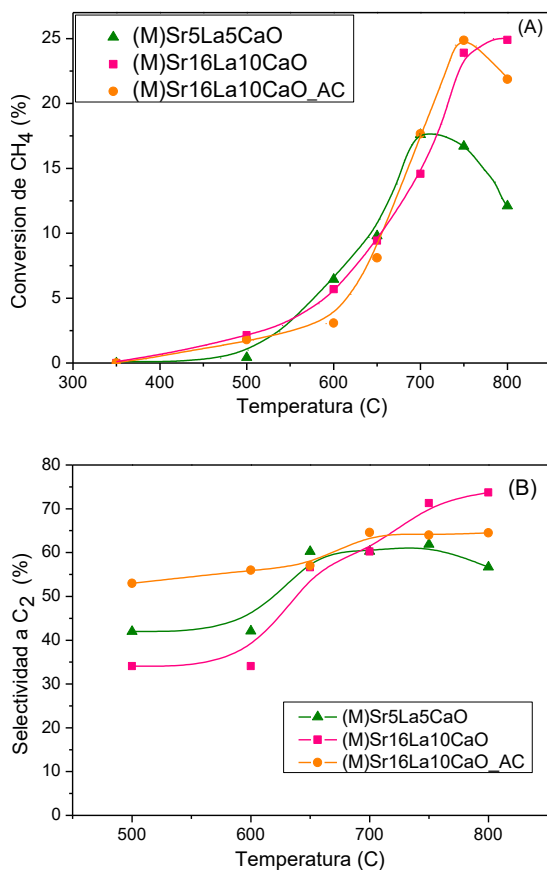


Figura 3. (A) Conversión de metano (B) Selectividad a etano y etileno.

En la Figura 3 se presentan los resultados de actividad catalítica y selectividad de los tres catalizadores estructurados. Puede observarse en la imagen 3(A) que en (M)Sr5La5CaO, la conversión aumenta con la temperatura llegando a un máximo de 17.51% a 700°C. El mismo comportamiento se observa en el catalizador (M)Sr16La10CaO_AC, alcanzando un máximo de 24.89% a 750°C. Y para el catalizador (M)Sr16La10CaO el máximo alcanzado fue de 24.94% a 800°C. En trabajos anteriores, el catalizador monolítico de Sr/La₂O₃ reportó una conversión del 23.01% a 800°C [8]. Por lo que el agregado de CaO al sistema, estaría mejorando la actividad de la reacción.

En cuanto a la selectividad a etano y etileno, la misma aumenta con el aumento de temperatura, (M)Sr5La5CaO alcanza un máximo valor de 61.91% a 750°C. (M)Sr16La10CaO_AC presenta un comportamiento similar, llegando a un máximo de 63.05% a la misma temperatura. El mayor valor alcanzado por (M)Sr16La10CaO fue de 74.35% a 800°C.

En el gráfico de la Figura 4 puede observarse el mayor rendimiento a C₂ alcanzado por cada catalizador. El de menor contenido de Sr y La, (M)Sr5La5CaO, presenta el menor rendimiento, de aproximadamente 10.45 ± 0.06 % a 750°C. El de mayor contenido de Sr y La obtenido a partir de acetato de calcio comercial, (M)Sr16La10CaO_AC, presenta un máximo rendimiento del 15.02 ± 0.04 % a 750°C. Finalmente, el obtenido a partir de cáscaras de huevo, (M)Sr16La10CaO, alcanza un valor de 17.35 % ± 0.04 a 750°C, y al aumentar a 800°C se alcanza el máximo rendimiento, de 18.45 ± 0.05 %.

Puede entonces inferirse que mayores concentraciones de Sr y La promueven la conversión de metano y la selectividad a etano y etileno, por lo tanto también el rendimiento de la reacción. Además, la procedencia de la sal precursora de calcio influiría en la actividad catalítica, siendo esta mejor cuando el calcio se obtiene a partir de las cáscaras de huevo. La presencia de trazas de MgO en las cáscaras puede ser la responsable de la mejora catalítica observada. En bibliografía se reporta al MgO como un compuesto activo y selectivo para el AOM [9].

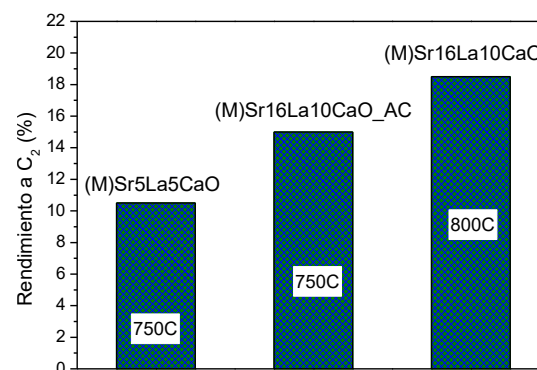


Figura 4. Máximo rendimiento a etano y etileno.

3.4. Difractogramas de Rayos X

En el difractograma del catalizador en polvo Sr5La5CaO (Figura 5), se detectan las señales principales de la especie Ca(OH)₂ (PDF #44-1481) y en menor medida las de CaCO₃ (PDF #5-586). Además, aparecen señales poco intensas del

La(OH)₃ (PDF #36-1482). El hidróxido y carbonato de calcio puede provenir del contacto de la muestra con el ambiente [7].

En la muestra Sr16La10CaO se detectan las mismas señales que en el catalizador previamente descrito. Sin embargo, las señales del carbonato de calcio se presentan menos intensas y aparecen nuevas señales del La(OH)₃ y las principales del SrCO₃ (PDF #5-418). La disminución de la intensidad de las señales de carbonatos podría deberse a que el sistema presenta menor cantidad de calcio, por lo que la carbonatación sería menor. Además, la aparición de nuevas señales de La y Sr se corresponde con la mayor concentración de estos elementos en el sistema catalítico.

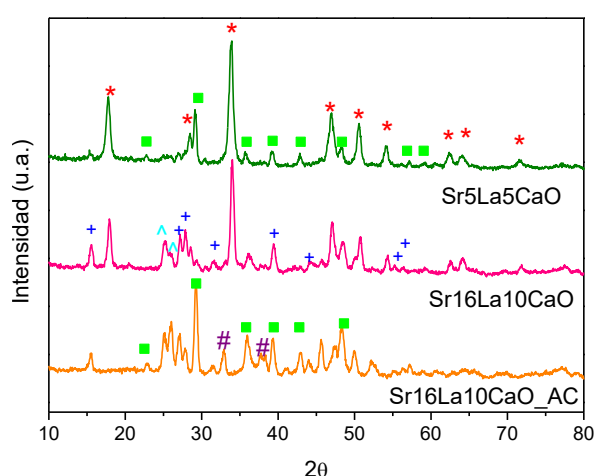


Figura 5. Difractogramas de rayos X de catalizadores en polvo. (^) SrCO₃, (*) Ca(OH)₂, (+) La(OH)₃, (■) CaCO₃, (#) CaO.

Por otro lado, Sr16La10CaO_AC presenta señales de La(OH)₃ y SrCO₃ al igual que el catalizador con misma composición proveniente de cáscaras de huevo. Sin embargo el calcio, en su mayoría se encuentra en la fase CaCO₃. Asimismo, se detectan señales nuevas, de menor intensidad que se corresponden con las del CaO (PDF #37-1497). Esto indica que el óxido no alcanza a hidratarse y/o carbonatarse en su totalidad, sino que parte del mismo se mantiene en la fase CaO.

Estas fases son las que se detectan en condiciones ambiente. Sin embargo, numerosos estudios indican que las mismas no estarían presentes en la atmósfera de reacción, debido a que se trabaja en presencia de CH₄ y O₂ a temperaturas elevadas. En bibliografía se reporta que el lantano se podría encontrar como La₂O₂CO₃ y/o La(OH)₃, el calcio como CaO y el estroncio como SrCO₃ [10].

3.5. Análisis EDX y XPS

En la Tabla 1 se presentan las relaciones atómicas entre los elementos activos de la capa catalítica calculadas a partir de análisis EDX y XPS. Puede observarse que en el catalizador (M)Sr5La5CaO, las relaciones Sr/Ca y La/Ca son mayores cuando son calculadas a partir de datos de XPS (0.09 y 0.05), que cuando lo son mediante EDS (0.03 y 0.01). Esto estaría indicando un enriquecimiento de la superficie de la capa catalítica en Sr y La. (M)Sr16La10CaO y (M)Sr16La10CaO_AC presentan comportamientos similares a los relatados previamente.

Sin embargo, comparando los dos catalizadores con igual composición pero provenientes de material orgánico y sintético, se puede detectar un enriquecimiento en Sr de la superficie mucho mayor en este último. En este sentido, Kanellopoulos y colaboradores en su estudio de catalizadores Sr-La-Ca postularon que si bien el Sr acelera el proceso de regeneración de sitios activos en la superficie catalítica, a partir de una determinada concentración su presencia comienza a ser desfavorable [10]. A altas concentraciones, este componente envenena la superficie debido a que la satura con carbonatos ultra estables. Esto dificulta el proceso de formación y descomposición de carbonatos que son los responsables de promover la vía selectiva de reacción. Esta puede ser una de las razones por la cual el catalizador (M)Sr16La10CaO es más activo y selectivo que (M)Sr16La10CaO_AC.

Tabla 1. Relación de concentraciones atómicas superficiales.

| Catalizador | La/Sr | Sr/Ca | La/Ca |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| (M)Sr5La5CaO | 0.53 ^a | 0.03 ^a | 0.01 ^a |
| | 0.54 ^b | 0.09 ^b | 0.05 ^b |
| (M)Sr16La10CaO | 0.6 ^a | 0.1 ^a | 0.06 ^a |
| | 0.4 ^b | 0.4 ^b | 0.18 ^b |
| (M)Sr16La10CaO_AC | 0.6 ^a | 0.1 ^a | 0.05 ^a |
| | 0.15 ^b | 1.1 ^b | 0.15 ^b |

^a Calculado a partir de datos de EDX

^b Calculado a partir de datos de XPS

A su vez, mediante XPS y EDX en todos los catalizadores se detectó la presencia de Mg, Al y Si en la capa catalítica. Los tres provendrían de la cordierita, la cual se compone de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, y para el caso de los catalizadores provenientes de material de desecho, parte del MgO puede provenir de las cáscaras de huevo.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se logró aprovechar cáscaras de huevo de gallina para la obtención de catalizadores de Sr-La/CaO, los cuales al ser depositados en monolitos cerámicos de cordierita resultaron activos y selectivos para la reacción de AOM. Las estructuras catalíticas con mayor contenido de Sr y La resultaron más activos que la de menor contenido. Los recubrimientos de los sistemas obtenidos a partir de cáscaras de huevo exhibieron una muy buena adherencia. Los mismos se presentaron de morfología homogénea y con un recubrimiento completo. Por XPS y EDS pudo detectarse una acumulación de Sr en la superficie del catalizador obtenido a partir del precursor de calcio comercial. A partir de un determinado valor de concentración de Sr, la actividad catalítica se ve negativamente afectada debido a que esto promueve las reacciones no selectivas. Por DRX pudo observarse que el calcio se encontraba mayormente en forma de hidróxido y carbonato. En los catalizadores con mayor contenido de estroncio y lantano, se detectaron las señales del La(OH)_3 y del SrCO_3 .

5. Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico del CONICET y de la Universidad Nacional del Litoral.

6. Referencias

- [1] K. Hoek, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 147 (2004) 25.
- [2] A.I. Olivios-Suarez, E.J.M. Hensen, J. Ruiz-Martinez, E.A. Pidko, J. Gascon, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 2965.
- [3] W. Nabgan, T.A.T. Abdullah, R. Mat, B. NAbgan, Y. Gambo, M. Ibrahim, A. Ahmad, A.A. Jalil, S. Triwahyono, I. Saeh, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79 (2017) 34.
- [4] K.M. Sundaram, M.M. Shreehan, E.F. Olszewski, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2010.

- [5] A. Peneteadó, E. Esche, D. Salerno, H.R. Godini, G. Wozny, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 7473.
- [6] B.M. Sollier, L.E. Gomez, A.V. Boix, E.E. Miró, *Applied Catalysis A: General*, 532 (2017) 65.
- [7] C. Bergamasco, *Tesina Lic. Química*, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina, 2016.
- [8] B.M. Sollier, L.E. Gomez, A.V. Boix, E.E. Miró, *Applied Catalysis A: General*, 550 (2018) 113.
- [9] Z. Kalenik, E.E. Wolf, *Catalysis Today*, 13 (1992) 255.
- [10] P.N. Kechagiopolous, L. Olivier, C. Daniel, A.C. Van Veen, J.W. Thybaut, G.B. Marin, C. Mirodatos, in *Small Scale Gas to Liquid Fuel Synthesis*, N. Kanellopoulos, Florida, CRC Press, 2015.

EFEITO DO NÍQUEL SUPORTADO NO ÓXIDO MISTO DO TIPO PEROVSKITA LaFeO_3 PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Auta Narjara de Brito Soares^{a,*}, Karina Tamião de Campos Roseno^{a,b}, Martin Schmal^{a,c}, Reinaldo Giudici^a

^aLaboratório de Pesquisa e Inovação em Processos Catalíticos/Departamento de Engenharia Química/Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil

^bPrograma de Pós Graduação em Engenharia Mecânica/Universidade Santa Cecília, Santos, Brasil

^cNUCAT/Programa de Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

*E-mail: autanarjara@usp.br

Resumo

Perovskitas sintetizadas pelo método de Pechini foram avaliadas como catalisadores para a reação de oxidação parcial do metano. O efeito de partículas metálicas de níquel impregnadas por via úmida sobre as perovskitas também foi avaliado para a mesma reação. As amostras foram caracterizadas por análises termogravimétricas (TGA/DTGA), difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e redução a temperatura programada (TPR). Os testes catalíticos foram realizados a 700°C, a pressão atmosférica, para uma vazão de alimentação de 200 cm³.min⁻¹. As amostras impregnadas com níquel apresentaram maior conversão e seletividade para a reação de oxidação parcial, como esperado devido a reatividade do metal usado como fase ativa no catalisador proposto.

Palavras chave: perovskitas, níquel, oxidação parcial do metano, hidrogênio, reforma do metano.

Abstract

Perovskites synthesized by the Pechini method were evaluated as catalysts for the partial oxidation reaction of methane. The effect of wet impregnated nickel metal particles on perovskites was also evaluated for the same reaction. The samples were characterized by thermogravimetric analysis (TGA / DTGA), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and programmed reduction temperature (TPR). The catalytic tests were carried out at 700 °C at atmospheric pressure for a feed rate of 200 cm³.min⁻¹. The samples doped with nickel showed higher conversion and selectivity to the partial oxidation reaction, as expected due to the reactivity of the metal used as the active phase in the proposed catalyst.

Keywords: perovskites, nickel, partial oxidation methane, hydrogen, methane reforming.

1. Introdução

Dentre os diversos fatores considerados em um projeto industrial, um dos mais relevantes é o custo operacional [1]. O alto investimento das plantas de geração de gás de síntese, cerca de 50% do investimento total para plantas de metanol e amônia [2], por exemplo, torna necessário um grande esforço de inovação e pesquisa para otimizar os processos de reforma.

A oxidação parcial devido ao seu caráter levemente exotérmico é uma boa opção para aumentar a eficiência comparada a outros processos, como a reforma a vapor [3]. Há uma vasta literatura indicando que catalisadores de metais nobres como Rh, Ru e Pt são os mais eficientes para esses processos [4–6]. No entanto, o custo desses materiais limita o uso. Sendo assim, industrialmente o níquel continua sendo mais atraente devido a sua reatividade e baixo custo, apesar da sua facilidade em sofrer desativação atribuída a deposição de coque.

Na busca por catalisadores ativos nas reações de reforma de hidrocarbonetos, os precursores óxidos do tipo perovskita ABO_3 são ótimos candidatos. A estrutura de uma perovskita pode ser modificada para obtenção de materiais ativos, seletivos e estáveis para diversas aplicações, como a produção de gás de síntese. Estes sistemas exibem estabilidade térmica elevada em uma ampla faixa de temperatura, assim como alta capacidade de estocagem e condutividade do íon oxigênio[7]. Os precursores do tipo perovskita não apenas preenchem os requisitos de estabilidade para as reações de reforma, mas atuam também como suporte de partículas ativas formadas por redução prévia ou mesmo *in situ* dos cátions B, formando cristalitos metálicos bem dispersos e estáveis sobre a matriz óxida AO_x [8,9].

As características de catalisadores contendo metais baratos em sua composição, como níquel, ferro e cobalto, para os processos de oxidação têm sido estudados [10–12]. Esses estudos possibilitaram verificar as diferenças entre as seletividades dos produtos entre os catalisadores, a relação H_2/CO e abrem caminho para um melhor entendimento do caminho reacional.

Dentro deste contexto, a preparação de catalisadores que utiliza precursores com estrutura perovskita é interessante pois, quando submetidos ao meio reacional a alta temperatura, estes materiais adquirem grandes quantidades de partículas metálicas de tamanho nanométrico dispersas em uma matriz óxida[13,14].

No presente trabalho, um catalisador de níquel

suportado no óxido misto com estrutura tipo perovskita $LaFeO_3$ foi avaliado na reação de oxidação parcial do metano (OPM) para produção de gás de síntese. Os catalisadores foram caracterizados por análises termogravimétricas, redução a temperatura programada (TPR), difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

2. Experimental

Síntese dos óxidos tipo Perovskita

Para a obtenção da perovskita $LaFeO_3$, foi empregado o método de Pechini, segundo o qual foram preparadas soluções 0,4M de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 99% de pureza), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Aldrich, 98% de pureza), e 1,1M de ácido cítrico (AC) (Aldrich, 99,5% de pureza). As soluções dos nitratos metálicos foram misturadas a temperatura ambiente de modo a obter uma mistura equimolar dos cátions, adicionando em seguida a solução de AC. A solução obtida foi levada para aquecimento em banho de silicone até 60°C sob agitação a 400 rpm por 30 minutos. A seguir, foi adicionada uma solução de etileno glicol (EG) (Aldrich, 99% de pureza) na razão de AC:EG= 3:2 e a temperatura foi elevada à 83°C. Após, cerca de 4h, a mistura, continuamente agitada nesta temperatura, polimerizou-se, dando origem a um sólido de aspecto esponjoso, o qual foi levado para secagem em estufa durante 12 horas. O sólido seco foi macerado e levado para calcinação em forno mufla até atingir a temperatura de 700°C, a uma taxa de 5°C/min, e permaneceu nessa temperatura por 3 horas.

Para a amostra dopada com níquel foi utilizado o método de impregnação por via úmida. Neste procedimento foi utilizado nitrato de níquel hexahidratado, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 99,99%) a ser impregnado afim de se obter 15%Ni na perovskita. A massa de nitrato foi pesada na proporção de níquel desejada e dissolvida 0,5 mL de água ionizada. A solução de níquel foi gotejada sobre a massa da perovskita $LaFeO_3$, onde a cada gota o composto era macerado a fim de favorecer a impregnação do níquel. Em seguida a mistura foi levada para secagem na estufa por aproximadamente 17 horas a 120°C. As perovskitas $LaFeO_3$ e $LaFeO_3$ com 15% de níquel foram denotadas como LF e LF_15Ni, respectivamente.

Caracterização dos óxidos tipo Perovskita

Análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento DTG-60H Shimadzu a fim de avaliar a estabilidade dos

precursores catalíticos (resinas poliméricas) sintetizados. Para esta técnica, uma massa de 10 mg da amostra foi aquecida entre 25° e 1000°C, a uma taxa de 10°C/min sob fluxo de 100 cm³/min ar sintético e monitorada a perda de massa.

A análise de Difração de Raio X (DRX) foi realizada em um equipamento Miniflex da Rigaku, com faixa de 10-80° para o ângulo de Bragg, velocidade de varredura de 1 s/passos e 0,05 como tamanho do passo. Essa análise permitiu identificar as estruturas cristalinas das amostras.

Para avaliação morfológica das partículas foram realizadas análises de Microscopia de Transmissão (TEM). O equipamento de TEM utilizado foi um modelo JEOL JEM 2100 com tensão de aceleração máxima de 200 kV; resolução de 0,23 nm (ponto) e 0,14 nm (rede); magnificação máxima de 1.500.000 vezes e detector HAADF (“High Angle Annular Dark Field”).

Os perfis de Temperatura de Redução Programada (TPR) foram obtidos a partir de um detector de condutividade térmica (TCD). A análise foi realizada com base em uma mistura de 1,5% H₂/Ar, partindo de 30°C até 1000°C a 10°C/min, sob vazão de 30 mL. min⁻¹.

Testes catalíticos

Os catalisadores foram avaliados na reação de oxidação parcial do metano a pressão atmosférica e 700°C. Uma massa de 60 mg de amostra foi posicionada entre duas camadas de lã de quartzo em um reator de quartzo na forma de “U” com fluxo descendente, aquecido por um forno com programador de temperatura. A temperatura do fluxo foi medida com um termopar instalado na altura do leito e controlada por um regulador. Anterior aos testes catalíticos, as perovskitas foram reduzidas em fluxo de H₂ a 50 cm³.min⁻¹, até 650°C com taxa de 10°C/min, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Em seguida, os testes catalíticos foram conduzidos com razão de alimentação CH₄/O₂= 2/1 e vazão total de 200 cm³.min⁻¹. Os gases efluentes do reator foram analisados por um cromatografo a gás Perkin Elmer N2000, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna capilar (Carboxen 1010), utilizando He como gás de arraste. Os produtos identificados foram H₂, CO, CO₂, eteno e etano. Os gases de alimentação CH₄ e O₂ e o gás de redução H₂ são de alta pureza (99,995%).

3. Resultados e discussão

Caracterizações

As curvas de TGA/DTG da amostra LF (Figura 1) permitem entender as transformações que ocorreram através da perda de massa durante o aquecimento. A faixa de temperatura compreendida até cerca de 200°C revela uma redução na massa devido a liberação de água estrutural e substâncias voláteis. A região entre 200°C e 400°C corresponde a formação do óxido misto com estrutura característica perovskita, indicada através do pico de formato íngreme como resultado da liberação dos gases nitrogenados e outros compostos orgânicos. A partir de 450°C é possível notar a liberação dos compostos nitrogenados restantes e demais compostos orgânicos ou inorgânicos que possam ter se formado durante a reação. A curva termodiferencial (DTG) revela a natureza fortemente exotérmica da reação através do pico em 360°C, no qual há a formação do material desejado. A partir dessa temperatura é possível notar duas pequenas oscilações na curva, apontando concordância com a curva de TGA em relação a liberação dos compostos residuais da reação. O material apresenta comportamento estável a partir de 600°C, de modo que não é possível ver nenhuma alteração com o aumento da temperatura. Considerando este fato, foi indicada a temperatura de 650°C para a etapa de calcinação do material.

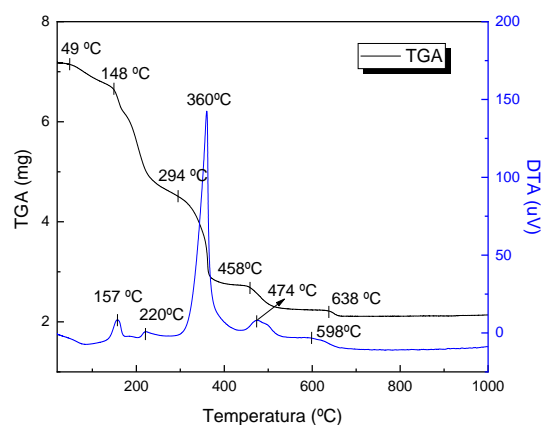


Figura 1. Curva de TGA e DTG da perovskita LaFeO₃.

Os difratogramas de raio X (Figura 2) mostram que a impregnação com níquel não modificou a estrutura ortorrômbica do óxido tipo perovskita, acrescentando apenas os picos característicos do metal. O tamanho médio de cristallitos foram calculados por meio da equação de Scherrer, e foram obtidos valores de 28 nm para as amostras LF e LF₁₅Ni. A distribuição do tamanho de partícula dos nanocristais é sensível tanto ao método de síntese quanto a temperatura de calcinação do material [15,16]. A calcinação provoca alterações texturais e morfológicas nas

partículas, como resultado da redução da área superficial devido à sinterização do material, como é possível observar na Figura 3. O tamanho de cristalito encontrado na Figura 3 está em concordância com os calculados pela equação de Scherrer.

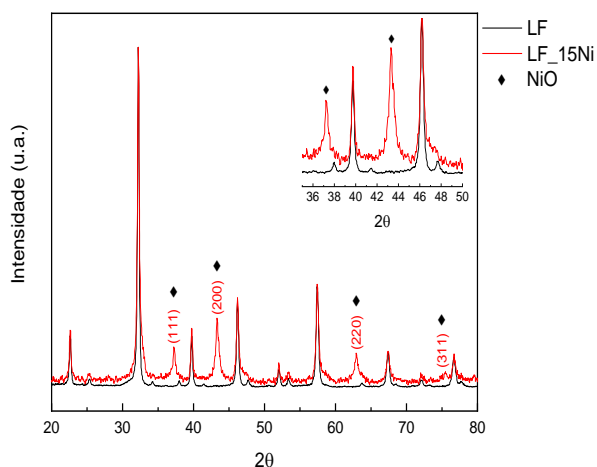


Figura 2. DRX das amostras LF e LF_15Ni

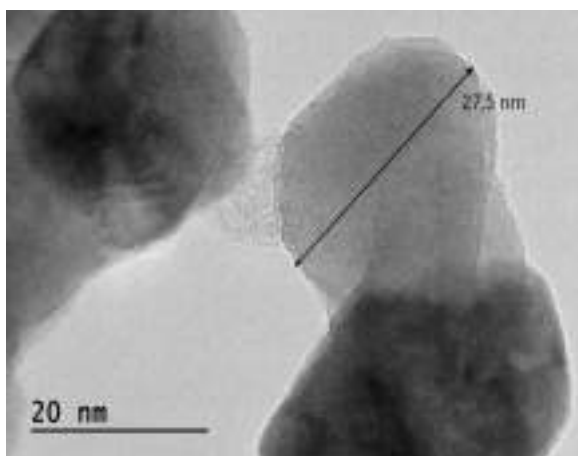


Figura 3. Efeito da sinterização na amostra LF_15Ni.

A análise de redução a temperatura programada, Figura 4, forneceu informações sobre o estado de oxidação e a interação entre o metal e o óxido. O perfil apresentou um comportamento gaussiano, onde foi possível visualizar duas regiões. A primeira é um ombro na curva, indicando que houve um início de redução. A seguir, na segunda região, a taxa de redução cresceu exponencialmente com o aumento da temperatura até um valor máximo. Posteriormente, essa taxa decresceu indicando que a redução do óxido (NiO) a metal (Ni⁰), equação 1 [17].

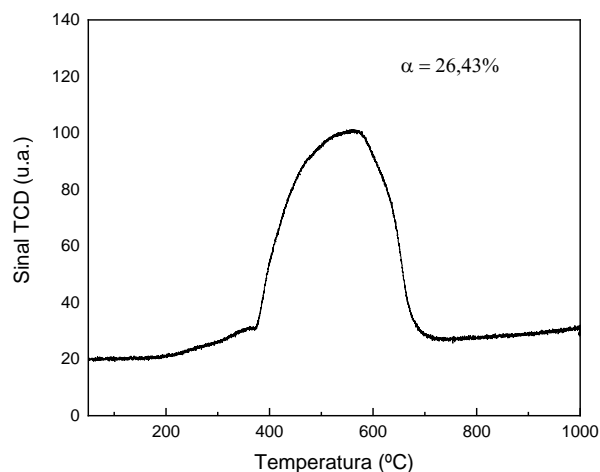


Figura 4: Perfil de TPR da amostra LF_15Ni

Avaliação Catalítica

A Figura 5 e Tabela 1 mostram, respectivamente, as conversões de CH₄ e os resultados de seletividade e razão H₂/CO obtidas na reação de POM para os catalisadores LF e LF_15Ni. Verifica-se que o catalisador LF apresentou conversão de CH₄ em torno de 27%, enquanto a amostra com Ni teve o dobro de conversão.

Com W/F igual a 0.40 Kg.s.mol⁻¹ as taxas foram 1,56 e 3,30 mol.g⁻¹.s⁻¹ para LF e LF_15Ni, respectivamente, indicando que o catalisador com Ni apresentou o dobro da atividade do catalisador sem a presença do Ni. Nota-se que a seletividade também aumentou duas vezes em relação a perovskita pura. Este valor está em acordo com Tamião et al [11] para as mesmas condições experimentais (W/F=0.40), onde a conversão foi 28% e a seletividade para H₂ igual 16,6%. Importante é que o catalisador LF_15Ni, apresentou baixa seletividade de CO₂ quando comparado com o catalisador LF. Estes resultados estão de acordo com Dai et al. [17] para a perovskita LaFeO₃.

O níquel é conhecido como um substituto potencial aos metais nobres como fase ativa para as reações de reforma do metano. No entanto, apresenta a desvantagem da desativação atribuída a formação de coque durante a reação de POM. Entretanto, o catalisador de Ni suportado na perovskita se manteve estável sob fluxo reagente. Uma possibilidade para este resultado é que a desativação por deposição de carbono pode ser minimizada caso as espécies metálicas sejam bem dispersas na superfície do catalisador [11,18].

Nota-se nos resultados de seletividade que a amostra LF formou grande quantidade de CO₂, além de etano e eteno quando comparada ao catalisador com níquel.

Porém, o que sugere-se para explicar a atividade

dessas amostras é que inicialmente, o metano e oxigênio foram adsorvidos na superfície do catalisador formando CO, CO₂ e H₂O através das reações de oxidação total e parcial do metano. Além de ocorrer a reoxidação das espécies metálicas formando óxidos de Ni. A presença de óxido de Ni favorece a oxidação do metano. No entanto, o Ni suportado na perovskita, a qual apresenta a propriedade de mobilidade do oxigênio (redox), favoreceu a formação do gás de síntese em uma razão H₂/CO de 2 apropriada para a utilização no processo de Fischer-Tropsch.

A alta razão H₂/CO também observada com a perovskita LF pode ser devido a predominância das reações de reforma a vapor (CH₄ + H₂O → 3H₂ + CO) e Shift (CO + H₂O → CO₂ + H₂).

Etano e eteno foram produtos de reação apenas com o catalisador LF. A formação destes hidrocarbonetos são atribuídas a reações secundárias. Em particular, ocorre a associação oxidativa do metano formando etano (2CH₄ + 1/2O₂ → H₂O + 1/2C₂H₆) e em paralelo a desidrogenação do C₂H₆ a C₂H₄ (C₂H₆ → C₂H₄ + H₂) [11].

Figura 5. Teste de 3 horas para reação de oxidação Parcial nos catalisadores LF e LF₁₅Ni.

Tabela 1. Testes catalíticos da POM durante 3 h sob fluxo reagente.

| Catal. | X CH ₄ (%) | H ₂ /CO | Seletividade (%) | | | | |
|---------------------|-----------------------------|--------------------|------------------|----|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | H ₂ | CO | CO ₂ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₆ |
| LF | 27 | 3,4 | 30 | 9 | 57 | 2 | 2 |
| LF ₁₅ Ni | 56 | 2,1 | 60 | 30 | 9 | 0 | 0 |

4. Conclusões

As amostras sintetizadas pelo método de Pechini apresentam tamanho nanométrico de cristais. As partículas da amostra dopada, devido aos processos de calcinação, apresentaram maior efeito de sinterização. Em contrapartida, por estarem dopadas com níquel a reatividade na reação de oxidação parcial foi bem mais evidenciada do que na amostra sem níquel. A presença do metal também favoreceu a formação dos produtos de interesse, como era esperado por ser o níquel bastante utilizado como fase ativa nos processos de reforma de hidrocarbonetos.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio dado pela Agência CNPq.

6. Referências

- [1] J.L.G. Peña, M. A; Gomez, G. P; Fierro, New catalytic routes for syngas and hydrogen production, *Appl. Catal. A Gen.* 144 (1996) 7–57.
- [2] S.C.S.C. Freni, Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions, *J. Power.* 87 (2000) 28–38.
- [3] I. Dybkjær, C. V Ovesen, N.C. Schjødt, J. Sehested, S.G. Thomsen, Journal of Natural Gas Science and Engineering Natural gas to synthesis gas e Catalysts and catalytic processes, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 3 (2011) 423–459. doi:10.1016/j.jngse.2011.03.004.
- [4] Y.U.N.H. Hu, E.L.I. Ruckenstein, Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO 2 Reforming, *Adv. Catal.* 48 (2004) 297–345. doi:10.1016/S0360-0564(04)48004-3.
- [5] M. Khajenoori, M. Rezaei, B. Nematollahi, Preparation of noble metal nanocatalysts and their applications in catalytic partial oxidation of methane, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 981–986. doi:10.1016/j.jiec.2012.11.020.
- [6] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima, Production of synthesis gas via methane reforming with CO 2 on noble metals and small amount of noble- (Rh-) promoted Ni catalysts, *J. Catal.* 31 (2006) 555–561. doi:10.1016/j.jcattod.2005.06.010.
- [7] C. Zener, Interaction between the d-Shells in the Transition Metals: Ferromagnetic Compound of Magnese with Perovskite Structure., *Ferromagn. Compd. Manganese.* 82 (1950) 403–405.
- [8] M. De Santana, R. Crisóstomo, R. Neto, F. Bellot, P. Bargiela, G. Carneiro, C. Resini, E. Carbó-argibay, Perovskite as catalyst precursors in the partial oxidation of methane : The effect of cobalt , nickel and pretreatment, *J. Catal.* 299 (2018) 229–241. doi:10.1016/j.jcattod.2017.06.027.
- [9] M.B. Bellakki, B.J. Kelly, V. Manivannan, Synthesis, characterization, and property studies of (La, Ag) FeO₃ (0.0 < x < 0.3) perovskites, *J. Alloys Compd.* 489 (2010)

- 64–71. doi:10.1016/j.jallcom.2009.08.059.
- [10] C.R.B. Silva, N.F.P. Ribeiro, M.M.V.M. Souza, Partial oxidation of methane over Ni – Co perovskite catalysts, *Catal. Commun.* 12 (2011) 665–668. doi:10.1016/j.catcom.2010.12.025.
- [11] K.T.C. Roseno, R. Brackmann, M.A. da Silva, M. Schmal, Investigation of LaCoO₃, LaFeO₃ and LaCo_{0.5}Fe_{0.5}O₃ perovskites as catalyst precursors for syngas production by partial oxidation of methane, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 18178–18192. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.07.207.
- [12] K. Rida, M. a. Peña, E. Sastre, a. Martinez-Arias, Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO₃ perovskite prepared by Pechini method, *J. Rare Earths.* 30 (2012) 210–216. doi:10.1016/S1002-0721(12)60025-8.
- [13] S. Maria, D. Lima, J. Mansur, D.D.E. Química, U. Federal, D.S. Carlos, R.W. Luís, S.C. Sp, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS LaNi(1-X)CoXO₃ COMO PRECURSORES DE CATALISADORES PARA A CONVERSÃO DO METANO A GÁS DE SÍNTESE PELA REFORMA COM CO₂, *Quim. Nova.* 30 (2007) 298–303.
- [14] G. Carneiro, D. Araujo, S. Lima, C. Rangel, L. Garcı, V. La, M.A. Pen, Characterization of precursors and reactivity of LaNi_{1-x}Co_xO₃ for the partial oxidation of methane, 108 (2005) 906–912. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.044.
- [15] N. An, I.Y. Mittova, O. V Almjasheva, S.A. Kirillova, V. V Gusarov, Influence of the Preparation Conditions on the Size and Morphology of Nanocrystalline Lanthanum Orthoferrite, *Glas. Phys. Chem.* 34 (2008) 756–761. doi:10.1134/S1087659608060138.
- [16] P. V. Gosavi, R.B. Biniwale, Pure phase LaFeO₃ perovskite with improved surface area synthesized using different routes and its characterization, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 324–329. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.09.005.
- [17] X. Dai, C. Yu, Q. Wu, Comparison of LaFeO₃, La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃, and La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O₃ perovskite oxides as oxygen carrier for partial oxidation of methane, *J. Nat. Gas Chem.* 17 (2008) 415–418. doi:10.1016/S1003-9953(09)60019-0.
- [18] G. Gonza, F. Pompeo, N.N. Nichio, M. Montes, Characterization of Ni / SiO₂ and Ni / Li-SiO₂ catalysts for methane dry reforming, 108 (2005) 856–862. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.024.

EFFECTO DE LA ADICION DE CARGA DE Mo EN OXIDOS MIXTOS Ni-Mo-O PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO A ETILENO

Gino Picasso Escobar^a, Rosario Sun Kou^b, Renato Barba Encarnación^a

^a *Laboratorio de Investigación de Físicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru s/n, Rímac, Lima, Perú.*

^b *Sección Química, Departamento de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, San Miguel, Lima, Perú.*

*E-mail: renatobarbae@gmail.com

Resumen

Este estudio tiene como objetivo evaluar el efecto de la adición de carga de Mo en la actividad catalítica de los óxidos mixtos de Ni-Mo-O en la reacción de deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano a etileno. Los catalizadores fueron preparados por el método de coprecipitación usando $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ (2M) como agente precipitante, posteriormente fueron calcinados a 450 °C por 4 h. Los catalizadores NiMo-x, donde x representa la relación atómica $x = \text{Mo}/(\text{Ni} + \text{Mo})$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ y 1), fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), sorción de N_2 (método BET), reducción a temperatura programada (TPR- H_2), espectroscopia Raman (LRS) y análisis termogravimétrico (TGA- O_2). Los catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni-Mo-O presentaron una mezcla de estructuras cristalinas tipo $\alpha\text{-NiMoO}_4$ y $\beta\text{-NiMoO}_4$ con propiedades superficiales de materiales mesoporosos, y se evidenció el efecto de la adición de carga de Mo sobre la red de NiO con el aumento de su área superficial. La adición de óxido de molibdeno sobre el NiO modificó fuertemente el rendimiento catalítico, dependiendo de la composición del catalizador. El catalizador con $x = 0.2$ presentó el mayor rendimiento a etileno (17%) con una selectividad a etileno (81 %) y una conversión de etano (21%), debido probablemente al aumento en la incorporación de cationes Mo^{+6} en coordinación tetraédrica ($\beta\text{-NiMoO}_4$), como fue observado en los espectros Raman y los análisis XRD.

Palabras clave: Etano, etileno, deshidrogenación oxidativa, óxidos mixtos Ni-Mo-O

Abstract

The aim of this study was to evaluate the effect of the addition of Mo charge on the catalytic activity on Ni-Mo-O mixed oxides as catalysts in the oxidative dehydrogenation reaction (ODH) of ethane to ethylene. The catalysts were prepared by the coprecipitation method using $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (2M) as a precipitating agent, then calcined at 450 °C for 4 h. The NiMo-x catalysts, where x represents the atomic ratio $x = \text{Mo}/(\text{Ni} + \text{Mo})$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ and 1), were characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 sorption (BET method), temperature-programmed reduction (TPR- H_2), Raman spectroscopy (LRS) and thermogravimetric analysis (TGA- O_2). The catalysts based on Ni-Mo-O mixed oxides showed a crystalline structure type $\alpha\text{-NiMoO}_4$ and $\beta\text{-NiMoO}_4$ with surface properties of mesoporous materials, and the effect of the addition of Mo to the NiO lattice allowed the increase of the surface area. The addition of molybdenum oxide on the NiO strongly modified the catalytic performance, depending on the composition of the catalyst. The mixed catalyst with $x = 0.2$ presented the highest yield to ethylene (17%) with selectivity to ethylene (81%) and conversion of ethane (21%), probably due to the increasing in the incorporation of Mo^{+6} cations in tetrahedral coordination ($\beta\text{-NiMoO}_4$), verified by the Raman spectra and XRD analysis.

Keywords: Ethane, ethylene, oxidative dehydrogenation, Ni-Mo-O mixed oxides.

1. Introducción

En 2015, las reservas de gas natural en el Perú se estiman en alrededor de 15 trillones de pies cúbicos (TPC). Esto representa la cuarta mayor reserva de gas en Latinoamérica, por debajo de Venezuela, México y Brasil respectivamente. En ese contexto, Camisea (Cusco), la reserva de gas natural más importante del Perú es diez veces mayor que cualquier otra descubierta en nuestro territorio y una de las más importantes en la región. Sus reservas probadas y probables de gas natural ascienden a 11 TPC con una composición aproximada de 10% de etano [1]. Hoy en día, la mayor parte del etileno se produce por craqueo con vapor de hidrocarburos, un proceso ineficiente desde un punto de vista energético, por lo que aún es de interés la búsqueda de alternativas para producir etileno de una manera más energéticamente favorable. Por esta razón, la reacción ODH de etano a etileno usando catalizadores heterogéneos se considera una alternativa viable e interesante para la fabricación industrial de etileno a temperaturas muy inferiores a la técnica por craqueo térmico [2].

El etileno es una de las materias primas más importantes en la industria petroquímica. Entre los productos químicos orgánicos, el etileno ocupa el primer lugar. Se utiliza para sintetizar polímeros, estireno, óxido de etileno, cloruro de vinilo, monómeros de acetato de vinilo, hidrocarburos funcionalizados (como dicloroetano, etilbenceno, acetaldehído y etanol) y muchos otros productos básicos e intermedios [3].

Por otro lado, es conocido que el NiO es muy activo pero muy poco selectivo para la reacción ODH de etano. Sin embargo, con la presencia de ciertos promotores, tales como Mo [4], Nb, V [5] o Sn [6] se pueden alcanzar selectividades muy altas. Un estudio relacionado con la reacción ODH de etano usando NiMoO₄ como catalizador presentó una alta selectividad a etileno (100%) y una conversión de etano menor a 10%, a una temperatura de 560 °C [4]. El mismo estudio señaló que el NiMoO₄ cuando fue soportado en Al₂O₃ y SiO₂ mejora su conversión de etano hasta un 15% a 560 °C de temperatura, en condiciones experimentales de P= 1 atm, Tr= 470- 650 °C, C₂H₆/O₂= 2 y Wcat= 0.1 g.

Este trabajo tiene como objetivo evaluar el efecto de la carga de Mo (MoO₃) en los óxidos mixtos Ni-Mo-O, preparados por el método de precipitación, en sus propiedades estructurales y comportamiento catalítico en la reacción ODH de etano a etileno estudiados en un rango de 250-550 °C.

2. Experimental

2.1 Preparación de catalizadores

Los catalizadores mixtos NiMo-x, donde x representa la relación atómica $x = \text{Mo}/(\text{Ni} + \text{Mo})$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ y 1), se prepararon por el método de coprecipitación, en el cual una mezcla de disoluciones acuosas de Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich) y (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Merck) se agitaron durante 30 minutos, luego la solución fue calentada a 85 °C y seguidamente se comenzó a agregar el agente precipitante NH_{3(ac)} 2M (Merck) gota a gota sobre agitación vigorosa hasta obtener una solución a pH= 7.5 (pH inicial≈ 4.75). Posteriormente, las muestras se secaron a 95 °C durante 12 h y se calcinaron en aire a 450 °C durante 4 h con una rampa de 7 °C/min.

2.2 Caracterización de catalizadores

Para la identificación de las fases cristalinas presentes en los catalizadores se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro Bruker modelo D2 PHASER haciendo un barrido de 10 a 70° a una velocidad de 0.04°/s. La sorción de N₂ (BET) se utilizó para evaluar las propiedades texturales de los catalizadores, usando un equipo Micromeritics GEMINI-VII serie T, perteneciente al Laboratorio Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias (UNI), las muestras previamente fueron desgasificadas con He a 200 °C durante 2 h y para los análisis se empleó N₂ a 77 K. La espectroscopía de Laser Raman (LRS) se utilizó para identificar las frecuencias vibraciones de los óxidos o especies mixtas formadas, usando un equipo Horiba serie XploRA. Se utilizó un láser verde con longitud de onda de 532 nm sobre un rango de 200-1400 cm⁻¹, con una potencia de láser de 10mW. Este equipo pertenece al Laboratorio de Investigación de Electroquímica aplicada de la Facultad de Ciencias (UNI). El estudio de reducibilidad de los catalizadores se llevó a cabo mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR-H₂) usando un equipo Micromeritics ChemiSorb 2720, en un rango de temperatura de 25- 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de 25 mL/min de una mezcla gaseosa 10% H₂/N₂. El análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó para determinar la pérdida de masa de los materiales, en función del aumento de la temperatura. Fue realizado utilizando un equipo PerkinElmer modelo STA6000, donde se utilizó 10 mg aprox. de catalizador sin calcinar. Los análisis fueron realizados en atmósfera oxidante (O₂), para simular la pérdida de masa de los materiales que ocurre en el proceso de calcinación.

2.3 Pruebas catalíticas

Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo (diámetro interno de 13 mm y 40 cm de longitud), con un termopar tipo K para el seguimiento térmico de la reacción. Se usó una masa de 250 mg de catalizador, mezclado con 500 mg de cuarzo en polvo con el fin de favorecer una distribución homogénea de la temperatura en el reactor. Los catalizadores NiMo-x se tamizaron hasta obtener un tamaño de partícula (150 μm). Las concentraciones de los gases de alimentación fueron: 90% He UHP, 5% O₂ y 5% C₂H₆. El flujo total de la alimentación de los gases fue 31.3 mL/min a una relación W/F= 0.48 g.s/mL. El rango de temperaturas empleado en el reactor fue de 250- 550 °C. Además, se estudió la selectividad a etileno en función de la conversión de etano para una relación variable de 0.15- 2 g.s/mL a una temperatura fija de 500 °C. Para todas las medidas, la conversión de etano y la selectividad a etileno se calcularon basándose en el balance de carbono con un error experimental inferior al 5%.

Los productos obtenidos fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases VARIAN-450 dotado con una columna empacada Carboxen B, con detector FID (para la detección de etano y etileno) y otro detector TCD (para la detección de CO₂). Para evitar la formación de CO y coque se trabajó con exceso de O₂ (C₂H₆/O₂= 1/1).

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de catalizadores

Los análisis de XRD de los catalizadores mixtos NiMo-x ($x = 0.05, 0.1, 0.2$ y 0.5) presentaron en su estructura una mezcla de fases cristalinas tipo α -NiMoO₄, β -NiMoO₄ y NiO (Figura 1), formando una solución sólida [7]. Además, en el catalizador NiMo-0.2 se observa la presencia de un pico intenso en 26.8° característico a la fase β -NiMoO₄ con una mayor intensidad comparado a los demás catalizadores mixtos, esto se explica probablemente a que este catalizador posee un exceso de NiO relativo a la especie NiMoO₄ [8]. Los catalizadores puros NiMo-0 y NiMo-1 presentaron picos característicos del NiO cúbico y α -MoO₃ ortorrómbico, respectivamente [7].

Las isothermas de sorción de N₂ de los catalizadores NiMo-x se observan en la Figura 2. Estas corresponden al tipo IV según la nomenclatura IUPAC, típico de sólidos micro-mesoporosos con predominio de la mesoporosidad (Tabla 1). Además, se observa que la isoterma del catalizador NiMo-0.2 posee una mayor histéresis tipo H1, en comparación con el resto de muestras,

que se atribuye a la presencia de poros cilíndricos abiertos. Este aumento en el bucle se debe probablemente a la mayor presencia de mesoporosidad (63 m²/g) correspondiente a la fase mayoritaria de β -NiMoO₄ en el catalizador, como se observa en la Figura 1. Los óxidos mixtos presentan una mayor área superficial BET respecto a los puros (Tabla 1) debido probablemente a la formación de especies estequiométricas de α -NiMoO₄ y β -NiMoO₄ en una mezcla de fases, que se incrementa con el aumento de carga de MoO₃ [7-9].

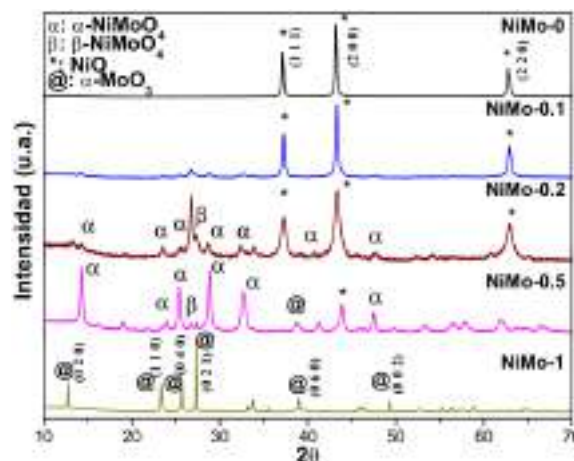


Figura 1. XRD de los catalizadores NiMo-x.

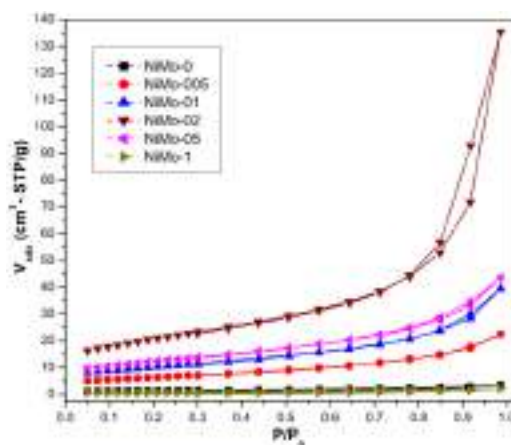


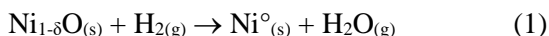
Figura 2. Isothermas de sorción de N₂ de los catalizadores NiMo-x.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores NiMo-x.

| Catalizador | S _{BET} (m ² .g ⁻¹) | S _{MESO} (m ² .g ⁻¹) | D _p ^a (nm) |
|-------------|--|---|-------------------------------------|
| NiMo-0 | 4 | 2 | 9 |
| NiMo-0.05 | 22 | 20 | 8 |
| NiMo-0.1 | 35 | 30 | 9 |
| NiMo-0.2 | 72 | 63 | 13 |
| NiMo-0.5 | 43 | 37 | 8 |
| NiMo-1 | 2 | 1 | 7 |

^aTamaño de poro evaluado por método BJH

En la Figura 3 se presentan los perfiles TPR-H₂ de los catalizadores NiMo_x. El catalizador NiMo-0 muestra dos regiones de reducción a 280 y 388 °C, la primera banda es atribuida a la reducción de Ni(III) formado en la red de Ni_{1-δ}O para balancear la presencia de vacancias (δ), la segunda región es atribuido a la reducción de óxido de Ni(II) a Ni⁰ de acuerdo con la Ecuación 1 [10]:



La introducción del Mo en la estructura del NiO ha significado una inhibición de la reducibilidad en el catalizador mixto y disminuye la tendencia a la combustión total del etano. En el perfil de TPR-H₂ del catalizador NiMo-0.05 se observa un desplazamiento del pico de Ni(II) a mayores temperaturas y con el aumento de la carga de MoO₃ el desplazamiento ocurre a menores temperaturas, y la aparición de regiones de reducción a temperaturas mayores de 684 °C, que podría ser atribuido probablemente a la incorporación de especies de iones de Ni en posiciones tetraédricas en la estructura β-NiMoO₄, mientras que algunas posiciones octaédricas del Mo permanecen vacantes [7-8]. El perfil de TPR-H₂ del catalizador NiMo-1 puede dividirse en dos etapas. La primera etapa de reducción comienza a 550 hasta 750 °C, debido a la reducción del MoO₃ (Ecuación 2). La segunda etapa implica el proceso de reducción del MoO₂ (Ecuación 3), con un amplio rango de temperatura de reducción mayor a 800 °C [11-12].

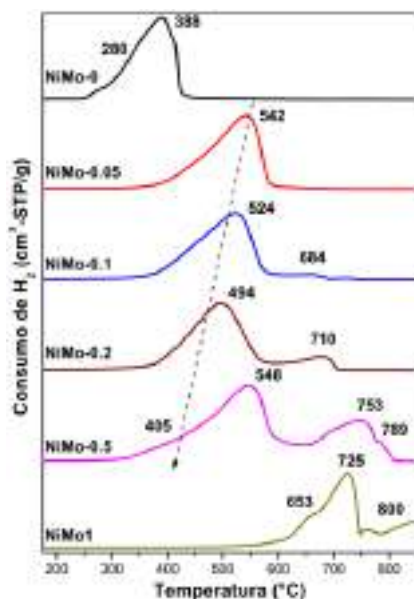
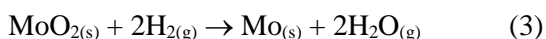
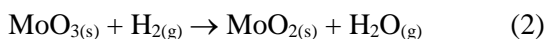


Figura 3. Perfiles de TPR-H₂ de los catalizadores NiMo-x, donde x= 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 y 1.

En la Figura 4 se observan los espectros Raman de los catalizadores NiMo-x, donde se observa en

el catalizador puro NiMo-0, la presencia de NiO por las dos bandas anchas que corresponden al modo óptico longitudinal de un fonón (LO a 480 cm⁻¹) y un modo 2LO a 1070 cm⁻¹ [13]. En los catalizadores NiMo-0.05, NiMo-0.1 y NiMo-0.2 se observa que hay una alteración en la atmósfera de NiO por la disociación de la banda a 480 cm⁻¹ en dos bandas a 360 y 540 cm⁻¹ y también por la formación de una banda alrededor de 695 cm⁻¹, correspondiente al enlace Ni-Mo-O. Además, se observa la formación de bandas a 808, 881 y 935 cm⁻¹, correspondientes a especies coordinadas tetraédricamente de Mo⁶⁺ de la especie β-NiMoO₄ [4, 8]. El catalizador NiMo-0.5 presenta bandas características a la mixtura de fases de las especies α-NiMoO₄, β-NiMoO₄ [14], así, la banda localizada a 951 cm⁻¹ está asociada con el modo de estiramiento simétrico del enlace Mo-O. Las bandas a 903 y 817 cm⁻¹ se pueden asignar a los modos asimétricos del estiramiento del oxígeno en el enlace O-Mo-O. La banda posicionada a 695 cm⁻¹ se puede atribuir posiblemente al estiramiento simétrico del enlace Ni-Mo-O [14]. Para el catalizador NiMo-1 se observa los cuatro modos de vibración típico del material α-MoO₃ (272, 660, 810 y 990 cm⁻¹) [15]. Por tanto, con los análisis LRS se pudo confirmar la presencia de las especies α-NiMoO₄ y β-NiMoO₄, como se observó en los difractogramas de la Figura 1.

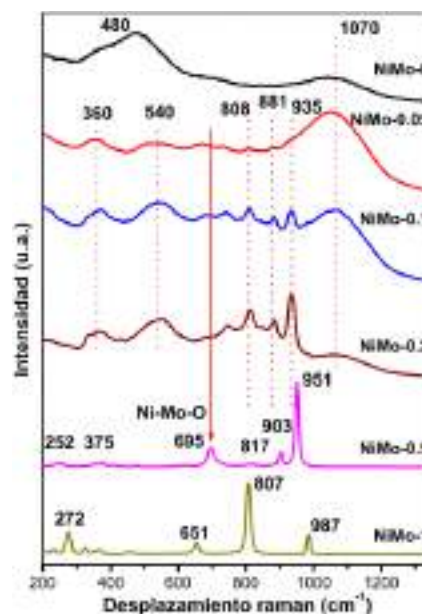


Figura 4. Espectros Raman de los catalizadores NiMo-x, donde x= 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 y 1.

En la Figura 5 se observan los perfiles TGA-O₂ de los catalizadores NiMo-x, donde nos muestra la descomposición térmica de los materiales en O₂. Básicamente, los termogramas se dividen en tres zonas de descomposición térmica, la primera corresponde a la liberación de moléculas de agua a temperaturas menores a 140 °C con pérdidas de

masa de hasta 20% [16], la segunda corresponde a la descomposición del material y subsecuente formación del óxido a temperaturas menores a 330 °C con pérdidas de masa de hasta 70% y la última es atribuido a la estabilidad del óxido en medio oxidante, excepto la del NiMo-1, que sufre otra descomposición a temperaturas mayores a 715 °C, que es atribuido posiblemente a la descomposición del MoO₃ [17]. Se puede observar en los TGA que a partir de 450 °C la muestras son estables, por lo que la calcinación se realizó a esta temperatura.

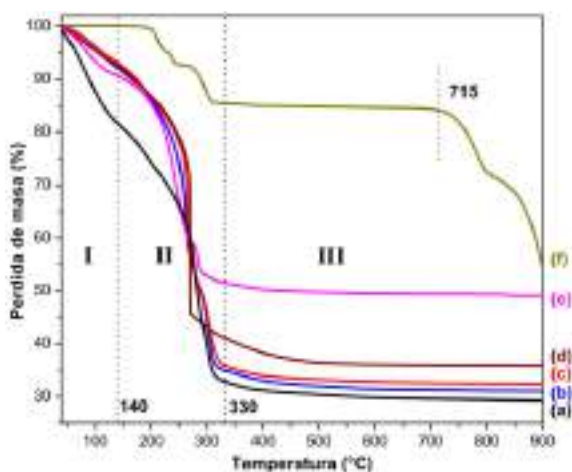


Figura 5. Perfiles de TGA-O₂ de los catalizadores (a) NiMo-0, (b) NiMo-0.1, (c) NiMo-0.05, (d) NiMo-0.2, (e) NiMo-0.5 y (f) NiMo-1.

3.2 Actividad catalítica

Las conversiones de etano de los catalizadores de NiMo-x se pueden observar en la Figura 6.

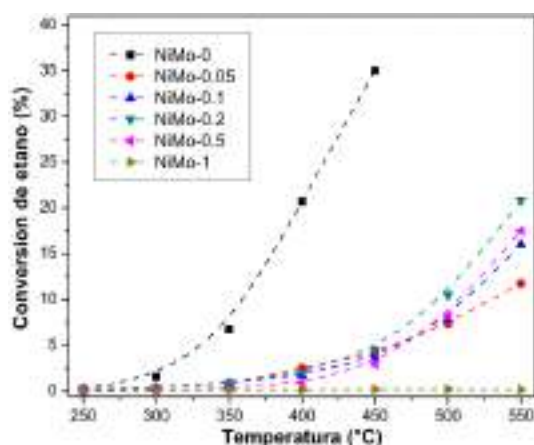


Figura 6. Conversiones de etano de los catalizadores NiMo-x.

En la Figura 6 se observa al catalizador NiMo-0 con una mayor conversión a una temperatura de 450 °C, los óxidos mixtos NiMo-0.05, NiMo-0.1, NiMo-0.2 y NiMo-0.5 poseen menor conversión, pero son más resistentes térmicamente (> 450 °C). La desactivación rápida del NiMo-0 podría asignarse a la formación de coque en comparación con las muestras mixtas a una misma

concentración de O₂ [8]. La estabilidad en las muestras mixtas se ha debido probablemente a la incorporación de iones Ni en posiciones tetraédricas y octaédricas de las estructuras cristalinas α -NiMoO₄ y β -NiMoO₄ respectivamente, como observado en los análisis de LRS y XRD. El catalizador NiMo-1 es prácticamente inactivo para la reacción ODH de etano debido a la fuerte presencia de oxígenos nucleofílicos en contraste con el NiO, que es muy activo pero muy poco selectivo [8].

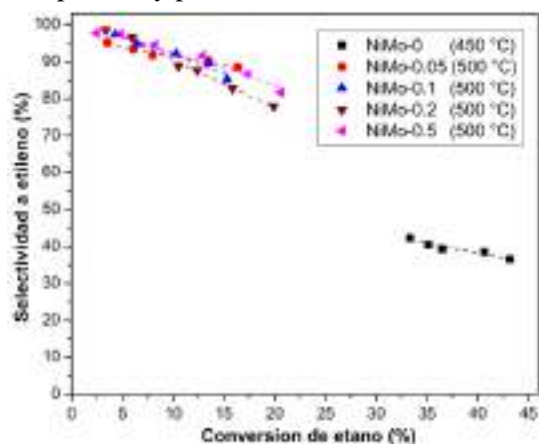


Figura 7. Conversión del etano en función de la selectividad a etileno de los catalizadores NiMo-0, NiMo-0.05, NiMo-0.1, NiMo-0.2 y NiMo-0.5 (condiciones: T= 500 °C constante, exceptuando al catalizador NiMo-0 que fue de 450 °C, y rango variable de W/F= 0.15- 2 g.s/mL).

En la Tabla 2 a 450 °C se observa la alta actividad del NiMo-0 (35%) pero con baja selectividad a etileno (29%). Los mixtos en estas condiciones muestran poca actividad (<5%) pero con selectividades del orden del 95%. En caso de la muestra NiMo-1, la actividad es del orden de 0.2% con una selectividad muy baja, debido posiblemente a una inhibición del oxígeno por efecto de una alta reducibilidad, como se observó en el perfil TPR-H₂.

Como los catalizadores puros NiMo-0 (NiO) y NiMo-1 (MoO₃) presentan baja selectividad a 450 y a 550 °C respectivamente, a ninguno de los óxidos puros se le puede atribuir la alta selectividad que se observa con los óxidos mixtos, sugiriendo que alguna especie mixta formada de α -NiMoO₄ y β -NiMoO₄ ha sido la responsable de la oxidación selectiva. Se observa también que a una mayor fase β -NiMoO₄ se obtiene una mayor conversión pero con una caída en su selectividad, como en el caso del catalizador NiMo-0.2 [8]. En la Tabla 2 se observa que los mejores resultados se obtuvieron con los catalizadores mixtos NiMo-0.2 y NiMo-0.5, atribuido a que estos catalizadores presentan una estructura de fases mixtas de α -NiMoO₄ y β -NiMoO₄ en diferentes

proporciones, posiblemente esta fase mixta haya facilitado una reducibilidad intermedia.

En la Tabla 2 también se puede observar que al aumentar la temperatura de 450 a 550 °C, el rendimiento a etileno (Y%) se incrementa a medida que se adiciona mayor carga de Mo. El catalizador NiMo-0.2 presentó el mayor rendimiento (17%) a una temperatura de 550 °C, que puede ser explicado por la presencia de una mayor fase β -NiMoO₄ que α -NiMoO₄, que origina también un aumento en su área superficial BET y mayor tamaño de poro comparado con los otros catalizadores (Tabla 1).

Tabla 2. Actividad catalítica de los catalizadores NiMo-x a diferentes temperaturas.

| Cataliz. | 450 °C | | | 500 °C | | | 550 °C | | |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | X ^a % | S ^b % | Y ^c % | X % | S % | Y % | X % | S % | Y % |
| NiMo-0 | 35 | 29 | 10 | - | - | - | - | - | - |
| NiMo-0.05 | 4 | 97 | 4 | 7 | 98 | 7 | 9 | 92 | 8 |
| NiMo-0.1 | 4 | 93 | 3 | 8 | 99 | 8 | 16 | 91 | 15 |
| NiMo-0.2 | 5 | 94 | 4 | 11 | 89 | 9 | 21 | 81 | 17 |
| NiMo-0.5 | 3 | 96 | 3 | 8 | 95 | 8 | 18 | 92 | 16 |
| NiMo-1 | 0.2 | 0 | 0 | 0.2 | 18 | 0 | 0.2 | 82 | 0.1 |

^a Conversión, ^b Selectividad y ^c Rendimiento

La Figura 8 muestra un resumen de la actividad catalítica en función de la conversión de etano (X%), selectividad (S%) y rendimiento a etileno (Y%) con el aumento de la carga de Mo.

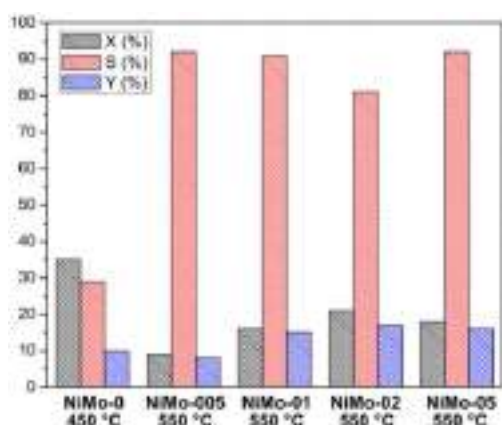


Figura 8. Resumen de la actividad catalítica de los catalizadores NiMo-x a las temperaturas indicadas.

4. Conclusiones

Los catalizadores NiMo-x preparados por el método de coprecipitación, han resultado ser catalizadores activos y muy selectivos para la reacción ODH de etano a etileno. La incorporación de especies de iones de Ni en posiciones tetraédricas u octaédricas en la

estructura NiMoO₄ generó vacancias que promovieron una mayor formación de la especie mixta β -NiMoO₄ en relación de la especie α -NiMoO₄, que fue crucial para la oxidación selectiva del etano, como se comprobó en los espectros Raman, los difractogramas XRD, la inhibición de la reducibilidad del NiO en el TPR-H₂ y la buena superficie mesoporosa obtenida con el catalizador NiMo-0.2, teniendo un mayor rendimiento a etileno de 17%, selectividad a etileno (81%) y una conversión de etano de 21%.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a CIENCIACTIVA CONCYTEC por el programa de Doctorado en Química y por el financiamiento del trabajo (Convenio n° 237) y al Proyecto de investigación aplicada INNOVATE PERU 2013 (Convenio n° 229).

6. Referencias

- [1] M. Zambrano, C. Silva, *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82 (2018) 4170.
- [2] B. Solsona, P. Concepción, J. López N, *et al.*, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 3419.
- [3] H. Boukhlof, A. Barama, R. Benrabaa, *et al.*, *Comptes Rendus Chimie*, 20 (2017) 30.
- [4] H. Boukhlof, R. Benrabaa, S. Barama, *et al.* *Materials Science Forum*, 609 (2009) 145.
- [5] C. Gartner, A. van Veen, J. Lercher, *ChemCatChem*, 5 (2013) 3196.
- [6] J. Lopez Nieto, B. Solsona, R. Grasselli, P. Concepción, *Topics in Catalysis* 57 (2014) 1248.
- [7] B. Pillay, M. Mathebula, H. Friedrich, *Applied Catalysis A: General* 361 (2009) 57.
- [8] L. Madeira, M. Portela, *et al.*, *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 46 (2001) 53.
- [9] A. Guevara-Lara, R. Bacaud, M. Vrinat, *Applied Catalysis A: General* 328 (2007) 99.
- [10] B. Mile, D. Stirling; M. Zammitt, *et al.*, *Journal of catalysis* 114 (1988) 217.
- [11] T. Bhaskar, K. Reddy, C. Kumar, *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 211 (2001) 189.
- [12] H. Zhu, P. Laveille, D. Rosenfeld, *et al.*, *Catalysis Science & Technology* 5 (2015) 4164.
- [13] Ch. Liu, C. Li, K. Ahmed, *et al.*, *Scientific Reports* 6 (2016) 29183.
- [14] A. de Moura, L. de Oliveira, I. Rosa, *et al.*, *The Scientific World Journal* 2015 (2015) 1.
- [15] M. Diskus, O. Nilsen, H. Fjellvag, *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 30 (2012) 1.
- [16] W. Brockner, C. Ehrhardt, M. Gjikaj, *Thermochim Acta* 456 (2007) 64.
- [17] R. Murugan, H. Chang, *Journal of the Chemical Society, Dalton Trans.* 0 (2001) 3125.

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA INSERÇÃO DE NIÓBIA NA TIOTOLERÂNCIA DE CATALISADORES DE COBRE E PLATINA SUPOSTADOS EM CÉRIA APLICADOS A REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA

Ludmila P. C. Silva*, Marina M. Freitas, Luís Eduardo Terra, Ana Carla S. L. S. Coutinho, Fabio B. Passos

Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise (RECAT)/Departamento de Engenharia Química e de Petróleo/Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil.

**E-mail: ludmilapcs@id.uff.br*

Resumo

A gaseificação de frações pesadas do petróleo é um meio atraente para obtenção de um gás de síntese de baixo custo, permitindo a produção de H₂ e aumentando a eficiência global de refino de petróleo. Contudo, este gás de síntese pode apresentar significativa concentração de enxofre, levando ao envenenamento dos catalisadores usuais para a reação de deslocamento gás-água, necessária para o aumento da produção de H₂. Desta forma ainda são buscados catalisadores tiotolerantes a fim de prevenir a desativação e possibilitar eliminar a etapa de dessulfurização. Em virtude dos bons resultados obtidos para o catalisador Pt/Nb₂O₅, preparou-se o óxido misto 75%CeO₂-25%Nb₂O₅ para ser empregado como suporte em catalisadores de Pt e Cu. Avaliou-se o efeito da inclusão da nióbia na tiotolerância dos catalisadores, pela comparação com os catalisadores Pt/CeO₂ e Cu/CeO₂, e a influência da fase ativa. Os catalisadores de platina apresentaram desativação reversível com ambos os suportes, ao contrário dos catalisadores de cobre que não recuperaram sua atividade com a retirada do H₂S da alimentação. Os resultados indicaram que a inclusão da nióbia foi benéfica para aprimorar a tiotolerância dos catalisadores, proporcionando menor desativação pelo enxofre para os catalisadores suportados no óxido misto que os suportados em céria.

Palavras chave: reação de deslocamento gás-água, cobre, platina, céria, nióbia, enxofre.

Abstract

The gasification of heavy oil residues is an attractive way to obtain a low cost syngas, allowing the production of H₂ and improving the refinery margin. However, this syngas can present significant concentration of sulfur, leading to the poisoning of the usual catalysts for water-gas shift reaction, required to increasing H₂ production. In this way sulfur tolerant catalysts are still sought in order to prevent the deactivation and to enable the elimination of a desulfurization step. In view of the satisfactory results obtained over Pt/Nb₂O₅ catalyst, the 75%CeO₂-25%Nb₂O₅ mixed oxide was prepared to be used as support for Pt and Cu catalysts. The effect of the inclusion of the niobium on the sulfur tolerance and the influence of the active phase were evaluated by comparing these catalysts to Pt/CeO₂ and Cu/CeO₂ catalysts. Platinum catalysts showed reversible deactivation with both supports, unlike copper catalysts that did not recover their activity when H₂S was removed from the feed. The results indicated that inclusion of niobium was beneficial to improve the catalysts' sulfur tolerance, providing less deactivation for mixed oxide supported catalysts than those supported on ceria.

Keywords: Water-gas shift reaction, copper, platinum, ceria, niobia, sulfur.

1. Introdução

A produção de hidrogênio através da gaseificação de resíduos de baixo valor agregado é uma maneira atrativa para aprimorar a eficiência global de refino. Para maximizar a produção de hidrogênio é realizada a reação de deslocamento gás-água (WGS, do inglês), como apresentado na equação [1].



No entanto, este gás de síntese de baixo custo pode apresentar concentrações significativas de enxofre, levando ao envenenamento de catalisadores usualmente empregados na reação de WGS, como catalisadores de Fe-Cr e Cu-Zn, [2].

Para evitar a desativação dos catalisadores pelo enxofre e também diminuir o custo energético eliminando a etapa de dessulfurização, são buscados catalisadores tiotolerantes. Resultados anteriores do grupo revelaram que o catalisador Pt/Nb₂O₅ apresentou resistência ao enxofre ao ser submetido à reação de deslocamento gás-água contaminada com 50 ppm e 1000 ppm de H₂S [3]. Desta forma, este resultado indicou que o nióbio apresenta potencial para ser empregado em condições de reação contendo enxofre.

Dentre os suportes estudados para compor catalisadores para a reação de deslocamento gás-água, a céria tem se destacado por proporcionar uma atuação bifuncional do catalisador nos mecanismos de reação [4,5]. Essa capacidade está relacionada com a facilidade de redução do cério(IV) para cério(III) e de formação de vacâncias de oxigênio neste óxido, o que permite a participação do óxido de cério em ciclos redox rápidos e repetitivos [6].

No entanto, este óxido é bastante susceptível ao envenenamento por enxofre acarretando em porcentagens de desativação significativas para o catalisador [7,8]. Desta forma foi avaliado se a inclusão da nióbia no suporte pela preparação de um óxido misto de céria e nióbia conferiria maior tioreistência aos catalisadores contendo cobre e platina como fases ativas.

2. Experimental

2.1 Preparo dos catalisadores

O suporte CeO₂ foi obtido pela calcinação do nitrato cérico de amônia, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (Sigma-Aldrich). Para o catalisador Cu/CeO₂ a calcinação do suporte foi a 500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, por 2 h. Já para o catalisador Pt/CeO₂ a calcinação para obtenção do suporte foi

realizada a 800°C (5°C/min) por 1h, este catalisador foi preparado para um estudo anterior.

O óxido misto com porcentagem mássica de 75% de céria e 25% de nióbia foi preparado por co-precipitação. Primeiramente foram preparadas soluções de oxalato amoniacal de nióbio, NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂].nH₂O (CBMM) e de nitrato de cério hexahidratado Ce(NO₃)₃.6H₂O (Sigma-Aldrich) com a quantidade adequada de cada reagente para garantir a proporção final desejada de CeO₂/Nb₂O₅.

Estas soluções foram misturadas e agitadas com auxílio de uma chapa para agitação magnética (IKA C-MAG HS 7). A mistura de soluções foi mantida agitada a temperatura ambiente e o seu pH monitorado constantemente por meio de um pHmetro de bancada (Quimis). Adicionou-se gradualmente gota a gota uma solução de amônia para precipitação (25%, Carlos Erba). O precipitado obtido foi filtrado e lavado com 1 L de água deionizada, seco em estufa a 120°C por uma noite e por fim calcinado a 500°C por 2 h, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Os catalisadores com porcentagem mássica de 1% de Pt e 20% de CuO foram preparados pelo método de impregnação seca. O precursor da platina foi o ácido hexacloroplatínico, H₂PtCl₆.xH₂O e o precursor de cobre foi o nitrato de cobre tri-hidratado, Cu(NO₃)₂.3H₂O (ambos da Sigma-Aldrich). Após a impregnação, cada amostra foi seca a 120°C em uma estufa. Por fim, foi realizada a calcinação a 300°C (2°C/min) por 3 h para o Cu/Nb₂O₅. E a 450°C (10°C/min) por 2 h para o Pt/Nb₂O₅.

2.2 Caracterização dos catalisadores

Os experimentos de Difração de Raios-X (DRX) foram realizados no difratômetro Rigaku Miniflex II com o objetivo de identificar as fases cristalinas dos materiais. Os difratogramas foram obtidos variando o ângulo (2θ) de 10° a 90°, com passo de 0,05° e velocidade de 1°/min.

As áreas específicas dos materiais preparados foram obtidas pelo método BET, a partir das isotermas de adsorção de N₂ adquiridas a 77 K no equipamento ASAP-2020 (Micromeritics). As amostras foram previamente secas por uma noite em uma estufa e posteriormente foi realizada uma nova secagem a 250°C sob vácuo realizada no equipamento ASAP 2020 (Micromeritics).

As análises de Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva modelo EDX-700 (Shimadzu), equipado com tubo de raios-X de Rh. As medidas

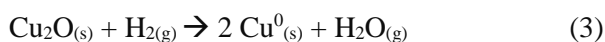
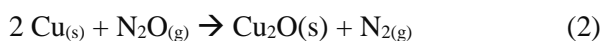
foram obtidas em atmosfera de ar, com tensão de 50 kV, corrente de 30 μ A, tempo de irradiação de 100 s e tendo K α como linha analítica.

Para o catalisador Pt/CeO₂ a dispersão metálica foi medida pelas análises de quimissorção de H₂ e de CO a 35°C, no equipamento ASAP 2010C (Micromeritics). Anteriormente à análise de quimissorção o catalisador foi reduzido com H₂ a 500°C por 1 h, no mesmo equipamento. A dispersão metálica para os catalisadores de cobre foi obtida por intermédio da oxidação com N₂O, dada a dificuldade de se utilizar a quimissorção de H₂ para tal finalidade [9,10].

A análise foi realizada em uma unidade multipropósito, acoplada ao espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum-Prisma para o monitoramento do consumo de H₂. Inicialmente a amostra foi reduzida com 5% H₂/Ar (5°C/min) a 30 mL/min, por 2 h, mesmas condições do pré-tratamento para o teste catalítico.

Após a redução resfriou-se a amostra em He até 90°C e ao atingir esta temperatura o gás foi trocado para a mistura oxidante 10% N₂O/He (30 mL/min), permanecendo por 2 h.

Ao fim da etapa de oxidação a amostra foi resfriada até temperatura ambiente em He. A amostra foi então aquecida até 400°C (5°C/min) com 5% H₂/Ar a 30 mL/min, nesta etapa foi obtido o pico de consumo de hidrogênio utilizado para a quantificação do cobre superficial, de acordo com a estequiometria indicada nas reações 2 e 3.



2.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de quartzo e consistiram na avaliação de quatro etapas para cada catalisador, de forma sequencial. Primeiro foi verificado o efeito da temperatura no desempenho dos catalisadores, a reação de WGS foi conduzida de 150°C a 400°C, para os catalisadores de platina e de 150°C a 250°C para os de cobre, devido a este ser mais sensível à sinterização. Em seguida, foi realizado um teste isotérmico (300°C para os de Pt e 250°C para os de cobre) ainda na ausência de enxofre, verificando a estabilidade dos catalisadores. Posteriormente, os catalisadores foram submetidos à condição contaminada com enxofre, para avaliar a tioresistência. E para finalizar, foi verificada a possível recuperação dos catalisadores, retornando para a condição limpa de reação.

Nas etapas com ausência de enxofre, a carga reacional foi composta por 5% H₂, 15% CO, 5% CO₂ e 20% de vapor de H₂O (saturador a 60°C) com 100 mL/min. Para a condição contaminada foi utilizado um cilindro (Linde) com a mistura reacional que continha os gases presentes na reação limpa, na mesma composição, juntamente com 50 ppm de H₂S. Em todas as condições o balanço foi realizado com N₂.

Os produtos da reação foram analisados por um cromatógrafo a gás (Shimadzu), equipado com coluna carboxen 1010 e detector de condutividade térmica (TCD).

Devido à significativa diferença na atividade catalítica apresentada pelos catalisadores avaliaram-se quantidades distintas de amostras. Foram utilizadas cerca de 250 mg e 350 mg para os catalisadores Pt e Cu, respectivamente. Cada catalisador foi diluído em carvão de silício (1:1).

Anteriormente aos testes de atividade, os catalisadores foram secos a 150°C (10°C/min) com He (30 mL/min) por 30 min e posteriormente reduzidos. Os catalisadores de cobre foram reduzidos com 5% H₂/Ar (30 mL/min) a 250°C (5°C/min) por 2 h e os de platina com H₂ (30 mL/min) a 500°C por 1 h.

3. Resultados e discussão

De acordo com os resultados de fisissorção de nitrogênio, exibidos na tabela 2, os catalisadores preparados podem ser classificados como mesoporosos, dado que apresentam diâmetros de poros entre 95-423 Å [11], as curvas de distribuição do volume de poros apresentaram um comportamento monomodal para os catalisadores suportados nos óxidos mistos e bimodal para os catalisadores suportados em apenas céria.

Tabela 1. Resultados obtidos pelas análises de fisissorção de N₂ dos suportes e catalisadores.

| Amostra | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _p (cm ³ g ⁻¹) | D _{poro} (Å) |
|--|---|--|--------------------------|
| CeO ₂ (500°C) | 22 | 0,05 | 129 |
| CeO ₂ (800°C) | 6 | 0,04 | 423 |
| 75%CeO ₂ -25%Nb ₂ O ₅ | 59 | 0,14 | 106 |
| Cu/Ce | 14 | 0,07 | 233 |
| Cu/75Ce25Nb | 45 | 0,11 | 95 |
| Pt/Ce | 11 | 0,07 | 271 |
| Pt/75Ce25Nb | 55 | 0,14 | 98 |

Os catalisadores suportados em céria pura apresentam os menores valores de área específica. Não se observa diferença considerável nos valores

obtidos para os catalisadores Pt/CeO₂ e Cu/CeO₂, mesmo com a diferença na temperatura de calcinação empregada na preparação da céria (800°C e 500°, respectivamente). O que pode estar relacionado a diferença dos teores metálicos impregnados, uma vez que o teor de cobre é consideravelmente superior ao de platina.

O método de co-precipitação empregado para a preparação do óxido misto 75%CeO₂-25%Nb₂O₅ resultou em catalisadores com valores de área específica três vezes maiores que a dos catalisadores suportados em céria.

O aumento da área específica refletiu na dispersão metálica dos catalisadores de cobre. A análise de titulação com N₂O indicou valores de dispersão de cobre de 31% para Cu/CeO₂ e 42% para o Cu/75%CeO₂-25%Nb₂O₅. Apesar do alto teor de cobre os resultados obtidos são comparáveis aos de dispersão de platina verificados para o catalisador Pt/CeO₂ pela quimissorção de CO e H₂, 41% e 23%, respectivamente.

O óxido misto apresentou apenas picos referentes à céria cúbica (JCPDS 4-0593) como apresentado na figura 1. A análise de EDX deste óxido confirmou que a nióbia está presente no material obtido. Foi verificado um teor de 17% de Nb e 83% de Ce, os respectivos teores nominais para estes elementos seriam 22% e 78%, respectivamente.

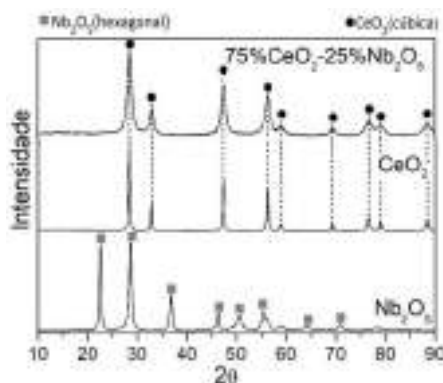


Figura 1. Difratograma obtido pela análise de DRX para o óxido misto comparado aos difratogramas referentes aos óxidos de cério e nióbio.

Realizou-se uma nova análise de DRX mais apurada do óxido misto para melhor compreensão do resultado. Nesta nova análise, a faixa de varredura, velocidade e passo foram reduzidos para de 15° a 60°, 0,25°/min e 0,02°, respectivamente. O difratograma obtido está apresentado na figura 2 e ainda exibe picos relacionados apenas ao óxido de cério. É frequentemente observado na literatura que a mistura de céria com óxidos como titânia, zircônia

e sílica originam óxidos mistos que apresentam apenas picos de difração oriundos da céria [12].

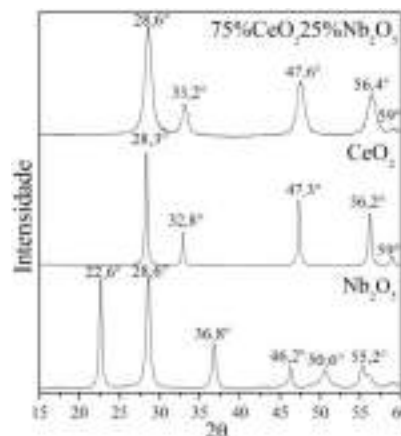


Figura 2. Difratograma obtido com maior tempo de análise para o óxido misto, evidenciando a posição dos picos de difração.

A figura 2 ainda indica que os picos de difração obtidos para o óxido 75%CeO₂-25%Nb₂O₅ estão deslocados em relação aos do óxido de céria (de 2θ = 28,3°, 32,8°, 47,3° e 56,2° para 2θ = 28,6°, 33,2°, 47,6° e 56,4°). Analogamente ao que se observa para os óxidos mistos de céria e zircônia o descolamento dos picos de difração pode indicar que os cátions de nióbio foram introduzidos na estrutura cristalina da céria [13]. A adição de um cátion a rede cristalina do óxido de cério causa uma deformação elástica do material o que leva a mudanças no plano espacial de rede, gerando novos valores de 2θ para os picos de difração [14].

A figura 3 apresenta os difratogramas dos catalisadores. Para os catalisadores de platina foram verificados apenas picos atribuídos a céria, o que é coerente com o teor de 1% de platina utilizado.

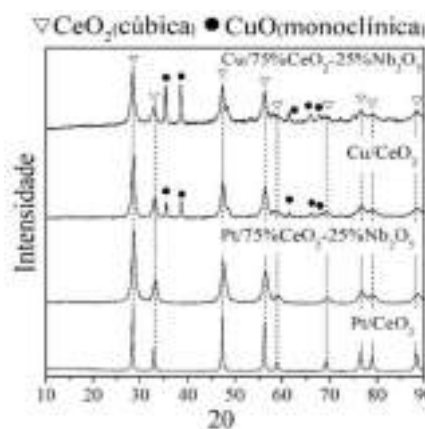


Figura 3. Difratogramas obtidos pela análise de DRX para os catalisadores, indicando os picos relacionados com as estruturas cristalinas cúbica e monoclínica para os óxidos de CeO₂ e CuO, respectivamente.

Para o difratograma correspondente aos catalisadores de cobre foi possível identificar a estrutura monoclínica do CuO (JCPDS 80-1917) uma vez que o percentual mássico de Cu neste catalisador é relativamente alto, 20%. Desta forma o diâmetro médio de cristalito do CuO foi estimado, obtendo-se valores de 22 nm e 26 nm para os catalisadores Cu/CeO₂ e Cu/75%CeO₂-25%Nb₂O₅, respectivamente.

Os resultados dos testes de atividade catalítica podem ser conferidos nas tabelas 2 e 3, assim como na figura 4.

As taxas da reação direta foram calculadas a partir das equações 4 e 5 que demonstram a relação entre as taxas: direta (-r_{direta}), reversa (-r_{reversa}) e líquida (-r).

$$(-r) = (-r_{\text{direta}}) - (-r_{\text{reversa}}) \quad (4)$$

$$(-r) = (-r_{\text{direta}}) (1 - \eta) \quad (5)$$

Onde η é a distância ao equilíbrio e foi estimada pela equação 6, considerando a expressão da constante de equilíbrio para a reação de WGS (K_{eq}) apresentada por Smith et al. [15].

$$\eta = \frac{1}{K_{eq}} \left(\frac{C_{H_2} C_{CO_2}}{C_{CO} C_{H_2O}} \right) \quad (6)$$

A tabela 2 apresenta os resultados obtidos nos testes de atividade catalítica com variação de temperatura. Os catalisadores apresentaram desempenho semelhante até 250°C, com exceção do catalisador Cu/75%CeO₂-25%Nb₂O₅ que apresentou baixos valores de taxa de reação em todas as temperaturas avaliadas.

Tabela 2. Resultados de taxa da reação direta e energia de ativação aparente obtidos para reação de deslocamento gás-água com aumento da temperatura.

| Catalisador | Taxa da reação direta (10 ⁻⁴ mol/min.g _{cat}) obtida em cada temperatura (°C) | | | | | | E _a (kJ/mol) |
|-------------|--|------|------|------|-------|-------|-------------------------|
| | 150 | 170 | 190 | 210 | 230 | 250 | |
| Cu/Ce | 0,56 | 0,76 | 1,20 | 1,62 | 1,65 | 1,95 | 31 |
| Cu/75Ce25Nb | 0,13 | 0,17 | 0,23 | 0,26 | 0,43 | 0,71 | 20 |
| | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | |
| Pt/Ce | 0,09 | 0,29 | 1,08 | 4,41 | 11,70 | 12,35 | 47 |
| Pt/75Ce25Nb | 0,00 | 1,35 | 1,76 | 3,98 | 4,61 | 6,45 | 22 |

Os catalisadores suportados no óxido misto de céria e nióbia apresentaram valores de energia de ativação aparente inferiores ao dos catalisadores suportados em céria. Os valores obtidos para os

catalisadores Cu/75%CeO₂-25%Nb₂O₅ e Pt/75%CeO₂-25%Nb₂O₅ são próximos. Já a energia de ativação aparente para o Pt/CeO₂ é consideravelmente superior à do Cu/CeO₂, indicando uma maior influência da fase ativa.

A tabela 3 exhibe os valores médios de taxa da reação direta obtidos em cada condição de reação avaliada nos testes isotérmicos. Os valores apresentados antes e após as setas (→), para as etapas de avaliação da estabilidade (E) e da recuperação (R) são referentes à média dos valores de taxa obtidos nas ~7 horas iniciais e ~7 horas finais, respectivamente, para cada condição. Esta apresentação foi adotada para que fosse também evidenciada a possível desativação do próprio catalisador, sem o efeito do enxofre, e o tempo de ~7 horas foi definido por ser o período do teste de tioreistência (T).

Tabela 3. Comparação entre os valores médios das taxas da reação direta obtidos nas três etapas da reação de deslocamento gás-água. Onde E, T e R se referem à avaliação da estabilidade, tioreistência e recuperação da atividade catalítica, respectivamente.

| Catalisador | Taxa da reação direta média (10 ⁻⁴ mol/min.g _{cat}) | | | Desativação pelo H ₂ S |
|-------------|--|-----|---------|-----------------------------------|
| | E | T | R | |
| Cu/Ce | 1,8→1,4 | 0,7 | 0,8→0,5 | 52% |
| Cu/75Ce25Nb | 0,8→0,7 | 0,5 | 0,4→0,4 | 33% |
| Pt/Ce | 2,7→2,1 | 1,2 | 2,9→2,7 | 44% |
| Pt/75Ce25Nb | 3,2→3,8 | 2,7 | 3,9→3,5 | 29% |

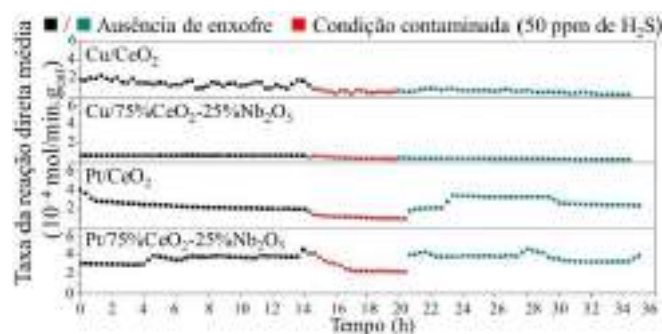


Figura 4. Resultados dos testes catalíticos com avaliação da estabilidade (■), tolerância ao enxofre (■) e da recuperação da atividade catalítica (■) a 300°C para os catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/75%CeO₂-25%Nb₂O₅ e a 250°C para Cu/CeO₂ e Cu/75%CeO₂-25%Nb₂O₅.

Nos testes de atividade catalítica livres de enxofre observa-se que os catalisadores de platina apresentaram desempenho inicial similar, com o

catalisador Pt/75%CeO₂-25%Nb₂O₅ se destacando ao longo da reação. Já para os de cobre a performance do catalisador suportado no óxido misto foi inferior ao suportado em céria, apesar do primeiro ter apresentado maior dispersão metálica.

Lin e colaboradores [16] estudaram o efeito da adição de nióbio ao catalisador de cobre e céria, variando o teor mássico de nióbia em 1%, 5% e 10%. Foi verificado que teor ótimo correspondeu a 1%, resultando em melhoras nas propriedades do catalisador como mobilidade eletrônica e redutibilidade. Para maiores teores o efeito foi contrário e a presença de nióbio prejudicou a incorporação dos íons de cobre na rede da céria e diminuiu a interação entre o cobre e a céria pelo recobrimento destes componentes pela nióbia.

Para a etapa contaminada a natureza do suporte foi um fator relevante para a tioresistência. Os catalisadores suportados em óxido misto apresentaram menor porcentagem de desativação pelo H₂S. Consta-se ainda na figura 4 que apesar da desativação apresentada pelo Pt/75%CeO₂-25%Nb₂O₅ ao ser submetido a condição contaminada, ele retorna a apresentar estabilidade nas últimas 4 horas desta etapa de reação. Outro fator que pode ter contribuído para a maior tioresistência dos catalisadores suportados no óxido misto é sua maior área específica comparados aos catalisadores suportados em apenas céria.

Os catalisadores de platina foram capazes de recuperar sua atividade com a retirada do enxofre da alimentação, indicando que a desativação sofrida por estes é reversível. Sabe-se que a ligação entre o S e a Pt apresenta baixa estabilidade [2,8], o que é coerente com a recuperação observada. Já os catalisadores de cobre não alcançaram valores de taxa de reação próximas as exibidas na primeira etapa do teste de atividade catalítica. O que sugere que o cobre apresenta maior sensibilidade a presença do enxofre que a platina.

4. Conclusões

Os resultados obtidos indicam que catalisadores de platina são mais adequados que os de cobre para reação de deslocamento gás-água em condições contaminadas com enxofre devido a apresentarem maior facilidade de recuperação após sofrerem envenenamento, sem a necessidade de uma etapa de regeneração, como por exemplo um tratamento térmico que poderia diminuir a vida útil do catalisador.

Constatou-se também que inclusão da nióbia

pelo método de co-precipitação foi benéfica para aprimorar a tioresistência dos catalisadores. Apesar de ser observada desativação quando os catalisadores foram expostos ao H₂S esta foi menos pronunciada para os catalisadores suportados no óxido misto que os suportados em apenas óxido de cério.

5. Agradecimentos

A CAPES e a Petrobras pelo apoio financeiro.

6. Referências

- [1] M. Vaezi, M. Passandideh-Fard, M. Moghiman, M. Charmchi, *Fuel*, 90 (2011) 878.
- [2] E. Xue, M. O'Keeffe, J.R.H. Ross, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130 (2000) 3813.
- [3] L.P.C. Silva, M.M. Freitas, R.M. Santos, G. Perez, L.E. Terra, A.C.S.L.S. Coutinho, F.B. Passos, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 3190.
- [4] K. Polychronopoulou, C. M. Kalamaras, A. M. Efstathiou, *Recent Patents on Materials Science*, 4 (2011) 122.
- [5] C.I. Vignatti, M.S. Avila, C.R. Apesteguía, T.F. Garetto, *Catalysis Today*, 171 (2011) 297.
- [6] M. Ricken, J. Nölting, I. Riess, *Journal of Solid State Chemistry*, 54 (1984) 89.
- [7] B. Liu, A. Goldbach, H. Xu, in *Catalysis Today*, 171 2011 304.
- [8] L.P.C. Silva, L.E. Terra, A.C.S.L.S. Coutinho, F.B. Passos, *Journal of Catalysis*, 341 (2016) 1.
- [9] D.W. Jeong, W.J. Jang, J.O. Shim, W.B. Han, H.S. Roh, U.H. Jung, W.L. Yoon, *Renewable Energy*, 65 (2014) 102.
- [10] G.C. Bond, S.N. Namijo, *Journal of Catalysis*, 118 (1989) 507.
- [11] K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry*, 54 (1982) 2201.
- [12] D. Stošić, S. Bennici, V. Rakić, A. Auroux, *Catalysis Today*, 192 (2012) 160.
- [13] R.C.R. Neto, M. Schmal, *Applied Catalysis A: General*, 450 (2013) 131.
- [14] C.E. Hori, H. Permana, K.Y.S. Ng, A. Brenner, K. More, K.M. Rahmoeller, D. Belton, *Applied Catalysis B: Environmental*, 16 (1998) 105.
- [15] B. Smith R J, M. Loganathan, M.S. Shantha, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8 (2010) 1.
- [16] X. Lin, C. Chen, J. Ma, X. Fang, Y. Zhan, Q. Zheng, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 11847.

OPTIMIZACIÓN DEL PRETRATAMIENTO DE FUSIÓN ALCALINA EMPLEADO EN LA CONVERSIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES EN ZEOLITAS

Monzón J.D.^a, Gonzalez M.R.^b, Conconi M.S.^c, Pereyra A.M.^{a,b}, Basaldella E.I.^{b*}

^a Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional La Plata, 60 y 124, 1900, La Plata, Argentina.

^b Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA) (CONICET-CIC-UNLP), 47 N° 257, (B1900 AJK), La Plata, Argentina.

^c Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámicos, Cno. Centenario y 506, CC 49, 1897 M. B. Gonnet, Argentina.

*E-mail: eib@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

En este trabajo se realizó un análisis del pretratamiento de fusión alcalina empleado habitualmente para mejorar la zeolitización de residuos industriales. Los dos materiales seleccionados para el estudio, una ceniza volante y un catalizador de FCC usado, provienen de empresas con sede en Argentina. Se estudió la influencia de la temperatura y el tiempo de calcinación de la mezcla alcalina (residuo / Na₂CO₃ = 1) en la generación de polimorfos de NaAlSiO₂ durante la etapa de activación previa a la síntesis hidrotermal. Los productos intermedios obtenidos a temperaturas de 800° C, 830° C y 850° C y con tiempos de residencia en mufla de 0h, 0.5h, 1h, 2h, 4h y 12h se analizaron mediante difracción de rayos X. Se encontró que las estructuras cristalinas identificadas como nefelina y low-carnegieita, formadas durante el pretratamiento, promueven altas conversiones en zeolita A durante la subsiguiente síntesis hidrotermal. Los productos fueron estudiados mediante DRX y SEM.

Palabras clave: catalizador FCC agotado, ceniza volante, fusión alcalina, NaAlSiO₂ polimorfos, zeolita NaA.

Abstract

In this work an analysis of the alkaline fusion pretreatment usually employed for improving the zeolitization of industrial residues was done. The two materials selected for the study, a fly ash and a spent FCC catalyst, come from companies based in Argentina. The influence of temperature and calcination time used for the alkaline mixture activation (residue / Na₂CO₃ = 1) on the generation of polymorphs of NaAlSiO₂ was analyzed. The intermediate products obtained at temperatures of 800 ° C, 830 ° C and 850 ° C and with muffle residence times of 0h, 0.5h, 1h, 2h, 4h and 12h were determined by X-ray diffraction. It was found that crystalline structures identified as nepheline and low-carnegieite, formed during the pretreatment, promote high conversions in zeolite A during the subsequent hydrothermal synthesis. The products obtained were studied by means of DRX and SEM.

Keywords: spent FCC catalyst, fly ash, alkaline fusion, NaAlSiO₂ polymorphs, NaA zeolite.

1. Introducción

El manejo de la enorme cantidad de residuos generados por el sector industrial es un área que requiere cada vez más de la propuesta de soluciones alternativas a las existentes para tratar o disponer de los mismos de manera de reducir o eliminar su impacto negativo sobre el ambiente. Esta situación adquiere relevancia considerando principalmente la posibilidad de que en un futuro próximo, la disposición final de los residuos se encuentre limitada debido al surgimiento de reglamentaciones ambientales mucho más severas. Es por ello que actualmente resulta atractivo el desarrollo de novedosas técnicas de reutilización, las cuales permiten obtener un producto de alto valor agregado, además de contribuir paralelamente al cuidado del ambiente. En el caso de los residuos sólidos provenientes de la industria energética, existen dos productos de los cuales se generan volúmenes de desecho realmente importantes, como lo son las cenizas volantes producidas en las centrales térmicas y los catalizadores de desecho generados por las unidades de craqueo de petróleo.

En el caso de las cenizas volantes, cada año se generan más de 600 millones de toneladas a nivel mundial [1, 2], siendo un problema su disposición final como residuo [3]. Aproximadamente más de la mitad de este residuo es dispuesto en vertederos, el resto se utiliza en la construcción de bases de caminos, en la mejora de tierras y en el tratamiento de lodos de aguas residuales [4, 5].

Por otro lado, las unidades de FCC son procesos continuos, los cuales funcionan las 24 horas, todos los días. A nivel mundial, estos procesos generan 840000 toneladas de catalizador FCC agotado por año [6]. El catalizador FCC agotado es considerado como un residuo de difícil manejo debido a la gran cantidad de material generado. El significativo volumen de este residuo requiere que su disposición final se realice en vertederos [7-8] con el impacto ambiental negativo que conlleva. Estas consideraciones incentivaron el estudio de posibles métodos de reciclaje y reutilización de este desecho. Se han reportado trabajos donde se lo utiliza como materia prima para la formulación de materiales para la construcción [9-11].

Adicionalmente, basándose en que tanto las cenizas volantes como los catalizadores de FCC son sólidos mayoritariamente constituidos por silicatos o aluminosilicatos, en trabajos previos [12-13] se ha estudiado la conversión de estos residuos en un material muy utilizado en la industria como lo es la zeolita A.

Es así como se ha observado que la formación de productos intermedios tales como nefelina y low-carnegieita en la etapa de pretratamiento de activación anterior a la síntesis hidrotérmica, promovió la generación de zeolita A durante la síntesis. Así, los pretratamientos que producen mayor cantidad de estos polimorfos de NaAlSiO_2 generaron elevadas cantidades de zeolita A luego de la síntesis, comprobándose que el crecimiento de zeolita A durante la síntesis se produce a expensas del consumo de las fases cristalinas nefelina y low-carnegieita formadas durante el pretratamiento.

En este trabajo se propone profundizar el estudio de las condiciones de pretratamiento, analizando la influencia de las temperaturas y de los tiempos de calcinación de la mezcla alcalina (residuo/ $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1$) en la generación de los polimorfos de NaAlSiO_2 . Se determinaron por difracción de rayos X los productos intermedios obtenidos luego de la aplicación del pretratamiento a temperaturas de 800 °C, 830 °C y 850 °C y con tiempos de residencia en la mufla de 0 h, 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h y 12 h, teniendo como objetivo determinar los valores de los pares de variables para los cuales la obtención de los productos intermedios mencionados (nefelina y low-carnegieita) resultó máxima. Posteriormente, se aplicaron condiciones de síntesis adecuadas para cada tipo de residuo contemplando principalmente el ajuste de la relación sílice/alúmina en la solución de activación, de modo tal que la reacción conduzca a lograr las más elevadas conversiones en zeolita A, la cual es uno de los productos sintéticos de mayor comercialización en la actualidad debido a las innumerables aplicaciones tecnológicas que ofrece. Los productos obtenidos luego de la síntesis hidrotérmica también fueron estudiados y analizados por medio de difracción de rayos X (DRX). La morfología, el tamaño de partícula y el aspecto superficial del producto final fueron obtenidos por microscopía electrónica de barrido (MEB).

2. Experimental

2.1. Materiales

Para este estudio se utilizaron dos materias primas, ceniza volante (CV) y catalizador FCC agotado (CA) provenientes de la Central Termoeléctrica de San Nicolás y de la refinería YPF, respectivamente, ambas localizadas en la provincia de Buenos Aires, Argentina.

El análisis químico de la ceniza volante exhibió la siguiente composición porcentual en peso: $\text{SiO}_2 = 62,8$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 27,4$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,8$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,5$;

TiO₂ = 1,4; MgO = 1,6; K₂O = 0,7 y CaO = 1,8. En el caso del catalizador FCC agotado, el análisis químico evidenció los siguientes porcentajes en peso: SiO₂ = 49,5; Al₂O₃ = 45,1; Na₂O = 1,4; Fe₂O₃ = 1,7; TiO₂ = 1,0; La₂O₃ = 0,5; P₂O₅ = 0,5 y otros óxidos metálicos 0,3. Cabe destacar que ambos residuos poseen grandes porcentajes de SiO₂ y Al₂O₃, los cuales, son adecuados para la formación de zeolitas, en nuestro caso, zeolita A.

2.2. Caracterización fisicoquímica

Con el fin de determinar las fases cristalinas, se obtuvieron los difractogramas de los materiales de partida, de los productos intermedios y de los resultantes de las síntesis hidrotérmica. Para este análisis se utilizaron dos equipos de rayos X (DRX), un equipo Philips 3710 (40 kV, 30 mA, radiación Cu K α y filtro de Ni) para analizar los productos iniciales e intermedios y un equipo PANalytical X'Pert PRO 3373/00 (40 kV, 40 mA, radiación Cu K α y filtro de Ni) para analizar los productos obtenidos de la síntesis hidrotérmica. El grado de cristalinidad de las muestras bajo estudio se determinó considerando la intensidad de los picos de difracción.

El tamaño de partícula y la morfología de los productos finales se observaron por microscopía electrónica de barrido (MEB), empleando un equipo Philips 505. La preparación de las muestras, debido a su carácter no conductor, involucró la aplicación de un depósito delgado de Au por el método de "sputtering" en un metalizador Balzers SCD 030.

2.3. Pretratamientos de activación y síntesis hidrotérmica.

Ambos residuos se sometieron a un pretratamiento de calcinación utilizando como fundente Na₂CO₃ (Carlo Erba p.a.) en una relación 50/50 (% P/P). En la Tabla 1 se detallan la clasificación de las muestras de ceniza volante y catalizador FCC agotado, especificando la temperatura de calcinación de la mezcla con carbonato de sodio. Para todas las muestras bajo estudio, las calcinaciones se llevaron a cabo a diferentes tiempos: 0 h, 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h y 12 h con el fin de determinar el tiempo necesario para obtener la mayor conversión en productos intermedios (nefelina y low-carnegeita).

Tabla 1. Clasificación de las muestras pretratadas

| Muestra | Residuo | Residuo/carbonato de sodio (%/p/p) | Temperatura (°C) |
|---------|---------|------------------------------------|------------------|
| PCVA | CV | 50/50 | 800 |
| PCVB | CV | 50/50 | 830 |
| PCVC | CV | 50/50 | 850 |
| PCAA | CA | 50/50 | 800 |
| PCAB | CA | 50/50 | 830 |
| PCAC | CA | 50/50 | 850 |

Posteriormente, las muestras pretratadas se colocaron en contacto con la mezcla de activación en un reactor de polipropileno de 250 ml. La mezcla se formó utilizando cantidades apropiadas de NaOH (Carlo Erba p.a.) y agua desionizada en una relación H₂O/Na₂O = 27. Se utilizó una solución comercial de NaAlO₂ (36,5% Al₂O₃, 29,6% de Na₂O, 33,9% de H₂O) para ajustar la cantidad de aluminio. Cada muestra se mezcló con un agitador magnético durante 30 min y se envejecieron a temperatura ambiente durante 48 h. Luego se colocaron en estufa a 100 °C durante 6 h. Los productos sólidos obtenidos fueron lavados y se secaron en estufa a 110°C.

3. Resultados y discusión

En la Fig. 1 se observan los difractogramas correspondientes a los residuos industriales utilizados, ceniza volante y catalizador FCC agotado. Según el análisis realizado de la Fig. 1, las estructuras presentes en la muestra de ceniza volante original fueron: mullita (Al_{4,52}Si_{1,48}O_{9,74}), cuarzo (SiO₂), calcita (CaCO₃), hematita (Fe₂O₃) y una fase amorfa. En el caso del catalizador FCC usado contenía zeolita tipo Y (Na_{2,06}Al₂Si_{3,8}O_{11,63}8H₂O), una matriz aluminosilícea, caolinita (2SiO₂. Al₂O₃. 2H₂O) y una fase amorfa.

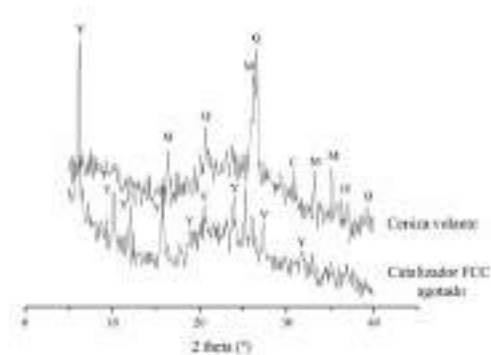


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X de los residuos industriales utilizados: ceniza volante y catalizador FCC agotado (Y = zeolita Y, Q = cuarzo, M = mullita, C = calcita, H = hematita).

Luego de realizar las calcinaciones a diferentes tiempos para cada una de las muestras especificadas en la Tabla 1, se analizaron aquéllas que presentaron en los análisis por DRX las mayores intensidades en los picos de nefelina o low-carnegieita. En este sentido, la Fig. 2 muestra los difractogramas correspondientes a las muestras de ceniza volante calcinada con carbonato de sodio a 800 °C y 12 h (muestra PCVA-12h) y a 830 °C y 1 h (muestra PCVB-1h) y el catalizador FCC agotado calcinado con carbonato de sodio a 800 °C y 2 h (muestra PCA-2h).

De acuerdo al análisis de los diagramas de difracción de rayos X presentados en la Fig. 2, en las muestras de cenizas volantes calcinadas, PCVA-12h y PCVB-1h, los picos correspondientes a mullita (PDF No. 79-1457), y cuarzo (PDF No. 46-1045), originalmente presentes (ver Fig. 1), desaparecieron completamente después de la etapa de fusión alcalina. En la muestra PCVA-12h, se observó que las intensidades de los picos de difracción de la nefelina fueron mucho mayores que los correspondientes a la low-carnegieita. Este hecho permite inferir que la cantidad de nefelina formada luego del pretratamiento a 800 °C durante 12 h fue mayor en relación a la low-carnegieita. En contrapartida, realizando un razonamiento análogo al anterior, en los diagramas de difracción de la muestra PCVB-1h se determinó que la cantidad de low-carnegieita fue mucho mayor que la de nefelina.

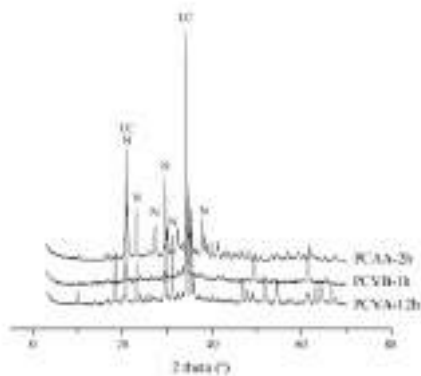


Figura 2. Evolución de las estructuras cristalinas de los residuos industriales luego de la fusión alcalina: PCVA-12h y PCVB-1h corresponden a las muestras de ceniza volante. PCA-2h corresponde al catalizador FCC agotado.

Idénticamente, analizando la muestra PCA-2h del catalizador FCC agotado con pretratamiento, se observó que las señales de difracción propias de la zeolita Y (PDF No. 38-0240) mostradas en el espectro de difracción de la Fig. 1, no se

evidenciaron posteriormente a la fusión alcalina (Fig. 2). Para esta muestra, el tratamiento a 800 °C durante 2 h produjo la mayor cantidad de nefelina y low-carnegieita.

Estos compuestos cristalinos, comunes a ambos sólidos tratados, fueron identificados por el PDF No. 19-1176, atribuido a nefelina ($2\Theta = 17,7; 20,4; 20,6; 21,1\dots$) y el PDF No. 11-0221 ($2\Theta = 21,0; 24,3; 34,6; 40,8\dots$) correspondiente a la low-carnegieita.

La Fig. 3 y la Fig. 4 muestran la evolución de las estructuras cristalinas luego del reposo por 48 h en la solución de activación ($t=0$) y luego de 6 h de reacción para la ceniza volante y para el catalizador FCC agotado, respectivamente.

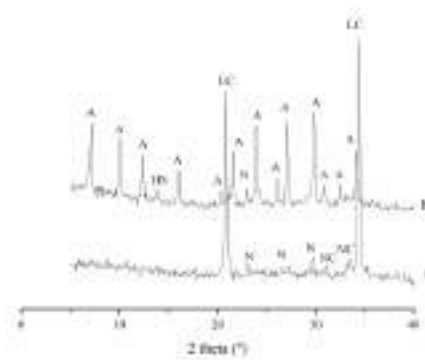


Figura 3. Evolución de las estructuras cristalinas partiendo de la ceniza volante: a) luego del envejecimiento, $t = 0$ h; b) posterior a la síntesis, $t = 6$ h. (LC = low-carnegieita, N = nefelina, NC= $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, HS = hidroxisodalita, A = NaA.

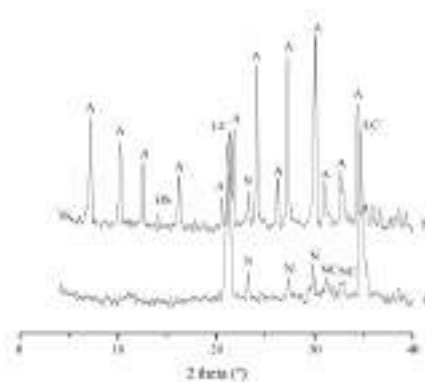


Figura 4. Evolución de las estructuras cristalinas partiendo del catalizador FCC agotado: a) luego del envejecimiento, $t = 0$ h; B) posterior a la síntesis, $t = 6$ h. (Y = zeolita Y, LC = low-carnegieita, N = nefelina, NC= $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, HS = hidroxisodalita, A = NaA.

Del análisis de las figuras surge que durante la síntesis hidrotérmica, para las muestras de ambos sólidos sometidos a fusión alcalina usando

Na_2CO_3 50% en peso, se observó a través de DRX un nuevo reordenamiento de la estructura cristalina. Así, de acuerdo a los espectros de difracción obtenidos de las muestras tomadas a medida que transcurría la reacción, las intensidades de los picos correspondientes a los productos intermedios formados luego del pretratamiento fueron disminuyendo mientras que las intensidades de los picos de la zeolita A se incrementaban (Fig. 3.b y Fig. 4.b). De este modo, la zeolita A parece formarse gradualmente a partir de las especies de sílice y alúmina solubles presentes en la fase líquida y también a partir del polimorfo de NaAlSiO_2 previamente formado por fusión alcalina. Pudo observarse una gran conversión en zeolita A, para ambos casos.

Los productos obtenidos luego de la síntesis hidrotérmica, fueron analizados por MEB con el fin de obtener su morfología, tamaño de partícula y aspecto superficial (Fig. 5 y Fig. 6).

El cambio morfológico en la superficie de las partículas de los sólidos de partida luego de la síntesis se observa en la Fig. 5 para el caso de la zeolita obtenida a partir de ceniza volante y en la Fig. 6 para el catalizador FCC agotado.

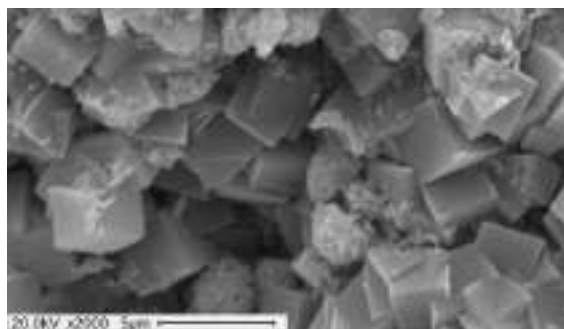


Figura 5. Micrografía MEB correspondiente al producto obtenido luego de la síntesis hidrotérmica, utilizando la muestra PCVB-1h, magnificación X2000.

El material original estaba constituido por partículas esféricas redondeadas del orden de 1 - 20 μm para la ceniza volante, y entre 60 - 100 μm para el catalizador FCC agotado. Luego de la síntesis, se detectó un crecimiento de cristales cúbicos sobre la superficie de las partículas de ambas muestras. De este análisis se pudo determinar que la morfología esférica de las partículas del sólido inicial se mantiene durante el proceso de síntesis y finalmente presenta la superficie exterior cubierta por cristales cúbicos. El tamaño de los cristales zeolíticos para la síntesis realizada con ceniza volante fue de aproximadamente de 2,5 - 3 μm . En el caso del catalizador agotado, la medida de arista de los cristales cúbicos fue aproximadamente de 1 μm .

Los cristales cúbicos representan la morfología típica de A, estos resultados fueron confirmados mediante DRX.

Es interesante observar que la conservación de la morfología de las partículas de ceniza volante y catalizador FCC agotado a lo largo de todo el proceso indica un reordenamiento de la fase sólida. La transformación en zeolita A de los productos intermedios, implica un reordenamiento de la red ortorrómbica de estos productos hacia la estructura cúbica de la A, es decir, la conversión de estos en A tiene lugar mediante una transformación directa sólido-sólido o topotáctica.

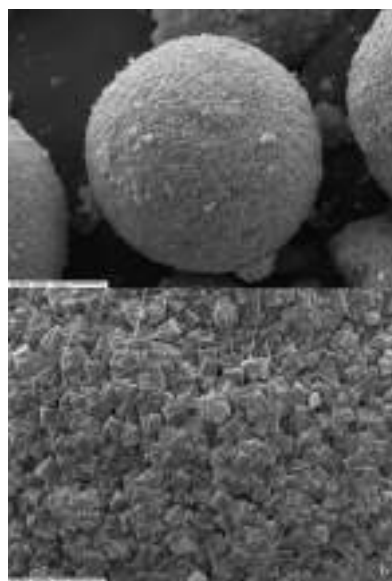


Figura 6. Micrografías MEB correspondiente al producto obtenido luego de la síntesis hidrotérmica, utilizando la muestra PCAA-2h, a) magnificación X650 y b) magnificación X3000.

El análisis de los resultados muestra que la síntesis de zeolita A a partir de los residuos industriales utilizados en este trabajo (ceniza volante y catalizador FCC agotado), se lleva a cabo mediante dos pasos consecutivos, como se detalla en la Fig. 7. En primer lugar, por medio de una calcinación del residuo seleccionado con 50 % de carbonato de sodio, se obtiene un producto intermedio compuesto por low-carnegieita y nefelina. Las cantidades obtenidas de estos dos compuestos dependen de las condiciones de temperatura y tiempo de calcinación. Como paso siguiente, la síntesis del producto calcinado genera un reordenamiento de las estructuras cristalinas que, en las concentraciones adecuadas de la solución de activación, conduce a la cristalización de zeolita A.



Figura 7. Esquema para la obtención de zeolita A a partir de residuos industriales.

4. Conclusiones

La obtención de zeolita A a partir de residuos se lleva a cabo en dos pasos consecutivos: activación y síntesis hidrotérmica. En la primera se obtiene un producto intermedio compuesto en su mayoría por low-carnegieita y nefelina. Se determinaron los valores del tiempo y temperatura de calcinación que producen los mayores contenidos de estos dos compuestos en el producto calcinado, observándose que las condiciones óptimas dependen de la naturaleza del residuo. Posteriormente, en la etapa de síntesis hidrotérmica, se comprobó que ocurre un reordenamiento de estos productos intermedios que se transforman en zeolita A, obteniéndose en ambos casos alta pureza y conversión. La metodología utilizada podría hacerse extensiva a la síntesis de zeolitas a partir de otros residuos aluminosilíceos, determinando las condiciones adecuadas de generación de estas fases intermedias durante la etapa de pretratamiento.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a CICPBA (Comisión de Investigaciones Científicas) y a ANPCyT (Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica) por apoyar esta investigación. J.D. Monzón y M.R. Gonzalez agradecen el soporte financiero a través de las becas doctoral y Postdoctoral de UTN- CONICET y CONICET, respectivamente.

6. Referencias

- [1] C.F. Wang, J.S. Li, L.J. Wang, X.Y. Sun, *Journal of Hazardous Materials*, 155 (2008) 58.
- [2] H. Cho, D. Oh, K. Kim, *Journal of Hazardous Materials B*, 127 (2005) 187.
- [3] N. Shigemoto, H. Hayashi, K. Miyaura, *Journal of Materials Science*, 28 (1993) 4781.
- [4] M. Ilic, C. Cheeseman, C. Sollars, J. Knight, *Fuel*, 82 (2003) 331.
- [5] F.K. Nihon, K. Kankyogijyutsu, *Coal Ash Handbook*, 4th edition, Tokyo, 2005.
- [6] W. Letsch, Global demand for catalytic

technology increases, *Fuel Hart Energy Pub.*, 2014.

[7] K. Al-Jabria, M. Baawaina, R. Tahab, Z. Saif Al-Kamyania, K. Al-Shamsia, A. Ishtieh, *Construction and Building Materials*, 39 (2013) 77.

[8] Y. Morozov, A.S. Castela, A.P.S. Dias, M.F. Montemor, *Cement and Concrete Research*, 47 (2013) 1.

[9] B. Pacewska, I. Wilinska y J. Kubissa, *Thermochimica Acta*, 322 (1998) 175.

[10] N. Su, H.Y. Fang, Z.H. Chen, F.S. Liu, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 1773.

[11] N. Su, Z.H. Chen, H.Y. Fang, *Cement and Concrete Composites*, 23 (2001) 111.

[12] M. R. Gonzalez, A. M. Pereyra, P. Bosch, G. Fetter, V. H. Lara, E. I. Basaldella, *Journal of Materials Science*, 51 (2016) 5061.

[13] J. D. Monzón, A. M. Pereyra, M. S. Conconi, E. I. Basaldella, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 1548.

CATALISADORES MICRO/MESOPOROSOS BASEADOS NA TIPOLOGIA BEA PARA OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

Andreia F. Silva^{a,*}, Auguste Fernandes^b, Patrícia Neves^a, Margarida M. Antunes^a, Sílvia M. Rocha^c, Maria F. Ribeiro^b, Carlos M. Silva^a, Anabela A. Valente^a

^a CICECO - Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

^b Institute for Biotechnology and Bioengineering, Centre for Biological and Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal

^c Department of Chemistry, QOPNA, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

*E-mail: andreiafreitas @ua.pt

Resumo

A oligomerização de olefinas é importante para a produção de combustíveis (ou aditivos de combustíveis) limpos, livres de enxofre e com reduzida concentração de compostos aromáticos. Foram investigados catalisadores ácidos micro/mesoporosos baseados na topologia BEA para a oligomerização do 1-buteno (o qual pode ser sintetizado a partir de fontes de matéria-prima (não)renováveis). A reação catalítica foi realizada a alta pressão, num reator contínuo. Os catalisadores testados foram (i) um zeotipo hierárquico (BEA-hier) sintetizado usando um agente estruturante de dupla função, e (ii) um compósito (BEA/TUD) de nanocristalites de zeólito Beta incorporadas numa matriz de sílica mesoporosa usando condições hidrotérmicas. A influência das propriedades dos materiais, da temperatura de ativação do catalisador e das condições reacionais na oligomerização do 1-buteno foi estudada combinando técnicas de caracterização, GC×GC-ToFMS e estudos catalíticos. O desempenho catalítico dos materiais preparados foi comparado com zeólitos comerciais nano/microcristalinos de diferentes topologias e com o zeólito COD-900 (tipo de catalisador usado no processo Conversão de Olefinas em Destilados). O catalisador com melhores resultados catalíticos foi o BEA-hier.

Palavras chave: buteno, oligomerização, Beta, zeotipos, mesoestruturado

Abstract

Mesostructured solid acid catalysts based on the BEA topology were explored for olefin oligomerisation, which is an attractive synthetic route to produce clean, sulphur-free fuels or fuel additives with reduced aromatics content. Specifically, the oligomerisation of 1-butene, which may derive from (non)renewable sources, was carried out under high pressure and continuous-flow operation. The mesostructured catalysts consisted of a hierarchical zeotype (BEA-hier) synthesized via one-pot approach using a dual function template, and, on the other hand, a composite (BEA/TUD) possessing zeolite nanocrystallites embedded in a mesoporous matrix synthesised under hydrothermal conditions. The influence of the material properties, catalyst activation temperature and reaction parameters of pressure and temperature were investigated combining characterisation, GC×GC-ToFMS and catalytic studies. The catalytic performances were compared to commercial nano/microcrystalline zeolites of different topologies, and COD-900 (type of catalyst for the Conversion of Olefins to Distillates process). The best-performing catalyst was BEA-hier.

Keywords: butene, oligomerisation, Beta, zeotypes, mesostructured

1. Introdução

A oligomerização de olefinas é um processo industrial atrativo para produzir combustíveis ou aditivos limpos, isentos de enxofre e com baixo conteúdo de compostos aromáticos [1]. Nas últimas décadas, houve grande desenvolvimento na síntese de catalisadores com desempenhos catalíticos superiores em termos de atividade, estabilidade e seletividade para produtos do tipo diesel. Zeólitos com tipologia BEA demonstraram ter boa atividade e estabilidade para a oligomerização de olefinas, e boa seletividade para compostos com doze ou mais átomos de carbono (C₁₂₊; gama do diesel) [2,3]. Contudo, os zeólitos possuem estrutura microporosa e podem existir limitações difusionais internas importantes, assim como restrições estereoquímicas que podem resultar na retenção de moléculas mais volumosas dentro dos poros, e uma desativação mais rápida do catalisador [3,4].

A redução do tamanho da cristalite dos zeólitos da escala micrométrica para a escala nano pode evitar as limitações difusionais. Contudo, o uso de nanopartículas em processos catalíticos pode acarretar problemas técnicos e ambientais [5]. Uma das estratégias que permite reduzir estes problemas consiste na dispersão de nanopartículas em matrizes macro/mesoporosas. As matrizes devem ser preferencialmente inorgânicas, apresentar elevada área específica e uma distribuição de poros definida; devem ser preparadas por métodos económicos e limpos. A sílica mesoporosa do tipo TUD-1 satisfaz estes critérios. Uma estratégia diferente consiste em introduzir mesoporosidade em zeólitos por métodos destrutivos de modificação pós-síntese, ou por métodos construtivos baseados em sínteses hidrotérmicas e uso de agentes estruturantes específicos (*hard/soft templates*) [6,7].

Neste trabalho foram investigados materiais micro/mesoporosos baseados na tipologia BEA, na oligomerização do 1-buteno, a alta pressão, num reator contínuo [8]. Especificamente, foi sintetizado e testado um composto (BEA/TUD) de nanocristalites de zeólito imobilizadas numa matriz de sílica mesoporosa do tipo TUD-1, sintetizado em condições hidrotérmicas [4,9]. Numa abordagem diferente, foi sintetizado um material hierárquico (BEA-hier) usando como agente estruturante um polímero comercial com dupla função e de baixo custo [10]. O desempenho catalítico dos materiais foi comparado com zeólitos Beta comerciais nano- e microcristalinos (BEA-nano e BEA-micro, respetivamente) e catalisadores de referência com a topologia MFI (ZSM-5 e COD-900) usados em processos comerciais de

oligomerização de olefinas. A influência das propriedades dos materiais e dos parâmetros da reação foi estudada através de técnicas de caracterização, catálise e GCxGC-ToFMS (*comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry*).

2. Experimental

A síntese do BEA-hier foi efetuada seguindo um procedimento semelhante ao descrito por Yuan et al. [10]. A síntese do composto BEA/TUD foi efetuada seguindo um procedimento semelhante ao descrito por Maschmeyer et al. [4,9]. Os materiais foram caracterizados antes e após a reação catalítica, por: difração de raios-X de pós (DRX), isotérmicas de equilíbrio de adsorção de azoto, espetroscopia de IV (de piridina adsorvida) e de RMN (²⁷Al) do estado sólido, análises térmicas (TGA, DSC), microscopia eletrónica (TEM, SEM, EDS), ICP-EAS de Si e Al, análise elementar de carbono.

Os testes catalíticos foram realizados num reator tubular de leito fixo, com 120 mg de catalisador diluído em carbetto de silício. O controlo da temperatura foi feito através de um controlador com ação PID e um termopar inserido dentro do reator. A pressão foi controlada usando uma válvula BPR (*Back Pressure Regulator*). Antes da reação o catalisador foi ativado dentro do mesmo reator a 200 ou 450 °C, durante 3 h, sob fluxo de nitrogénio. Seguidamente, o reator foi alimentado com uma mistura de 1-butene (1C₄) e azoto, numa razão molar 1C₄:N₂ de 15:85. Os testes foram geralmente realizados a 200 °C, 30 bar e WHSV (*weight hourly space velocity*) de 2.2 g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Os produtos gasosos foram analisados usando um cromatógrafo GC-FID (DANI Master Fast GC), montado em linha com o reator. Os produtos líquidos foram analisados por GC-FID, GCxGC-ToFMS e ¹H-RMN.

3. Resultados e discussão

Os materiais sintetizados foram caracterizados por diferentes técnicas. DRX confirmou a estrutura cristalina do tipo BEA para BEA/TUD e BEA-hier. Os materiais apresentam isotérmicas de equilíbrio de adsorção de azoto do tipo IV, com histerese, associado à mesoporosidade. BEA/TUD possui uma área específica mesoporosa (S_{meso}) de 355 m² g⁻¹, volume microporoso (V_{micro}) de 0.1 cm³ g⁻¹ e uma distribuição de tamanho de mesoporos, com mediana em 16 nm. Por sua vez, BEA-hier possui S_{meso} de 503 m² g⁻¹ (V_{micro} < 0.1 cm³ g⁻¹) e uma

distribuição bimodal de tamanho de poros, com medianas em ca. 0.55 nm e 6-9 nm. Estudos morfológicos (SEM, TEM) do compósito BEA/TUD mostraram uma distribuição de nanopartículas de zeólito Beta numa matriz de sílica mesoporosa. Por outro lado, o material BEA-hier consiste em agregados pseudo-esféricos de nanocristalites (ca. 10-20 nm). Estudos espectroscópicos de IV (de piridina adsorvida), e RMN do estado sólido do núcleo ^{27}Al mostraram que os materiais possuem propriedades ácidas associadas às espécies de alumínio da rede (em coordenação tetraédrica).

Os materiais foram testados na reação de oligomerização do 1-buteno (C_4) durante 8 h de operação, a 200 °C, 30 bar e WHSV de $2.2 \text{ g g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, e variou-se a temperatura de ativação do catalisador ($T_{\text{act}} = 200$ ou 450 °C) (Tabela 1). Todos os materiais foram ativos para a conversão do C_4 , e formaram-se produtos com pontos de ebulição no intervalo 170-390 °C ($\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$, característica de diesel; DCut) e produtos com pontos de ebulição < 170 °C ($\text{C}_6\text{-C}_{10}$, característica de nafta; NCut). Sem catalisador, não ocorreu reação nas condições de operação usadas, garantindo o papel catalítico dos materiais na reação de oligomerização.

Tabela 1. Resultados catalíticos para os materiais baseados na tipologia BEA e catalisadores de referência com tipologia MFI.^a

| Catalyst | T_{act} (°C) | $X_{\text{C}_4}^{\text{b}}$ (%) | $\text{STY} (\text{mg g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1})^{\text{c}}$ | |
|-----------|--------------------------|------------------------------------|--|------|
| | | | DCut | NCut |
| BEA/TUD | 450 | 15 | 18 | 15 |
| | 200 | 26 | 100 | 63 |
| BEA-nano | 450 | 25 | 163 | 71 |
| | 200 | 39 | 246 | 158 |
| BEA-hier | 450 | 27 | 164 | 97 |
| | 200 | 54 | 326 | 176 |
| BEA-micro | 450 | 13 | 68 | 6 |
| | 200 | 15 | 76 | 12 |
| ZSM-5 | 450 | 39 | 293 | 230 |
| | 200 | 23 | 151 | 69 |
| COD-900 | 450 | 17 | 178 | 48 |
| | 200 | 10 | 25 | 0.4 |

^a Condições reacionais: 8 h de operação, a 200 °C, 30 bar e WHSV (*weight hourly space velocity*) de $2.2 \text{ g g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

^b Conversão de compostos C_4 .

^c STY (*average space time yield*) de produtos líquidos do tipo DCut (diesel) ou NCut (nafta).

Os catalisadores baseados na tipologia BEA deram melhores conversões de compostos C_4 (X_{C_4})

e rendimentos totais em produtos líquidos (STY, *average space time yields*), quando ativados (T_{act}) a 200 °C do que a 450 °C. Os catalisadores de referência, com tipologia MFI, demonstraram um efeito contrário. A temperatura de ativação não afetou consideravelmente a razão mássica DCut/NCut dos produtos. Os espectros de ^1H NMR dos produtos líquidos mostraram que a contribuição de anéis aromáticos era desprezável. Estes resultados são consistentes com os valores muito baixos (0.001-0.015) da razão de áreas dos produtos aromáticos e alifáticos ($A_{\text{arom}}/A_{\text{aliph}}$) determinados por GCxGC-ToFMS. Assim, os produtos líquidos são constituídos essencialmente por compostos alifáticos.

De todos os materiais, BEA-hier demonstrou melhor desempenho catalítico em termos de X_{C_4} e STY, para $T_{\text{act}} = 200$ °C.

O BEA-hier foi calcinado e reutilizado por mais 8 h de operação; neste teste obteve-se 46% de X_{C_4} e STY de $357 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, e a razão mássica DCut/NCut dos produtos foi semelhante para os dois ciclos de operação. Estudos de caracterização dos catalisadores baseados na tipologia BEA após a reação catalítica indicaram que as propriedades morfológicas e texturais não sofreram alterações consideráveis.

A influência da pressão e da temperatura na reação foi estudada usando o catalisador BEA-hier. O aumento da temperatura da reação no intervalo 150-250 °C (a 30 bar) levou a um aumento da X_{C_4} de 32 para 73%, e STY total de 142 para $849 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Contudo, a razão mássica DCut/NCut diminuiu de 3.2 para 1.5. A razão $A_{\text{arom}}/A_{\text{aliph}}$ aumentou com a temperatura de 0 (150 °C) para 0.06 (250 °C). Estes resultados sugerem que o aumento da temperatura da reação favoreceu reações indesejadas de craqueamento e aromatização [11]. Por sua vez, o aumento da pressão no intervalo 20-40 bar (a 200 °C) aumentou X_{C_4} de 43% para 68%, e STY total de 426 para $645 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. A razão mássica DCut/NCut aumentou ligeiramente de 1.7 para 1.9. A razão $A_{\text{arom}}/A_{\text{aliph}}$ aumentou com a pressão de 0.01 (20 bar) para 0.04 (40 bar). Os melhores resultados catalíticos foram obtidos usando BEA-hier como catalisador, a 250 °C, 30 bar, WHSV de 2.2 h^{-1} , T_{act} de 200 °C, permitindo uma conversão de 73%, STY de $849 \text{ mg g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, uma razão mássica DCut/NCut de 1.5, e uma razão $A_{\text{arom}}/A_{\text{aliph}}$ relativamente baixa de 0.06.

4. Conclusões

A introdução de mesoporosidade nos zeólitos com tipologia BEA permitiu melhorar os desempenhos catalíticos na reação de oligomerização do 1-buteno, a alta pressão, em relação aos materiais comerciais nano- e microcristalinos (BEA-nano e BEA-micro). O material hierárquico micro/mesoporoso BEA-hier teve melhor desempenho catalítico que os restantes materiais em termos de conversão de butenos (X_{C_4}) e rendimentos em produtos líquidos (STY). A temperatura de ativação do catalisador teve efeitos contrários para os materiais com tipologia BEA (BEA-hier BEA-nano) ou MFI (ZSM-5, COD-900). Os estudos da influência das condições reacionais mostraram que é preciso um compromisso entre a pressão e a temperatura da para favorecer a conversão de butenos em diesel. A diminuição da temperatura e o aumento da pressão da reação aumentaram a razão mássica de produtos DCut/NCut. Por outro lado, X_{C_4} e STY aumentaram com o aumento da temperatura e pressão.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto (Laboratório Associado) CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro-Aveiro-POCI-01-0145-FEDER-007679 [FCT (Fundação para a Ciência e Tecnologia) ref. UID/CTM/50011/2013], financiado por fundos nacionais através da FCT/MEC e, quando aplicável, co-financiado pelo FEDER (Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional) no âmbito do Contrato de Parceria PT2020. A FCT e a União Europeia são reconhecidas pela atribuição da bolsa de doutoramento a A.F.S. (SFRH/BD/101018/2014) e das bolsas de pós-doutoramento a M.A. (SFRH/BPD/89068/2012) e P.N. (SFRH/BPD/110530/2015), co-financiadas pelo MCTES e pelo Fundo Social Europeu através do programa POPH do QREN.

6. Referências

- [1] A. Corma, S. Iborra in *Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Microporous and Mesoporous Solid Catalysts, Volume 4*, E.G. Derouane, I. V. Kozhevnikov, S.M. Roberts (Eds.), England, John Wiley & Sons, 2006, 125–140.
- [2] J.W. Yoon, J.S. Chang, H.D. Lee, T.J. Kim, S.H. Jung, *Journal of Catalysis*, 245 (2007) 253
- [3] X. Zhang, J. Zhong, J. Wang, J. Gao, A. Liu, *Catalysis. Letters*, 126 (2008) 388
- [4] M.J. Wulfers, R.F. Lobo, *Applied Catalysis A: General*, 505 (2015) 394
- [5] P. Waller, Z. Shan, L. Marchese, G. Tartaglione, W. Zhou, J.C. Jansen, T. Maschmeyer, *Chemistry – A European Journal*, 10 (2004) 4970
- [6] J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Journal of Materials Chemistry*, 16 (2006) 2121
- [7] R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. van Donk, *ChemCatChem*, 3 (2011) 67
- [8] A. F. Silva, A. Fernandes, P. Neves, M. M. Antunes, S. M. Rocha, M. F. Ribeiro, C. M. Silva, A. A. Valente, *ChemCatChem*, 10 (2018) 1
- [9] S. Lima, M.M. Antunes, A. Fernandes, M. Pillinger, M.F. Ribeiro, A.A. Valente, *Applied Catalysis A: General*, 388 (2010) 141
- [10] Y. Yuan, P. Tian, M. Yang, D. Fan, L. Wang, S. Xu, C. Wang, D. Wang, Y. Yang, Z. Liu, *RSC Advances*, 5 (2015) 9852
- [11] A. Corma, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 559

ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN HETEROGÉNEA DE LA TRANSFORMACIÓN DE CO₂ A CARBONATO CICLICO DE PROPILENO EN UN REACTOR POR LOTES

E. Meneses Ruiz*, J.A. Muñoz Arroyo, A. Rodríguez Hernández, H. Díaz Velázquez, R. García de León

Instituto Mexicano del Petróleo, CDMX, México

**E-mail: emeneses@imp.mx*

Resumen

En este estudio se presenta el desarrollo de un modelo cinético de la transformación de CO₂ a carbonato de propileno por la reacción de adición con óxido de propileno en un reactor discontinuo por lotes de 0.3 l. El óxido de propileno se puede transformar selectivamente en carbonato de propileno (selectividad: 99%+) en presencia de un catalizador con una fase activa de yoduro de un metal alcalino (KI) soportado en sílice-alúmina. Una vez que se definieron las condiciones óptimas de reacción (393 a 433 °K y una presión de 2.89 MPa) para una máxima conversión y selectividad, se llevó a cabo la evaluación experimental. Para este intervalo de temperatura a presión constante, se estimaron los parámetros de Arrhenius resolviendo la ecuación diferencial ordinaria resultado del balance de materia ya sea de manera analítica o numérica.

Palabras clave: reacción de cicloadición, dióxido de carbono, carbonato de propileno, modelo cinético

Abstract

In this work, a kinetic model development for the CO₂ transformation towards propylene carbonate is presented. This addition reaction with propylene oxide is carry out in a 0.3 l batch reactor. The propylene oxide can be selectively transformed towards propylene cyclic carbonate with a high selectivity, (around 99 %) on a catalyst based on alkaline iodide as active phase (KI) and silica-alumina. Once the optimal reaction conditions (393 to 433 °K and a pressure of 2.89 MPa) for a maximum conversion & selectivity were achieved, an experimental evaluation was performed. For this temperature range and constant pressure, the Arrhenius parameters were determined solving the ordinary differential equation from the mass balance either by the analytical or numerical techniques.

Keywords: cycloaddition reaction, carbon dioxide, propylene carbonate, kinetic model

1. Introducción

El dióxido de carbono (CO_2) al ser el principal componente de los gases de efecto invernadero ha recibido gran atención en su remoción y transformación a partir de fuentes fijas. Dentro de los procesos de transformación de CO_2 , se puede citar diversos materiales de utilidad química [1-9], tales como: dimetil carbonato, carbonatos cíclicos, policarbonatos, ureas sustituidas, uretanos, etc. Existe una amplia literatura disponible en la síntesis de carbonatos orgánicos a partir de CO_2 debido a lo atractivo del método. La investigación está avanzando en esta dirección debido a que el uso de CO_2 como fuente de carbono abundante y renovable evita también el uso de productos altamente tóxicos y ambientalmente dañinos como el fosgeno [9-14]. Los carbonatos orgánicos, especialmente los cíclicos, son comercialmente importantes, cuya utilidad permite aplicarlos en diversos campos de la industria química y farmacéutica, tales como la manufactura de plásticos, disolventes electrolíticos para baterías de iones de litio, disolventes orgánicos, reactivos verdes y aditivos de combustibles. Usualmente en la literatura los carbonatos cíclicos son sintetizados usando epóxidos, dioles y olefinas como materia prima utilizando catalizadores metálicos costosos y condiciones de reacción severas.

Los métodos de síntesis de los carbonatos cíclicos utilizandos son: 1) olefinas como materia prima en un proceso llamado carboxilación oxidativa o 2) a través de la reacción de cicloadición en epóxidos.

La cicloadición en epóxidos se lleva a cabo con alta eficiencia y al ser una reacción catalítica heterogénea es relativamente fácil utilizar el catalizador en varios ciclos de reacción. Los catalizadores más usuales para llevar la reacción se encuentran las sales de los metales alcalinos, ya que son baratos, de alta disponibilidad y son fácilmente reciclables. Sin embargo, en muchos casos se presenta baja actividad; para resolver esta problemática se utilizan co-catalizadores como éteres corona, fenoles, porfirinas o complejos de metales de transición [10, 11,13].

En este trabajo se estudió el comportamiento de la reacción de cicloadición del CO_2 al óxido de propileno (OP) para la formación de carbonato cíclico de propileno (CP) alcanzando una selectividad de 99%+ y una conversión del 97% del catalizador de KI soportado en sílice-alúmina. Además, a partir de la información experimental se determinó la cinética de reacción a manera de tener una mejor comprensión de la reacción y mejorar aún más el rendimiento de productos con este catalizador.

2. Experimental

2.1 Materiales

Los reactivos oxido de propileno (> 99%) y yoduro de potasio (>99%) se adquirieron de Aldrich y Sigma-Aldrich. Los extruidos del soporte del catalizador (SS6*155) se adquirieron de la compañía Saint-Gobain Norpro (25 % peso de alúmina, 0.35 % peso de Na_2O y sílice; alta área específica superficial (> 400), diámetro promedio de poro entre 8 y 500 nm y volumen de poro de $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$).

2.2 Procedimiento experimental y determinaciones analíticas

El soporte del catalizador usado para la evaluación experimental, se calcinó a 500°C por 4 h, posteriormente se impregnó con 20% peso de KI, después se secó en tres etapas, la primera a 80°C por 4 h, la segunda a 120°C por 3 h y la tercera a 200°C por 4 h.

La evaluación del catalizador obtenido SS6*155-T500-20 (20 % KI) se realizó en un reactor discontinuo de acero inoxidable de 300 ml de la marca Parr modelo 4566, con un controlador-indicador 4843 como se muestra en la Figura 1. En el recipiente del reactor se colocó 1 g de catalizador y 20 g OP. Después de cerrar el reactor se colocó en la canastilla de calentamiento. En seguida se incrementó la temperatura a 39°K y se inició la agitación (100 rpm). A esta temperatura se adicionó CO_2 hasta alcanzar 0.70 MPa en el sistema de reacción, posteriormente se incrementó la temperatura hasta la de reacción (393, 413 o 433°K). Una vez alcanzada esta condición se incrementó la presión del reactor a 2.9 MPa con CO_2 . La alimentación del CO_2 al reactor se controló regulando la presión de salida del contenedor de CO_2 . Al cabo de 20, 40, 60 o 100 min de reacción, el reactor se enfrió utilizando un baño de agua y hielo. Una vez que se enfrió el reactor, se liberó la presión, posteriormente se sometió a vacío por 10 min, con lo cual se eliminó el CO_2 remanente y el óxido de propileno que no reaccionó.

La determinación del rendimiento a CP se realizó mediante la diferencia de peso del reactor antes y después de reacción y de la extracción con vacío de CO_2 y OP, peso que equivale al producto líquido de reacción.

La selectividad del producto líquido (OP convertido en CP), se determinó cuantitativamente en cada experimento por GC-MS utilizando un equipo marca Agilent 5973 Mass Selective Detector equipado con una columna HP INNOWAX.

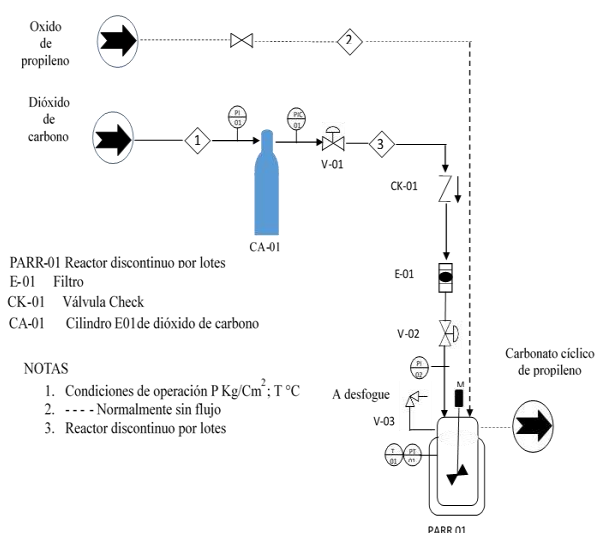


Figura 1. Esquema del sistema de reacción de la síntesis de carbonato cíclico de propileno

2.3 Modelamiento Cinético

La caracterización y determinación analítica de la composición de la carga y productos permitió establecer la trayectoria de la reacción de cicloadición de CO₂ a un epóxido para formar el carbonato cíclico del epóxido. La trayectoria de reacción se muestra en la Figura 2.

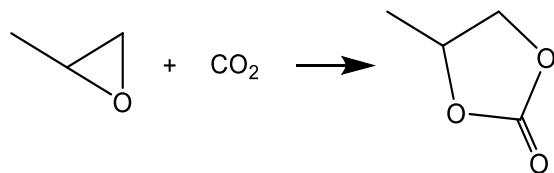


Figura 2. Reacción de ciclo adición de CO₂ con oxido de propileno (PO) a carbonato cíclico de propileno

De acuerdo a la ley de acción de masas, la velocidad de reacción se muestra en la Ecuación 1:

$$r = kC_{OP}^{\alpha}C_{CO_2}^{\beta} \quad \text{con } \alpha \text{ y } \beta = 1 \quad (1)$$

El factor de proporcionalidad k se conoce como coeficiente de velocidad, el cual por definición es independiente de las cantidades de las especies reaccionantes pero dependiente de otras variables que modifican la magnitud de la velocidad [15]. Cuando la mezcla de reacción termodinámicamente no es ideal, k dependerá sobre las concentraciones debido a que este parámetro no toma en cuenta las interacciones entre moléculas como se muestra en la Ecuación 2:

$$k = Ae^{-E_A/RT} \quad (2)$$

En donde los parámetros a determinar son A y E_A conocidos como parámetros de la ecuación de Arrhenius.

El balance de materia se puede establecer como se muestra en la Ecuación 3:

$$\frac{\partial C_{OP}}{\partial t} = -(\nabla \cdot C_{OP}v) - (\nabla \cdot J_{OP}) + r_{OP} \quad (3)$$

El término del lado izquierdo representa la acumulación del componente OP dentro del reactor, mientras que el primer término del lado derecho de la ecuación representa el término de cantidad de masa en flujo convectivo, el segundo término representa el cambio de masa por difusión y el último término la generación y/o desaparición de los componentes reactivos.

Trabajando a régimen dinámico y dado que el reactor no tiene entradas ni salidas se pueden despreciar los términos difusivo y convectivo, por lo que la Ecuación 3 se reduce como se muestra en la Ecuación 4:

$$\frac{\partial C_{OP}}{\partial t} = r_{OP} \quad \text{con } r_{OP} = -r \quad (4)$$

Sustituyendo la rapidez de desaparición de OP, la Ecuación 4 se transforma en la Ecuación 5:

$$\frac{\partial C_{OP}}{\partial t} = -kC_{OP}C_{CO_2} \quad (5)$$

Donde C_{OP} y C_{CO_2} son las concentraciones de los componentes OP y CO₂ respectivamente.

Tomando el balance global por componente en términos de la conversión como se muestra en la Ecuación 6:

$$C_{OP} = C_{OP0}(1 - X) \quad \text{y} \quad (6)$$

$$C_{OP} = C_{CO_20}\left(1 - \frac{C_{OP0}}{C_{CO_20}}X\right)$$

Sustituyendo la Ecuación 6 en la Ecuación 3 de balance de materia se obtiene la Ecuación 7:

$$\frac{\partial C_{OP}}{\partial t} = -kC_{OP0}C_{CO_20}(1 - X)(1 - MX) \quad (7)$$

$$\text{con } M = \frac{C_{OP0}}{C_{CO_20}}$$

La cual constituye una ecuación diferencial ordinaria (EDO) que se puede resolver por dos rutas, ya sea: a) analíticamente y/o b) de manera numérica.

La solución analítica se muestra en la Ecuación 8:

$$\ln \frac{(1 - X)}{(1 - MX)} = k(1 - M)C_{CO_20}t \quad (8)$$

De la Ecuación 8 se puede despejar la constante cinética k y evaluarla para cada nivel de conversión a un tiempo determinado y a temperatura constante como se muestra en la Ecuación 9:

$$k = \frac{1}{(1-M)C_{CO_2}t} \ln \frac{(1-X)}{(1-MX)} \quad (9)$$

Posteriormente se puede hacer un promedio de cada una de las constantes determinadas. La solución numérica es llevar a cabo la determinación de la constante cinética resolviendo la ecuación diferencial ordinaria acoplado a un modelo de optimización.

3. Resultados y discusión

Los resultados de actividad catalítica en la reacción de cicloadición de CO₂ para producir carbonato de propileno con el catalizador SS6*155-T500-20 se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Conversión de CO₂ a carbonato de propileno a diferentes temperaturas y a una presión de 2.89MPa

| Temperatura (°K) | 393 | 413 | 433 |
|------------------|-------------------|------|------|
| Tiempo (min) | Conversión % peso | | |
| 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 20 | 12.2 | 19.1 | 30.0 |
| 40 | 31.8 | 46.7 | 63.8 |
| 60 | 52.2 | 68.2 | 86.5 |
| 100 | 70.1 | 86.5 | 97.1 |

Los datos de la Tabla 1 muestran el comportamiento del nivel de conversión alcanzado con respecto a la temperatura. El incremento en el tiempo de reacción provoca también un incremento en el nivel de conversión alcanzado.

La Figura 3 muestra la linealización de la ecuación de Arrhenius en térmicos logarítmicos. Mostrando el comportamiento del coeficiente cinético con la temperatura. La similitud con la ecuación de una línea recta permite estimar los parámetros de la ecuación de Arrhenius. Obteniendo como resultado una energía de activación (E_A) de 44,642.85 joule/mol y un K_0 igual a 5,469.82, los cuales se encuentran dentro del intervalo de confianza y exceden al 95 % del valor tabulado, por lo cual se consideran ser significativos.

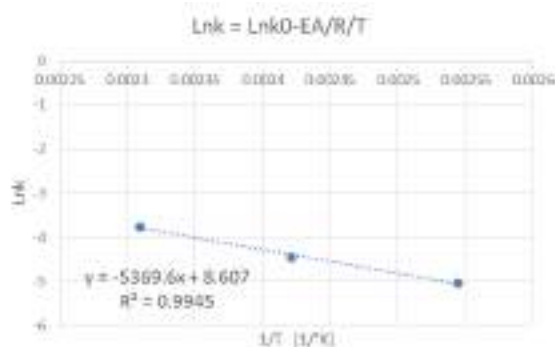


Figura 3. Linealización de la ecuación de Arrhenius de los coeficientes cinéticos de la reacción de cicloadición de CO₂

Con los datos obtenidos de la Figura 3 y re - arreglando la Ecuación 9 es posible establecer el nivel de conversión calculado como se muestra en la Ecuación 10 siguiente:

$$X = \frac{1 - e^{kM(1-M)CC_{CO_2}t}}{1 - Me^{kM(1-M)CC_{CO_2}t}} \quad (10)$$

La comparación del nivel de conversión calculado y experimental se puede observar en la gráfica de paridad mostrada en la Figura 4.

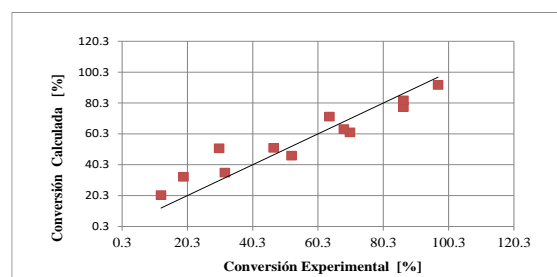


Figura 4. Comparación de la conversión fraccional experimental y calculada.

4. Conclusiones

La metodología llevada a cabo en la reacción de cicloadición del CO₂ al óxido de propileno (OP) para la formación de carbonato de propileno (CP) ha permitido obtener suficiente información para realizar la estimación de los parámetros cinético para el esquema de reacción Figura 2. Los resultados experimentales han mostrado un nivel de conversión del 97% y una selectividad del 99%+ con el catalizador SS6*155-T500-20 a una temperatura de 433 °K y presión de 2.89 MPa. El modelado del reactor discontinuo utilizando los parámetros cinéticos ha presentado un acuerdo importante entre la composición de fracciones

experimental y predicha así como desde el punto de vista del análisis estadístico.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Comité de Innovación, Investigación y Soluciones del Instituto Mexicano del Petróleo (CIIS) los recursos aportados a través del proyecto interno D.61053 y también la colaboración del personal del área de micro-reacción y plantas piloto.

6. Referencias

- [1] I. Levin, *Nature* 488 (2012) 35.
- [2] S. Suib, A-H. Liu, J. Gao, He L-N in *New and Future Developments in Catalysis*. Suib S. (Ed.) Elsevier; 2013.
- [3] T. Sakakura, J-C. Choi, H. Yasuda, Transformation of Carbon Dioxide. *Chem Rev* 2007;107:2365–87.
- [4] Q. Liu, L.Wu, R. Jackstell, M. Beller, Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis. *Nat Commun* 2015;6:5933.
- [5] M. Aresta, A. Dibenedetto, Carbon dioxide as building block for the synthesis of organic carbonates. *J Mol Catal A Chem* 2002;182-183:399–409.
- [6] M. Aresta, A. Dibenedetto, Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges. *Dalton Trans* 2007:2975–92.
- [7] H. Arakawa, M. Aresta, JN. Armor, MA. Barteau, EJ. Beckman, AT. Bell, Catalysis Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges, and Opportunities. *Chem Rev* 2001;101:953–96.
- [8] PG. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Chem Rev* 1995;95:259–72.
- [9] M. Mikkelsen, M. Jørgensen, FC. Krebs, The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy Environ Sci* 2010;3:43–81.
- [10] I. Omae, Aspects of carbon dioxide utilization. *Catal Today* 2006;115:33–52.
- [11] A. Shaikh, S.Sivaram, Organic Carbonates †. *Chem Rev* 1996;96:951–76.
- [12] D. Darensbourg, Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide. *Coord Chem Rev* 1996;153:155–74.
- [13] M. North, R. Pasquale, C. Young, Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Green Chem* 2010;12:1514.
- [14] P. Tundo, New developments in dimethyl carbonate chemistry. *Pure Appl Chem* 2001;73:1117–24.

[15] G. Froment, K. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley Series in Chemical Engineering, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1990.

VALORIZACIÓN DE CLOROFORMO MEDIANTE HIDRODECLORACIÓN CON CATALIZADORES DE Pd SOPORTADO EN ZEOLITAS

Carlos Fernández-Ruiz^{a,*}, Jorge Bedia^a, Liza A. Dosso^b, Javier M. Grau^b, Elena García^a, Juan José Rodríguez^a, Luisa M. Gómez-Sainero^a

^a *Sección Ingeniería Química/Química-Física/Facultad de Ciencias/Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España*

^b *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica “Ing. José Miguel Parera”/INCAPE/(FIQ-UNL, CONICET), CCT CONICET Santa Fe “Dr. Alberto Cassano”, Santa Fe, Argentina*

*E-mail: carlos.fernandezruiz@uam.es

Resumen

Este trabajo analiza la hidrodechloración catalítica (HDC) de cloroformo (TCM) en fase gas con el objetivo de maximizar la selectividad a etano y propano. Los catalizadores empleados se basaron en cinco zeolitas de distinta naturaleza con diferentes contenidos de Pd (1 y 0.5 wt%). Los soportes zeolíticos se impregnaron por humedad incipiente con las concentraciones anteriormente indicadas, siendo denominadas Pd(1/0.5)HMOR, Pd(1/0.5)NaY, Pd(1/0.5)KL, y las sustituidas con el fin de aumentar su acidez, de las dos últimas Pd(1/0.5)HY y Pd(1/0.5)HL. Los catalizadores se caracterizaron mediante TEM, DRX, XPS y adsorción-desorción de N₂ a -196°C. La diferente naturaleza de los soportes resultó en distintas selectividades a hidrocarburos C₂ y C₃, aunque no se observaron diferencias significativas de conversión entre las distintas concentraciones de Pd estudiadas. El tamaño de las partículas de Pd obtenidas estaba directamente relacionado con la naturaleza ácida/básica de las zeolitas, obteniéndose los mayores tamaños de partículas de Pd en las zeolitas más básicas (KL y NaY). Los catalizadores derivados de la zeolita KL presentaron una menor actividad. Sin embargo, el preparado a partir de la zeolita KL no sustituida presentó la mayor selectividad a etano y propano debido a su mayor proporción de Pd en estado electrodeficiente y su mayor tamaño de partícula.

Abstract

This work analyzes the catalytic hydrodechlorination (HDC) of chloroform (TCM) in gas phase with the objective of maximizing the selectivity to ethane and propane. The catalysts used were based on five zeolites of different nature with different Pd contents (1 and 0.5 wt%). The zeolitic supports were impregnated by incipient wetness with the concentrations indicated above, and denoted as Pd(1/0.5)HMOR, Pd(1/0.5)NaY, Pd(1/0.5)KL, and those substituted in order to increase its acidity, of the last two Pd(1/0.5)HY and Pd(1/0.5)HL. The catalysts were characterized by TEM, XRD, XPS and adsorption-desorption of N₂ at -196 °C. The different nature of the supports resulted in different selectivities to C₂ and C₃ hydrocarbons, although no significant differences in conversion were observed between the different concentrations of Pd studied. The size of the Pd particles obtained was directly related to the acidic/basic nature of the zeolites, obtaining the largest particle sizes of Pd in the most basic zeolites (KL and NaY). The catalysts derived from the KL zeolite showed the lowest activities. However, the obtained from the unsubstituted KL zeolite had the highest selectivity to ethane and propane due to its higher proportion of Pd in electrodeficient state and its greater particle size.

Keywords: Pd, Chloroform, Hydrodechlorination, Valorization, Zeolite

1. Introducción

Los clorometanos son sustancias tóxicas directamente relacionadas con fenómenos de contaminación del agua y el aire, e involucrados con la formación de smog fotoquímico, la destrucción de la capa de ozono y el cambio climático. Estos compuestos se usan como disolventes, en la fabricación de películas fotográficas, en pinturas, como intermedios de químicos de reacción e incluso son generados en procesos de reciclado de compuestos plásticos [1]. Además, son nocivos para el ser humano, pudiendo producir en determinadas dosis problemas en la respiración, quemaduras y enrojecimiento de la piel, y enfermedades cancerígenas [2]. Como consecuencia de todos estos efectos, las regulaciones internacionales cada vez son más restrictivas con respecto a sus emisiones a la atmósfera, lo que ha incentivado la investigación en nuevas tecnologías para el tratamiento de sus emisiones [3].

Existen varias técnicas para la eliminación de estos contaminantes, pero un enfoque más ambicioso se centra en la valorización de los mismos con el objetivo de obtener productos de alto interés industrial. Actualmente, hay una gran demanda a nivel mundial de productos parafínicos y olefínicos, debido a que son usados normalmente como materia prima para la síntesis de polímeros y cosméticos, entre otros muchos usos. Estos compuestos suelen producirse en procesos industriales a partir de materias primas no renovables, con importantes inconvenientes como la alta demanda de energía de estos procesos, su baja selectividad y la dependencia de los inestables precios de combustibles fósiles. Todos estos factores han acelerado la búsqueda de procesos alternativos para la producción de estos compuestos.

La hidrodechloración catalítica (HDC) es una tecnología prometedora para el tratamiento de clorometanos, bajo condiciones de temperatura y presión moderadas. Generalmente, la reacción genera metano como producto mayoritario con bajas selectividades a otros compuestos. Estudios recientes están tratando de aumentar las selectividades a productos parafínicos y olefínicos (C2 y C3) siendo este un objetivo más interesante [4,5]. La hidrodechloración catalítica emplea generalmente catalizadores basados en diferentes fases activas, soportadas sobre materiales porosos. Estudios previos dentro de nuestro grupo de investigación han analizado la hidrodechloración sobre catalizadores con diferentes fases metálicas (Ru, Rh, Pt y Pd) soportadas sobre carbones activos. Entre las fases activas analizadas se

concluyó que el metal más activo, y el que presentaba mayores selectividades a productos C2 y C3 fue el Pd [6]. El Pd se ha estudiado con anterioridad en procesos de HDC con diferentes soportes porosos, pero no ha sido tan ampliamente estudiado con soportes de tipo zeolitas.

El objetivo de este trabajo es la valorización de cloroformo en un proceso de HDC mediante el uso de catalizadores de Pd, soportados sobre zeolitas de distinta naturaleza. Se pretende aumentar la selectividad a hidrocarburos de interés industrial con más de un átomo de carbón.

2. Experimental

2.1. Materiales

Los materiales usados como soportes en la preparación de catalizadores fueron tres zeolitas comerciales: (i) K-LTL, de Union Carbide (SK-45), relación Si/Al = 3, área BET 260 m²/g; (ii) Na-Y, de Universal Oil Products (UOP-Y 54), relación Si/Al=2.4, área BET 700 m²/g y (iii) H-MOR, de Norton International (Zeolon 900 H), relación Si/Al = 7, área BET 515 m²/g.

Además, se prepararon dos soportes adicionales a partir de las zeolitas comerciales más básicas, K-LTL y Na-Y, que fueron modificadas por intercambio iónico para reemplazar K⁺ y Na⁺ por H⁺ y generar acidez en su superficie. Para ello se utilizó una solución de NO₃NH₄ (Merck 99%).

Finalmente, la incorporación de la fase activa se realizó por humedad incipiente utilizando soluciones de PdCl₂ (Aldrich 99.9%). El cloroformo gas (4000ppm balance en N₂), H₂ y N₂ (ambos 99.999% pureza) necesarios para la reacción de HDC, fueron suministrados por Praxair.

2.2. Preparación de catalizadores

Todos los soportes comerciales fueron inicialmente calcinados en aire (60 mL/min) durante 4 h a 450 °C (5°C/min). Los dos soportes ácidos adicionales se sintetizaron a partir de 5 g de zeolitas calcinadas mediante tratamiento a reflujo con agitación en 100 mL de solución acuosa de NO₃NH₄ (1 M) durante 6 h. Pasado este tiempo, el sólido se separa por filtración, se lava con agua destilada, se seca en estufa y se calcina nuevamente. La operación se repite 3 veces para asegurar el completo intercambio de los cationes Na⁺/K⁺ por NH₄⁺. Durante las calcinaciones el NH₄⁺ se descompone a H⁺ y libera NH₃.

Una vez preparados los diferentes soportes se incorporó la fase activa de Pd mediante impregnación a humedad incipiente. Se prepararon dos series de catalizadores con 0.5 y 1 wt% de

metal cada una. Para ello se prepararon disoluciones acuosas de PdCl₂ de concentraciones adecuadas para alcanzar el contenido final de fase activa. Una vez impregnados a temperatura ambiente se dejan estabilizar 24 h y luego se secan lentamente en estufa. Finalmente, los catalizadores son calcinados nuevamente a 450 °C en aire. Antes de su uso en reacción, todos los catalizadores son reducidos *in situ* a 250 °C durante 2 h en corriente de H₂. Las muestras sintetizadas se denotan como: Pd(x)KL; Pd(x)NaY; Pd(x)HL; Pd(x)HY y Pd(x)HM, siendo x = 0.5 o 1% la proporción de Pd en el soporte.

2.3. Caracterización de catalizadores

El análisis químico de los catalizadores fue realizado por EAA en un ICP-OPTIMA 2100 DV-Perkin Elmer. Para ello la muestra sólida es digerida en microondas mediante una mezcla de ácidos adecuada. LA estructura cristalina de las muestras se analizó mediante difracción de rayos X (DRX). Las medidas de DRX se realizaron a temperatura ambiente en un equipo Shimadzu XD3A, con filtro de níquel y radiación Cu K α (α = 1.54056 Å), generada a 30 kV y 20 mA. Los difractogramas fueron obtenidos en el rango de ángulos de difracción entre $2\theta = 5$ -50°, a una velocidad de barrido de 2 °·min⁻¹. Las medidas de área específica (Método BET) y porosidad fueron realizadas en un sistema volumétrico para adsorción-desorción de N₂ a -196 °C (Micromeritics ASAP-2020) con 0.3 g de muestra, previamente desgasificada a 200 °C bajo vacío (10⁻⁶ Torr) durante 30 min. El tamaño y la morfología de las partículas de Pd depositadas en las zeolitas fueron estudiadas mediante Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM). Las imágenes de TEM fueron obtenidas con un microscopio JEM 2100 de JEOL con un voltaje de aceleración de 200kV. Las muestras fueron previamente reducidas a 250 °C durante 2h en atmósfera de H₂ (50 cm³/min), donde la distribución de partícula se obtuvo con al menos el estudio de 100 partículas. Además se estudió la concentración superficial y estado de oxidación del Pd mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), en un equipo Kratos AXIS UltraDLD con una fuente de radiación Al K α (1486.7 eV). El espectro general se obtuvo escaneando la energía de ligadura desde 0 a 1200 eV.

2.4. Actividad catalítica

Los ensayos de hidrodechloración catalítica se realizaron en un sistema de reacción de flujo continuo, descrito en anteriores trabajos [7]. De forma resumida, el sistema está compuesto por un

micro-reactor vertical de cuarzo de lecho fijo (4 mm de diámetro interno), acoplado a un cromatógrafo de gases (VARIAN 450-GC) con un detector de ionización de llama (FID) y columna capilar (Varian, CP-SilicaPLOT, 60m). Previamente los catalizadores se redujeron “*in situ*” a 250 °C durante 2h en flujo de H₂ (50 cm³/min). Los experimentos se realizaron a presión atmosférica, con un caudal total de 100 cm³/min, una concentración inicial de cloroformo de 1000 ppmv y una relación molar 100:1 de H₂/TCM. El intervalo de temperaturas de reacción analizado fue desde 75 hasta 300 °C con un tiempo espacial de 0.8 kg·h·mol⁻¹ y con una masa de catalizador de 0.214 g para todos los experimentos. La actividad del catalizador se evaluó en términos de conversión y selectividad de triclorometano (TCM), a los diferentes productos de reacción.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores

La Tabla 1 muestra la composición química de los catalizadores utilizados y los valores de área específica (BET) obtenidos mediante las isoterms de adsorción de nitrógeno. Los análisis de Na, K y Pd realizados por ICP sobre las muestras digeridas, verifican que los valores obtenidos son muy cercanos a los valores teóricos calculados (error < 3%), lo que confirma la efectividad de los métodos de intercambio iónico (IE) e (IWI) utilizados para acidificar los soportes e incorporar el precursor de Pd.

Tabla 1. Composición química y área BET

| Muestra | K/Na, % | Pd, % | BET, m ² /g |
|------------|---------|-------|------------------------|
| Pd(0.5)KL | 11.90 | 0.51 | 246 |
| Pd(1)KL | 11.81 | 1.02 | 221 |
| Pd(0,5)HL | 0.32 | 0.48 | 237 |
| Pd(1)HL | 0.21 | 0.99 | 215 |
| Pd(0,5)NaY | 7.50 | 0.47 | 680 |
| Pd(1)NaY | 7.47 | 0.97 | 661 |
| Pd(0,5)HY | 0.31 | 0.50 | 652 |
| Pd(1)HY | 0.22 | 1.03 | 643 |
| Pd(0,5)HM | 0.12 | 0.49 | 508 |
| Pd(1)HM | 0.13 | 0.98 | 493 |

En cuanto a la superficie BET, no se observan modificaciones notables del área con respecto a las del soporte, debido a las bajas cargas de Pd utilizada y al moderado tratamiento térmico de los

catalizadores.

La figura 1 muestra los espectros de DRX de las zeolitas usadas como soportes. Todos los espectros indican que las muestras utilizadas son cristalinas, evidenciando señales de difracción características de cada una de ellas. La mordenita (H-MOR), identificada por la presencia de los picos de difracción (hkl) característicos de esta zeolita (110), (111), (202) y (511) correspondientes a los valores de 2θ de 6.51° , 13.45° , 25.63° y 27.67° , respectivamente [8]. Los picos de difracción (hkl) asociados con la estructura de la zeolita Na-Y (220), (311), (331) y (533) se muestran a 2θ de 10.17° , 11.93° , 15.71° y 23.74° [9]. La zeolita K-LTL, muestra picos de difracción (hkl) característicos a (100), (001), (221), (500) y (222) se observan a 2θ de 5.55° , 11.77° , 22.66° , 28.0° y 30.71° [10]. Por la cantidad de Pd depositado ($\leq 1\%$), la señal de las especies soportadas de este metal no se observan en los difractogramas de los catalizadores finales por lo que no se han agregado a la figura. Los espectros conservan las mismas señales de la zeolita base aunque se aprecia una reducción de cristalinidad reflejada en una disminución de la intensidad de las señales características de cada zeolita.

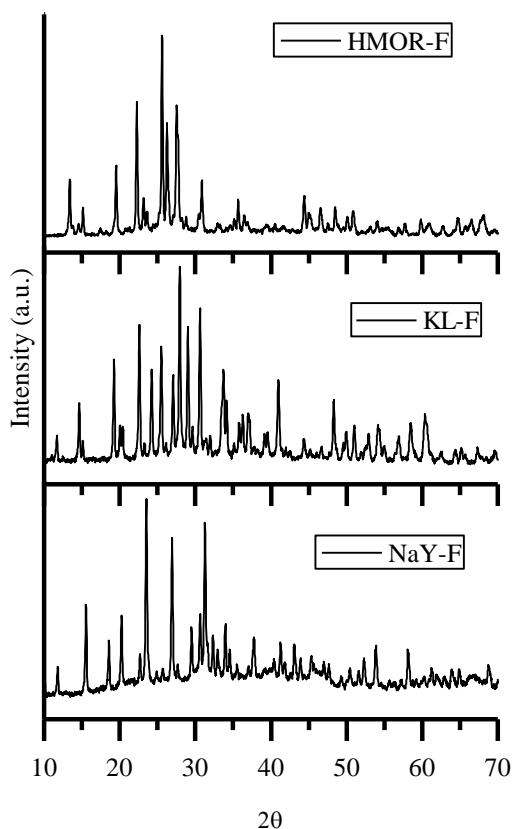


Figura 1. DRX de zeolitas usadas como soporte

La distribución de tamaño de partícula de Pd fue analizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la figura 2 se representan imágenes obtenidas mediante TEM de dos de los catalizadores, donde se puede apreciar diferencias significativas en el tamaño de las partículas. El análisis de la distribución del tamaño de partícula de todos los catalizadores indicó que estos se encuentran en un rango variable entre 1 y 12 nm, y una distribución de tamaño de partícula monodisperso en todos los catalizadores.

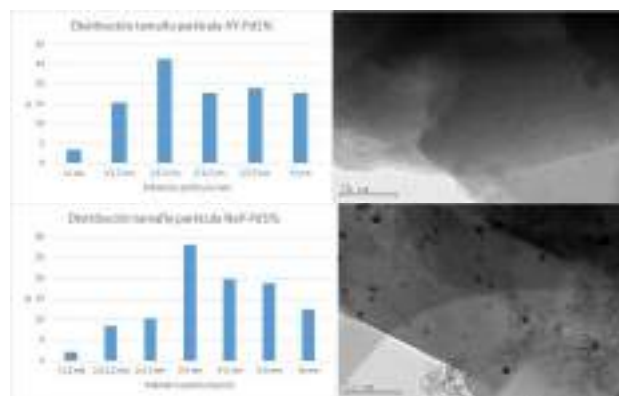


Figura 2. Imágenes obtenidas en TEM y distribución de tamaño de partícula, de las zeolitas Pd(1)NaY y Pd(1)HY.

En la tabla 2 se presentan los tamaños medios de partícula de los catalizadores preparados con un 1% de Pd, observándose un menor tamaño (inferior a 2 nm) en los catalizadores sustituidos, Pd(1)HMOR, Pd (0.5)HMOR, Pd(1)HY y Pd(1)HL, que se puede atribuir a su mayor acidez.

Tabla 2. Dispersión y tamaño de partícula

| Muestra | Ø medio partícula (nm) | Dispersión (%) |
|----------|------------------------|----------------|
| Pd(1)KL | 6.255 | 17.92 |
| Pd(1)NaY | 4.239 | 26.44 |
| Pd(1)HY | 2.239 | 48.11 |
| Pd(1)HM | 1.977 | 56.68 |
| Pd(1)HL | 1.417 | 79.06 |

Los resultados obtenidos mediante XPS mostraron que el Pd se encuentra en todos los catalizadores predominantemente en estado cerovalente (67-92%) sin embargo el catalizador Pd(1)KL mostró una proporción de paladio electrodeficiente casi 5 veces superior al resto.

3.2 Actividad catalítica

En la figura 4 se representa la conversión de TCM frente a la temperatura de todos los catalizadores de 1% Pd. Como se puede apreciar, todos los catalizadores son muy activos en la HDC de TCM. La conversión aumenta con la temperatura, alcanzándose la conversión total de TCM en el rango de temperatura analizado, siendo incluso alcanzada a 175°C por los catalizadores de Pd(1)HMOR, Pd(1)HY y Pd(1)NaY. La menor actividad de los catalizadores Pd(1)HL y Pd(1)KL podría estar relacionada con su menor desarrollo superficial, y en el caso del Pd(1)KL más acusada por su menor área metálica, si bien se precisa de un estudio más detallado para esclarecer las causas de esas diferencias

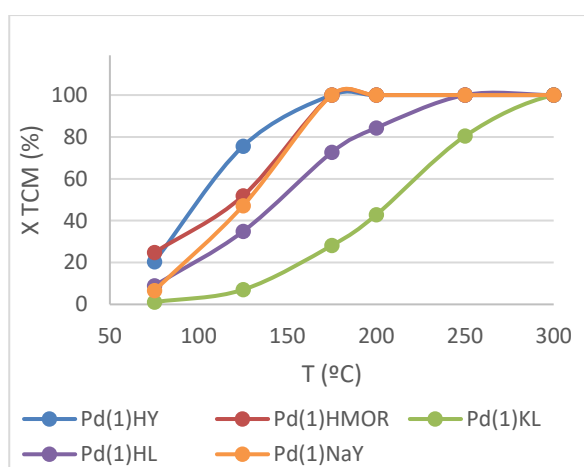


Figura 4. Comparación de la conversión de los catalizadores en la HDC de TCM.

En la figura 5 se muestra la evolución de la selectividad con la temperatura de reacción para el catalizador Pd(1)HY. Como se puede observar, el aumento de la temperatura favorece la selectividad a etano y propano en detrimento del metano, alcanzándose valores cercanos al 80%.

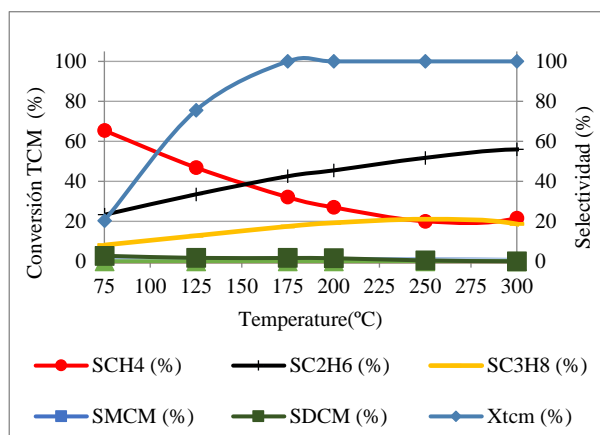
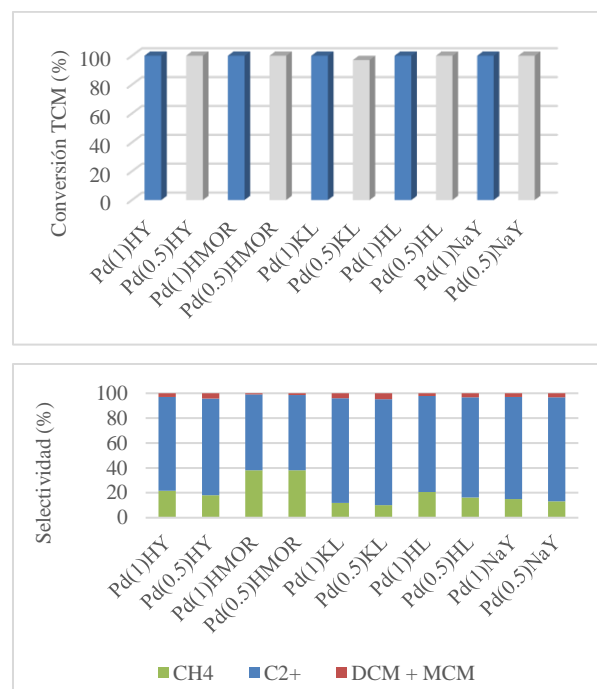


Figura 5. Conversión y selectividad frente a temperatura en la HDC de TCM con el catalizador de Pd(1)HY.

En la figura 6a se compara la conversión obtenida con todos los catalizadores a 300°C y en la 6b la selectividad a la misma temperatura donde se obtienen valores de isoconversión. Como se puede observar, apenas hay diferencias en la actividad y selectividad a los productos de reacción cuando se utiliza un 0,5% de Pd en vez del 1%Pd, lo que hace a los primeros más interesantes desde el punto de vista de su aplicación práctica. Cuando se comparan los catalizadores preparados con diferentes soportes la mayor selectividad a etano y propano se obtiene con los catalizadores Pd(1)KL y Pd(1)NaY, siendo superior la del primero



Figuras 6a y 6b. Conversión de TCM y selectividades a metano, compuestos C2+ y monoclorometanos, de los catalizadores usados en HDC a 300°C.

Esto se puede atribuir al mayor tamaño de partícula metálica, y en el caso del Pd(1)KL a su mayor proporción Pd^{n+}/Pd^0 , factores que se encontraron favorecer la selectividad hidrocarburos de más de un átomo de carbono en trabajos anteriores.

El catalizador Pd(1)KL se ensayó a mayor concentración de TCM (2800ppm) y 300 °C durante un experimento de larga duración (40 h). Los resultados fueron muy favorables, ya que el catalizador no presentó desactivación alguna en la conversión de TCM en las 40h de reacción. La selectividad a compuestos C2 se vio disminuida únicamente en un 10%, en favor del metano. La nula desactivación del material parece estar directamente relacionada con la baja acidez que

presenta este material, ya que no produce especies de carbono que se puedan estar adsorbiendo sobre la superficie del catalizador.

4. Conclusiones

Todos los catalizadores ensayados fueron muy activos para la hidrodechloración de cloroformo aetano y propano en las condiciones utilizadas. No hay diferencias significativas en el rendimiento obtenido a estos productos con contenidos de Pd de 0,5 y 1%. La selectividad a estos compuestos aumenta de forma importante con la temperatura de reacción. Los catalizadores derivados de la zeolita KL presentan una menor actividad. Sin embargo, el preparado a partir de la zeolita KL no sustituida presenta la mayor selectividad a etano y propano debido a su mayor proporción de Pd en estado electrodeficiente y su mayor tamaño de partícula.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad Español (MINECO) del proyecto CTM 2014-53008. A su vez, C. Fernandez-Ruiz agradece al MINECO por su beca de investigación.

6. Referencias

- [1] Zhigui He, Guiying Li, Jiangyao Chen, Yong Huang, Taicheng An, Chaosheng Zhang. *Environ. Int.* 77 (2015) 85-94
- [2] B. Huang, C. Lei, C. Wei, G. Zeng. *Environ. Int.* 71 (2014) 118–138
- [3] Australian & Global Emissions of ODSs: DoE Project (2015)
- [4] Anna Sr'ebowata, Rafal Baranb, Sandra Casalec, Izabela I. Kaminska, Dariusz Łomot, Dmytro Lisovytskiy, Stanislaw Dzwigaj. *Applied Catalysis B: Environmental* 152–153 (2014) 317–327
- [5] Daniele Comandella, Silke Wosidlo, Anett Georgi, Frank-Dieter Kopinke, Katrin Mackenzie. *Applied Catalysis B: Environmental* 186 (2016) 204–211
- [6] L.M. Gómez-Sainero, J. Palomar, S. Omar, C. Fernandez, J. Bedia, A. Álvarez-Montero, J.J. Rodriguez. *Catal. Today*. Madrid, 2017.
- [7] J. Bedia, L.M. Gómez-Sainero, J.M. Grau, M. Busto, M. Martin-Martinez, J.J. Rodriguez. *J. Catal.* 294 (2012) 207–215
- [8] Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson. *Elsevier*. Fifth revised edition. 2001, p.31.

[9] P. Castaño, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, J.M. Arandes, J. Bilbao; *Applied Catalysis A: General*. 315 (2006) 101.

[10] D.W. Breck. *John Wiley&Sons* (Ed), New York 1974; Ch 2, p.113.

ACTIVIDAD CATALÍTICA EN HIDRODECLORACION DEL RECUBRIMIENTO NÍQUEL FOSFORADO SOPORTADO EN MONOLITOS METÁLICOS

Nelson Gomes ^{a,*}, Susana Pinto-Castilla^b, Myloa Morgado^c, Paulino Betancourt^c, Joaquín L. Brito^{b,d}

^a *Unidad de Control y Gestión de Desechos Químicos / Centro de Química / Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas – IVIC, Altos de Pipe, Venezuela*

^b *Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies / Centro de Química / Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas – IVIC, Altos de Pipe, Venezuela*

^c *Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica / Escuela de Química / Facultad de Ciencias / Universidad Central de Venezuela – UCV, Caracas, Venezuela*

^d *Yachay Tech University, 100119 - Urcuqui, Ecuador.*

^e *Unidad de Microscopia Electrónica / Centro de Química / Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas – IVIC, Altos de Pipe, Venezuela*

*E-mail: bureta2001@hotmail.com

Resumen

Los compuestos organoclorados son sustancias ampliamente usadas en la ciencia y la industria, representando una fuente importante de contaminación ambiental. En los últimos años, la hidrodécloración catalítica ha sido propuesta como una técnica para la disposición final de estas sustancias. Se ha reportado que los fosfuros de níquel Ni₂P y Ni₃P, constituyen materiales que poseen actividad catalítica para las reacciones de hidrodécloración. En el presente trabajo se estudiaron recubrimientos derivados del método de Deposición Química no Electrolítica de Níquel, evaluando la actividad catalítica hacia la reacción de hidrodécloración de clorobenceno, usando como soporte monolitos metálicos del tipo espiral y evaluando la generación de fosfuros a 250 y 325 °C. La caracterización de los recubrimientos arrojó una dependencia de la morfología, área específica y composición de fases con respecto a la temperatura de tratamiento térmico y el contenido de fósforo. La actividad catalítica mostró valores superiores al 25 % de conversión, con una selectividad de 100 % hacia el benceno. Se concluyó, que el recubrimiento níquel fosforado posee un gran potencial para la catálisis en reacciones de hidrodécloración debido a que muestra una gran estabilidad en el tiempo, una excelente selectividad y su fácil implementación a través de sistemas metálicos estructurados.

Palabras clave: Organoclorados, monolitos metálicos, hidrodécloración, recubrimiento, níquel fosforado.

Abstract

Organochlorinated compounds are substances widely used in science and industry, representing an important source of environmental contamination. In recent years, catalytic hydrodechlorination has been presented as a technique for the final disposal of these substances. Nickel phosphides Ni₂P and Ni₃P have been reported as having catalytic activity towards hydrodechlorination reactions. In the present work, we study the coatings derived from the Electroless Nickel Chemical Deposition method, evaluating the catalytic activity towards the hydrochlorination reaction of chlorobenzene, using metallic monoliths of the spiral type and evaluating the generation of phosphides at 250 and 325 °C. The characterization of the coatings demonstrated a dependence of the morphology, specific area and composition of phases with respect to the heat treatment temperature and the phosphorus content. The catalytic tests showed values higher than 25% conversion, with a selectivity of 100% towards benzene. It was concluded that nickel phosphorous coating has a great potential for catalysis towards hydrodechlorination reactions because it shows great stability over time, excellent selectivity and its easy implementation through structured metal systems.

Keywords: Organochlorines, metal monoliths, hydrochlorination, coating, nickel phosphorus.

1. Introducción

Los compuestos organoclorados, ya sean alifáticos o aromáticos, son sustancias ampliamente usadas como solventes, en la síntesis de compuestos químicos como pesticidas, odorantes, refrigerantes, entre otros. Sin embargo, en algunos casos, dichas aplicaciones representan una importante fuente de contaminación ambiental y un gran riesgo a la salud por su aguda toxicidad y su fuerte bioacumulación.

En la década de los ochenta se dio un primer paso en la búsqueda de una solución a los problemas generados por el uso de ciertas sustancias, entre ellas los organoclorados y la enorme cantidad de desechos químicos generados por su uso y abuso. A través del Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente – PNUMA, en 1980 se comenzó con la negociación de lo que hoy en día se conoce como el Convenio de Basilea, firmado el 5 de mayo de 1992, el cual cuenta con la participación de 170 países en la actualidad y establece el control transfronterizo de desechos peligrosos y su disposición adecuada [1].

Posteriormente surgió otro acuerdo internacional conocido como el Convenio de Estocolmo, el cual fue firmado en mayo de 2001 por 127 países. El objeto del tratado es eliminar o restringir la producción y uso de doce sustancias tóxicas que son las más usadas en el planeta, las cuales son estables y persistentes, poseen una duración de décadas antes de degradarse, se evaporan y se desplazan a largas distancias a través del aire y el agua y se acumulan en el tejido adiposo de los seres humanos y las especies silvestres. Estas sustancias también son denominadas “Contaminantes Orgánicos Persistentes – COP” [2]. Entre los COP mencionados se encuentran: aldrina, bifenilos policlorados, clordano, DDT, dieldrina, endrina, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno, dioxinas y furanos [2].

Ambos convenios establecen un estricto control para eliminar la producción de estas sustancias, así como la destrucción de las existencias en todo el planeta, garantizando inclusive que los procedimientos de trabajo conlleven a la disposición final sin que ello produzca sustancias tóxicas colaterales o efectos que alteren el medio ambiente.

La catálisis heterogénea se presenta en la actualidad como una alternativa para la disposición final de desechos organoclorados, mediante reacciones de hidrodechloración, las cuales permiten la ruptura del enlace cloro-

carbono generando compuestos menos dañinos y con usos potenciales en diversas áreas.

De los catalizadores evaluados para reacciones de hidrodechloración, los fosfuros de metales de transición, en particular los fosfuros de níquel, se han investigado ampliamente en los últimos años. Este tipo de fosfuro, posee cinco fases cristalinas comunes (aunque no son las únicas) las cuales son ricas en níquel, siendo las más activas en catálisis la Ni_2P y Ni_3P [3-4].

Para la síntesis de estos catalizadores, se han propuesto distintas metodologías experimentales como:

- ✓ Reducción a temperatura programada, partiendo de fosfatos, ortofosfitos e hipofosfitos como precursores de fósforo [5-11] o de fosfinas [12-13].
- ✓ Reducción en plasma de hidrógeno [14-15].
- ✓ Síntesis organometálica en fase líquida [16-17].
- ✓ Reducción solvotermal [18-19].

Los fosfuros de níquel también son usados en el campo de la metalurgia, en un tipo de recubrimiento metálico denominado “Níquel Fosforado”, el cual es aplicado sobre diversos tipos de metales y aleaciones. Este tipo de recubrimiento es obtenido mediante la técnica denominada “Deposición Química no Electrolítica”, produciéndose una mezcla de níquel y fósforo en diversas proporciones, donde el contenido de fósforo juega un papel fundamental en las propiedades finales de la capa depositada, entre las cuales se puede mencionar la protección anticorrosiva de las piezas, resistencia al desgaste y dureza para diversas aplicaciones [20-21].

Dependiendo del valor del pH en el baño de recubrimiento, es posible realizar la deposición de relaciones porcentuales específicas de níquel y fósforo en el mismo. La capa, una vez depositada sobre la pieza, puede ser sometida a un tratamiento térmico a una temperatura determinada, donde se generan diferentes fases cristalinas de fosfuros de níquel, entre las que se han reportado: NiP , Ni_2P , Ni_3P , Ni_{12}P_5 y Ni_5P_2 , además de níquel cristalino [22-25]. En metalurgia, estos tratamientos térmicos se realizan en las piezas recubiertas cuando es necesario aumentar la dureza y la resistencia al desgaste del recubrimiento. En este orden de ideas, la presente investigación busca proponer, a partir de una tecnología ampliamente difundida en el campo metalúrgico, un nuevo tipo de catalizadores basados en sistemas metálicos estructurados

conteniendo fases de fosfuros de níquel y níquel metálico, que sean activos para reacciones de hidrodechloración.

2. Experimental

La evaluación catalítica se realizó en un reactor de flujo continuo, a tres presiones de hidrógeno (1, 10 y 30 atm) y dos temperaturas de reacción (250 y 325 °C), con una etapa previa en donde se genera la fase activa *in situ* antes de llevar a cabo la reacción. Se empleó una mezcla de hexanoclorobenceno al 5% y los productos de reacción fueron evaluados usando un cromatógrafo de gases HP6890 series con una columna capilar PETROCOL-DH.

El recubrimiento se evaluó catalíticamente en este sistema utilizando como soporte monolitos metálicos del tipo sinusoidal con capas alternadas plana – ondulada como el de la Figura 1, fabricados en aluminio y cobre [26-27].



Diámetro: 1,9 cm
 Altura: 2 cm
 S_b : 26,5 m²/m³

Figura 1. Monolito a base de láminas de cobre.

* S_b : Superficie específica

Se estudiaron tres tipos de recubrimientos en los cuales se varió la relación en peso de níquel y fósforo 86%Ni-14%P (NiP Alto), 91%Ni-9%P (NiP Medio), 97%Ni-3%P (NiP Bajo). El Método de Deposición Química no Electrolítica consistió en recubrir el sustrato con una capa metálica de níquel y fósforo, sumergiendo el mismo en un baño químico como se muestra en la Figura 2, el cual estaba compuesto de sulfato de níquel (40 g l⁻¹) e hipofosfito de sodio (25 g l⁻¹), los cuales fueron la fuente de níquel y fósforo para generar la capa.



Figura 2. Montaje del baño de recubrimiento.

Las condiciones de trabajo en los baños de recubrimiento se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de trabajo.

| % P | pH | Tiempo h | Temperatura °C |
|-----|--------|----------|----------------|
| 14 | 4 – 5 | 4 | 80 |
| 9 | 6 – 7 | 6 | 70 |
| 3 | 9 - 10 | 8 | 50 |

Los monolitos fueron caracterizados, antes de la evaluación catalítica, por técnicas como Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con un equipo FEI – QUANTA 250, Difracción de Rayos X con un espectrómetro Bruker D8 Advance, área específica BET con un equipo Micromeritics modelo ASAP-2010, así como el volumen y tamaño de poro, empleando el método BJH.

Los resultados mostrados en la evaluación de la actividad catalítica de los recubrimientos fueron comparados con un catalizador de referencia conteniendo níquel metálico y la fase Ni₂P, el cual se sintetizó por el método de molienda y mezcla mecánica a partir de precursores obtenidos por técnicas convencionales, donde el níquel metálico se obtuvo por medio del método de electrodeposición de níquel empleando electrodos de grafito y acero inoxidable, mientras que la síntesis del fosfuro Ni₂P se realizó con el método de reducción a temperatura programada a partir de fosfato de níquel [28].

3. Resultados y discusión

La Figura 3 muestra los monolitos usados antes y después del recubrimiento.

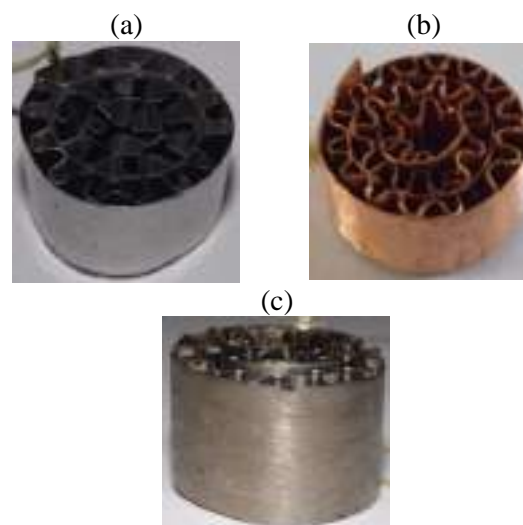


Figura 3. (a) Monolito de aluminio, (b) monolito de cobre y (c) monolito recubierto.

La micrografía mostrada en la figura 4 muestra la morfología típica de los recubrimientos Ni-P, caracterizada por presentar una superficie nodular

catalogada por varios autores como de “tipo coliflor” [29-30].

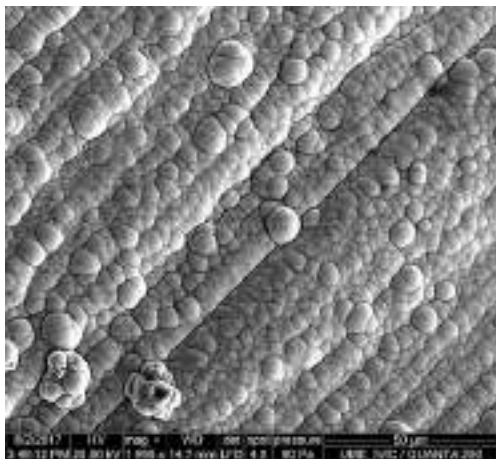


Figura 4. Imagen SEM del recubrimiento de 9% P.

La Figura 5 muestra los resultados de difracción de Rayos-X para los tres tipos de recubrimientos sintetizados, a las dos temperaturas de trabajo. A 250 °C se observa mayoritariamente la presencia de níquel cristalino. A 325 °C, además de níquel cristalino, también se observa la aparición de la fase de fosfuro Ni₃P.

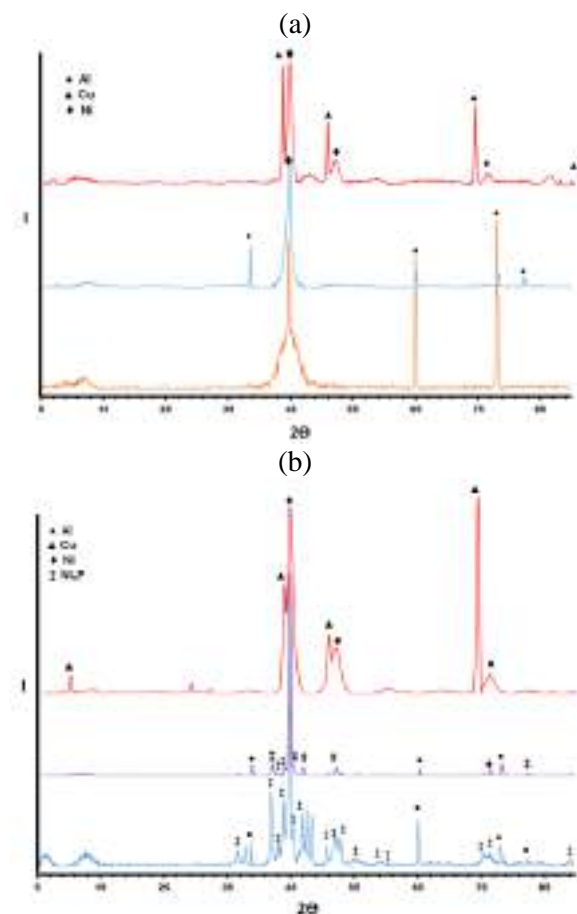


Figura 5. Difractogramas de los recubrimientos tratados a: (a) 250 °C, (b) 325 °C.

En cuanto a propiedades texturales, en la Tabla 2 se pueden observar las áreas para todos los recubrimientos las cuales fueron muy bajas. También se observan tamaños de poro que varían en función del tipo de estructura. Las isotermas de adsorción-desorción obtenidas fueron de tipo II con una pequeña histéresis que se atribuyen a la presencia de espacios intergranulares en el seno del recubrimiento, reportado como granos o columnas derivadas del proceso de formación de la capa [31].

Tabla 2. Propiedades texturales de los monolitos recubiertos y tratados térmicamente.

| Monolito | Área BET (m ² g ⁻¹) | Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹) | Tamaño de poro (Å) | |
|----------|--|--|--------------------|-----|
| Ni-P | 250 °C | 0,64 | 0,0010 | 67 |
| 14%P | 325 °C | 0,55 | 0,0013 | 97 |
| Ni-P | 250 °C | 0,57 | 0,0024 | 167 |
| 9%P | 325 °C | 0,68 | 0,0021 | 123 |
| Ni-P | 250 °C | 0,42 | 0,0024 | 235 |
| 3%P | 325 °C | 0,48 | 0,0010 | 81 |

La Tabla 3 muestra la recopilación de los resultados de la conversión en el estado estacionario para cada uno de los materiales evaluados. Cada grupo de comparación está organizado en función de la presión y temperatura de trabajo.

Tabla 3. Porcentaje de conversión para los catalizadores evaluados.

| Temperatura °C | Presión, atm | % Conversión | | | |
|----------------|--------------|--------------|---------|---------|-------------------|
| | | Ni-P 14% | Ni-P 9% | Ni-P 3% | Ni ₂ P |
| 250 | 1 | 10 | 10 | 7 | 3 |
| | 10 | 20 | 13 | 9 | 9 |
| | 30 | 9 | 15 | 2 | 65 |
| 325 | 1 | 13 | 10 | 6 | 39 |
| | 10 | 30 | 14 | 17 | 48 |
| | 30 | 24 | 13 | 21 | 54 |

De los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas, se puede destacar que el recubrimiento níquel fosforado generó conversiones entre 2 y 30 % para la reacción de hidrodechloración de clorobenceno. Dichas conversiones son bastante prometedoras y confirman que este tipo de materiales pueden ser usados como catalizadores.

En cuanto a las diferencias de actividad entre los distintos recubrimientos, se observa que el NiP alto posee las mejores conversiones en la mayoría de las condiciones y la tendencia es a la disminución de la conversión con respecto a la disminución del contenido de fósforo en la capa. Otro aspecto a resaltar es la excelente selectividad de todos los recubrimientos hacia la formación de benceno como único producto.

La Figura 6 muestra una comparación de la actividad catalítica a cada temperatura de trabajo, cotejando los diversos valores obtenidos para cada sistema en función de la presión. Se puede apreciar que los tres tipos de recubrimientos poseen un comportamiento que no depende del incremento de la presión de hidrógeno manteniéndose relativamente constante al aumentar este parámetro, mientras que para el caso del catalizador de referencia se observa una marcada tendencia al aumento de la actividad con respecto al incremento de la presión.

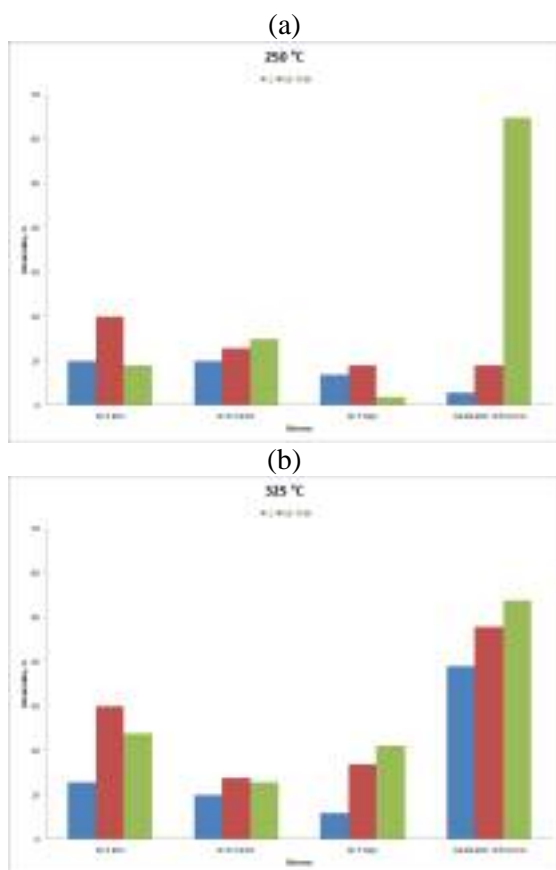


Figura 6. Gráficos de barras comparativos de conversión en función del sistema evaluado: a) actividad catalítica a 250 °C; b) actividad catalítica a 325 °C.

Vistos todos los resultados obtenidos para la caracterización de cada recubrimiento, se puede plantear un panorama más amplio sobre el comportamiento de estos bajo condiciones

catalíticas. En primer lugar, se tiene que el recubrimiento níquel fosforado tiene una fuerte dependencia con la temperatura de tratamiento térmico donde su morfología, topografía y fases cristalinas cambian de forma importante, generándose sinterización, fases cristalinas diversas, además de bajas áreas específicas y tamaños de “poro” pequeños pero muy variables en función de la temperatura de trabajo y la estructura formada en la capa al momento de su crecimiento. Todo esto indica que la superficie de los monolitos muestra un comportamiento de “placa metálica” sin porosidad apreciable con las técnicas usadas para evaluarla y con estructuras granulares o columnares de diversos tamaños, distribuidas aleatoriamente en la capa. Sin embargo, la actividad catalítica mostrada por los recubrimientos es bastante apreciable generando conversiones entre 2 y 30 % (Tabla 3), además de mantener la misma tendencia en cuanto a selectividad (100 % hacia la formación de benceno) mostrada en catalizadores tradicionales de fosforo de níquel Ni_2P y Ni_3P , lo cual permite aseverar que el comportamiento catalítico depende fuertemente de la fase cristalina de fosforo de níquel formada en la capa y que tantos cristales de estas fases se encuentran disponibles en la cara expuesta a la reacción de hidrodechloración.

Igualmente, tomando en cuenta que las reacciones de hidrodechloración dependen del hidrógeno disponible, no se descarta que los valores de conversión obtenidos estén influenciados por una baja difusión del hidrógeno en la superficie del recubrimiento, ya que cabe recordar que este tipo de materiales está diseñado para evitar la difusión de cualquier sustancia que pueda atacar al metal base, de ahí su uso como protección anticorrosiva. En base a todo lo descrito en el presente párrafo se puede asegurar que los recubrimientos de níquel fosforado, tradicionalmente usados como una protección anticorrosiva de metales en el campo metalúrgico, tienen una gran potencialidad para su uso como catalizadores de tipo másico.

4. Conclusiones

Los recubrimientos níquel fosforado tienen una fuerte dependencia con el contenido de fósforo, mostrando en los DRX una tendencia hacia la cristalización de níquel en la medida en que disminuye el contenido de P, para los recubrimientos sin tratamiento térmico, mientras que la temperatura de tratamiento térmico juega un papel fundamental en la formación de los

sistemas cristalinos. La actividad catalítica observada en el recubrimiento puede ser explicada por las características de difusión del hidrógeno en función del tipo de recubrimiento, así como también la disponibilidad de cristales de fosforo de níquel en la cara expuesta a la reacción. El recubrimiento níquel fosforado (Ni-P) posee un gran potencial para la catálisis hacia reacciones de hidrodechloración debido a que muestra una gran estabilidad en el tiempo, una excelente selectividad y su fácil implementación a través de sistemas metálicos estructurados.

5. Agradecimientos

Se agradece al Doctor Amnon Vadasz por sus aportes al conocimiento sobre recubrimientos de níquel fosforado para el desarrollo de la presente investigación.

6. Referencias

- [1] Convenio de Basilea. <http://www.basel.int/>, (1989).
- [2] Convenio de Estocolmo. <http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>. (2001)
- [3] J.A. Cecilia, I. Jiménez-Morales, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 368 (2013) 78.
- [4] G. Ti, C. Jixiang, L. Kelun, *Chinese Journal of Catalysis*, 33 (2012) 1080.
- [5] X. Liu, J. Chen, Y. Zhang, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1905.
- [6] T. Oyama, X. Wang, Y.K. Lee, K. Bando, F.G. Requejo, *Journal of Catalysis*. 210 (2002) 207.
- [7] Y. Shu, T. Oyama, *Chemical Communications*. (2005) 1143.
- [8] S. Sada, T. Shirasaki, K. Morikawa, *The Journal of the Society of Chemical Industry*, 71 (1968) 626.
- [9] A.L. d'Aquino, S.J. Danforth, T.R. Clinkingbeard, B. Ilic, L. Pullan, M.A. Reynolds, B.D. Murray, M.E. Bussell, *Journal of Catalysis*, 335 (2016) 204.
- [10] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López. *Journal of Catalysis*, 263 (2009) 4.
- [11] P. Bui, J.A. Cecilia, T. Oyama, A. Takagaki, A. Infantes-Molina, H. Zhao, D. Li, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Journal of Catalysis*, 294 (2012) 184.
- [12] E.L. Muetterties, J.C. Sauer. *Journal of the American Chemical Society*, 96 (1974) 3410.
- [13] S. Yang, C. Liang, R. Prins, *Journal of Catalysis*, 237 (2006) 118.
- [14] A. Wang, M. Qin, J. Guan, L. Wang, H. Guo, X. Li, Y. Wang, R. Prins, Y. Hu, *Angewandte Chemie International Edition*. 47 (2008) 6052.
- [15] J. Guan, Y. Wang, M. Qin, Y. Yang, X. Li, A. Wang, *Journal of Solid State Chemistry*. 182 (2009) 1550.
- [16] A.E. Henkes, Y. Vasquez, R.E. Schaak, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 1896.
- [17] K-Y. Cho, H-R. Seo, Y-K. Lee, *Catalysis Communications*. 12 (2011) 470.
- [18] B. Barry, E. Gillan, *Chemistry of Materials*. 20 (2008) 2618.
- [19] X.F. Qian, X.M. Zhang, C. Wang, W.Z. Wang, Y.T. Qian. *Materials Research Bulletin*. 33 (1998) 669.
- [20] R. C. Agarwala, V. Agarwala, *Sadhana*, 28 (2003) 475.
- [21] J.R. Henry, *Metal finishing*, 97 (1999) 431.
- [22] K.S. Rajam, I. Rajagopal, S.R. Rajagopalan, B. Viswanathan, *Materials Chemistry and Physics*. 33 (1993) 289.
- [23] U.I. Apachitei, J. Duszczuk, *Surface and Coatings Technology*, 132 (2000) 89.
- [24] S.B. Antonelli, T.L. Allen, D.C. Johnson, V.M. Dubin, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2000) J120.
- [25] R.C. Agarwala, S.Z. Ray, *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, 79 (1988) 472.
- [26] A. Cybulski, J. Moulijn, *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, 36 (1994) 179
- [27] V. Tomašić, F. Jović, *Applied Catalysis A: General*. 311 (2006) 112.
- [28] A. Chirinos, Tesis doctoral, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas – IVIC, (2010).
- [29] D. Seifzadeh, K. Mohsenabadi, Z. Rajabalizadeh, *RSC Advances*. 6 (2016) 97241.
- [30] I. Baskaran, S. Narayanan, A. Stephen, *Materials chemistry and physics*. 99 (2006) 117.
- [31] K. Azumi, T. Yugiri, T. Kurihara, M. Seo, H. Habazaki, S. Fujimoto, *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2003) C461.

PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA REFORMA A SECO DE METANO UTILIZANDO CATALISADORES DE NÍQUEL EM AEROGEL

Camilla Daniela Moura Nickel^{a,*}, Rosângela Lúcio Costa^a, Sandra Regina Salvador Ferreira^b, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira^a, Humberto Jorge José^a

^a *Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA)/Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos (EQA)/Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, Brasil*

^b *Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESC)/Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos (EQA)/Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, Brasil*
**E-mail: camilla.nickel@gmail.com*

Resumo

A reforma a seco de metano é um processo de produção de gás de síntese de grande interesse industrial e ambiental. Durante a reforma, o catalisador empregado comercialmente sofre com a excessiva deposição de coque. Para aumentar o desempenho catalítico e minimizar a desativação por coque são estudados diferentes quantidades de fase ativa e métodos de preparo de catalisadores. Neste trabalho, foram sintetizados catalisadores em aerogel Ni10Al e Ni20Al (10% e 20% em massa) pelo método sol-gel utilizando óxido de propileno como agente geleificante e secagem com CO₂ em estado supercrítico. Os catalisadores foram avaliados quanto à produção de gás de síntese e coque na reforma a seco de metano a 700 °C e pressão atmosférica por 5 h. Foram obtidos catalisadores nanométricos, mesoporosos com elevada área superficial específica e forte interação entre fase ativa e suporte. A maior produção de gás de síntese ocorreu com Ni10Al, sendo também o mais seletivo para hidrogênio. A menor formação de coque foi com Ni20Al. Os catalisadores em aerogel permaneceram ativos no final das reações. Ni10Al é a escolha mais promissora para produção de gás de síntese.

Palavras chave: Produção de hidrogênio, Coque, Método sol-gel, Utilização de CO₂, Catálise

Abstract

Dry reforming of methane is a process of syngas production of great industrial and environmental interest. During the process, the commercially used catalyst suffers from excessive coke deposition. To increase the catalytic performance and to minimize coke deactivation different amounts of active phase and methods of catalyst preparation are studied. In this work, Ni10Al and Ni20Al (10% and 20% in weight) aerogel catalysts were synthesized by the sol-gel method using propylene oxide as a gelling agent and drying with supercritical CO₂. The catalysts were evaluated for the production of syngas and coke in dry reforming of methane at 700 °C and atmospheric pressure for 5 h. Nanoscale, mesoporous with high specific surface area and strong interaction between active phase and support catalysts were obtained. The highest syngas production occurred with Ni10Al, being also the most selective for hydrogen. The lowest coke formation was with Ni20Al. The aerogel catalysts remained active at the end of the reactions. Ni10Al is the most promising choice for the syngas production.

Keywords: Hydrogen production, Coke, Sol-gel method, CO₂ utilization, Catalysis

1. Introdução

A reforma a seco de metano tem-se destacado no cenário tecnológico devido a utilização dos reagentes metano e dióxido de carbono, gases majoritários do efeito estufa [1]. Seu emprego como matéria-prima de reforma faz parte dos esforços para diminuir a emissão de gases poluentes [2].

A partir da reação catalítica é gerado gás de síntese (H_2 e CO), que sintetiza diversos produtos químicos, tais como metanol e éter dimetílico, ou reações de Fischer-Tropsch para produção de combustíveis líquidos [3].

O catalisador de reforma pode ser de metais nobres Rh, Ru, Pd e Pt ou não nobres Ni, Co e Fe. Os metais nobres são superiores quanto a resistência à formação de coque, mas são inviáveis economicamente quando aplicados em escala industrial [4,5]. Dentre os catalisadores não nobres, o níquel suportado em alumina (Ni/Al_2O_3) é utilizado comercialmente, com ou sem promotores, nas reações de reforma. Apresenta baixo custo e elevada atividade catalítica em relação aos metais nobres, mesmo possuindo alta deposição carbonácea [6,7].

Para aumentar a performance catalítica e minimizar o efeito da deposição carbonácea têm-se estudado a influência de diversos parâmetros como a quantidade de fase ativa e os métodos de preparação [1,8].

Há diversos métodos que podem ser empregados no preparo de catalisadores. Os catalisadores desenvolvidos em aerogel apresentam melhor desempenho catalítico e menor deposição carbonácea em comparação com outros métodos [6,9].

Considerando esses aspectos, o objetivo deste trabalho foi desenvolver catalisadores em aerogel com 10% e 20% em massa de níquel em alumina e avaliá-los na reação de reforma a seco de metano quanto à produção de gás de síntese e a formação de coque.

2. Experimental

Os catalisadores em aerogel de Ni10Al e Ni20Al (10% e 20% em massa de níquel em alumina) foram preparados pelo método sol-gel com secagem utilizando CO_2 em estado supercrítico. Os sais precursores $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (*Sigma Aldrich*) foram dissolvidos em etanol (*Neon*) e misturados em temperatura ambiente por 20 min a 500 rpm. Adicionou-se óxido de propileno (*Sigma Aldrich*) como agente

geleificante. O gel foi formado após 6 min sem agitação. A maturação do gel ocorreu em temperatura ambiente por 48 h. Em seguida, foi lavado com 100 mL de etanol. O gel foi seco com CO_2 (*White Martins*) em estado supercrítico a 50 °C e 100 bar por 4 h. A calcinação foi realizada a 700 °C com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ por 5 h.

2.1. Caracterização

Os catalisadores foram caracterizados pela técnica de adsorção física de nitrogênio (método B.E.T) com o equipamento Autosorb-1 (*Quantachrome Instrument*).

2.2. Reforma a seco de metano

As reações de reforma a seco de metano foram realizadas na Termobalança Pressurizada Dyntherm HP-ST da *Rubotherm* que opera como um reator diferencial. O equipamento possui resolução de medida de 10 µg e mensura a massa a cada 10 s, permitindo a quantificação de coque depositado na reação.

Nos ensaios, foi utilizado 50 mg de catalisador. A ativação dos catalisadores foi conduzida antes da reação *in situ* sob fluxo de H_2 de 25 mL·min⁻¹ e Ar 100 mL·min⁻¹ com taxa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹ até a temperatura de 800 °C por 1 h. As reações ocorreram na temperatura de 700 °C, pressão atmosférica, sendo o fluxo de gás: Ar 100 mL·min⁻¹, CH_4 20 mL·min⁻¹ e CO_2 20 mL·min⁻¹. O sistema foi controlado e os dados armazenados pelo *software* MessPro, o qual programa as etapas da reação. Os produtos da reforma foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa GC-TCD/FID modelo GC-2014ATFSPL com um metanador MTN-1 acoplado, ambos da *Smimadzu*. Os gases de reação foram fornecidos pela *White Martins*.

3. Resultados e discussão

Na Tabela 1 são mostrados os valores obtidos de área superficial específica, volume e diâmetro médio de poro para os catalisadores. O aumento do teor da fase metálica de níquel resultou na diminuição da área superficial específica, do volume de poro e do diâmetro médio de poro. Mas, ambos, Ni10Al e Ni20Al, apresentaram elevada área superficial específica como esperado para catalisadores em aerogel.

As reações de reforma de metano a seco foram realizadas com velocidade espacial de 168.000 mL·h⁻¹·g⁻¹_{cat} e razão molar $CH_4:CO_2$ de 1:1. Os catalisadores foram ativados *in situ* conforme os perfis termogravimétricos da Figura 1.

Tabela 1. Área superficial específica, volume e diâmetro médio de poro

| | S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$) | VOLUME de poro ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | Diâmetro médio de poro (nm) |
|--------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|
| Ni10Al | 240,4 | 1,16 | 19,28 |
| Ni20Al | 189,0 | 0,46 | 15,36 |

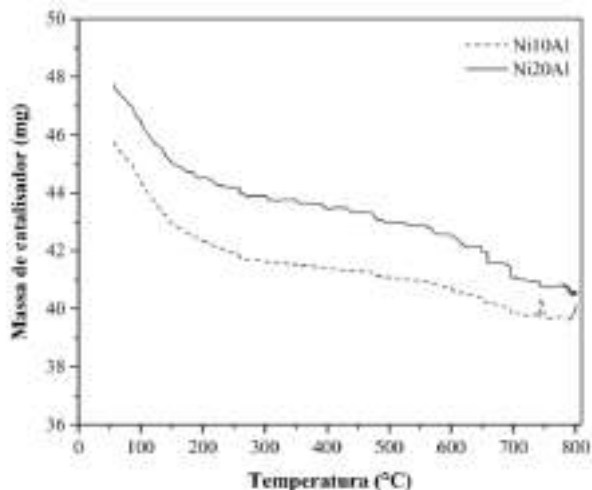


Figura 1. Ativação dos catalisadores Ni10Al e Ni20Al: H_2 25 $mL \cdot min^{-1}$, Ar 100 $mL \cdot min^{-1}$ e taxa de 20 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ por 1 h

Os perfis termogravimétricos da ativação apresentados na Figura 1 possuem duas perdas acentuadas de massa nas mesmas faixas de temperatura. A primeira (~100-200 $^{\circ}C$) associada à água adsorvida e a segunda (~650-750 $^{\circ}C$) à redução das espécies de níquel.

Na reforma a seco, as conversões de metano e dióxido de carbono foram 14,66% e 13,92% para Ni10Al e 9,36% e 10,75% para Ni20Al respectivamente, conforme os limites estabelecidos para reator diferencial. O catalisador Ni10Al que possui maior área superficial (240,4 $m^2 \cdot g^{-1}$) resultou em maiores conversões dos gases reagentes.

As Figuras 2 e 3 mostram os perfis da produção de hidrogênio e monóxido de carbono durante a reação de reforma a seco de metano utilizando os catalisadores Ni10Al e Ni20Al. Observa-se que a produção de H_2 aumentou e a de CO diminuiu ao longo da reação para o catalisador Ni10Al, enquanto que para o Ni20Al a produção do gás de síntese diminuiu. Nota-se também uma maior estabilidade e atividade catalítica referente ao Ni10Al que atingiu o patamar de equilíbrio de produção no tempo estudado. O comportamento da razão H_2/CO ao longo da reação está ilustrado na Figura 4.

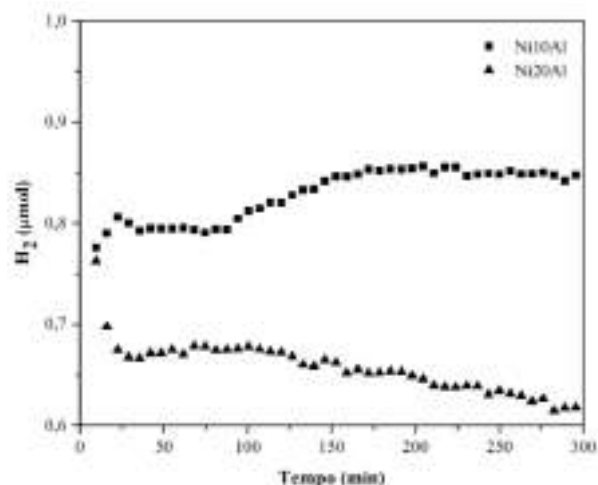


Figura 2. Produção de hidrogênio na reforma a seco de metano a 700 $^{\circ}C$ para os catalisadores Ni10Al e Ni20Al

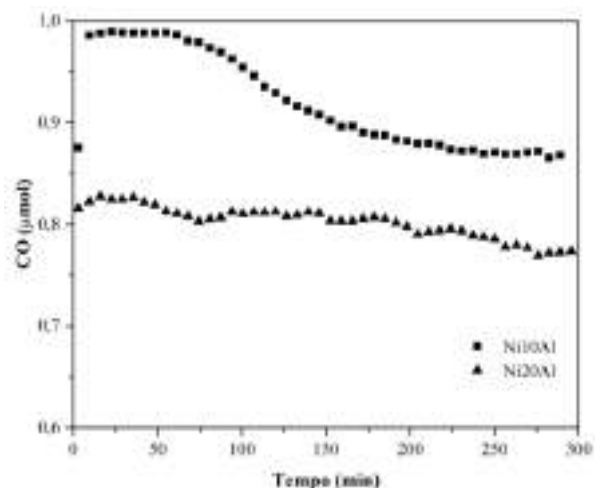


Figura 3. Produção de monóxido de carbono na reforma a seco de metano a 700 $^{\circ}C$ para os catalisadores Ni10Al e Ni20Al

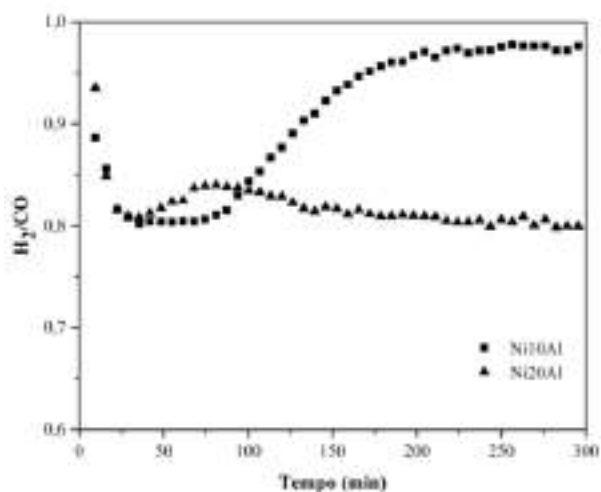


Figura 4. Razão H_2/CO na reforma a seco de metano a 700 $^{\circ}C$ para os catalisadores Ni10Al e Ni20Al

Da Figura 4, percebe-se a influência do comportamento da produção dos gases na razão H₂/CO. Após 100 min de reação, a razão aumentou, consideravelmente, para Ni10Al. Resultado do acréscimo da produção de H₂ e do decréscimo da produção de CO (Figuras 2 e 3, respectivamente). Após 250 min, a razão H₂/CO atingiu o equilíbrio para ambos os catalisadores.

A produção de gás de síntese, razão H₂/CO e a quantidade de coque depositado sob a superfície dos catalisadores após 5 h de reação encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Produção de gás de síntese e coque após 5 h de reação de reforma a seco de metano

| | H ₂ (μ mol) | CO (μ mol) | H ₂ /CO | Coque (mg) |
|---------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|---------------|
| Ni10Al | 0,848 | 0,868 | 0,976 | 4,42 |
| Ni20Al | 0,617 | 0,774 | 0,798 | 2,30 |

A maior produção de gás de síntese, razão H₂/CO e também maior produção de hidrogênio ocorreram com Ni10Al. Porém, o catalisador que menos sofreu com a deposição de coque em sua superfície foi Ni20Al.

4. Conclusões

Neste trabalho foi estudado a produção de gás de síntese a partir da reforma a seco de metano utilizando catalisadores de níquel em aerogel.

O método de preparo por sol-gel em uma única etapa empregando óxido de propileno como agente geleificante e a secagem supercrítica com CO₂ foi efetivo na obtenção dos catalisadores em aerogel Ni10Al e Ni20Al.

Por meio da técnica de adsorção física de nitrogênio pode-se notar que o método empregado conduziu ao desenvolvimento de catalisadores com elevada área superficial específica, mesoporosos e na dimensão nanométrica, compatível aos catalisadores em aerogel. O nanocatalisador em aerogel Ni10Al apresentou a maior área superficial.

Os termogramas obtidos na ativação com H₂ sugerem que as espécies de níquel possuem forte interação com a alumina, conduzindo a formação da fase aluminato de níquel NiAl₂O₄.

A maior produção de gás de síntese ocorreu com o catalisador Ni10Al, sendo também o mais seletivo para hidrogênio e o mais estável ao longo da reação. Entretanto, a menor formação de coque

ocorreu com o Ni20Al. Ambos os catalisadores permaneceram ativos ao final da reação.

O catalisador em aerogel Ni10Al se mostrou a alternativa mais promissora para produção de gás de síntese na reforma a seco de metano.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

6. Referências

- [1] M. Usman, W.M.A. Wan Daud, H.F. Abbas, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45 (2015) 710.
- [2] M.C.J. Bradford, M.A. Vanice, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 41 (1999) 1.
- [3] P. Littlewood, X. Xie, M. Bernicke, A. Thomas, R. Schomäcker, *Catal. Today*, 242 Part A (2015) 111.
- [4] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 555.
- [5] H.R. Gurav, S. Dama, V. Samuel, S. Chilukuri, *J. CO₂ Util.*, 20 (2017) 357.
- [6] Z. Hao, Q. Zhu, Z. Jiang, H. Li, *Fuel Process Technol.*, 90 (2009) 113.
- [7] Z. Alipour, M. Rezaei, F. Meshkani, *Fuel*, 129 (2014) 197.
- [8] K. Jabbour, M. Massiani, A. Davidson, S. Casale, N. El Hassan, *Appl. Catal. B Environ.*, 201 (2017) 527.
- [9] J.H. Song, S.J. Han, J. Yoo, S. Park, D.H. Kim, I.K. Song, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 424 (2016) 342.

EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE SINTESIS Y CRISTALIZACIÓN SOBRE LA ESTRUCTURA DE ZEOLITAS USY JERARQUICAS

Tania Chanagá,^{a*} Aída Luz Villa,^b Luis Javier Hoyos.^a

^a *Instituto Colombiano del Petróleo, km 7 vía Piedecuesta, Colombia.*

^b *Universidad de Antioquia, Calle 67 # 53-108 Medellín, Colombia*

*E-mail: tania.chanaga@ecopetrol.com.co

Resumen

Se sintetizaron zeolitas USY jerárquicas a partir de dos agentes estructurantes: bromuro de tetrapropilamonio y sulfato de amonio ferroso, variando durante la síntesis los tiempos de agitación, gelificación y cristalización. Los análisis DRX mostraron que los materiales presentan los picos característicos de la zeolita Y. Todas las zeolitas sintetizadas presentaron un sistema de doble porosidad, con presencia de mesoporos en un rango entre 9 a 12 nm identificado mediante adsorción de N₂ y validado con el análisis TEM. Los resultados indican que limitar el tiempo de envejecimiento del gel de síntesis a menos de 84 h garantiza la obtención de zeolitas con mayor factor jerárquico (hasta 0,07) y un diámetro de poro de más de 9 nm. Mediante IR-piridina se encontró que las zeolitas sintetizadas con mayor tiempo de agitación durante la síntesis presentaban mayor proporción de sitios ácidos tipo Brönsted.

Palabras clave: Zeolita Y, mesoporos, jerárquicas, acidez, agente estructurante

Abstract

Hierarchical ultrastable zeolites were synthesized using two templates: tetrapropylammonium bromide, and ferrous ammonium sulfate; some synthesis conditions were varied: stirring, seed gel aging and crystallization time. XDR analysis showed that the synthesized materials presented the characteristics peaks of zeolites Y. Synthesized zeolites had a dual porosity system with mesopores in a range between 9 to 12 nm, those results were obtained by N₂ adsorption and they were validated with TEM analysis. Limiting the aging time for the seed gel at 84 h or lower guaranteed zeolites with higher hierarchy factor (up to 0,09) and pore diameter higher than 9 nm. IR-pyridine analysis showed that zeolites synthesized with higher stirring time presented the highest amount of Brönsted acid sites.

Keywords: Zeolite Y, mesoporous, hierarchical, acidity, structuring agent.

1. Introducción

El procesamiento de crudos pesados en refinerías ha tomado importancia en los últimos años, debido a la menor disponibilidad de crudos livianos y a los retos durante su procesamiento. Los principales retos están asociados a sus características, presencia de moléculas de gran tamaño, gran contenido de metales contaminantes y alta fracción de fondos de vacío. Estas características en el proceso de cracking catalítico fluidizado (FCC) son las responsables de la disminución en la conversión a productos de interés, mayor producción de gases, la acelerada desactivación de los catalizadores y el incremento la producción de coque.

Para manejar cargas provenientes de crudos pesados en las unidades FCC una de las alternativas puede ser la modificación de algunas propiedades del catalizador, como la introducción de mesoporosidad en la zeolita, que permita mejorar la difusión a través del sistema poroso del catalizador de moléculas de gran tamaño como los poliaromáticos los cuales están en mayor proporción en cargas provenientes de crudos pesados, manteniendo la actividad y estabilidad térmica e hidrotérmica de los catalizadores.

Una de las opciones para la creación de estos mesoporos son los procesos post-síntesis tales como desaluminización y desilicación, mediante los cuales se remueven aluminios o sílice de la red creando huecos en la estructura de la zeolita, por lo que se obtienen poros de mayor tamaño. Este tipo de procedimientos no solo modifica la estructura de la zeolita, también cambia la acidez de la zeolita, la distribución de sitios ácidos y la estabilidad térmica e hidrotérmica.

Otra alternativa es la creación de mesoporos durante la síntesis mediante el uso de agentes estructurantes que permitan modificar la estructura porosa y mejorar la estabilidad térmica e hidrotérmica. Adicionalmente, se espera que se mantenga la acidez adecuada para las reacciones involucradas en el proceso FCC, se conserve la selectividad a gasolina y gas licuado del petróleo (GLP) y se minimice la formación de coque.

Se sintetizaron zeolitas USY jerárquicas a partir de dos agentes estructurantes: bromuro de tetrapropilamonio y sulfato de amonio ferroso, variando durante la síntesis el tiempo de agitación, gelificación y cristalización. Los análisis de DRX mostraron que los materiales presentan los picos característicos de la zeolita Y. Se estudió el efecto de la mesoporosidad y del proceso de producción de mesoporos sobre la acidez total y los tipos de

sitios ácidos.

2. Experimental

2.1 Reactivos

Para la síntesis de las zeolitas se utilizó silica coloidal LUDOX AM-30 (Aldrich, 30 wt% SiO₂ y 70 wt% agua), aluminato de sodio anhidro (Riedel-de Haën, 44,6 wt% Na₂O, 54,5 wt% Al₂O₃ y 1 wt% water), bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) o (Merck, >99% pureza), y sulfato de amonio ferroso (J.T. Baker, Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O, >99,9% pureza).

2.2 Síntesis

Para la síntesis de las zeolitas se siguió el procedimiento reportado por Tempelman [1]. Los materiales se sintetizaron con la siguiente composición molar:

4,6 Na₂O:Al₂O₃:9,5 SiO₂:194,5 H₂O:xAgenteEstr.

Cada zeolita fue preparada a diferentes condiciones:

- Modificando el tiempo de envejecimiento de 16 a 89 h, durante la preparación de la semilla.
- Variando el tiempo de agitación de 1 a 1,5 h durante la preparación de gel de síntesis.
- Modificando el tiempo de cristalización entre 18 y 28 h.

Finalmente, se realizó la etapa de cristalización en autoclave de acero inoxidable revestido de teflón a diferentes condiciones. El material final fue codificado como:



Donde:

[A]: tiempo de envejecimiento de la semilla (16 a 89 h).

[B]: tiempo de cristalización (18 a 28 h).

x: tiempo de agitación durante la preparación del gel de síntesis (1 a 2 h).

El material sólido se recuperó mediante filtración de la suspensión, seguido de lavado con agua y luego secado. Posteriormente, se llevó a cabo el intercambio iónico para obtener una zeolita H⁺ [2] y una etapa de tratamiento con ácido oxálico para eliminar las especies de aluminio extrarred (AlEF) y de hierro extrarred (FeEF) creadas por el tratamiento con vapor [1].

Las mediciones de fisisorción de nitrógeno para zeolitas USY se realizaron a 77 K, utilizando un Micromeritics ASAP 2010. DRX fue usado para caracterizar la estructura de las zeolitas y el grado

de cristalización [3]. El grado de cristalización fue calculado usando como base el tamaño del cristal de la zeolita comercial Y (CBV100), asumiendo para este material el 100% de cristalización. Los picos ubicados en las reflexiones (3 3 1), (4 4 0) (5 3 3) y (6 4 2) fueron utilizados para determinar el tamaño promedio del cristal y la cristalinidad relativa de las muestras [3]. El tamaño del cristal fue calculado utilizando el software TOPAS de Bruker AXS v 4.2. La cristalinidad relativa (CR) se calculó usando la Ecuación 1.

$$CR (\%) = \frac{\sum \text{intensidades de los picos característicos de la muestra}}{\sum \text{intensidades de los picos característicos de la referencia}} * 100 \quad (1)$$

La composición química fue determinada por ICP-OES, usando el método ASTM D-1977. Se utilizó microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para tomar imágenes de las partículas de zeolita y analizar la distribución de mesoporos. Se realizaron mediciones de acidez total usando TPD de amoníaco en un equipo Micromeritics Autochem II TPR/TPD 2900.

Para la caracterización de los sitios ácidos se utilizó espectroscopia IR de piridina, los picos asociados a ~ 1550 and ~ 1450 cm^{-1} fueron integrados para análisis cuantitativo de la concentración de sitios Brönsted y Lewis, respectivamente [4].

2.3 Factor jerárquico (HF)

El HF se utiliza para categorizar el grado de orden estructural de los materiales porosos. Zheng et al [2] proponen una correlación que permite la clasificación de zeolitas jerárquicas utilizando el análisis de adsorción convencional, y está definido mediante la Ecuación 2.

$$HF = \frac{v_{\text{micro}}}{v_{\text{total}}} * \frac{S_{\text{meso}}}{S_{\text{BET}}} \quad (2)$$

Donde:

v_{micro} = volumen de microporo

v_{total} = volumen total

S_{meso} = área superficial

S_{BET} = área BET

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se observa que el grado de cristalinidad y el tamaño del cristal de las zeolitas sintetizadas, se encuentra en el intervalo similar de la zeolita USY comercial. La composición química de las zeolitas muestra que la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se encuentra alrededor de 4,5 a 5 y que disminuye con el tiempo de cristalización.

Tabla 1. Propiedades cristalográficas de los materiales sintetizados.

| Muestra | Tamaño cristal, nm | CR, % ¹ | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, molar ² |
|---------------|--------------------|--------------------|---|
| CBV100 | 51,8 | 100 | 5,1 |
| USY-CBV100 | 38,0 | 72 | |
| USY-Z1718-1 | 37,6 | 73 | 4,83 |
| USY-Z8924-1 | 34,3 | 66 | 4,62 |
| USY-Z2421-1 | 33,9 | 65 | 4,45 |
| USY-Z1728-1,5 | 33,7 | 65 | 4,17 |

¹ Calculado con la Ecuación 1. ² Medido por ICP-OES.

La Tabla 2 presenta las propiedades texturales de las zeolitas USY sintetizadas y la zeolita comercial. Las zeolitas USY sintetizadas presentan un aumento en el factor HF respecto al calculado para la zeolita comercial. La principal conclusión de este resultado es que los tiempos de envejecimiento más altos en la preparación de la semilla (al menos 80 h) pueden afectar la estructura de la zeolita, disminuyendo el área total y el volumen de microporos, y obteniéndose menores factores jerárquicos.

La zeolita NaY comercial presenta una isoterma tipo I clásica, mientras que las isotermas de las zeolitas sintetizadas USY son del tipo IV (Figura 1) [3]. Los amplios bucles de histéresis a $0,4 \leq P/P_0 \leq 0,95$ es un signo típico de la presencia de mesoporos [1, 5, 6]. Las pendientes de los isotermas de casi todas las zeolitas sintetizadas (a excepción de la zeolita Z8924-1) son más grandes que las de la zeolita comercial USY, lo que indica que la capacidad de adsorción de superficie de las zeolitas sintetizadas es mayor.

La figura 2 muestra una distribución de tamaño de poro bimodal en las zeolitas jerárquicas USY. Un pico pequeño a 2 nm, que también se presenta en la zeolita NaY comercial, y se atribuye al efecto de resistencia a la tracción del adsorbente [7], y el segundo pico entre 9,3 y 12 nm, en el rango mesoporoso. En todos los casos las zeolitas sintetizadas presentan mayor diámetro de poro que la zeolita USY comercial, 6,8 nm.

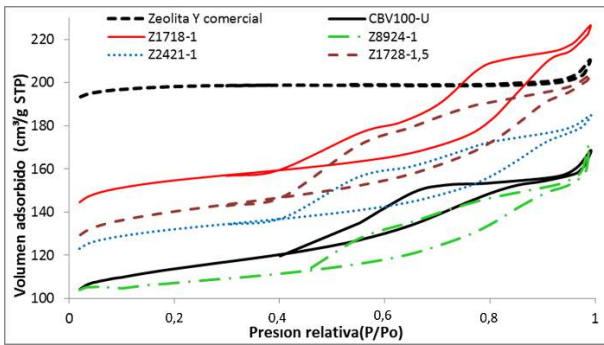


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂, zeolitas USY sintetizadas.

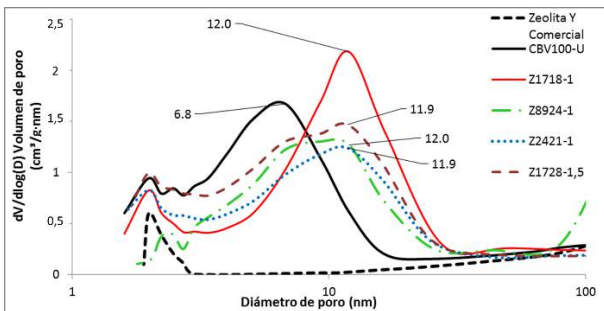


Figura 2. Distribución de tamaño de poro zeolitas USY sintetizadas.

La Figura 3 presenta imágenes de HRTEM representativas de las zeolitas USY-Z1718-1 y USY-Z1728-1,5. Las imágenes revelan las características del sistema mesoporoso en las zeolitas sintetizadas. Los mesoporos se distinguen como zonas más claras, normalmente concentradas en el interior de los granos, mientras que las zonas oscuras y suaves se relacionan con las regiones microporosas no afectadas de los cristales [8]. Estos mesoporos tienen diámetros de poro cercanos al valor promedio obtenido a partir de los datos de adsorción de nitrógeno. La formación de canales a lo largo de los cristales de las zeolitas, según se observa en la Figura 3, está conectado a la superficie de los cristales de la zeolita.

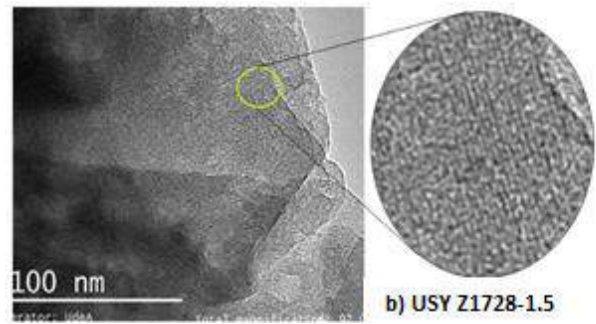
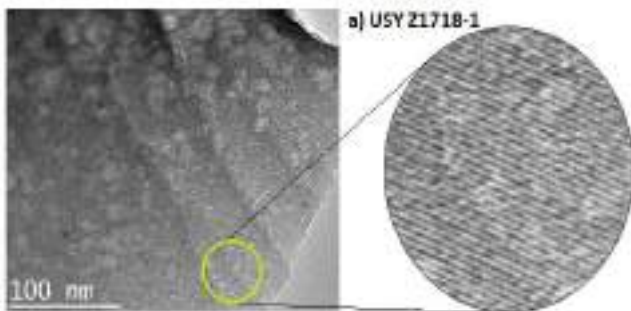
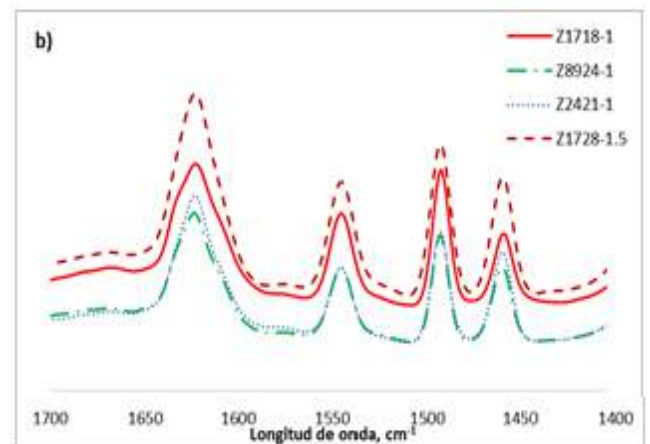
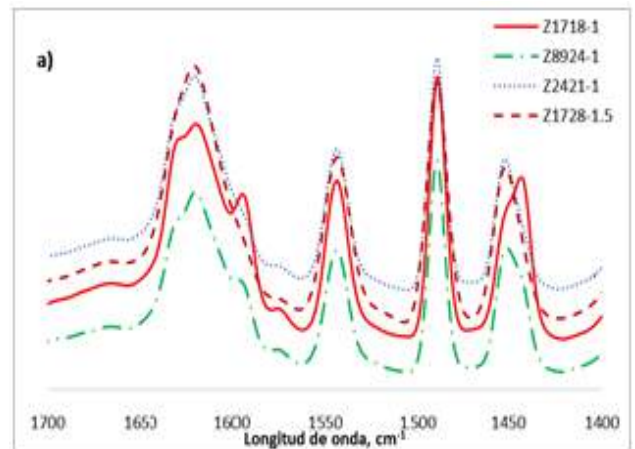


Figura 3. Imágenes de HRTEM representativas de las zeolitas a) USY-Z1718-1 y b) USY-Z1728-1,5.

Se realizó la caracterización de la acidez mediante espectroscopía FTIR de piridina adsorbida. La Figura 4 muestra los espectros de FT-IR de las zeolitas sintetizadas después de la adsorción de piridina en la región de 1700-1400 cm⁻¹. A 150 ° C, las muestras presentan una intensidad de pico similar a 1450 y 1550 cm⁻¹, a excepción de la muestra Z8924-1 que presenta menor intensidad de los picos. Finalmente, a 450 ° C, las zeolitas Z8924-1 y Z1728-1,5 presentaron el pico más alto a 1550 ° C y 1450 ° C, en conclusión, conservando la acidez fuerte.



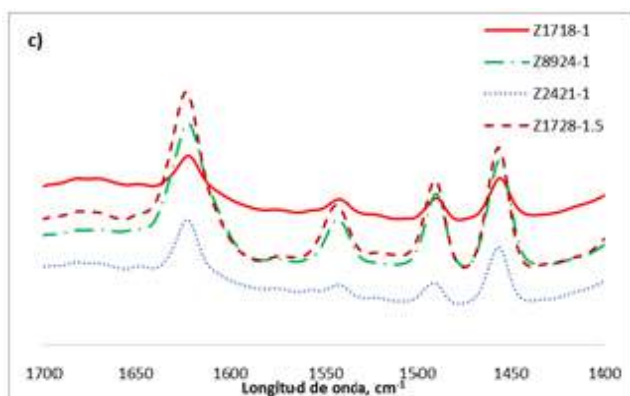


Figura 4. Espectros IR de piridina desorbida en las zeolitas sintetizadas a: a) 150 °C, b) 300 °C, y, c) 450 °C.

La cantidad de acidez de Brønsted (bandas 1545 cm^{-1}) y Lewis (bandas 1455 cm^{-1}) se resume en la Tabla 2. Los resultados indican que las zeolitas sintetizadas con mayor tiempo de agitación durante la síntesis presentaron los sitios de ácido Brønsted más altos; esto puede ser consecuencia de desaluminización de la estructura de la zeolita. Algunos autores [8] reportan que los sitios de ácido de Brønsted aumentan, como resultado de la eliminación de las especies equilibradas de carga AIEF.

Tabla 2. Cantidad de acidez de Brønsted (B) y Lewis (L).

| Contenido ($\mu\text{mol/g}$) y distribución de sitios ácidos | | | |
|---|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| (300 °C) | | | |
| Sample | 1545 cm^{-1} , Brønsted | 1455 cm^{-1} , Lewis | B+L, cm^{-1} |
| USY-Z1718-1 | 98,9 | 54,6 | 153,5 |
| USY-Z8924-1 | 101,7 | 78,9 | 180,6 |
| USY-Z2421-1 | 101,1 | 91,2 | 192,3 |
| USY-Z1728-1,5 | 94,7 | 103,4 | 198,1 |

4. Conclusiones

Todas las zeolitas sintetizadas presentaron un sistema de doble porosidad, con mesoporos en un rango entre 9 a 12 nm identificado mediante adsorción de N_2 y validado con el análisis TEM. Los resultados indican que limitar el tiempo de envejecimiento del gel de síntesis a menos de 84 h garantiza la obtención de zeolitas con mayor factor jerárquico (hasta 0,07) y un diámetro de poro de más de 9 nm. Mediante IR-piridina se encontró que

las zeolitas sintetizadas con mayor tiempo de agitación durante la síntesis presentaban mayor proporción de los sitios ácidos tipo Brønsted.

Zeolitas jerárquicas con diferente porosidad se sintetizaron utilizando dos agentes estructurantes (TPABr e hierro); en promedio las zeolitas sintetizadas presentan mesoporos en un rango entre 9,3 y 12 nm, estos resultados fueron corroborados por el análisis TEM.

Los tiempos de envejecimiento más altos para la semilla (80 h o más) pueden afectar la estructura de la zeolita, disminuyendo la superficie total, el volumen de microporos, la acidez total más alta y el factor de jerarquía inferior. Por lo tanto, para obtener zeolitas con un factor jerárquico cercano a 0,09 y diámetro de poro (> 9 nm) es necesario mantener el tiempo de envejecimiento para el gel de síntesis inferior a 89 h.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a COLCIENCIAS, Universidad de Antioquia, y ECOPETROL por el financiamiento del proyecto FP44842-039-201, Contrato 39-2017.

6. Referencias

- [1] C. Tempelman, X. Zhu, K. Gudun, B. Mezari, *Fuel Processing Technology*, 139 (2015) 248.
- [2] Mesoporous zeolites. Preparation, characterization and applications. J. Garcia yL. Kunhao. Germany, Wiley-VCH, 2014.
- [3] P. Adeniyi, Y. Muhammad, W. Mohd, *Chinese Journal of Catalysis* 36 (2015) 1846.
- [4] J. Datka, A. Turek, J. Jehng, I. Wachs, *Journal of Catalysis*, 135 (1992.) 186
- [5] Fluid catalytic cracking with zeolite catalysts. P. Venuto, T. Habib. New York. Marcel Dekker Inc. (1979).
- [6] W. Lutz. "Zeolite Y: Synthesis, modification, and properties. A case revisited". *Advances in materials science and engineering*. Vol. 2014. Pp. 20. (2014). Article ID 724248.
- [7] Z. Qin, B. Shen, Z. Yu and L. Zhao. *Journal of Catalysis*, 298 (2013) 102
- [8] J. Agudelo, L. Hoyos, S. Giraldo, *Fuel Processing Technology*, 133 (2015) 89.



CATÁLISE INDUSTRIAL
REFINAÇÃO DE PETRÓLEO
CONVERSÃO DE GÁS NATURAL E PETROQUÍMICA

POSTERS



EXPERIMENTAL DESIGN OPTIMIZATION OF THE ODS OF DBT USING VANADIUM OXIDE SUPPORTED ON MESOPOROUS GA-SBA-15

Lorena P. Rivoira*, Jorgelina Cussa, Verónica A. Valles, María L. Martínez, Andrea R. Beltramone

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina.

**E-mail: lrivoira@frc.utn.edu.ar*

Resumen

En el presente trabajo se utiliza el diseño experimental de superficies de respuesta (RSM) para modelar y optimizar la oxidación de dibenzotiofeno (DBT) utilizando VO_x-Ga-SBA-15 como catalizador. Analizamos como influye la naturaleza del catalizador (carga de vanadio y galio), la relación másica sustrato/catalizador y la relación molar oxidante/sustrato como variables para el diseño. La respuesta analizada fue la conversión de DBT a los 15 min de reacción. Las superficies de respuesta fueron obtenidas mediante el diseño de Box-Behnken, encontrando así la mejor combinación entre los parámetros de reacción, lo cual permite optimizar el proceso. Mediante métodos estadísticos se obtuvieron los mayores valores de la función objetivo, empleando el catalizador con 4 % p/p de galio y 6 % p/p de vanadio. La relación óptima entre g DBT/g de catalizador fue 4 y la relación molar H₂O₂/DBT fue 5. La incorporación de galio como heteroátomo en posición tetraédrica permite el mejor anclaje de las especies activas de vanadio generando un catalizador con muy buena dispersión. El diseño de experimento sirvió para encontrar la mejor combinación entre el Ga como heteroátomo y las especies activas de vanadio con el fin de hallar el catalizador más activo para la oxidación de DBT en las condiciones experimentales óptimas.

Palabras clave: VO_x soportado sobre Ga-SBA-15, dibenzotiofeno, diesel, galio.

Abstract

Experiment design-response surface methodology (RSM) is used in this work to model and optimize the oxidation of dibenzothiophene (DBT) using VO_x-Ga-SBA-15 catalyst. We analyse the influence of the nature of the catalyst (vanadium and gallium loading), the substrate/catalyst mass ratio and the oxidant/substrate molar ratio as variables for the design. The response analysed was DBT conversion at 15 min of reaction time. The response surfaces were obtained with the Box–Behnken design, finding the best combination between the reaction parameters that allowed optimizing the process. By applying the statistic methodology, the higher level of the objective function was obtained employing the catalyst with 4 wt. % of gallium and 6 wt. % of vanadium. The optimal ratio between g DBT/g of catalyst was 4 and the molar ratio H₂O₂/DBT was 5. The incorporation of gallium as heteroatom in tetrahedral position allows the better anchorage of the active species of vanadium generating a very well dispersed catalyst. The experiment design was able to find the best combination between the Ga heteroatom and the vanadium active species in order to find the most active catalyst for the oxidation of DBT at the optimized experimental conditions.

Keywords: VO_x supported Ga-SBA-15, dibenzothiophene, diesel, gallium.

1. Introduction

Oxidative desulfurization (ODS) of diesel is considered an alternate process to hydrodesulphurization (HDS) to produce ultra-low sulfur diesel [1, 2]. The most used oxidizing agent are nitrogen oxides, nitric acid, H_2O_2 , O_2 , air, etc. Hydrogen peroxide is the oxidizing agent selected in this work, it is not miscible with liquid fuels, and therefore the presence of a polar solvent is needed [3]. Acetonitrile presents good selectivity and high polarity to keep the products (sulfoxides and sulfones) solved within. Thereby ODS converts into a three phase system (L (diesel fuel)-L(acetonitrile)-S(catalyst)). In a way the use of a polar solvent becomes into an advantage since it is easier separate the products from the system by solvent-solvent extraction. In this work we propose the development of vanadium modified Ga-SBA-15 catalysts in ODS of DBT, using H_2O_2 as oxidant and acetonitrile as solvent. Guoan Du et al. [4] synthesized vanadium oxide grafted on mesoporous silica SBA-15 using a controlled grafting process. They found 100 % of sulfur elimination for the samples with higher vanadium loading. In our previous reports [5-7], vanadium and titanium oxides supported on SBA-16 and CMK-3 have been tested in the ODS of sulfur compounds obtaining high efficiency in removing sulfur at very short time. In order to improve the interaction between the mesoporous SBA-15 support and the vanadium active sites (VOx), we propose the incorporation of gallium as heteroatom into the silica framework. This modification in the nature of the support surface is expected to lead a better dispersion of the active species improving the ODS yields.

RSM is used in this work to model and optimize the conversion of DBT to sulfone at 15 min of reaction time over vanadium oxide supported over Ga-SBA-15 catalysts. In this study, a Box-Behnken design was applied in order to analyse the influence of the following variables: wt. % of Ga in the catalyst; wt. % of V in the catalyst; H_2O_2 /DBT molar ratio; DBT/catalyst mass ratio. The response surfaces found the best combination between the reaction parameters, which would allow optimizing the process.

2. Experimental

2.1. Synthesis of Ga-SBA-15

A solution is prepared by dissolving 1.5 g of Pluronic 123 in a 2 M HCl solution. TEOS was added dropwise, under vigorous stirring. The mixture was held statically at 50 °C for 24 h and

then it was kept at 80 °C for 48 h. The material obtained was filtered, washed and dried. Finally, the sample was heated up to 470 °C, under N_2 flow of 20 mL/min and calcined at 500 °C in air for 5 h in order to eliminate the template. The molar composition of the synthesis was 1TEOS: 158 H_2O : 6HCl: 1.6×10^{-2} P123.

Gallium incorporation was carried out by post-synthesis technique. An aqueous solution of $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ was used as gallium source. The amounts of $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ were calculated in order to obtain three percentages of Ga (2, 6 and 10 wt. %) with respect to the silica matrix. The source of gallium and SBA-15 were stirred at room temperature for 20 h. The mixture was filtered and washed with distilled water, and dried at 60 °C overnight, to be finally calcined in air at 550 °C for 5h. The samples were denoted xGa, where x represents the calculated amount of Ga (wt. %).

2.2. Synthesis of vanadium oxide (VOx) supported over Ga-SBA-15

The wet impregnation method was used to obtain vanadium oxide supported over Ga-SBA-15. To obtain materials with different vanadium loadings, 1 g of Ga-SBA-15 was added to several aqueous solutions with different VCl_3 content. The corresponding amount of VCl_3 was dissolved into 5 mL of water, later, 1 g of SiO_2 was added into the solution. The materials as synthesized were dried and finally calcined at 500 °C. The samples were denoted as yVxGa, where y represents the calculated amount of vanadium (2, 5 and 8 wt. %) and x represents the calculated amount of Gallium in wt. %, as was referred above.

2.3. Characterization of the catalysts

The materials obtained were characterized by XRD, elemental analysis was performed by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (VISTA-MPX), N_2 adsorption/desorption and MAS-NMR spectra.

2.4. Catalytic Activity

The oxidation reaction was carried out in the tow phase system (L (acetonitrile)-S (catalyst)) in order to avoid the mass transfer effect and, thus, study of the intrinsic activity of the catalysts themselves. The catalytic oxidation of DBT with H_2O_2 (30 wt. %) was carried out in a 100 mL glass batch reactor, equipped with a magnetic stirrer, a thermometer and a condenser. In a typical run, the solid catalyst was suspended under stirring in 20 mL of a solution containing 500 ppm of S as DBT in acetonitrile. H_2O_2 /DBT molar ratio and g DBT/g of catalysts ratio were

set up according the experimental design, at a constant temperature of 60 °C. DBT conversion was evaluated after 15 min of reaction time, by determining the remaining sulfur compound in both phase systems: L-S and L-L-S. For the three phase system, the nonpolar phase was recovered by decantation and analysed by gas chromatography (GC) connected to FID and PFPD detectors. The sulfone was the only product present in the solution, while sulfoxide or cracking products were absent.

2.5. Experimental Design

The experimental design is the process of planning an experiment to obtain appropriate data that can be analysed by statistical methods, to produce concrete and valid conclusions [8-12]. The response curves allow to visualize the response for every level of the experimental variables. The objective is to select the levels of independent variables that optimize the response. In order to model and optimize the ODS of DBT using VOx-Ga-SBA-15 catalysts, a Box-Behnken design [8] was applied and the four variables studied were: A: wt. % Ga in the catalyst, B: wt. % V in the catalyst, C: H₂O₂/DBT molar ratio and D: g DBT/g catalyst. The response was Conversion of DBT to sulfone at 15 min of reaction time. Box-Behnken design has 27 experiments; the runs were randomly carried out and the data obtained were analysed at the 95 % confidence level. The design was analysed using Statgraphics and Statistica software®. The reproducibility and experimental error of the conversion data are validated with three experimental runs replicated at the center values (same conditions), obtaining a 95% of significance.

3. Results and discussion

3.1. Experimental design-response surface

The response was analysed by simultaneous variation of the variables, according to the design results. Variance analysis (ANOVA) test gives the statistical significance of each effect by comparing the mean square against an estimate of the experimental error using the F-distribution. Results obtained by the ANOVA test indicate which variables influence significantly on the conversion of DBT. Variables with 95.0 % of confidence level are: A: wt. % Ga (main and quadratic effect), B: wt. %V and the interaction CD: H₂O₂/DBT – g DBT/g Catalyst. Variables with 90.0 % of confidence level are the interactions AB: wt. % Ga –wt. % V and AC: wt.

% Ga– H₂O₂/DBT.

The R-squared statistic [11] indicates that the model accounts for 89.99% of the variability found in conversion of DBT. Here, this value indicates that the model explains 90 % of the total variations.

Figure 1 shows some of the interaction between the variables. In order to obtain the maximum conversion of DBT we should work in the dark red zone: (Fig. 1a) wt. %Ga between 4-6 and wt. %V between 6-8; (Fig. 1b) wt. %V between 4-6 and H₂O₂/DBT between 5-7; and (Fig. 1c) wt. %V around 5 and g DBT/g Catalyst all levels.

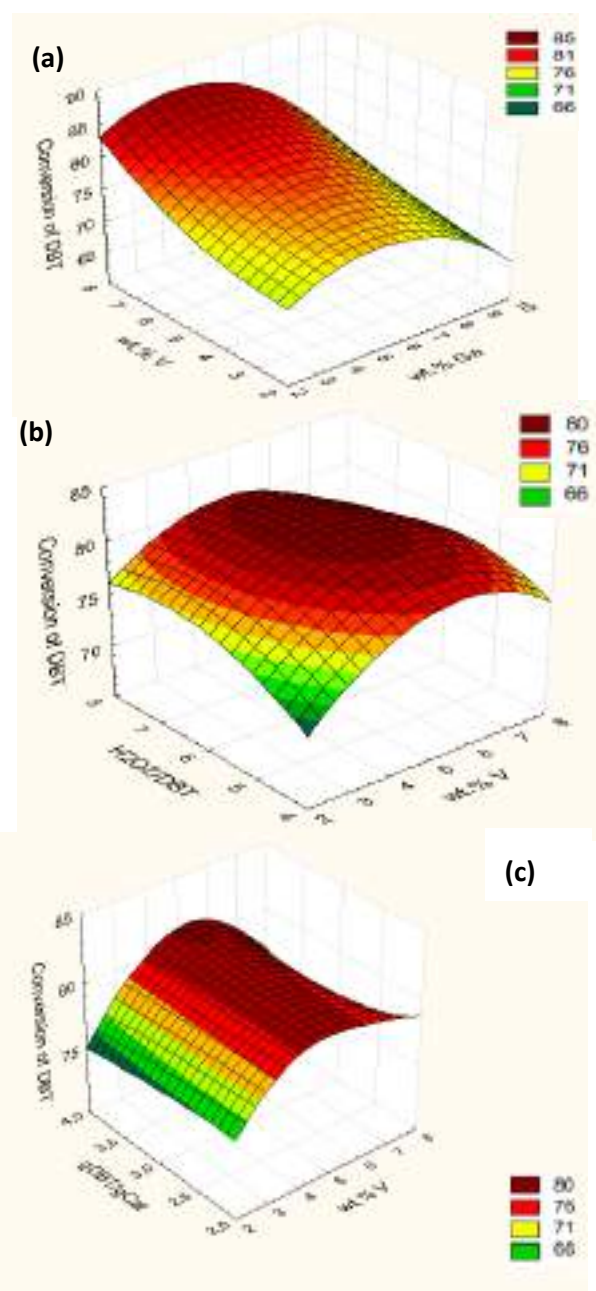


Figure 1. Contour of response surface fitted for the design. Conversion of DBT as a function of the (a) wt.% Ga – wt.% V, (b) wt.% V – H₂O₂/DBT and (c) wt.% V – g DBT/g Catalyst.

In this way, the best operation condition obtained, according to the statistical analysis is:

- A. wt.% Ga: 4 – 6
- B. wt.% V: 5 – 6
- C. H₂O₂/DBT: 5 – 7
- D. g DBT/g Catalyst: 3 – 4

In order to optimize the process, several reactions were performed in the optimal conditions predicted for the design and taking into account economical cost too. For that reason, to test the validity of the prediction, we prepare three new catalysts with the metal proportion suggested by the design and the lower H₂O₂/DBT ratio (5-6). The results listed in Table 1 show that DBT conversion was improved at the optimal conditions, since more than 90 % of sulfur removal was reached in all cases. Table 1 also shows the conversion using the catalyst with no gallium incorporated into the silica SBA-15 support. The big difference in activity justifies the addition of gallium.

Table 1. Conversion of DBT in the optimal conditions.

| Ga | V | H ₂ O ₂ /DBT ^a | g DBT/g Catalyst ^b | Conversion of DBT ^c |
|----|---|---|-------------------------------|--------------------------------|
| 4 | 6 | 5 | 3 | 98 |
| 5 | 5 | 5 | 4 | 94 |
| 4 | 5 | 6 | 4 | 93 |
| 0 | 6 | 5 | 3 | 65 |

Ga (wt %); V (wt %); a: molar ratio; b: mass ratio; c: %

3.2. Characterization of the catalysts

3.2.1. XRD

The XRD patterns at low angle (not exposed) show that the gallium-modified samples presented a slight decrease in peak intensity and a shift to higher angle as gallium content increased, but the mesoporous structure was kept as the original SBA-15 support [13]. The samples with higher vanadium loading (8 wt. %) show diffraction peaks characteristic of crystalline V₂O₅ (JCPDF 65-0131 of V₂O₅ characteristic peaks at ca. 2θ = 16, 22, 26 and 32°) [14].

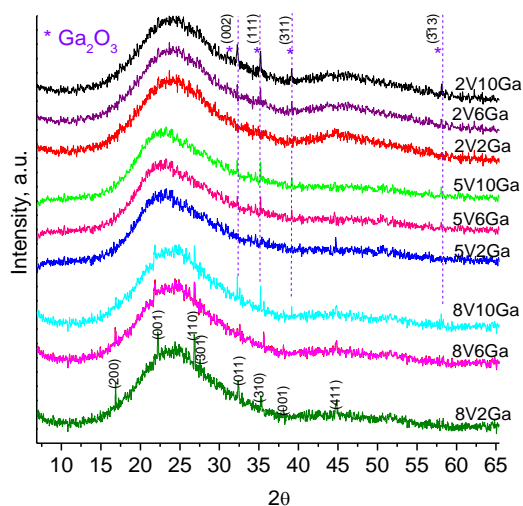


Figure 2. Wide angle XRD of all the samples synthesized.

The absence of the V₂O₅ phase peaks in the less loaded samples suggests that vanadium species are very small and they are highly dispersed over the support. Peaks of Ga₂O₃ were detected only in the more gallium loaded samples, as confirmed by the peaks corresponding to the [002] [111] [311] and [313] framework plane of this crystalline phase (JCPDS card: 43-1012 of Ga₂O₃).

3.2.2. N₂ adsorption-desorption and BET area analysis

N₂ adsorption-desorption isotherms were type IV isotherms with an H1 hysteresis loop for all samples, which is typical of the SBA-15 structure. The samples showed a narrow and uniform pore size distribution provided in Table 2. Pore diameter had an important increase when gallium was introduced to the molecular sieves. This fact indicates that gallium atoms could be part of the framework replacing Si atom. We observe that the introduction of vanadium in Ga-SBA-15 support causes a decrease in surface area, pore volume and pore size. This suggests that some of vanadium species are incorporated into the mesoporous channels. The specific surface area of the sample with high loading of vanadium (8 wt. %) showed a loss of area indicating some pore blockage. In the samples with lower V loading, high area and high pore volume were maintained and the structural parameters obtained suggested that the vanadium species could be successfully incorporated into the pores.

Table 2. Textural properties of the samples synthesized.

| | A | Vp | Dp | Ga | V |
|---------------|------|------|-----|------|------|
| SBA-15 | 1200 | 1.32 | 8.5 | -- | -- |
| 2V2Ga | 965 | 1.16 | 8.9 | 2.7 | 2.07 |
| 2V6Ga | 905 | 1.12 | 8.8 | 5.48 | 2.07 |
| 2V10Ga | 875 | 1.05 | 8.7 | 10.3 | 2.07 |
| 5V2Ga | 932 | 1.11 | 8.8 | 2.7 | 5.75 |
| 5V6Ga | 805 | 0.99 | 8.1 | 5.48 | 5.75 |
| 5V10Ga | 795 | 0.94 | 8.0 | 10.3 | 5.75 |
| 8V2Ga | 855 | 1.05 | 8.5 | 2.7 | 8.01 |
| 8V6Ga | 796 | 0.94 | 8.1 | 5.48 | 8.01 |
| 8V10Ga | 762 | 0.82 | 8.0 | 10.3 | 8.01 |
| 6V0Ga | 750 | 0.80 | 7.8 | -- | 5.80 |
| 6V4Ga | 900 | 1.08 | 8.7 | 4.25 | 6.05 |
| 6V0Ga used | 745 | 0.70 | 7.8 | -- | 5.20 |
| 6V4Ga used | 898 | 1.07 | 8.6 | 4.20 | 6.00 |

A (m²/g), Vp (cm³/g), Dp (nm), Ga (wt %), V (wt %)

Table 2 also shows the wt. % of vanadium and gallium in the samples obtained by ICP.

By ⁷¹Ga-NMR spectroscopy (not shown), we observed one regular peak at 150 ppm. This peak was assigned to gallium in tetrahedral coordination in agreement with the literature [15, 16]. A small peak can be observed at 0 ppm in the loaded samples, assigned to Ga atoms in octahedral position.

3.3. Catalytic activity

According to experimental design, the wt. % Ga (quadratic effect) has the most influential effect on the response conversion of DBT (Figure 1). The effect is negative, indicating that higher loading of gallium diminishes the response. This can be understood in terms of the adequate loading of gallium that allowed incorporating the atoms in tetrahedral position, generating acidity in the surface of the support. As consequence, the interaction of vanadium species with the support increases generating better dispersion of vanadium. The experimental design also indicates that vanadium loading is a very important variable that influences the response. On the other hand, high surface area, high pore size and pore volume of the synthesized samples are also responsible for the good activity of these catalysts. These properties influence on dispersion and metal exposed area for the adsorption of the reactants. The RSM curves conducted us to the optimal loading values of both metals. The catalyst prepared with 6 wt. % of V and 4 wt. % of Ga was

the most active in the tested conditions. This sample has very good structural and textural properties. Figure 1 shows that conversion of DBT also depends on the H₂O₂/DBT molar ratio and there is an interaction between the former variable and the variable: g DBT/g Catalyst (Pareto, figure not shown). H₂O₂/DBT molar ratio has a negative effect over the response. Nazwanie et al. [17] proposed that the surface sites in the catalysts are capable of interacting with H₂O₂ to produce large amounts of superoxide radical and these radical species are responsible for the oxidation of DBT molecules. The reaction rate increases as the H₂O₂/DBT ratio increases; the reaction is favoured under excess of hydrogen peroxide. In our case, conversion increases until certain concentration of oxidant and then decreases. The negative effect can be explained in terms of unselective decomposition of peroxide at high concentration. It was probed by determining the H₂O₂ residuary content by standard iodometric titration of the post reaction liquid phase. Our results indicated that for higher DBT conversion it was found the lower H₂O₂ remainder content. The decomposition of peroxide could be due to the bigger size of the polymeric vanadium species formed in the less dispersed samples. Figure 1c shows that the variable D: g DBT/g Catalyst is not significant, meaning that we can work in any value of the studied levels in order to obtain the maximum conversion. The results found here are promising since the catalyst is capable to process a high initial concentration of sulfur compared with previous works [5, 6, 18]. For example, Huang et al. [19] found that DBT conversion with low DBT initial concentration was much higher than that of a higher concentration. They explain it in terms of the higher H₂O₂/DBT ratio for the lowest DBT initial concentration. Another explanation could be that sulfones adsorb onto the surface of the catalyst blocking the access of the reactant to the active sites during the oxidation. Nie et al. [20] found that the initial S-content is a key factor affecting S-removal only at high temperature. At the temperature studied in this work the initial sulfur removal had no influence in the activity of the catalyst in the studied conditions.

4. Conclusions

In this study, design of experiments has been applied to optimize the oxidation of DBT using vanadium oxide supported on Ga-SBA-15. In the best conditions we obtained a conversion of DBT to sulfone of 98 %. According to the statistic methodology applied in this work, the total DBT

oxidation was reached using the catalyst with 4 wt. % of gallium and 6 wt. % of vanadium, mainly as V^{+5} isolated species.

Given these results, it is clear that the nature of vanadium species was closely related to preparation method, vanadium loading and structure and nature of the support. When no gallium was added in the support, the activity of the catalyst was very low. This can be attributed to the low dispersion of the active sites. The statistic model applied in this work was a powerful tool to interpret the overall process from the multivariate parameters, allowing us to develop the optimal catalyst for the most adequate experimental condition. In presence of the most active catalyst was possible to optimize the amount of oxidant and the amount of catalyst needed for the complete sulfur oxidation, reducing the cost of the overall process. VOx-Ga-SBA-15 optimized sample avoided mass transfer limitations and was active for the ODS of the most refractory sulfur compounds present in a model Diesel feed. The use of Ga-SBA-15 support applied to the ODS of sulfur compounds was not found in the literature.

5. Acknowledgments

NANOTEC, CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina. We acknowledge the financial support provided by CONICET Argentina, PIP CONICET 11220120100218CO. 2014 -2017.

6. References

[1] H. Yang, B. Jiang, Y. Sun, L. Zhang, Z. Huang, Z. Sun, N. Yang, *J. Hazard Mater.*, 333 (2017) 63–72.
[2] M.A. Alvarez-Amparán, L. Cedeño-Caero, *Catal. Today*, 282 (2017) 133–139.
[3] B. Floris, F. Sabuzi, A. Coletti, V. Conte, *Catal. Today*, 285 (2017) 49–56.
[4] G. Du, S. Lim, M. Pinault, C. Wang, F. Fang, L. Pfefferle, G. L. Haller, *J. Catal.*, 253 (2008) 74–90.
[5] L.P. Rivoira, V.A. Vallés, B.C. Ledesma, M.V. Ponte, M.L. Martínez, O.A. Anunziata, A.R. Beltramone, *Catal. Today*, 271 (2016) 102–113.
[6] L.P. Rivoira, J.M. Juárez, H. Falcón, M. Gómez Costa, O.A. Anunziata, A.R. Beltramone, *Catal. Today*, 282 (2017) 123–132.
[7] L.P. Rivoira, M.L. Martínez, O.A. Anunziata, A.R. Beltramone, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 254 (2017) 96–113.

[8] G.E.P. Box, D.W. Behnken, *J. Technometrics*, 2 (1960) 455–475.
[9] R.A. Fisher, *The Design of Experiments*, second ed., 1937; Vol. 32, 218–219.
[10] D.C Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, third ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, 1991.
[11] R.O. Kuehl, *Design of experiments: statistical principles of research design and analysis. Design of Experiments*, 2nd ed., Duxbury-Thomson Learning, Pacific Grove, 2000.
[12] O.A. Anunziata, A.R. Beltramone, J. Cussa, *Appl. Catal. A: Gen.*, 270 (2004) 77–85.
[13] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548–52.
[14] R. Barthos, A. Hegyessy, S. Klébert, J. Valyon, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 207 (2015) 1–8.
[15] C.K.H. Timken, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7669–7673.
[16] K. Okumura, K. Nishigaki, M. Niwa, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 44–45 (2001) 509–516.
[17] W. Nazwanie, W. Abdullah, R. Ali, W. Azelee, W.A. Bakar, *Fuel Process Technol.*, 101 (2012) 78–84.
[18] Y. Jia, G. Li, G. Ning, *Fuel. Process. Technol.*, 92 (2011) 106–111.
[19] D. Huang, Y.J. Wang, Y.C. Cui, G.S. Luo, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 116 (2008) 378–385.
[20] Y. Nie, Y.X. Dong, L. Bai, H.F. Dong, X.P. Zhang, *Fuel*, 103 (2013) 997–1002.

CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS DE Ni SOPORTADO SOBRE Al-Ga- γ -Al₂O₃ PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO

Gino Picasso^a, Rosario Sun Kou^b, Mario Hurtado Cotillo^{a,*}

^aLaboratorio de Investigación de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú.

^bDepartamento de Ciencias-Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801-Lima 32

*E-mail: mhurtadocotillo@gmail.com

Resumen

Los catalizadores basados en óxidos de níquel soportados sobre AlGa-z- γ -Al₂O₃ (AlGa-z, z=0.00; 0.05; 0.10; 0.20 y 1.00) fueron sintetizados por precipitación con posterior deposición para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno. Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), sorción de N₂ (método BET), reducción a temperatura programada (TPR-H₂), espectroscopia Láser Raman (LRS) y análisis termogravimétrico (TGA-O₂). Los difractogramas de los catalizadores de la serie níquel soportados sobre AlGa-z- γ -Al₂O₃ mostraron la presencia de las fases del NiO y γ -Al₂O₃. Las isotermas de sorción de N₂ de NiO soportados correspondieron a sólidos mesoporos con áreas superficiales mayores que su contraparte másica debido a la alta dispersión del óxido alcanzada en la superficie del soporte. Los perfiles de TPR-H₂ mostraron la presencia de interacciones óxido metálico-soporte. Con estos catalizadores soportados, a una densidad superficial de 15.6 átomos/nm², se obtuvieron conversiones de etano de 27.7 a 39.7 % y selectividad de 51.2 a 70.8 % a 450°C, considerando la relación W/F constante de 0.48 g.s/mL. Cuando se varió la relación W/F de 0.2 a 1.9 g.s/mL se obtuvieron selectividades alrededor de 84 % con un rendimiento a etileno de 19.6 a 25.3 %, siendo el catalizador Ni/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ el que presentó mejor rendimiento a etileno, probablemente debido a una mayor interacción óxido de níquel-soporte.

Palabras clave: ODH, etano, etileno, NiO, AlGa-z- γ -Al₂O₃.

Abstract The catalysts based on nickel oxide supported on AlGa-z- γ -Al₂O₃ (AlGa-z, z=0.00; 0.05; 0.10; 0.20 and 1.00) have been synthesized by precipitation and further deposition for oxidative dehydrogenation of ethane (ODH). Furthermore, the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), sorption of N₂ (BET method), temperature-programmed-reduction (TPR-H₂), laser Raman spectroscopy (LRS) and thermogravimetric analysis (TGA-O₂). The diffractograms of the catalysts of Ni oxide supported over AlGa-z- γ -Al₂O₃ showed then presence of the phases NiO and γ -Al₂O₃. The isotherms of N₂-sorption of supported NiO corresponded to the mesoporosity with specific surfaces higher than their bulk counterparts due to the high dispersion achieved over the support. The TPR-H₂ profiles revealed the presence of metal oxide-support interactions. The ethane conversion of catalysts was ranging from 27.7 to 39.7 % and the ethylene selectivity from 51.2 to 70.8 % at 450 °C and constant W/F equal to 0.48 g.s/mL. Moreover, when the W/F was modified from 0.2 to 1.9 g.s/mL, the ethylene selectivity increased up to 84 % and the ethylene yield was around 19.6 to 25.3 % with a better ethylene yield of sample Ni/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃, probably due to a higher active phase-support interaction observed.

Keywords: ODH, ethane, ethylene, NiO, AlGa-z- γ -Al₂O₃.

1. Introducción

Una alternativa atractiva para la producción de etileno es la deshidrogenación oxidativa del etano usando catalizadores heterogéneos, respecto a los procesos clásicos como la pirólisis del metano y el craqueo de vapor del etano [1-2]. La producción de etileno juega frecuentemente un rol importante en la evaluación de los niveles de desarrollo de un país [3], debido a que el etileno forma productos de alto valor económico y tiene un mayor precio respecto al etano. Es ampliamente utilizado como materia prima para numerosos procesos químicos para la industria petroquímica [4]. Son muchos los productos que se obtienen a partir del etileno entre los que podemos mencionar, polímeros sintéticos, estireno, óxido de etileno, monómeros de acetato de cloruro de vinil y acetato de vinil, dicloroetano, etilbenceno, acetaldehído, etano y muchos otros productos básicos e intermedios [5].

Los trabajos relacionados con catalizadores soportados sobre alúmina para la deshidrogenación oxidativa del etano utilizando diferentes óxidos metálicos, como los casos de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentaron 50 % de conversión a 600°C para ambos catalizadores soportados, alcanzando el $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ una selectividad a etileno de 90 % superior al $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ que fue de 50 % [6-7].

En este trabajo se presentan los resultados de ODH del etano utilizando los catalizadores de $\text{Ni}/\text{AlGa-z-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizados por los métodos de precipitación y posterior impregnación húmeda, usando un reactor de lecho fijo. La actividad y selectividad a etileno se evaluó a diferentes condiciones y en el rango de temperatura de 250 hasta 450°C con una relación constante $W/F = 0.48$ g.s/mL. Además, se estudió la selectividad a etileno como una función de la conversión para una relación variable de 0.20 - 1.92 g.s/mL a una temperatura constante de 400°C con el objeto de encontrar la máxima relación conversión-selectividad para cada catalizador.

2. Experimental

2.1. Síntesis de los catalizadores

Los reactivos utilizados fueron nitrato de níquel (II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) MERCK, nitrato de galio (III) hidratado ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) MERCK, nitrato de aluminio (III) nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) MERCK y γ -alúmina MERCK. Los catalizadores $\text{Ni}/\text{AlGa-z-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ donde $z = \text{Ga}/(\text{Al} + \text{Ga})$ ($z = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$ y 1.00) fueron sintetizados por los métodos de deposición y precipitación utilizando como agente precipitante amoníaco (1M). Primero, se preparó el soporte

$\text{AlGa-z-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($z = \text{Ga}/(\text{Al} + \text{Ga})$) mezclando las soluciones 0.25M de aluminio y galio con el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante 1h, la mezcla se calentó a 85°C y se añadió $\text{NH}_3(\text{ac})$ 1M gota a gota, el sólido resultante se secó a 90°C durante 12 h y se calcinó a 500°C durante 4h, empleando una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Luego, al soporte preparado $\text{AlGa-z-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se depositó la solución de nitrato de Ni con una densidad superficial de 15.6 átomos/ nm^2 , agitando la mezcla durante 1h, se adicionó $\text{NH}_3(\text{ac})$ 1M gota a gota, el sólido fue secado a 90°C durante 12h y calcinado a 500°C durante 4h empleando una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2. Caracterización de los catalizadores

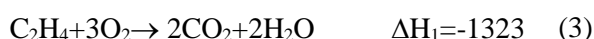
Los catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de: difracción de rayos X (D2 phaser, Bruker diffractometer) para la identificación de las fases cristalinas en el rango de 5 a 90° con una velocidad de $0.04^\circ/\text{s}$, sorción de N_2 (método BET) para la determinación de la superficie específica usando un equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t y N_2 como gas de análisis ($\text{N}_2(\text{g})$, 99% LINDE). Los ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo Micromeritics ChemiSorb 2720 en un rango entre 25°C hasta 800°C con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y con un flujo de 25 mL/min de una mezcla gaseosa $10\% \text{H}_2/\text{N}_2$. El análisis termogravimétrico (TGA) fue realizado utilizando un equipo Perkin Elmer modelo STA6000, para lo cual se utilizó una masa de 10 mg de catalizador en el rango de temperaturas de 25 a 900°C , empleando una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera oxidante. Todos los equipos mencionados se encuentran ubicados en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Los espectros Raman se realizaron en un equipo XPLORA modelo Horiba Yvon con una cámara CCD como detector usando $50\times$ objective, 1800 l/mm de grating, un hole de 500 μm , un slit de 100 μm s y un filtro D1. Se utilizó un Laser con una longitud de onda de 532 nm sobre un rango de 200 - 800 cm^{-1} . La potencia del láser fue de 10mW . Este equipo se encuentra ubicado en Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada de la Universidad Nacional de Ingeniería.

2.3. Actividad de los catalizadores

Para la conversión de etileno a partir del etano mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa se utilizó un reactor de lecho fijo (diámetro interno de 7mm y 40cm de longitud), que tiene incorporado un termopar tipo K para el seguimiento térmico de la reacción. Se usó una

masa de 200 mg de catalizador, mezclado con 400 mg de cuarzo en polvo para evitar los puntos calientes. Todos los catalizadores de Ni/AlGa-z-γ-Al₂O₃ se tamizaron para obtener el mismo tamaño de las partículas del cuarzo (150 μm). Las concentraciones de los gases de alimentación fueron: 90 % He UHP, 5% O₂ y 5% C₂H₆. El flujo total de alimentación de los gases fue 25 mL/min a una relación W/F = 0.48 g.s/mL (W: masa del catalizador y F: flujo total del sistema). El rango de temperaturas ensayado en el reactor fue de 250°C hasta 450°C. En la deshidrogenación oxidativa del etano hay tres reacciones que se asocian con la oxidación total del etano [4]:



Las unidades de las entalpías son kJ/mol.

Los productos obtenidos fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases VARIAN-450 dotado con una columna empacada Carboxen B con dos detectores FID (para la detección de etano y etileno) y TCD (para la detección de CO₂). Para evitar la formación de CO y coque se utilizó un exceso de O₂ en la primera reacción, con una relación etano/O₂ de 1/1. Se trabajó además con una trampa condensadora ubicada después del reactor para atrapar el vapor de agua formado en la reacción y evitar su detección con el TCD.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

Los difractogramas XRD de las muestras másicas y los soportados revelaron la formación de la estructura cúbica correspondiente al óxido de níquel, al soporte (γ-Al₂O₃) y los óxidos de galio. Además, el óxido de Ni creció sobre el soporte en los planos preferentes (400) y (440) debido a la disminución de los respectivos planos (Figura 1). Las propiedades texturales de los catalizadores de Ni/AlGa-z-γ-Al₂O₃ se pueden observar en la Tabla 1. Los catalizadores presentan formación de isoterma tipo IV que corresponde a superficies micro-mesoporosas con preponderancia mesoporosa y la histéresis observada en los catalizadores fue del tipo H3 que corresponde a poros laminares (no mostrado).

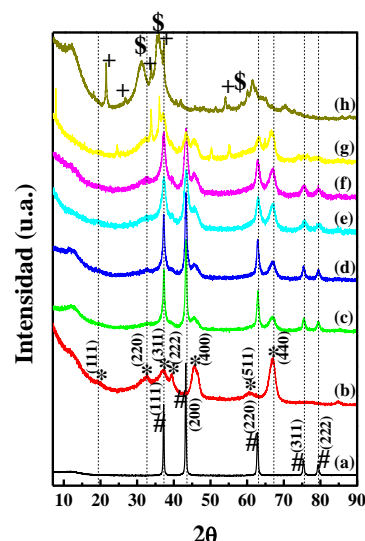


Figura 1. Difractogramas de los catalizadores (a) NiO, (b) γ-Al₂O₃, (c) NiO/γ-Al₂O₃, (d) Ni/AlGa-0.00-γ-Al₂O₃, (e) Ni/AlGa-0.05-γ-Al₂O₃, (f) Ni/AlGa-0.20-γ-Al₂O₃, (g) Ni/AlGa-1.00-γ-Al₂O₃ y (h) AlGa-1.00. (# NiO, * γ-Al₂O₃, + GaOOH y \$ α-Ga₂O₃)

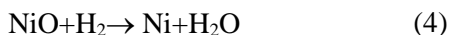
En la Tabla 1 se presenta el área superficial de los catalizadores Ni/AlGa-z-γ-Al₂O₃, la superficie mesoporosa y el tamaño de poro de cada catalizador estudiado. Por la menor área observada en la zona meso de los catalizadores soportados respecto a la γ-Al₂O₃, la fase activa ocupa probablemente la superficie mesoporosa del soporte. Los catalizadores presentan un tamaño de poro (determinado por el método BJH) similar respecto al soporte, por lo que posiblemente sea debido a la alta dispersión obtenida del óxido de níquel en la superficie del soporte [8].

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores Ni/AlGa-z-γ-Al₂O₃.

| Catalizador | S _{BET} | S _{MESO} | d (nm) ^a |
|---|------------------|-------------------|---------------------|
| Ni/AlGa-0.00-γ-Al ₂ O ₃ | 126 | 114 | 9 |
| Ni/AlGa-0.05-γ-Al ₂ O ₃ | 135 | 123 | 9 |
| Ni/AlGa-0.10-γ-Al ₂ O ₃ | 124 | 117 | 8 |
| Ni/AlGa-0.20-γ-Al ₂ O ₃ | 131 | 122 | 8 |
| Ni/AlGa-1.00-γ-Al ₂ O ₃ | 120 | 111 | 10 |
| γ-Al ₂ O ₃ | 197 | 174 | 11 |

^aTamaño de poro determinado por el método BJH.

Por otro lado, las propiedades reductoras de los catalizadores se pueden observar en la Figura 2. La reacción de reducción involucrada es la siguiente para el óxido de níquel:



De los resultados obtenidos se puede observar desplazamientos en los perfiles de TPR-H₂ de las muestras soportadas con diferentes cargas de galio hacia mayores temperaturas en relación a la muestra simple de óxido de níquel soportada (Ni/AlGa-0.00-γ-Al₂O₃) revelando una interacción entre el óxido de níquel y los soportes.

El catalizador Ni/AlGa-0.00-γ-Al₂O₃ presenta un pico a 444°C que es atribuido tanto a la reducción a la especie de níquel, como a una posible interacción de la especie de níquel con el soporte, por el pico no uniforme. No obstante, los demás catalizadores presentan dos picos que son atribuidos a la reducción de las especies de níquel y el otro pico atribuido a la interacción entre la especie níquel y el soporte, además de picos pequeños a bajas temperaturas que posiblemente se deban a la reducción de partículas pequeñas de óxido de Ni, formadas durante la nucleación [9]. En la muestra (e), a T>600°C, posiblemente se ha formado espinelas de Ni sobre el soporte.

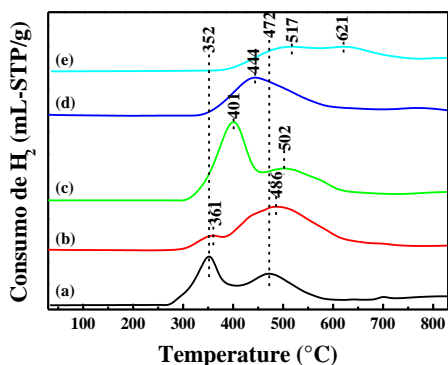
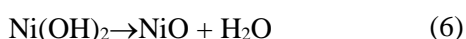


Figura 2. Perfiles de TPR-H₂ de los catalizadores: (a) Ni/AlGa-0.00-γ-Al₂O₃, (b) Ni/AlGa-0.05-γ-Al₂O₃, (c) Ni/AlGa-0.10-γ-Al₂O₃, (d) Ni/AlGa-0.20-γ-Al₂O₃, y (e) Ni/AlGa-1.00-γ-Al₂O₃.

En la Figura 3 se presentan los termogramas del TGA-O₂, donde se ha oxidado los catalizadores utilizando O₂ puro. Las pérdidas de masa ocasionadas por el cambio de fase a la forma oxidada se pueden apreciar en las siguientes reacciones:



Los termogramas fueron divididos en tres zonas I, II y III donde la primera corresponde a la liberación de moléculas de agua, la segunda corresponde a la formación del óxido (reacción 6) y la última es atribuido posiblemente a la estabilidad del óxido en medio oxidante. Por esta razón, los catalizadores se calcinaron a 500°C de acuerdo a la temperatura obtenida en los termogramas.

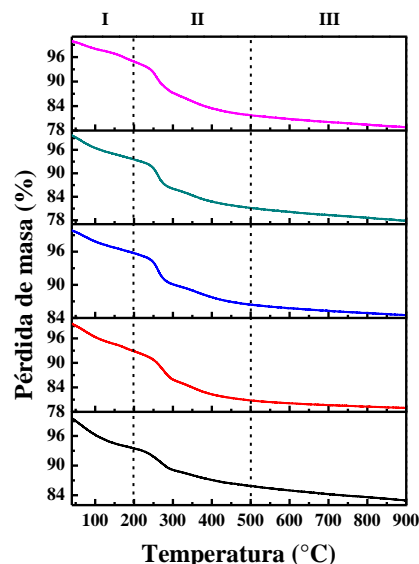


Figura 3. Termogramas de TGA-O₂ de los catalizadores (a) Ni/AlGa-0.00-γ-Al₂O₃, (b) Ni/AlGa-0.05-γ-Al₂O₃, (c) Ni/AlGa-0.10-γ-Al₂O₃, (d) Ni/AlGa-0.20-γ-Al₂O₃ y (e) Ni/AlGa-1.00-γ-Al₂O₃.

En la Figura 4 se presentan los espectros Láser Raman donde la banda del NiO a 515 cm⁻¹ es atribuida al modo estiramiento del Ni-O, además se puede observar que este pico presenta un ligero desplazamiento respecto al NiO en las muestras soportadas y que la banda a 360 cm⁻¹ correspondiente al modo vibracional característico de la especie NiAl₂O₄ [10].

3.2. Actividad catalítica

Se ha observado que los catalizadores de Ni/AlGa-z-γ-Al₂O₃ presentan la siguiente relación decreciente en conversión (Condiciones: W/F=0.48 g.s/mL, W=200 mg, F=25mL/min y rango de T=250-450 °C): Ni/AlGa-0.00/γ-Al₂O₃ > Ni/AlGa-0.20-γ-Al₂O₃ > Ni/AlGa-0.05-γ-Al₂O₃ > Ni/AlGa-0.10-γ-Al₂O₃ > Ni/AlGa-1.00-γ-Al₂O₃ donde el Ni/AlGa-0.00-γ-Al₂O₃ fue el más activo. El óxido de níquel es bien conocido por su alta actividad en la reacción ODH por la mayor concentración de centros activos debido a su

estructura no estequiométrica. El catalizador Ni/AlGa-0.00- γ -Al₂O₃ presentó una mejor conversión respecto a los demás catalizadores a 450°C (Tabla 2) posiblemente debido a que la fase de Ni está más expuesta en la superficie del soporte y está en los poros, permitiendo una conversión del etano.

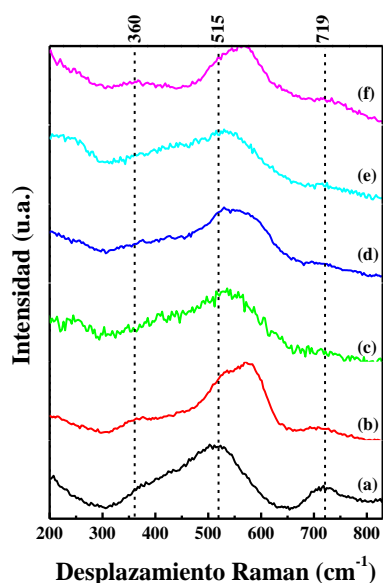


Figure 4. Espectros laser Raman de los catalizadores (a) NiO, (b) Ni/AlGa-0.00- γ -Al₂O₃, (c) Ni/AlGa-0.05- γ -Al₂O₃, (d) Ni/AlGa-0.10- γ -Al₂O₃, (e) Ni/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ y (f) Ni/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la actividad y selectividad a etileno de los catalizadores a 400 y 450°C. Al aumentar la temperatura, la conversión se incrementó de igual forma la selectividad a etileno aumentó ligeramente. Para el caso del catalizador Ni/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ a 450°C, la selectividad a etileno se incrementó en mayor magnitud de 61.8 a 69.8 % con una conversión de 36.2%, sin embargo, el óxido simple de Ni soportado (AlGa-0.00- γ -Al₂O₃) disminuyó su selectividad a 54% con mayor actividad. La diferencia es más evidente cuando se determinó el rendimiento a etileno (Tabla 3) a diferentes temperaturas, entre 400 y 450°C. De todos los catalizadores evaluados, incluyendo los catalizadores Ni/AlGa-0.00- γ -Al₂O₃ y Ni/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃, el catalizador Ni/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ presentó el más alto rendimiento a etileno, 25.3 % a 450°C, probablemente esto se deba a las posibles especies de Ni²⁺ formados, permitiendo que este ocupe posiciones tetragonales en las posibles mixtas formadas de NiGa₂O₄ y NiAl₂O₄.

Tabla 2. Conversión y selectividad a etileno de los catalizadores en función de la temperatura. Condiciones de reacción: T=variable, W/F=0.48 g.s/mL, C₂H₆/O₂=1/1.

| Catalizador | 400°C | | 450°C | |
|--|--------------------|--------------------|-------|-------|
| | X ^a (%) | S ^b (%) | X (%) | S (%) |
| Ni/AlGa-0.00- γ -Al ₂ O ₃ | 17.0 | 47.4 | 39.7 | 54.0 |
| Ni/AlGa-0.05- γ -Al ₂ O ₃ | 14.9 | 63.8 | 36.0 | 64.7 |
| Ni/AlGa-0.10- γ -Al ₂ O ₃ | 12.2 | 47.9 | 35.5 | 51.2 |
| Ni/AlGa-0.20- γ -Al ₂ O ₃ | 18.0 | 61.8 | 36.2 | 69.8 |
| Ni/AlGa-1.00- γ -Al ₂ O ₃ | 11.7 | 77.6 | 27.7 | 70.8 |

^aConversión del etano, ^b Selectividad a etileno

Tabla 3. Rendimiento a etileno de los catalizadores en función de la temperatura. Condiciones de reacción: T=variable, W/F=0.48 g.s/mL, C₂H₆/O₂=1/1.

| Catalizador | 400°C | 450°C |
|--|--------------------|-------|
| | Y ^a (%) | |
| Ni/AlGa-0.00- γ -Al ₂ O ₃ | 8.1 | 21.4 |
| Ni/AlGa-0.05- γ -Al ₂ O ₃ | 9.5 | 23.3 |
| Ni/AlGa-0.10- γ -Al ₂ O ₃ | 5.8 | 18.2 |
| Ni/AlGa-0.20- γ -Al ₂ O ₃ | 11.1 | 25.3 |
| Ni/AlGa-1.00- γ -Al ₂ O ₃ | 9.1 | 19.6 |

^aRendimiento a etileno,

La selectividad a etileno en función de la conversión se puede observar en la Figura 5. Las pendientes de las curvas de la selectividad a etileno de los catalizadores Ni/AlGa-0.00- γ -Al₂O₃ y Ni/AlGa-0.10- γ -Al₂O₃ son horizontales. Además, los catalizadores Ni/AlGa-0.05- γ -Al₂O₃ y Ni/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ presenta pendientes ligeramente orientadas hacia abajo, en cambio el

catalizador Ni/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃ tiende a producir CO₂. Se puede observar que el catalizador Ni/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ presenta una alta selectividad a etileno debido posiblemente al Ni tetragonal observado en los perfiles TPR (Figura 2).

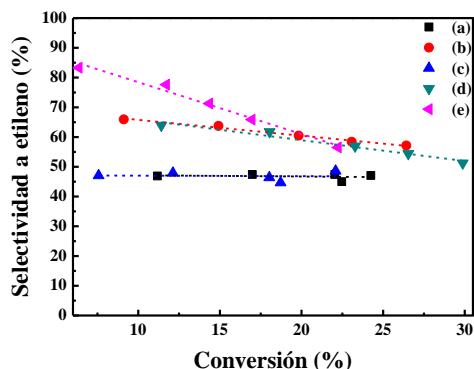


Figura 5. Selectividad a etileno en función de la conversión de los catalizadores de Ni/AlGa- z - γ -Al₂O₃ (a) Ni/AlGa-0.00- γ -Al₂O₃, (b) Ni/AlGa-0.05- γ -Al₂O₃, (c) Ni/AlGa-0.10- γ -Al₂O₃, (d) Ni/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃, y (e) Ni/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃. (Condiciones: T=400 °C constante y rango de W/F = 0.2 – 1.9 g.s/mL)

Por otro lado, se calculó la energía de activación aparente de los catalizadores Ni/AlGa- z - γ -Al₂O₃ (Tabla 4) considerando la siguiente aproximación:

$$r \cong k = A \exp(-E_a/RT) \quad (10)$$

$$\ln r = \ln A - E_a/R(1/T) \quad (11)$$

Donde r es la velocidad de reacción, k es la constante cinética y E_a es la energía de activación. Los resultados obtenidos de las energías de activación aparente se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados de la energía de activación aparente de los catalizadores Ni/AlGa- z - γ -Al₂O₃.

| Catalizador | Energía de activación aparente (kJ/mol) |
|--|---|
| Ni/AlGa-0.00- γ -Al ₂ O ₃ | 79.1 |
| Ni/AlGa-0.05- γ -Al ₂ O ₃ | 83.1 |
| Ni/AlGa-0.10- γ -Al ₂ O ₃ | 85.6 |
| Ni/AlGa-0.20- γ -Al ₂ O ₃ | 82.7 |
| Ni/AlGa-1.00- γ -Al ₂ O ₃ | 84.6 |

4. Conclusiones

Se ha logrado sintetizar catalizadores de óxidos de Ni soportados sobre AlGa- z - γ -Al₂O₃ por los métodos de precipitación y deposición. La técnica XRD reveló la formación del óxido níquel con una estructura cúbica centrada. La textura de los catalizadores máxicos soportados fue micro-mesoporosa. Los perfiles de TPR mostraron desplazamiento de los picos hacia altas temperaturas respecto al óxido simple NiO soportado, evidenciando la presencia de interacciones metal-soporte. El catalizador Ni/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ presentó una de las menores energías de activación aparente logrando una mayor rendimiento a etileno debido posiblemente a una mejor interacción entre la fase activa y el soporte, evidenciado por la formación de Ni tetragonal.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a Cienciactiva - CONCYTEC por el programa de Doctorado en Química por el financiamiento del trabajo (Convenio n°237) y al Proyecto de investigación aplicada-INNOVATEPERU 2013 (Convenio n° 229).

6. Referencias

- [1] M. Rodriguez, D.Ardissore, E. López, M. Perdenera, D. Borio, *Industrial Engineering Chemical Research*, 50 (2011) 2690.
- [2] P. Thiruvengataswamy, F. Eljack, N. Roy, M. Mannan, M. El-Halwagi, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 39 (2016) 74.
- [3] Y. Han, Z. Geng, Q. Liu, *Chin. Journal of Chemical&Engineering*, 22 (2014) 1279.
- [4] B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J. López, *Catalysis Today* 180 (2012) 51.
- [5] C. Gärtner, A. Van Veen, J. Lercher, *Chem CatChem*, 5 (2013) 1.
- [6] E. Heracleous, A. Lemonidou, J. Lercher, *Applied Catalysis A*, 264 (2004) 73.
- [7] A. Qiao, V. Kalevaru, J. Radnik, A. Düvel, P. Heitjans, A. Sri Hari Kumar, P. Sai Prasad, N. Lingaiah, and A. Martin, *Industrial Engineering Chemical Research*, 53 (2014) 18711.
- [8] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today* 41 (1998) 207.
- [9] C. Li, Y. Chen, *Thermochimica Acta*, 256 (1995) 457.
- [10] S. Chan, I. Washs, *Journal of Catalysis*, 103 (1987) 224.

EFFECTO DEL TIPO DE CARGA EN LA DISTRIBUCION DE PRODUCTOS EN LA EVALUACION DE CATALIZADORES DE EQUILIBRIO DEL PROCESO FCC A ESCALA BANCO Y PLANTA

José Antonio Muñoz Arroyo*, Andrea Rodríguez Hernández, Alberto A. Neri Gómez Roberto García de León

Gerencia de Refinación de Hidrocarburos, Instituto Mexicano del Petróleo, Cd. de México, México.

**E-mail: jmunoz@imp.mx*

Resumen

El proceso de desintegración catalítica de gasóleos (FCC) es uno de los procesos más importantes dentro de una refinería. Actualmente son tiempos de cambios importantes en el mundo del proceso FCC. Cargas nuevas tales como los gasóleos hidrotratados e inclusive los crudos no convencionales comienzan a ser investigados por los refineros. Estas opciones de alimentación representan un cambio y riesgo importante. A fin de minimizar este, es necesario llevar a cabo pruebas realísticas en planta piloto antes de implementarlo en la unidad comercial.

Este estudio muestra una comparación de los resultados del rendimiento de productos de la desintegración en la unidad piloto DCR™ con respecto a la de micro-reacción ACE-R™ utilizando como alimentación 3 gasóleos convencionales e hidrotratados y mezclas de estos con 3 catalizadores de equilibrio (ECats) recuperados en planta industrial. La evaluación se llevó a cabo a 510 y 543 °C, una C/O de 6 a 13 y 3 a 7.5 dependiendo de la unidad experimental.

Los resultados mostraron que la hidrodinámica y los tiempos largos de residencia en la unidad ACE-R™ influyen en el rendimiento de los productos ligeros y el coque provenientes principalmente de la sobre-desintegración de la gasolina.

Palabras clave: Gasóleo hidrotratado, E-Cat, Rendimiento, Planta piloto, Conversión

Abstract

Fluid catalytic cracking (FCC) is one of the most important processes in a refinery. Feedstocks and process designs have evolved greatly over the last decades. Today is a time of exciting change in the FCC world. New feedstocks such hydrotreated gasoil and other no conventional crude oils are being investigated by refiners.

These feedstock options represent a significant change, and therefore significant risk. One way to minimize the risk associated with these opportunities is to conduct realistic pilot plant testing prior to commercial implementation.

This publication includes a comparison of DCR pilot results to ACE-R™ micro FCC units for conventional and hydrotreated gasoil feedstocks. This comparison is based on an experimental series using 3 different catalyst, 3 feedstocks and reaction conditions.

The experimental evaluation was carried on with 3 equilibrium catalysts (ECats) with its corresponding feedstock in the DCR™ and ACE-R™ units working at reaction temperature of 510 and 543 °C, with a C/O ratio of 6 to 12 and 3 to 7.5 respectively.

The results have shown that the hydrodynamics a large residence time in the ACE-R™ unit have an important influence in the light product yields including the coke production from the gasoline over-cracking instead of heavy fractions.

Keywords: Hydrotreated Gasoil, E-Cat, Yiel, Pilot plant, Conversion

1. Introducción

El proceso de desintegración catalítica en lecho fluido (FCC) es uno de los más importantes en un centro de refinación ya que contribuye con el 36 % al pool de gasolina [1]. Este proceso transforma fracciones intermedias y pesadas del petróleo en productos de mayor valor comercial, tales como gasolina, destilados intermedios y olefinas, sobre un catalizador a base de zeolita faujasita Y [2].

La rentabilidad de una unidad FCC depende del rendimiento de productos, los cuales se ven afectados por el desempeño catalítico de los materiales utilizados en el proceso [3]. De ahí que la selección de un catalizador dentro de los ofertados por diferentes licenciadores es de suma importancia para obtener el mayor beneficio tanto técnico como económico. Consecuentemente una evaluación apropiada ya sea a nivel micro y/o planta piloto del comportamiento catalítico de los materiales es fundamental, dado que pequeños cambios en actividad o rendimientos tiene efectos importantes en la operación y rentabilidad de la unidad.

Diversas unidades de evaluación de catalizadores se han desarrollado con la finalidad de predecir o estimar el comportamiento catalítico industrial [4-6]. Entre estas se encuentran la de lecho fijo conocida como MAT (Micro Activity Test Unit). Su principal ventaja es la simplicidad de operación, utilizando pequeñas cantidades de catalizador y gasóleo. Sin embargo, presenta inconvenientes como la desactivación por la formación de coque durante la reacción, lo que produce una distribución a productos promedio [7]. Los perfiles de temperatura y coque son diferentes a lo largo del lecho catalítico, lo cual modifica la actividad y selectividad del material. Además los tiempos de contacto del catalizador con la carga y residencia del gas son mayores con respecto a la unidad comercial, lo que incrementa el rendimiento a coque y gas seco. En el mismo concepto de unidades de evaluación a nivel micro pero con algunas ventajas con respecto a la unidad MAT está la unidad ACE-RTM (Advanced Catalytic Evaluation), la cual se caracteriza por mantener un lecho catalítico fluidizado confinado, eliminando la diferencia de perfiles de temperatura y coque, sin embargo la desactivación por coque también genera resultados promedio, debido a que la actividad y selectividad cambian durante el tiempo de inyección de la carga [8]. Este reactor presenta cierto grado de retromezclado lo que favorece la selectividad a productos como gas y coque a expensas de productos intermedios como gasolina y aceite cíclico ligero.

Por otro lado las unidades de evaluación a nivel piloto se caracterizan por reproducir el comportamiento catalítico de forma más cercana a la unidad industrial, debido la hidrodinámica y los tiempos de contacto cortos de algunos segundos, tal como la unidad DCRTM (Davison Circulating Riser [9]). La operación de esta unidad es más compleja y requiere de mayor cantidad de carga y catalizador, lo que en ocasiones resulta una limitante. Por otro lado la regeneración continua del catalizador en la unidad DCRTM permite la medición de las emisiones de SO_x, NO_x y de la composición de los gases de combustión.

El uso de cada uno de ellas tiene sus propias ventajas y desventajas, las cuales han sido reportadas en varias publicaciones [10-12].

Dado que la desintegración catalítica de gasóleos hidrotratados ha tomado mayor importancia a nivel mundial, debido a que además de mejorar la calidad de los productos por reducción de la concentración de azufre, nitrógeno y metales, así como la saturación de compuestos aromáticos, incrementa la producción de gasolina y con ello la rentabilidad de las unidades FCC. En este trabajo se realizó una comparación de los rendimientos de productos de desintegración utilizando un gasóleo convencional, uno hidrotratado y una mezcla de ambos. Para este estudio se utilizaron tres ECats con su respectivo gasóleo provenientes de tres unidades FCC industriales. Los rendimientos de productos se obtuvieron de la evaluación en las unidades micro ACE-RTM y planta piloto DCR utilizando los catalizadores y gasóleos ya mencionados. Se analizaron las diferencias existentes en conversión y selectividad de productos con un gasóleo convencional y uno hidrotratado en ambas unidades de evaluación.

2. Experimental

2.1 Caracterización de catalizadores de equilibrio y gasóleos de carga.

La caracterización de los catalizadores de equilibrio (ECats) y de los gasóleos provenientes de tres unidades FCC industriales utilizados en este estudio, se llevó a cabo de acuerdo a las normas ASTM y propias de nuestra institución. Las propiedades fisicoquímicas de los ECats y de los gasóleos se presentan en las Tabla 1 y 2 respectivamente.

De la información contenida en esta Tabla se observa que de acuerdo al área de microporo de los catalizadores asociada con al contenido de zeolita faujasita Y, el orden de reactividad es ECat-3>ECat-1>ECat-2. De igual forma el ECat-3

presenta el mayor volumen de poro, por lo que se deduce que puede procesar cargas más pesadas, dado que las moléculas grandes se pre-desintegran en la matriz, para posteriormente llevar a cabo la desintegración en la zeolita. También este catalizador (ECat-3) muestra el mayor tamaño de celda unitaria el cual depende del contenido de aluminio en la estructura de la zeolita, lo que implica que tiene un mayor contenido de aluminio y por tanto una mayor acidez. Por otro lado el ECat-2 presenta el menor tamaño de celda, lo cual puede asociarse a las condiciones de operación de unidad como mayor temperatura de reacción y de regeneración.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores FCC de equilibrio.

| Propiedad | ECat-1 | ECat-2 | ECat-3 |
|---|--------|--------|--------|
| Área superficial, m ² /g | | | |
| Total | 192 | 197 | 230 |
| Microporo | 159 | 160 | 195 |
| Relación Z/M | 4.8 | 4.3 | 5.3 |
| Volumen de poro, cm ³ /g | 0.122 | 0.133 | 0.143 |
| Al ₂ O ₃ , % peso | 38.2 | 38.1 | 33.1 |
| Re ₂ O ₃ , % peso | 2.2 | 2.0 | 2.2 |
| Ni, ppm | 403 | 200 | 155 |
| V, ppm | 2305 | 1579 | 810 |
| Tamaño de celda unitaria, Å | 24.28 | 24.26 | 24.31 |

El contenido de tierras raras es muy similar en los tres catalizadores, por consiguiente tendrían una estabilidad hidrotérmica semejante, no obstante las condiciones de operación de la unidad FCC de donde proceden son diferentes. Además de que la zeolita intercambiada con tierras raras incrementa la estabilidad hidrotérmica, también provoca que las reacciones de transferencia de hidrógeno se favorezcan y con esto se incrementa la producción gasolina y coque.

El contenido de metales tales como el níquel y vanadio promueven las reacciones de deshidrogenación produciendo mayor cantidad de hidrógeno y coque. En los ECats la concentración de estos metales es moderado debido al contenido que se tiene en los gasóleos de carga.

Con respecto a los gasóleos de carga (Tabla 2), se observa que el nivel de conversión esperado presentaría el orden siguiente: Gasóleo-1 > Gasóleo-2 > Gasóleo-3, ya que de manera general

si la gravedad API disminuye la conversión de la unidad también lo hace.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos

| Propiedad | Gasóleo-1 | Gasóleo-2 | Gasóleo-3 |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| Gravedad específica 20/4 (°API) | 0.8937 (26.7) | 0.9079 (24.3) | 0.9106 (23.9) |
| Destilación ASTM-D-1160 | | | |
| TIE/TFE, °C | 245/528 | 251/565 | 228/559 |
| 10/50/90, °C | 380/436/ 506 | 343/417/ 515 | 332/425/ 506 |
| Peso molecular prom.. g/mol | 370 | 360 | 333 |
| Carbón Ramsbottom, % peso | 0.04 | 0.17 | 0.13 |
| Índice de refracción, 0/20 °C | 1.4968 | 1.5124 | 1.5106 |
| Factor K _{UOP} | 12.1 | 11.8 | 11.8 |
| Temperatura de Anilina, °C | 90.0 | 75.0 | 81 |
| Viscosidad a 40°C mm ² /s (cSt) | 32.0 | 38.2 | 36.8 |
| Viscosidad a 100°C mm ² /s (cSt) | 5.1 | 5.3 | 5.1 |
| Índice de viscosidad | 100 | 52.1 | 41.7 |
| Fe/Na/V/Ni, % peso | 0.91/0.93/1.74/1.03 | 2.54/1.05/0.68/0.15 | 1.74/0.88/5.69/0.29 |
| Azufre, % peso | 0.71 | 2.38 | 2.14 |
| Nitrógeno total, ppm | 284 | 1147 | 713 |

En relación a los datos de la destilación el Gasóleo-1 presenta un menor contenido de la fracción correspondiente al diesel y mayor peso molecular en comparación con los demás gasóleos utilizados es este estudio. Esta diferencia, indica que es posible alcanzar una mayor desintegración. Otro parámetro importante es la aromaticidad de los gasóleos determinado con la temperatura del punto de anilina, el cual incrementa con la parafinicidad y disminuye con la aromaticidad. Los valores mostrados en la Tabla 2 indican que Gasóleo-1 tiene la mayor parafinicidad lo que implica una mayor posibilidad de desintegración. La parafinicidad también se puede confirmar con

el valor reportado para el índice de refracción. Similar a la gravedad API el índice de viscosidad magnifica los cambios de aromaticidad del gasóleo dado por el factor K UOP. El índice de viscosidad determinado a través de la viscosidad a la temperaturas de 40 y 100 °C indica el grado de parafinidad de los gasóleos de la Tabla 2 siguiendo el orden siguiente: Gasóleo-1>Gasóleo-2> Gasóleo-3. Con base a la discusión anterior y el nivel de contaminantes se puede confirmar que los gasóleos que se alimentan a las unidades FCC mostrados en la Tabla 2 corresponden a un gasóleo hidrotratado, Gasóleo-1 (0.71 S y 284 N₂ total), una mezcla de gasóleo convencional-hidrotratado Gasóleo-2 (2.38 S y 1147 N₂ total) y un gasóleo convencional Gasóleo -3 (2.17 S₂ y 713 N₂ total).

2.2 Evaluación a nivel micro ACE-R™ y planta piloto DCR™

Las pruebas de evaluación de los ECats se realizaron a escala banco y planta piloto. Antes de la evaluación los catalizadores se calcinaron a 593 °C por 4 h en atmósfera estática de aire para remover el coque residual y posteriormente se tamizaron en un intervalo de diámetro de partícula de 60 a 200 µm.

El estudio del comportamiento catalítico de los materiales a escala banco, se realizó en una unidad ACE-R™ [3,11] licenciada por Kayser Tech y construida por Xytel Corp, la cual consta de un reactor de lecho fluido confinado y opera de modo isotérmico a presión atmosférica. Para modificar el nivel de conversión se evaluó a diferentes relaciones catalizador/carga en el intervalo entre 3.0 y 7.5, modificando el tiempo de inyección de la carga entre 60 y 150 s, manteniendo el WHSV constante. La temperatura de reacción en la evaluación de ECat-1 y ECat-3 fue de 510°C, mientras que para el ECat-2 fue 543°C, lo cual se estableció considerando la condiciones de reacción en la unidad industrial. En cada prueba se utilizó el gasóleo correspondiente al E-Cat.

La determinación de la composición de los productos gas y líquido se realizó por cromatografía de gases con un equipo HP-6890 Serie 2 utilizando el método de gases de refinería UOP-539 y de destilación simulada ASTM-D-2887 respectivamente. El coque producido se cuantificó durante la etapa de regeneración del catalizador a través de un analizador de CO₂ Servomex 1440C vía infrarrojo. La recuperación de masa fue del orden de 97 a 102 % peso.

La evaluación de los ECats en la planta piloto se realizó en una unidad DCR (Davison Circulation

Riser) construida por Xytel Inc., la cual está constituida por un riser, agotador, regenerador y columna de separación, por lo que la hidrodinámica y operación es equivalente a la de una planta industrial. La unidad piloto se operó en modo isotérmico, siendo las principales variables de operación, temperatura de precalentamiento: 200 °C; flujo de carga: 1.2 Kg/h; temperatura en el regenerador: 680 °C; relación catalizador/carga: 6-13; masa de catalizador: 3.0 Kg y temperatura a la salida del riser fue de 510° para el ECat-1 y ECat-3 y en el caso del ECat-2 fue de 543°C. Las fracciones gas y líquida obtenidas de la columna estabilizadora se analizaron de manera similar a la ya descrita en la sección anterior. La composición de los gases de combustión se determinó por infrarrojo en el caso de CO₂, CO y SO₂, mientras que O₂ se determinó por detectores paramagnéticos y los NOx se cuantificaron por quemiluminiscencia. Una mayor descripción de la operación de la unidad DCR está publicada por Quintana y otros [11, 14].

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan el comportamiento de la actividad catalítica y la distribución de productos en función de la conversión de la carga con los ECats evaluados a escala banco y planta piloto.

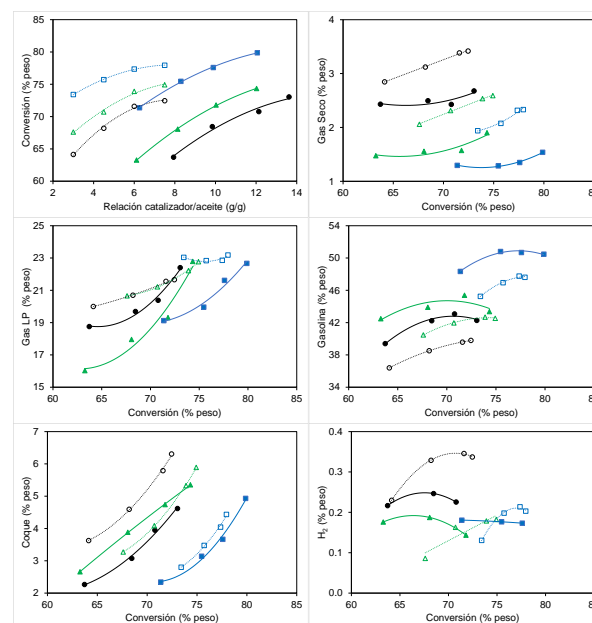


Figura 1. Actividad catalítica y rendimientos de productos en función de la conversión de los ECats a escala banco y piloto ■ECat-1/DCR, □ECat-1/ACE-R ●ECat-2/DCR, ○ECat-2/ACE-R, ▲ECat-3/DCR, △ECat-3/ACE-R.

Como se puede observar en esta Figura 1, los niveles de conversión se encuentran en el intervalo de 64 a 81 % peso en las dos unidades de evaluación. La relación catalizador aceite en la planta piloto es mayor para un mismo nivel de conversión, debido al menor tiempo de contacto con el que se opera [13]. En la unidad banco con respecto a la planta piloto, se tiene un mayor rendimiento a gas seco y gas LP, mientras que la producción de gasolina es menor, lo que se asocia al retromezclado y al mayor tiempo de contacto que se tiene en el reactor de lecho confinado [10,13], lo que favorece que se lleven a cabo reacciones secundarias de desintegración. En el caso del rendimiento a coque no existe una tendencia sistemática como la observada en otros productos. Se observa que en la evaluación en el reactor de lecho fluidizado confinado del ECat-2 con el Gasóleo-2 a una mayor temperatura de reacción y además con un mayor contenido de carbón residual (Ver Tabla 2) se produce un rendimiento superior de coque con respecto al obtenido de la evaluación en la unidad piloto DCR. En el caso de los ECat-1 y 3 evaluados con los Gasóleos 1 y 3 respectivamente no se observan cambios significativos en el rendimiento a coque, lo cual se puede atribuir a la menor temperatura de evaluación. Un comportamiento similar se presenta para la producción de hidrógeno (ver Figura 1).

A manera de comparación la Tabla 3 muestra las diferencias que se tienen del rendimiento de productos obtenidos en ambas unidades de evaluación a conversión constante. La producción de gas seco con estas cargas y catalizadores siempre es mayor en la unidad ACE-RTM, en específico en la producción de C1-C2, aunque también para el hidrógeno en el Gasóleo-2 y ECat-2. Esta diferencia se atribuye a una mayor desintegración térmica relacionada con el mayor tiempo de contacto y el efecto de retromezclado [9,12-13] en la unidad ACE-RTM con respecto a la unidad piloto DCRTM. En el caso del rendimiento a coque la mayor diferencia (44 %) se observó con el Gasóleo-2 y ECat-2, el cual además de tener el mayor valor de carbón residual, la evaluación se realizó a mayor temperatura (543°C) lo que favorece la polimerización de olefinas y por consiguiente la formación de coque.

También se tiene una gran diferencia en el rendimiento de C3-C4, tanto olefinas como parafinas, siendo mayor en el reactor de lecho fluidizado confinado, sin embargo no se puede determinar un delta relativo entre ambos resultados, ya que como se observa en la Tabla 3, la cantidad de gases ligeros recuperados en el producto líquido obtenido en la unidad DCR

equivalente a un 30% del total de Gas LP, del cual no se tiene la identificación.

La delta de producción de gasolina entre ambas unidades es muy similar, indicando que no existe una diferencia importante al desintegrar cualquier tipo de gasóleo en cualquiera de las unidades. No obstante el carácter parafínico del gasóleo hidrotratado (Gasóleo-1) manifiesta el mayor rendimiento a gasolina en comparación con el gasóleo convencional y mezcla de gasóleos (Gasóleos-2 y 3). El comportamiento de los fondos de los gasóleos indica que no se tiene un cambio significativo al trabajar con la unidad banco y/o planta piloto, dado que no existen diferencias considerables.

4. Conclusiones

La evaluación a nivel-micro y planta piloto de 3 diferentes ECats con diferentes gasóleos permitió conocer las diferencias existentes en el rendimiento de productos al utilizar un reactor de banco ACE-RTM y planta piloto DCRTM. La hidrodinámica, el tiempo largo de contacto y temperatura de reacción influyen principalmente en el rendimiento de la fracción ligera (gas seco, gas LP y producción de coque). Los resultados experimentales muestran que en la unidad de micro reacción ACE-RTM existe principalmente una sobredesintegración de la nafta hacia la fracción ligera.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Comité de innovación, Investigación y Soluciones del Instituto Mexicano del Petróleo (CIIS) los recursos aportados a través del proyecto interno D.61052 y también la colaboración del personal del área de micro-reacción y plantas piloto.

Tabla 3. Comparación del rendimiento de productos a conversión constante entre las unidades de evaluación ACE-RTM y DCRTM.

| Catalizador | ECat-1 | | | ECat-2 | | | ECat-3 | | |
|--|-------------------|---------------------|--------------------|-------------------|---------------------|--------------------|-------------------|---------------------|--------------------|
| | DCR TM | ACE-R TM | Delta ^a | DCR TM | ACE-R TM | Delta ^a | DCR TM | ACE-R TM | Delta ^a |
| Unidad | | | | | | | | | |
| Conversión (% peso) | | 75 | | | 70 | | | 70 | |
| C/O (peso/peso) | 8.1 | 3.7 | | 11.2 | 5.3 | | 9.1 | 3.9 | |
| Rendimientos (% peso) | | | | | | | | | |
| Coque | 2.9 | 3.2 | 8.9 | 3.6 | 5.2 | 44.3 | 4.3 | 3.8 | -11.4 |
| Gas Seco | 1.3 | 2.0 | 60.6 | 2.5 | 3.3 | 31.1 | 1.6 | 2.3 | 44.4 |
| Hidrógeno | 0.17 | 0.19 | 8.6 | 0.24 | 0.35 | 45.4 | 0.17 | 0.15 | -13.1 |
| C₁-C₂ | 1.1 | 1.8 | 68.6 | 2.2 | 2.9 | 29.6 | 1.4 | 2.1 | 51.4 |
| Gas LP | 19.9 | 22.8 | 14.5 | 20.2 | 21.1 | 4.6 | 18.6 | 21.0 | 12.9 |
| Propano | 0.9 | 1.5 | | 1.1 | 1.6 | | 1.0 | 1.4 | |
| Propileno | 4.3 | 6.3 | | 5.7 | 6.8 | | 4.5 | 6.5 | |
| Parafinas C₄ | 4.3 | 7.5 | | 3.6 | 5.4 | | 4.0 | 6.5 | |
| C₃-C₄ en gasolina | 6.4 | 0.7 | | 5.1 | 0.2 | | 4.5 | 0.26 | |
| Gasolina | 50.6 | 46.6 | -8.0 | 42.8 | 39.2 | -8.4 | 44.7 | 41.7 | -6.6 |
| Aceite Cíclico Ligero | 15.0 | 14.3 | -4.4 | 18.6 | 18.5 | -0.7 | 19.8 | 19.8 | -0.4 |
| Aceite Cíclico Pesado | 10.0 | 10.7 | 6.5 | 11.4 | 11.5 | 1.1 | 10.2 | 10.2 | 0.8 |
| Selectividad a fondos^c (peso/peso) | 0.60 | 0.57 | -4.4 | 0.62 | 0.62 | -0.7 | 0.66 | 0.66 | -0.4 |

a. Calculada como (Rendimiento ACE-Rendimiento DCR)/Rendimiento DCR*100.

b. Rendimiento a olefinas C₃ y C₄ relacionado al rendimiento de GLP

c. Rendimiento a ACL relacionado a ACL+ACP

6. Referencias

- [1] C. Song, *Catalysis Today*, 86 (2003) 211.
- [2] J. Scherser, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 31 (1989) 31.
- [3] R. Quintana-Solórzano, A. Rodríguez-Hernández, R. García-de-León, *Industrial Engineering & Chemistry Research* 48 (2009) 163.
- [4] A. Corma, L. Sauvanaud, *Catalysis Today*, 218-219 (2013) 107.
- [5] A. Corma, C. Martínez, F. V. Melo, L. Sauvanaud, J. Y. Carriat, *Applied Catalysis A*, 232 (2002) 247.
- [6] D. Wallenstein, M. Seese, X. Zhao, *Applied Catalysis A*, 231 (2002) 227.
- [7] U. A. Sedran, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 36 (1994) 405.
- [8] C.P. Kelkar, M. Xu, R. J. Madon, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42 (2003) 426.
- [9] G. W. Young, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 76 (1993) 257.
- [10] S. Ng, H. Yang, J. Wang, Y. Zhu, C. Fairbridge, S. Yui, *Energy & Fuels*, 15 (2001) 783.
- [11] R. Quintana-Solórzano, A. Rodríguez Hernández, R. García-de-León, E. Terrés, *Topics in Catalysis*, 54 (2011) 547.
- [12] D. Wallenstein, A. Haas, R. H. Harding, *Applied Catalysis A*, 203 (2000) 23.
- [13] A. A. Lappas, D. K. Iatridis, M. C. Papapetrou, E. P. Kopalidou, I. A. Vasalos, *Chemical Engineering Journal*, 278 (2015) 140.
- [14] Bryden K., Predict FCC performance with laboratory testing, *Grace Catalysts Technologies Catalogram*, Issue No. 112 / 2012.

HIDRODESULFURACIÓN DE LÍQUIDO DE PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO (STPO): CONDICIONES DE OPERACIÓN Y CINÉTICA

Roberto Palos, Francisco J. Vela, Idoia Hita, Alazne Gutiérrez, Javier Bilbao, Jose M. Arandes*

Dpto. de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Apdo. 644 48080, Bilbao, España

**E-mail: josemaria.arandes@ehu.eus*

Resumen

Se ha estudiado la hidrodesulfuración de líquido de pirólisis de neumáticos (STPO) en un reactor de lecho fijo en condiciones de *trickle-bed* con un catalizador comercial de NiW/HY. Las condiciones de operación han sido las siguientes: temperatura, 320–400 °C; presión, 80 bar; tiempo espacial (τ), 0.05–0.5 g_{cat} h g⁻¹ Alim; 2–20 h⁻¹; tiempo de reacción (TOS), 8 h; relación volumétrica hidrógeno a hidrocarburos, 1000 (v/v). Se ha obtenido resultados alentadores en cuanto a la eliminación de azufre y compuestos aromáticos para abordar el hidroprocesado de STPO a mayor escala. Se han propuesto ecuaciones cinéticas de tipo Langmuir-Hinshelwood para estudiar la cinética de eliminación de azufre, teniendo en cuenta a su vez la posible desactivación debida al H₂S.

Palabras clave: hidroprocesado, neumáticos, azufre, modelado cinética.

Abstract

The hydrodesulfurization of scrap tyres pyrolysis oil (STPO) on a commercial NiW/HY catalyst was studied in a fixed bed reactor working under trickle-bed regime. The operating conditions were varied over the following range: temperature, 320–400 °C; pressure, 80 bar; space time (τ), 0.05–0.5 g_{cat} h g⁻¹ Alim; time on stream (TOS), 8 h; volumetric hydrogen to hydrocarbon ratio, 1000 (v/v). Encouraging results have been obtained concerning sulphur and aromatics removal in order to deal with the hydroprocessing of STPO at larger scale. Langmuir-Hinshelwood type equations have been proposed for sulphur removal kinetics, taking into account the deactivation caused by H₂S adsorption.

Keywords: hydroprocessing, tyres, sulphur, kinetic modelling.

1. Introducción

Dentro de la importancia que en la actualidad poseen a nivel mundial el suministro de energía y la contaminación ambiental, la cantidad de neumáticos empleados y descartados como residuos representa un problema acuciante. Mientras que la producción anual de neumáticos a nivel mundial es de 1.5 billones, la generación de neumáticos fuera de uso se estima en 17 Mt siendo China, los países de la UE, EEUU, Japón e India los productores del 88 %m de los residuos totales generados [1]. Por lo tanto, teniendo en cuenta el daño medioambiental que supone su deposición en vertederos, sus propiedades físico-químicas que evitan que sean directamente reutilizados, su baja biodegradabilidad, su alto poder calorífico (35-40 MJ kg⁻¹) y su elevado contenido en negro de humo, los neumáticos pueden ser considerados como una materia prima prometedora para la producción de combustibles [2].

Actualmente se dispone de numerosas estrategias destinadas a la gestión de neumáticos fuera de uso. Entre ellas, se encuentra la posibilidad de su reciclado para ser empleados como materia prima de asfalto de carretera, reproducidos como neumáticos, guardarraíles de carretera, parachoques y materiales de construcción; o como materia prima de espigones y arrecifes artificiales en la acuicultura de litoral [3–5]. Sin embargo, estas aplicaciones son minoritarias teniendo en cuenta la cantidad de neumáticos que anualmente quedan fuera de uso.

La pirólisis de neumáticos es considerada como una de las alternativas más prometedoras en la gestión de neumáticos fuera de uso debido a la posibilidad de implantarla a escala industrial, pudiendo de esta manera afrontar la enorme generación de neumáticos fuera de uso [6]. La pirólisis es un proceso que implica la volatilización en atmósfera inerte de los compuestos orgánicos contenidos en los neumáticos, seguida de su ruptura térmica. Es muy numeroso el tipo de reacciones que tiene lugar durante el proceso térmico, entre las que se encuentran reacciones de craqueo, deshidratación, isomerización, deshidrogenación, aromatización, y condensación. Como productos de reacción se obtiene una fase gaseosa, un producto líquido, conocido como líquido de pirólisis de neumáticos fuera de uso (STPO), y un producto sólido, conocido como *char*. Cabe destacar que el producto de mayor interés es el producto líquido debido a su interés tanto energético como económico.

El producto líquido obtenido es considerado fuente de productos químicos de alto valor añadido como aromáticos, d-limoneno y BTX. Pero sin lugar a dudas, su interés radica en la posibilidad de ser empleado como combustible de automoción. No obstante, su alto contenido en azufre y compuestos pesados hace que sea necesaria la valorización del mismo.

Entre los diferentes procesos existentes en las refinerías, el hidroprocesado es el único capaz de solventar de forma simultánea las diferentes barreras composicionales que presenta el STPO antes de poder ser empleado como combustible [6]. Por lo tanto, las rutas de reacción para la valorización del STPO son la hidrodesulfuración (HDS), hidrodearomatización (HDA) e hidrocrqueo (HCK). En esta misma línea, en la bibliografía se encuentran trabajos donde se ha estudiado el hidroprocesado de STPO con catalizadores de metales de transición (NiMo) soportados tanto en soportes inorgánicos [7] como en carbones activos [8], obteniendo en ambos casos buenos resultados en la eliminación de azufre e hidrogenación de aromáticos.

En este trabajo se ha estudiado el hidroprocesado del STPO con LCO, con objeto de obtener combustibles susceptibles de ser empleados en automoción a partir del líquido de pirólisis de neumáticos fuera de uso (STPO) minimizando de esta manera la deposición de neumáticos en vertederos y promoviendo su reciclado químico.

2. Experimental

El realismo sobre las perspectivas de implantación industrial ha conllevado que el STPO haya sido co-alimentado junto con el LCO, en este caso con un 20 %vol., en previsión de que generara menos cambios en el comportamiento de la unidad de hidroprocesado.

El STPO se ha obtenido por pirólisis flash a la temperatura de 500 °C en un reactor de *spouted-bed* cónico [9]. El LCO empleado en este estudio, subproducto de la unidad de craqueo catalítico (FCC), ha sido suministrado por la refinería Petronor S.A. (Muskiz, Bizkaia). Su composición (P+iP, parafinas e isoaprafinas; N, naftenos; A₁, A₂ y A₃, aromáticos de 1, 2 y 3 anillos, respectivamente) ha sido analizada mediante GC×GC (Agilent 7890) conectado en línea con un MS (Agilent 5975C inert XL) obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 1. Como se puede observar, ambas alimentaciones tienen una composición similar, siendo el LCO ligeramente más refractario por su mayor contenido en compuestos aromáticos.

Tabla 1. Composición de las alimentaciones (datos expresados en %m).

| Alim. | P+iP | N | A ₁ | A ₂ | A ₃ |
|-------|-------|------|----------------|----------------|----------------|
| LCO | 34.25 | 3.65 | 32.10 | 25.50 | 5.50 |
| STPO | 38.17 | 5.59 | 31.74 | 20.35 | 4.16 |

El contenido y especiación de azufre ha sido analizada mediante GC (Agilent 7890) equipado con detector PFPD. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Especiación de los compuestos de azufre.

| Compuesto | LCO (ppm) | STPO (ppm) |
|--------------------|-----------|------------|
| Azufre total | 10212 | 11200 |
| BTZ | – | 3663 |
| BT | 344 | – |
| M ₁ BT | 1414 | – |
| M ₂ BT | 2204 | – |
| M ₃ BT | 2641 | – |
| DBT | 280 | 176 |
| M ₁ DBT | 1093 | 726 |
| M ₂ DBT | 1255 | 3341 |
| M ₃ DBT | 981 | 3294 |

A pesar de que ambas alimentaciones poseen un contenido similar de azufre total, ligeramente superior el STPO, su especiación es muy diferente. Así, el LCO tiene 6603 ppm de compuestos reactivos en HDS, benzotiofeno (BT) y sus alquil-derivados (M_xBT), y 3609 ppm de compuestos refractarios en HDS, dibenzotiofeno (DBT) y sus alquil-derivados (M_xDBT); mientras que el STPO está compuesto por 3663 ppm de benzotiazol (BTZ) (compuesto reactivo) y 7537 ppm de compuestos refractarios. Con lo que el hidroprocesado de esta última alimentación conllevará mayores dificultades.

Por último, para conocer su distribución en los cortes tradicionales de refinería (nafta, T_{eb} < 216 °C; diésel, 216 °C < T_{eb} < 350 °C; y gasóleo, T_{eb} > 350 °C), las alimentaciones han sido analizadas mediante destilación simulada en un GC (Agilent 6890) atendiendo a la norma ASTM D2887. En la Tabla 3 se muestran las distribuciones de los cortes, donde se aprecia con claridad como el STPO es un líquido bastante más pesado que el LCO ya que su contenido en gasóleo asciende hasta el 38 %m, siendo del 16 %m para el LCO.

El catalizador empleado para el estudio, ha sido un catalizador comercial de NiW/HY. Dicho catalizador ha sido extensamente caracterizado mediante diversas técnicas: isoterma de

adsorción-desorción de N₂, isoterma de adsorción de tert-butilamina y TPD, FTIR de piridina, ICP-AES, TPR, XRD, HR-TEM, XPS y UV-Vis.

Tabla 3. Distribución de las alimentaciones en cortes de refinería.

| Corte | LCO (%m) | STPO (%m) |
|---------|----------|-----------|
| Nafta | 12 | 23 |
| Diésel | 72 | 39 |
| Gasóleo | 16 | 38 |

Las reacciones de hidroprocesado se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo de flujo descendente de 15 cm³ en condiciones de *trickle-bed*. Las condiciones de reacción han sido: 320, 360 y 400 °C, 80 bar; tiempo espacial (τ), 0.05–0.5 g_{cat} h g⁻¹ Alim; relación volumétrica hidrógeno a hidrocarburos, 1000 (v/v); y TOS, 0-8 h. Previamente a la reacción, el catalizador ha sido sulfurado *in situ* con una mezcla H₂S/H₂ (10 % vol.), siguiendo una rampa de calentamiento 5 °C min⁻¹ hasta 400 °C a presión atmosférica durante 4 h. Los productos líquidos obtenidos han sido sometidos a análisis rutinarios con el fin de conocer su composición, su contenido y especiación de azufre y su distribución en cortes de refinería.

Para poder evaluar la hidrodesulfuración de la alimentación, se ha definido la conversión de HDS de la siguiente manera:

$$X_{\text{HDS}} = \frac{S_{\text{prod}} - S_{\text{alim}}}{S_{\text{alim}}} \quad (1)$$

3. Resultados y discusión

En la Tabla 4 se muestran las principales propiedades físico-químicas del catalizador empleado. Destacar su alto contenido metálico de W (fase activa) así como de Ni (promotor), su elevada acidez y su elevado ratio B:L.

Tabla 4. Principales propiedades físico-químicas del catalizador.

| Propiedad | NiW/HY |
|---|--------|
| Ni (%m) | 4.54 |
| W (%m) | 22.7 |
| S _{BET} (m ² g ⁻¹) | 317 |
| V _{P/P0=0.2} ^{Ads} (cm ³ g ⁻¹) | 90 |
| V _{P/P0=0.5} ^{Ads} (cm ³ g ⁻¹) | 111 |
| Volumen Poro (cm ³ g ⁻¹) | 0.082 |
| Diámetro Medio Poro (nm) | 4 |
| Acidez Total (mmol _{L-BA} g ⁻¹) | 144 |
| Ratio B:L | 2.39 |

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos en la hidrodesulfuración de la alimentación para diferentes tiempos espaciales y

temperaturas. Como una primera etapa de la estrategia de hidroprocesado, el objetivo fundamental radica en alcanzar un producto de reacción con una concentración de azufre inferior a 1000 ppm para así disminuir de forma drástica la desactivación por envenenamiento del catalizador basado en metales nobles. Como la alimentación (STPO/LCO) contiene un total de 10410 ppm de azufre, ese objetivo se cumple al alcanzar un 90% de conversión de HDS. Nivel que se alcanza para temperaturas superiores a 360 °C para todos los tiempos espaciales estudiados, exceptuando a 0.05 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h g}_{\text{Alim}}^{-1}$ ya que el producto obtenido contiene 1240 ppm de azufre.

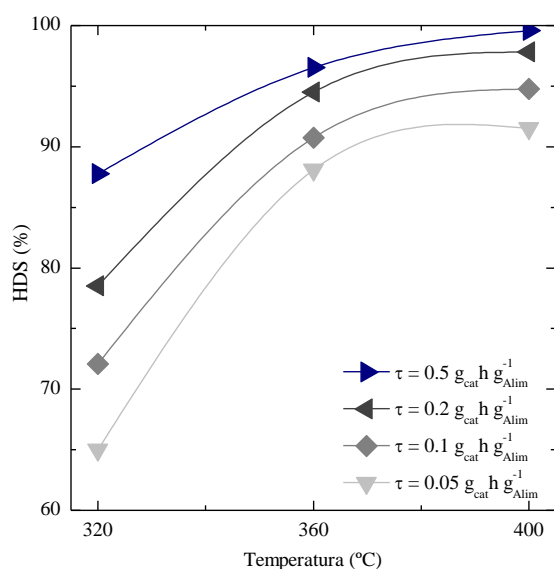


Figura 1. Conversión de HDS alcanzada para diferentes temperaturas y velocidades espaciales.

Así pues, queda de manifiesto la enorme influencia de la temperatura de reacción en la eliminación de azufre, consiguiendo únicamente para la temperatura de 400 °C llegar al umbral de conversión para todas las velocidades espaciales estudiadas.

El buen rendimiento del catalizador en HDS se puede achacar a su elevada acidez y su mayor concentración de centros ácidos de naturaleza Brønsted. Estas propiedades favorecen tanto la ruta directa de isomerización-desulfuración, así como las reacciones de craqueo y dealquilación [10], lo cual conlleva a una mayor actividad catalítica de hidrodesulfuración. También debe tenerse en cuenta su alto volumen de poro que facilita el acceso de las moléculas al interior de la estructura porosa del catalizador promocionando las reacciones de hidrogenólisis [11].

En la Figura 2 se ha relacionado el efecto del tiempo espacial y de la temperatura en el

hidroprocesado de la mezcla STPO/LCO. Como se puede observar, la naturaleza de los productos de reacción evoluciona al aumentar tanto la temperatura como el tiempo espacial, llegando a obtener para el mayor tiempo espacial estudiado, ($0.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{h g}_{\text{Alim}}^{-1}$) para todo el intervalo de temperaturas estudiado (320–400 °C), productos de naturaleza alifática; resultado también logrado para los tiempos espaciales anteriores ($0.1\text{--}0.2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{h g}_{\text{Alim}}^{-1}$) únicamente a la temperatura de 400 °C.

Este efecto es consecuencia de que el aumento de la temperatura favorece el avance de las reacciones de apertura selectiva de anillos, activadas sinérgicamente por las funciones ácida y metálica de los catalizadores. En el mecanismo de reacción, los centros ácidos, especialmente los Brønsted, presentes en el soporte, activan la contracción y protonación del anillo, dando lugar a la formación de iones carbenio y a la liberación de H_2 , por deshidrogenación protolítica. Esta acción de los centros ácidos está favorecida por la adsorción e hidrogenación, de los reactantes, de los productos de la ruptura de los anillos y de los productos isomerizados en los centros metálicos. Además, la disminución de compuestos aromáticos y el consiguiente aumento de la concentración de parafinas ponen de manifiesto la actividad de los tres catalizadores para la ruptura de los enlaces C–C de los anillos nafténicos [12].

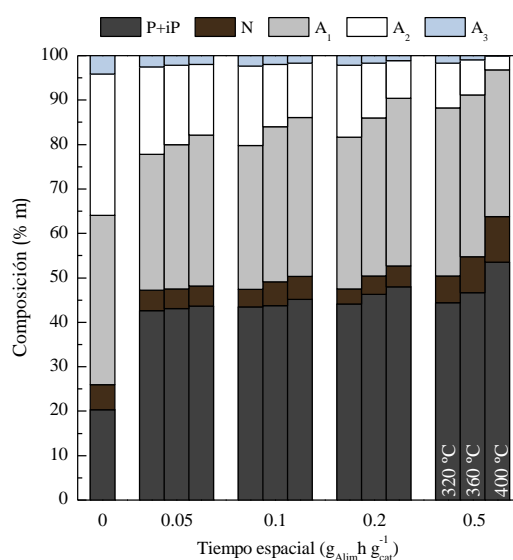


Figura 2. Efecto del tiempo espacial y de la temperatura en la composición del producto líquido.

Los productos de reacción también han sido analizados mediante destilación simulada con el fin de estudiar la evolución de los cortes de

refinería (Figura 3). Tal y como se puede observar, la fracción diésel es la fracción mayoritaria en todo el rango de condiciones estudiadas, creciendo además la fracción nafta en detrimento de la fracción gasóleo. Queda patente la influencia de la función ácida del catalizador que promueve las reacciones de craqueo, conllevando que aumenten las fracciones ligeras al aumentar tanto el tiempo espacial como la temperatura de reacción.

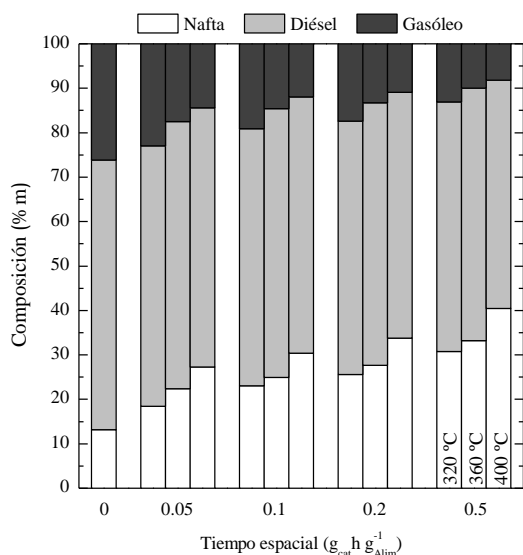


Figura 3. Efecto del tiempo espacial y de la temperatura en la distribución del producto líquido.

Se ha llevado a cabo un estudio preliminar de la cinética de eliminación de azufre, mediante un modelado cinético que agrupa las diferentes familias de compuestos de azufre en *lumps*. Dicho estudio ha consistido en obtener unos parámetros que describan el comportamiento cinético mostrado por el catalizador en las reacciones previamente mostradas en la Figura 1. Por tanto, para estudiar la cinética de eliminación de azufre, teniendo en cuenta las condiciones experimentales, es posible asumir que i) las reacciones de HDS son irreversibles y de orden 1, ii) no se produce interacción alguna entre las diferentes especies de azufre, iii) debido al exceso de hidrógeno presente en el medio de reacción, su concentración puede ser considerada constante, iv) la constante de adsorción del H₂S no depende de la temperatura de reacción y v) la desactivación del catalizador y la deposición de coque son despreciables, con lo que pueden ser obviadas. Por tanto, la ecuación cinética para cada *lump* de azufre ha sido definida empleando un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood y

teniendo en cuenta el efecto inhibitor del H₂S tal y como se muestra a continuación:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = \frac{k_j' x_i x_{H_2}}{(1 + K_{H_2S} x_{H_2S})^2} = \frac{k_j x_i}{(1 + K_{H_2S} x_{H_2S})^2} \quad (2)$$

donde k_j es la constante cinética de la reacción j donde desaparece el *lump* i , x_i es la fracción másica del *lump* i , x_{H_2} y x_{H_2S} son las fracciones másicas de H₂ y H₂S en el medio de reacción y K_{H_2S} es la constante de equilibrio de adsorción-desorción del H₂S. El exponente del denominador de la Ecuación 2 toma el valor de 2 ya que se corresponde con el número de centros activos requeridos en la adsorción de H₂S [13]. La constante cinética ha sido definida empleando la ecuación de Arrhenius reparametrizada:

$$k_j = k_{j,T_{ref}} \cdot \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3)$$

donde $k_{j,T_{ref}}$ es la constante cinética de la reacción j de desaparición de la especie i a la temperatura de referencia (T_{ref}) de 360 °C, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura de reacción.

Los parámetros cinéticos obtenidos así como sus intervalos de confianza se muestran en la Tabla 5 (el BTZ, el BT y la familia de M₁BT son completamente hidrodesulfurados en el rango de condiciones de operación estudiadas). El modelo predice que la hidrodesulfuración de los *lumps* M₂BT y M₃BT, especies reactivas, es mucho más rápida que para las especies refractarias teniéndose constantes cinéticas 4 veces mayores. Analizando las especies refractarias, el modelo predice que la familia de M₃DBT es aquella que reacciona con mayor rapidez, seguida de M₁DBT y M₂DBT. Teniendo en cuenta el número de sustituyentes de cada familia, la familia que debiera tener la mayor constante cinética debiera ser M₃DBT, siendo la más rápida de todas, fenómeno debido a la posición que ocupan los sustituyentes en la molécula de DBT [8].

Tabla 5. Parámetros cinéticos del modelo de HDS.

| <i>Lump</i> de azufre | $k_{i,360\text{ °C}}(\text{h}^{-1})$ | $E_a(\text{kJ mol}^{-1})$ |
|-----------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| M ₂ BT | 87,9 ± 0.2 | 76,55 ± 3.9 |
| M ₃ BT | 80,5 ± 0.3 | 112,15 ± 5.7 |
| DBT | 23,9 ± 0.4 | 117,31 ± 6.2 |
| M ₁ DBT | 21,5 ± 0.7 | 81,79 ± 1.4 |
| M ₂ DBT | 17,4 ± 0.6 | 86,10 ± 3.1 |
| M ₃ DBT | 31,3 ± 0.3 | 93,71 ± 4.2 |

La calidad y precisión del ajuste del modelo puede ser evaluada atendiendo al diagrama de paridad mostrado en la Figura 4 que representa los datos experimentales frente a los datos calculados en todo el intervalo de concentraciones del estudio.

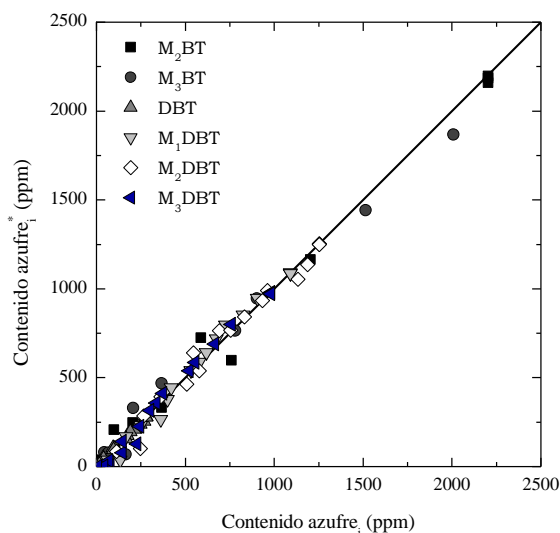


Figura 4. Diagrama de paridad para el esquema cinético de HDS propuesto

4. Conclusiones

Se ha evaluado el comportamiento cinético de un catalizador de NiW/HY en el hidroprocesado de alimentaciones complejas como la mezcla STPO/LCO. Los resultados experimentales obtenidos, con un producto formado mayoritariamente por destilados ligeros (nafta y diésel) con concentraciones de azufre cercanas a los niveles de 10 ppm establecido por la legislación y mayoritariamente alifático, son prometedores a la hora de considerar el hidroprocesado del líquido de pirólisis de neumáticos fuera de uso como la ruta más viable de reciclado químico de este residuo.

Mediante el modelo cinético establecido con un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood se ha obtenido una óptima calidad de ajuste que permite conocer la cinética de eliminación de estos compuestos. De este modo es posible abordar la eliminación de los mismos de manera más efectiva al emprender un diseño de nuevos catalizadores u optimización de los ya existentes.

5. Agradecimientos

Este trabajo se ha llevado a cabo con el apoyo del Ministerio de Economía y Competitividad

(MINECO) del Gobierno de España (CTQ2015-67425R) y los fondos FEDER de la UE.

6. Referencias

- [1] D. Czajczyńska, R. Krzyżyńska, H. Jouhara, N. Spencer, *Energy*, 134 (2017) 1121.
- [2] R. Vihar, U. Žvar Baškovič, T. Seljak, T. Kutrašnik, *Energy Conversion and Management*, 149 (2017) 706.
- [3] Y. Huang, R.N. Bird, O. Heidrich, *Resources, Conservation and Recycling*, 52 (2007) 58.
- [4] Z. Derakhshan, M. Taghi Ghaneian, A. Hossein Mahvi, G. Oliveri Conti, M. Faramarzian, M. Dehghani, M. Ferrante, *Environmental Research*, 158 (2017) 462.
- [5] M.G. Chapman, B.G. Clynick, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 338 (2006) 164.
- [6] I. Hita, M. Arabiourrutia, M. Olazar, J. Bilbao, J.M. Arandes, P. Castaño, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 56 (2016) 745.
- [7] I. Hita, A. Gutiérrez, M. Olazar, J. Bilbao, J.M. Arandes, P. Castaño, *Fuel*, 145 (2015) 158.
- [8] I. Hita, R. Palos, J.M. Arandes, J.M. Hill, P. Castaño, *Fuel Processing Technology*, 144 (2016) 239.
- [9] G. López, M. Olazar, R. Aguado, J. Bilbao, *Fuel*, 89 (2010) 1946.
- [10] T.A. Zepeda, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, T. Halachev, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71 (2007) 223.
- [11] Y. Wang, C. Lancelot, C. Lamonier, F. Richard, K. Leng, Y. Sun, A. Rives, *ChemCatChem*, 7 (2015) 3936.
- [12] A. Galadima, O. Muraza, *Fuel*, 181 (2016) 618.
- [13] M.A. Rodríguez, J. Ancheyta, *Energy & Fuels*, 18 (2004) 789.

ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE BIOGÁS SOBRE CATALIZADORES Ni/Zr. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE LANTANO

F. Cazaña^a, E. Romeo^a, N.D. Charisiou^b, M.A. Goula^b, V. Sebastián^a, A. Monzón^{a,*}

^a *Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, C/ Mariano Esquillor, 50018, Zaragoza, España.*

^b *Laboratory of Alternative Fuels and Environmental Catalysis (LAFEC), Department of Environmental and Pollution Control Engineering, Western Macedonia University of Applied Sciences, GR-50100, Kozani, Greece.*

*E-mail: amonzon@unizar.es

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de descomposición catalítica de biogás usando catalizadores Ni/Zr y Ni/LaZr con un contenido metálico de c.a. 8 w.t. %. Ambos catalizadores fueron caracterizados mediante adsorción de N₂, ICP, XRD, XPS y STEM-EDS. Los resultados de caracterización indican que la adición de La incrementa la porosidad del soporte y disminuye el tamaño medio de las partículas de Ni. En cuanto a la productividad de nanomateriales carbonosos (NMCs; g.C/g.cat), se observa que al cabo de 2 h de reacción, al aumentar la temperatura, con el catalizador de Ni/Zr ésta aumenta, mientras que para el de Ni/LaZr disminuye hasta ser prácticamente nula a 800 °C. Esto explica la mayor actividad, estabilidad y selectividad a H₂ obtenido con el catalizador de Ni/Zr modificado con Lantano. Los NMCs obtenidos tras reacción fueron caracterizados mediante espectroscopía Raman y TEM, obteniéndose que, para ambos catalizadores, al elevar la temperatura de reacción, disminuyen los defectos estructurales de los NMCs formados. A elevadas temperaturas de reacción, e.g. 750 °C, los NMCs están constituidos principalmente por nanofibras de carbono y por carbón amorfo.

Palabras clave: Biogás, Reformado seco, Nanomateriales carbonosos, Cinética, Ni-La-Zr.

Abstract

This work presents the results of catalytic decomposition of biogas using Ni/Zr and Ni/LaZr catalysts with a metallic content of c.a. 8 w.t. %. Both catalysts were characterized by N₂ adsorption, ICP, XRD, XPS and STEM-EDS. The characterization results show that the porosity is increased and the average size of the nickel particles is decreased when lanthanum is added to the zirconia support. Regarding the carbonaceous nanomaterials productivity (CNMs; g.C/g.cat), it is observed that after 2h of reaction, for the Ni/Zr catalyst this productivity is increased with the reaction temperature, while for Ni/LaZr the productivity decreases until it is practically zero at 800 °C. This explains the higher activity, stability and selectivity to H₂ obtained with the modified lanthanum catalyst. The CNMs grown were characterized by Raman spectroscopy and TEM, obtaining that, for both catalysts, the structural defects of the CNMs formed are decreased as the reaction temperature is increased. At high temperatures, e.g. 750 °C, the CNMs are mainly composed by carbon nanofibers and amorphous carbon.

Keywords: Biogas, Dry reforming, carbonaceous nanomaterials, Kinetics, Ni-La-Zr.

1. Introducción

El denominado “biogás”, mezcla que contiene mayoritariamente CH_4 y CO_2 en proporciones variables, se produce en la digestión anaerobia de materia orgánica. Desde un punto de vista medioambiental, se ha propuesto que una forma de aprovechar esta corriente es mediante su descomposición catalítica, proceso también conocido como reformado seco de metano, para obtener gas de síntesis [1]. Posteriormente, este gas de síntesis puede ser utilizado para la síntesis de productos de alto valor añadido, o de hidrocarburos mediante el proceso Fisher-Tropsch [2].

Los catalizadores basados en metales nobles (p. ej. Rh, Pd, Pt) han demostrado un comportamiento excelente en la reacción de reformado seco de metano [3]. Por el contrario, su elevado coste y su disponibilidad los hacen poco atractivos desde un punto de vista industrial [4]. Por ello, una alternativa interesante es utilizar Ni como fase activa del catalizador ya que diversos estudios han demostrado que este metal presenta elevados valores de actividad cuando se encuentra altamente disperso sobre el soporte del catalizador [5,6]. Sin embargo, es bien conocido que, en esta reacción, los catalizadores basados en Ni pueden sufrir desactivación debido a la formación de coque [7,8], a la sinterización [9] y/o al envenenamiento con compuestos minoritarios presentes en el biogás [10].

Por ello, si se usa Ni como fase activa, la elección del soporte adecuado es clave para asegurar la estabilidad del catalizador. En este caso se decidió usar ZrO_2 ya que su uso mejora la dispersión de la fase activa y la estabilidad térmica, disminuyendo el efecto de la sinterización de las partículas metálicas [11].

Además, estudios previos demostraron que la modificación de soportes basados en ZrO_2 con otros metales (e.g. La, Ce, Sr, Ba...) provocaba una mejora en la actividad y estabilidad del catalizador. Así, Slagtern y cols. [12] concluyeron que el uso de La_2O_3 activa el CO_2 mediante la formación de la especie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, la cual provocaba la oxidación de los compuestos carbonosos depositados sobre las partículas metálicas, mejorando la actividad y estabilidad.

Por todo ello, se presentan los resultados obtenidos con catalizadores de Ni/ ZrO_2 modificados con La_2O_3 . Además, también se analiza si la presencia de este promotor modifica la calidad o el tipo de nanomaterial carbonoso obtenido (e.g. formación de nanofibras o

nanotubos de carbono), haciendo que el proceso global sea más atractivo desde un punto de vista económico.

2. Experimental

2.1 Preparación de los catalizadores

Se han preparado dos catalizadores diferentes de Ni(8%wt)/ ZrO_2 y Ni(8%wt)/ La_2O_3 (8.1%)- ZrO_2 . Los soportes fueron suministrados por Saint Gobain NorPro (Francia).

Los catalizadores fueron preparados mediante el impregnación a humedad incipiente usando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) como precursor metálico. Tras la impregnación de los soportes, los catalizadores se secaron durante 12 horas a 120 °C. Posteriormente, se calcinaron a 800 °C durante 4 horas en atmósfera de aire.

2.2 Descomposición catalítica de biogás

La descomposición catalítica de biogás se llevó a cabo en un sistema termogravimétrico, el cual permite determinar la variación de la masa de catalizador en función del tiempo y la temperatura. En este caso se utilizó el equipo MK2-M5, comercializado por C.I. Electronics Ltd. Simultáneamente se hicieron medidas de actividad, selectividad y estabilidad en un reactor de lecho fijo operando con los mismos valores de velocidad espacial.

Antes de la etapa de reacción, el catalizador se redujo *in-situ* a 800 °C durante 1 hora con un flujo de 700 mL/min (50% H_2 , 50% N_2). En la Tabla 1 se muestran las condiciones de operación utilizadas en los experimentos de descomposición de biogás.

Tabla 1. Condiciones de operación empleadas en los experimentos de descomposición de biogás.

| | |
|--------------------|---|
| Peso de la muestra | 25 mg |
| Tª reacción | 550 °C – 800 °C |
| Caudal de reacción | 700 mL/min |
| Mezcla de reacción | 47.5% CH_4 /23.9% CO_2 /28.6% N_2 |

2.3 Caracterización de los catalizadores y de los nanomateriales carbonosos formados

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante espectrometría de emisión atómica (Optima 4300DV, PerkinElmer), isoterma de adsorción de N_2 (Analizador 3Flex, Micromeritics), difracción de rayos X (ARL™ X'TRA, ThermoFisher Scientific), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (K-Alpha+, ThermoFisher Scientific) y microscopía de transmisión de electrones de

barrido acoplada con un detector EDS (Tecnai G2-F30, FEI Company).

Para conocer la estructura de los nanomateriales carbonosos obtenidos tras la reacción de descomposición de biogás, éstos fueron caracterizados mediante espectroscopía Raman (microscopio confocal Raman Alpha 300R, WiTec) y microscopía de transmisión de electrones (Tecnai G2-F30, FEI Company).

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores antes de reacción.

Los resultados de adsorción de N₂ indican que, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [13], el catalizador Ni/Zr presenta una isoterma de adsorción de tipo IV con un ciclo de histéresis H4, propia de materiales mesoporos. Por otro lado, la isoterma obtenida para el catalizador Ni/LaZr se corresponde con un material que contiene tanto mesoporos como macroporos.

Tabla 2. Propiedades químicas y texturales de los catalizadores preparados.

| | %Ni (wt.) | S _{BET} (m ² /g) | V _{poro} (m ³ /g) | D _{meso} (nm) | D _{macro} (nm) |
|---------|--------------|---|--|---------------------------|----------------------------|
| Ni/Zr | 7.65 | 44 | 0.05 | 4 | 50 |
| Ni/LaZr | 7.58 | 30 | 0.10 | 14 | 30 |

En la Tabla 2 se muestran las propiedades químicas y texturales de los dos catalizadores preparados en este trabajo. En esta Tabla se observa que el catalizador que contiene lantano presenta unos valores de volumen de poro y de diámetro medio de mesoporos mayores que el catalizador Ni/Zr, mientras que los valores del área BET y el diámetro medio de macroporos obtenidos son menores. Este resultado concuerda con la interpretación dada a las isotermas de adsorción obtenidas. Además. En la Tabla 2 también se muestra el contenido en Ni que presenta cada catalizador, situándose este valor en torno a 8 wt. % en los tres casos.

Los resultados de XRD indican que la zirconia está formada por una combinación de estructuras cúbica y tetragonal. Además, se detectan también los picos de difracción asociados al NiO, cuando se analizan los catalizadores antes de reducir, y los picos asociados a la especie Ni⁰, tras la etapa de reducción. Por otro lado, no se detectaron los picos asociados a la especie La₂O₃ probablemente debido a que esta especie presenta una estructura amorfa o a que se encuentra altamente dispersada sobre la ZrO₂ [14].

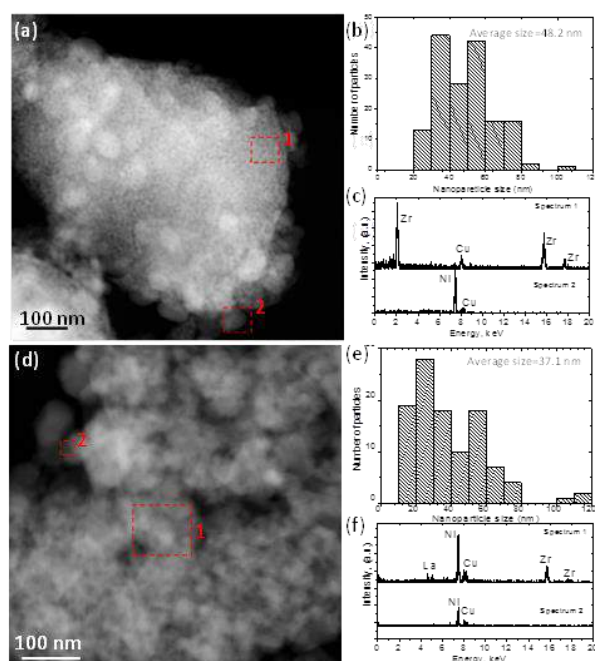


Figura 1. Imágenes STEM, distribución de tamaños de partícula del Ni y EDX de los catalizadores (a-c) Ni/Zr y (d-f) Ni/LaZr.

Los catalizadores fueron examinados mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para determinar la composición superficial, así como su estado de oxidación. El espectro obtenido para el Zr se puede deconvolucionar en una señal centrada a 182.3 eV (Zr 3d_{5/2}) y en otra centrada a 184.5 eV (Zr 3d_{3/2}), lo que se corresponde con un estado de oxidación Zr⁴⁺. Por otro lado, el espectro del O 1s se puede deconvolucionar en dos señales, una primera centrada a 530 eV y que se corresponde con los átomos de oxígeno de la red; y una segunda centrada a 531.5 eV, atribuida a los iones O²⁻ enlazados con La³⁺, en el caso del catalizador Ni/LaZr.

En la Figura 1 se muestran las micrografías de STEM, la distribución de tamaños de partícula del Ni y el análisis EDS de los dos catalizadores sintetizados y reducidos. A la vista de los resultados se observa que, en los dos casos, las partículas de Ni se encuentran homogéneamente dispersas sobre la superficie y que el diámetro medio de las partículas de Ni disminuye de 48 nm a 37 nm al añadir La.

3.2 Estudio cinético de la formación de carbón.

Los resultados del estudio cinético llevado a cabo en termobalanza se muestran en la Figura 2. En ella se muestra la evolución de la concentración de NMCs (g.C/g.cat) a lo largo del tiempo en función de la temperatura de reacción. En el caso del catalizador Ni/Zr se observa que al aumentar la temperatura de reacción aumentan la velocidad inicial de deposición de carbón sobre el

catalizador (dada por la pendiente inicial de las curvas de m_C/m_{cat}). Paralelamente, el aumento de temperatura causa también la desactivación en la formación de carbón, de manera que a 800 °C ya no se observa deposición adicional de carbón al cabo de 50 minutos de reacción.

Sin embargo, con el catalizador de Ni/LaZr se observa que el efecto combinado del proceso de formación de carbón y de su propia desactivación lleva a un comportamiento opuesto. Así, a 550 °C se obtiene la máxima productividad de carbón al cabo de 120 minutos de reacción (ca. 0,7 g.C/g.cat). Para este catalizador el aumento de la desactivación con la temperatura es mucho mayor que el de la formación de carbón. Claramente, la adición de lantano ha modificado las energías de activación observadas en ambos procesos y en este caso, a 800 °C, la formación de carbón está prácticamente inhibida.

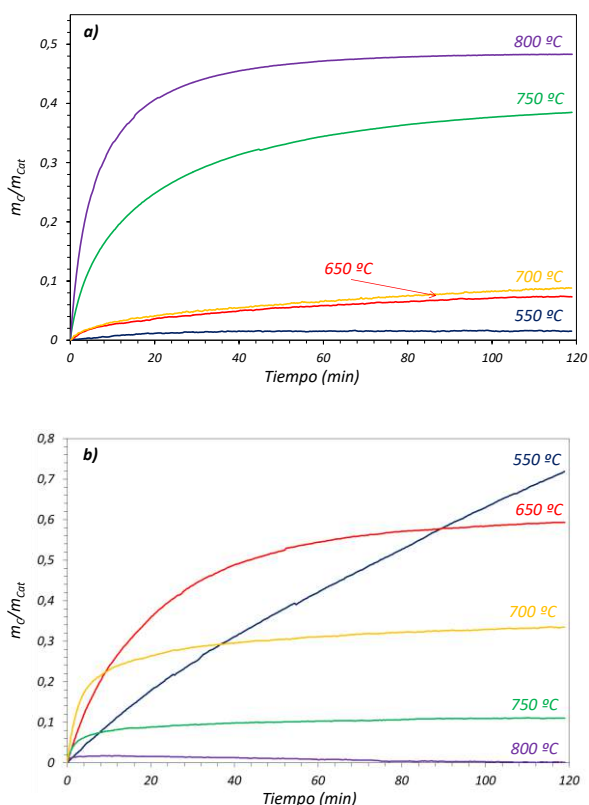


Figura 2. Influencia de la T^a de reacción sobre la evolución de la concentración de carbón con el tiempo. a) Ni/Zr y b) Ni/LaZr.

Por otra parte, en la Figura 3 se presentan los resultados de conversión y selectividad obtenidos en el reactor de lecho fijo a 800 °C con ambos catalizadores. Estos resultados indican que la adición de La al catalizador de Ni/Zr mejora la actividad y la selectividad manteniendo la estabilidad del mismo. Aunque en ambos catalizadores, a 800 °C se llega a parar la

formación de carbón, en el caso del de Ni/LaZr esta es casi despreciable desde inicio. Este hecho, junto con el mayor volumen de poros, diámetro de poro y mayor dispersión del Ni, explican además de la estabilidad, la mayor actividad del mismo.

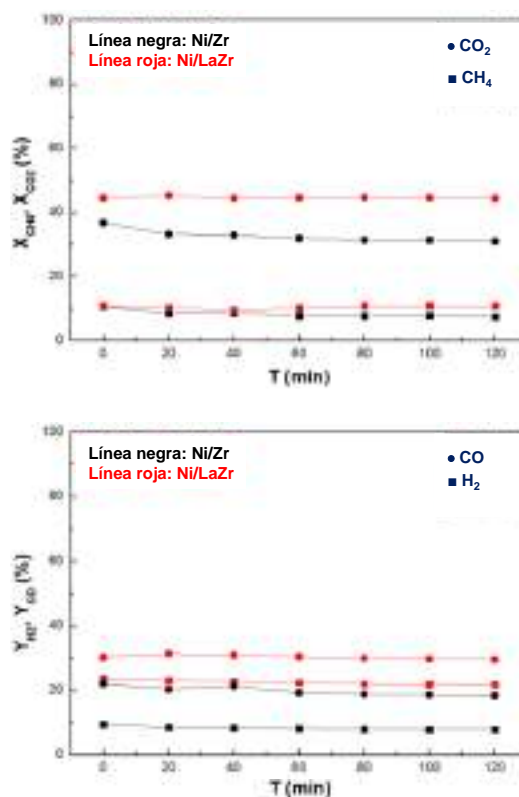


Figura 3. Evolución de la conversión de CH_4 y CO_2 ; y del rendimiento a H_2 y CO en reactor de lecho fijo. $T^a_{reacción}$: 800 °C

3.3 Caracterización tras reacción

Las muestras obtenidas tras reacción fueron caracterizadas mediante espectroscopía Raman para conocer la estructura del material carbonoso depositado. En la Figura 4 se muestran los espectros Raman de las muestras obtenidas tras reacción en función de la temperatura de reacción. Lo que se observa en los dos casos es que al aumentar la temperatura se aumenta la relación I_G/I_D , lo que indica una disminución de los defectos estructurales presentes en los NMCs. Por otro lado, los espectros obtenidos para las muestras tras reacción a altas temperaturas podrían corresponder con un material carbonoso formado por nanofibras de carbono y carbón amorfo. Micrografías de TEM obtenidas para las muestras obtenidas a 750 °C (no presentadas aquí) demuestran la presencia de este tipo de estructuras carbonosas.

Finalmente, mediante la técnica Raman no se detectó la formación de material carbonoso al llevar a cabo la reacción a 800 °C usando el

catalizador Ni/LaZr (Figura 4b), lo que concuerda con el resultado obtenido en el estudio cinético.

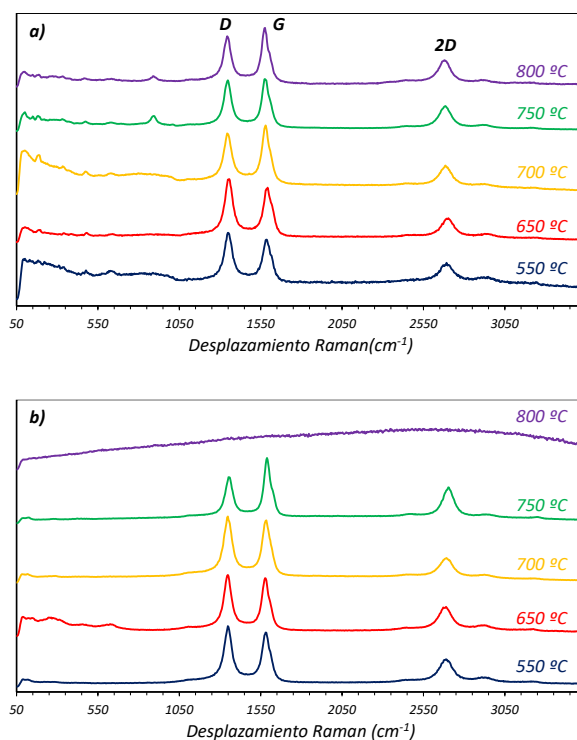


Figura 4. Espectros Raman de las muestras obtenidas tras reacción. Influencia de la temperatura de reacción. a) Ni/Zr y b) Ni/LaZr.

4. Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que los catalizadores Ni/Zr y Ni/LaZr son activos en la reacción de descomposición catalítica de biogás.

Los resultados de caracterización de los catalizadores indican que al añadir La al catalizador de Ni/Zr aumenta el volumen y diámetro medio de poro, así como se observa una disminución en el tamaño medio de las partículas de níquel depositadas sobre el soporte.

En cuanto a la cinética de formación de carbón sobre el catalizador durante la reacción de reformado seco de metano, se observa que, para el catalizador de Ni/Zr, el aumento de la temperatura aumenta la velocidad de deposición de carbón en mayor medida que su desactivación. Sin embargo, en el catalizador de Ni/LaZr, al subir la temperatura de reacción se inhibe progresivamente la formación de carbón, de manera que a 800 °C no se produce carbón. Sin embargo, a esta temperatura el catalizador es activo y estable, como consecuencia de la no formación de carbón.

Finalmente, los resultados de la caracterización de los NMCs formados muestran que, para los dos

catalizadores, al aumentar la temperatura de reacción disminuyen sus defectos estructurales. Además, los espectros Raman obtenidos junto con los resultados preliminares de TEM indican que, al menos a elevadas temperaturas (por encima de 750 °C), los NMCs crecidos están constituidos por nanofibras de carbono y carbón amorfo.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido por parte del MINECO (Madrid, España)-FEDER, Proyecto ENE2013-47880-C3-1-R.

6. Referencias

- [1] A. Domínguez, Y. Fernández, B. Fidalgo, J.J. Pis, J.A. Menéndez, *Energy Fuels* 21 (2007) 2066.
- [2] H. Er-rbib, C. Bouallou, F. Werkoff, *Energy Procedia* 29 (2012) 156.
- [3] J. Wei, E. Iglesia, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 4094.
- [4] X. Xiang, H. Zhao, J. Yang, J. Zhao, L. Yan, H. Song, L. Chou, *Applied Catalysis A: General* 520 (2016) 140.
- [5] S. Ali, M.J. Al-Marri, A.G. Abdelmoneim, A. Kumar, M.M. Khader, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 22876.
- [6] J.A. Montoya, E. Romero-Pascual, C. Gimón, P. Del Angel, A. Monzon, *Catalysis Today* 63 (2000) 71.
- [7] H. Mustu, S. Yasyerli, N. Yasyerli, G. Dogu, T. Dogu, P. Djinovi, A. Pintar, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 3217.
- [8] M.A. Goula, A.A. Lemonidou, A.M. Efstathiou, *Journal of Catalysis* 161 (1996) 626.
- [9] C.A. Schwengber, F.A. da Silva, R.A. Schaffner, N.R.C. Fernandes-Machado, R.J. Ferracin, V.R. Bach, H.J. Alves, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 3688.
- [10] S. Appari, V.M. Janardhanan, R. Bauri, S. Jayanti, O. Deutschmann, *Applied Catalysis A: General* 471 (2014) 118.
- [11] F. Pompeo, N.N. Nichio, M.M.V.M. Souza, D.V. Cesar, O.A. Ferretti, M. Schmal, *Applied Catalysis A: General* 316 (2007) 175.
- [12] A. Slagtern, Y. Schuurman, C. Leclercq, X. Verykios, C. Mirodatos, *Journal of Catalysis* 256 (1997) 124.
- [13] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Hall, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *IUPAC* 57 (1985) 603.
- [14] M.A. Goula, N.D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, I. Tsiaoussis, P. Panagiotopoulou, G. Goula, I.V. Yentekakis, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 13724.

CATALIZADORES Ir/ZEOLITA BETA JERÁRQUICA ALTAMENTE EFICIENTES PARA LA MEJORA DEL ÍNDICE DE CETANO MEDIANTE LA APERTURA SELECTIVA DE ANILLOS NAFTÉNICOS

Natalia Suárez^a, María A. Arribas^b, Andrés Moreno^a, Agustín Martínez^{b,*}

^a *Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No.52-21, Medellín, Colombia*

^b *Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, 46022 Valencia, España*

*E-mail: amart@itq.upv.es

Resumen

Uno de los principales retos a los que se enfrenta actualmente la industria de refino de petróleo es la mejora de la calidad de fracciones de destilados medios ricas en aromáticos como el LCO. La hidrogenación de dichas fracciones seguida de la apertura selectiva de los anillos nafténicos resultantes (SRO: selective ring opening) se ha presentado como una vía catalítica adecuada para mejorar su número de cetano (NC). En este trabajo reportamos la influencia de la mesoporosidad en catalizadores metal-zeolita en la SRO de decalina como compuesto modelo. Para ello se preparó un catalizador Ir-zeolita Beta con acidez Brønsted moderada y elevada dispersión metálica, utilizando como soporte una zeolita mesoporosa obtenida mediante desilicación controlada de una zeolita Beta comercial con NaOH en presencia de CTABr. La elevada mesoporosidad generada en este catalizador favoreció la rápida difusión de los productos de apertura formados por hidrogenólisis en los centros metálicos, minimizando así su posterior conversión a hidrocarburos ligeros. Con este sistema catalítico se obtuvo el mayor rendimiento a productos de apertura selectiva de decalina reportado hasta el momento en la literatura (73% en peso) siendo, por tanto, un catalizador promisorio para procesar moléculas nafténicas voluminosas como las presentes en el LCO hidrotratado.

Palabras clave: Apertura selectiva de anillo, Ir-zeolita Beta, zeolita mesoporosa, hidrogenólisis, decalina.

Abstract

One of the main challenges facing the oil refining industry is the improvement of the quality of aromatic-rich middle distillate fractions such as LCO. Hydrogenation of these fractions followed by selective opening of the resulting naphthenic rings (SRO: selective ring opening) has been proposed as an attractive catalytic route to improve their cetane number (CN). In this work, we report the influence of the mesoporosity of metal-zeolite catalysts in the SRO reaction using decalin as model reactant. Ir-zeolite Beta catalysts displaying moderate Brønsted acidity and high metal dispersion were prepared by using as support a mesoporous zeolite obtained through controlled desilication of a commercial beta with NaOH in the presence of CTABr. The high mesoporosity exhibited by this catalyst favored the rapid diffusion of ring opening products formed by hydrogenolysis on the metal centers, thus minimizing their further conversion to light hydrocarbons. An outstanding maximum yield to selective ring opening products of 73 wt% was achieved with this mesoporous zeolitic system which makes it highly prospective for processing bulky naphthenic molecules typically present in hydrotreated LCO fractions.

Keywords: Selective ring opening, Ir-zeolite Beta, mesoporous zeolite, hydrogenolysis, decalin.

1. Introducción

El proceso de SRO en catalizadores bifuncionales metal-zeolita es una vía catalítica de interés para aumentar el número de cetano de fracciones diésel de baja calidad como el LCO producido en las unidades de craqueo catalítico (FCC) [1]. La combinación de una baja densidad de centros ácidos Brønsted con una elevada dispersión metálica a elevados contenidos de metal ($\geq 3\%$ en peso) se ha reportado en la literatura como factor clave para maximizar la apertura selectiva del anillo nafténico [1]. Entre los sistemas catalíticos desarrollados hasta el momento, los catalizadores denominados HIPEROC (High Performance Ring Opening Catalysts) formados por metales nobles (Pt y/o Ir) altamente dispersos mediante intercambio iónico en zeolitas de poro grande tipo faujasita (NaX/NaY) o Beta (Na,Cs-Beta), son los que han presentado mayores rendimientos a productos de apertura selectiva (aproximadamente un 60% en peso) utilizando decalina como compuesto modelo [2]. Sin embargo, estos catalizadores basados en zeolitas puramente microporosas podrían imponer restricciones difusionales en la conversión de naftenos voluminosos presentes en las corrientes LCO hidrotratadas. Partiendo de estas premisas, en el presente trabajo planteamos la utilización de una zeolita Beta mesoporosa obtenida por desilicación en medio básico como soporte ácido del catalizador SRO bifuncional Ir-zeolita. Se prepararon diferentes catalizadores Ir-Beta (3% en peso de Ir) estudiándose la influencia de las propiedades texturales, ácidas y el método de incorporación de la función metálica (intercambio iónico vs impregnación) en la apertura selectiva de decalina como molécula modelo.

2. Experimental

2.1. Preparación de catalizadores

Como soporte ácido del catalizador bifuncional se utilizó una zeolita Beta comercial (CP814C, Si/Al=18, Zeolyst International, Beta) y una zeolita Beta mesoporosa (Beta-meso) preparada a partir de la anterior mediante desilicación controlada con una disolución acuosa 0,37 M de NaOH y en presencia de CTABr, siguiendo la metodología descrita en [3]. Para disminuir la acidez de los soportes, ambas zeolitas se sometieron a un primer intercambio iónico con una disolución acuosa 1M de NaNO_3 (80°C, 4 h) y a continuación (tras filtrado y secado 12 h a 80°C) a un segundo intercambio con una disolución acuosa 0,1 M de CsCl (80°C, 4 h). Estos soportes se denominaron CsBeta y CsBeta-meso. Posteriormente se prepararon dos catalizadores mediante intercambio

iónico de estas zeolitas (80°C, 2 h) con una disolución acuosa de $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ con la concentración necesaria para incorporar un 3% en peso de iridio en el catalizador final (IrCsBeta e IrCsBeta-meso). Finalmente se preparó un catalizador por impregnación a volumen de poro de la zeolita CsBeta (IrCsBeta-im) utilizando el mismo precursor metálico que en el método de intercambio iónico. Después del secado a 80°C durante 12 h, todos los catalizadores se calcinaron 2 h a 300°C (0,2°C/min en flujo de aire (1L/(min·g_{cat}))).

2.2. Caracterización de los catalizadores

La relación Si/Al y el contenido de Na, Cs e Ir de las muestras se determinó por ICP-OES en un espectrómetro Varian 710-ES después de su disgregación en una mezcla $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{HCl}$ en proporción volumétrica de 1:1:3.

Las medidas de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro CUBIX utilizando la radiación K_α del Cu ($\lambda=0,15406$ nm).

Las propiedades texturales se determinaron a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a -196°C en un equipo Micromeritics ASAP-2020, deshidratando previamente las muestras a 400°C y vacío. La superficie específica se calculó siguiendo el modelo BET; el área y el volumen de microporo se obtuvieron utilizando el método *t*-plot.

La dispersión metálica de los catalizadores Ir-zeolita se determinó mediante quimisorción de H_2 a 35°C utilizando el método de la doble isoterma en un equipo Quantachrome Autosorb-1C. Antes de la adsorción, los catalizadores se redujeron in situ en H_2 a 380°C durante 2 h. La dispersión de iridio (D_{Ir}) se calculó a partir de la cantidad de H_2 quimisorbido asumiendo una estequiometría de adsorción H/Ir=1.

La acidez de los soportes zeolíticos y de los catalizadores Ir-zeolita se estudió mediante espectroscopia FTIR con adsorción de piridina en un equipo Nicolet 710 FTIR. El espectro de infrarrojo a temperatura ambiente se registró después de la adsorción de piridina en la muestra y posterior desorción a 250°C. La concentración de centros ácidos Brønsted se obtuvo mediante integración del área de la banda IR de piridina a 1450 cm^{-1} , utilizando el coeficiente de extinción obtenidos por Emeis [4].

Los soportes zeolíticos y los catalizadores Ir-zeolita se caracterizaron mediante microscopía electrónica utilizando un microscopio JEOL 2100F operando a 200 kV tanto en modo de transmisión (TEM) como en modo de barrido-transmisión (STEM). Las imágenes STEM se obtuvieron

utilizando un detector de campo oscuro. Las distribuciones de tamaño de las nanopartículas de Ir se obtuvieron contando más de 500 partículas en diferentes micrografías.

2.3. Apertura selectiva del anillo de decalina

La conversión de decalina (D) se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo en un rango de temperaturas de 220-310°C, P=3,5 MPa, WHSV=0,44 h⁻¹ y relación molar H₂/D=100. El reactor se cargó con 1 g de catalizador tamizado a un tamaño de partícula de 0,25-0,42 mm y diluido con SiC (0,59-0,84 nm) hasta un volumen de lecho catalítico constante de 6,5 cm³. Antes de empezar la reacción los catalizadores se redujeron in-situ en flujo de H₂ (200 cm³/min) a 380°C (1°C/min) durante 2 h a presión atmosférica. Los productos de reacción se analizaron en línea a intervalos regulares de tiempo en un cromatógrafo Bruker 450 equipado con una columna capilar (BR-1 FS, 50 m x 0,25 mm x 0,5 μm) y un detector FID. La conversión de decalina y el rendimiento a los diferentes productos agrupados por número de átomos de carbono se determinaron a partir de los análisis en línea. Los productos se agruparon en C₉ (hidrocarburos con menos de 10 átomos de carbono) y C₁₀ (isómeros de decalina y productos de apertura del anillo nafénico con 10 átomos de carbono). En las condiciones de reacción estudiadas no se detectaron hidrocarburos con más de 10 átomos de carbono. Después del análisis en línea los productos se condensaron en una trampa a -7°C para su posterior análisis por cromatografía de gases bidimensional acoplada con espectrometría de masas (GCxGC-MS) en un cromatógrafo GCxGC Agilent 7890 A equipado con un detector de masas Agilent 5977 A, un detector FID y dos columnas de diferente polaridad (HP-INNOWAX 30 m x 250 μm x 0,25 μm y DB-5, 5 m x 50 μm x 0,25 μm) conectadas en serie mediante un modulador secuencial de flujo. Este análisis permitió la identificación y cuantificación de los diferentes compuestos con 10 átomos de carbono, que fueron clasificados en los siguientes grupos: isómeros de decalina (isoD), alquilcicloalcanos formados por la apertura de un anillo de la decalina (ROP: ring opening products) y parafinas resultantes de la apertura de los dos anillos de la decalina (OCD: open chain decanes).

3. Resultados y discusión

La zeolita Beta mesoporosa presentó una menor relación Si/Al que la zeolita comercial de partida debido a la desilicación parcial de la estructura que tiene lugar durante el tratamiento básico utilizado para la generación de mesoporos (Si/Al=18 y 16 para las zeolitas Beta y Beta-meso,

respectivamente). La relación Si/Al aumentó a 19 (CsBeta) y 18 (CsBeta-meso) después de los intercambios con Na⁺ y Cs⁺, debido a la eliminación de parte del aluminio extra-red de las muestras, tal y como confirman los espectros de RMN de ²⁷Al (no mostrados). No se observaron cambios significativos en la relación Si/Al en los catalizadores después de la incorporación de la función metálica. Las propiedades físico-químicas de los soportes zeolíticos y los catalizadores IrCsBeta se muestran en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas y los catalizadores IrCsBeta.

| Muestra | Cs % | BET m ² /g | A _{meso} ^a m ² /g | B ₂₅₀ ^b μmol/g |
|---------------|------|-----------------------|--|--------------------------------------|
| CsBeta | 7,9 | 627 | 164 | 2 |
| CsBeta-meso | 8,2 | 725 | 370 | 1 |
| IrCsBeta | 5,0 | 590 | 157 | 67 |
| IrCsBeta-im | 6,5 | 599 | 163 | 3 |
| IrCsBeta-meso | 3,7 | 666 | 351 | 114 |

^a Área de mesoporos.

^b Densidad de centros ácidos Brønsted medida por FTIR-piridina después de desorción a 250°C.

De acuerdo con los resultados de ICP-OES, todos los iones Na⁺ incorporados en las zeolitas en el primer intercambio fueron sustituidos por iones Cs⁺ en el segundo. El intercambio de los protones de la zeolita por Cs⁺ (relación Cs/Al=0,74 y 0,84 para CsBeta y CsBeta-meso, respectivamente) permitió la obtención de soportes zeolíticos de muy baja densidad de centros ácidos Brønsted (Tabla 1). Sin embargo, después de la incorporación de la función metálica mediante intercambio iónico se observó un aumento de la acidez Brønsted (B₂₅₀=67 y 114 μmol/g para IrCsBeta e IrCsBeta-meso, respectivamente). El pH ligeramente ácido (pH=5,3) de la disolución acuosa utilizada en este método de incorporación del metal favorece el intercambio parcial de cationes Cs⁺ por H⁺, dando lugar a una disminución de la concentración de Cs y un aumento de la acidez Brønsted (Tabla 1). Por el contrario, el catalizador preparado por impregnación a volumen de poro (IrCsBeta-im) mantuvo una baja concentración de centros ácidos Brønsted después de la incorporación de iridio (B₂₅₀=3 μmol/g).

El tratamiento de desilicación controlada con NaOH en presencia de CTABr a partir de la zeolita comercial permitió la obtención de una zeolita Beta de elevada área de mesoporo (A_{meso}=370 m²/g para CsBeta-meso) aunque con cierta reducción del volumen de microporo respecto a la zeolita comercial de partida (V_{micro}=0,18 y 0,15 cm³/g para

las zeolitas CsBeta y CsBeta-meso, respectivamente). En ambas zeolitas se observó una disminución relativa de aproximadamente un 5-8% en el área BET y en el volumen de microporos al introducir la función metálica.

En la Tabla 2 se muestra el contenido de iridio (ICP-OES), la dispersión (quimisorción de H₂), y el tamaño medio de las partículas metálicas (quimisorción de H₂, STEM) en los catalizadores Ir-zeolita.

Tabla 2. Contenido de Ir, dispersión metálica (D_{Ir}) y tamaño medio de partícula metálica (d_{Ir}).

| Catalizador | Ir % | D _{Ir} % | d _{Ir} nm | d _{Ir} ^a nm |
|---------------|------|-------------------|--------------------|---------------------------------|
| IrCsBeta | 3,0 | 140 | 0,7 | 1,5 |
| IrCsBeta-im | 3,0 | 106 | 0,9 | - |
| IrCsBeta-meso | 3,0 | 120 | 0,8 | 1,7 |

^aDeterminado a partir de las imágenes STEM.

Todos los catalizadores presentaron una elevada dispersión metálica (D_{Ir} ≥ 100%). Los valores de dispersión superiores al 100% son debidos a una adsorción estequiométrica H/Ir mayor de la unidad, tal y como se ha reportado anteriormente por otros autores para catalizadores Ir-Beta [2]. El mayor tamaño de partícula metálica observado por microscopía electrónica comparado con el determinado por quimisorción de H₂ confirma esta hipótesis. En la Figura 1 se muestran dos imágenes STEM (en campo oscuro) representativas de los catalizadores IrCsBeta-meso e IrCsBeta reducidos en las que se aprecian claramente las nanopartículas de Ir de 1-2 nm como puntos brillantes.

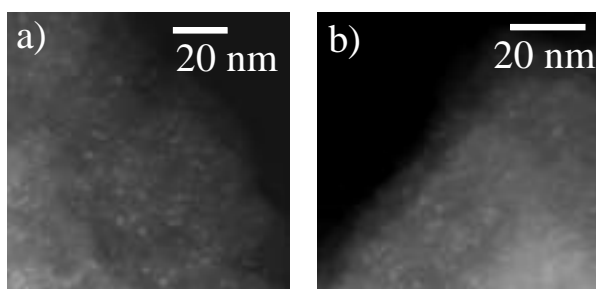


Figura 1. Imagen STEM de los catalizadores reducidos IrCsBeta-meso (a) e IrCsBeta (b).

La conversión de decalina en función de la temperatura de reacción obtenida para los catalizadores estudiados se muestra en la Figura 2.

La actividad aumentó con la densidad de centros ácidos Brønsted (Figura 2, Tabla 1) tal y como se ha reportado anteriormente en la conversión de decalina con catalizadores bifuncionales metal-zeolita [1,2].

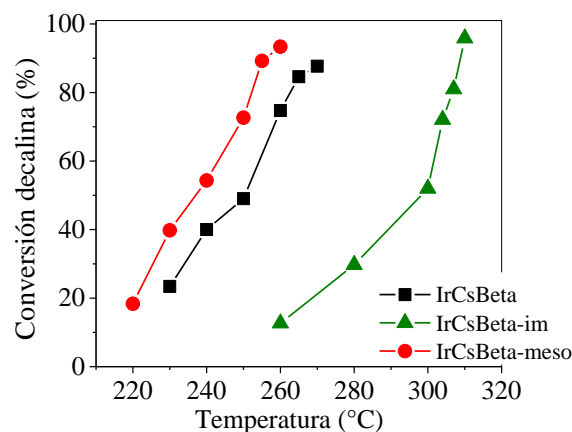


Figura 2. Conversión de decalina en función de la temperatura para los catalizadores Ir-zeolita Beta.

A bajas conversiones de decalina los productos mayoritarios para los catalizadores IrCsBeta e IrCsBeta-meso (de acidez Brønsted moderada) fueron los isómeros de la decalina (isoD), mientras que para el catalizador preparado por impregnación (IrCsBeta-im), de baja acidez Brønsted, no se observaron estos productos en todo el rango de conversiones de decalina estudiados (Figura 3). Para todos los catalizadores el rendimiento a los productos de apertura selectiva (ROP+OCD) pasó por un máximo a una conversión de decalina de ≈ 85-90% y después disminuyó debido a su posterior conversión a hidrocarburos ligeros (C₉).

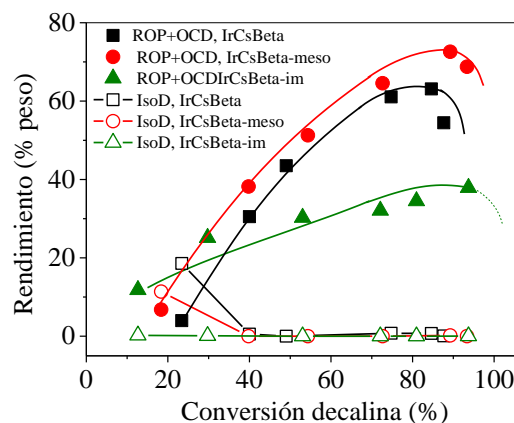


Figura 3. Rendimiento (% en peso) a isoD y a productos de apertura selectiva (ROP+OCD), para los catalizadores Ir-zeolita Beta en función de la conversión de decalina.

En la Tabla 3 se presenta el rendimiento a los diferentes productos en las condiciones de reacción a las que se obtuvo el máximo rendimiento combinado a ROP+OCD. El catalizador preparado por impregnación a partir de la zeolita comercial presentó el menor rendimiento máximo a ROP+OCD (35% en peso), a pesar de su elevada dispersión metálica (Tabla 2). Está bien documentado en la literatura que la apertura de un

anillo C₆ mediante hidrogenólisis en metales como Ir y Pt es mucho más difícil que la de un anillo C₅ [1]. Por este motivo la presencia de cierta acidez es necesaria para catalizar este paso de isomerización previo a la apertura del anillo en el centro metálico. Además, la mayor temperatura de reacción requerida para obtener una determinada conversión de decalina con este catalizador (Figura 2) favorece las reacciones consecutivas de los productos de apertura a hidrocarburos ligeros (C₉= 60, 20 y 16 % en peso para los catalizadores IrCsBeta-im, IrCsBeta e IrCsBeta-meso, respectivamente).

Con los catalizadores preparados por intercambio iónico se obtuvo un elevado rendimiento a productos de apertura del anillo nafténico (ROP+OCD= 63 y 73% en peso para IrCsBeta e IrCsBeta-meso, respectivamente). La combinación de una acidez moderada, que cataliza la isomerización de los anillos C₆ de decalina a anillos C₅, con una elevada dispersión metálica a contenidos de Ir del 3% en peso, favorece la formación de productos de apertura selectiva. Además, la alta mesoporosidad del catalizador IrCsBeta-meso permitió la rápida difusión de estos productos, minimizando su conversión a hidrocarburos ligeros y permitiendo así un elevado rendimiento a ROP+OCD (73%), especialmente a OCDs (Tabla 3) que son lo que presentan mayor NC. Este rendimiento es superior al reportado hasta el momento para catalizadores Ir-zeolita Beta tipo HIPEROC (~60%) [2].

Tabla 3. Rendimiento a los diferentes productos en las condiciones de reacción a las que se obtiene el máximo rendimiento a ROP+OCD.

| Catalizador | Rendimiento (%peso) | | | |
|---------------|---------------------|------|-----|-----|
| | C ₉ | isoD | ROP | OCD |
| IrCsBeta | 20 | 1 | 42 | 21 |
| IrCsBeta-im | 60 | 0 | 14 | 21 |
| IrCsBeta-meso | 16 | 0 | 41 | 32 |

Los elevados rendimientos a ROP+OCD obtenidos con los catalizadores estudiados sugieren que la apertura del anillo nafténico se llevó a cabo principalmente por un mecanismo de hidrogenólisis en el centro metálico del catalizador bifuncional. Para obtener información cualitativa de la contribución relativa del mecanismo de hidrogenólisis (en el metal) y el mecanismo de β-escisión (en los centros ácidos) en la ruptura de enlaces C-C (que conduce tanto a a productos C₁₀ de apertura del anillo como a C₉.) se llevó a cabo un análisis detallado de la distribución de los hidrocarburos dentro de la fracción C₉. en función del número de átomos de carbono en las

condiciones de reacción en las que se obtuvo el máximo rendimiento a ROP+OCD (Figura 4). Según reportaron Weitkamp y col. [2], una distribución *tipo M* con baja selectividad a productos C₁ y C₉ y con dos máximos muy pronunciados en las fracciones C₄ y C₆ es característica de un mecanismo de ruptura de enlaces C-C en los centros ácidos del catalizador bifuncional, mientras que una distribución *tipo hamaca*, con elevada selectividad a C₁ y C₉ y una zona plana de menor selectividad en la región C₃-C₇ es característica de una ruptura de enlaces C-C por hidrogenólisis en el centro metálico.

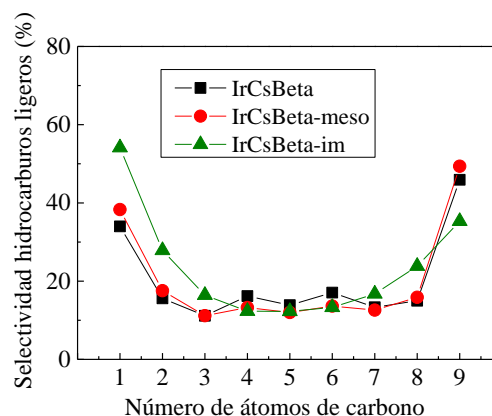


Figura 4. Selectividad a productos C₉. obtenida con en las condiciones de máximo rendimiento a ROP+OCD.

Tal y como se observa en la Figura 4, con los tres catalizadores Ir-zeolita estudiados se obtuvo una distribución *tipo hamaca* que indica la ruptura de enlaces C-C predominantemente por hidrogenólisis sobre el iridio. En el caso de los catalizadores preparados por intercambio iónico se observan dos máximos no muy pronunciados en C₄ y C₆, lo que sugiere cierta contribución de la catálisis ácida. Sin embargo, la elevada selectividad a los productos C₁ y C₉ (formados inequívocamente por hidrogenólisis, ya que la catálisis ácida implicaría carbocationes primarios altamente inestables) indica claramente una contribución mayoritaria del mecanismo de hidrogenólisis en la ruptura de enlaces C-C.

Finalmente, se llevó a cabo un análisis detallado de la distribución de productos en las fracciones ROP y OCD. En la Figura 5 se muestran los productos identificados por GCxGC-MS en dichas fracciones, clasificados según el número de átomos de carbono de la cadena más larga.

En la Figura 6 se muestran la distribuciones de productos en las fracciones ROP y OCD obtenidas en las condiciones de reacción a las que se obtuvo el máximo rendimiento a ROP+OCD para los catalizadores IrCsBeta e IrCeBeta-meso.

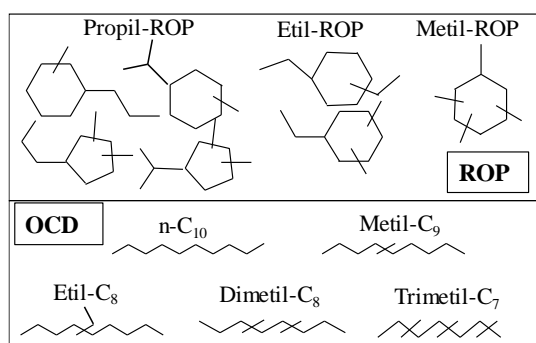


Figura 5. Clasificación de los productos identificados en las fracciones ROP y OCD.

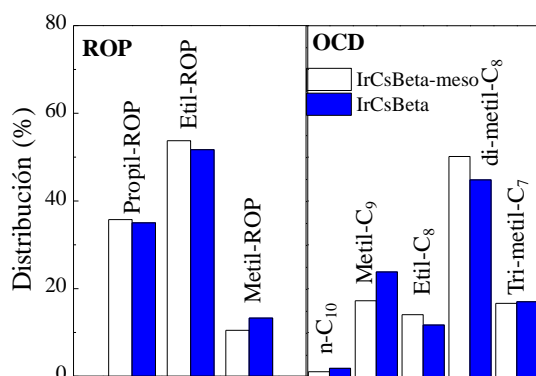


Figura 6. Distribución de productos en las fracciones ROP y OCD (en el máximo rendimiento a ROP+OCD).

Para ambos catalizadores los productos mayoritarios fueron etil-ROP y dimetil-C₈, en las fracciones ROP y OCD, respectivamente. No se observó un efecto significativo del aumento de la mesoporosidad en la distribución de los productos de apertura. Esta reportado en la literatura que la apertura del anillo nafténico sobre iridio ocurre principalmente por un mecanismo di-carbeno, en el que se favorece la ruptura de enlaces endocíclicos C-C no sustituidos [1]. La prevalencia de este mecanismo explica la obtención mayoritaria de productos de apertura con cierto grado de ramificación en los catalizadores Ir-zeolita Beta estudiados en este trabajo.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio muestran que en los catalizadores Ir-zeolita Beta, la combinación de una acidez moderada y una elevada dispersión metálica a contenidos de iridio del 3% en peso favorece para la apertura del anillo mediante un mecanismo de hidrogenólisis en los centros metálicos (más selectivo que el mecanismo de catálisis ácida), permitiendo obtener elevados rendimientos a dichos productos. Además, la generación de mesoporos en la zeolita Beta mediante desilicación produce un aumento del

rendimiento máximo a productos de apertura, especialmente de los de mayor cetano (OCDs), respecto al catalizador basado en la zeolita Beta comercial, debido posiblemente a una mayor difusión de éstos en los mesoporos del catalizador IrCsBeta-meso inhibiendo su posterior conversión en hidrocarburos C₉. Así, el máximo rendimiento a ROP+OCD obtenido con IrCsBeta-meso es del 73% en peso, valor superior al reportado hasta el momento en la literatura en catalizadores HIPERO (~60%).

El mecanismo de apertura di-carbeno predominante en los centros de iridio da lugar a la formación mayoritaria de productos de apertura con ramificaciones etil y dimetil, no observándose un efecto significativo del aumento de la mesoporosidad del catalizador en la distribución de ROP y OCD. Los excelentes resultados catalíticos en la conversión de decalina obtenidos con el catalizador basado en zeolita Beta mesoporosa lo convierte en un candidato prometedor para la conversión de moléculas nafténicas voluminosas presentes en el LCO hidrotratado.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación al MINECO de España a través del proyecto Severo Ochoa (SEV-2016-0683), a Colciencias-Ecopetrol de Colombia por el proyecto 1115-559-36523 y a la Universidad de Antioquia UdeA.

6. Referencias

- [1] A. Martinez, M.A. Arribas, S.B.C. Pergher, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 2528.
- [2] D. Santi, T. Holl, V. Calemma, J. Weitkamp, *Applied Catalysis A: General*, 455 (2013) 46.
- [3] J. Garcia-Martinez, C. Xiao, K.A. Cychosz, K. Li, W. Wan, X.Zou, M. Thommes, *ChemCatChem*, 6 (2014) 3110.
- [4] C.M. Emeis, *Journal of Catalysis*, 141 (1993) 347.

DESARROLLO DE CATALIZADORES BASE Mo-V-Bi PARA LA OXIDACIÓN PARCIAL DE ETANO: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA

J. V. Fuentes-Santiago, H. Armendáriz-Herrera, R. Quintana-Solórzano, Jaime S. Valente*

Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México, México.

**E-mail: jsanchez@imp.mx*

Resumen

Se investigó la reacción de oxidación parcial de etano a etileno sobre catalizadores de Mo y V dopados con Bi en diferentes concentraciones (Bi/Mo: 0.004-0.01, molar). La mezcla de óxidos mixtos MoV fue sintetizada por el método hidrotérmico, y posteriormente sometida a tratamientos térmicos en distintas atmosferas. La impregnación de Bi se realizó por vía húmeda, finalmente las muestras se sometieron nuevamente a tratamiento térmicos, para su activación y posterior uso como catalizador. Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido y adsorción-desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃), y evaluados catalíticamente en un micro-reactor. Los patrones de DRX de los materiales sin dopar (MoV) y dopado (MoVBi) muestran solo la presencia de la fase cristalina denominada M1. El TPD-NH₃ mostró que la incorporación de Bi disminuye la acidez de los sólidos. Los catalizadores dopados mostraron alta actividad catalítica y selectividad a etileno a baja temperatura de reacción (260°C).

Palabras clave: Oxidación parcial, etano, etileno, fase cristalina M1, MoVBi.

Abstract

The partial oxidation of ethane to ethylene was investigated by using catalysts containing Mo and V, which were doped with different concentrations of Bi (Bi/Mo: 0.004-0.01, molar). The mixed oxides MoV were synthesized by hydrothermal method, and thermally treated under several atmospheres. Bi impregnation was performed by incipient wetness, and finally for their activation the samples were again submitted to thermal treatments, and later tested as catalyst. The solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy and Temperature Programmed Adsorption-Desorption of ammonia (TPD-NH₃), and catalytically evaluated in a microreactor. The XRD analysis of the undoped materials (MoV) and doped (MoVBi) only shows the presence of the so-called crystalline phase M1. The TPD-NH₃ showed that the incorporation of Bi decreases the acidity of the catalytic solids. The doped catalyst exhibited high activity and selectivity at low reaction temperature (260°C).

Keywords: Partial oxidation, ethane, ethylene, M1 crystalline phase, MoVBi.

1. Introducción

El etileno es la molécula base de la industria petroquímica debido a que es la materia prima de mayor demanda para la producción de polímeros. Actualmente, esta olefina se obtiene mayormente mediante la pirolisis de etano en presencia de vapor, a temperaturas por encima de los 850 °C, siendo este un proceso energéticamente muy demandante por la naturaleza termodinámica de la reacción. Al llevarse a cabo a través de radicales libres como especies intermediarias, es difícil de controlar, durante la pirolisis, la incidencia de reacciones secundarias, lo cual genera una gran cantidad de subproductos que deben separarse corriente abajo [1]. En 2018, la producción global de etileno se estima en unos 150 millones de toneladas métricas, la cual se espera que crezca a 175 millones de toneladas métricas en 2021, lo cual no será suficiente para cubrir la demanda [2]. Por lo anterior, la búsqueda de procesos alternos menos contaminantes y energéticamente eficientes para producir etileno, ha sido una de las prioridades en el ámbito académico e industrial.

Una alternativa tecnológica para la producción de etileno que ha recibido particular atención, es la deshidrogenación oxidativa de etano (DHO-E). La DHO-E, en contraste con el proceso térmico, presenta la ventaja de ser una reacción exotérmica sin limitaciones termodinámicas, además la presencia de un catalizador permite realizarla a temperaturas sensiblemente menores que las del proceso pirolítico, con una mayor selectividad a productos, los cuales se limitan a C₂H₄, CO, CO₂ y H₂O, anticipando un esquema de separación relativamente simple.

En lo que concierne al catalizador para la ODH-E, el sistema MoVTenb ha desplegado, a la fecha, el comportamiento más notable en actividad y selectividad. Se han reportado conversiones de etano entre 16-88 % con selectividad a etileno de 81-96% [3]. Este catalizador contiene estructura ortorrómbica llamada M1, descubierta en 1978 por Thorsteinson [4] y patentada por Mitsubishi [5]. Sin embargo la presencia de Te limita la temperatura de operación debido a su reducción a Te⁰ provocando la destrucción parcial de la fase activa [6] y la pérdida irreversible en la actividad. Por lo anterior, es importante la búsqueda de otros metales que al ser incorporados a esta estructura modifiquen el entorno químico de los cationes presentes (Mo-V) para mejorar su actividad y orientar la selectividad hacia etileno. Bajo este esquema, la introducción de Bi como dopante parece atractiva y surge debido a su electronegatividad y capacidad de formar iones positivos.

El dopaje es una forma efectiva de modificar las propiedades ácido-base de un catalizador, mediante la disminución de sitios ácidos, aunque también se ha propuesto tiene un efecto en los estados de oxidación de los metales que componen la red poligonal de la estructura, aumentando la cantidad de sitios activos o cambiando su naturaleza [7]. El presente estudio se enfoca en la investigación de los cambios que ocurren en el catalizador MoV al ser dopado con Bi, así como su impacto en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas.

2. Experimental

2.1 Preparación del catalizador

El precursor MoV se preparó mediante el método hidrotérmico. Las sales precursoras de los diferentes metales fueron disueltas en agua y suspensión obtenida se introdujo en una autoclave a 190°C por 48 h. Los sólidos recuperados se centrifugaron, lavaron y secaron a 80°C, para luego tratarse térmicamente en aire a 250°C por 2 h, y activarse en nitrógeno a 350°C por 2 h. El material activado se impregnó con Bi por vía húmeda, para tener una relación atómica nominal de Mo/V/Bi de 1/0.25/x (x=0, 0.004, 0.008, 0.01) utilizando una solución acuosa de nitrato de bismuto, evaporando a sequedad en un rotavapor. Los sólidos recuperados se dejaron secar por 12 horas a 100 °C, y se trataron nuevamente en aire a 250°C y luego en nitrógeno a 350°C por 2 h en ambos casos.

2.2 Caracterización del catalizador

Los patrones de difracción de las muestras se obtuvieron mediante un difractómetro marca Siemens D-500, utilizando un haz secundario de grafito monocromático. Las intensidades de difracción se midieron en un intervalo 2θ de 4 a 60° con un paso de 0.02° por 8 s en cada punto, usando radiación Kα_{1,2} de Cu con longitud de onda 1.5418 Å a 40Kev y 30mA.

La morfología de los catalizadores se obtuvo colocando la muestra sobre una cinta de carbón mediante un microscopio electrónico de barrido de doble haz marca Nanolab, modelo Nova-200. El análisis de la composición elemental se llevó a cabo mediante un analizador de energía dispersiva de rayos -X acoplado al microscopio.

La acidez de la superficie se determinó mediante la desorción de amoniaco. Aunque este método no determina los tipos de sitios ácidos permite comparar la acidez de diferentes muestras. En el análisis se utilizaron 0.15g de catalizador y se colocaron en un reactor de cuarzo adaptado a un sistema de adsorción-desorción acoplado a un espectrómetro FT-IR. El perfil de desorción en el

intervalo de 50 a 500°C se monitoreó mediante un espectrómetro FTIR Thermo Scientific modelo Nicolet 8700, con resolución espectral de 4 cm⁻¹ y 32 barridos durante 3.5h.

2.3 Evaluación catalítica

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de lecho fijo hecho de cuarzo con diámetro de 10 mm y 40 mm de largo, el cual fue operado isotérmicamente y en el régimen integral. El reactor fue alimentado con una mezcla de etano (C₂), oxígeno (O₂) y nitrógeno (N₂) con relación molar nominal de 28/17/55. Se cargaron 1.2 g de catalizador mallado (150µm tamaño promedio) al reactor. La temperatura de reacción se fijó entre 250 y 280°C, el espacio velocidad (W/F^o_{C2}, donde W es la masa del catalizador y F^o_{C2} es el flujo molar de etano) se mantuvo en 70 g_{cat}.h mol⁻¹ y la presión se mantuvo en 0.5 bar – g. El efluente del reactor se analizó vía cromatografía de gases. La conversión de etano y la selectividad a los productos de reacción fueron definidas con base carbono utilizando los flujos máxicos de etano a la entrada y de productos a la salida del reactor, estos últimos determinados indirectamente mediante el método del estándar interno.

3 Resultados y discusión

3.1 Difracción de rayos-X

Los materiales obtenidos de síntesis presentan la fase nanocrystalina M1 pura. En la Figura 1, A y B se muestran los patrones de DRX de los materiales sin dopar y dopados con Bi, activados térmicamente. Se observan claramente 2 picos de difracción en 22° y 45° que corresponden a la denominada fase M1, que corresponden a los planos 001 y 002. La presencia de un pico ancho a ángulo bajo (2θ < 10°), confirma la formación de la fase M1 con un tamaño de cristal pequeño. La muestra dopada, MoVBi0.004, conserva la estructura original de la fase M1, sin reflexiones adicionales correspondientes a fases individuales o binarias con Bi que puedan distinguirse (ver Figura 1-B). El patrón de difracción antes descrito es típico de estructuras tipo bronce, e indica un arreglo de poliedros predominantemente en la dirección [001] para formar cristales tipo aguja.

3.2 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de los sólidos activados MoV y MoVBi0.01 se observan en las imágenes de la Figura 2A y 2B, respectivamente. En ambos se observa la presencia de cilindros tipo aguja con tamaños heterogéneos.

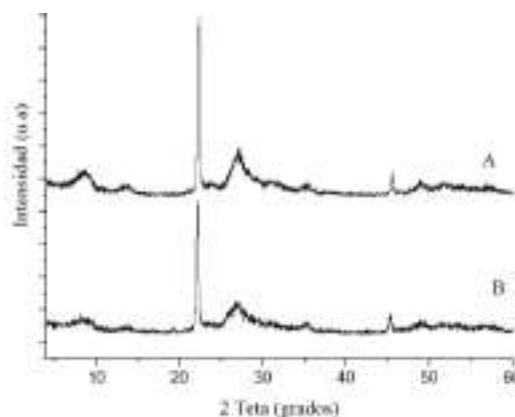


Figura 1: Patrones de difracción correspondiente a los sólidos: A) MoV, B) MoVBi0.004.

No obstante que las muestras sintetizadas presentan la morfología típica de la fase M1, en la Figura 2-A se distingue una aglomeración de partículas con diferente morfología, esto se puede explicar cómo una fase poco cristalina en muy baja proporción, que genera el fondo observado en los patrones de DRX de la Figura 1. Por otro lado, en la Figura 2-B las partículas con morfología típica de M1 son de menor tamaño en comparación con las que se observan en la Figura 2-A, lo que concuerda con el difractograma. Al disminuir el tamaño de los cristales, se tiene mayor densidad de sitios activos, los cuales han sido asociados al plano 001[12].

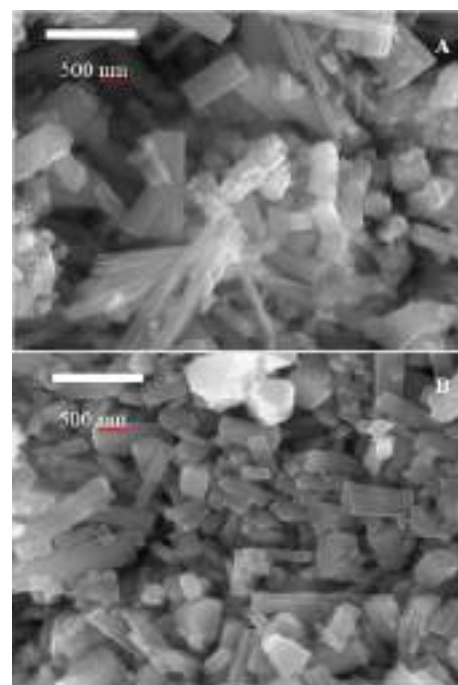


Figura 2: Micrográficas SEM. A) MoV, B) MoVBi0.01

La composición química de la muestra MoV se determinó mediante EDS y concuerda con lo reportado en literatura para los óxidos binarios [8-11], sin embargo, para las muestras promovidas

con Bi, la determinación de la composición mediante EDS no es confiable debido al traslape de las curvas correspondientes a la energía de emisión más intensas del Mo y del Bi son muy cercanas (2.29 y 2.52 KeV respectivamente) para discernir entre un elemento y otro, aunado a que el Bi está en una concentración muy baja respecto al Mo.

3.3 TPD-NH₃

Las propiedades ácidas de los catalizadores MoV y MoVBi0.004 se caracterizaron mediante adsorción-desorción de amoníaco. El perfil de desorción de MoV se aprecia en la Figura 3-A, donde en el intervalo 175 - 390°C, el máximo se encuentra en 245 °C. El patrón de desorción del MoV sugiere la presencia de sitios de fuerza moderada, a diferencia del perfil de desorción de MoVBi0.004 (Figura 3-B), en donde se observa que la incorporación de Bi reduce la temperatura de desorción que comienza en 109°C y termina en 345°C, con un máximo en 194°C. Lo anterior, prueba una disminución en la fuerza de los sitios ácidos, de moderada a débil.

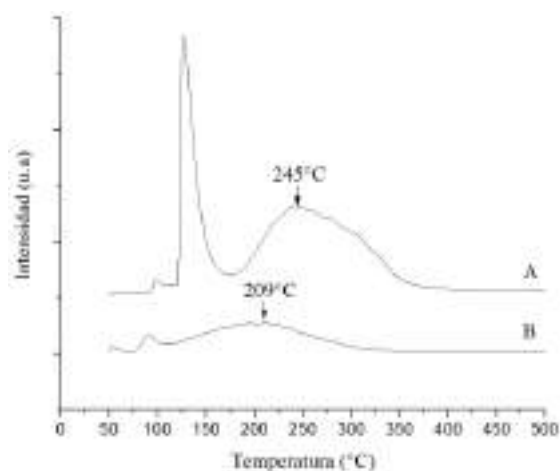


Figura 3: Perfiles de desorción de NH₃. A) MoV; B) MoVBi0.004.

La cantidad adsorbida de NH₃ es menor en la muestra MoVBi0.004 como puede ser visto en la información que despliega la Tabla 1.

Tabla 1: Acidez de los materiales por TPD-NH₃.

| Catalizador | Amoniaco adsorbido (mgNH ₃ /g _{cat.}) |
|--------------|---|
| Mo-V | 9.3 |
| Mo-V-Bi0.004 | 3.2 |

3.4 Evaluación catalítica

Los productos de reacción detectados fueron, invariablemente, etileno, CO y CO₂, con una

distribución que depende del material y las condiciones de reacción. La conversión de etano se incrementa con la temperatura con una tendencia no lineal, como lo muestra la Figura 4-A.

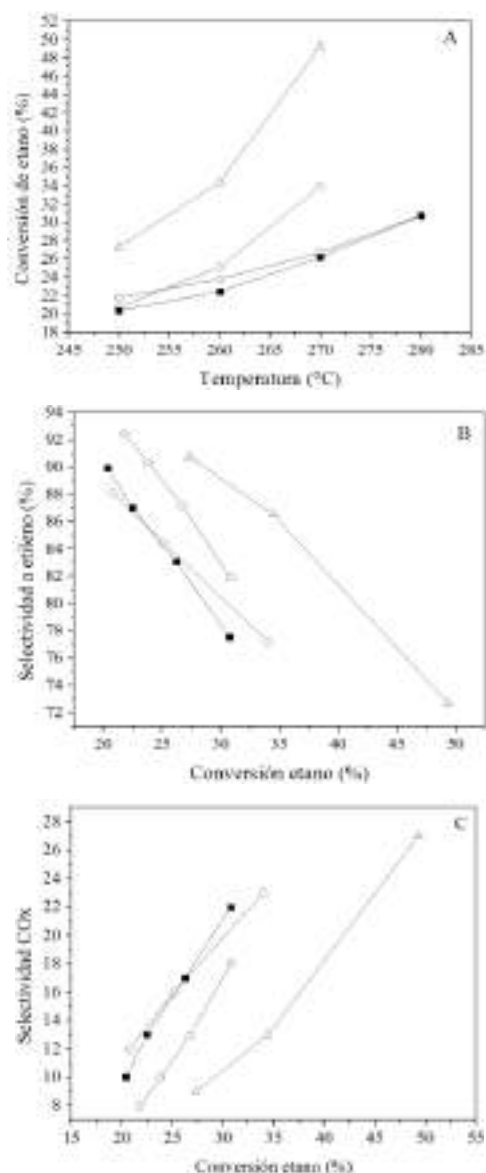


Figura 4: Comportamiento Catalítico. Símbolos: Δ MoVBi0.004, \circ MoVBi0.008, \diamond MoVBi0.01, \blacksquare MoV

Se observa que la conversión de etano asociada a la muestra MoVBi-0.01, es sensible a la temperatura debido a que al pasar de 260 a 270 °C, la conversión se incrementa de 25 a 34 %, con un drástico descenso en la selectividad a etileno de 84 a 77 %. El catalizador MoVBi0.004 fue el más selectivo a etileno, 91 %, a una conversión de etano de 27% a una baja temperatura de reacción, 250 °C, un incremento de 10 °C en la temperatura (260 °C) conduce a una conversión de etano de 37 % sin impactar de manera significativa en la selectividad a etileno (88% C). Con este mismo catalizador, un incremento adicional de la temperatura a 270°C provoca un aumento en la conversión de etano,

48%, aunque con un decremento notable en la selectividad a etileno (73%), favoreciendo las reacciones de oxidación total (Figura 4-C). Además, la relación CO/CO_x en todos los materiales se mantiene en 0.6, evidenciando que los productos o parte del etano no se oxidan totalmente.

4 Conclusiones

Los materiales sintetizados presentan la fase activa M1, con tamaños de cristalitas muy pequeños como se aprecia en los resultados de DRX y microscopía. El dopaje con Bi no afecta las fases M1, sin embargo se observó una disminución en los tamaños de los cristalitas, conduciendo a un aumento en la actividad catalítica debido al incremento de sitios activos. Por otra parte, la selectividad de las muestras promovidas con Bi podría estar relacionada con la disminución en la fuerza de los sitios ácidos y los cambios en el balance de los estados de oxidación de los cationes. Las mediciones de acidez demuestran que el catalizador MoV es más ácido respecto a MoVBi0.004, lo que permite asumir que la interacción del dopante con la superficie acelera la desorción del etileno evitando su sobreoxidación.

Los materiales en general, son muy activos y selectivos a etileno a temperaturas de reacción relativamente bajas, 250°C-270°C.

La relación Bi/Mo=0.004 es el dopaje óptimo para alcanzar a la menor temperatura (250°C) la máxima conversión de etano (27%) con selectividad a etileno de 91%.

La incorporación del Bi tiene un efecto promotor en la DHO-E para la producción de etileno, contrario a lo que se ha reportado hasta ahora [13], ya que se ha reportado que su incorporación no tiene efecto alguno en el comportamiento catalítico, por el contrario favorece la formación de ácido acético como producto de reacción, por lo cual es importante profundizar en la caracterización de este catión con el fin de entender las diferencias observadas.

5 Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Instituto Mexicano del Petróleo. Los autores agradecen al personal del laboratorio que prestaron los servicios requeridos.

6 Referencias

- [1] R. Meyers, in Handbook of Petrochemicals Production Processes. S. Kapur, New York, McGraw-Hill Education, 2005.
- [2] S. Lewandowski. IHS Markit. Ethylene-Global. 2016. Asia Chemical Conference.
- [3] J.M. López Nieto, P. Botella, M.I. Vázquez, A. Dejoz, Chem. Commun. 17 (2002) 1906.
- [4] E.Thorsteinson; T. Wilson; F. Young; P. Kasai. J. Catal. 52 (1978) 116.
- [5] T. Ushikubo; K. Oshima; A. Kayo; T. Umezawa; K. Kiyono; I. Sawaki. Process for producing nitriles. Mitsubishi Chemical Industries, JP 10143314, Ene 25, 1994.
- [6] J. S. Valente, H. Armendáriz-Herrera, R. Quintana-Solórzano, P. Del Ángel, N. Nava, A. Massó, J.M. López Nieto. ACS Catal. 4 (2014) 1292.
- [7] E. Ishchenko, R. Gulyaev, T. Kardash, A. Ishchenko, E. Gerasimov, V. Sobolev, V. Bondareva. Appl. Catal. 534 (2017) 58.
- [8] W. Ueda. J. Jpn. Pet. Inst. 56 (2013)122.
- [9] A. Celaya; T. Hansen; F. Girgsdies; O. Timpe; E. Rödel; T. Ressler; A. Trunschke; R. Schlögl. Top Catal. 50 (2008)19.
- [10] S.Ishikawa; W. Ueda. Catal. Sci. Technol. 2016, 6 , 617-629.
- [11] T. Konya; T. Katou; T. Murayama; S. Ishikawa; M. Sadakane; D. Buttrey; W. Ueda. Catal. Sci. Technol. 3 (2013)380.
- [12] J.L. Dubois; G. Patience; J.M. Millet, in Nanotechnology in catalysis. B. Sels; M. Voorde, Germany, Wiley, 2017, 522.
- [13] S. Ishikawa; Y. Goto; S. Inukai; N. Hiyoshi; N. Dummer; T. Murayama; A. Yoshida; M. Sadakane; W. Ueda. Chem. Mater. 29, 2017, 2939.

VERMICULITA MODIFICADA PARA EL HIDROCESAMIENTO DE BITUMEN DE ATABASCA

Juan C. Cortés-García^a, Carlos E. Scott^b, Pedro Pereira-Almao^b, Rafael Molina^a, Sonia Moreno^{a*}

^a Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

^b SCHULICH School of Engineering, University of Calgary, CCIT 020, 2500 University Drive NW, Calgary, AB, T2N 1N4 Canadá

*E-mail: smorenog@unal.edu.co

Resumen

Se sintetizó una serie de sólidos mediante la incorporación de especies activas de Ni, Co, Fe, W y Mo sobre vermiculita delaminada con propiedades ácidas usando impregnación. Los sólidos resultantes fueron caracterizados por difracción de rayos X, análisis textural por adsorción de nitrógeno (N₂), y reducción a temperatura programada (TPR). El desempeño catalítico de los catalizadores se evaluó en la reacción de hidroprocesamiento de Bitumen de Atabasca. Los productos de reacción muestran un aumento en la gravedad API, disminución en la viscosidad y menores valores de microcarbon, indicando una conversión del bitumen a productos de mejor calidad con menores puntos de ebullición. Adicionalmente la disminución en la fracción de fondo de vacío (VR) de los productos, muestran la potencialidad de estos materiales para ser empleados como catalizadores en el hidroprocesamiento de crudos no convencionales.

Palabras clave: Hidroprocesamiento, vermiculita, Ni, Co, Fe.

Abstract

A series of solids was synthesized by the incorporation of Ni, Co, Fe, W and Mo active species on delaminated vermiculite with acidic properties, by impregnation. The resulting solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), textural analysis by N₂ physisorption, temperature-programmed reduction (TPR). Atabasca Bitumen hydroprocessing was used to evaluate the catalytic performance of the materials as Hydroprocessing/Hydrotreating catalysts for heavy oils. The products of hydroprocessing show an increase in API gravity, decrease in viscosity and lower microcarbon values, indicating a conversion of bitumen to better quality products with lower boiling points. The reduction in the vacuum residue fraction (VR) demonstrates the viability of these materials for employees as catalysts for upgrading of heavy oils.

Keywords: Hydroprocessing, vermiculite, Ni, Co, Fe.

1.Introducción

Los crudos pesados, extrapesados y el bitumen constituyen más del 50 % de las reservas existentes en el mundo, y su procesamiento y refinación es más difícil y costoso que el empleado en crudos ligeros convencionales¹⁻³. Este tipo de crudos se discriminan de acuerdo a su viscosidad y densidad o gravedad API (Tabla 1)^{1,4}.

Las refinerías han tenido que modificar sus tecnologías para hacerlas compatibles con el refinamiento de crudos no convencionales. Dentro de estas modificaciones, los catalizadores involucrados en los procesos juegan un papel prioritario¹⁻³.

Tabla 1. Crudo pesado, extrapesado y bitumen^{1,4}

| Tipo de Crudo | Viscosidad (cP) | Gravedad API (°) |
|---------------|-----------------|------------------|
| Pesado | < 10000 | 10-20 |
| Extrapesado | < 10000 | < 10 |
| Bitumen | > 10000 | < 10 |

Existen dos rutas principales para el mejoramiento de crudos pesados y bitumen: i) proceso térmico o rechazo de carbono (por ejemplo: desasfaltado, viscorreducción, y coquización retardada) y ii) procesos de adición de hidrógeno^{1,5}.

El proceso de rechazo de carbono consiste en la formación de un residuo sólido de carbono llamado coque a través de la remoción de hidrocarburos (remoción de destilados

craqueados), que aumenta la relación H/C del crudo^{5,6}.

Dentro de los procesos de adición de hidrógeno, el hidroprocesamiento es el más importante porque conduce a una cantidad mayor de fracciones líquidas, sin embargo, requiere la presencia de hidrógeno a presiones elevadas, y catalizadores.

Los catalizadores empleados en el hidroprocesamiento de crudos pesados y bitumen se pueden dividir en dos grupos: 1) catalizadores soportados, ampliamente utilizados en la industria del petróleo, y 2) catalizadores no soportados^{5,6}.

Los catalizadores soportados son materiales con características bifuncionales⁷. Estos comprenden sitios ácidos proporcionados por el soporte, por ejemplo, alúmina amorfa, sílica-alúmina o zeolitas, y sitios hidrogenantes/deshidrogenantes, usualmente, metales de transición como Molibdeno o Tungsteno (Mo/W) promovidos con Cobalto o Níquel (Co/Ni)⁸⁻¹⁰.

Durante el mejoramiento de crudos no convencionales, los catalizadores experimentan problemas que afectan su desempeño, dentro de los que se resaltan: (i) desactivación por la formación de coque sobre la superficie y poros del catalizador, (ii) deposición de metales presentes en la carga (como Vanadio y Níquel), sobre la fase activa y (iii) limitaciones difusionales debido al tamaño de poro del soporte y el tamaño de las moléculas^{2, 10-14}.

El diseño de catalizadores ha enfocado sus esfuerzos en encontrar soluciones a los problemas mencionados, y una alternativa, es el empleo de un soporte con características tales como^{2, 14-16}: (i) diámetro de poro en el rango de los mesoporos, suficiente para mejorar la difusión de moléculas reactantes y productos, (ii) acidez adecuada para romper eficazmente moléculas de alto peso molecular y limitar el sobre-rompimiento y la formación de coque, y (iii) dispersión óptima de los metales activos.

En el presente trabajo se muestra la modificación estructural de una vermiculita (V, arcilla tipo 2:1) a través de un proceso de delaminación, con el fin de obtener un soporte con las características texturales y ácidas necesarias para el mejoramiento de crudos no convencionales, así como la caracterización de los catalizadores (CoMo, NiMo, NiW, y FeMo) preparados empleando dicho soporte. Adicionalmente, se evalúa el desempeño catalítico de los materiales

en el hidroprocesamiento de Bitumen de Atabasca.

2. Experimental

2.1. Síntesis del soporte catalítico

El mineral arcilloso de vermiculita (V) se intercambió con Na⁺ dos veces por periodos de 24 h (NaCl 1,0 M al 5 % P/V). Finalmente se secó a 60 °C y tamizó por malla ASTM 60^{17, 18}.

El mineral intercambiado se dispersó en agua al 2% p/v y se dejó en hinchamiento durante 24 h. Posteriormente, se adicionó una solución del tensoactivo alcohol polivinílico (PVA) al 4% disuelto en agua (60°C) con una relación tensoactivo/mineral arcilloso de 1. La solución modificante de Al se adicionó por goteo a 60 °C y se mantuvo en reflujo durante 24 h. La mezcla se sometió a radiación con microondas en tres intervalos de 10 minutos a 640 W y 2,45 GHz utilizando un horno marca Sharp modelo R-211 HL. El sólido se separó por decantación y fue secado a 80 °C. Finalmente, el material fue calcinado a 500 °C durante 4 h con una rampa de 10 °Cmin⁻¹. La solución modificante se preparó a partir de una solución comercial de clorhidrato básico de aluminio diluida (0,1M).

2.2. Síntesis del catalizador

Los catalizadores CoMo, NiMo, NiW y FeMo fueron preparados por impregnación húmeda, usando como precursores (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, H₂₆N₆O₄₀W₁₂·xH₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, y Fe(NiO₃)₃·9H₂O secados a 60 °C y calcinados durante 2 h a 500 °C. Adicionalmente se sintetizó un catalizador de referencia de NiMo soportado sobre γ -alúmina. La tabla 2 muestra la nomenclatura y el contenido de óxido metálico de cada catalizador.

2.3. Caracterización

Los perfiles de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos en un difractómetro PANalytical X'PertPRO MPD usando la radiación CuK α .

Los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H₂) se tomaron en un equipo CHEBET 3000 QUANTACHROME con un detector de conductividad térmica. Las muestras (<250 μ m) se desgasificaron a 400 °C por 1 h en un flujo de Ar y luego fueron reducidas con una rampa de calentamiento de 10 °C/min empleando 10 % (v/v) H₂/Ar a 30 mL/min.

El análisis de adsorción-desorción de N₂ se llevó a cabo en un equipo MICROMERITICS ASAP

2020 a 77 K con una desgasificación previa de la muestra a 300 °C por 4 h. El modelo BET ($0.05 \leq P/P^0 \leq 0.35$) fue usado para determinar el área superficial de los catalizadores.

Tabla 2. Nomenclatura de catalizadores sintetizados

| Catalizador | Porcentaje de Metal | | | | |
|---|---------------------|-----------------|-----|-----|--------------------------------|
| | MoO ₃ | WO ₃ | CoO | NiO | Fe ₂ O ₃ |
| V5Ni15Mo | 15 | - | - | 5 | - |
| V5Co15Mo | 15 | - | 5 | 5 | - |
| V5Ni15W | - | 15 | - | 5 | - |
| V5Fe15Mo | 15 | - | - | - | 5 |
| 5Ni15Mo/ γ -Al ₂ O ₃ | 15 | - | - | 5 | - |

2.4. Test Catalítico

Los catalizadores fueron pre-sulfurados en un micro-reactor tipo batch de alta presión Parr Serie 4590 equipado con un controlador 4843 (Parr Instrument Company, Illinois, USA), que se cargó con 30 ml de una solución de CS₂/decalina al 5 % (v/v) y 0.6g de catalizador. La presión de hidrógeno durante la sulfuración fue 500 psi, la temperatura de 350°C alcanzada con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, y el tiempo de sulfuración de 6 horas.

El ensayo catalítico se llevó a cabo cargando el reactor con 30 gramos de Bitumen de Atabasca, y 0.5 g de catalizador. La presión de hidrógeno durante la reacción fue 1500 psi, la temperatura de reacción fue 380°C alcanzada con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, y el tiempo de reacción fue 6 horas. El seguimiento de los productos se realizó empleando un cromatógrafo de gases equipado con un detector de FID Agilent Technologies 7683B Series Injector.

La determinación de microcarbon de los productos se realizó de conformidad con la norma ASTM D4530. Los detalles del equipo se describen en ¹⁹⁻²¹.

La viscosidad de los productos se determinó con un viscosímetro Brookfield cono-plato, modelo RV DV-II+PROCP. La temperatura de trabajo (40°C) se mantiene recirculando un baño de glicol (Brookfield model TC-102).

El contenido de azufre en la carga y en los productos se determinó usando un equipo Antek 9000 II series Nitrogen & Sulfur analyzer.

3. Resultados y discusión

3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La figura 1 muestra el patrón de difracción de la vermiculita natural (V-Nat) y el patrón del

soporte catalítico (VD) obtenido después de la modificación estructural. Se aprecian cambios ocurridos en el espaciado basal de la arcilla que se evidencian en la región correspondiente al plano d₀₀₁. El mineral de arcilla tiene un espaciado interlaminar de 14,5 Å mientras que el material modificado muestra ausencia total de esta señal indicando la pérdida la organización laminar y la formación de interacciones tipo cara-borde, característicos de materiales delaminados.

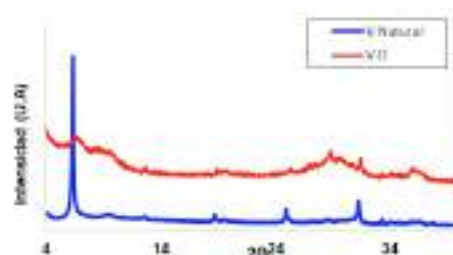


Figura 1. Difracción de Rayos X mineral de arcilla y soporte catalítico

3.2. Textura

La figura 2 muestra las isotermas de adsorción de la vermiculita natural (V-Nat) y del sólido modificado (VD). La isoterma de adsorción del mineral corresponde a una isoterma tipo III indicando la baja porosidad del material y la condensación capilar a presiones relativas altas. Por su parte, el soporte obtenido a partir de la delaminación de la vermiculita exhibe isoterma tipo IV y una histéresis de tipo H3 correspondiente a sólidos mayoritariamente mesoporosos y que son producto de la formación de interacciones cara-borde, y borde-borde, resultantes del proceso de delaminación.

La figura 3 muestra la distribución de radio de poro del mineral de partida (V-Nat) y del soporte obtenido (VD) a partir de la modificación de la vermiculita. Se confirma la aparición de mesoporos en el material modificado reiterando una delaminación exitosa del mineral.

En la tabla 3 se listan las áreas específicas del mineral de partida, del soporte y de los catalizadores sintetizados.

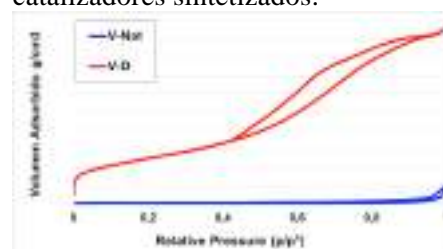


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de la vermiculita natural y soporte catalítico.

Después de la delaminación de la vermiculita natural (V) se obtiene un material predominantemente mesoporoso, (se verificó un incremento del área superficial mesoporosa) con aumento del área específica en el soporte obtenido (VD), hecho que supone que este material es adecuado en la reacción de interés. Una vez se impregnan los metales, se observa una disminución del área total que continua siendo importante y que, seguramente, no debe ir en detrimento de la propiedades catalíticas de los materiales.

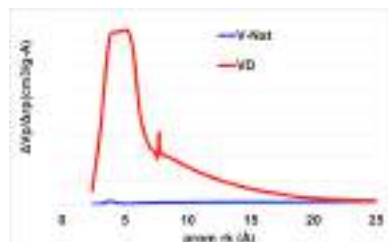


Figura 3. Distribución de volumen de poro de la vermiculita natural y del sólido modificado.

3.3. Reducción a temperatura programada (TPR)

Los perfiles de reducción (TPR-H₂) del soporte y de los catalizadores se muestran en la figura 4. La vermiculita delaminada exhibe un consumo de hidrógeno cercano a 500 °C, otro a 800 °C y un tercero a 950 °C, que se asignan respectivamente a la reducción de la fase hematita (α -Fe₂O₃) a magnetita (Fe₃O₄), a la reducción de la magnetita a FeO, y el de mayor temperatura a la reducción de FeO a Fe⁰ ²².

Tabla 3. Parámetros texturales de los sólidos estudiados.

| Sólido | S _{BET} (m ² /g) |
|---|--------------------------------------|
| V-Nat | 8 |
| VD | 177 |
| V5Ni15Mo | 115 |
| V5Co15Mo | 108 |
| V5Ni15W | 105 |
| V5Fe15Mo | -- |
| 5Ni15Mo/ γ -Al ₂ O ₃ | 60 |

Los perfiles de reducción de los catalizadores exhiben dos zonas de reducción donde aparecen temperaturas máximas de reducción (T_m), una de baja temperatura entre 400 °C y 650 °C, y otra de alta temperatura entre 650 °C y 900 °C. Los picos de reducción de menor temperatura se asocian a la reducción de multicapas de MoO₃ (para el caso de catalizadores 5Ni15Mo) y WO₃ (para el caso del catalizador V5Ni15W), mientras que las señales a mayor temperatura se atribuyen a la reducción de MoO₃ en monocapa que tiene una fuerte interacción con el soporte del catalizador ²³. En este último, el átomo de Mo interactúa directamente con los grupos hidroxilo

de la superficie del soporte formando monocapas de especies tetraédricas, pudiendo ser indicativo de una buena dispersión ¹⁵.

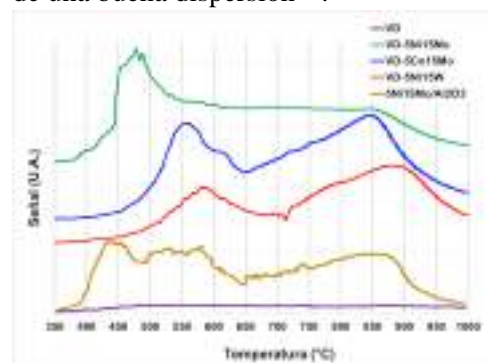


Figura 4. TPR de los materiales estudiados.

Los picos de reducción en la zona de bajas temperaturas también pueden ser consecuencia de la reducción de multicapas de NiO y CoO formadas en la superficie del material ²⁴, y los picos a altas temperaturas asociados a la reducción de especies como aluminatos (NiAl₂O₄ o Ni₂AlO₄) formados entre el soporte y la fase activa ²⁵.

Es importante resaltar que de los catalizadores soportados sobre vermiculita, el VN15Mo es el que exhibe los eventos reductivos a menor temperatura. Este hecho puede ser conveniente para la reacción ya que al tener mejores propiedades redox, se puede ser más propenso a la sulfuración y creación de sitios activos para la reacción evaluada.

3.4. Actividad Catalítica

El hidroprocesamiento de Bitumen de Atabasca fue estudiado con el fin de evaluar el desempeño catalítico de los materiales preparados. Se determinó el cambio en la viscosidad, gravedad API, gravedad específica, y residuo microcarbon, de los productos obtenidos.

La figura 5 muestra los perfiles de destilación simulada de la carga (Bitumen de Atabasca) y los productos, evidenciándose un cambio en el perfil cuando la carga es sometida a un tratamiento térmico y a la reacción de hidroprocesamiento en presencia de los diferentes catalizadores. Este hecho indica un cambio en las proporciones de las fracciones líquidas debido a las reacciones de hidrocrackeo ocurridas durante el mejoramiento.

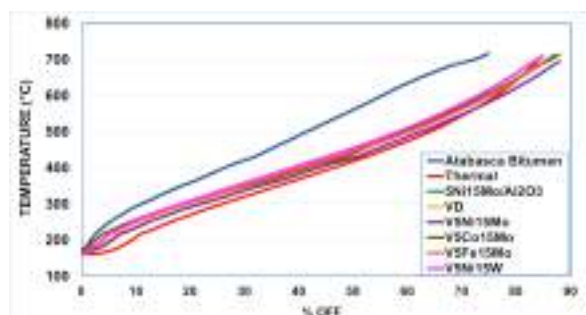


Figura 5. Perfiles de destilación simulada de la carga y productos.

La tabla 4 lista la composición de los productos líquidos obtenidos a partir de las reacciones de hidroprocesamiento de Bitumen de Atabasca, donde se puede observar una disminución significativa en la fracción de fondo de vacío (VR) con el empleo de todos los materiales, incluso cuando se hace la reacción sin presencia de catalizador. Además, se observa que el sólido de referencia presenta conversiones similares a los catalizadores soportados en vermiculita delaminada, indicando el buen desempeño que tienen los materiales propuestos en la reacción de interés.

Tabla 4. Composición de Bitumen de Atabasca y productos de reacción.

| Material | % | | | |
|--|----------------|----------------------------|-----------------------|-------------|
| | NAFTA (204 °C) | DESTILA. (204 °C - 343 °C) | VGO (343 °C - 538 °C) | VR (538 °C) |
| Atabasca Bitumen (Carga) | 2 | 15 | 30 | 53 |
| Térmico (sin cat.) | 10 | 25 | 30 | 35 |
| 5Ni15Mo/Al ₂ O ₃ | 4 | 24 | 37 | 35 |
| VD | 5 | 25 | 35 | 35 |
| V5Ni15Mo | 6 | 25 | 36 | 32 |
| V5Co15Mo | 3 | 25 | 37 | 35 |
| V5Fe15Mo | 4 | 24 | 39 | 33 |
| V5Ni15W | 4 | 23 | 37 | 36 |

Es importante resaltar que el ensayo sin catalizador y el ensayo con el soporte (VD), presentan conversiones similares a las obtenidas con los catalizadores, las cuales son consecuencia del craqueo térmico (en el caso de ausencia de catalizador) y craqueo sobre los sitios ácidos (en presencia de VD), sin embargo, la conversión obtenida en esos casos conduce a una formación importante de precursores de coque y coque, que obviamente disminuye la calidad de los productos. Este hecho se ve reflejado en los valores determinados de microcarbon (la tabla 5), donde se observa que el producto de la reacción obtenido sin catalizador y con el soporte, tienen valores superiores a los alcanzados con el empleo de los catalizadores.

Tabla 5. Caracterización de los productos de reacción

| | API | SG (Specific gravity) | Viscosity at 40 °C (cP) | Microcarbon |
|--|-----|-----------------------|-------------------------|-------------|
| Atabasca Bitumen (Carga) | 9 | 1.01 | 11409 | 13.83 |
| Térmico (sin cat.) | 16 | 0.96 | 29 | 10.51 |
| 5Ni15Mo/Al ₂ O ₃ | 15 | 0.97 | 174 | 9.17 |
| VD | 12 | 0.99 | 178 | 12.49 |
| V5Ni15Mo | 16 | 0.96 | 101 | 9.22 |
| V5Co15Mo | 13 | 0.98 | 197 | 8.95 |
| V5Fe15Mo | 16 | 0.96 | 138 | 9.15 |
| V5Ni15W | 16 | 0.96 | 146 | 9.05 |

Este resultado deja en evidencia que existe una conversión significativa de la fracción más pesada del bitumen, es decir un aumento de la relación H/C, a costa de la formación de moléculas de alto peso molecular (precuroras de coque) y seguramente, la formación significativa de coque.

Se resalta la marcada disminución de la viscosidad de los productos, indicando una hidrogenación significativa de las moléculas craqueadas, y un buen desempeño de los materiales preparados. De manera similar, el aumento de la gravedad API desde un valor de 9 hasta 15 o 16 da cuenta del buen desempeño de los catalizadores en la transformación de las moléculas de mayor peso molecular del bitumen.

La cuantificación del residuo sólido producido en las reacciones se encuentra en desarrollo, donde seguramente los ensayos sin catalizador y con el soporte, tendrán los valores más altos debido a la ausencia de una función hidrogenante/deshidrogenante que impide la formación de coque. La determinación de dichos valores, podría explicar el alto porcentaje de conversión de fondo de vacío en estos ensayos consecuencia de la acumulación de núcleos poliaromáticos en el coque formado.

4. Conclusiones

Se realizó la modificación estructural de una vermiculita natural a través de un proceso de delaminación, obteniéndose un sólido mesoporoso adecuado como soporte de catalizadores para la reacción de hidroprocesamiento de crudos no convencionales.

Se sintetizaron catalizadores mediante la incorporación de especies activas de Ni, Co, Fe, W y Mo sobre vermiculita delaminada, que presentan una buena actividad en la reacción de hidroprocesamiento de Bitumen de Atabasca.

El catalizador V5Ni15Mo exhibe el mejor comportamiento catalítico (menor viscosidad de producto líquido, bajo porcentaje de microcarbon y menor contenido de fracción de fondo de vacío en los productos líquidos), en comparación con los demás catalizadores, lo que puede ser consecuencia de una mejor sulfuración asociado a las menores temperaturas de reducción que presenta.

5. Agradecimientos

Esta investigación fue financiada por Ecopetrol-Colciencias-Universidad Nacional de Colombia-Universidad de Antioquia, por medio del contrato 0404-2013. Agradecimiento al Dr. Azfar Hassan y Josune Carbognani por su colaboración en la pasantía en la Universidad de Calgary.

Bibliografía

1. C. Scott and P. Pereira-Almao, *Current Topics in Catalysis*, 2014, **11**, 1-24.
2. M. S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta and J. A. I. Diaz, *Fuel*, 2007, **86**, 1216-1231.
3. Y. Liu, L. Gao, L. Wen and B. Zong, *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2009, **2**, 22-36.
4. O. P. Strausz and E. M. Lown, *The chemistry of Alberta oil sands, bitumens and heavy oils*, Alberta Energy Research Institute Calgary, Alberta, Canada, 2003.
5. J. G. Speight, *Enhanced recovery methods for heavy oil and tar sands*, Elsevier, 2013.
6. in *Studies in Surface Science and Catalysis*, ed. E. Furimsky, Elsevier, 2007, vol. 169, pp. 95-139.
7. M. F. Menoufy, H. S. Ahmed, M. A. Betiha and M. A. Sayed, *Fuel*, 2014, **119**, 106-110.
8. E. Furimsky, *Catalysis Today*, 1996, **30**, 223-286.
9. E. Furimsky and F. E. Massoth, *Catalysis Today*, 1999, **52**, 381-495.
10. J. G. Speight, in *The Refinery of the Future*, William Andrew Publishing, Boston, 2011, pp. 275-313.
11. T. T. Viet, J.-H. Lee, J. W. Ryu, I.-S. Ahn and C.-H. Lee, *Fuel*, 2012, **94**, 556-562.
12. A. Matsumura, T. Kondo, S. Sato, I. Saito and W. F. de Souza, *Fuel*, 2005, **84**, 411-416.
13. B. M. Vogelaar, S. Eijsbouts, J. A. Bergwerff and J. J. Heiszwolf, *Catalysis Today*, 2010, **154**, 256-263.
14. C. Leyva, J. Ancheyta, A. Travert, F. Maugé, L. Mariey, J. Ramírez and M. S. Rana, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **425-426**, 1-12.
15. S. K. Maity, J. Ancheyta, L. Soberanis and F. Alonso, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **253**, 125-134.
16. M. S. Rana, J. Ancheyta, P. Rayo and S. K. Maity, *Catalysis Today*, 2004, **98**, 151-160.
17. O. Gamba, S. Moreno and R. Molina, *international journal of hydrogen energy*, 2011, **36**, 1540-1550.
18. C. Daza, A. Kiennemann, S. Moreno and R. Molina, *Energy and Fuels*, 2009, **23**, 3497-3509.
19. A. Hassan, L. Carbognani and P. Pereira-Almao, *Energy & Fuels*, 2008, **22**, 4062-4069.
20. A. Hassan, L. Carbognani and P. Pereira-Almao, *Fuel*, 2008, **87**, 3631-3639.
21. A. S. f. Testing and Materials, ASTM International West Conshohocken, PA, 2011.
22. J. Carriazo, R. Molina and S. Moreno, *Applied Catalysis A: General*, 2008, **334**, 168-172.
23. V. O. Gonçalves, C. Ciotonea, S. Arrii-Clacens, N. Guignard, C. Roudaut, J. Rousseau, J.-M. Clacens, S. Royer and F. Richard, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **214**, 57-66.
24. C. E. Daza, O. A. Gamba, Y. Hernández, M. A. Centeno, F. Mondragón, S. Moreno and R. Molina, *Catalysis letters*, 2011, **141**, 1037-1046.
25. T. Li, J. Zhang, X. Xie, X. Yin and X. An, *Fuel*, 2015, **143**, 55-62.

CONVERSÃO DE ETENO EM PROPENO E AROMÁTICOS USANDO ZSM-5 MODIFICADA COM METAIS

Débora da Silva Fernandes, Cláudia de Oliveira Veloso, Cristiane Assumpção Henriques*

Laboratório de Cinética e Catálise/Programa de Pós Graduação em Engenharia Química/Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

*E-mail: cah@uerj.br

Resumo

A necessidade de diversificação da matriz energética com o objetivo de diminuir impactos ambientais indica que a conversão de eteno em hidrocarbonetos de maior valor agregado como propeno e aromáticos é uma alternativa promissora, principalmente porque o eteno pode ser obtido através da desidratação do etanol. A zeólita HZSM-5 tem sido amplamente utilizada para catalisar essa reação devido às suas propriedades como acidez e seletividade de forma. A introdução de metais nessa estrutura possibilita alterar a distribuição dos produtos formados e as condições operacionais influenciam diretamente nos produtos obtidos. Neste trabalho duas condições experimentais que favorecem a formação de propeno ($p = 0,12$ atm, $T = 500$ °C, $\tau = 0,15$ h) e de aromáticos ($p = 0,35$ atm, $T = 400$ °C, $\tau = 0,20$ h) foram escolhidas para verificar a influência da introdução de espécies metálicas de Fe, La e W na formação dos produtos de interesse. A introdução de La aumentou o rendimento a propeno e buteno, especialmente na condição que favorece a formação de propeno, enquanto a presença de W aumentou o rendimento aos aromáticos na condição que favorece a formação dos mesmos. Em ambas as condições a introdução de Fe não acarretou mudanças significativas.

Palavras chave: Eteno, ZSM-5, impregnação de metais

Abstract

The need for diversification in the energy matrix aiming the reduction of environmental impacts indicates that the conversion of ethylene into higher added value hydrocarbons such as propylene and aromatics (BTX) is a promising alternative, mainly when ethylene is obtained through the dehydration of ethanol. The HZSM-5 zeolite has been widely used to catalyze this reaction due to acid properties and shape selectivity. The introduction of metallic species into this structure can change the distribution of the products. The operating conditions directly influence the products obtained. In this work, two operating conditions that enhance the production of propylene ($p = 0.12$ atm, $T = 500$ °C, $\tau = 0.15$ h) and aromatics ($p = 0.35$ atm, $T = 400$ °C, $\tau = 0.20$ h) are chosen to verify the influence of the introduction of metallic species (Fe, La and W) in the formation of the products of interest. The introduction of La increased the yield to propylene and butene, especially in the condition favoring the formation of propylene while the introduction of W increased the yield to aromatics in the condition favoring the formation thereof. In both conditions, the introduction of Fe did not lead to significant changes.

Keywords: Ethylene, ZSM-5, metal impregnation

1. Introdução

As preocupações relacionadas à preservação ambiental têm estimulado o desenvolvimento de tecnologias que diminuam o gasto energético e o uso de recursos naturais e, ao mesmo tempo, minimizem as emissões de CO₂. Eteno, propeno e aromáticos são produzidos através dos processos de craqueamento e reforma. No entanto, o eteno pode ser obtido a partir de fontes renováveis através da desidratação do etanol possibilitando assim a produção de olefinas e aromáticos de forma ambientalmente menos agressiva [1].

A zeólita HZSM-5 tem sido largamente utilizada em diferentes tipos de reações, incluindo a transformação de eteno em propeno e aromáticos [2-3]. A eficiência deste material para a formação de propeno e aromáticos está associada a suas características ácidas e a sua seletividade de forma. Resultados promissores têm sido alcançados para a produção de olefinas leves utilizando este tipo de estrutura pentasil [2].

A produção de olefinas e aromáticos a partir de eteno utilizando a zeólita HZSM-5 pode ocorrer através de reações como a oligomerização do eteno e formação de espécies carbeno. A formação de aromáticos, por sua vez, se dá através da ciclização de olefinas com seis ou mais carbonos, seguida de reações de transferência de hidrogênio, formando aromáticos e parafinas, ou por desidrociclicação de olefinas menores derivadas de eteno (propeno, butenos e pentenos), formando aromáticos e hidrogênio [4].

A literatura aponta, principalmente para conversão de etanol em hidrocarbonetos, a incorporação de espécies metálicas como uma importante estratégia para melhorar o desempenho das zeólitas e a obtenção de determinados produtos com maior seletividade [1,5].

A incorporação de óxidos de ferro, na zeólita HZSM-5 para a transformação de etanol em hidrocarbonetos acarretou no aumento da formação de olefinas juntamente com uma queda na formação de compostos aromáticos [6].

Ao adicionar tungstênio a uma zeólita HZSM-5 para a conversão de etanol em hidrocarbonetos observou-se que a adição do metal proporcionou um aumento na seletividade a propeno e eteno. Para uma conversão praticamente constante (98 %) a seletividade a propeno aumentou para temperaturas maiores que 450 °C, mas diminuiu quando temperaturas superiores a 500 °C foram usadas, o que ressalta a importância das condições reacionais na obtenção dos produtos [7].

O estudo da influência das condições operacionais na conversão de eteno em propeno e aromáticos utilizando HZSM-5 mostrou que as condições operacionais tais como temperatura de reação, pressão parcial de eteno e tempo de contato afetam diretamente o mecanismo da reação e o rendimento aos produtos [4]. Neste trabalho, foram determinadas duas condições nas quais a produção de propeno (pressão parcial de eteno = 0,12 atm, temperatura de reação = 500 °C, tempo de contato = 0,15 h) e de aromáticos (pressão parcial de eteno = 0,35 atm, temperatura de reação = 400 °C, tempo de contato = 0,20 h) foram maximizadas.

No presente trabalho, a influência da incorporação de Fe, La e W em uma zeólita ZSM-5 com razão sílica/alumina (SAR) igual a 30 foi estudada nas condições operacionais que favorecem a formação de propeno e de aromáticos de modo a verificar a influência da impregnação de espécies metálicas nos produtos formados.

2. Experimental

2.1. Preparo dos catalisadores

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram preparados a partir da zeólita NH₄ZSM-5 (SAR = 30) fornecida pelo CENPES/PETROBRAS. A forma ácida desta zeólita foi obtida através da calcinação em fluxo de N₂ (50 mL min⁻¹) durante 4,5 h. Já as zeólitas FeZSM-5, LaZSM-5 e WZSM-5 que foram preparadas via impregnação úmida utilizando soluções de Fe(NO₃)₃·9H₂O, La(NO₃)₃·6H₂O e (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·XH₂O, respectivamente. As razões molares metal/alumínio utilizadas foram 1,0, 0,7 e 2,0, respectivamente.

2.2. Caracterização dos catalisadores

As propriedades texturais como área específica, volume de microporos e de mesoporos foram obtidas através da fisissorção de N₂ a -196 °C utilizando o equipamento ASAP 2020 (Accelerated Surface and Porosity) da Micromeritics. A área específica foi determinada através da equação BET. Já os volumes de microporos e de mesoporos foram calculados através do método t (equação de Harkins e Jura) e do método BJH, respectivamente.

A difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para a identificação da estrutura cristalina dos materiais. Para a realização das análises foi empregado o método em pó e um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com radiação incidente proveniente de um tubo de cobre (CuKα) com voltagem 15 kV e corrente de 15 mA. A varredura foi feita entre 5 a 70° (2 θ) com

intervalos de 0,02° e tempo de aquisição de 2 s por passo. Os difratogramas obtidos foram comparados com os disponibilizados pela IZA (International Zeolite Association) para a interpretação dos resultados.

Para a determinação da densidade e da força dos sítios ácidos dos catalisadores utilizou-se a dessorção de NH₃ a temperatura programada (DTP de NH₃). As amostras foram previamente submetidas a um tratamento térmico in situ a 150 °C, temperatura na qual a amostra permaneceu durante 1 h, seguido de um posterior aquecimento até 500 °C permanecendo neste patamar por mais 1 h, sob corrente de He (30 mL min⁻¹). A adsorção de NH₃ foi realizada usando uma mistura gasosa NH₃/He contendo 2,91 % (v/v) de NH₃ (30 mL min⁻¹). Ciclos de adsorção e dessorção foram realizados de modo a determinar a quantidade de NH₃ quimiosorvida que representa a quantidade de sítios ácidos. O perfil da dessorção de NH₃ a temperatura programada foi obtido utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 500 °C e permanecendo nessa temperatura até estabilização da linha de base, sob corrente de He de 30 mL min⁻¹. Este perfil foi decomposto em três curvas de forma a determinar a força dos sítios ácidos presentes.

2.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um microreator de leito fixo à pressão atmosférica durante 4,5 h usando HZSM-5, FeHZSM-5, LaHZSM-5 e WHZSM-5. O eteno foi alimentado com nitrogênio ao reator através de um medidor de fluxo de massa (MKS-modelo 247 D). Os produtos foram analisados on-line por cromatografia em fase gasosa (Varian 3900) usando uma coluna Poraplot Q-HT. As condições de reação foram previamente definidas para promover altos rendimentos de propeno (p eteno = 0,12 atm; T = 500 °C; τ = 0,15 h) e aromáticos (p aromáticos = 0,35 atm; T = 400 °C; τ = 0,20 h).

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos catalisadores

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X das amostras estudadas. Todos os catalisadores exibiram a estrutura típica da zeólita HZSM-5, sugerindo que a impregnação de Fe, W e La não modificou a estrutura da zeólita original. Não foram observadas fases relativas às espécies impregnadas concordando com o relatado na literatura [8-10] para amostras com teores de espécies metálicas similares aos usados neste trabalho.

Tanto a área específica quanto o volume dos poros não foram significativamente alterados pela incorporação de espécies metálicas (Tabela 1). O perfil das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ também não foi alterado tendo sido observadas isotermas do tipo I, características de materiais microporosos, para todas as amostras estudadas.

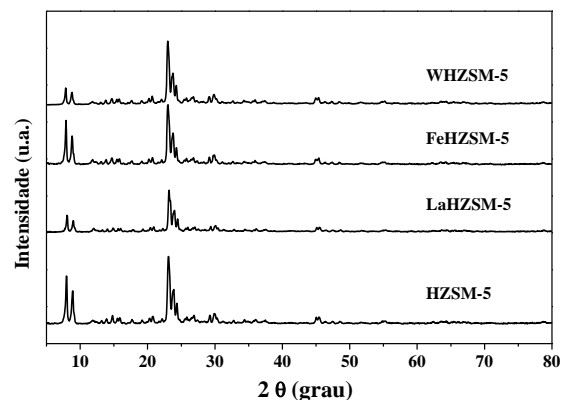


Figura 1. Difratogramas de raios X dos catalisadores.

Tabela 1. Propriedades texturais dos catalisadores

| Catalisador | S ^(a) (m ² g ⁻¹) | V _{micro} ^(b) (cm ³ g ⁻¹) | V _{meso} ^(c) (cm ³ g ⁻¹) |
|-------------|---|---|--|
| HZSM-5 | 344 | 0,154 | 0,072 |
| FeHZSM-5 | 329 | 0,146 | 0,078 |
| WHZSM-5 | 352 | 0,158 | 0,093 |
| LaHZSM-5 | 343 | 0,150 | 0,089 |

(a) área específica; (b) volume de microporos; (c) volume de mesoporos

A acidez foi avaliada a partir da dessorção de NH₃ a temperatura programada através da densidade de sítios ácidos e da força destes sítios. Observa-se que a adição das espécies de W, La e Fe alterou tanto a densidade total de sítios ácidos como a força de tais sítios. Na Figura 2, nota-se que a adição de W aumenta levemente a quantidade de sítios ácidos totais, enquanto a presença de La e Fe provoca uma queda neste valor. A seguinte sequência para a densidade de sítios ácidos foi obtida: WHZSM-5 > HZSM-5 > FeHZSM-5 > LaHZSM-5. Verifica-se que para todas as zeólitas impregnadas com metais, há um aumento na quantidade de sítios ácidos fracos e uma queda na quantidade de sítios intermediários. Para os catalisadores LaHZSM-5 e FeHZSM-5, a quantidade de sítios ácidos fortes diminuiu (Figura 3). O aumento da quantidade de sítios ácidos fracos acompanhado da queda do número de sítios ácidos fortes em zeólitas ZSM-5 contendo La foi relatado na literatura [11].

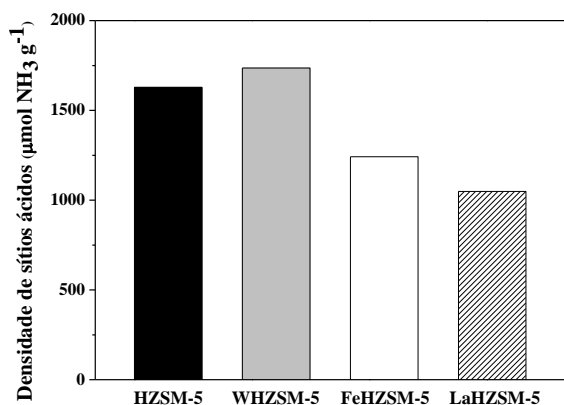


Figura 2. Densidade de sítios ácidos para os diferentes catalisadores HZSM-5, WHZSM-5, FeHZSM-5 e LaHZSM-5.

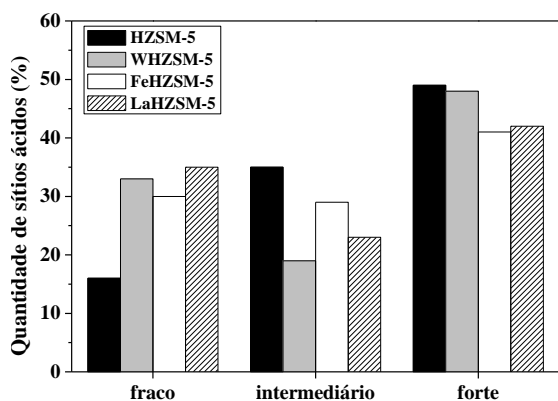


Figura 3. Distribuição de força dos sítios ácidos para os diferentes catalisadores HZSM-5, WHZSM-5, FeHZSM-5 e LaHZSM-5.

3.2. Avaliação catalítica

As amostras HZSM-5, FeHZSM-5, LaHZSM-5 e WHZSM-5 foram usadas como catalisador para a conversão de eteno em hidrocarbonetos, especialmente propeno e compostos aromáticos. Os produtos identificados foram parafinas de 1 a 4 átomos de carbono (C_1 - C_4), propeno (C_3^-), butenos (C_4^-), pentano e pentenos (C_5 + C_5^-), hidrocarbonetos com 6 ou mais átomos de carbono (C_6^+), e compostos aromáticos como benzeno, tolueno e xilenos (BTX).

Ao avaliar a conversão de eteno ao longo do tempo de reação tanto na condição que maximiza a produção de propeno como na condição que favorece a formação de aromáticos notou-se que a mesma se mantém praticamente constante ao longo do tempo de reação. Com base nisso, para a avaliação da influência da adição dos metais sobre a conversão foram utilizados os valores obtidos após 5 minutos de reação.

Na condição que favorece a formação de propeno, a conversão de eteno diminuiu com a

incorporação das espécies metálicas. Este comportamento pode estar relacionado com a densidade de sítios ácidos (Figura 2) e com a força destes sítios (Figura 3). A redução da densidade de sítios dos catalisadores impregnados com Fe e com La acarretou no decréscimo da conversão. No entanto, a adição de W resultou em um pequeno aumento da quantidade de sítios ácidos e proporcionou uma queda na conversão, neste caso a força dos sítios ácidos pode ser mais relevante do que a densidade de sítios. Todos os catalisadores impregnados com espécies metálicas apresentaram uma redução na quantidade de sítios com força intermediária e um aumento na quantidade de sítios fracos, o que pode indicar que a presença de sítios com força intermediária é importante para a conversão de eteno em hidrocarbonetos.

Na condição que proporciona a formação dos compostos aromáticos, a conversão permanece no mesmo patamar (94 - 98 %) independente da impregnação com os metais.

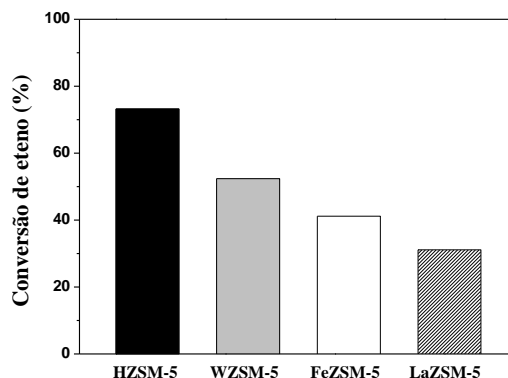


Figura 4. Conversão de eteno na condição de formação de propeno para os diferentes catalisadores HZSM-5, WHZSM-5, FeHZSM-5 e LaHZSM-5.

Ao avaliar o rendimento aos produtos na condição de propeno verificou-se que poucas mudanças ocorreram ao longo do tempo de reação para todos os catalisadores, dessa forma os resultados obtidos após 5 minutos de reação foram considerados representativos do conjunto. Tais resultados estão apresentados na Tabela 2. A adição das espécies metálicas de W, Fe e La favoreceu a formação das olefinas (C_3^- , C_4^- e C_5^-) e diminuiu o rendimento a parafinas e BTX.

Resultados similares foram obtidos para a conversão de etanol em hidrocarbonetos, onde a adição de Fe suprimiu a formação de compostos aromáticos, mas aumentou a formação de eteno e

propeno [12]. Este comportamento pode ser explicado pela supressão das reações de transferência de hidrogênio [13] que, no presente trabalho, pode ser notada pela queda na quantidade de parafinas. Lu et al. [14], ao adicionarem Fe à zeólita HZSM-5 para a reação de craqueamento de isobutano, observaram um aumento na produção de olefinas leves devido ao aumento do craqueamento do reagente [14]. A combinação de tais efeitos no mecanismo de reação resulta em uma maior quantidade de olefinas leves e menor rendimento aos aromáticos e parafinas. Resultados semelhantes podem ser notados quando a zeólita HZSM-5 foi impregnada com La, porém com esse catalisador o efeito é mais pronunciado. O mesmo resultado foi obtido no estudo da conversão de etanol utilizando uma zeólita HZSM-5 com SAR igual a 280 modificada com La, isto é, uma maior seletividade para propeno. Segundo os autores uma menor acidez favorece a produção de eteno, enquanto a formação de propeno e aromáticos é favorecida por maiores valores de acidez. Além disso, o decréscimo da acidez diminui a formação de coque, aumentando a estabilidade do catalisador [5].

Tabela 2. Rendimento aos produtos na condição de formação de propeno para os diferentes catalisadores HZSM-5, WHZSM-5, FeHZSM-5 e LaHZSM-5.

| | C ₁ -C ₄ | C ₃ ⁼ | C ₄ ⁼ | C ₅ +C ₅ ⁼ | BTX | C ₆ ⁺ |
|----------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|-----|-----------------------------|
| HZSM-5 | 13 | 31 | 14 | 5 | 33 | 4 |
| WHZSM-5 | 11 | 38 | 17 | 8 | 21 | 5 |
| FeHZSM-5 | 7 | 42 | 19 | 9 | 21 | 2 |
| LaHZSM-5 | 4 | 49 | 21 | 12 | 10 | 4 |

Para as reações realizadas na condição que favorece a formação de aromáticos, verificou-se que o rendimento aos produtos variou com o aumento do tempo de reação no caso do catalisador FeZSM-5. Por esse motivo os valores de rendimento foram avaliados após 5 minutos de reação, pois nesse tempo o efeito da presença de coque nas zeólitas pode ser desprezado.

O rendimento aos produtos na condição que favorece à formação de aromáticos está apresentado na Tabela 3.

De uma forma geral, a impregnação das espécies metálicas não alterou o rendimento a olefinas como C₃⁼, C₄⁼ e C₅⁼. Já a fração de

hidrocarbonetos com 6 ou mais átomos de carbono (C₆⁺) aumentou e o rendimento às parafinas diminuiu. A formação dos compostos aromáticos foi afetada de diferentes maneiras na presença de espécies metálicas.

Tabela 3. Rendimento aos produtos na condição de formação de compostos aromáticos para os diferentes catalisadores HZSM-5, WHZSM-5, FeHZSM-5 e LaHZSM-5.

| | C ₁ -C ₄ | C ₃ ⁼ | C ₄ ⁼ | C ₅ +C ₅ ⁼ | BTX | C ₆ ⁺ |
|----------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|-----|-----------------------------|
| HZSM-5 | 29 | 6 | 11 | 8 | 40 | 6 |
| FeHZSM-5 | 19 | 6 | 9 | 6 | 40 | 20 |
| LaHZSM-5 | 25 | 8 | 11 | 8 | 35 | 13 |
| WHZSM-5 | 17 | 3 | 6 | 4 | 44 | 26 |

A zeólita impregnada com Fe apresentou praticamente o mesmo rendimento aos compostos aromáticos e olefinas que a zeólita HZSM-5, no entanto verifica-se um aumento na quantidade de compostos C₆⁺, o que pode sinalizar uma diminuição no craqueamento destes compostos. Nota-se ainda uma queda no rendimento às parafinas.

Quando a zeólita LaHZSM-5 é utilizada há uma queda no rendimento às parafinas e aos compostos aromáticos e um aumento na fração de C₆⁺. Este comportamento foi similar ao observado na condição de produção de propeno indicando uma influência negativa das espécies de La nas reações de aromatização.

Na presença da zeólita WHZSM-5, houve um pequeno aumento no rendimento aos aromáticos, uma diminuição no rendimento a parafinas, bem como um aumento muito grande do rendimento a compostos com seis ou mais átomos de carbono. Ao mesmo tempo a menor quantidade de olefinas totais (C₃+ C₄ + C₅) foi formada, este fato pode estar relacionado à inibição das reações de craqueamento pela presença de tungstênio. O resultado obtido para essa condição foi diferente do reportado na literatura [7] na transformação de etanol, onde o tungstênio inibiu a formação de aromáticos.

A queda na quantidade de parafinas formadas indica a possibilidade de diminuição das reações de transferência de hidrogênio pelas quais estes compostos são formados. O aumento no rendimento aos aromáticos juntamente com a queda do rendimento a parafinas pode indicar que

o mecanismo de reação favorecido para a formação de aromáticos em presença de W é a desidrociclicização. Metais como Mo, W e Re suportados em zeólitas HZSM-5, HZSM-11 e MCM-22, cujos diâmetros dos poros são equivalentes ao diâmetro dinâmico da molécula de benzeno, foram considerados catalisadores ativos para a conversão de metano em aromáticos por meio da desidroaromatização. Os resultados mostraram que o aumento da acidez melhora a atividade e a estabilidade do catalisador favorecendo a reação de desidroaromatização [15].

4. Conclusões

A impregnação de espécies de Fe, La e W na zeólita HZSM-5 modificou a acidez do material que por sua vez influenciou na conversão de eteno, sendo que esta relação é mais acentuada para os catalisadores impregnados com espécies de Fe e La. Na condição que favorece o rendimento a propeno, a adição de La e de Fe aumentou o rendimento a propeno e buteno e suprimiu a formação de compostos parafínicos e aromáticos, devido à diminuição da acidez que influencia as reações de formação de aromáticos e transferência de hidrogênio. Nesta condição, a introdução de W não provocou mudanças significativas. Na condição que favorece a formação de compostos aromáticos, a zeólita impregnada com Fe apresentou comportamento semelhante ao do catalisador de partida no que diz respeito ao rendimento a BTX, mas houve um aumento na quantidade de compostos C_6^+ , assim como nas demais zeólitas, tal comportamento está associado à inibição das reações de craqueamento. A introdução de La também diminuiu a quantidade de aromáticos formada. A WHZSM-5 apresentou um aumento no rendimento a BTX e queda no rendimento a parafinas indicando que com a introdução desse metal a desidrociclicização é favorecida frente à ciclização e transferência de hidrogênio.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CENPES/PETROBRAS.

6. Referências

- [1] Z. Song, A. Takahashi, M. Mimura, T. Fujitani, *Catalysis Letters*, 131 (2009) 364.
- [2] B. Lin, Q. Zhang, Y. Wang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 10788.
- [3] K. Inoue, M. Inaba, I. Takahara, K. Murata, *Catalysis Letters*, 136 (2010) 14.
- [4] D. Fernandes, *Influência das condições operacionais na conversão de eteno em propeno e aromáticos catalisada por HZSM-5*, Dissertação de mestrado, Rio de Janeiro, Brasil, 2016.
- [5] J. Lu, Y. Liu, N. Li, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20 (2011) 423.
- [6] N. Rahimi, R. Karimzadeh, *Applied Catalysis A: General*, 398 (2011) 1.
- [7] W. Xiaoning, Z. Zhen X.Chunming, D. Aijun, Z. Li, J. Guiyuan, *Journal of Rare Earths*, 25 (2007) 321.
- [8] K. Inoue, K. Okabe, M. Inaba, I. Takahara, K. Murata, *Reaction Kinetics Mechanism and Catalysis*, 101 (2010) 477.
- [9] K. Inoue, K. Okabe, M. Inaba, I. Takahara, K. Murata, *Reaction Kinetics Mechanism and Catalysis*, 101 (2010) 227.
- [10] M. Inaba, K. Murata, I. Takahara, K. Inoue, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86 (2011) 95.
- [11] K. Murata, M. Inaba, I. Takahara *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 51 (2008) 23.
- [12] M. Inaba, K. Murata, M. Saito, I. Takahara *Green Chemistry*, 9 (2007) 638.
- [13] K. Van der Boght, V. Galvita, G. Marin, *Applied Catalysis A: General*, 492 (2015) 117.
- [14] J. Lu, Z. Zhao, C. Xu, P. Zhang, A. Duan, *Catalysis Communications*, 7 (2006) 199.
- [15] N. Amin, Kusmiyat *Journal of Natural Gas Chemistry*, 13 (2004) 148.

AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM ÓXIDO DE NIÓBIO MODIFICADOS COM Mg, Ca ou Sr NA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

André Rosa Martins^{a,*}, João Lucas Silva de Sousa^a, Luciene Santos Carvalho^b, Doris Ruiz^c, Karina Tamião de Campos Roseno^d

^a*Grupo de Estudo em Materiais e Catálise/Instituto Federal da Bahia/Campus Porto Seguro/Porto Seguro, Bahia, Brasil.*

^b*Grupo de Estudo em Materiais e Catálise/Instituto Federal da Bahia/Campus Camaçari/Camaçari, Bahia, Brasil.*

^c*Facultad de Ciencias Químicas/Universidad de Concepcion/Concepcion, Chile.*

^d*Laboratório de Pesquisa e Inovação em Processos Catalíticos/Departamento de Engenharia Química/Escola Politécnica da Universidade de São Paulo/São Paulo, Brasil.*

*E-mail: andremartins@ifba.edu.br

Resumo

Neste trabalho, foram desenvolvidos catalisadores de níquel suportado em óxido de nióbio, modificados com íons de metais alcalinos terrosos. Os sólidos foram preparados por impregnação simultânea dos sais de níquel e dos metais alcalinos terrosos sobre óxido de nióbio, de forma a manter razão atômica Ni:M:Nb = 0,26:0,12:0,75, sendo M = Mg, Ca e Sr. As amostras foram tratadas termicamente a 600 °C por 2 h. Os sólidos foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de difração de elétron, medida de área específica e redução à temperatura programada. Por fim, os catalisadores foram avaliados na oxidação parcial de metano. Foram obtidas diferentes fases (Nb₂O₅, NiNb₂O₆, NiO). Além disso, a adição dos metais alcalinos terrosos dificultou a redução das espécies de níquel. O estrôncio foi o dopante que alterou mais significativamente a estrutura e o perfil de redução dos sólidos. O material sem dopante e aquele dopado com magnésio foram os que apresentaram melhor desempenho na reação de oxidação parcial do metano, comparados àqueles com cálcio e estrôncio.

Palavras chave: catalisador de níquel, óxido de nióbio, alcalinos terrosos, oxidação parcial do metano.

Abstract

In this work, nickel catalysts supported on niobium oxide, modified with alkaline earth metal ions, were studied. The solids were prepared by simultaneous impregnation of nickel salts and earth alkaline metals on the niobium oxide, in order to maintain atomic ratio Ni: M: Nb = 0.26: 0.12: 0.75, where M = Mg, Ca and Sr. The samples were heated at 600 °C for 2 h. The solids were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, electron diffraction spectroscopy, area measurements and temperature programmed reduction. Finally, catalysts were evaluated in the partial oxidation of methane. Different phases (Nb₂O₅, NiNb₂O₆, NiO) were obtained. Besides, an addition of the alkaline earth metals hindered the reduction of nickel species. Strontium was the dopant that most significantly altered the structure and the solid reduction profile. The solid without dopant and that doped with magnesium showed better conversion results in the partial oxidation reaction of methane compared to those with calcium and strontium.

Keywords: nickel, niobium, earth alkaline metals, partial oxidation of methane.

1. Introdução

O interesse mundial no desenvolvimento de tecnologias com base na sustentabilidade e no uso de fontes de energia alternativas aos combustíveis fósseis tem crescido constantemente. Dentro desse cenário, o hidrogênio é apontado como a principal fonte de energia do futuro. A principal forma de produção de hidrogênio atualmente é a reforma a vapor de metano [1–3]. Por outro lado, a reação de oxidação parcial do metano (POM, *Partial Oxidation of Methane*, equação (1)) tem atraído atenção para a produção do gás de síntese, pois trata-se de uma reação exotérmica, necessitando de menos energia comparada a convencional e endotérmica reação de reforma a vapor do metano (SMR, *Steam Methane Reforming*, equação (2)).



Entre as principais reações de reforma de metano, a oxidação parcial do metano é a mais rápida, nas condições industriais. Entretanto, uma vez que se trata de uma reação exotérmica, é exigido um rigoroso controle de temperatura para que não haja combustão completa, o que poderia resultar na destruição do catalisador. A produção de hidrogênio, a partir da reforma de metano ou de etanol, é conduzida na presença de um catalisador, a fim de diminuir a temperatura de reação e aumentar a seletividade a hidrogênio. Os catalisadores eficientes devem, em especial, promover a desidrogenação da molécula pela ruptura das ligações C-H. Em geral, os catalisadores com essa propriedade são ativos em todos os tipos de reforma. Especialmente os metais nobres (ródio, platina, irídio e rutênio) e alguns metais não nobres (níquel, cobalto e cobre) apresentam essa propriedade [4].

Os catalisadores baseados em níquel destacam-se por serem ativos, seletivos e de baixo custo. O aprimoramento do catalisador de níquel, de forma a torná-lo mais resistente à desativação, tem sido alcançado com alterações no suporte e/ou na fase ativa, de forma a melhorar as propriedades catalíticas e a resistência do níquel à desativação [4, 5]. Em relação ao suporte, óxidos de nióbio vêm sendo intensamente investigados como componente de catalisadores, tanto como suporte quanto como fase ativa, em diversas reações [6].

Compostos de nióbio podem apresentar como desvantagem uma acidez elevada. Esta promove a formação de coque e, conseqüentemente, a desativação do catalisador [7, 8]. Portanto,

alterações promissoras podem ser feitas pela adição de óxidos de caráter básico, o que dificulta a deposição de coque na superfície do catalisador [9].

Uma solução para esse problema pode ser a adição de modificadores ao suporte, como óxidos de metais alcalinos (Na, K) e alcalinos terrosos (Mg, Ca, Sr), que por terem caráter básico diminuem a acidez do suporte e, como consequência, a quantidade de depósitos carbonáceos em sua superfície [9]. Para catalisadores baseados em Ni/Al₂O₃, por exemplo, já se constatou a redução da acidez e do teor de coque após a adição de óxidos de metais alcalinos à sua composição [10, 11]. Porém, outras propriedades do catalisador podem ser alteradas de forma significativa pela presença de modificadores básicos, como a dispersão metálica, o grau de redução das espécies da fase ativa e sua interação com o suporte, o que também afeta a atividade e a seletividade de catalisadores de reforma de metano [10, 12].

Dessa forma, este trabalho buscou investigar as propriedades de catalisadores de níquel suportado em óxido de nióbio modificados com metais alcalinos terrosos, obtidos por impregnação.

2. Experimental

Os sólidos foram preparados por impregnação simultânea dos sais precursores do níquel e dos metais alcalinos terrosos no óxido de nióbio. Dessa forma, o suporte (óxido de nióbio hidratado) foi misturado a uma solução de nitrato de magnésio e nitrato de níquel, sob agitação e aquecimento a 60 °C. Em seguida, o material foi seco por 24 h a 110 °C e, por fim, calcinado em 600 °C por 2 h (NiMgNb). O procedimento foi repetido, a fim de produzir os sólidos com cálcio (NiCaNb) e estrôncio (NiSrNb). Todas as amostras foram preparadas de forma a manter um teor de níquel de 15%(m/m) e uma relação estequiométrica Ni:M:Nb = 0,26:0,12:0,75, sendo M = Mg, Ca e Sr.

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), medida da área específica (pelo método de B.E.T.) e redução à temperatura programada (TPR).

Os difratogramas foram obtidos usando-se um equipamento XRD600 da Shimadzu, com filtro de níquel. A amostra foi exposta à radiação de CuK α , gerada a 30 kV e 20 mA, empregando uma varredura na faixa de 10 a 80°.

As imagens deMEV foram obtidas através do equipamento VEGA 3 Tesca a 15 kV. Análises de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) foram realizadas para identificar a composição química qualitativa em um aparelho Oxford Instruments de X-act acoplado ao microscópio eletrônico.

Os experimentos de fisissorção de nitrogênio foram realizados a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, em um equipamento da Micromeritics, modelo TriStar II 3020. Antes das medidas de área específica e porosidade, cerca de 0,1g das amostras foi submetida a um tratamento prévio, visando à limpeza da superfície, com um fluxo de He (50 mL min^{-1}) e com desgaseificação a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 h.

As análises de TPR foram conduzidas em um equipamento AutoChem II 2920, da Micromeritics. Antes das medidas, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento para a eliminação de compostos voláteis, durante o qual cada amostra (0,025 a 0,150 g) foi mantida sob fluxo de nitrogênio por 30 mLmin^{-1} , a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Durante a análise, as amostras foram aquecidas ($10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$) na faixa de 30 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de 30 mLmin^{-1} de uma mistura 5% H_2 em N_2 .

Os catalisadores foram avaliados na reação de oxidação parcial do metano, a pressão atmosférica e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uma massa de 60 mg de amostra foi posicionada entre duas camadas de lã de quartzo em um reator de quartzo na forma de “U” com fluxo descendente, aquecido por um forno com programador de temperatura. A temperatura do fluxo foi medida com um termopar instalado na altura do leito e controlada por um regulador. Antes dos testes catalíticos, as amostras foram reduzidas em fluxo de H_2 a $50\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Em seguida. Os testes catalíticos foram conduzidos com razão de alimentação $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$ e vazão total de $200\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. Os gases efluentes do reator foram analisados em um cromatógrafo a gás Perkin Elmer N2000, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna capilar (Carboxen 1010), utilizando He como gás de arraste. Os produtos identificados foram H_2 , CO , CO_2 , eteno e etano. Os gases de alimentação CH_4 e O_2 e o gás de redução H_2 eram de alta pureza (99,995%).

3. Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras. Em todos os sólidos ocorreu a formação de óxido de nióbio (Nb_2O_6) de estrutura ortorrômbica (ICSD 96-210-6535). Os picos que identificam essa fase aparecem com mais

intensidade na amostra com cálcio, indicando a formação de partículas maiores e/ou de estrutura mais cristalina. Também foi identificada a formação de niobato de níquel (Nb_2NiO_6), de estrutura ortorrômbica (ICSD 96-810-3680), especialmente na amostra com cálcio. A fase de niobato de níquel tetragonal (ICSD 96-200-2318) foi identificada na amostra sem dopante e nas amostras dopadas com magnésio e estrôncio. Por outro lado, a formação dessa fase não foi favorecida na amostra dopada com cálcio. A segregação de óxido de níquel (NiO) de estrutura cúbica (ICSD 96-591-0321) é evidenciada especialmente nas amostras dopadas com magnésio e cálcio. Por outro lado, apenas no sólido dopado com cálcio foi possível identificar a presença do óxido do dopante segregado (ICSD 96-900-6704).

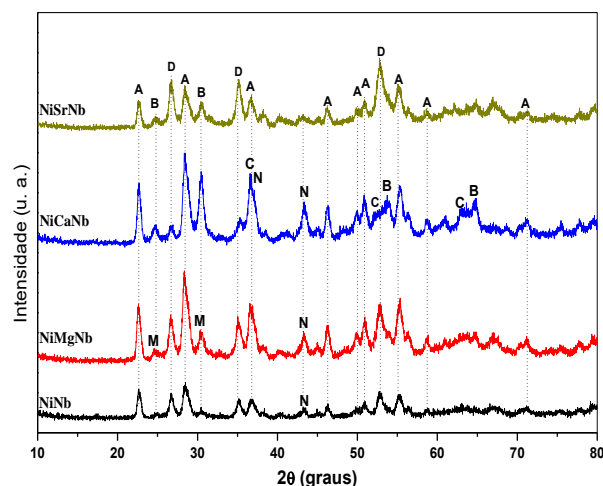


Figura 1. Difrátogramas de raios X. A - Nb_2O_5 - ortorrômbico; B - Nb_2NiO_6 - ortorrômbico; N - NiO - cúbico; D - $\text{Nb}_{1,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_4$ - tetragonal; C - CaO - cúbico; M - MgNb_2O_6 - ortorrômbico.

Os resultados de EDS (Figura 2) confirmam a presença das espécies metálicas esperadas em cada amostra. Além disso, os resultados não indicam a presença de contaminantes. As micrografias mostram que os sólidos apresentaram textura semelhante, com aglomerados e ausência de superfície lisa. Isso pode indicar que a natureza do dopante não alterou significativamente a textura dos sólidos.

Os sólidos apresentaram valores de área específica baixos, entre $4,0$ e $7,0\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Tabela 1), típicos de óxido de nióbio[8]. Não houve variação no volume de poros ou no diâmetro de poros com a adição dos metais ao niobato de níquel, mas observou-se um pequeno aumento na área específica, e o efeito foi mais pronunciado com a presença de magnésio.

Tabela 1. Valores de área específica (B.E.T.), volume de poro (B.J.H.) e diâmetro de poro (B.J.H.) das amostras.

| Amostra | Sg (m ² g ⁻¹) | Volume de poro (cm ³ g ⁻¹) | Diâmetro de poro (nm) |
|---------|--------------------------------------|---|-----------------------|
| NiNb | 4,4 | 0,03 | 33 |
| NiMgNb | 6,2 | 0,04 | 27 |
| NiCaNb | 5,7 | 0,03 | 28 |
| NiSrNb | 5,0 | 0,03 | 31 |

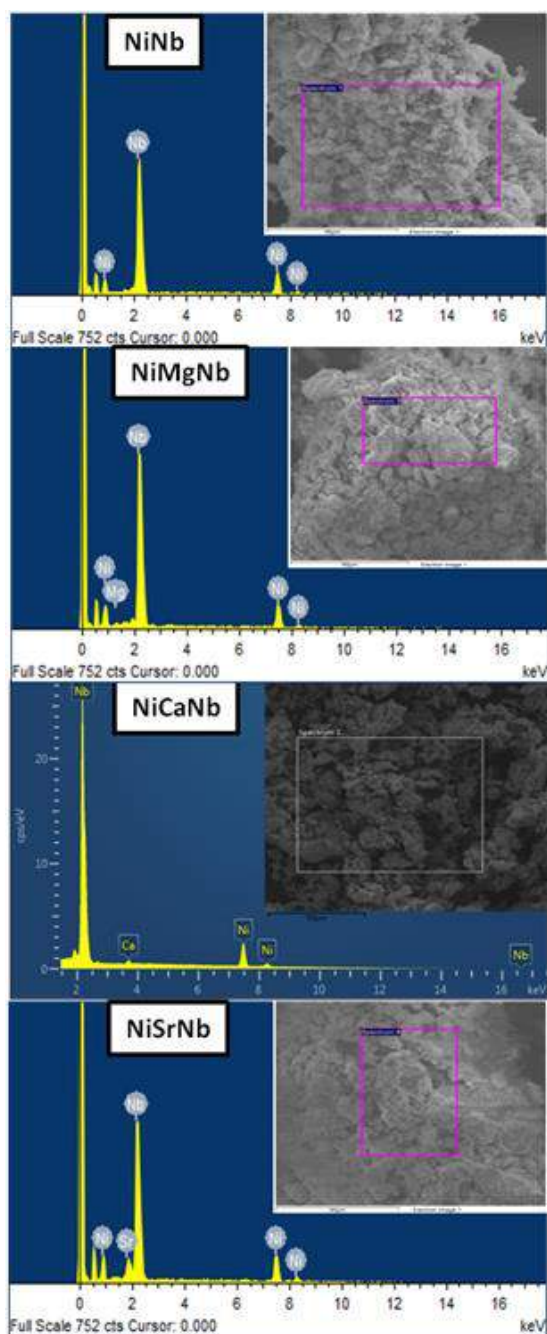


Figura 2. Espectros de EDS e imagens de MEV das amostras.

As curvas de TPR das amostras (Figura 3) apresentam quatro principais regiões de redução. A redução das amostras inicia-se em 325°C, nos sólidos sem dopante e dopado com cálcio. O primeiro ombro centrado em 380 °C, na amostra sem dopante, é atribuído à redução das partículas de óxido de níquel segregado. Um ombro isolado, centrado em 600 °C, também na amostra sem dopante, é atribuído à redução das partículas de óxido de níquel com alta interação com o suporte.

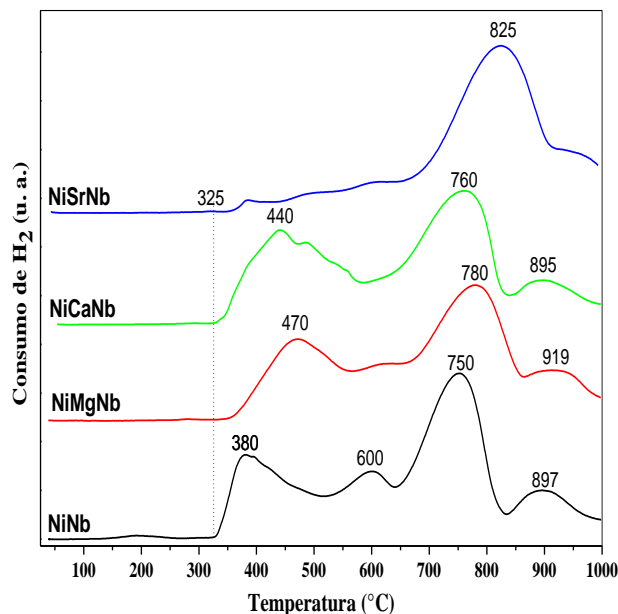


Figura 3. Perfis de TPR dos catalisadores.

O ombro centrado entre 750-780 °C, nos sólidos sem dopante ou dopados com magnésio ou cálcio, é atribuído à redução das espécies de níquel no niobato. Por fim, o último ombro, centrado em 895-919 °C, é atribuído à redução de óxidos de nióbio. Observou-se que a presença dos dopantes aumentou a interação do níquel com o óxido de nióbio, especialmente no caso do estrôncio. Dessa forma, a redução das espécies de niobato de níquel na amostra NiSrNb ocorreu em temperatura mais elevada (825 °C), em relação às demais amostras.

As Figuras 4, 5 e 6 mostram, respectivamente, as conversões de CH₄, O₂ e a razão H₂/CO obtidas na reação de POM para os catalisadores estudados. Verifica-se que os catalisadores NiNb e NiMgNb apresentaram valores de conversão inicial de CH₄ e de O₂ em torno de 20% e 48%, respectivamente, que diminuiram bastante com o tempo de reação. Por outro lado, as amostras dopadas com Sr e Ca praticamente não foram ativas na reação de POM.

O níquel é um potencial substituto de metais nobres como fase ativa de catalisadores para reações de reforma do metano, especialmente por

seu baixo custo. No entanto, apresenta a desvantagem da desativação rápida, atribuída à formação de coque durante a reação de POM [13,14]. Uma possibilidade para minimizar a desativação por deposição de carbono é tornar as espécies metálicas altamente dispersas na superfície do catalisador [15, 16]. No entanto, os catalisadores do presente trabalho não mostraram as características que os tornariam ativos na reforma do metano, ou seja, formaram aglomerados, fases segregadas e apresentaram áreas específicas baixas, como observado por meio das técnicas de caracterização empregadas. Apesar disso, notou-se que duas das amostras, NiNb e NiMgNb, apresentaram atividade inicial, mas desativaram rapidamente. Isso pode ser atribuído ao fato de que, no início da reação, havia mais espécies de níquel livres na superfície desses catalisadores, capazes de converter o metano e o oxigênio em outros produtos (CO, CO₂ e H₂O). Entretanto, no decorrer do processo, a pequena quantidade de Ni disperso pode ter sido encoberta por depósitos de carbono, enquanto a maior parte do Ni, permanecendo em interação forte com o óxido de nióbio, ficou inativa na reação. De acordo com a literatura [13], o Nb₂O₅ pode passivar o Ni, quando interagindo com o mesmo, reduzindo sua atividade de desidrogenação e hidrogenólise.

Etano e eteno também foram subprodutos de reação, e suas quantidades aumentaram com o tempo. Este aumento foi maior com o catalisador NiNb do que com o NiMgNb. A formação destes hidrocarbonetos é atribuída à ocorrência de reações secundárias, em particular a associação oxidativa do metano, que forma etano (3), e em paralelo a desidrogenação do C₂H₆ a C₂H₄ (4) [17].

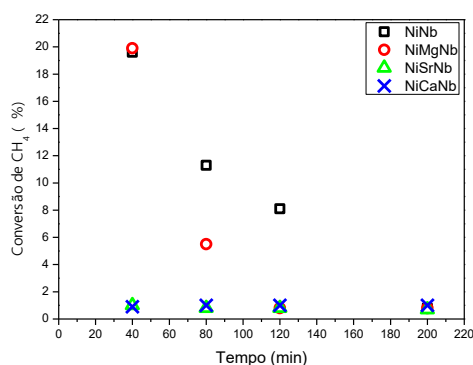


Figura 4. Conversão de CH₄, em função do tempo, com os catalisadores na POM, a 700°C.

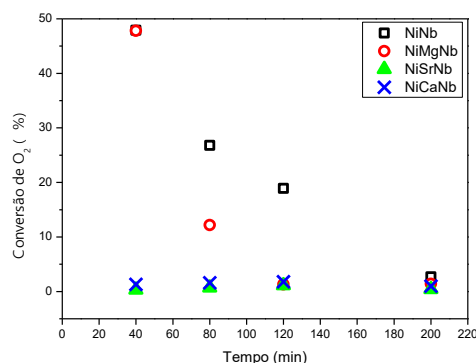


Figura 5. Conversão de O₂, em função do tempo, com os catalisadores na POM a 700°C.

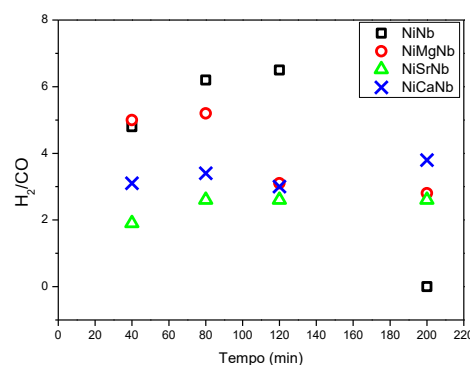
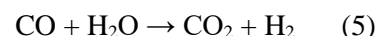


Figura 6. Razão H₂/CO, em função do tempo, com os catalisadores na POM a 700°C.

A alta razão H₂/CO observada pode ser atribuída à predominância das reações de reforma a vapor e reação de shift (5).



4. Conclusões

Neste trabalho foram desenvolvidos catalisadores do tipo Ni/MNb₂O₅ (M=Mg, Ca, Sr), com relação estequiométrica Ni:M:Nb = 0,26:0,12:0,75, por impregnação simultânea e sucessiva do dopante e do níquel sobre a nióbia. Pôde-se observar que: (i) o método de preparação usado conduziu a sólidos com diferentes fases, compostas por óxidos segregados dos metais e niobatos de níquel; (ii) a adição de dopantes alterou a estrutura do Ni/Nb₂O₅, sendo este efeito mais pronunciado com o estrôncio; (iii) a adição de estrônciodificultou a redução das espécies de níquel; (iv) o sólido sem dopante e aquele dopado com magnésio apresentaram atividade inicial na reação de oxidação parcial do metano, ao contrário daqueles dopados com cálcio ou estrôncio, mas desativaram rapidamente,

provavelmente devido à passivação das espécies de níquel ativas pela interação com o óxido de nióbio.

M. Schmal, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016) 18178.

5. Agradecimentos

À PRPGI/IFBA pelo auxílio financeiro, e à CBMM pela doação do óxido de nióbio.

6. Referências

- [1] A. R. Martins, E. Y. Tanabe, F. W. Lima, E. M. Assaf, M. C. Rangel, in *11th European Congress on Catalysis, Lyon, 2013*, 3–4.
- [2] S. Dunn, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2012) 235.
- [3] A. Carrero, J. A. Calles, A. J. Vizcaíno, *Chem. Eng. J.*, 163 (2010) 395.
- [4] L. A. Silva, A. R. Martins, A. Ballarini, S. Maina, C. Rangel, *Rev. Matéria*, 22 (2017) 11802.
- [5] G. P. Berrocal, A. L. M. da Silva, J. M. Assaf, A. Albornoz, M. do C. Rangel *Catal. Today*, 149 (2010) 240.
- [6] O. F. Lopes, V. R. De Mendonça, F. B. F. Silva, E. C. Paris, C. Ribeiro, *Quim. Nov.*, 38 (2015) 106.
- [7] F. Alves da Silva, I. Dancini Pontes, G. T. Wurzler, C. G. Alonso, A. Medina Neto, M. H. N. O. Scaliante, M. DeSouza, N. R. C. Fernandes-Machado, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, (2016) 8111.
- [8] C. Nico, T. Monteiro, M. P. F. Graça, *Prog. Mater. Sci.*, 80 (2016) 1.
- [9] L. S. Carvalho, A. R. Martins, P. Reyes, M. Oportus, A. Albornoz, V. Vicentini, M. do C. Rangel, *Catal. Today*, 142 (2009) 52.
- [10] Z. Alipour, M. Rezaei, F. Meshkani, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20 (2014) 2858.
- [11] Z. Alipour, M. Rezaei, F. Meshkani, *Fuel*, vol. 129, pp. 197–203, Aug. 2014.
- [12] A. R. Martins, L. S. Carvalho, P. Reyes, J. M. Grau, M. do C. Rangel, *J. Mol. Catal. A Chem.*, (2016).
- [13] L. T. Santos, E. B. Pereira, J. Llorca, P. Ram, D. Piscina, M. M. Pereira, *Catal. Today*, vol. 78, pp. 459–465, 2003.
- [14] M. de S. Santosa, R. C. R. Neto, F. B. Noronha, P. Bargiela, M. da G. C. da Rocha, C. Resini, E. Carbó-Argibay, R. Fréty, S. T. Brandão, *Catal. Today*, 299 (2018) 229.
- [15] Zhaoyin Hou, P. Chen, H. F. Tatsuak, X. Zheng, Yashima, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 555.
- [16] F. Pompeoa, N. N. Nichioa, M. G. González, M. Montes, *Catal. Today*, 107 (2005) 856.
- [17] K. T. C. Roseno, R. Brackmann, M. A. Silva,

IRON-MODIFIED MESOPOROUS MATERIALS AS CATALYSTS FOR ODS OF SULFUR COMPOUNDS

Lorena P. Rivoira*, Juliana M. Juárez, María L. Martínez, Andrea R. Beltramone

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina.

*E-mail: lrivoira@frc.utn.edu.ar

Resumen

Se aplicaron catalizadores mesoporosos modificados con hierro (Fe) en la desulfuración oxidativa (ODS) de dibenzotiofenos (DBTs), utilizando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como oxidante y acetonitrilo como solvente. Los soportes utilizados fueron SBA-15, MCM-48, CMK-3 y CMK-1. El hierro se incorporó mediante impregnación húmeda utilizando nitrato de hierro. Los catalizadores se caracterizaron por XRD, isoterma de N_2 , TEM, XPS e ICP. Hemos desarrollado catalizadores con gran área específica y volumen de poro, distribución estrecha del tamaño de mesoporos y especies de hierro altamente dispersas. Se probaron los catalizadores en desulfuración oxidativa de diferentes compuestos de azufre tales como benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetil dibenzotiofeno 4,6-DMDBT). El catalizador preparado con CMK-3 como soporte fue el más activo para la reacción de ODS. La buena actividad se relacionó con la elevada dispersión de óxidos de hierro, principalmente en la fase magnetita. En la oxidación de DBT y utilizando Fe-CMK-3 se estudiaron la temperatura, peróxido de hidrogeno y concentración inicial de azufre. Se determinaron las condiciones óptimas de operación. Fe-CMK-3 es un catalizador activo y estable para ser aplicado en el proceso industrial de ODS.

Palabras clave: SBA-15, MCM-48, CMK-3, CMK-1, Dibenzotiofeno, Fe.

Abstract

Fe-modified mesoporous catalysts were used in the oxidative desulfurization (ODS) of dibenzothiophenes (DBTs) using hydrogen peroxide (H_2O_2) as oxidant and acetonitrile as solvent. SBA-15, MCM-48, CMK-3 and CMK-1 were used as supports. Iron was incorporated using iron nitrate by wetness impregnation. The catalysts were characterized by XRD, N_2 isotherms, TEM, XPS and ICP. We developed catalysts with high specific surface area, pore volume and narrow mesopore size distribution and highly dispersed Fe-species. The catalysts were tested in the oxidative desulfurization of different sulfur compounds as benzothiophene (BT), dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyl dibenzothiophene (4,6-DMDBT). The catalyst prepared using CMK-3 as support was the most active for the ODS reaction. The good activity was related with the high dispersion of the iron oxides, mainly in the magnetite phase. Temperature, hydrogen peroxide and sulfur initial concentration were studied using Fe-CMK-3 in the oxidation of DBT. The optimal operation conditions were determined. Fe-CMK-3 is an active and stable catalyst to be applied in the industrial process of ODS.

Keywords: SBA-15, MCM-48, CMK-1, CMK-3, Dibenzothiophene, Fe.

1. Introduction

The elimination of sulfur compounds present in the crude oil is crucial since they cause environmental pollution mainly because of the emission of SO_x in the air producing acid rain. Therefore, mandatory environmental regulations have been legislated all over the world so the top permitted content of sulfur in diesel is 15 ppm. The conventional hydrodesulfurization (HDS) process is not enough to reach the expected value because of the presence of some substituted BTs and DBTs. ODS is a promising alternative process that occurs under mild reaction conditions [1], involving the oxidation of sulfur compounds present in diesel to form sulfoxides and sulfones. These substances are highly polar and hence easily removed by extraction with solvent. Oxidant agent commonly used is hydrogen peroxide [2]. Since Diesel is a non-polar liquid while H₂O₂ is a polar one, a polar solvent is needed. The polar products formed remain in the polar phase (solvent) and then, they can be easily removed from the operation unit by a simple liquid-liquid extraction or decantation. Among the potential polar solvents, dimethylformamide and acetonitrile are the most efficient in this three-phase reaction system in order to find the best performance. Mesoporous materials have been tried in many investigations showing potential catalytic applications, silica materials provide excellent intrinsic properties such as low toxicity, excellent chemical stability, narrow pore size and versatile functionalization. They also have the capability of being platforms or hard template to create other mesoporous material, such as CMK-3 from SBA-15 [3]. Transition metals are commonly used as catalyst in ODS such as Mo, Mn, Sn, Fe, Zn, V and Ti [1, 4-7]. Abdul-Kadhim et al. [5] applied successfully Fe-ZnO catalyst for ODS of model fuel. They determined that Fe-loading influenced the DBT removal efficiency in presence of H₂O₂ as oxidant. However, iron oxides or iron-supported catalyst were not studied in extent for the ODS of sulfur contents. In this work, we propose the application of different supports as SBA-15, MCM-48, CMK-1 and CMK-3 for the preparation of Fe-catalysts. FeO_x nanoparticles are incorporated over different supports in order to find the most active and stable catalyst for ODS of sulfur compounds using hydrogen peroxide as oxidant and acetonitrile as polar solvent.

2. Experimental

2.1. Synthesis of SBA-15

The materials used in the synthesis of SBA-15 were tetraethylortosilicate (TEOS 98%, Sigma-

Aldrich) and copolymer P123 as the silica source and the surfactant, respectively. A certain amount of surfactant was added into a 2 M solution of HCl and the corresponding mixture stayed in a bath at 50°C. TEOS was incorporated under vigorous stirring (for 5 min) once P123 was dissolved. The synthesis was kept under static conditions for 24 h. Then, the mixture was heated up to 80°C for 72 h. The material obtained was filtered, washed with distilled water three times and dried overnight at 50°C. The molar composition was 1TEOS:158H₂O:6HCl:1.6×10⁻² P123. Later, the hybrid material was placed into an ethanol/water solution to eliminate the template agent. The material achieved was filtered and washed repeatedly, and finally dried in air at 50°C. The sample was calcined at 500°C, under N₂ flow, followed by another calcination at 500°C in air for 5 h.

2.2. Synthesis of MCM-48

The mesoporous silicate MCM-48 was synthesized by hydrothermal procedure [8] TEOS was used as source of silica and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, Sigma-Aldrich) as a surfactant. Briefly, NaOH, Sigma-Aldrich and CTAB were dissolved in deionized water and TEOS was added to this solution dropwise under continuous stirring. The molar composition was TEOS: 0.48NaOH: 0.48CTAB: 55H₂O. The obtained gel was transferred into a Teflon bottle and maintained at 100°C during 3 days. Afterwards, HCl solution was added in order to adjust the pH, and then the synthesis was kept 3 days at 100°C. The resultant was filtered, washed and dried in air at room temperature. In order to remove the surfactant, the material was calcined at 500°C, under 20 mL/min of N₂ flow, followed by another calcination at 500°C in air for 5 h.

2.3. Synthesis of CMK-3 and CMK-1

The synthesis of the mesoporous carbons were carried out by nanocasting strategy using the mesoporous SBA-15 and MCM-48 as template, respectively. Sucrose was used as the carbon precursor, according to the method reported previously [9]. In detail, 1.1g of the carbon precursor was dissolved in a solution of H₂SO₄ (0.14g) and deionized water (5g). The template SBA-15 or MCM-48 were added to this solution and then dried at 100°C. The mixture was heated at 160°C and maintained at this temperature for 6 h. A second impregnation of sucrose was performed to guarantee the complete filling of pores of the siliceous material. The brown powder obtained was then dried and thermally treated at

160°C for 6 h. To achieve the total carbonization of the sucrose, it was heated up to 900°C with a slope of 10°C/min under nitrogen flow (20 mL/min). A solution of HF (5wt.%) was used to remove the silica at room temperature.

2.4. Catalyst preparation

The catalysts were prepared by wetness impregnation using $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as source of iron. The iron precursor was dissolved in deionized water and the different supports were added to this solution. Afterwards, the mixture was placed in a rotary evaporator to remove excess of water at about 60°C and 60 rpm. Later, the samples were dried at 100°C. When CMK-3 and CMK-1 were used as supports, the materials were thermally treated in a dynamic inert (N_2) atmosphere at 550°C. While SBA-15 and MCM-48 were calcined in air at 550°C for 6 h. The nominal percentage of Fe has been 2 wt.% with respect to the support in the final material. The samples were denoted: Fe-SBA-15, Fe-MCM-48, Fe-CMK-1 and Fe-CMK-3.

2.5. Characterization of the catalysts

X-ray diffraction patterns of nanostructured materials were recorded with an X'Pert Pro PANalytical diffractometer. The isotherms of N_2 adsorption/desorption at -196°C were measured on ASAP 2020 equipment. X-ray Photoelectron Spectra (XPS) were obtained on a MicrotechMultilb 3000 spectrometer. An estimated error of ± 0.1 eV can be assumed for all measurements.

2.6. Catalytic activity

The oxidation of the sulfur compounds (DBT, BT, and 4,6DMDBT) was carried out using H_2O_2 (30 wt.%) as oxidant agent. The reactions were performed in a 3 phase system (L-L-S). The liquid phases are, dodecane to simulate diesel and acetonitrile as the polar solvent, and the solid phase is the catalyst. The solid catalyst (60 mg) was suspended under magnetic stirring (750 rpm) in 20 mL of a solution of 500 ppm of S as DBT (or other) in acetonitrile. Immediately after, the indicated amount of H_2O_2 was added at constant temperature (60°C). The conversion of the sulfur compound was measured considering the reduction of the sulfur content in the non-polar phase after decantation. The samples were analyzed qualitatively by gas chromatography (GC) equipped with FID and PFPD detectors. The products were confirmed in the polar phase using a Shimadzu GC. 98 % of the products were identified in all cases. The sulfone was the only product present in the solution, while sulfoxide or cracking products were absent.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the catalysts

3.1.1. XRD

Small-angle pattern of the supports and the modified samples are depicted in Figure 1 and 2. Figure 1 shows the XRD patterns of the siliceous samples. SBA-15 and Fe-SBA-15 exhibit well-resolved diffraction peaks with p6mm hexagonal symmetry characteristic of mesostructured SBA-15. Additionally, Figure 1 shows the XRD pattern of MCM-48 and Fe-MCM-48 samples. Alongside (2 1 1) and (2 2 0) two diffraction peak consistent to the Ia3d space group of MCM-48 [9], also we can observe the well resolved diffraction peaks belonging to Ia3d space group ((4 2 0), (3 3 2), and (3 2 1), (4 0 0), (4 2 2), (4 3 1)). This indicate that the characteristic of MCM-48 mesoporous was achieved. The XRD patterns of Fe-SBA-15 and Fe-MCM-48 indicate that hexagonal and cubic structure of SBA-15 and MCM-48, respectively, was maintained after the impregnation with the iron source. However, it can be noted that the plane (1 0 0) for the Fe-SBA-15 and the plane (2 1 1) for the Fe-MCM-48 slightly shifts to higher 2θ angles, indicating the anchoring of the iron species through the surface oxygen groups of the pristine supports.

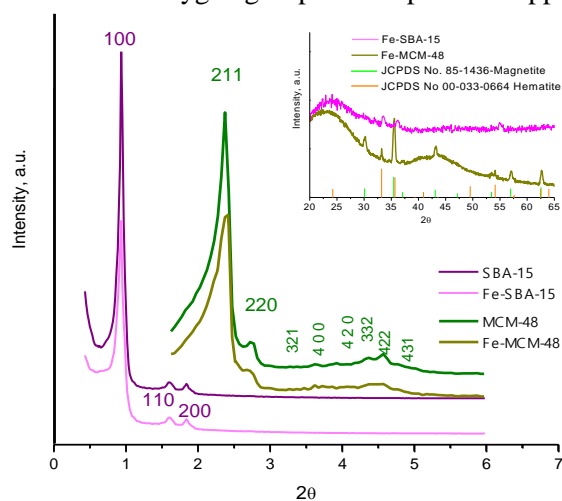


Figure 1. Small-angle XRD patterns of the siliceous synthesized samples. Inset: Wide-angle XRD patterns of the siliceous samples.

As can be seen in Figure 2, the mesoporous carbon CMK-3 presents two distinctive peaks that can be indexed to the (1 0 0) and (1 1 0) planes, characteristics of the ordered hexagonal mesostructured of the support [8]. The carbon CMK-1 exhibits a different pattern relative to MCM-48 (Figure 1). The pattern presents the typical peaks indexed to the (110) and (211) reflections planes of the I4132 space group [10]. A shift to higher 2θ angles was also observed for the carbonous Fe-modified samples indicating the

presence of iron particles inside the structure. The Inset of Figure 1 shows the diffraction patterns between 20 and 65° of 2θ of the siliceous Fe-modified samples. Both patterns show a wide diffraction peak at a 2θ value of 23°, which can be attributed, according to literature, to the amorphous material framework structure [11]. The wide-angle XRD patterns of the Fe-modified CMK-3 and Fe-modified CMK-1 samples are shown in the Inset of Figure 2, they have two broad diffraction peaks at 2θ ≈ 25° and 43° that can be ascribed to the (0 0 2) and (1 0 0) planes of typical graphite carbons [12]. Each Inset also shows the pattern of hematite and magnetite for reference. No diffraction signals corresponding to iron oxides were observed in Fe-CMK-3 material. This suggests that the iron species are highly dispersed and with nanometric dimensions below the limit size for detection [13].

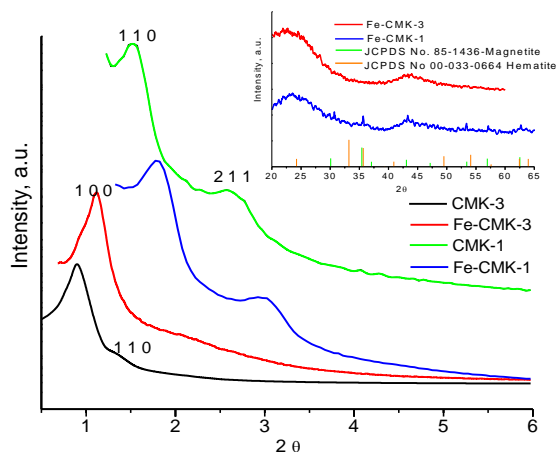


Figure 2. Small-angle XRD patterns of the carbonous synthesized samples. Inset: Wide-angle XRD patterns of the carbonous samples.

In the sample Fe-SBA-15 the peaks are wider than the ones of the Fe-MCM-48, indicating that the Fe-nanoparticles are smaller and more dispersed when the iron is deposited on SBA-15 material. Thus, the mesoporous material Fe-SBA-15 shows the presence of hematite phase, with absence of magnetite phase. Additionally, the MCM-48 mesoporous materials present diffraction peaks corresponding to hematite and magnetite phase. The pattern of Fe-CMK-1 suggests that the Fe-nanoparticles are present in the cubic phase of magnetite. Magnetite is oxidized to hematite in the calcination process, for that reason the siliceous supports present mainly hematite as active site. The absence of calcination in the case of the carbons explains the presence of magnetite phase. In all cases, the lack of prominent reflections indicates that no crystalline bulk material has been formed.

3.1.2. N₂ adsorption-desorption isotherms

Isotherms are not shown; however, we observed a type IV isotherm for both siliceous samples,

characteristic of mesoporous materials, with H1 type hysteresis loop, according to the IUPAC classification. The Fe-modified carbon catalysts present nitrogen sorption isotherms of type IV according to the IUPAC classification, which implies the mesoporous structure, and H2 type hysteresis loop that indicates hexagonal cylindrical pores. The mesoporous pore distribution of the Fe-modified samples is listed in Table 1. From this analysis, we can conclude that that mesoporous structure of the supports has been retained, and there is no collapse of the framework after the incorporation of Fe in all the structures.

3.1.3. Textural properties

The surface areas of the mesoporous supports range from 775 to 1300 m²/g and decrease with iron incorporation. After incorporation of iron, the pore size and volume decreases slightly in SBA-15 and CMK-3 and dramatically in the case of MCM-48 and CMK-1. The decrease in area, pore size and volume are due to the blocking of the pores, since these supports possess small pore size and the iron species size are larger than the pores in this case.

Table 1. Textural and structural properties of the samples.

| Sample | Fe, wt.% ^a | Area (m ² /g) ^b | Vp ^c (cm ³ /g) | Vmes ^d (cm ³ /g) | Dp ^e (nm) |
|-----------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--|----------------------|
| SBA-15 | -- | 961 | 1.23 | 1.11 | 8.6 |
| Fe-SBA-15 | 2.1 | 839.57 | 0.93 | 0.881 | 7.5 |
| MCM-48 | -- | 775 | 0.96 | 0.96 | 2.9 |
| Fe-MCM-48 | 1.8 | 420 | 0.48 | 0.48 | 2.5 |
| CMK-3 | -- | 1323 | 1.10 | 0.85 | 5.2 |
| Fe-CMK-3 | 2.2 | 1237 | 1.04 | 0.80 | 3.8 |
| CMK-1 | -- | 1089 | 0.69 | 0.69 | 3.7 |
| Fe-CMK-1 | 1.7 | 562 | 0.41 | 0.41 | 2.8 |

^aDetermined by ICP. ^bTotal specific surface area obtained by the multi-point BET method. ^cTotal pore volume. ^dMesopore volume, calculated as Vmes = Vp - Vmic. ^ePore size calculated by NLDFT method for siliceous and QSDFT method for carbonous. ^fPore diameter calculated from N₂ isotherms.

3.1.4. XPS

XPS results are shown in Figure 3 and Table 2. For the siliceous samples (Figure 3a), the Fe2p energy binding was around 725 eV and 712 eV, corresponding to Fe 2p_{1/2} and Fe 2p_{3/2}, respectively. This is in agreement with literature (Fe 2p_{3/2} = 711.3 ± 0.32 and Fe 2p_{1/2} = 724.8 ± 0.69). The difference of 13 eV between Fe 2p_{3/2} and Fe 2p_{1/2} is indicative of the presence of Fe³⁺ as Fe₂O₃. [14].

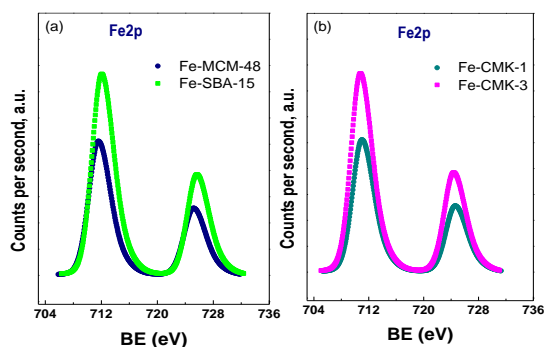


Figure 3. XPS of the (a) siliceous samples; b) carbonous samples.

Table 2. Energy binding (eV) and atomic surface ratio.

| Sample | C1s | Si2p | O1s | Fe2p3/2 Fe2p1/2 | Fe/Si (C)at |
|-------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|--------------------|----------------|
| Fe- CMK-1 | 284.8 (86) 286.2 (14) | | 531.4 (85) 533.8 (15) | 710.8; 724.1 | 0.0124 |
| Fe- CMK-3 | 284.8 (73) 286.2 (27) | | 531.4(78) 533.8(22) | 710.9; 724.2 | 0.0023 |
| Fe- MCM- 48 | - | 103.3 | 532.7 | 711.9; 725.0 | 0.0161 |
| Fe- SBA- 15 | - | 103.4 | 532.8 | 712.0; 725.6 | 0.0087 |

Therefore, XPS results confirms the presence of Fe_2O_3 species in agreement with XRD. In the case of the carbon mesoporous catalysts (Table 2), C1s binding energy of about 284 is attributed to C-C sp^3 and 286 eV to C=C sp^2 carbons, both of them characteristic of CMK as graphitic and disordered carbon species [15]. (Figure 3b) shows peak positions around 710.8 and 724 eV corresponding to Fe_3O_4 . It has been previously reported that the peak positions for Fe_3O_4 of Fe 2p_{3/2} and Fe 2p_{1/2} are, respectively, 710.6 (S.D. = 0.05) and 724.1 eV (S.D. = 0.07) [16]. XPS confirms the wide-angle XRD results. The lower values of the atomic surface ratio suggest that iron species are mainly in the inner surface of the mesoporous structure. The lowest value was obtained for Fe-CMK-3 demonstrating that iron moieties are small and probably inside the channels of the CMK-3. This is in agreement with wide-angle XRD and TEM results.

3.1.5. Catalytic activity

The catalytic activity of the iron-modified samples was performed in a three-phase system. Figure 4 shows the comparative catalytic activity of the synthesized catalysts in the ODS of DBT to sulfone at 60°C. We observe that Fe-CMK-3 is the most active catalyst in the studied conditions. More

than 90% of sulfur was removed in 15 min of reaction time. Fe-SBA-15 is also active for sulfur elimination, but this catalyst needs more time (30 min) for 95% of sulfur removal. Fe-MCM-48 was found to be the less active catalysts.

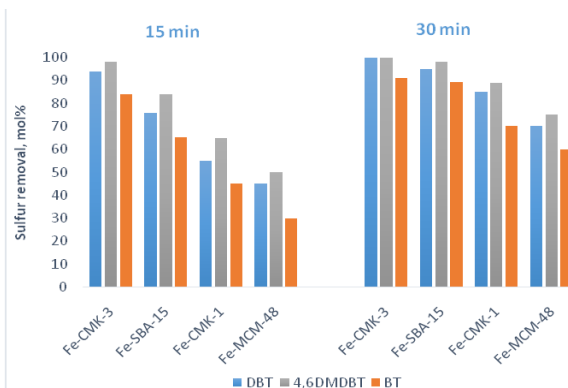


Figure 4. Catalytic activity of the samples in the ODS of dibenzothiophene. Molar ratio O/S=12, T=60°C. g DBT/g cat=1.2 (500 ppm).

The higher DBT conversion is ascribed to the presence of iron. The higher activity of Fe-CMK-3 can be associated with the high surface area and the pore structure that allows the good dispersion and small particle size of the iron species. We assume that both phases of iron oxide confers good activity to the materials, but also does the high area, pore volume and dispersion of the active site. Figure 5 shows the catalytic activity of the samples in the ODS. The results are presented at 15 and 30 min of reaction time. The activity decreases as follows: Fe-CMK-3>Fe-SBA-15>Fe-CMK-1>Fe-MCM-48. The easiest to remove was 4,6DMDBT and BT the most difficult in all the cases. Almost 90% of BT was converted over Fe-CMK-3 in only 30 min of reaction time. The higher electron density of the substituted DBT could be the reason for the higher reactivity in the oxidation reaction [17].

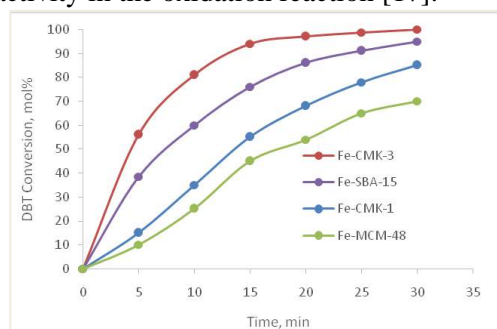


Figure 5. Catalytic activity of the samples in the ODS of DBT, BT and 4,6-DMDBT (500 ppm of S in all cases). Reaction conditions: Molar ratio O/S=12, g cat= 60mg, T=60 °C, reaction time=15 min and 30 min.

The most active catalyst Fe-CMK-3 is chosen to study the effect of several parameters such as catalytic activity after increasing the initial

concentration of the sulfur compound (DBT). Increasing the amount of DBT leads to a decrease in the conversion. However, the results indicated that Fe-CMK-3 is capable of processing high amount of sulfur (1000 ppm) in a very short time. Catalytic performance at different H₂O₂ amounts (O/S) was studied too. Increasing the O/S molar ratio from 8 to 16, the conversion increases. These results are according to our previous results [6, 7]. The higher conversion at higher concentration of peroxide is associated to the capability of Fe-CMK-3 to decompose H₂O₂ and form the appropriate Fe-peroxo intermediate needed for the oxidation of DBT to sulfone. The effect of the temperature of the reaction was also studied over Fe-CMK-3 catalyst. It was found that the conversion increases with temperature as was expected, however, the increment in conversion is not so pronounced at the higher temperatures of 60-70°C.

3.1.6. Reusability study

The Fe-CMK-3 catalyst reusability was examined after 4 catalytic cycles. The spent samples were washed several times with a methanol aqueous solution previously to be reutilized. In Figure 6 we observe that the activity remains after 4 catalytic cycles. The results indicated that Fe-CMK-3 is stable and no loss of structure or leaching of the metal occurs during the reaction. The overall results present Fe-CMK-3 as suitable catalysts for industrial purposes.

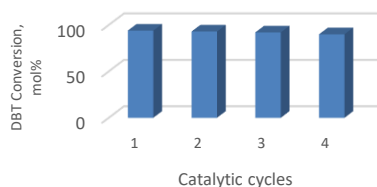


Figure 6. Reutilization study of Fe-CMK-3 at 15 min of reaction time. Molar ratio O/S=12, T=60°C, g DBT/g cat=1.2 (500 ppm).

4. Conclusions

Fe-modified catalysts were obtained using different supports. We developed catalysts with high specific surface area, pore volume and narrow mesopore size distribution and highly dispersed Fe-species. The catalyst prepared using CMK-3 as support was the most active for ODS of sulfur compound as BT and DBTs. The good activity was related with the high dispersion of the iron oxides, mainly in the magnetite and hematite phase. The optimal operation conditions were determined using Fe-CMK-3 in the oxidation of DBTs. The results obtained here, present Fe-CMK-3 and Fe-SBA-15 as potential catalysts for the ODS of refractory sulfur compounds. The good dispersion

of Fe-sites over a high surface specific area support, generated an active and stable catalyst to be applied in the industrial process of ODS.

5. Acknowledgments

NANOTEC, CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina. We acknowledge the financial support provided by CONICET Argentina, PIP CONICET 11220120100218CO. 2014 -2017.

6. References

- [1] L. Cedeño-Caero, M. Ramos-Luna, M. Mendez-Cruz, J. Ramirez-Solis, *Catal. Today*, 172 (2011) 189–194.
- [2] A. Di Giuseppe, M. Crucianelli, F. De Angelis, C. Crestini, R. Saladino, *Appl. Catal. B-Environ.*, 89 (2009) 239–245.
- [3] W. Ding, W. Zhu, J. Xiong, L. Yang, A. Wei, M. Zhang, H. Li, *Chem. Eng. J.*, 266 (2015) 213–221.
- [4] W.A.W.A. Bakar, R. Ali, A.A.A. Kadir, W.N.A.W. Mokhtar, *Fuel Process. Technol.*, 101 (2012) 78–84.
- [5] W. Abdul-Kadhim, M.A. Deraman, S.B. Abdullah, S.N. Tajuddin, M.M. Yusoff, Y.H. Taufiq-Yap, M.H.A. Rahim, *J. Environ. Chem. Eng.*, 5 (2017) 1645–1656.
- [6] L. Rivoira, J. Juárez, H. Falcón, M. Gómez Costa, O. Anunziata, A. Beltramone, *Catal. Today*, 282 (2017) 123–132.
- [7] L. Rivoira, M.L. Martínez, O. Anunziata, A. Beltramone, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 254 (2017) 96-113.
- [8] S. Wang, D. Wu, Y. Sun, B. Zhong, *Mater Res Bull* 36, 9 (2001) 1717-1720.
- [9] J. Juárez, M. Gómez Costa, O. Anunziata, *Int. J. Energy Res.*, 39 (2015) 128-139.
- [10] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J Phys Chem B*, 103 (1999) 7743-7746.
- [11] Y. Li, Y. Chen, L. Li, J. Gu, W. Zhao, L. Li, J. Shi, *Appl. Catal. A-Gen.*, 366 (2009) 57–64.
- [12] U. Suryavanshi, T. Iijima, A. Hayashia, Y. Hayashi, M.Tanemura, *Chem. Eng. J.*, 179 (2012) 388-93.
- [13] Q. Zhang, Y. Li, D. An, Y. Wang, *Appl. Catal. A-Gen.*, 356 (2009) 103–111.
- [14] A. Gervasini, C. Messi, A. Ponti, S. Cenedese, N. Ravasio, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 4635-4642.
- [15] S.D. Gardner, C.S.K. Singamsetty, G.L. Booth, G. He, *Carbon*, 33 (1995) 587-595.
- [16] D.D. Hawn, B.M. DeKoven, *Surf. Interface Anal.*, 10 (1987) 63-74.
- [17] T. Otsuki, N. Nonaka, W. Takashima, A. Qian, T.Ishihara, T. Imai, Kabe, *Energy and Fuels*, 14 (2000)1232-1239.

ROL DEL PROPANO EN LA REACCIÓN DE DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO PARA PRODUCIR ETILENO

R. Quintana-Solórzano ^a, H. Armendáriz-Herrera ^a, J. R. Montiel-López ^b, Jaime S. Valente^{a,*}

^a Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México, México.

^b Pemex Transformación Industrial, Ciudad de México, México.

*E-mail: jsanchez@imp.mx

Resumen

En este trabajo se investiga el efecto del propano, la impureza más prominente de las corrientes de etano que se procesan industrialmente en los hornos pirolíticos, en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano (DHO-E), siendo este último un proceso catalítico para producir etileno. El propano se hizo reaccionar con aire en un micro-reactor de lecho fijo empacado con un catalizador a base de MoVSbO_x utilizando condiciones de reacción empleadas típicamente en la DHO-E. La conversión del propano es de moderada a alta, con una distribución a productos en la que las especies de oxidación total (CO_x) dominan sobre las de oxidación parcial (propileno), comportamiento que difiere de lo observado con el etano. La formación de CO_x es relevante debido a la alta exotermicidad de las reacciones de combustión. La importancia relativa de las reacciones de oxidación parcial y total del propano a condiciones de la ODH-E es valorada formalmente mediante una cinética del tipo Ley de Potencias. La descripción cinética de la conversión del propano en la ODH-E es crucial para poder especificar el contenido máximo de propano en la corriente industrial de etano, desde la perspectiva térmica del reactor y de seguridad de un proceso industrial.

Palabras clave: Etano, etileno, deshidrogenación oxidativa, MoVSbO_x, cinética.

Abstract

This paper reports on the effect of propane, the most prominent impurity contained in the ethane streams that is processed industrially in ethane crackers, in the oxy-dehydrogenation reaction of ethane (DHO-E), a catalytic process disruptive to produce ethylene. Propane was reacted with air in a fixed-bed micro-reactor packed with a MoVSbO_x based catalyst applied to ODH-E, and using reaction conditions typical of ethane processing. The conversion of propane is moderate-high, with a distribution to products in which total oxidation species (CO_x) dominate over those of partial oxidation (propylene), behavior that differs from that exhibited by ethane. The latter is relevant because the exothermicity of the hydrocarbon combustion reactions increases with the number of carbons. The relative importance of partial and total propane oxidation reactions at ODH-E conditions is formally assessed by a Power Law kinetics. The kinetic description of the conversion of propane in ODH-E will be crucial to define specifications of the propane content in the industrial ethane stream from the thermal perspective of the reactor and safety of the industrial process.

Keywords: Ethane, ethylene, oxydehydrogenation, MoVSbO_x, kinetics.

1. Introducción

El etileno, la olefina más simple que existe, es indudablemente la especie más demandada en la industria petroquímica al ser utilizada como materia prima para la síntesis de una gran cantidad de compuestos químicos y productos comerciales como los polímeros [1]. En México y otros países, el etileno se produce en los denominados hornos pirolíticos (*crackers*) de etano (*CrE*), unidades de proceso cuya operación demanda una cantidad extremadamente elevada de energía debido a la termodinámica que gobierna la química correspondiente. La alta temperatura requerida para incrementar la conversión al equilibrio en la operación de los *CrE*, así como la presencia de varios contaminantes de naturaleza diversa en la corriente de etano procesada, desencadenan una gran cantidad de reacciones colaterales y, por consecuencia, una alta diversidad de subproductos que deberán ser separados corriente abajo [2]. El esquema de separación suele ser, pues, relativamente complejo y con una alta inversión y elevados costos de operación, aspecto que, junto con las altas emisiones de CO₂ asociadas, son algunas características negativas de este proceso y que han motivado a la comunidad industrial y científica a buscar procesos alternos para producir etileno [3].

La deshidrogenación oxidativa catalítica del etano (ODH-E) ha sido identificada como una opción disruptiva, prometedora para producir etileno, atrayendo la atención de la comunidad industrial y científica [1,2]. A diferencia de la pirolisis de etano, la ODH-E no está limitada por el equilibrio termodinámico. En la presencia de catalizador, la DHO-E podría llevarse a cabo a temperaturas relativamente bajas, con una selectividad elevada que conduciría a beneficios en el diseño y los costes de la sección de separación corriente arriba. Los óxidos mixtos basados en MoVTe(Sb) han mostrado altos niveles de actividad y selectividad a etileno en la ODH-E, al llevar a cabo la reacción en la presencia de aire y/o aire enriquecido con oxígeno, a temperaturas por debajo de los 500 °C [4]. En estas condiciones, sin embargo, la producción de etileno está inevitablemente acompañada de la formación de productos de oxidación totales, CO_x en particular, a través de reacciones muy exotérmicas con entalpías de reacción estándar ($\Delta H^{\circ}_{R@298\text{ K}, 1\text{ atm}}$) entre -758 y -1,430 kJ/mol.

Las corrientes industriales de etano procesadas en los *CrE* suelen ir acompañadas de una cantidad variable de impurezas, siendo el propano la especie más prominente, en concentraciones que

típicamente van entre 0.5 y 4.0 % vol [5]. Durante la ODH-E, el propano también sería susceptible a reacciones de oxidación parcial y total produciendo propileno y CO_x como productos de reacción, incrementando la carga térmica del reactor en razón a la naturaleza exotérmica de estos procesos. La combustión del propano es, de hecho, ca. 40 % más exotérmica ($\Delta H^{\circ}_{R,298\text{ K}, 1\text{ atm}}$ entre -1,073 y -2,043 kJ/mol) que la del etano. El efecto del propano en la ODH-E, por lo anterior, merece ser estudiado con detenimiento.

En este trabajo se investiga la reactividad del propano, la impureza más importante en la corriente de etano procesada en los *CrE*, en la DHO-E, proceso disruptivo para sintetizar etileno. Se efectúan experimentos, en un micro-reactor, para cuantificar la reactividad y distribución a productos en la conversión del propano a condiciones de proceso típicas del procesamiento de etano, utilizando un catalizador MoVSbO_x diseñado para la DHO-E. Los resultados aquí generados y presentados son utilizados con fines de modelamiento cinético, permitiendo valorar la importancia relativa de las reacciones respectivas y siendo de apoyo para definir las especificaciones de propano en la corriente de etano mediante trabajo de simulación.

2. Experimental

2.1 Materiales: catalizador y reactivos

El catalizador se preparó a partir de una solución acuosa conteniendo las fuentes metálicas respectivas, a saber, heptamolibdato de amonio, sulfato de vanadilo, cloruro de antimonio y oxalato de niobio, ajustando el pH de 1,4 a 2,5. Esta solución se vertió en un rotavapor para ser tratada a 60 °C y 72 mbar. Los sólidos resultantes se secaron a 100 °C durante la noche, se calcinaron a 280 °C y a continuación se trataron térmicamente a 550 °C con N₂. Para la evaluación catalítica, los polvos de catalizador se comprimieron en una prensa para formar una pastilla compacta, la cual fue molida en un mortero y luego cribada. Las partículas entre 150 y 250 micrones fueron colectadas, secadas a 110 °C por una hora para remover la humedad, y luego cargadas en el micro-reactor experimental.

2.2 Experimentos catalíticos

Los experimentos catalíticos se efectuaron en un micro-reactor de 0.9 cm de diámetro interno hecho en cuarzo, cargado con 0.60 g de catalizador con un tamaño de partícula promedio de 200 micrones, lo anterior para minimizar los gradientes internos a

nivel pellet [6,7]. El reactor, que fue alimentado con 40 - 100 cm³/min std. (25 °C y 1 atm) de una mezcla compuesta de propano, oxígeno y nitrógeno, se operó en forma isotérmica, isobárica y en el régimen integral. El efluente del reactor fue analizado en continuo, para determinar la composición molar respectiva, en un cromatógrafo HP-7890A equipado con dos válvulas multi-puertos, dos detectores (FID y TCD) y tres columnas. Se generaron unos 50 puntos experimentales independientes encuadrados en las condiciones de proceso referidas en la Tabla 1.

La reacción fue seguida durante unos 3 h en continuo, periodo en el cual no se detectó desactivación del catalizador, con balances de carbono de 100 ± 4 %. Todos los resultados experimentales de comportamiento catalítico corresponden a valores en el estado estacionario.

Tabla1. Condiciones experimentales de los experimentos catalíticos con propano.

| Variable | Condiciones |
|--|-------------|
| Temperatura (T), °C | 360-420 |
| Espacio velocidad (W/F ^o _{propano}) | 100 -140 |
| Presion (P), kPa-g | 100 – 250 |
| P ^o propano, bar | 10-20 |
| P ^o oxígeno, bar | 25-40 |
| P ^o _{propano} /P ^o _{oxígeno} | 0.4 -0.5 |

2.3 Modelamiento cinético

Se desarrolló un modelo cinético de Ley de Potencias, para representar la conversión del propano y su distribución a productos sobre el catalizador MoVSbO_x diseñado para la DHO-E. La red de reacción asociada a la conversión del propano es el punto de partida en el desarrollo de la cinética, y corresponde al esquema de la Figura 1. En esta red, que fue sugerida sobre la base de lo observado experimentalmente, se observan cinco reacciones en las cuales el propano reacciona con el oxígeno para producir propileno, CO y CO₂ (CO_x) como subproductos; mientras que el propileno generado en la primera reacción también es susceptible de ser reconvertido hacia CO y CO₂. En todas estas reacciones se produce, invariablemente, agua como subproducto.

En términos del formalismo de Ley de Potencias, la velocidad de reacción depende de un coeficiente cinético, denotado por k, y de la presión parcial de

los reactivos elevada a un exponente respectivo, referido como orden de reacción parcial. Así, la velocidad de las reacciones 1 - 5 de la red de reacción de la Figura 1, quedaría expresada mediante las ecs. (1) a (5), expresiones en las cuales los órdenes de reacción parciales se representan por alfa y beta los cuales están asociados al hidrocarburo y al oxígeno, respectivamente.

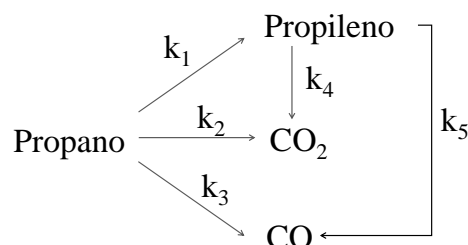


Figura 1. Red de reacción que describe las reacciones de oxidación de propano con oxígeno en su conversión vía oxi-deshidrogenación.

$$r_1 = k_1 P_{\text{propano}}^{\text{alfa1}} P_{\text{oxígeno}}^{\text{beta1}} \quad (1)$$

$$r_2 = k_2 P_{\text{propano}}^{\text{alfa2}} P_{\text{oxígeno}}^{\text{beta2}} \quad (2)$$

$$r_3 = k_3 P_{\text{propano}}^{\text{alfa3}} P_{\text{oxígeno}}^{\text{beta3}} \quad (3)$$

$$r_4 = k_4 P_{\text{propileno}}^{\text{alfa4}} P_{\text{oxígeno}}^{\text{beta4}} \quad (4)$$

$$r_5 = k_5 P_{\text{propileno}}^{\text{alfa5}} P_{\text{oxígeno}}^{\text{beta5}} \quad (5)$$

Definiendo la velocidad de cada reacción es posible calcular velocidad de producción neta de cada especie involucrada en la red de reacción, sabiendo que éstas pueden ser producidas y/o consumidas en más de una etapa. De acuerdo con la Figura 1, el propano, por ejemplo, se consume en las reacciones 1 (a propileno), 2 (a CO₂) y 3 (a CO); mientras que el propileno se produce en la reacción 1 (del propano), y se consume en las reacciones 4 (a CO₂) y 5 (a CO). Generalizando, la velocidad de producción neta de cada una de las especies considerada en la red de reacción de la Figura 1, representada por R_{i,j}, se calcula a través de la ec. (6). Donde v_{i,j} denota el coeficiente estequiométrico de la especie j en la reacción i cuya velocidad es r_i:

$$R_j = \sum_{i=1}^5 v_{i,j} r_i \quad (6)$$

Los parámetros cinéticos de las ecuaciones de velocidad fueron estimados mediante una regresión no isotérmica, no lineal y multivariable, incluyendo conversiones y rendimientos como las respuestas experimentales y acoplado la ecuación del modelo del reactor integral en la predicción de

dichas respuestas, ec. (7). Notar que la ec. (7) incluye la velocidad de producción neta de cada especie.

$$R_{ij} = \frac{dX_{ij}}{d(W/F_{\text{etano}}^o)_i}, \text{ CI: } X_{ij} = 0.0 @ W = 0.0 \quad (7)$$

3. Resultados y discusión

Conversión y distribución a productos

La reactividad del propano fue cuantificada midiendo su conversión, mientras que la distribución a productos respectiva fue valorada mediante la selectividad. En el curso de la reacción se detectaron como productos de reacción al propileno, CO y CO₂. La importancia relativa de estos productos si bien dependió de las condiciones de proceso, se detectó que en general los productos de oxidación total (CO_x) fueron dominantes, mientras que el propileno, el producto de oxidación parcial, fue el producto menos abundante. En todos los casos la relación CO a CO₂ fue mayor que la unidad, indicando que el CO fue el producto formado en más cantidad. Este comportamiento difiere de lo observado al hacer reaccionar etano, cuya conversión claramente produce etileno como especie dominante, ver refs. [4,8].

A las condiciones de proceso referidas arriba, las respuestas catalíticas mencionadas exhibieron los siguientes intervalos: 2–58 % de conversión de propano, 4–88 % de conversión de oxígeno, 4–39 % de selectividad a propileno, 36–58 %C de selectividad a CO y 25–38 %C de selectividad a CO₂. Estos resultados indicarían que, si bien el catalizador MoVSbO_x tiene la capacidad para activar la conversión del propano, no puede prevenir la reconversión del propileno formado, como sucede en el caso de etileno producido del etano en la ODH-E [8].

La Figura 2 muestra un gráfico de la conversión de propano como función de la temperatura de reacción a dos presiones de operación. Se observa que tanto la temperatura como la presión tiene un efecto positivo en la conversión. El efecto de la temperatura es no lineal, independientemente de la presión de operación. A la condición de mayor severidad, 420 °C y 2 bar-g, cerca del 60 % del propano se convierte.

La Figura 3 presenta la selectividad a propileno y CO como función de la temperatura a dos presiones de operación. Se observa que la distribución a productos es fuertemente dependiente de la temperatura y presión. Claramente, la operación a una mayor severidad de reacción (temperatura y/o presión) favorece la selectividad a CO (y CO₂ no mostrado por simplicidad) en detrimento de la selectividad a propileno. A 420 °C y 2 bar – g, por

ejemplo, la selectividad a propileno apenas alcanzó 4 %C, 58 %C la respectiva a CO y 28 % la de CO₂.

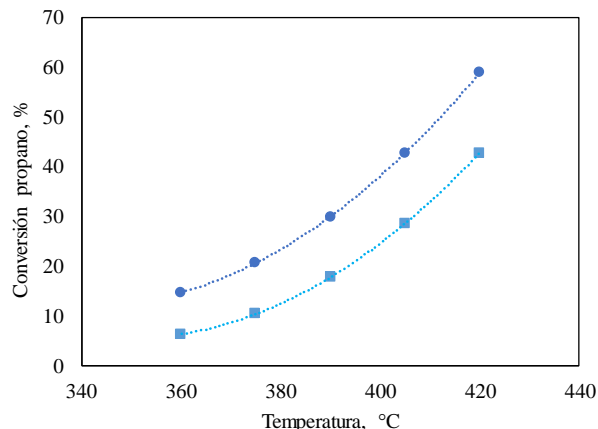


Figura 2. Conversión de propano como función de la temperatura, entre 360 y 420 °C, y dos presiones diferentes: (●) 100 kPa – g y (■) 200 kPa – g.

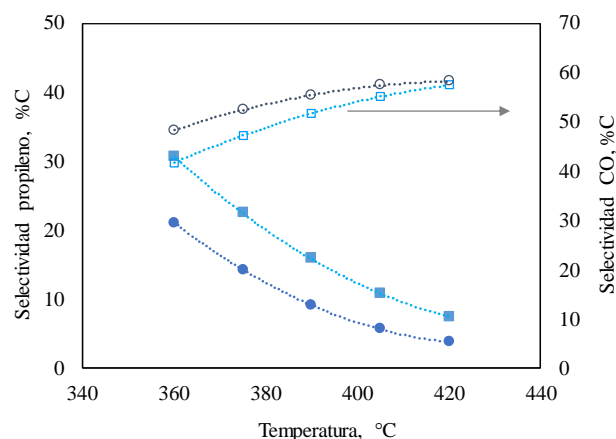


Figura 3. Selectividad a propileno y CO como función de la temperatura, entre 360 y 420 °C, y dos presiones diferentes: (●,○) 100 kPa – g, y (■,□) 200 kPa – g.

Cinética

Los resultados de la regresión para estimar los parámetros cinéticos del modelo mostraron valores de energía de activación en el intervalo 70 – 149 kJ/mol, notándose que la formación de propileno y su reconversión hacia CO₂ son las reacciones con menor demanda energética. Los procesos de oxidación profunda de propano, por el contrario, son los procesos más demandantes energéticamente y, por lo tanto, más sensibles a la variación en la temperatura de reacción.

La Tabla 2 contiene los valores de los coeficientes cinéticos (k_i) calculados a 390 °C y los órdenes de reacción parciales (alfa_i y beta_i) asociados a la presión parcial del HC (propano o propileno) y oxígeno. Apegados sólo al valor de los coeficientes cinéticos y la temperatura referida, la conversión de propano a propileno (reacción 1) sería la más rápida de las 5, seguida por la

oxidación total del propileno (reacciones 4 y 5). Las reacciones de oxidación total del propano a CO_x serían los procesos más lentos. A esta temperatura, la reacción (1) exhibe el coeficiente cinético más grande, seguido por los coeficientes de las reacciones (4) y (5).

Notar también que todos los órdenes parciales asociados a las reacciones de conversión de propano fueron fraccionarios, y menores a 0.65. Los órdenes parciales obtenidos para las reacciones de reconversión del propano exhibieron, en general, mayores valores comparados con los del propano. La reconversión del propileno sería, en principio, más sensible a los cambios en la presión.

Tabla 2. Coeficientes cinéticos (k) @ 390 °C y órdenes parciales (alfa y beta) asociados a las reacciones las reacciones de oxidación de propano con oxígeno.

| Reacción (Fig. 2) | k, mol/(g _{cat} h kPa ^{^(alfa+beta)}) ⁻¹ | alfa | beta |
|----------------------|---|------|------|
| 1 | 1.590 × 10 ⁰¹ | 0.52 | 0.15 |
| 2 | 4.064 × 10 ⁰³ | 0.63 | 0.31 |
| 3 | 3.125 × 10 ⁰⁴ | 0.56 | 0.26 |
| 4 | 6.563 × 10 ⁰² | 0.86 | 1.01 |
| 5 | 1.558 × 10 ⁰² | 0.37 | 1.29 |

4. Conclusiones

El propano contenido en corrientes comerciales de etano procesadas en los *crackers* de etano no es inerte a las condiciones del proceso de ODH-E en cuanto a catalizador y condiciones de reacción. El catalizador MoVSbO_x de alta actividad y selectividad a etileno en la ODH-E también tiene la capacidad para activar la conversión del propano, aunque no puede prevenir la reconversión del propileno a productos de oxidación total. Dado que las reacciones de oxidación total, que son extremadamente exotérmicas, dominan a las de oxidación parcial en la conversión del propano, las especificaciones del contenido del propano en las corrientes comerciales de etano deberán ser cuidadosamente definidas para prevenir un descontrol térmico en el reactor, así como para conservar la seguridad de un proceso catalítico a nivel industrial.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto D.61010 y al IMP por el financiamiento otorgado.

6. Referencias

- [1] D. Lippe. *Oil Gas J.*, 109 (2011) 94
- [2] G. J. Maffia, A. M. Gaffney, O. M. Mason. *Top. Catal.*, 59 (2016) 1573.
- [3] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cercola A. *Cat. Today*, 127 (2007), 113
- [4] J. S. Valente, H. Armendáriz-Herrera, R. Quintana-Solórzano, P. del Ángel P, N. Nava, A. Masso, J. M. López-Nieto, *ACS Catalysis*, 4-5 (2013) 1292.
- [5] R. Quintana-Solórzano, H. Armendáriz - Herrera, J. S. Valente, *Reporte Interno*, Instituto Mexicano del Petróleo, 2015.
- [6] J. S. Valente, R Quintana-Solórzano, H. Armendáriz-Herrera, G. Barragán-Rodríguez, J. M. López-Nieto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53-5 (2014) 1775
- [7] R. Quintana-Solórzano, G. Barragán-Rodríguez G, H. Armendáriz-Herrera, J. M. López-Nieto, J. S. Valente, *Fuel*, 138 (2014) 15.
- [8] J. S. Valente y col. *US Patent* 9409156B2. otorgada al Instituto Mexicano del Petróleo, Universidad Politécnica de Valencia and PEMEX-Petroquímica (2016).

CARREGADORES DE OXIGÊNIO BASEADOS EM PEROVSKITA PARA APLICAÇÃO NA COMBUSTÃO DO METANO POR CICLO QUÍMICO

Milena de S. Santos^a, Luciana Lisi^b, Stefano Cimino^b, Soraia Teixeira Brandão^{a,*}

^a Grupo de Catálise e Polímeros/Instituto de Química/Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil

^b Istituto di Ricerche sulla Combustione/Consiglio Nazionale delle Ricerche, Nápoles, Itália

*E-mail: anelim_75@hotmail.com

Resumo

Neste trabalho óxidos do tipo perovskita com composição $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0$) foram sintetizados e avaliados na combustão catalítica do metano (convencional e *chemical looping*). Os óxidos foram sintetizados pelo método citrato e caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, redução e oxidação a temperatura programada, dessorção de oxigênio a temperatura programada e avaliadas por ciclos redox e por meio da reação superficial a temperatura programada. Todas as amostras foram ativas. Nas condições convencionais as amostras não apresentaram diferenças significativas quanto ao desempenho na reação. Nas condições de *chemical looping*, os materiais mostraram-se ativos, sendo o óxido $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$, o material de maior estabilidade durante os ciclos redox.

Palavras chave: metano, combustão, perovskita, ciclo químico.

Abstract

In this work the perovskite type oxides with composition $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,2, 0,5, 1,0$) were synthesized and evaluated in the catalytic combustion of methane (conventional and *chemical looping*). The oxides were synthesized by the citrate method and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, reduction and oxidation at programmed temperature, desorption at programmed temperature and evaluated by redox cycles and by means of the surface reaction at programmed temperature. All samples were active. Under conventional conditions the samples did not present significant differences when the reaction performance. Under the conditions of *chemical looping*, the sample $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ presented greater stability during the redox cycles.

Keywords: methane, combustion, perovskite, chemical looping.

1. Introdução

Chemical looping combustion (CLC), combustão por ciclo químico, tem como principal objetivo a produção de energia através da conversão do combustível em CO₂ e H₂O. Este processo emprega carregadores de oxigênio (óxidos metálicos mássicos ou suportados) como meio de transferir o oxigênio do ar para o combustível [1], por este modo a oxidação ocorre sem o contato direto entre o combustível e o oxigênio [2], não sendo necessária a etapa de separação do oxigênio dos demais componentes do ar sintético, procedimento normalmente empregado pela indústria.

Dentre os possíveis carregadores de oxigênio para a CLC tem-se os óxidos do tipo perovskita. Estes materiais são promissores carregadores de oxigênio, visto que apresentam elevada estabilidade térmica [3, 4] e alta capacidade de estocagem de oxigênio [5]. Além disso, a estrutura perovskita (ABO₃) permite a substituição parcial de A e/ou B por outros cátions, o que pode favorecer a atividade catódica e a estabilidade térmica [6].

Este trabalho propõe o emprego de óxidos perovskitas (LaNi_{1-x}Co_xO₃) que sejam ativos, seletivos e resistentes a vários ciclos de redução/oxidação sem perda significativa de performance quando aplicado a oxidação total do metano por *chemical looping*.

Os óxidos (LaNi_{1-x}Co_xO₃) foram preparados pelo método citrato [7]. Estes materiais foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, dessorção a temperatura programada (TPD-O₂), reação a temperatura programada com metano (TPSR-CH₄) e avaliados por meio de testes redox. Paralelamente foram testados nas condições de reação convencionais através da reação superficial a temperatura programada (TPSR-CH₄/O₂).

2. Experimental

2.1. Síntese

As perovskitas LaNi_{1-x}Co_xO₃ (0,0; 0,2; 0,5 e 1,0) foram sintetizadas pelo método citrato [7]. Nesta preparação, quantidades estequiométricas dos metálicos, La(NO₃)₃·6H₂O e Ni(NO₃)₂·6H₂O foram adicionados a uma solução de ácido cítrico previamente aquecida à 40 °C sob agitação constante. Numa razão molar ácido cítrico/metálico 1,5:1. Após a adição de cada precursor, a temperatura do sistema foi sendo gradualmente elevada até a formação de um gel. Este foi aquecido

a 300 °C por 2 h, em seguida calcinado a 800 °C por 4 h sob fluxo de ar sintético, posteriormente esfriado e novamente calcinado a 1000 °C por 2 h.

2.2. Caracterizações

As medidas DRX foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se a radiação K α do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram coletados num intervalo 2θ de 10 a 90°, com velocidade de varredura de 0,2° min⁻¹.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento Jeol, modelo JSM-6610 LV. A amostra foi acomodada em um porta amostra com fita adesiva e antes da análise foram metalizadas.

Os experimentos de redução e oxidação a temperatura programada (TPR/TPO) foram realizados com um Micromeritics AutoChem 2020 equipado com TCD. A amostra (20 mg) foi aquecida a 10 °C min⁻¹ entre a temperatura ambiente até 800 °C sob atmosfera de 5% H₂/He (50 mL min⁻¹). Posteriormente resfriada até a temperatura ambiente e então reoxidada sob fluxo de 0,5% O₂/He.

Os perfis de dessorção de oxigênio a temperatura programada (TPD-O₂) foram realizados na mesma unidade supracitada. A amostra (250 mg) foi aquecida a 10 °C min até 1000 °C, permanecendo nesta temperatura por 90 min sob hélio (50 mL min⁻¹). Todas as amostras foram previamente tratadas com ar sintético.

As medidas de TPSR-CH₄ foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200. Neste experimento, as amostras foram submetidas a um aquecimento gradual, 10 °C min⁻¹ até 1000 °C em atmosfera de CH₄/He (5% v/v).

Os testes redox foram realizados em um Setaram Labsys Evo TGA-DTA-DSC 1600 para a avaliação dos ciclos de redução/oxidação a 950 °C. Todas as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 950 °C sob atmosfera de ar sintético (100 mL min⁻¹). Em seguida foram submetidas a fluxos alternados de metano (5% CH₄/He) e ar sintético. O sistema foi purgado com nitrogênio (100 mL min⁻¹) por 30 min entre as etapas de redução e oxidação. As etapas de redução tiveram duração de 4 min e as de oxidação 7 min. Os gases na saída foram transportados por uma linha de transferência aquecida e conectada a uma célula IR de um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum GX

de modo a detectar todas as espécies gasosas produzidas durante as etapas cíclicas e ativas a IR.

Os experimentos de TPSR-CH₄/O₂ foram conduzidos em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar Balzers, QMS 200. Estes experimentos consistiram em submeter os catalisadores a um aquecimento gradual, 10 °C min⁻¹ até 800 °C sob fluxo de CH₄/O₂/N₂.

3. Resultados e discussão

De acordo com os difratogramas, Figura 1, os materiais apresentam elevada cristalinidade ao observar a formação de picos intensos e estreitos nos difratogramas. Todos os óxidos LaNi_{1-x}Co_xO₃ apresentaram picos característicos da fase perovskita em arranjo romboédrico (PDF card: 01-079-2451).

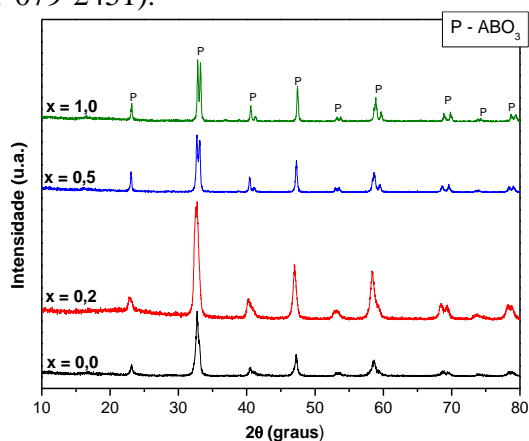


Figura 1. Difratogramas de raios X dos óxidos, LaNi_{1-x}Co_xO₃.

Os óxidos LaNiO₃ e LaNi_{0,5}Co_{0,5}O₃ foram estudados por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 2. As microscopias sugerem que os materiais sintetizados apresentam diversos aglomerados que pode ser consequência da elevada temperatura de calcinação empregada. Observa-se uma distribuição de partículas irregular, com aglomerados rugosos.

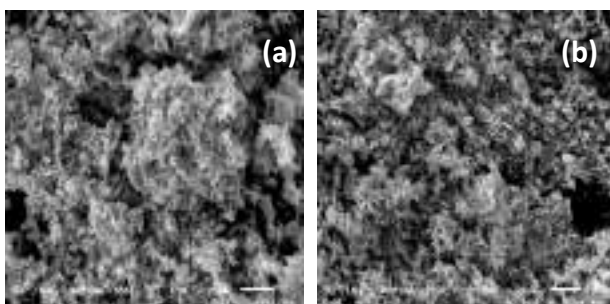


Figura 2. Microscopias dos catalisadores: (a) LaNiO₃ (x700); (b) LaNi_{0,5}Co_{0,5}O₃ (x650).

Em relação a morfologia, a substituição de níquel por cobalto não exibiu variações óbvias.

A amostra LaNi_{0,8}Co_{0,2}O₃ foi estudada por meio de três ciclos de redução/oxidação a temperatura programada, Figura 3. O processo de redução consistiu na transformação do óxido perovskita (LaNi_{0,8}Co_{0,2}O₃) em um catalisador suportado (Ni_{0,8}Co_{0,2}/La₂O₃). Na sequência, o processo de oxidação correspondeu ao retorno a estrutura perovskita.

Nota-se a formação de dois picos principais, sugerindo que o mecanismo de redução ocorre em duas etapas. Cada pico corresponde a diferentes espécies intermediárias de níquel (Ni) e cobalto (Co) e é caracterizado por uma temperatura de máximo consumo de hidrogênio. Propõe-se que o processo de redução consista na transformação de Ni³⁺ → Ni²⁺ → Ni⁰ e de Co³⁺ → Co²⁺ → Co⁰ [8].

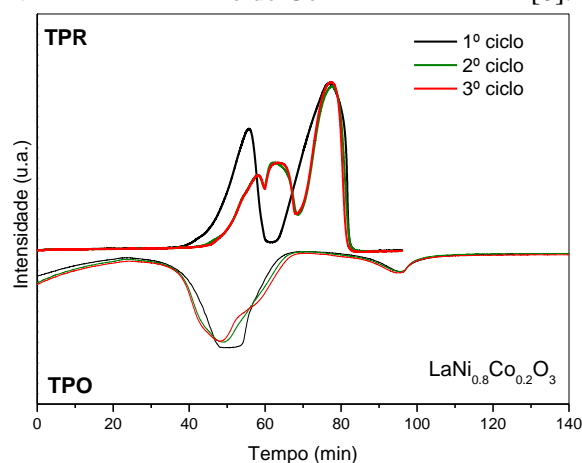


Figura 3. Perfis de TPR/TPO para a amostra LaNi_{0,8}Co_{0,2}O₃.

A sequência de TPR apresentou perfis diferentes. Verifica-se que os picos relativos ao consumo de hidrogênio para a primeira etapa de redução ocorrem em temperaturas mais elevadas para o segundo e terceiro ciclos quando comparadas ao primeiro. No primeiro pico de redução observa-se também o surgimento de um ombro a partir do segundo ciclo. Estes dados sugerem que o sistema em estudo passa por uma modificação a partir do segundo ciclo, sendo necessário outros estudos para melhor definir as espécies envolvidas. Nota-se também que a amostra se manteve estável a partir do 2º ciclo, visto que o 2º e o 3º ciclo apresentaram o mesmo perfil.

O processo de redução foi concluído na temperatura de 600 °C e a oxidação a 800 °C.

As amostras também foram estudadas através da dessorção de oxigênio a temperatura programada (TPD-O₂) tendo como propósito verificar a presença de sítios capazes de interagir com o metano durante os ciclos redox, Figura 4.

Excetuando a amostra LaCoO₃, todas as demais

apresentaram apenas um pico com máximo de dessorção de oxigênio em 950 °C. A presença de apenas um pico sugere a existência de apenas um tipo de sítio. A amostra LaCoO_3 apresentou um máximo de dessorção a 830 °C e um segundo pico a temperatura relativamente superior (950 °C). O pico a baixas temperaturas foi associado a presença de oxigênio adsorvido (tipo α) e o segundo pico foi atribuído a oxigênio de rede (tipo β) [9]. Os sítios α estão relacionados a atividade do catalisador a baixa temperatura e reações superficiais tais como a combustão do metano [10].

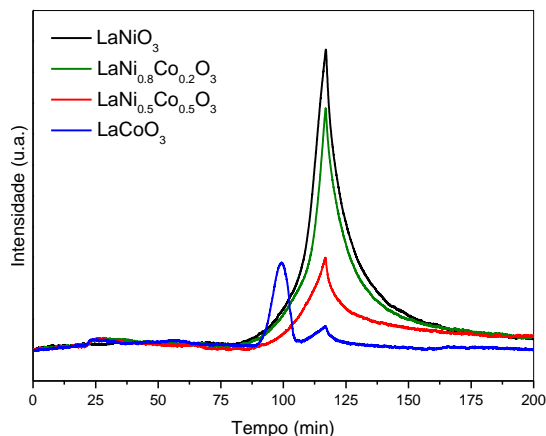


Figura 4. Perfis de TPD-O₂ para os óxidos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

As medidas de TPD-O₂ indicam que a quantidade de O₂ dessorvida é inversamente proporcional ao grau de substituição. A adição de cobalto contribuiu para a diminuição da dessorção de oxigênio, fato atribuído a maior força da ligação Co-O quando comparada a Ni-O [11]. Nota-se também que a amostra com apenas cobalto apresentou um dos picos de dessorção a uma temperatura relativamente mais baixa, este evento pode ser associado a dessorção de oxigênio presente na superfície do óxido LaCoO_3 .

As amostras foram avaliadas por meio da TPSR-CH₄. Os perfis de redução indicaram o consumo de CH₄ e a produção de H₂, CO e CO₂. Os quatro perfis obtidos foram similares, verificou-se que o processo ocorre em três etapas. A primeira etapa da adsorção de CH₄ tem como produtos CO₂ e H₂O, propõe-se que nesta etapa ocorrem as reduções de Ni³⁺ a Ni²⁺ e Co³⁺ a Co²⁺. Em torno de 600 °C há o segundo consumo de metano paralelamente tem-se a produção de CO, CO₂ e H₂O. Esta 2ª etapa foi relacionada à redução de Ni²⁺ a Ni⁰ e Co²⁺ a Co⁰ [12]. Com o aumento da temperatura tem início à terceira etapa do processo de adsorção em presença de Ni⁰ e Co⁰, formados na etapa anterior, cujos produtos são H₂ e CO. Uma vez que a atmosfera é isenta de oxigênio propõe-se que o oxigênio da espécie La_2O_3 participe desta reação.

Verificou-se que o aumento do teor de cobalto na composição dos óxidos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ elevou a temperatura requerida para a obtenção de hidrogênio, etapas 2 e 3, conforme demonstra os dados da Tabela 1. A presença do cobalto na estrutura perovskita promove a sua estabilidade, o que diminui a redutibilidade dos materiais, portanto há uma menor tendência a formação dos sítios metálicos necessários para a formação de hidrogênio.

Tabela 1. Temperaturas referentes às etapas do processo de redução com metano.

| Catalisador | ETAPA 1 (°C) | ETAPA 2 (°C) | ETAPA 3 (°C) |
|--|--------------|--------------|--------------|
| LaNiO_3 | 436 | 613 | 738 |
| $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ | 458 | 627 | 746 |
| $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ | 446 | 661 | 765 |
| LaCoO_3 | 544 | 730 | 798 |

As amostras LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ foram avaliadas por ciclos redox, Figuras 5 e 6. As duas amostras apresentam perdas de massa em valores próximos aos valores teóricos (9,8%). Durante a etapa de redução observou-se após a perda de massa, um incremento de massa atribuído a formação de carbono sobre os materiais. Nota-se que este aumento de massa é mais significativo para a amostra LaNiO_3 , sugerindo que a adição de cobalto torna os catalisadores mais estáveis, mais resistentes a desativação associada a formação de coque.

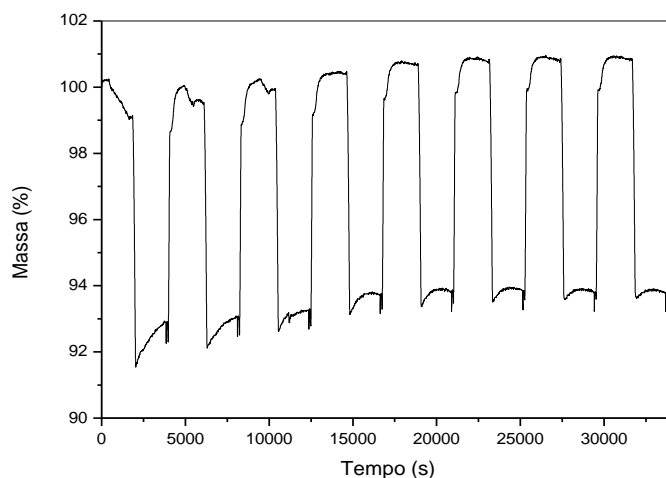


Figura 5. Chemical looping combustion com LaNiO_3 .

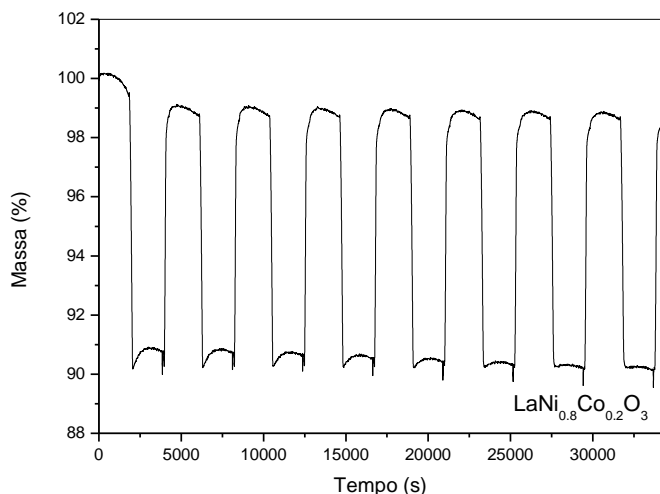


Figura 6. Chemical looping combustion com $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$.

Os ciclos redox foram acompanhados também por espectrômetro de infravermelho com o propósito de acompanhar as espécies formadas com o contato entre o CH_4 e o óxido $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Os espectros obtidos estão expostos nas Figuras 7 (a) e (b). Os dados registrados são referentes ao primeiro ciclo durante a etapa de redução com metano. Os demais ciclos foram semelhantes ao primeiro e as outras amostras estudadas apresentaram sequências de espectros semelhantes.

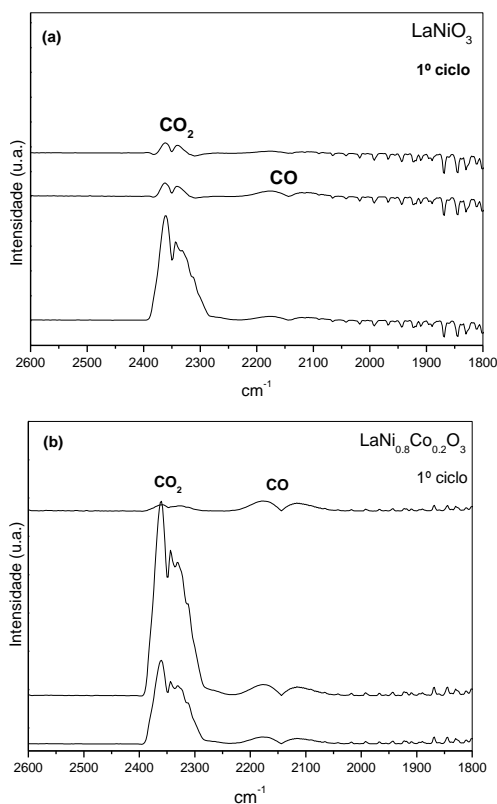


Figura 7. Espectros IR durante o primeiro ciclo de redução com as amostras: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$.

Paralelamente aos testes de *chemical looping*, as amostras foram estudadas nas condições convencionais: alimentação concomitante de metano e oxigênio. Nestas condições, o desempenho dos catalisadores foi avaliado por meio da reação superficial a temperatura programada (TPSR- CH_4/O_2). Todas as amostras foram ativas a oxidação total do metano. Em todos os casos, observou-se a formação de dióxido de carbono, monóxido de carbono e água, indicando a ocorrência das reações de combustão de metano completa e incompleta.

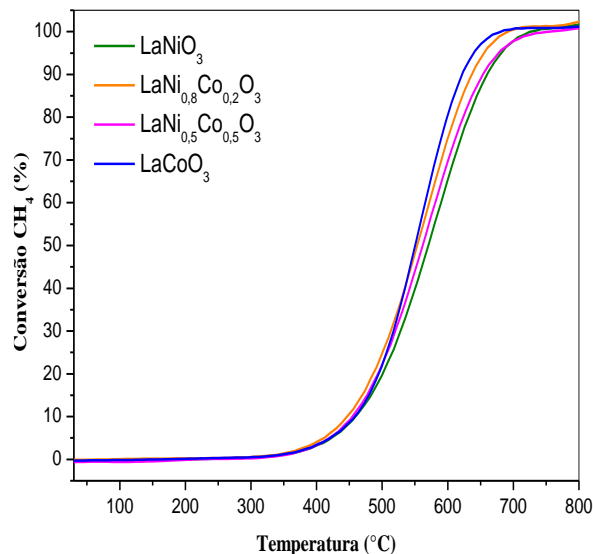


Figura 8. Perfis de TPSR dos catalisadores $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

A conversão de metano sobre todas as amostras iniciou-se a $350\text{ }^\circ\text{C}$, Figura 8. A temperatura em que a conversão atingiu 50% (T_{50}) foi estabelecida como parâmetro na análise da atividade catalítica destes materiais, Tabela 2. Os catalisadores apresentaram T_{50} em torno de $560\text{ }^\circ\text{C}$.

É de conhecimento que a atividade catalítica dos óxidos perovskita é frequentemente melhorada com a substituição dos sítios A e/ou B por outros cátions [6]. Além disso, os catalisadores contendo cobalto apresentam bom desempenho na combustão do metano, o que motivou o seu uso como dopante para a amostra LaNiO_3 . No entanto, neste trabalho não foi observado uma alteração significativa do desempenho destes materiais com a substituição do níquel pelo cobalto.

Tabela 2. Temperaturas de isoconversão a 50%. Catalisador, T₅₀ (°C)

| Catalisador | T ₅₀ (°C) |
|--|----------------------|
| LaNiO ₃ | 572 |
| LaNi _{0,8} Co _{0,2} O ₃ | 553 |
| LaNi _{0,5} Co _{0,5} O ₃ | 562 |
| LaCoO ₃ | 551 |

4. Conclusões

Todas as amostras foram ativas aos processos de combustão (convencional e *chemical looping*). No processo convencional, as amostras apresentaram temperaturas de isoconversão similares. Nestas condições a substituição do níquel pelo cobalto não influenciou a atividade dos óxidos sintetizados. Nos experimentos de *chemical looping*, os materiais se mostraram adequados ao processo de oxidação total, sendo a amostra LaNi_{0,8}Co_{0,2}O₃ a mais resistente a desativação relativa a formação de carbono.

5. Agradecimentos

Ao CNPq, a Capes e à FAPESB pelo suporte financeiro.

6. Referências

- [1] Lyngfelt, A; Linderholm, C. *Energy Procedia*, 114 (2017) 371.
- [2] Adánez, J.; Abad, A.; Mendiara, T.; Gayán, P.; Diego, L. F.; García-Labiano, F., *Progress in Energy and Combustion Science*, 65 (2018), 6-66.
- [3] Melo, V. R. M. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (2011).
- [4] Kun, Z.; Fang, H.; Zhen, H.; Guo-qiang, W.; An-qing, Z.; Hai-bin, L.; Zeng-li, Z., *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 44 (2016) 680-688.
- [5] Shen, Y.; Zhao, K.; He, F.; Li, H., *Journal of Energy Institute* xxx (2018) 1-8.
- [6] Palcheva, R; Olsbye, U.; Palcut, M.; Rauwel, P.; Tyuliev, G.; Velinov, N.; Fjellvåg, H. H., *Applied Surface Science*, 357 (2015) 45–54.
- [7] Cimino, S.; Lisi, L.; Rossi, S.; Faticanti, M.; Porta, P., *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 (2003) 397.

[8] Santos, M. S.; Neto, R. C. R.; Noronha, F. B.; Bargiela, P.; Rocha, M. G. C.; Resini, C.; Carbó-Argibay, E; Frety, R.; Brandão, S. T., *Catalysis Today* 299 (2018) 229-341.

[9] Zhao, Z.; Yang, X.; Wu, Y., *Applied Catalysis B: Environmental* 8 (1996) 281-297.

[10] Lima, S. Z. Tese de doutorado, Universidade de São Carlos, 2006.

[11] Silva, C. R. B.; Conceição, L.; Ribeiro, N. F. P.; Souza, M. M. V. M., *Catalysis Communications* 12 (2011) 665-668.

[12] Nguyen, T. H.; Lamacz, A.; Beaunier, P.; Czajkowska, S.; Domanski, M.; Krzton, A.; Le, T. V.; Djéga-Mariadassou, G.; *Applied Catalysis B: Environmental* 152-153 (2014) 360-369.

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE ÓXIDOS DE FERRO DOPADOS COM LANTÂNIO E COBRE PARA A REAÇÃO DE HTS

Veronica Silveira de Andrade^a, Caio Luis Santos Silva^b, João Victor Alves Loiola^c, Maria do Carmo Rangel^{a,b,*}

^a *Laboratório de Reatividade e Catálise / Dpto. de Química Inorgânica / Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil*

^b *Grupo de Estudos em Cinética e Catálise / Dpto. de Físico-química / Instituto de Química / Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil.*

^c *Escola de Arquitetura e Engenharia / Universidade Salvador, Salvador, Brasil*

*E-mail: maria.rangel@ufrgs.br

Resumo

Devido à busca por tecnologias mais limpas e sustentáveis, há um crescente interesse pela reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*), uma etapa crucial no processo de geração de hidrogênio. A fim de produzir catalisadores não tóxicos para a WGSR, que possam substituir os catalisadores comerciais de hematita dopada com cromo, estudou-se, a hematita dopada com lantânio e cobre foi estudada neste trabalho. As amostras de hematita contendo lantânio (Fe/La = 10) e/ou cobre (Fe/Cu = 10) foram preparadas pelo processo sol-gel, usando hidróxido de amônio, caracterizadas por termogravimetria, difração de raios X e medida de área específica e de porosidade e avaliadas na WGSR a 1 atm e 370 °C. Notou-se a presença de hematita em todos os catalisadores e de óxido de cobre nas amostras contendo cobre. Verificou-se que o lantânio afetou as propriedades texturais dos sólidos e promoveu um aumento nas áreas superficiais específicas. Os catalisadores foram ativos na reação de WGS, sendo o mais promissor aquele contendo lantânio e cobre.

Palavras chave: hidrogênio, hematita, lantânio, cobre, WGSR.

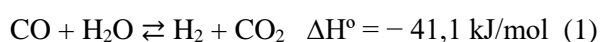
Abstract

Due to the need of supplying energy through technologies cleaner and more efficient, the interest for the water gas shift reaction (WGSR) have increased, a crucial step in the hydrogen production. In order to obtain non-toxic catalysts for WGSR, which can replace commercial chromium-doped hematite catalysts, lanthanum and copper doped hematite was studied in this work. The samples containing hematite (Fe/La = 10) and/or copper (Fe/Cu = 10) were prepared by the sol-gel process using ammonium hydroxide, characterized by thermogravimetry, X-ray diffraction and specific surface area and porosity measurements and evaluated in the WGSR at 1 atm and 370 °C. It was observed the presence of hematite in all catalysts and of copper oxide was noted only in the samples containing copper. It was found that lanthanum affected the textural properties of solids and promoted an increase in specific surface areas. The catalysts were active in the WGS reaction and the solid containing lanthanum and copper was the most active catalyst, being promising to WGSR.

Keywords: hydrogen, hematite, lanthanum, copper, WGSR.

1. Introdução

A reforma a vapor do gás natural é o principal processo comercial para a obtenção de hidrogênio de alta pureza, para diversas aplicações industriais, tais como a síntese da amônia, síntese de hidrocarbonetos via reação de Fischer-Tropsch e em processos de refino de petróleo (hidrotratamento e hidrocrackeamento) [1,2]. Para alcançar a pureza exigida por esses processos, a corrente gasosa produzida na reforma é purificada através da conversão de monóxido a dióxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *Water Gas Shift Reaction*), uma reação reversível e exotérmica, que também contribui para o aumento da produção de hidrogênio, conforme ilustrado na Equação 1.



Industrialmente, a reação é conduzida em duas etapas, de modo a viabilizar economicamente esse processo. A primeira delas ocorre em altas temperaturas, na faixa de 350 a 420 °C, sob condições cinéticas favoráveis, sendo conhecida como reação de HTS (*High Temperature Shift*), enquanto a outra, denominada reação de LTS (*Low Temperature Shift*), ocorre em temperaturas na faixa de 200 a 250 °C, sob condições termodinamicamente favoráveis [3,4].

Em processos comerciais, a reação de HTS é conduzida sobre um leito catalítico de óxido de ferro contendo óxido de cromo, que atua como promotor textural, evitando a sinterização do catalisador, ao longo da sua vida útil [5]. Na última geração desses catalisadores, o cobre foi incluído na formulação, produzindo sistemas ainda mais ativos e seletivos [6].

Os catalisadores de HTS são comercializados na forma de hematita e são reduzidos *in situ* para formar a magnetita, que é a fase ativa. Esses catalisadores contêm níveis de 8 a 12% de cromo hexavalente (Cr^{6+}), um íon tóxico aos seres humanos, organismos ou células e um indesejável contaminante do meio ambiente [7]. Devido às restrições ambientais relativas ao descarte de compostos de cromo, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com a finalidade de substituir o cromo, nos catalisadores comerciais de HTS [8]. Em um trabalho anterior do nosso grupo [9], observou-se que o lantânio é uma opção promissora para substituir o cromo nos catalisadores de HTS, em virtude da melhoria das propriedades texturais da hematita pelo lantânio. No entanto, houve uma diminuição da atividade catalítica devido a um efeito eletrônico do lantânio sobre o ferro.

Com a finalidade de otimizar as propriedades

catalíticas desses sólidos, no presente trabalho, foi estudado o efeito dos dopantes lantânio e/ou cobre sobre as propriedades de catalisadores de hematita destinadas à reação de HTS, operando em condições similares às industriais.

2. Experimental

Os precursores dos catalisadores foram preparados através do método sol-gel. As amostras de óxido de ferro contendo lantânio e cobre foram obtidas através da adição simultânea de 250 mL de uma solução contendo nitrato de ferro III (1 mol.L^{-1}) e nitrato de lantânio III ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) com 250 mL de hidróxido de amônio (28%) a um becker contendo água, sob agitação constante. Após a completa adição dos reagentes, o pH da suspensão foi ajustado para 11 e o sistema foi mantido em agitação por 30 min adicionais. Posteriormente, o material foi centrifugado a 2000 rpm por 4 min e o gel obtido foi lavado quatro vezes com água desionizada, de modo a remover os íons nitrato da solução sobrenadante.

Para a adição do cobre, foram empregados dois métodos diferentes. No primeiro, metade do gel foi disperso em 250 mL de nitrato de cobre II ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e foi mantido em agitação por 24 h. Em seguida, o material foi centrifugado e seco em estufa a 120 °C por 2 h (Amostra FLC1). Na segunda metodologia de incorporação do cobre, a outra metade do gel foi dispersa em 250 mL de solução alcoólica de nitrato de cobre II ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e mantida a 60 °C até a completa evaporação do solvente. Em seguida, o material foi seco em estufa a 120 °C por 2 h (amostra FLC2). Os catalisadores foram obtidos a partir da calcinação dos precursores a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ até 400 °C, mantendo o sólido nesta temperatura por 2 h adicionais. Foram também preparadas amostras de óxidos de ferro puro (amostra F) ou contendo apenas um dopante (lantânio ou cobre, amostras FL e FC1 e FC2, respectivamente), seguindo o mesmo procedimento experimental. Estes materiais foram utilizados como referências.

As análises de termogravimetria foram realizadas no equipamento TA instrument, modelo Q50. Utilizou-se cerca de 5 mg da amostra, que foi aquecida de 25 a 1000 °C, sob taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ e sob fluxo de ar sintético (60 mL.min^{-1}).

As análises de difração de raios X foram conduzidas em equipamento Rigaku, modelo Ultima IV, usando-se radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$) e com monocromador. Os experimentos foram realizados empregando-se 40 kV e 17 mA e um intervalo de análise de 2θ entre $10\text{-}80^\circ$, com uma velocidade de varredura de $3 \text{ }^\circ.\text{min}^{-1}$. Os resultados foram comparados com a

base de dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD) a fim de identificar as fases cristalinas formadas.

Nas medidas de área superficial específica e porosidade, empregou-se um equipamento Micromeritics, modelo TriStart II 3020. O método de Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.) foi utilizado para calcular a área superficial específica dos catalisadores.

Os catalisadores (0,50 g) foram avaliados na reação de WGS a 1 atm e 370 °C, em uma planta de bancada com o reator acoplado a um cromatógrafo a gás, usando uma mistura reacional (75 mL.min⁻¹) constituída por 10% CO, 10% CO₂, 60% H₂ e 20% N₂ e vapor d'água numa razão molar H₂O/Gás de processo igual a 0,6. Cada corrida durou 6 h. Os valores de atividade catalítica (a) obtidos sobre os catalisadores foram calculados com base na Equação 2, em que F_{CO}⁰ corresponde ao fluxo molar de monóxido de carbono (mol.s⁻¹) alimentado ao sistema, F_{CO} ao fluxo molar de monóxido de carbono (mol.s⁻¹) na saída do reator e m_{cat} à massa do catalisador (g).

$$a \text{ (mol. s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{(F_{CO}^0 - F_{CO})}{m_{cat}} \quad (2)$$

3. Resultados e discussão

A partir dos resultados de termogravimetria observou-se que todas as amostras apresentaram três eventos de perda de massa. O primeiro deles, na faixa entre 40 e 110 °C, pode ser associado à evaporação de material volátil e/ou água adsorvida. A segunda perda de massa, na faixa entre 135 e 300 °C, pode ser relacionado à decomposição dos hidróxidos e ou óxidos de ferro hidratados. O último evento, em temperaturas acima de 300 °C, pode ser atribuído à desidratação completa do hidróxido de ferro para a formação da hematita [10]. A Tabela 1 mostra as faixas de temperatura em que ocorre a formação da hematita em cada caso. Nota-se que a adição de cobre facilita a formação da hematita, sendo este efeito mais pronunciado no sólido obtido com a solução aquosa de cobre (Amostra FC1). Este efeito se torna mais pronunciado em presença de lantânio; neste caso, o uso da solução alcoólica leva à formação de precursores que favorece a formação da hematita em temperaturas mais baixas. Dessa forma, a produção do catalisador de hematita com lantânio e cobre, preparada com uma solução alcoólica de cobre é a que envolve o menor custo energético.

Tabela 1. Faixas de temperatura correspondentes às perdas de massa máximas, obtidas a partir das curvas de termogravimetria dos precursores dos óxidos de ferro (hematita) sem dopante (F), contendo cobre (FC1 e FC2), lantânio (FL) e os dois dopantes (FLC1 e FLC2).

| Amostra | 2ª Faixa (°C) | 3ª Faixa (°C) |
|---------|---------------|---------------|
| F | 179 - 303 | 303 - 481 |
| FC1 | 141 - 266 | 266 - 539 |
| FC2 | 150 - 273 | 273 - 527 |
| FL | 142 - 271 | 271 - 564 |
| FLC1 | 131 - 284 | 284 - 546 |
| FLC2 | 127 - 296 | 296 - 527 |

Os difratogramas de raios X dos catalisadores são apresentados na Figura 1. Pode-se observar que o óxido de ferro puro (Amostra F) mostrou-se cristalino e apresentou o padrão da fase hematita (α -Fe₂O₃) (ICSD n° 201096). No caso dos sólidos contendo lantânio, os picos foram mais alargados, sugerindo uma diminuição no tamanho de partícula, em concordância com trabalho anterior [9]. Este fato pode ser atribuído a compostos de lantânio, na superfície das partículas da hematita, separando as partículas de hematita e, portanto, favorecendo à formação de partículas pequenas. Como o raio do íon La³⁺ (1,03 Å) é muito maior do que o íon Fe³⁺ (0,64 Å), não é razoável supor que o íon lantânio entre na rede da hematita substituindo os íons ferro. A não detecção de fases contendo lantânio, por difração de raios X, pode ser associada à baixa concentração de lantânio nos sólidos ou ao pequeno tamanho das partículas. Por outro lado, o raio do íon Cu²⁺ (0,72 Å) é próximo ao raio das espécies Fe³⁺ (0,64 Å), criando a possibilidade da inserção dos íons cobre na estrutura da hematita. Isto pode introduzir tensões e defeitos na rede, diminuindo o tamanho dos domínios cristalinos, devido ao menor grau de ordenamento da rede cristalina da hematita. Dessa forma, o cobre pode dificultar o empacotamento dos átomos de ferro na estrutura romboédrica da hematita e/ou à ação do lantânio como agente anti-sinterizante. Além disso, o cobre pode permanecer na superfície, formando óxidos de cobre, que separam as partículas de hematita, similarmente ao lantânio. Este efeito foi mais pronunciado no sólido contendo apenas lantânio como dopante (amostra LF), que exibiu apenas um halo amorfo. Observou-se ainda, nos sólidos contendo cobre, a presença da fase do óxido de cobre (CuO) (ICSD n° 087122). Em todos os casos, não foi detectada nenhuma fase relacionada a compostos de lantânio (como FeLaO₃ e La₂O₃).

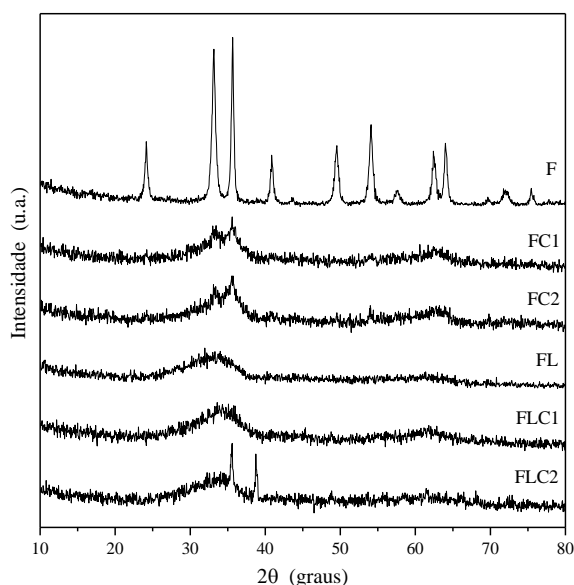


Figura 1. Difratomogramas de raios X das amostras de hematita (Amostra F), com cobre (FC1 e FC2), lantânio (FL) e os dois dopantes (FLC1 e FLC2).

Nos catalisadores obtidos, a presença do lantânio ou do cobre aumentou a área superficial específica do óxido de ferro, sendo o aumento mais significativo, na amostra contendo apenas lantânio (Tabela 2). Isto indica que a incorporação do lantânio conduziu a um aumento da área superficial específica mostrando o papel desse metal como promotor textural. Este efeito pode ser atribuído à ação do lantânio como espaçador, criando uma barreira entre as partículas de óxido de ferro e favorecendo a formação de pequenas partículas como sugerido por difração de raios X. Este efeito já foi anteriormente observado em catalisadores destinados à reação de WGS [9] e na síntese do estireno [11]. A presença simultânea dos dois dopantes levou a um aumento da área superficial específica, em relação ao ferro puro, mas inferior aos catalisadores contendo apenas cobre ou apenas lantânio (Tabela 2). Os catalisadores contendo lantânio e cobre apresentaram diferentes valores de áreas superficiais específicas, indicando que o uso de solução aquosa ou alcoólica, na incorporação do cobre nos sólidos contendo lantânio, afeta esse parâmetro. Os resultados obtidos mostraram que a solução aquosa é mais eficiente que a solução alcoólica, na geração de sólidos com áreas superficiais específicas mais altas. Isto pode estar relacionado com diferentes distribuições dos dopantes em cada caso. Por outro lado, esse efeito não foi observado nos sólidos contendo apenas ferro e cobre.

Tabela 2. Áreas superficiais específicas (Sg) da hematita pura (Amostra F), com lantânio (FL), cobre (FC1 e FC2) e os dois dopantes (FLC1 e FLC2).

| Amostra | Sg (m ² .g ⁻¹) |
|---------|---------------------------------------|
| F | 46 |
| FC1 | 98 |
| FC2 | 99 |
| FL | 130 |
| FLC1 | 95 |
| FLC2 | 70 |

Todos os catalisadores foram ativos na reação de HTS, como mostra a Figura 2. Pode-se observar que a adição de lantânio à hematita leva a uma diminuição da atividade catalítica, embora este catalisador possua a área superficial específica mais elevada. Isto sugere que alguns sítios ativos do óxido de ferro possam estar cobertos por compostos de lantânio, levando a uma diminuição dos sítios ativos na reação. Isto pode ser confirmado pelo valor mais baixo da atividade por área superficial específica do catalisador de hematita contendo lantânio (Amostra FL), em relação ao ferro (Amostra F). Como esses catalisadores são mássicos, a atividade catalítica intrínseca pode ser representada pela razão entre a atividade e a área superficial específica [6]. Por outro lado, a adição de cobre (Amostras FLC1 e FLC2) à hematita conduziu à formação de catalisadores mais ativos que aqueles contendo apenas cobre, independente do uso de solução aquosa ou alcoólica, na impregnação do cobre. Entretanto, os dados da Tabela 3 mostram que esse aumento conduziu a uma diminuição da atividade intrínseca (a/Sg), indicando que a atividade por sítio foi diminuída. Isto pode ser relacionado à presença de óxido de cobre, que pode ter sido depositado sobre os sítios ativos da hematita. Embora o cobre seja ativo na reação de WGS, a sua atividade diminui em temperaturas na faixa da reação de HTS [1, 2], na qual os os catalisadores de ferro são mais ativos. Isto justifica a perda de atividade intrínseca observa pelas Amostras FC1 e FC2. Os catalisadores contendo cobre e lantânio foram os mais ativos, como mostra a Figura 2. Neste caso, as atividades foram muito próximas entre si, independente do uso de solução aquosa ou alcoólica. Nota-se que o catalisador preparado com solução alcoólica (Amostra FLC2) apresentou um valor de atividade intrínseca próximo àquela da hematita, indicando que esse método de incorporação contribui para preservar os sítios ativos da hematita. Em todos os casos, observa-se uma diminuição da atividade catalítica (a_i) longo da reação. A maior perda foi observada no catalisador baseado em hematita pura, seguida daquele

contendo lantânio. A presença de cobre contribuiu para diminuir a perda de atividade e a presença simultânea de ferro e lantânio diminuiu ainda mais esse efeito. Isto, provavelmente, está associado ao aumento do tamanho das partículas, com a consequente diminuição da área superficial específica dos catalisadores, durante a reação. Dessa forma, os catalisadores contendo lantânio e cobre foram os mais estáveis ao longo da reação, não se observando uma diferença significativa entre eles. Esses resultados indicam o efeito benéfico da combinação dos dois metais (lantânio e cobre), em catalisadores baseados em hematita para a reação de WGS,

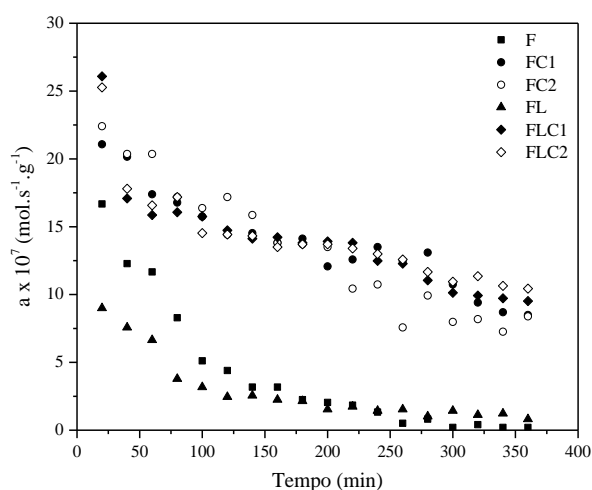


Figura 2. Atividade catalítica (a) em função do tempo sobre os catalisadores baseados em óxidos de ferro (hematita) sem dopante (F), contendo cobre (FC1 e FC2), lantânio (FL) e os dois dopantes (FLC1 e FLC2).

Tabela 3. Atividades iniciais por área superficial específica inicial (a_i/Sg_i) dos catalisadores baseados em óxidos de ferro (hematita) sem dopante (F), contendo cobre (FC1 e FC2), lantânio (FL) e os dois dopantes (FLC1 e FLC2).

| Amostra | $a_i/Sg_i \times 10^8$ (mol.s ⁻¹ .m ⁻²) |
|---------|---|
| F | 3,15 |
| FC1 | 2,10 |
| FC2 | 2,16 |
| FL | 0,63 |
| FLC1 | 2,27 |
| FLC2 | 3,08 |

4. Conclusões

A presença de lantânio em catalisadores baseados em hematita promoveu um aumento da área superficial específica dos sólidos, devido à diminuição do tamanho das partículas. Devido ao tamanho do seu íon, o lantânio, provavelmente,

atua como espaçador, na superfície da hematita, enquanto o cobre pode penetrar na rede cristalina da hematita, provocando defeitos e desorganização dos sólidos, levando à formação de partículas pequenas, além de atuar como espaçador. Entretanto, o lantânio levou a uma diminuição da atividade intrínseca, indicando que a atividade dos sítios ativos do ferro foi diminuída. O cobre, quando incorporado à hematita, apresentou um efeito similar ao lantânio, mas muito menos intenso. Entretanto, a combinação do cobre e lantânio levou à formação de catalisadores mais ativos e estáveis. O uso de uma solução aquosa de cobre levou à formação de sólidos com áreas superficiais específicas mais elevadas, enquanto o uso de soluções alcoólicas produziu um catalisador com elevada atividade intrínseca (próxima à hematita pura). Dessa forma, o catalisador mais promissor é aquele contendo lantânio e cobre e preparado usando-se soluções alcoólicas de cobre durante a impregnação do cobre. Este catalisador apresenta a vantagem adicional de poder ser produzido em baixas temperaturas, minimizando os custos de energia.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq e à PETROBRAS pelo apoio financeiro.

6. Referências

- [1] *Handbook of Industrial Catalysts*. L. Lloyd (Ed.), Springer, 2011.
- [2] *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto (Ed.), John Wiley & Sons, 2005.
- [3] *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. C.N. Satterfield (Ed.), McGraw-Hill, 1991.
- [4] C. Ratnasamy, J. P. Wagner, *Catalysis Reviews*, 51 (2009) 325.
- [5] *Catalyst Handbook*. M. V. Twigg (Ed.), Manson Publishing, 1996.
- [6] G. C. Araújo, M. C. Rangel, *Catalysis Today*, 62 (2000) 201.
- [7] C. Pellerin, S. M. Booker, *Environmental Health Perspectives*, 108 (2000) 402.
- [8] D. W. Lee, M. S. Lee, J. Y. Lee, S. Kim, H. J. Eom, D. J. Moon, K. Y. Lee, *Catalysis Today*, 210 (2013) 2.
- [9] M. C. Rangel, P. S. Querino, S. M. S. Borges, S. G. Marchetti, J. M. Assaf, D. P. R. Vásquez, C. B. Rodella, T. F. Silva, A. H. M. Silva, A. P. Ramon, *Catalysis Today*, 296 (2017) 262.
- [10] C. L. S. Silva, S. G. Marchetti, A. C. Faro, T. F. Silva, J. M. Assaf, M. C. Rangel, *Catalysis Today*, 213 (2013) 127.
- [11] M. S. Santos, S. G. Marchetti, A. Albornoz, M. C. Rangel, *Catalysis Today*, 133 (2008) 160.

AValiação de Catalisadores de Níquel Suportados em Perovskitas na Reforma Autotérmica do Metano

Pedro Maia Araújo*, Kevin Moulin da Costa, Fabio Barboza Passos

Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise/Departamento de Engenharia Química/Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, Brasil

**E-mail: araujopmaia@gmail.com*

Resumo

A reforma autotérmica é a combinação da reforma a vapor com a oxidação parcial do metano. A maior dificuldade desse processo é a rápida desativação do catalisador por deposição de coque. Suportes com elevada capacidade de transferência de oxigênio, como as perovskitas, diminuem a desativação catalítica. Foram preparados catalisadores de níquel (10%) suportados em CaTiO₃, BaTiO₃ e SrTiO₃ por impregnação seca. Estes catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX), difração de raios X (DRX) e redução a temperatura programada (TPR-H₂). Os testes catalíticos ocorreram em um reator de leito fixo e os catalisadores foram avaliados quanto à conversão de metano, seletividade a CO e seletividade a H₂. Os três catalisadores preparados foram comparados com um catalisador tradicional de Ni (10%) suportado em α -Al₂O₃. Os melhores catalisadores foram o Ni/CaTiO₃ e o Ni/BaTiO₃, apresentando resultados similares. O Ni/SrTiO₃ apresentou conversão e seletividades inferiores. Os três catalisadores foram altamente estáveis, com a conversão variando menos de 10% ao longo de 24h de operação. O catalisador Ni/ α -Al₂O₃ apresentou melhor conversão inicial, mas a conversão caiu em 75% até o fim do processo.

Palavras chave: reforma autotérmica, perovskita, hidrogênio, metano.

Abstract

Autothermal reforming is the combination of steam methane reforming and partial oxidation of methane. One of the major problems in this process is the fast deactivation of the catalysts by coke deposition. Supports with high oxygen transfer capacity, like perovskites, reduce coke deposition. Three nickel-supported catalysts were prepared by incipient wetness impregnation using CaTiO₃, BaTiO₃ and SrTiO₃ as supports. The catalysts were characterized by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD) and Temperature-programmed reduction (TPR-H₂). The catalytic tests were made in a fixed bed reactor and were evaluated based on methane conversion, selectivity to CO and selectivity to H₂. The prepared catalysts were compared to a nickel supported on α -alumina industrial catalyst. The best catalysts were Ni/CaTiO₃ and Ni/BaTiO₃, both showing similar results. Ni/SrTiO₃ showed lower conversion and selectivities. After 24h all perovskite-supported catalysts still showed high methane conversion, confirming its predicted stability. The industrial catalyst showed the highest methane conversion in the beginning of the process, but after a few hours it was already deactivated.

Keywords: autothermal reforming, perovskite, hydrogen, methane.

1. Introdução

Com o advento do gás de xisto, a disponibilidade de metano aumentou significativamente [1]. Esse metano pode ser usado no aquecimento doméstico e industrial, como gerador de energia elétrica ou na produção de produtos químicos e combustíveis [2]. Uma forma de agregar valor ao metano é utilizá-lo na produção de hidrogênio.

O hidrogênio é considerado um vetor energético, pois consegue reagir com o oxigênio formando água e liberando energia. Ele também pode ser utilizado na síntese da amônia, em processos como a hidrodessulfurização e até na indústria alimentícia [3].

Existem diversos processos capazes de converter o metano em hidrogênio, tais como a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma autotérmica [4-6]. Dentre esses, o mais empregado industrialmente é a reforma a vapor. Esse processo consiste na reação do metano com vapor d'água para produzir gás de síntese. Como essa reação é altamente endotérmica, é necessário fornecer calor para manter a temperatura elevada, aumentando o seu custo energético [3,7,8].

A oxidação parcial consiste na reação do metano com oxigênio formando gás de síntese. Como essa reação é exotérmica, o custo com aquecimento externo é reduzido [3,5,7]. Devido à estequiometria da reação, esse processo apresenta razão H_2/CO menor que a reforma a vapor, dificultando seu uso para produção de hidrogênio.

A reforma autotérmica é uma combinação desses dois processos. Integrando a reforma a vapor com a oxidação parcial, a energia produzida por uma reação pode ser consumida pela outra, minimizando o custo com energia. Outra vantagem é a possibilidade de regular a razão H_2/CO variando a razão O_2/H_2O da alimentação [3,6,9].

Os catalisadores mais utilizados nesses processos são catalisadores de níquel suportado em $\alpha-Al_2O_3$, MgO e $MgAl_2O_4$ [3,4]. A maior dificuldade em se trabalhar com esses catalisadores consiste na elevada perda de atividade catalítica. Essa perda pode ser provocada por diversos fatores, como mudanças estruturais (sinterização) causadas pela elevada temperatura de operação, formação e deposição de coque e envenenamento [10,11].

As formas mais usuais de minimizar a desativação e aumentar a atividade catalítica estão na substituição do suporte e na dopagem do catalisador com algum promotor [3]. Estudos indicam que suportes com a capacidade de transferência de oxigênio diminuem a formação de coque na superfície de níquel, aumentando sua

estabilidade [5,6,8,12,13].

Estruturas do tipo perovskita (ABO_3) possuem elevada capacidade de transferência de oxigênio [8], possibilitando seu uso como suporte para o níquel nos processos de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica. Diversos trabalhos já foram publicados utilizando diferentes perovskitas [8,10,14-20].

No processo de reforma a vapor, as perovskitas $LaAlO_3$ e $SrTiO_3$ apresentaram melhor desempenho que a $\alpha-Al_2O_3$, $LaFeO_3$, a $BaTiO_3$ e $La_{0,4}Ba_{0,6}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ [8]. No processo de oxidação parcial um suporte de La_2O_3 foi impregnado com níquel e formou uma perovskita altamente ativa e seletiva [14]. No processo de reforma autotérmica, as perovskitas $LaCoO_3$ e $LaNiO_3$ apresentaram maior rendimento em H_2 e maior seletividade a CO que as perovskitas $LaCrO_3$, $LaMnO_3$ e $LaFeO_3$ [10].

O objetivo deste trabalho foi avaliar catalisadores de níquel suportado em $CaTiO_3$, $BaTiO_3$ e $SrTiO_3$ na reforma autotérmica do metano e compará-los com um catalisador industrial de níquel suportado em α -alumina.

2. Experimental

2.1. Preparação dos catalisadores

Foram preparados catalisadores contendo 10% m/m de níquel suportado em $CaTiO_3$ (Certronic), $BaTiO_3$ (Sigma-Aldrich) e $SrTiO_3$ (Sigma-Aldrich). Os catalisadores foram preparados por impregnação seca utilizando uma solução de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich). Foram realizadas impregnações sucessivas com volume de solução igual ao volume de poros do suporte. Entre as impregnações, o suporte foi seco em uma estufa a 120 °C por 1 hora e 30 minutos. Após a última impregnação, os catalisadores permaneceram 18 horas na estufa a 120 °C. Após a secagem, os catalisadores foram calcinados em uma mufla. Foi utilizado um aquecimento de 10 °C/min até 650 °C, permanecendo nessa temperatura por 6 horas.

2.2. Caracterização dos catalisadores

A composição química dos catalisadores foi analisada por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX). A análise foi realizada em um equipamento EDX-720 da Shimadzu dotado de tubo gerador de raios X de ródio.

As propriedades cristalinas dos suportes e dos catalisadores foram determinadas por difração de raios X. A análise foi realizada em um Miniflex (Rigaku), utilizando a radiação $CuK\alpha$.

As espécies metálicas presentes nos catalisadores calcinados e o grau de redução foram determinados por redução a temperatura programada (TPR). Esta análise foi realizada em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas HPR20 da Hiden Analytical. Os catalisadores foram submetidos a uma vazão de 30 mL/min de mistura 5% He/Ar e a temperatura foi elevada de 25 °C até 1000 °C a uma taxa de 10 °C/min. A temperatura foi mantida em 1000 °C por mais 30 minutos para garantir a redução total do catalisador. Foi analisado o fragmento $m/e=2$ para detecção do H_2 . Previamente, os catalisadores foram submetidos a uma etapa de secagem *in situ* sob vazão de 30 mL/min de He e aquecimento de 10 °C/min até 150 °C, permanecendo nessa temperatura por 30 minutos.

2.3. Testes catalíticos

A reforma autotérmica foi realizada em um leito fixo (reator de quartzo) a 800 °C e pressão atmosférica. Foi utilizada uma mistura de 10 mg de catalisador com 50 mg de SiC para evitar gradientes térmicos. A corrente de alimentação foi composta por 67 mL/min de CH_4 , 33 mL/min de O_2 e 12 mL/min de água. Antes da reforma autotérmica os catalisadores foram submetidos a dois pré-tratamentos *in situ*: secagem e redução.

Os catalisadores foram secos sob corrente de He de 30 mL/min com aquecimento de 10 °C/min até 150 °C, permanecendo nessa temperatura por 30 min. Após a secagem, os catalisadores foram resfriados até 25 °C.

Na redução, os catalisadores foram submetidos a uma vazão de 30 mL/min de H_2 enquanto eram aquecidos 10 °C/min até 800 °C, permanecendo nessa temperatura por 2 h.

Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás CP3800 (Varian) com detector de condutividade térmica e coluna capilar Carboxen 1010 t-Plot (Supelco).

Os catalisadores foram avaliados quanto à conversão de metano e seletividades a hidrogênio e monóxido de carbono. Os resultados foram comparados com um catalisador tradicional Ni/ $\alpha-Al_2O_3$.

3. Resultados e discussão

A composição química dos catalisadores proveniente do EDX está apresentada na Tabela 1. Os catalisadores Ni/BaTiO₃ e Ni/SrTiO₃ possuem teor de níquel próximo ao valor teórico (10%). Por outro lado, a análise indicou que o catalisador Ni/CaTiO₃ contém 15% de Ni. O EDX é uma técnica semi-quantitativa, sendo necessário realizar

uma curva de calibração com padrões para detectar a composição global exata. Como esta calibração não foi realizada, é possível que haja uma pequena diferença entre o valor encontrado e o valor real.

Tabela 1. Composição química dos catalisadores e dos suportes.

| Catalisador | Ni | Ca/Ba/Sr | Ti |
|-----------------------|-------|----------|-------|
| Ni/CaTiO ₃ | 15,2% | 21,6% | 30,6% |
| Ni/BaTiO ₃ | 10,7% | 61,2% | 7,4% |
| Ni/SrTiO ₃ | 10,3% | 45,6% | 18,5% |

As propriedades cristalinas dos catalisadores determinadas por DRX estão apresentadas na Figura 1. Apenas os catalisadores contendo níquel apresentam picos em 37,3°, 43,3° e 62,9°. Esses são os principais picos do óxido de níquel, indicando que o níquel impregnado está na sua forma óxida.

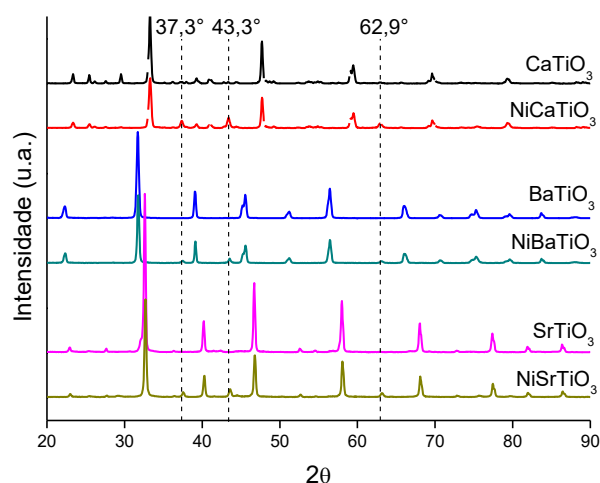


Figura 1. Difratograma dos suportes e dos catalisadores.

O DRX também foi utilizado para determinar a pureza da amostra. Como pode-se perceber pela Tabela 2, os principais picos encontrados na análise coincidem com os previstos, indicando a predominância das estruturas cristalinas desejadas.

Tabela 2. Principais picos dos materiais

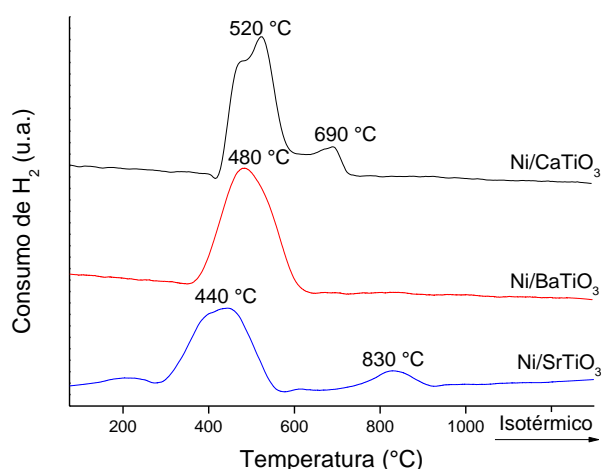
| Material | Principais picos teóricos |
|--------------------|-------------------------------|
| CaTiO ₃ | 33°, 47°, 59° e 69° |
| BaTiO ₃ | 22°, 31°, 39°, 45°, 56° e 66° |
| SrTiO ₃ | 32°, 40°, 46°, 58° e 68° |

A Tabela 3 contém os diâmetros das partículas de óxido de níquel em cada catalisador. Eles foram calculados utilizando a equação de Scherrer no pico 43,3° e considerando o fator de forma 0,9.

Tabela 3. Tamanho médio das partículas de NiO

| Material | Tamanho de cristal de NiO |
|--------------------|---------------------------|
| CaTiO ₃ | 20,2 nm |
| BaTiO ₃ | 24,5 nm |
| SrTiO ₃ | 21,4 nm |

Os perfis de redução dos catalisadores estão apresentados na Figura 2. O catalisador Ni/CaTiO₃ apresentou dois picos: um a 520 °C e outro a 690 °C. O primeiro foi associado a redução do NiO, formado na etapa de calcinação. O segundo foi associado a decomposição de carbonatos utilizados na síntese da perovskita. Isso é confirmado pela emissão de monóxido de carbono e dióxido de carbono nessa temperatura.

**Figura 2.** Perfis de redução dos catalisadores.

O catalisador Ni/SrTiO₃, similarmente ao Ni/CaTiO₃, exibiu dois picos. O primeiro, a 440 °C, foi associado à redução do NiO e o segundo, a 830 °C, foi associado à decomposição de carbonatos. Por fim, o catalisador Ni/BaTiO₃ apresentou apenas um pico, a 480 °C, sendo relacionado à redução do NiO.

A Tabela 4 apresenta o grau de redução dos catalisadores. O grau de redução foi calculado utilizando apenas o H₂ consumido na redução do óxido de níquel. O H₂ consumido na decomposição dos carbonatos foi desconsiderado.

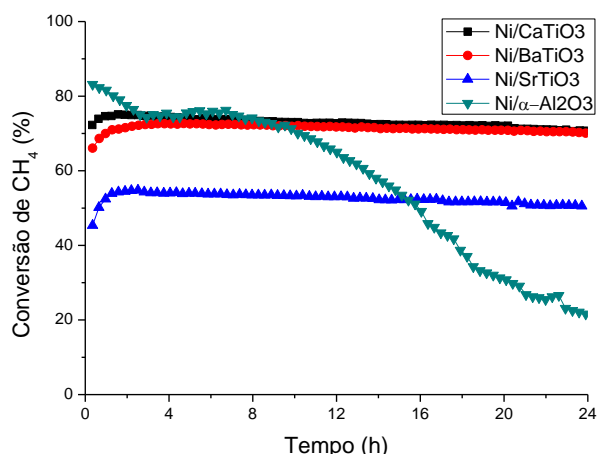
Tabela 4. Grau de redução dos catalisadores

| Catalisador | Grau de redução |
|-----------------------|-----------------|
| Ni/CaTiO ₃ | 82% |
| Ni/BaTiO ₃ | 100% |
| Ni/SrTiO ₃ | 84% |

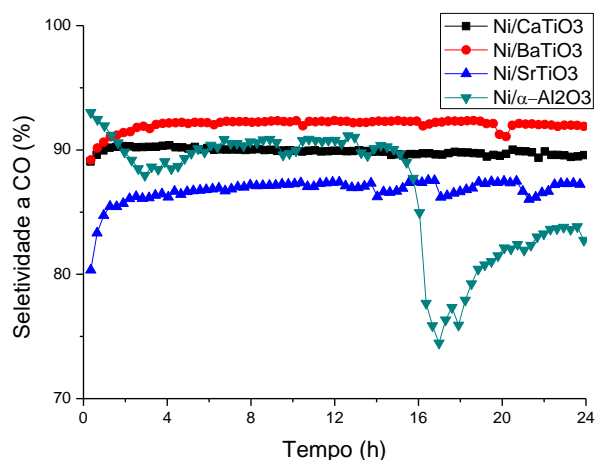
A Figura 3 apresenta a conversão de metano ao longo das 24 h de operação. Os catalisadores Ni/CaTiO₃ e Ni/BaTiO₃ exibiram desempenho similar com aproximadamente 70% de metano

convertido até o fim do processo. Dos catalisadores preparados, o Ni/SrTiO₃ apresentou menor conversão (aproximadamente 55%). Todos os catalisadores se mostraram altamente estáveis, com a conversão caindo menos de 10% após 24 h de operação. Essa elevada estabilidade foi associada à elevada capacidade de transferência de oxigênio das perovskitas.

O catalisador industrial (α -Al₂O₃) apresentou conversão inicial superior a 80%, sendo maior que a conversão das perovskitas. No entanto, como esperado, este catalisador desativa rapidamente pela formação de coque, terminando o processo com 20% de conversão.

**Figura 3.** Conversão de CH₄ ao longo de 24 h de operação.

O monóxido de carbono é um subproduto de interesse, devido ao seu uso como gás de síntese. Além disso, ele também serve como indicativo de que não está ocorrendo oxidação total do metano. Desta forma, os catalisadores devem apresentar a maior seletividade a CO possível. Essa seletividade é apresentada na Figura 4.

**Figura 4.** Seletividade a CO ao longo de 24 h de operação.

Todos os catalisadores preparados foram bem seletivos a CO e essas seletividades foram muito

similares: 92%, 90% e 85%, para o Ni/BaTiO₃, o Ni/CaTiO₃ e o Ni/SrTiO₃ respectivamente. O catalisador Ni/ α -Al₂O₃ apresentou seletividade a CO relativamente estável por 15h de operação. A partir deste momento o coque formado começou a dificultar a formação de CO, provocando uma queda na seletividade. Após 17h de operação, o coque também começou a prejudicar a formação de CO₂, provocando novo aumento na seletividade a CO.

A Figura 5 apresenta a seletividade dos catalisadores a H₂. Os catalisadores Ni/CaTiO₃ e Ni/BaTiO₃ novamente apresentaram resultados bem semelhantes, mantendo a seletividade a H₂ próxima a 50% ao longo das 24 h de operação. O Ni/SrTiO₃ exibiu seletividade a H₂ inferior aos outros dois catalisadores preparados, oscilando em torno de 40%. O catalisador Ni/ α -Al₂O₃ apresentou maior seletividade inicial a H₂. No entanto, a medida que o catalisador era desativado, a seletividade diminuiu até que no final das 24 h, a formação de água era muito superior à formação de H₂.

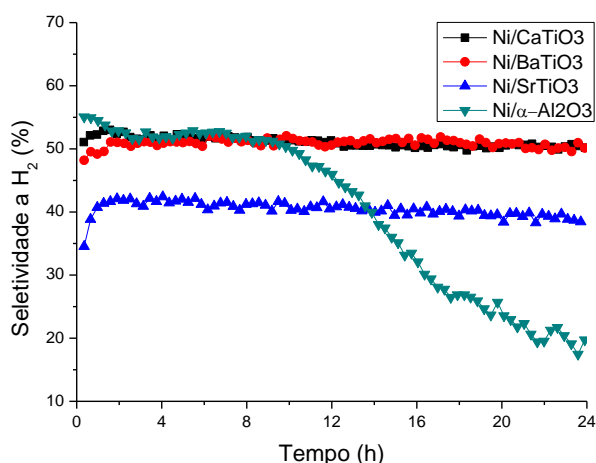


Figura 5. Seletividade a H₂ ao longo de 24 h de operação.

4. Conclusões

A análise de emissão de raios X indica que a impregnação com o níquel foi bem-sucedida e que o níquel estava no teor desejado. As análises de difração de raios X e de redução a temperatura programada indicam que todo o níquel impregnado está na forma de óxido de níquel.

Os três catalisadores preparados exibiram alta estabilidade, com pouca variação na conversão de metano. Essa estabilidade foi associada à menor formação de coque por suportes com elevada capacidade de transferência de oxigênio. Quando comparados a um catalisador industrial de α -Al₂O₃, as perovskitas apresentaram menor conversão inicial, mas melhor desempenho após algumas horas de operação.

5. Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo apoio financeiro ao aluno Pedro Maia Araújo.

6. Referências

- [1] U.S. Energy Information Administration, *International Energy Outlook Executive Summary*, Washington, Estados Unidos da América, 2017.
- [2] A. Al-Douri, D. Sengupta, M. El-Halwagi, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 45 (2017) 436.
- [3] R. Navarro, M. Peña, J. Fierro, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 3952.
- [4] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, *Applied Catalysis A: General*, 290 (2005) 200.
- [5] L. Mattos, E. Oliveira, P. Resende, F. Noronha, F. Passos, *Catalysis Today*, 77 (2002) 245.
- [6] J. Lisboa, L. Terra, P. Silva, H. Saitovitch, F. Passos, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 2075.
- [7] D. Dissanayake, M. Rosynek, K. Kharas, J. Lunsford, *Journal of Catalysis*, 132 (1991) 117.
- [8] K. Urasaki, Y. Sekine, S. Kawabe, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Applied Catalysis A: General*, 286 (2005) 23.
- [9] D. Santos, L. Madeira, F. Passos, *Catalysis Today*, 149 (2010) 401.
- [10] J. Mawdsley, T. Krause, *Applied Catalysis A: General*, 334 (2008) 311.
- [11] R. Thalinger, M. Gocyla, M. Heggen, R. Dunin-Borkowski, M. Grünbacher, M. Stöger-Pollach, D. Schmidmair, B. Klötzer, S. Penner, *Journal of Catalysis*, 337 (2016) 26.
- [12] N. Laosiripojana, D. Chadwick, S. Assabumrungrat, *Chemical Engineering Journal*, 138 (2008) 264.
- [13] S. Stag-Williams, F. Noronha, G. Fendley, D. Resasco, *Journal of Catalysis*, 194 (2000) 240.
- [14] J. Barbero, M. Peña, J. Campos-Martins, J. Fierro, P. Arias, *Catalysis Letters*, 131 (2009) 474.
- [15] K. Zhao, Y. Shen, Z. Huang, F. He, G. Wei, A. Zheng, H. Li, Z. Zhao, *Journal of Energy Chemistry*, 26 (2017) 501.
- [16] K. Zhao, F. He, Z. Huang, A. Zheng, H. Li, Z. Zhao, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 3243.
- [17] Y. Shen, K. Zhao, F. He, H. Li, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 44 (2016) 1168.
- [18] K. Roseno, R. Brackmann, M. da Silva, M. Schmal, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 18178.
- [19] H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 4 (2001) 57.
- [20] L. Chen, S. Pradhan, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 14605.

ADSORCIÓN DE CO₂ EN PROCESOS DE POST-COMBUSTIÓN DE GAS NATURAL MEDIANTE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITANIO

Elizabeth Ayala Blanco^{a,b}, Álvaro Andrés Amaya Vesga^a, Henry Martínez Quiñonez^a, Carlos Eduardo García Sánchez^b, Fernando Martínez Ortega^{a*}

^a Centro de Investigación en Catálisis, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Piedecuesta, Colombia.

^b Grupo de Investigación en Fluidos y Energía, Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas, Piedecuesta, Colombia.

*E-mail: fmartine@uis.edu.co

Resumen

Se estudió la captura de CO₂ en procesos de post-combustión de gas natural usando nanotubos de TiO₂ (NTTs) y se analizó el efecto de los parámetros de síntesis en las propiedades texturales (área superficial, volumen de poro y diámetro de poro) y su capacidad de adsorción de CO₂. Los NTTs fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), isothermas de adsorción de N₂ y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). El método de síntesis influye tanto en el área superficial como en la capacidad de adsorción de CO₂. Se evidenció que la capacidad de adsorción de CO₂ es altamente afectada por el aumento en el área superficial de NTTs.

Palabras clave: Nanotubos de óxido de titanio, adsorción, isothermas, proceso hidrotérmico, CO₂.

Abstract

The capture of CO₂ in post-combustion processes of natural gas using TiO₂ nanotubes (NTTs) was studied and the effect of the synthesis parameters on the textural properties (surface area, pore volume and pore diameter) and its CO₂ adsorption capacity was analyzed. The NTTs were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), N₂ adsorption isotherms and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The synthesis method influences both, the surface area and the capacity of CO₂ adsorption. It was evidenced that the CO₂ adsorption capacity is highly affected by the increase in the surface area of NTTs.

Keywords: Nanotubes of titanium oxide, adsorption, isotherms, hydrothermal process, CO₂.

1. Introducción

El uso de los combustibles fósiles ha emitido gases de efecto invernadero (GEIs), considerándose como uno de los problemas ambientales más importantes en el mundo. El dióxido de carbono (CO₂) se encuentra dentro del grupo de los GEIs, lo que ha llevado a diferentes organismos internacionales a desarrollar procesos eficientes para una captura y separación de CO₂ rentable [1].

La captura de CO₂ en corrientes de gases de combustión presenta mayor potencial de reducción de emisiones en un periodo corto, debido a que se puede adaptar no solo para combustibles fósiles como el gas natural (GN) sino también en industrias de cemento, hierro y acero [2].

Una opción para estos procesos de captura de CO₂, es el uso de nanotubos de Óxido de titanio (NTTs), los cuales presentan propiedades físicoquímicas apropiadas como una alta área superficial, porosidad y reactividad superficial. Debido a su estabilidad hidrotérmica de la estructura tubular y sistemas de poro grande, permite una buena accesibilidad para funcionalización y adsorción superficial [3].

En el presente trabajo se evaluó el potencial de captura de CO₂ en procesos de postcombustión de GN utilizando NTTs. Los nanotubos de TiO₂ se sintetizaron a través de un tratamiento hidrotérmico, modificando variables de síntesis como la temperatura, concentración de precursores y tiempo de reacción. La captura de CO₂ se estudió a través de isothermas de adsorción a 273,15 K.

2. Sección Experimental

2.1 Preparación de Nanotubos de Óxido de Titanio

Los NTTs fueron preparados a partir de un proceso hidrotérmico, en un reactor autoclave a 383,15 K y 423,15 K bajo presión autógena, utilizando como precursor nanopulvo de TiO₂ Sigma Aldrich (NPTT) y una solución 10 M de NaOH. Los precursores fueron mezclados previamente durante 72 h usando agitación magnética. Al final de la reacción, el precipitado se neutralizó con una solución de HCl y se lavó con agua desionizada a 358,15 K hasta alcanzar valores de pH entre 1 y 7. El sólido fue secado a 383,15 K y luego se calcinó a 673,15 K en una mufla.

Las nomenclaturas asignadas a cada material corresponden a las condiciones de preparación NTT: nanotubos de óxido de titanio sin calcinar y 6-NTT-X-Y: calcinado a 673,15 K, con X= 383 y

423, corresponde a la temperatura de reacción y con Y = 1 y 7, corresponde al pH de lavado.

2.2 Caracterización Físicoquímica

Para la caracterización de las propiedades texturales de los NTTs y las isothermas de adsorción de N₂, se utilizó un equipo 3FLEX (Surface Characterization Analyzer Micrometrics). La información de la morfología de la estructura nanotubular se utilizó un equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) Quanta TM 650 FEG, además se realizó un análisis químico puntual por EDS.

La superficie de los sólidos se estudiaron por un análisis XPS, en un equipo SPECS® XPS / ISS / UPS; usando una fuente de rayos X monocromática Al K α operada a 200 W / 12 KV. La presión en la cámara de análisis fue de 10⁻¹⁰ mbar. La energía de paso del analizador hemisférico se estableció en 60 eV para los espectros de alta resolución y 100 eV para los espectros generales. Las muestras se colocaron en cinta conductora de carbono sobre los soportes de muestra metálicos. La compensación de carga superficial se controló con cañón de iones. La escala de energía de enlace se calibró ajustando el componente C-H del carbono adventicio a 284,8 eV. Los valores de los Factores de Sensibilidad Relativos (RSF) empleados fueron: C 1s (1,0), O 1s (2,77), Na 1s (6,59) y Ti 2p (7,57), suministrados por SPECS para el analizador PHOIBOS en la geometría del ángulo mágico. Los espectros XPS se analizaron usando el software CasaXPS. Todas las señales fueron tratadas usando el método Shirley Background.

La concentración atómica relativa de cada elemento se calculó empleando la siguiente expresión:

$$\text{at\%}(i) = \frac{Ac(i)}{\sum_{i=1}^n Ac(i)} \times 100 \quad (1)$$

En donde el área corregida de un elemento *i* (Ac(*i*)) equivale a:

$$Ac(i) = \frac{A(i)}{R.S.F \times T \times \lambda} \quad (2)$$

En la cual T es un factor de corrección de la función de transmisión del sistema analizador y es propio del equipo empleado. El término λ está relacionado al camino libre inelástico medio (IMFP) y depende de la energía cinética del fotoelectrón. El factor RSF se denomina factor de sensibilidad relativo y depende del elemento y de la señal empleada para el análisis.

2.3 Evaluación de capacidad de adsorción de CO₂

Para evaluar la capacidad de captura de CO₂ en los materiales preparados, se realizó un análisis de fisorción de CO₂ a bajas presiones y 273,15 K. Para ello se utilizó un equipo 3FLEX (Surface Characterization Analyzer Micrometrics) y CO₂ industrial al 99 %. Las muestras fueron desgasificadas a una temperatura de 383,15 K durante 24 h.

3 Resultados y discusión

3.1 Propiedades texturales y morfología

En la tabla N° 1 se indican las propiedades texturales de los NTTs, estimadas a partir de la isoterma de adsorción del N₂ a 77,15 K. En donde se observa una modificación del área superficial al cambiar las condiciones de síntesis de temperatura y de pH (ácido y neutro).

Tabla 1. Propiedades texturales NTTs sin calcinar

| Muestra | Área superficial [m ² .g ⁻¹] | Volumen de poro [cm ³ .g ⁻¹] | Tamaño de poro [nm] |
|-----------|---|---|---------------------|
| NTT-383-1 | 420,39 | 0,86 | 8,60 |
| NTT-383-7 | 317,80 | 0,61 | 6,87 |
| NTT-423-1 | 368,00 | 0,97 | 9,90 |
| NTT-423-7 | 264,53 | 0,65 | 9,10 |

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ y la distribución del volumen de poro de estos nanotubos se muestran en la figura 1. Las isotermas son de tipo IV, características de sólidos mesoporosos donde se produce adsorción en multicapas y además presenta ciclos de histéresis. Las isotermas de NTT-383-1 y NTT-423-1 presentan ciclos de histéresis de tipo H3 que son representativos de estructuras laminares y poros flexibles, mientras que en el caso de las muestras NTT-383-7 y NTT-423-7 presentan ciclo de histéresis H1, que son característicos de estructura de forma tubular abiertos por los extremos.

En la figura 1.b se puede observar la distribución del tamaño de poro, los cuales se encuentran en un rango de 8,60 nm a 9,90 nm, y es característico de sólidos mesoporosos. Sin embargo, la modificación de las condiciones de síntesis genera cambios en los volúmenes y tamaños de poros.

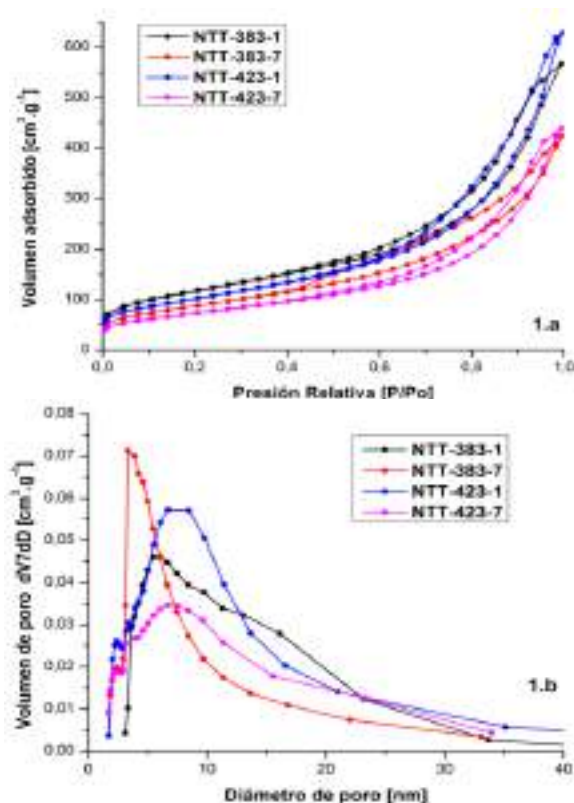


Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de NTTs sin calcinar: (1.a) Isotermas de adsorción-desorción, (1.b) Distribución de tamaño de poro.

Para el caso de los NTTs calcinados a una temperatura de 673,15 K, se observa una disminución del área superficial debido a la modificación del pH (ver tabla 2). De manera similar estos sólidos tienen la misma tendencia que los NTTs sin calcinar, observándose una disminución en el volumen y la distribución del tamaño de poro al variar de pH ácido a neutro. El sólido NTT-383-1 presentó un tamaño de poro de 8,60 nm y posterior al proceso de calcinación su valor disminuyó a 6,87.

Las isotermas de adsorción-desorción y la distribución del tamaño de poro de los NTTs calcinados, son características de isotermas tipo IV con presencia de ciclo de histéresis. Sin embargo, para los NTTs con tratamiento de lavado a pH ácido se observa un ciclo tipo H3 representativo de estructuras laminares (ver figura 2.a). En la figura 2.b se presenta la distribución del tamaño de poro de los nanotubos calcinados a 673,15 K, con mayor homogeneidad en comparación con los NTTs sin calcinar. Los diámetros de poros se encuentran entre 8,17 nm a 9,44 nm, los cuales son característicos de materiales mesoporosos.

Tabla 2. Propiedades texturales NTTs Calcinados a 673,15 K

| Muestra | Área superficial [m ² .g ⁻¹] | Volumen de poro [cm ³ .g ⁻¹] | Tamaño de poro [nm] |
|------------|---|---|---------------------|
| 6NTT-383-1 | 356,70 | 0,87 | 8,53 |
| 6NTT-383-7 | 213,18 | 0,50 | 8,17 |
| 6NTT-423-1 | 315,17 | 0,81 | 9,84 |
| 6NTT-423-7 | 206,63 | 0,58 | 9,44 |

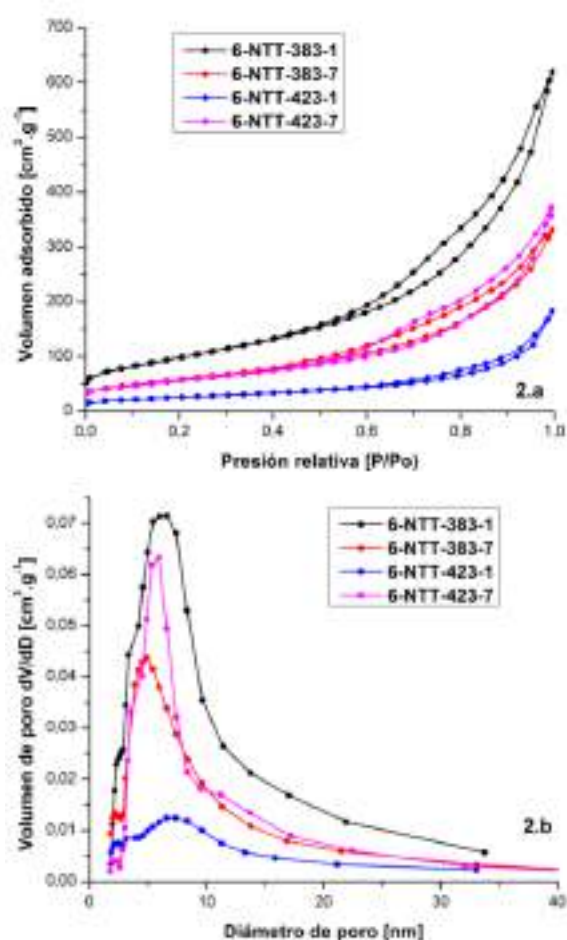


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de NTTs calcinados a 673,15 K: (2.a) Isothermas de adsorción-desorción, (2.b) Distribución tamaño de poro.

El *plateau* de saturación en isothermas de tipo IV, generalmente se toma a $P/P_0=0,95$ que corresponde a un radio de poro de 20 nm, característico de sólidos con geometría cilíndrica y materiales estructurados. Sin embargo, en los sólidos estudiados los tamaños de poros no son

mayores a 10 nm y su morfología depende de las condiciones de reacción.

En las figuras 3 y 4 se presentan las micrografías SEM y el análisis químico puntual de los NTTs sin calcinar y calcinados a 673,15 K respectivamente. Para los nanotubos sin calcinar, se observa la presencia de NTTs, sin embargo en las muestras NTT-423-1 y NTT-423-7 correspondientes a la figura 3.b y 3.c se pueden identificar mayor cantidad de material modificado y estructuras tubulares más definidas en comparación con los NTTs a 383,15 K.

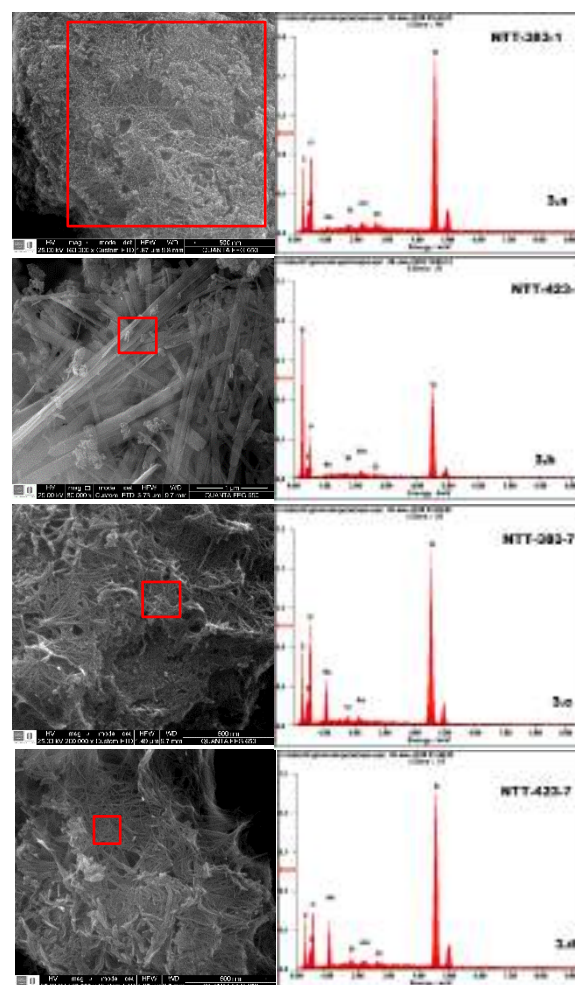


Figura 2. Micrografías SEM y análisis químico puntual EDS de NTTs sin calcinar a diferentes condiciones de reacción.

Al evaluar el análisis químico puntual de los NTTs sin calcinar, mostrados en la parte derecha de la figura 3, se observa que la concentración de sodio es altamente influenciada por el tratamiento de lavado realizado en cada una de las muestras. En los NTTs a pH neutro se presenta un contenido alto de sodio en comparación con los NTTs a pH ácido, obteniéndose nanotubos de titanato de sodio e incrementando la cantidad de material modificado.

Para los NTTs calcinados a 673,15 K (ver figura 4), se observó una modificación en la estructura del material, para la muestra 6-NTT-423-1, hay una fragmentación del material y se evidencia una concentración de sodio muy baja de acuerdo al análisis químico puntual EDS. En la muestra 6-NTT-423-7, al realizar el proceso de calcinación, se presenta una mejor estructura nanotubular, dado que el proceso de calcinación permiten el cierre de las láminas de titanato obtenidas en el material sin calcinar; influenciado, probablemente por el sodio presente en la superficie al realizar el tratamiento con un pH 7.

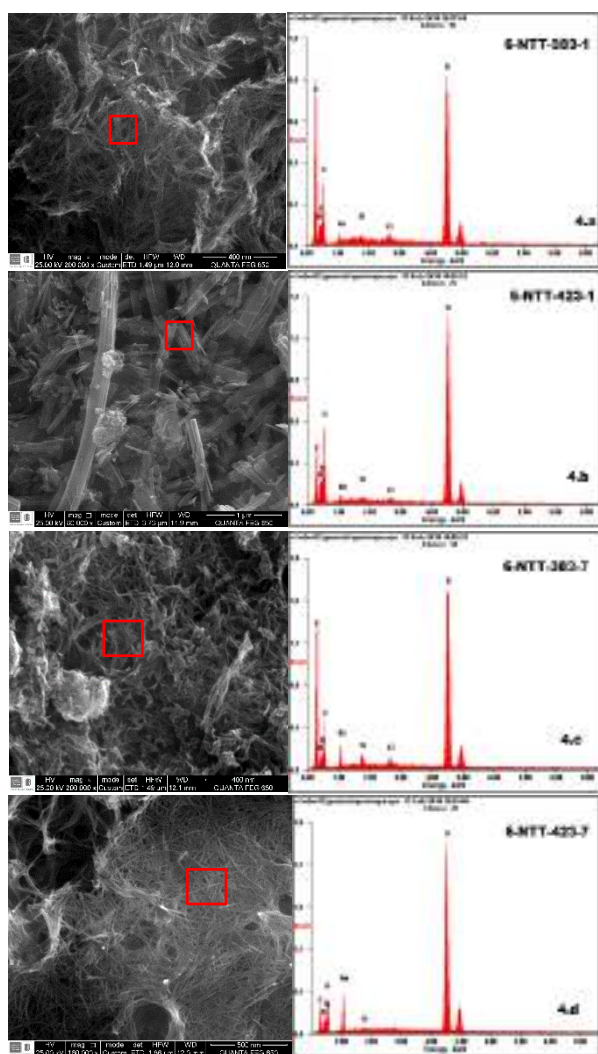


Figura 3. Micrografías SEM y análisis químico puntual EDS de NTTs calcinados a 673,15 K.

3.2 Análisis superficial

Dado que uno de los principales problemas para obtener información cuantitativa sobre el contenido de sodio en la superficie de los NTTs, están relacionados con la interferencia de Na 1s - Ti LMM y la alta presencia de carbono de

adventicio. Se analizó un conjunto de muestras de contenido de sodio libre para establecer una relación matemática entre las señales Ti 2p y Ti LMM. Estos resultados sugieren que el área corregida para la señal de Ti LMM (usando el RSF para la señal de Na 1s) es aproximadamente 0,32 veces el área corregida de Ti 2p (usando el RSF para la señal de Ti 2p). Entonces, la contribución de Ti LMM para la señal interferida de Na 1s (Na 1s *) se puede restar usando la siguiente ecuación:

$$Ac(Na\ 1s) = Ac(Na\ 1s\ *) - 0.32 \times Ac(Ti\ 2p) \quad (3)$$

Para evitar la interferencia de carbono adventicio en la cuantificación de sodio, se estudió el contenido de sodio superficial como el número de átomos de sodio por cada 100 átomos de titanio (representado como # Na / 100Ti) mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$\# Na/100Ti = \frac{at.\% Na}{at.\% Ti} \times 100 \quad (4)$$

Como se muestra en la Tabla 3 en donde los resultados de la concentración de cada elemento se expresan en porcentaje atómico, los procedimientos de lavado con pH 7 causan que el alto contenido de sodio permanezca en la superficie de los NTTs (véase la Figura 5.b). Esto se evidencia por el factor alto # Na / 100Ti. Por otro lado, el contenido de sodio se elimina fuertemente utilizando el procedimiento de lavado hasta pH 1; Esta alta eliminación de sodio se evidencia por el bajo factor Na / 100Ti (no detectado), que indica que la señal de Na 1s * observada corresponde a la contribución de Ti LMM (Ver Tabla 3 y Figura 5).

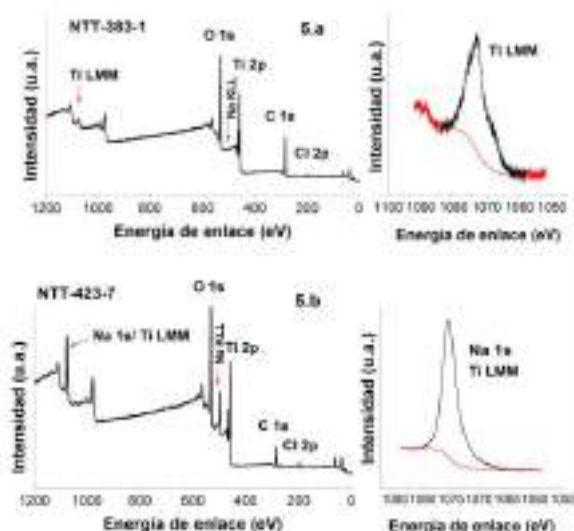


Figura 4. Espectro XPS para NTTs lavados a: (5.a) pH 1 (NTT-383-1) y (5.b) pH 7 (NTT-423-7).

La contribución correspondiente al carbono de adventicio en los NTTs fue alta y no se observó

ninguna relación directa entre el carbono superficial total y el contenido de sodio en la superficie. El cloro puede estar presente en bajas concentraciones para las muestras lavadas hasta pH 1.

Tabla 3. Composición química superficial de los NTTs con diferentes condiciones de lavado.

| Elemento | NTT-423-7 | NTT-383-7 | NTT-383-1 | NTT-423-1 |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| C | 22,5 | 49,9 | 42,7 | 53,3 |
| O | 41,4 | 35,3 | 42,1 | 34,9 |
| Ti | 16,5 | 10,2 | 14,1 | 11,7 |
| Cl | 2,6 | 0,0 | 1,15 | 0,31 |
| Na* | 17,1 | 4,53 | ND | ND |
| #Na/100Ti ^b | 103,8 | 44,4 | ND | ND |

^a El contenido de sodio fue obtenido por medio de la ecuación 3. Este resultado constituye un cálculo aproximado en el cual se sustrae la contribución de la señal Ti LMM.

^b Calculado usando la ecuación 4.

3.3 Capacidad de adsorción de CO₂

En la figura 6 se presentan las isotermas de adsorción de CO₂ del precursor (NPTT) y de los NTTs obtenidos a una temperatura de reacción de 383,15 K y calcinados a **673,15 K** a pH=1. En esta gráfica se puede observar que el NPTT presenta muy baja adsorción de CO₂ en comparación con los NTTs preparados.

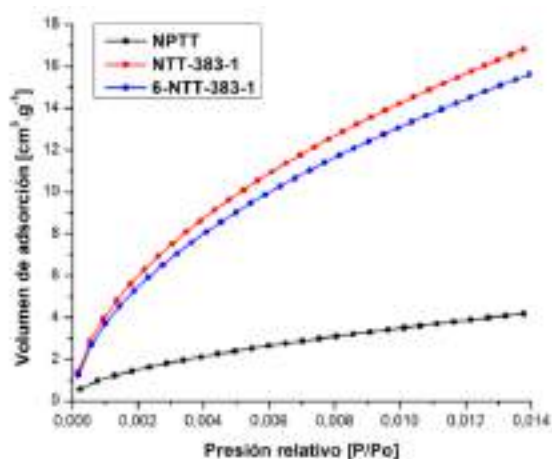


Figura 5. Isotermas de adsorción de CO₂.

Las isotermas de adsorción de CO₂, indican que el sólido NTT-383-1 sin calcinar, presenta mayor capacidad de adsorción que el sólido 6-NTT-383-1 calcinado. Esto puede deberse que la calcinación disminuye el área superficial.

4 Conclusión

La síntesis hidrotérmica de NTTs está fuertemente influenciado por la modificación de las variables temperatura y pH. Se obtuvieron diferencias significativas en las propiedades texturales de los NTTs preparados, sobre todo en el área superficial.

El análisis superficial por XPS indica que en el proceso de lavado de los NTTs, el pH modifica el contenido de sodio presente en su superficie. Se observó la eliminación del contenido de sodio en los NTTs cuando se lavaron con un pH = 1.

La modificación de la temperatura de reacción y el pH, presenta un efecto sobre la morfología, textura y capacidad de adsorción de CO₂ de los NTTs. Los resultados indican el potencial de adsorción de CO₂ en los procesos de postcombustión por los NTTs.

5 Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro de Investigación en Catálisis (CICAT), al Proyecto Dief 1868 de la Universidad Industrial de Santander y a la Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas, por su apoyo financiero al presente trabajo.

6 Referencias

- [1] International Energy Agency, «CO₂ emissions from fuel combustion», pp. 10-15, 2016.
- [2] H. Morales, C. Torres, y C. M. Muñoz, «Tecnologías de captura y secuestro de CO₂», Pontif. Univ. Católica Chile Esc. Ing. 2008.
- [3] K. Lee, A. Mazare, y P. Schmuki, «One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes», Chem. Rev., vol. 114, n.º 19, pp. 9385-9454, oct. 2014.
- [4] H. Martínez, Á. A. Amaya, E. A. Páez-Mozo, y F. Martínez O., «Highly efficient epoxidation of α -pinene with O₂ photocatalyzed by DioxoMo(VI) complex anchored on TiO₂ nanotubes», Microporous Mesoporous Mater., feb. 2018.

AValiação dos Óxidos Mistos do Tipo Perovskita $\text{Nd}_{0,95}\text{FeO}_3$ e $\text{Nd}_{0,95}\text{CrO}_3$ na Produção de Gás de Síntese Através da Oxidação Parcial do Metano

Karina T de C Roseno^{a,*}, Rodrigo Brackmann^b, Rita M B Alves^a, Reinaldo Giudici^a, Martin Schmal^{a,c}

^aLaboratório de Pesquisa e Inovação em Processos Catalíticos/Departamento de Engenharia Química/Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil

^bDepartamento de Química/Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Pato Branco, Paraná, Brasil

^cNUCAT/Programa de Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

*E-mail: ktamiao@gmail.com

Resumo

Óxidos mistos com estrutura perovskita $\text{Nd}_{0,95}\text{FeO}_3$ (NF) e $\text{Nd}_{0,95}\text{CrO}_3$ (NC) foram sintetizados por meio da calcinação de polímeros obtidos pelo método de Pechini. Os catalisadores foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG/DTA), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios X (DRX) com o intuito de se verificar a estabilidade térmica, a morfologia e a estrutura cristalina dos materiais sintetizados, respectivamente. Os óxidos obtidos foram empregados na reação de oxidação parcial do metano. Os óxidos se mostraram altamente cristalinos e aglomerados. Ambos os óxidos se mostraram promissores candidatos a catalisadores da reação de oxidação parcial do CH_4 com destaque para a perovskita NC, que se mostrou ativa e seletiva à formação de gás de síntese a 700 °C. A reação de oxidação total do CH_4 foi favorecida, em maior extensão, quando se empregou a perovskita NF. Os produtos da combustão total do CH_4 , por sua vez, conduziram à ocorrência de reações paralelas como a reforma a vapor do CH_4 e a reação *Shift*, o que explica a elevada razão H_2/CO determinada para este catalisador (6,5) em comparação ao catalisador NF (3,7).

Palavras chave: perovskita, oxidação parcial do metano, gás de síntese, neodímio, reforma do metano.

Abstract

$\text{Nd}_{0,95}\text{FeO}_3$ (NF) and $\text{Nd}_{0,95}\text{CrO}_3$ (NC) perovskite-type structures were synthesized by the calcination of polymers obtained by the Pechini method. The catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TG/DTA), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) in order to verify the thermal stability, morphology and crystalline structure of the synthesized materials, respectively. The obtained oxides were used in the partial oxidation of methane (POM reaction). The oxides were highly crystalline and agglomerated. Both oxides are promising candidates as catalysts for the POM reaction with prominence for NC perovskite, which was active and selective for the formation of synthesis gas at 700 °C. Total oxidation of CH_4 was favored to a greater extent when the perovskite NF was used. Products of the total combustion of CH_4 , in turn, led to the occurrence of parallel reactions such as CH_4 steam reforming and the shift reaction, which explains the high H_2/CO ratio determined for this catalyst (6.5) compared to the NF catalyst (3.7).

Keywords: perovskite, partial oxidation of methane, syngas, neodymium, methane reforming.

1. Introdução

As preocupações ambientais levaram a um aumento do interesse em fontes alternativas de energia para substituir recursos energéticos à base de combustíveis fósseis [1]. O gás de síntese ou *syngas* (CO + H₂) utilizado como matéria-prima no processo de produção de metanol e combustíveis sintéticos pode ser produzido por diferentes reações dentre as quais a oxidação parcial do metano tem despertado interesse, devido a sua exotermicidade e, portanto, trata-se de uma reação que requer menos energia em relação à convencional e endotérmica reação de reforma a vapor do metano [2]. Os catalisadores à base de metais nobres apresentam elevado desempenho na conversão do metano e seletividade a gás de síntese, além de serem menos sensíveis à formação de carbono. No entanto, os metais de transição têm sido estudados devido ao seu baixo custo e maior disponibilidade em comparação aos metais nobres. Porém, os catalisadores à base de metais de transição apresentam como desvantagem a desativação pela formação de coque e sinterização de partículas metálicas como consequência das elevadas temperaturas no reator de reforma.

Na busca por catalisadores ativos nas reações de reforma de hidrocarbonetos, os precursores óxidos do tipo perovskita, com fórmula geral ABO₃, apresentam significativa atividade catalítica, estabilidade térmica e capacidade de impedir a deposição de carbono. Estes óxidos são muito interessantes em função de suas propriedades redox (mobilidade de oxigênio), além de tolerarem a substituição parcial e não estequiométrica de uma variedade de cátions nos sítios A e/ou B, e ainda manter a estrutura perovskita [3].

A perovskita LaCrO₃ tem destaque devido à sua estabilidade e alta atividade sob condições de reforma [4], enquanto que a estrutura LaFeO₃ é muito atrativa pela sua elevada mobilidade de oxigênio [5]. Watanabe *et al.* [6] estudaram o desempenho de uma série de perovskitas não estequiométricas do tipo A_xCrO_{3-δ} (A: La, Pr, Nd, 0,90 ≤ x ≤ 1,05) na desidrogenação do propano com vapor. Os autores verificaram que o catalisador Nd_{0,95}CrO_{3-δ} foi o que apresentou o melhor desempenho na reação dentre as perovskitas estudadas.

Inserido nesse contexto, o presente trabalho visa a análise do desempenho das perovskitas Nd_{0,95}FeO₃ e Nd_{0,95}CrO₃ na reação de oxidação parcial do metano para a produção de gás de síntese.

2. Experimental

2.1. Síntese das perovskitas

As perovskitas Nd_{0,95}FeO₃ (NF) e Nd_{0,95}CrO₃ (NC) foram preparadas na forma mássica através da Rota do Complexo Polimerizável (RCP), também conhecida como método de Pechini. Soluções 0,4M de Nd(NO₃)₃.6H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O e/ou Cr(NO₃)₃.9H₂O e solução 1,1M de ácido cítrico (AC) foram preparadas. As soluções dos nitratos metálicos foram misturadas, à temperatura ambiente, de modo a se obter uma mistura estequiométrica dos cátions. Em seguida, adicionou-se o AC ao sistema, e a temperatura foi elevada a 60°C, permanecendo, sob agitação, nesta condição por 30 minutos. Adicionou-se então o etilenoglicol (EG) na razão AC:EG de 3:2 e elevou-se a temperatura para 90°C, mantendo-a constante por aproximadamente 3 horas. Nesta condição, ocorre a reação de poliesterificação entre o complexo metálico e o EG, produzindo uma resina polimérica e água. As resinas foram secas a 110°C por 19 horas com o objetivo de se eliminar a água produzida na reação e que tenha permanecido retida em sua estrutura. O polímero seco foi macerado com grau e pistilo e submetido a duas etapas de calcinação em forno mufla sob atmosfera estática: a primeira à temperatura de 500°C por 30 minutos e taxa de aquecimento de 1°C/min, e a segunda a 700°C por 3 horas com taxa de 5°C/min.

2.2. Caracterização das perovskitas

Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA) foram conduzidas usando-se os precursores dos catalisadores (não-calcinados), com o objetivo de se estudar a estabilidade térmica dos materiais bem como monitorar a decomposição dos compostos de partida como nitratos, carbonatos, água e outros materiais. Os experimentos foram conduzidos em aparelho Shimadzu DTG-60H. Aproximadamente 10 mg de amostra foram inseridas em cadinho de alumina e aquecidas da temperatura ambiente (25°C) a 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob vazão de ar sintético (100 cm³/min). As perdas de massa foram monitoradas utilizando-se uma termobalança sensível a pequenas variações de massa. As análises de DTA foram realizadas utilizando-se um cadinho vazio como material de referência.

Os experimentos difração de raios X foram realizados em aparelho Rigaku modelo Miniflex, com radiação de cobre (CuKα λ = 1,5418 Å). Foram registradas varreduras angulares de 10 a

90° com passo de 2θ de 0,05° e 6 segundos por passo. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado empregando-se a equação de Scherrer com base no pico mais intenso dos difratogramas referente aos planos cristalográficos (121).

Para avaliação morfológica das perovskitas, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET). O equipamento utilizado foi um modelo JEOL JEM 2100, com tensão de aceleração máxima de 200 kV; resolução de 0,23 nm (ponto) e 0,14 nm (rede); magnificação máxima de 1.500.000 vezes e detector HAADF (*High Angle Annular Dark Field*). As amostras foram suspensas em álcool isopropílico e dispersas em ultrassom por 15 min. Uma gota da suspensão foi depositada sobre uma grade circular de cobre coberta por filme de carbono.

2.3. Testes catalíticos

Os catalisadores foram avaliados na reação de oxidação parcial do metano à pressão atmosférica e 700°C. 100 mg de amostra foram posicionadas entre duas camadas de lã de quartzo em um reator de quartzo na forma de “U” com fluxo descendente, aquecido por um forno com programador de temperatura. A temperatura reacional foi determinada por um termopar instalado na altura do leito e controlada por um regulador. Anteriormente à condução dos testes catalíticos, as perovskitas foram reduzidas em 50 cm³.min⁻¹ de H₂ a 650 °C, com taxa de 10°C/min, permanecendo, nesta temperatura, por 1 h. Em seguida, os testes catalíticos foram conduzidos com proporção de alimentação CH₄:O₂= 2:1 e vazão total de 200 cm³.min⁻¹. Os gases efluentes do reator foram analisados por cromatógrafo a gás Perkin Elmer N2000, equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna capilar (Carboxen 1010), utilizando He como gás de arraste. Os produtos reacionais identificados foram H₂, CO, CO₂, eteno e etano. Os gases de alimentação CH₄ e O₂ e o gás de redução H₂ são de alta pureza (99,995%).

3. Resultados e discussão

As curvas de TG e DTA são apresentadas na Figura 1(a) e 1(b), respectivamente. Através da análise da curva de TG (a), constata-se uma perda de massa total de, aproximadamente, 65% para ambas perovskitas sintetizadas. Em temperaturas inferiores a 240°C, ocorre principalmente a desidratação da resina e a eliminação de compostos orgânicos voláteis. Na faixa de 240°C a 370°C, a perda de massa se deve à decomposição e queima da maior parte do material orgânico. A perda de massa identificada

em temperaturas superiores a 400°C está relacionada à decomposição de carbonatos ou compostos orgânicos residuais. Um patamar na curva de TG é estabelecido em temperaturas superiores a 780°C, o que pode indicar a formação da estrutura perovskita [7]. No entanto, como a perda de massa acima de 400°C não se mostrou muito expressiva, a temperatura de 700°C foi definida para calcinação dos polímeros para formação dos óxidos mistos Nd_{0,95}FeO₃ e Nd_{0,95}CrO₃. A análise da curva de DTA, uma importante ferramenta de análise do comportamento térmico dos materiais, permitiu verificar que a temperatura de máxima perda de massa ocorre em torno de 350 °C com pico exotérmico devido à combustão dos compostos orgânicos.

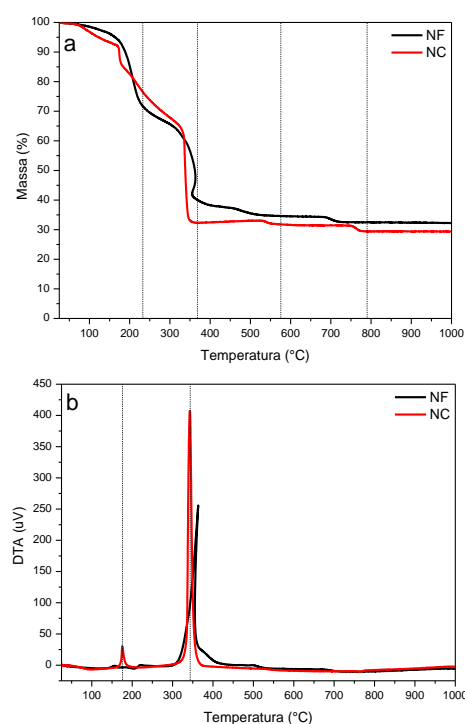


Figura 1. Análise de TG (a) e DTA (b) das resinas precursoras das perovskitas NF e NC.

A Figura 2 mostra a microestrutura obtida pelo método Pechini, com a presença de partículas irregulares com tamanhos inferiores a 100 nm. Existe uma tendência de aglomeração devido à elevada temperatura de calcinação empregada. Os grãos de maior diâmetro são policristais resultantes da sinterização de vários cristalitos durante a etapa de calcinação.

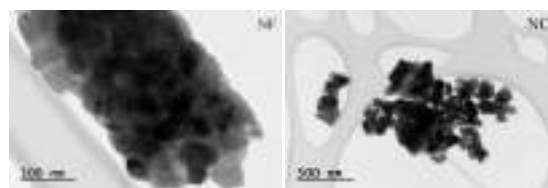


Figura 2. Imagens de TEM das perovskitas NF e NC após a etapa de calcinação a 700°C.

A Figura 3(a) apresenta o difratograma obtido para a perovskita NC. Foi identificada como fase única a perovskita NdCrO_3 (JCPDS39-1429). Trata-se de uma estrutura muito cristalina devido à elevada temperatura de calcinação empregada durante sua síntese. Não foram identificadas fases segregadas contendo os metais Nd e Cr. O tamanho de cristalito calculado foi de 29,5 nm.

A Figura 3(b), por sua vez, mostra o difratograma obtido para o óxido NF. Assim como para a amostra NC, também foi identificada, nesse caso, uma única fase cristalina referente à estrutura perovskita NdFeO_3 (JCPDS25-1149). O tamanho de cristalito foi de 25,7 nm. Verifica-se que ambas amostras apresentaram elevada cristalinidade, sendo que os tamanhos de cristalito para ambas as perovskitas não diferiram significativamente. Pode-se afirmar, dessa forma, que o método de Pechini se mostrou adequado para a síntese de perovskitas, que serão estruturas precursoras dos catalisadores empregados na reação de oxidação parcial do metano.

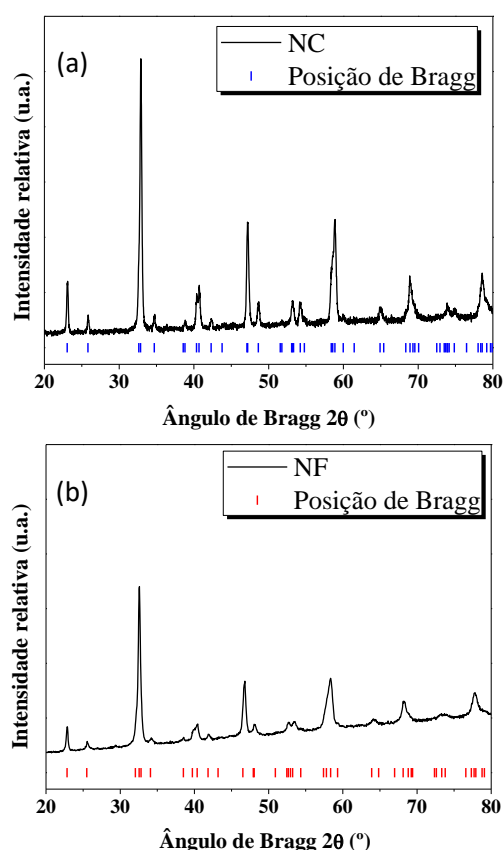


Figura 3. Difratogramas dos óxidos mistos NC (a) e NF (b) obtidos pela decomposição térmica de polímeros sintetizados pelo método de Pechini.

A Figura 4 apresenta os resultados de conversão e seletividade obtidas na reação de oxidação parcial do metano empregando as perovskitas NF

e NC. Verifica-se que a conversão de metano foi de, aproximadamente, 28% e 35% para os catalisadores NF e NC, respectivamente, enquanto o oxigênio foi consumido quase que na sua totalidade. As conversões de O_2 foram de 90% para a perovskita NF e de 99% para a NC.

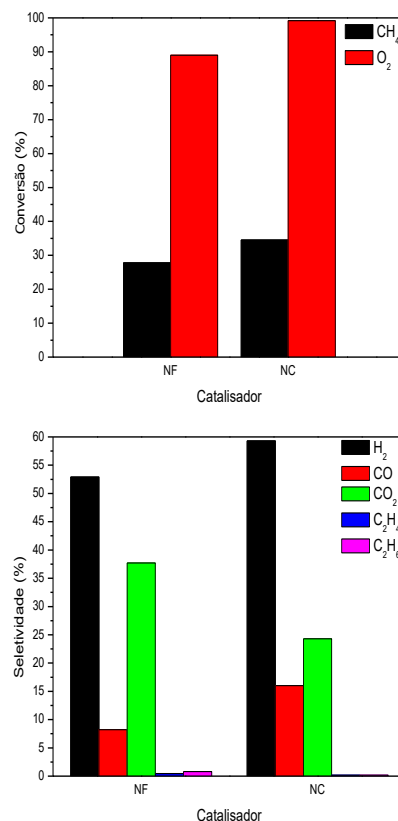
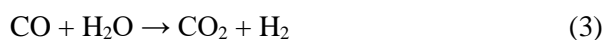
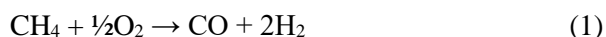
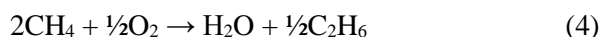


Figura 4. Conversão e seletividade das perovskitas na oxidação parcial do metano a 700°C .

Quanto à seletividade, foram observados os produtos reacionais H_2 , CO , CO_2 , eteno e etano, além de H_2O (não quantificada). A água, quando formada, era purgada por meio da utilização de um condensador instalado na saída do reator a jusante da entrada dos produtos ao cromatógrafo. Verifica-se maior seletividade a gás de síntese quando utilizado o catalisador NC (59,3% H_2 e 16,1% CO) em relação à perovskita NF (52,9% H_2 e 8,2% CO). No entanto, a razão H_2/CO foi maior para o catalisador NF ($\text{H}_2/\text{CO} = 6,5$) comparada ao NC ($\text{H}_2/\text{CO} = 3,7$). Contudo, a razão H_2/CO para ambos os catalisadores foi maior do que 2 (equação 1, oxidação parcial do metano). Este resultado indica a ocorrência de outras reações, como a reforma a vapor (equação 2) e *Shift* (equação 3), além da oxidação parcial do metano (equação 1).



Etano e eteno foram produtos da reação, principalmente quando empregada a perovskita NF. A formação destes hidrocarbonetos é atribuída a reações secundárias. Em particular, pode ocorrer a associação oxidativa do metano formando etano (equação 4) e, em paralelo, a desidrogenação do etano levando à formação de eteno (equação 5) [8].



De posse desses resultados, pode-se sugerir que a presença de ferro aumenta a reação de combustão do metano com formação de CO, CO₂ e H₂O, além da reação de associação oxidativa do metano produzindo etano ao passo que a presença do cromo na composição do catalisador possibilita as reações de reforma a vapor e reforma a seco do metano com os produtos de combustão anteriores formando H₂ e CO.

4. Conclusões

Óxidos mistos Nd_{0,95}FeO₃ (NF) e Nd_{0,95}CrO₃ (NC) foram sintetizados pelo método de Pechini, metodologia simples e barata para obtenção de óxidos nanoparticulados. Os óxidos apresentaram, como fases únicas, as perovskitas correspondentes. Nenhuma fase segregada foi identificada em ambas as amostras, que se mostraram policristalinas e aglomeradas devido à elevada temperatura empregada para sua obtenção. A perovskita NC se mostrou mais ativa tanto em termos de conversão de CH₄ quanto de O₂, e também se apresentou mais seletiva à formação de gás de síntese. Já a perovskita NF apresentou atividade significativa para a reação de oxidação total do metano, levando à formação de CO₂ e H₂O. A maior formação destes compostos para o catalisador NF favoreceu a ocorrência de reações paralelas, como a reforma a vapor do metano e a reação de *Shift* cuja consequência direta foi a elevada razão H₂/CO (6,5) registrada para este catalisador à medida que o catalisador NC apresentou razão 3,7. Ambas os catalisadores levaram à formação de um gás de síntese com razão H₂/CO superior à estequiométrica (2,0), mostrando-se excelentes candidatos como catalisadores para obtenção de H₂ a partir da

reação de oxidação parcial do metano.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Shell e da FAPESP através do *Research Centre for Gas Innovation* - RCGI (FAPESP Proc. 2014/50279-4), sediado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, e a importância estratégica do apoio da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil).

6. Referências

- [1] U. Izquierdo, V.L. Barrio, J.F. Cambra, J. Reques, M.B. Güemez, P.L. Arias, G. Kolb, R. Zapf, A.M. Gutiérrez, J.R. Arraibi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 7026.
- [2] K. Zhao, F. He, Z. Huang, A. Zheng, H. Li, Z. Zhao, *Chinese Journal of Catalysis*, 35 (2014) 1196.
- [3] M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chemical Reviews*, 101 (2001) 1981.
- [4] T. Melchiori, L. Di Felice, N. Mota, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, *Applied Catalysis A: General* 486, (2014) 239.
- [5] M. Tang, L. Xu, M. Fan, *Applied Energy*, 151 (2015) 143.
- [6] R. Watanabe, M. Tsujioka, C. Fukuhara, *Catalysis Letter*, 146 (2016) 2458.
- [7] M. Popa, M. Kakihana, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 251.
- [8] K.T.C. Roseno, R. Brackmann, M.A. da Silva, M. Schmal, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 18178.

CATALIZADORES DE CRAQUEO CATALÍTICO BASADOS EN ZEOLITAS USY/ZSM-5 COCRISTALIZADAS EN CAOLÍN

Yosra Ghrib^{a,b}, Najoua Frini-Srasra^b, Ezzeddine Srasra^c, Joaquín Martínez-Triguero^d, Avelino Corma^d

^aLaboratoire de Physico-chimie des Matériaux Minéraux et leurs Applications, Centre national des recherches en science des matériaux, Borj Cedria Techno-Park, BP 95-2050 Hammam Lif, Tunis, Tunisia.

^bInstitut National des Sciences Appliquées et de Technologie, Université de Carthage.

^cDépartement de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, 1060 Tunis, Tunisia, Université de Tunis El Manar, Tunisia.

^dInstituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.

*E-mail: jomarti@itq.upv.es

Resumen

Una serie de catalizadores USY/ZSM-5 han sido cosintetizados a partir de caolín en la misma partícula mediante un método secuencial con contenidos de ZSM-5 entre 5 y 25%. Los catalizadores presentan alta actividad en el craqueo de gasoil con mayor rendimiento a propileno que en el caso de mezclas físicas de partículas de zeolitas separadas Y/ZSM-5. La alta efectividad de ZSM-5 se atribuye a la proximidad a la zeolita Y siendo así capaz de craquear las olefinas pesadas limitando reacciones de transferencia de hidrógeno.

Palabras clave: Craqueo catalítico, FCC, USY, ZSM-5, propileno.

Abstract

A series of catalysts have been cosynthesized on kaolin in the same particle of catalyst following a sequential procedure with ZSM-5 contents between 5 and 25%. The catalyst show high activity in the catalytic cracking of gasoil with higher yield of propylene than when tested as a physic mixture of separated particles Y/ZSM-5. The high effectiveness of ZSM-5 is attributed to the closeness to zeolite Y being able to crack the heavy olefins suppressing hydrogen transfer reactions.

Keywords: Catalytic cracking, FCC, USY, ZSM-5, propylene.

1. Introducción

La unidad de craqueo catalítico en lecho fluido continúa siendo una de las fuentes principales de propileno para la industria petroquímica. La composición del catalizador de FCC basado principalmente en zeolitas USY y ZSM-5 puede ser ajustada a mayor cantidad de ZSM-5 para maximizar el rendimiento a propileno. De hecho, el papel desarrollado por esta zeolita es generar propileno y butenos a partir del craqueo de olefinas más pesadas que son producidas en el craqueo primario en la matriz y en la zeolita USY. De otra manera estas olefinas pesadas serían saturadas permaneciendo en la fracción de gasolina. Sin embargo hay un límite en la cantidad de ZSM-5 que se puede añadir a partir de la cual el rendimiento a propileno alcanza techo.[1, 2] En la actualidad el catalizador de FCC se produce mediante la cristalización de zeolita Y sobre caolín mientras que cristales de ZSM-5 se añaden en la misma partícula o en partículas separadas en forma de aditivo.[3, 4] En esta contribución mostraremos que es posible obtener catalizadores de FCC que mejoran el rendimiento a propileno mediante la síntesis conjunta de zeolita y ZSM-5 sobre caolín. De esta manera los cristales de zeolita Y y ZSM-5 están en contacto íntimo en la misma partícula de catalizador permitiendo a ZSM-5 la captura de los precursores de olefinas de manera más eficiente.

2. Experimental

La síntesis de los catalizadores se realizó siguiendo la ruta de la conversión parcial de caolín. Una muestra de caolín se transformó previamente en metacaolín por calcinación a 700°C 2h. 1 g de metacaolín se dispersó en 20 ml de agua conteniendo 1 g de NaOH durante 1 h a los que se añadió 6 g de sílice coloidal (Ludox HS-40) en agitación durante una hora. El pH final se ajustó a 9-11. Seguidamente se añadieron diferentes cantidades de TPABr (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5) en agitación durante 1 h. Los geles resultantes se transfirieron a autoclaves y se agitaron en estufa a 175°C durante 24 h. A continuación se centrifugaron, lavaron y secaron a 100°C obteniendo precursores de zeolita ZSM-5. A 1 g estos precursores se añadió 25 ml de solución de NaOH(2.16M) y 1.3 g de solución de silicato sódico (62.2% H₂O) y se agitó durante 1 h. Para dirigir la cristalización se añadió una pequeña cantidad de semillas de zeolita Y (CBV100) y la mezcla se introdujo en autoclaves donde se dejó envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. La cristalización se llevó a cabo a 100°C durante 24 h. La muestra obtenida se separó por centrifugado,

lavó y secó a 100°C. Las muestras se intercambiaron dos veces con cloruro amónico 2,5 M (relación sólido/liquido 1:10) y se trataron con vapor a 550°C 3 h. Finalmente las muestras resultantes se intercambiaron de nuevo, calcinaron a 500°C 3h dos veces y se ultraestabilizaron con vapor a 750°C 5h obteniendo muestras cocrystalizadas USY/ZSM5 con diferentes contenidos de ZSM-5.

Las muestras se caracterizaron por las técnicas típicas: Difracción de rayos X para medir cristalinidad, celda unidad de zeolita USY y contenido de ZSM-5, área específica y volumen de microporo, microscopía electrónica FESEM y resonancia magnética nuclear de ²⁷Al y ²⁹Si.

Las medidas de actividad catalítica se realizaron en una unidad de microactividad (MAT) [5] variando el tiempo de contacto alimentando gasoil de vacío a distintas velocidades durante 30 s a 520°C y donde los ciclos de reacción, análisis de gases y regeneración se realizan automáticamente. La fracción líquida se analizó por destilación simulada en un cromatógrafo Bruker SIMDIS y los gases en un Bruker RRGa.

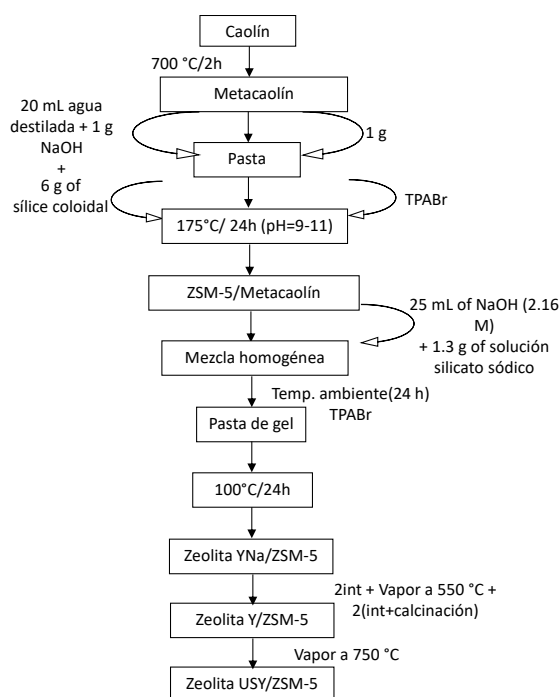


Figura 1. Procedimiento de síntesis de catalizadores USY/ZSM-5 a partir de caolín.

3. Resultados y discusión

La síntesis conjunta de zeolita Y y ZSM-5 sobre caolín presenta el problema de las diferentes temperaturas de cristalización de ambas zeolitas. La zeolita Y cristaliza a 100°C mientras que ZSM-5 lo hace a mayor temperatura, 175°C. La solución

obtenida ha sido la síntesis secuencial, ZSM-5 en primer lugar, con contenidos ajustados mediante la adición controlada de agente director de estructura (TPABr) seguida de la síntesis de zeolita Y mediante sembrado. Los espectros de difracción de rayos X (Fig.2) muestran las señales características de ambas zeolitas siendo los picos correspondientes a ZSM-5 más intensos correlacionándose con la cantidad de TPABr añadida. La cantidad relativa de ZSM-5 (de 5 a 25%) ha sido estimada mediante cuantificación de las áreas relativas de los picos a 18.85° para zeolita Y y 14.1° y 24.6° para ZSM-5. Las fotografías de microscopía por FESEM muestran una composición de pequeños cristales de faujasita mientras que la presencia de ZSM-5 se aprecia con dificultad seguramente debido al pequeño tamaño de cristal como indica la anchura de los picos de difracción.

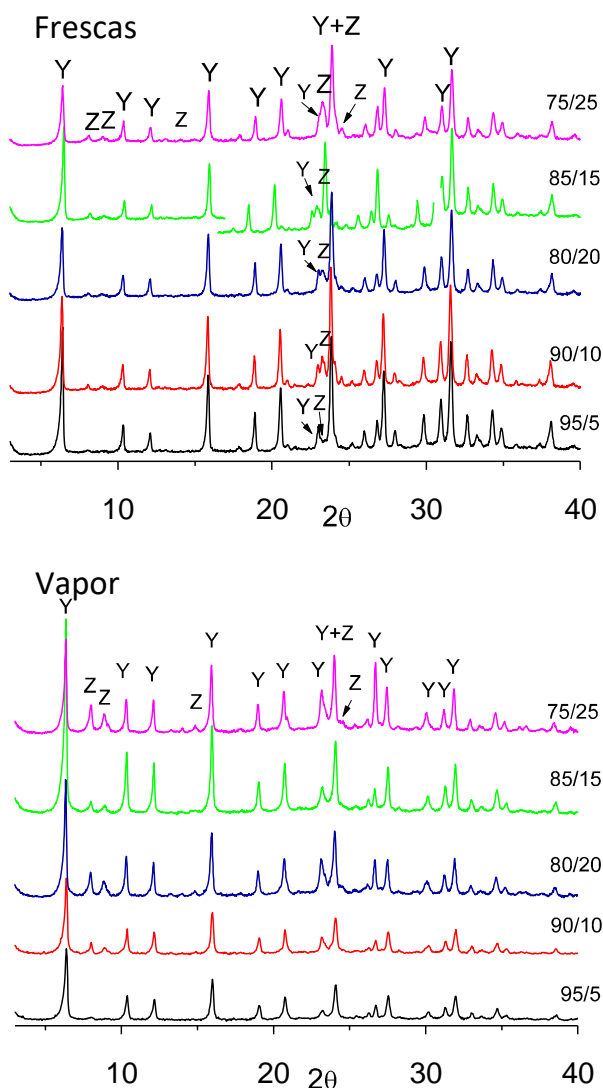


Figura 2. DRX de catalizadores Y/ZSM-5 frescas y tratadas con vapor.

La presencia de ZSM-5 se confirma mediante el

RMN de silicio. La resonancia a -113 ppm es característica de ZSM-5 asignada a especies $\text{Si}(0\text{Al})$.

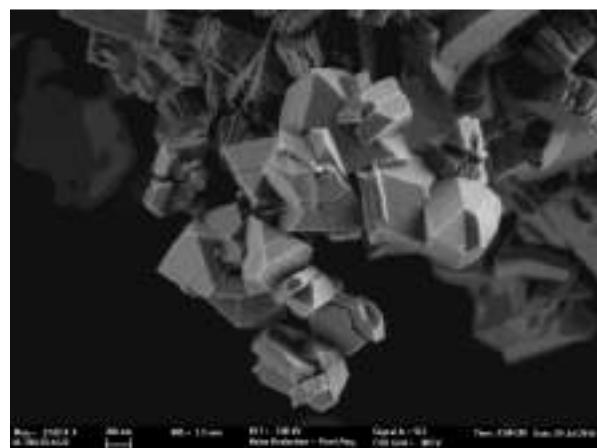


Figura 3. FESEM de Y/ZSM-5 (50:50)

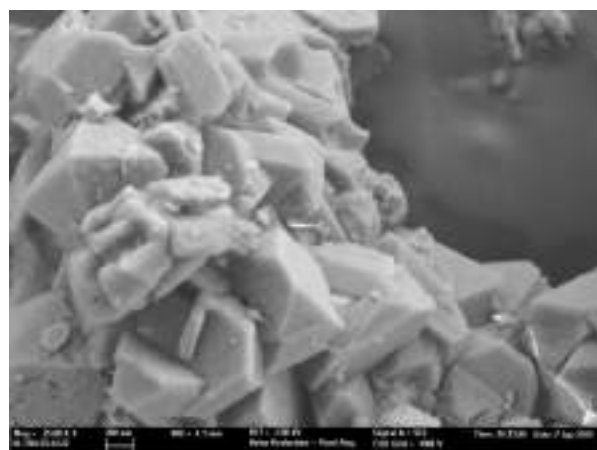


Figura 4. FESEM de USY/ZSM-5 (80:20)

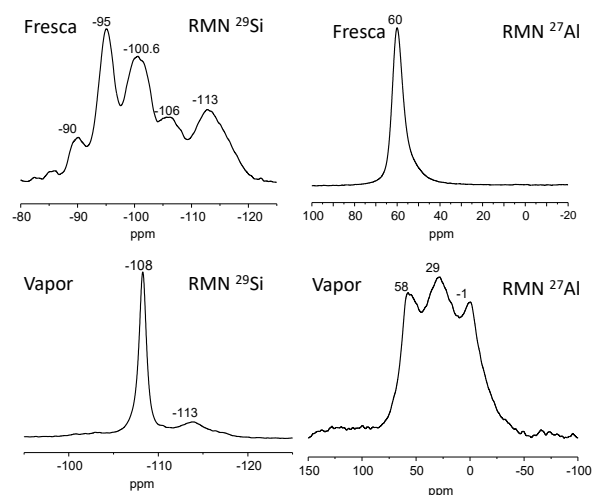


Figura 5. RMN de ^{27}Al y ^{29}Si de USY/ZSM-5 (80:20).

Los catalizadores sintetizados presentan buenas propiedades texturales y la relación Y/ZSM-5 está

dentro del rango de los catalizadores de FCC para maximizar el rendimiento a propileno. Las muestras han sido probadas en el craqueo catalítico de gasoil de vacío (Fig 6). Se aprecia que la conversión decrece con la cantidad de ZSM-5 como se esperaba debido a la dilución de la zeolita Y. El rendimiento a propileno encuentra un óptimo para el catalizador con un 15% de zeolita ZSM-5. Este rendimiento es mayor que el obtenido para mezclas físicas de zeolitas USY y ZSM-5 obtenidas a partir de caolín.[6]

- [3] B.K. Speronello, EP365336A2 (1990), to Engelhard Corp., USA.
 [4] G.M. Woltermann, J.S. Magee, S.D. Griffith, Stud. Surf. Sci. Catal., 76 (1993) 105-144.
 [5] A. Corma, J. Martínez-Triguero, C. Martínez, J. Catal., 197 (2001) 151-159.
 [6] Y. Ghrib, N. Frini-Srasra, E. Srasra, J. Martínez-Triguero, A. Corma, Catalysis Science and Technology, 8 (2018) 716-725.

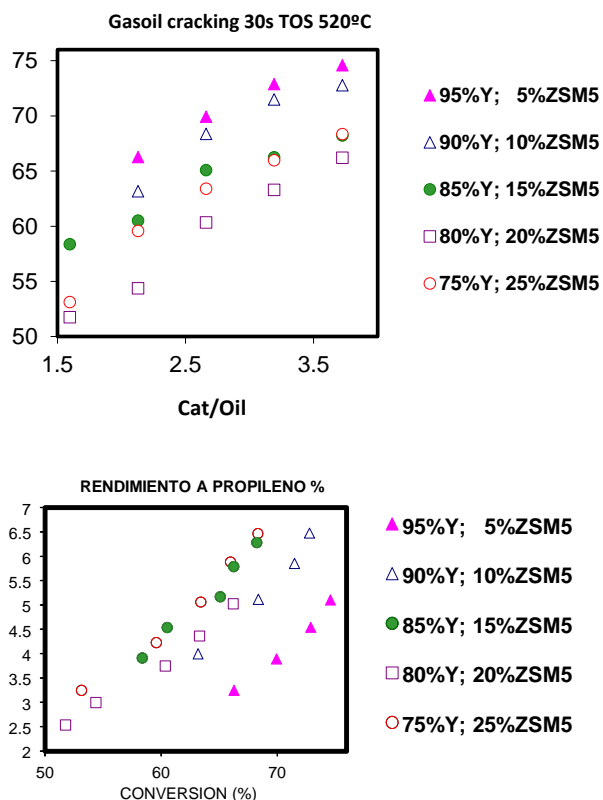


Figura 6. Conversion y rendimiento a propileno en el craqueo de gasoil en USY/ZSM-5 (80:20) a 520°C 30s de TOS.

4. Conclusiones

Una serie de catalizadores USY/ZSM-5 han sido sintetizados a partir de caolín en la misma partícula mediante un método secuencial. Los catalizadores presentan alta actividad en el craqueo de gasoil con mayor rendimiento a propileno que en el caso de mezclas físicas de partículas de zeolitas separadas Y/ZSM-5.

5. Referencias

- [1] Y.G. Adewuyi, D.J. Klocke, J.S. Buchanan, Applied Catalysis A: General, 131 (1995) 121-133.
 [2] J.S. Buchanan, Cat. Today, 55 (2000) 207-212.

**Reforma tripla do metano usando catalisadores de níquel suportados em espinélio $MgAl_2O_4$:
Efeito da adição de $X-ZrO_2$ ($X=Ce, La, Sm$ e Y) ao suporte**

Ananda Vallezi Paladino Lino^{a,*}, Elisabete Moreira Assaf^b, José Mansur Assaf^a

^a *Laboratório de Catálise/Dpto. de Engenharia Química/ Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil*

^b *Instituto de Química de São Carlos/Dpto. de Química/ Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil*

**anandapaladino@gmail.com*

Resumo

Ni suportado no espinélio $MgAl_2O_4$ (Ni/MA) e o efeito da adição de $X-ZrO_2$ ($X= Ce, La, Sm$ e Y) ao suporte foram estudados no processo de Reforma Tripla do Metano (RTM). Os catalisadores foram caracterizados através de DRX, B.E.T., H_2 -TPR, H_2 -TPD, NH_3 -TPD e CO_2 -TPD. A presença dos lantanídeos e do elemento Y associados à zircônia modificaram a dispersão da fase ativa e as propriedades de acidez e basicidade dos catalisadores. A adição de $X-ZrO_2$ ao catalisador Ni/MA influenciou na formação de coque, que aumentou com a redução da dispersão metálica. Observou-se diminuição do acúmulo de coque com a adição de ZrO_2 associada ao Ce no suporte, havendo menor produção de carbono dentre todos os catalisadores avaliados, graças à maior dispersão da fase ativa apresentada. Já a adição de $La-ZrO_2$ ao catalisador comprometeu a dispersão metálica, ocasionando grande produção de carbono. Além da mais baixa dispersão metálica, o catalisador contendo $La-ZrO_2$ também mostrou maior proporção de sítios ácidos de Lewis em comparação aos sítios básicos que facilitam a gasificação de coque, o que também explica o maior acúmulo de carbono na superfície deste catalisador, sugerindo que as propriedades ácido-base também influenciam no desempenho catalítico, além do tamanho da partícula metálica.

Palavras chave: Espinélio, Zircônia, Metano, Gás de Síntese.

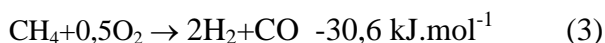
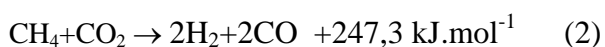
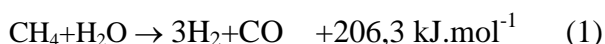
Abstract

Spinel $MgAl_2O_4$ supported Nickel (Ni/MA) and the effect of addition of $X-ZrO_2$ ($X= Ce, La, Sm$ and Y) to the support were studied in Tri-Reforming of Methane (TRM) process. The catalysts were characterized using XRD, B.E.T., H_2 -TPR, H_2 -TPD, NH_3 -TPD and CO_2 -TPD. The presence of lanthanides and Y associated to ZrO_2 modified the dispersion of the active phase and catalysts acid-base properties. The addition of $X-ZrO_2$ to Ni/MA catalyst influenced on coke formation, which increased as the metallic dispersion diminished. There was a decrease of coke accumulation as $Ce-ZrO_2$ was added on the support, which was the lowest among the catalysts evaluated. The addition of $La-ZrO_2$ to $MgAl_2O_4$ compromised nickel dispersion, which led to the greatest carbon production. Besides showing the lowest Ni dispersion, the catalysts containing $La-ZrO_2$ also featured the highest proportion of acid Lewis sites in relation to the basic sites that make easy coke gasification, suggesting that not only the metallic particle size has influence on catalytic performance, but also the acidic-basic properties.

Keywords: Spinel, Zirconia, Methane, Synthesis Gas.

1. Introdução

O gás de síntese, ou *syngas*, é uma mistura gasosa constituída por H₂ e CO, podendo ser utilizado na síntese de diversos produtos, como o dimetileter, metanol e combustíveis líquidos, os quais substituem a gasolina e o diesel de petróleo, a partir de processos baseados na síntese de Fischer-Tropsch [1]. O *syngas* é usualmente produzido a partir da reação de reforma do metano, principal constituinte do gás natural. As principais reações são: Reforma a Vapor (RVM- Eq. 1), Reforma a Seco (RSM- Eq.2) e Oxidação Parcial do Metano (OPM- Eq.3).



O processo conhecido como Reforma Tripla do Metano (RTM) consiste na combinação das três reações mostradas acima. Suas principais vantagens são a redução da formação de coque (principal causa de desativação catalítica) e maior eficiência energética, graças à ocorrência da OPM, que garante parte da energia necessária a RVM e RSM, ambas endotérmicas [2]. Catalisadores de níquel suportados em zircônia têm sido muito aplicados à RTM, devido à sua resistência à coqueificação e estabilidade térmica, podendo esta última ser aprimorada, em termos de estabilidade de estrutura cristalina na fase cúbica ou tetragonal a temperatura ambiente, com a adição de óxidos pertencentes aos lantanídeos e família dos alcalinos [3]. Entretanto, catalisadores do tipo Ni/ZrO₂ que operam em reações de reforma em altas temperaturas apresentam algumas desvantagens, como área superficial específica baixa e perda adicional de área durante a reação, devido à sinterização [3]. Buscando contornar essas limitações, zircônia pode ser depositada em materiais com elevada área superficial, como por exemplo, o espinélio MgAl₂O₄, podendo mostrar diversos benefícios: o MgAl₂O₄ é conhecido por ser resistente à coqueificação, apresenta propriedades de basicidade e é mais barato que a zircônia, o que diminui o custo final do catalisador.

Por tudo isso, o objetivo deste trabalho é estudar o desempenho, na RTM, de catalisadores de Ni suportados em MgAl₂O₄ e o efeito da adição da ZrO₂ associada aos elementos Ce, La, Sm e Y.

2. Experimental

A síntese do suporte MgAl₂O₄ foi baseada no

método de Hadian e Rezaei [4], com adição de P123[®] e calcinação a 750°C. A incorporação de X-Zr na proporção X/Zr = 0,25 foi feita por impregnação incipiente, na proporção de 1 mmol de promotor X+Zr por grama de MgAl₂O₄. Para isso, foram utilizados os sais ZrO(NO₃)₂.6H₂O e X(NO₃)₃.6H₂O (X=Ce, La, Sm e Y). A fase ativa Ni foi inserida também através da técnica de impregnação incipiente, visando obter carga de 10% (mássico) no catalisador. O catalisador fresco foi obtido através de calcinação, nas mesmas condições utilizadas para preparação dos suportes.

Os testes catalíticos foram realizados a 750°C por 6 horas, nas condições de alimentação em proporções estequiométricas da RTM (CH₄: CO₂: H₂O: O₂ = 3:1:1: 0.5; CH₄=73.4 mL.min⁻¹). Para isso, foram utilizados 85 mg de catalisador fresco, que foi previamente reduzido *in situ* a 750°C por 1 hora, em fluxo de H₂. Carbono formado foi quantificado após reação por análise termogravimétrica.

3. Resultados e discussão

Após calcinação a 750°C, foi possível observar a formação da fase espinélio MgAl₂O₄ no suporte MA (Figura 1). Observa-se também a fase MgO (periclásio), conforme constatado pelos ombros próximos a 2θ= 43 e 62°. Já a fase cúbica e/ou tetragonal da zircônia apareceu como fase segregada quando ZrO₂ foi utilizada associada aos elementos Ce, La, Sm e Y ao suporte MA.

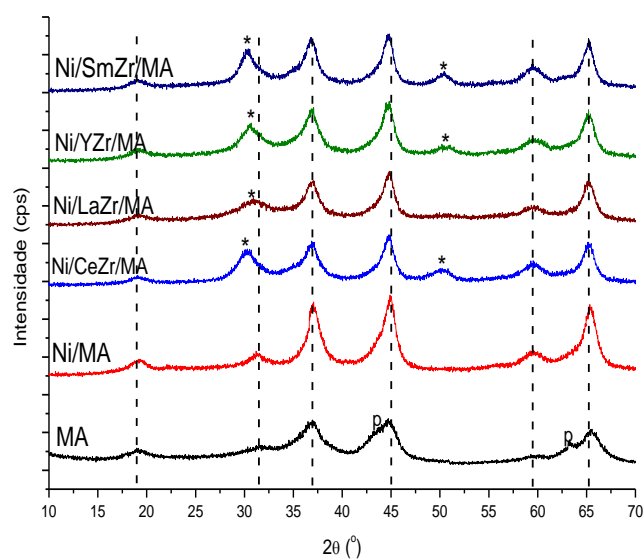


Figura 1. Difração de raios-X do suporte MA e dos precursores catalíticos. Linhas pontilhadas: espinélio; p- MgO (periclásio); *- ZrO₂ cúbica e/ou tetragonal

Conforme mostrado na Tabela 1, a adição de níquel ao suporte MA, bem como a presença dos óxidos X-ZrO₂ (X= Ce, La, Sm e Y) não causaram distúrbios na rede do espinélio, uma vez que o seu grau de inversão (λ) permaneceu praticamente inalterado [5], exceto para a amostra Ni/MA. Neste caso, λ diminuiu quando comparado ao suporte MA, sugerindo uma perturbação da rede devido à ocupação de alguns sítios tetraédricos por uma parte dos cátions Ni⁺². Nos outros casos, o níquel permaneceu como NiO não inserido no espinélio, já que λ permaneceu inalterado e provavelmente bem disperso sobre esse suporte, uma vez que não foi possível identificar NiO na forma segregada nos difratogramas mostrados na Figura 1.

Tabela 1. Inversão estrutural do espinélio MgAl₂O₄ e ocupação dos sítios

| Amostra | Inversão (λ) | Ocupação dos sítios VI pelo Al ⁺³ | Ocupação dos sítios IV pelo Al ⁺³ |
|------------|------------------------|--|--|
| MA | 0,59 | 71 | 59 |
| Ni/MA | 0,47 | 77 | 47 |
| Ni/CeZr/MA | 0,53 | 74 | 53 |
| Ni/LaZr/MA | 0,56 | 72 | 56 |
| Ni/YZr/MA | 0,52 | 74 | 52 |
| Ni/SmZr/MA | 0,50 | 75 | 50 |

A isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do suporte MA (Figura 2a) pode ser classificada como tipo II, devido ao intenso aumento da adsorção de N₂ adsorvida a altas pressões relativas, sugerindo a presença de poros com diâmetros maiores que 50 nm, conforme apresentado na distribuição de volume de poros (Figura 2b) [6]. Já as isotermas dos demais catalisadores frescos são do tipo IV. Todas as histereses são do tipo H3, indicando a presença de poros no formato de fendas, com tamanho não uniforme. As áreas superficiais específicas, volume e tamanho de poros diminuíram com a adição de Ni e X-ZrO₂ (Tabela 2). Além disso, a contribuição de poros maiores que 25 nm foi menos significativa com a adição desses elementos ao suporte espinélio, sugerindo que estes óxidos ocuparam o interior dos poros maiores.

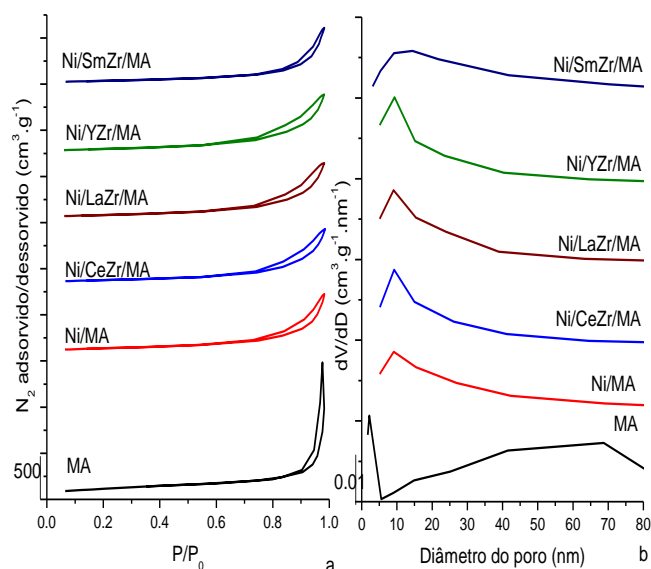


Figura 2. Isotherma de N₂ e distribuição do volume de poros

Tabela 2. Propriedades texturais

| Amostra | Área B.E.T. (m ² .g ⁻¹) | Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹) | Diâmetro do poro (nm) |
|------------|--|---|-----------------------|
| MA | 170 | 0,99 | 24,5 |
| Ni/MA | 100 | 0,40 | 15,3 |
| Ni/CeZr/MA | 91 | 0,37 | 14,0 |
| Ni/LaZr/MA | 91 | 0,38 | 13,4 |
| Ni/YZr/MA | 95 | 0,40 | 13,0 |
| Ni/SmZr/MA | 79 | 0,38 | 14,0 |

Os ensaios de redução à temperatura programada (TPR-H₂) mostraram basicamente quatro regiões de consumo de H₂ (Figura 3), associadas à presença de espécies com diferentes tipos de interação com suporte. Até 400°C (região I), ocorre a redução do NiO com fraca interação. Espécies que apresentam moderada interação reduzem-se na região de 400°C a 650°C (região II), enquanto as de forte interação, em até 800°C (região III). Estruturas altamente estáveis do tipo (NiMg)Al₂O₄ são ativadas a temperaturas superiores a 800°C (região IV) [7]. O catalisador Ni/MA apresentou um pequeno consumo de H₂ nesta última região, devido à presença de algumas espécies do tipo (NiMg)Al₂O₄, estando de acordo com o que foi observado através da técnica de

RMN na região do ^{27}Al .

A adição da ZrO_2 associada ao Ce, La, Sm e Y também facilitou a redução da fase ativa, perceptível pelo deslocamento do pico principal de redução, localizado na região III, no sentido de menores temperaturas. O consumo de H_2 proveniente das regiões I e II também se tornou mais significativo, sugerindo maior participação de espécies que apresentam interação fraca e intermediária com o suporte, respectivamente.

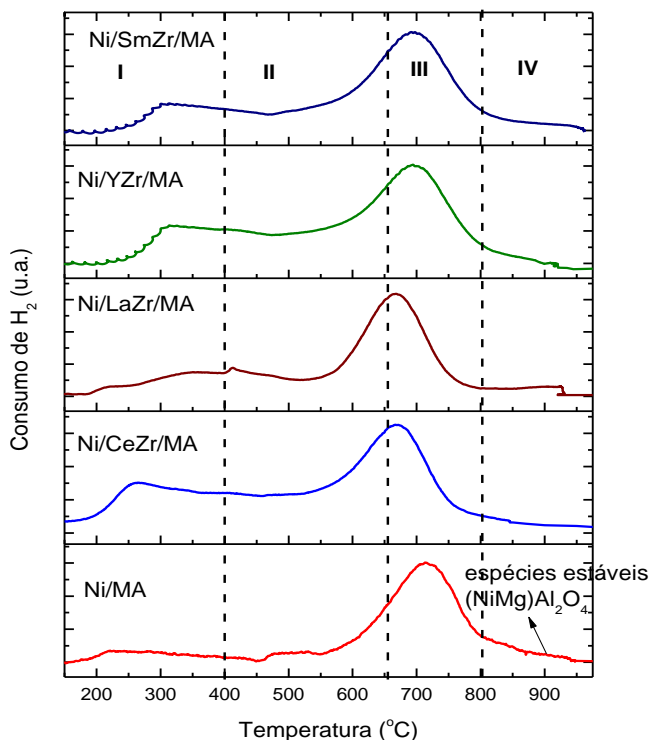


Figura 3. Redução à temperatura programada com H_2

Os perfis de dessorção de CO_2 (não mostrados) foram decompostos em 3 regiões, associadas à presença de sítios básicos de forças distintas, os quais estão especificados na Tabela 3a. De acordo com Di Cosimo e colaboradores [8], a primeira região, compreendida até 150°C , se refere aos sítios de caráter fraco, ou seja, aos grupos OH^{-1} onde o CO_2 se encontrava adsorvido na forma de bicarbonato. A região entre 150°C - 250°C está associada à dessorção de espécies que estavam adsorvidas na forma de carbonato bidentado nos pares ácido-base de Lewis, sendo considerados sítios de moderada força básica. Já os sítios fortes, ou os ânions O^{-2} isolados sobre os quais o CO_2 se ligou sob a forma de carbonato unidentado, são considerados sítios fortes e a dessorção da molécula ocorre a temperaturas superiores a 250°C . Conforme observado da Tabela 3a, com La e Sm associados a ZrO_2 , aumentou a

participação/concentração percentual de sítios básicos fortes em comparação ao catalisador Ni/MA. A basicidade total dos catalisadores também sofreu um decréscimo em relação à amostra Ni/MA. Fato similar foi observado por Debek e colaboradores [9] ao estudarem a adição de Ce+Zr em hidrotalcitas do sistema Ni-Mg-Al, atribuindo esse comportamento ao aparecimento da fase segregada dos promotores na superfície dos catalisadores. A basicidade foi aprimorada apenas quando se adicionou Y- ZrO_2 . Quando comparado ao efeito dos cátions Ce^{+4} , La^{+3} e Sm^{+3} , Y^{+3} é mais concentrado em cargas menos positivas que o Zr^{+4} , por ser considerado menor que os dois primeiros. Isso facilita a remoção de oxigênio durante a ativação dos precursores catalíticos, gerando vacâncias de oxigênio, as quais facilitam a adsorção de CO_2 [4].

Tabela 3a. Características básicas dos catalisadores

| Amostra | Basicidade (mmol.g^{-1}) | W^a % | M^a % | S^a % |
|----------------|--|------------|------------|------------|
| Ni/MA | 0,60 | 16,1 | 35,5 | 48,4 |
| Ni/CeZr/ MA | 0,56 | 20,7 | 41,4 | 37,9 |
| Ni/LaZr/ MA | 0,59 | 20,0 | 20,0 | 60,0 |
| Ni/YZr/ MA | 0,69 | 17,1 | 34,3 | 48,6 |
| Ni/SmZr/ MA | 0,52 | 22,2 | 22,2 | 55,6 |

Tabela 3b. Características ácidas dos catalisadores

| Amostra | Acidez (mmol.g^{-1}) | W^a % | M^a % | S^a % |
|----------------|------------------------------------|------------|------------|------------|
| Ni/MA | 0,37 | 41,4 | 27,6 | 31,0 |
| Ni/CeZr/ MA | 0,39 | 19,5 | 33,8 | 46,7 |
| Ni/LaZr/ MA | 0,40 | 31,0 | 13,0 | 56,0 |

| | | | | |
|----------------|------|------|------|------|
| Ni/YZr/ MA | 0,35 | 22,6 | 25,8 | 51,6 |
| Ni/SmZr/ MA | 0,36 | 36,3 | 14,6 | 49,1 |

^a W-sítios fracos; M-sítios moderados; S-sítios fortes

Os perfis de dessorção de NH₃ (não mostrados) também são complexos e foram decompostos em 3 regiões, cujas contribuições se encontram sumarizadas na Tabela 3b: sítios fracos (até 215°C), moderados (215°C-350°C) e fortes (>350°C). Segundo Coleman e colaboradores [10], a amônia é adsorvida fracamente nos sítios de Brønsted (grupos OH⁻¹), moderadamente nos sítios fracos de Lewis (pares ácido-base) e fortemente nos sítios fortes de Lewis ou cations com deficiência de elétrons. A acidez total foi pouco alterada com a adição de X-ZrO₂ ao catalisador Ni/MA. Por outro lado, a participação/contribuição percentual de sítios ácidos de caráter forte aumentou na presença destes elementos, indicando que eles promoveram a adsorção da molécula em cátions com deficiência em elétrons.

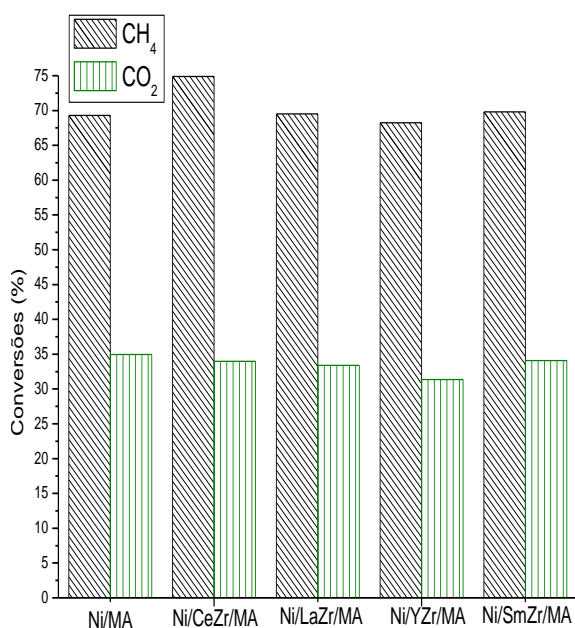


Figura 4. Conversões de CH₄ e CO₂

O desempenho catalítico foi avaliado em termos de conversão de CH₄ e de CO₂ (Figura 4) e rendimentos a CO e H₂, mostrados na Tabela 4a. Todo o oxigênio foi convertido em presença dos catalisadores, enquanto que a relação entre os componentes do gás de síntese produzido (H₂/CO) ficou próxima a 2. Embora as conversões dos reagentes tenham sido similares, as

quantidades de carbono depositado foram distintas (Tabela 4b), mostrando que a adição de X-ZrO₂ ao catalisador Ni/MA afeta a formação de coque. As conversões de CH₄ e CO₂ por unidade de níquel exposto (R_i, i= CH₄ ou CO₂, Tabela 4b), o qual foi estimado por dessorção a temperatura programada de H₂ (H₂-TPD), também apresentaram diferenças entre os catalisadores avaliados.

A quantidade de carbono depositado seguiu a ordem: Ni/LaZr/MA > Ni/SmZr/MA ~ Ni/YZr/MA > Ni/MA > Ni/CeZr/MA, enquanto que a dispersão metálica (Tabela 4b) seguiu a ordem oposta. Em outras palavras, a formação de coque aumentou com a redução da dispersão da fase ativa. As razões entre CH₄ e CO₂ reagidos por unidade de níquel exposto (R) também aumentaram com a produção de coque, sugerindo que o CO₂ atua como um importante reagente eliminador de coque durante o processo de reforma tripla do CH₄. Quanto maior o valor de R, mais rápido é a decomposição do CH₄ comparada à remoção do carbono pelo CO₂, levando ao acúmulo do coque.

Tabela 4a. Desempenho dos catalisadores

| Amostra | Y _{CO} ^a (%) | Y _{H₂} ^a (%) | D ^b (%) | B/ A ^c |
|----------------|-------------------------------------|--|-----------------------|----------------------|
| Ni/MA | 61 | 71 | 6,0 | 1,43 |
| Ni/CeZr/ MA | 65 | 76 | 7,0 | 1,11 |
| Ni/LaZr/ MA | 62 | 72 | 3,5 | 0,85 |
| Ni/YZr/ MA | 56 | 66 | 4,0 | 1,32 |
| Ni/SmZr/ MA | 56 | 66 | 4,0 | 1,01 |

^a Rendimentos de CO e H₂; ^b Dispersão metálica por H₂-TPD; ^c Razão entre sítios básicos de fraca a moderada força básica (B)/sítios ácidos de Lewis (A)

Tabela 4b. Desempenho dos catalisadores

| Amostra | C ^a (mmol. min ⁻¹) | R _{CH₄} (mol _{CH₄} . mol ⁻¹ . Ni.s ⁻¹) | R _{CO₂} (mol _{CO₂} . mol ⁻¹ . Ni.s ⁻¹) | R ^b |
|---------|---|--|--|----------------|
|---------|---|--|--|----------------|

| | | | | |
|----------------|--------|-----|------|------|
| Ni/MA | 0,0013 | 4,4 | 0,74 | 5,95 |
| Ni/CeZr/ MA | 0,0007 | 4,8 | 0,83 | 5,78 |
| Ni/LaZr/ MA | 0,0048 | 6,4 | 1,0 | 6,40 |
| Ni/YZr/ MA | 0,0018 | 5,0 | 0,81 | 6,17 |
| Ni/SmZr/ MA | 0,0020 | 6,1 | 0,98 | 6,22 |

^aCarbono estimado por termogravimetria; ^b Razão entre R_{CH_4}/R_{CO_2}

A associação de ZrO_2 com Ce mostrou-se benéfica ao catalisador Ni/MA, uma vez que a quantidade de carbono depositado diminuiu e os rendimentos aos produtos H_2 e CO aumentaram, graças à maior dispersão metálica. A adição de La-Zr ao suporte espinélio, por outro lado, comprometeu a dispersão no catalisador Ni/LaZr/MA, o qual apresentou menor valor (3,5%). Além do tamanho da partícula metálica, propriedades ácido-base também desempenham um papel importante na formação de coque. Conforme comentado anteriormente, a adição de X- ZrO_2 ao suporte modificou a distribuição dos sítios ácidos e básicos. A presença desses elementos aumentou a participação percentual dos sítios ácidos de Lewis os quais, de acordo com Özdemir e colaboradores [11], promovem a decomposição do CH_4 , enquanto que a intensa participação de sítios básicos fortes dificulta a reação entre CO_2 e CH_4 [9], gerando acúmulo de carbono pela indisponibilidade de CO_2 para gasificação. Sendo assim, este fato também explicaria a maior deposição de coque na superfície do catalisador Ni/LaZr/MA, além da mais baixa dispersão da fase ativa por ele apresentada, pois este mostrou uma grande proporção de sítios ácidos de Lewis em comparação aos sítios básicos de fraca a moderada força básica, resultando no menor razão esses sítios, mostrada na última coluna da Tabela 4a. A maior proporção de sítios básicos que facilitam a gasificação do coque em relação aos sítios ácidos de Lewis apresentada pelo catalisador Ni/YZr/MA em comparação ao Ni/SmZr/MA também pode explicar o fato de a formação de coque ter sido ligeiramente menor que a do catalisador promovido com Sm- ZrO_2 , levando em conta que ambos apresentaram a mesma dispersão metálica.

4. Conclusões

A adição da zircônia associada ao Ce no catalisador Ni/MA reduziu a formação de carbono e dessa forma, o catalisador Ni/CeZr/MA apresentou a menor deposição de coque, graças à sua maior dispersão metálica. Já a adição de La- ZrO_2 ao catalisador comprometeu a dispersão metálica, ocasionando uma grande produção de carbono. Além de menor dispersão da fase ativa, o catalisador Ni/LaZr/MA também mostrou elevada proporção de sítios ácidos de Lewis em comparação aos sítios básicos que facilitam a gasificação de coque, o que também explica o maior acúmulo de carbono na superfície do catalisador Ni/LaZr/MA, sugerindo que, além do tamanho da partícula metálica, as propriedades ácido-base do catalisador também exercem influência no desempenho catalítico.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP Proc. 2014/25972-8) e à Shell Brazil e à FAPESP por meio do Research Centre for Gas Innovation (Proc. 2014/ 50279-4), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGEQ-UFSCar) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

6. Referências

- [1] G.A. Olah, A. Goepfert, M. Czaum, G.K.S. Prakash, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 648.
- [2] C.Song, W. Pan, *Catalysis Today*, 98 (2004) 464.
- [3] M.H. Youn, J.G. Seo, I. K. Song, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 3490.
- [4] N. Hadian, M. Rezaei, *Fuel*, 113 (2013) 571.
- [5] V. Sepelák, S. Indris, I. Bergmann, A. Feldhoff, K.D. Becker, P.Heitjans, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2487.
- [6] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today*, 41 (1998) 207.
- [7] A. Djaidja, S. Libs, A. Kiennemann, A. Barama, *Catalysis Today*, 113 (2006) 194.
- [8] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *Journal of Catalysis*, 178 (1998) 499.
- [9] R. Debek, M.E. Galvez, F. Launay, M. Motak, T. Grzybek, P. da Costa, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 11616.
- [10] R.J.I. Coleman, W. Epling, R.R. Rudgins, E. Croiset, *Applied Catalysis A: General*, 363 (2009) 52.
- [11] .H. Özdemir, M.A.F. Öksüzömer, M.A.Gürkaynak, *Fuel*, 116 (2014) 63.

CATALIZADORES DE Co SOPORTADOS EN SBA-15 UTILIZADOS EN LA REACCIÓN DE FISCHER-TROPSCH

Berenice Del Río Carranza^{a,b}, Andrés Arturo Fragoso Montes de Oca^b, Nancy Navarro Ordoñez^c, Pablo Torres-Mancera^b, Patricia Rayo Mayoral^{*b}

^a Instituto Politécnico Nacional/Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Ciudad de México, México.

^b Laboratorio de síntesis e hidrotreatmento II/Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México, México.

^c Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa (UAM-I), Ciudad de México, México.

*E-mail: prayo@imp.mx

Resumen

Se sintetizaron catalizadores de Co soportados en SBA-15 utilizando el método de mojado incipiente, obteniéndose tres catalizadores con cargas de 5, 10 y 15% peso de Co. Los catalizadores se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Después de la caracterización y análisis de resultados se seleccionó el catalizador Co10/SBA-15 para ser evaluado en la reacción de Fischer – Tropsch. La evaluación del catalizador se llevó a cabo utilizando una planta de hidrogenación con un reactor en lecho fijo, la carga fue H₂/CO en una relación de 2 mL/min, el volumen de catalizador fue de 3.5 mL a una temperatura de 240 °C y 10 kg/cm² de presión. Se demostró que con este catalizador es posible obtener hidrocarburos líquidos de alta calidad.

Palabras clave: Material mesoporoso SBA-15; catalizadores Co/SBA-15; Síntesis Fischer – Tropsch

Abstract

Co-supported on SBA-15 material were synthesized by using wet incipient method to obtain three catalysts with loading of 5, 10 and 15 wt% Co. Catalysts characterization were performed by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). After characterization and analysis of results, the Co10/SBA-15 catalyst was selected to be evaluated in the Fischer-Tropsch reaction. The catalyst evaluation was carried out using a hydrogenation plant with a fixed bed reactor, feed was H₂/CO in a ratio of 2 mL/min, and catalyst volume was 3.5 mL at a temperature of 240 °C and 10 kg/cm² of pressure. It was demonstrated that with this catalyst it is possible to obtain high quality liquids hydrocarbons.

Keywords: Mesoporous material SBA-15; Co/SBA-15 catalyst; Fischer – Tropsch synthesis.

1. Introducción

Ante la creciente demanda de combustibles, el comportamiento de sus precios asociados a exigentes regulaciones ambientales, han conllevado a la revisión de un gran número de tecnologías para la obtención de combustibles de mejor calidad que ofrezcan un trato amigable con el medio ambiente. En este escenario, la tecnología Fischer – Tropsch (FT) con ochenta años de vigencia, es una reacción clásica que se presenta como una opción muy atractiva para la obtención de hidrocarburos líquidos de alta calidad ya que no presentan impurezas (S, N, Ni, V) y no poseen estructuras poliaromáticas. [1,2].

La tecnología FT se define como la formación de hidrocarburos líquidos a partir de gas de síntesis que es una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. En este proceso se llevan a cabo un conjunto de reacciones de polimerización de unidades monoméricas de $-CH_2-$ sobre la superficie del catalizador.

Los productos que se obtienen a partir de la reacción FT son una mezcla de hidrocarburos de cadena lineal y ramificada, también compuestos oxigenados (alcoholes, aldehídos y ésteres), aunque la mayoría son parafinas lineales y α -olefinas.

En el proceso FT al igual que en otros procesos catalíticos el catalizador es una parte importante, ya que, de éste dependerá la formación de productos con características específicas, en conjunto con las condiciones de operación de dicho proceso.

En 1998, Zhao y col. sintetizaron una serie de nuevos materiales de sílice mesoporosa conocidos como SBA-15 (Santa Barbara Amorphous 15), utilizando un copolímero tribloque no iónico (P123) de bajo costo y además amigable con el ambiente como surfactante [3,4]. Propiedades como su alto ordenamiento hexagonal de la estructura porosa, alta área superficial específica ($600 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) y gran estabilidad térmica, lo hacen un material muy atractivo para el desarrollo de catalizadores.

En el presente trabajo se realizó la síntesis y caracterización de catalizadores de Co, soportados en SBA-15, para su utilización en el proceso FT; mismo que convierte el gas de síntesis en una amplia variedad de hidrocarburos de cadena larga.

2. Experimental

2.1 Preparación de los catalizadores

El soporte SBA-15 se sintetizó de acuerdo con el método propuesto por Zhao y col. con ligeras

modificaciones [3,5]. Para la obtención de aproximadamente 6 g de producto, fue necesario disolver 8 g de Pluronic (P123) en 160 mL de HCl 2N con agitación constante a una temperatura de 40°C durante 3 h. Posteriormente se agregó gota a gota 18 mL de tetraetilortosilicato, seguido de la adición gota a gota de 40 mL de agua desionizada, se cerró el sistema, la reacción se llevó a cabo a una a la misma temperatura bajo agitación constante durante 20 h. El producto se trasvasó a un recipiente de teflón, sellado herméticamente, el cual fue calentado a 100°C durante 48 h. Posteriormente se enfrió y filtró a vacío realizando lavados con agua desionizada para la completa remoción del surfactante. Finalmente, el sólido se dejó secar a temperatura ambiente durante 12 h, para ser calcinado bajo flujo de aire a 500°C por 6h con una rampa de $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$. El producto final se etiquetó como SBA-15.

Para la síntesis de los catalizadores se prepararon soluciones de nitrato de cobalto y alcohol anhidro con contenido de Co de 5, 10 y 15% peso. Los catalizadores se secaron a una temperatura de 120°C durante 6h y después fueron calcinados a 380°C bajo flujo de aire con una rampa de temperatura de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Los catalizadores se etiquetaron de acuerdo con el contenido de cobalto: Co5/SBA-15, Co10/SBA-15, Co15/SBA-15.

La activación y evaluación de los catalizadores se llevó a cabo en un microreactor de lecho fijo. Las condiciones de activación fueron: temperatura de 550°C , flujo de H_2 de $400 \text{ mL}/\text{min}$ durante 12 h a presión atmosférica. Con la finalidad de reducir el óxido metálico Co_3O_4 a Co^0 . Posteriormente se llevó a cabo la evaluación *in-situ* con un volumen del lecho catalítico de 10 mL, presión de $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ y temperatura de $240^\circ\text{C}/24\text{h}$. La carga utilizada fue gas de síntesis a una relación H_2/CO de $2 \text{ mL}/\text{min}$.

2.2 Técnicas de caracterización

Para conocer las propiedades texturales y estructurales de los soportes y catalizadores se utilizaron diferentes técnicas de caracterización.

Los análisis de DRX (ángulo alto y bajo) se obtuvieron utilizando el equipo de la marca SIMENS D-500 (radiación $\text{Cu-K}\alpha$). El tamaño promedio de cristal de cobalto en los catalizadores se estimó utilizando la ecuación de Scherrer y la reflexión más intensa de 2 θ .

El área superficial específica (ASE), volumen de poro (VP) y diámetro de poro (DP) de los soportes y catalizadores fueron determinados mediante el equipo de la marca Quantachrome modelo NOVA 4000.

Las micrografías MET se obtuvieron en un

microscopio de la marca JEOL modelo JEM 2200FS. En modo STEM campo claro (BF-STEM), se tomaron micrografías representativas de cada catalizador y a partir de las mismas se midieron los tamaños de partículas metálicas con el software DigitalMicrograph 3.7. Por otro lado, las micrografías MEB se obtuvieron en un microscopio de la marca PHILIPS modelo Tecnai G2 F30 S-Twin y proporcionaron información morfológica y topográfica de los catalizadores.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores

3.1.1 Propiedades texturales de los catalizadores

En la **Tabla 1** se muestran las propiedades texturales de ASE, VP y DP del soporte SBA-15, así como de los catalizadores sintetizados en la fase experimental.

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores utilizados.

| Prototipo | ASE, m ² /g | VP, cm ³ /g | DP, nm |
|-------------|------------------------|------------------------|--------|
| SBA-15 | 648.9 | 1.0 | 6.6 |
| Co5/SBA-15 | 594.7 | 0.9 | 6.6 |
| Co10/SBA-15 | 556.9 | 0.9 | 6.5 |
| Co15/SBA-15 | 490.1 | 0.7 | 6.4 |

Al comparar las propiedades texturales del soporte SBA-15 con las de los catalizadores soportados sobre el mismo, se observó una pérdida del ASE, debido al posicionamiento de los metales activos sobre la superficie del soporte durante el proceso de impregnación, dicha pérdida es proporcional a la concentración de nitrato de cobalto en cada prototipo catalítico. En cuanto al VP, existe una ligera disminución al aumentarse el contenido de Co, que al igual que el ASE, se ve afectada a medida que aumenta la concentración de la sal precursora. Por otro lado, el DP de los catalizadores no mostró una variación significativa con respecto al soporte, por lo que se puede inferir que este parámetro no es afectado por el proceso de impregnación.

En la **Fig. 1** correspondiente a la distribución de tamaño de poro de los catalizadores de cobalto se puede observar que dichos catalizadores presentan una reducción en el volumen de poro, así como un ligero desplazamiento hacia diámetros de poro más pequeños debido a que el metal activo se depositó en la boca del poro, reduciendo su diámetro. De acuerdo con los resultados, se observa que en los intervalos de < 5 nm y 5 – 10 nm existe un mayor cambio en comparación con la SBA-15.

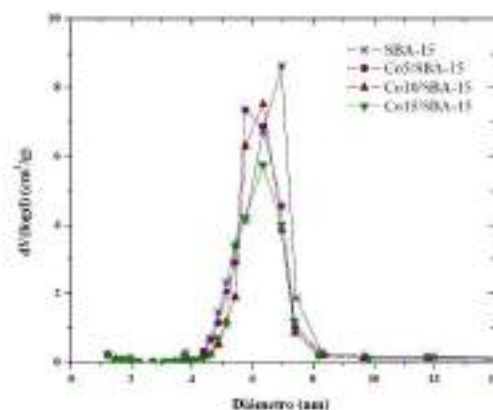


Figura 1. Distribución de tamaño de poro del soporte SBA-15 y catalizadores de Co.

3.1.2 Tamaño de partícula y estructura de las especies de cobalto

Difracción de rayos X de ángulo alto

Los difractogramas del soporte SBA-15 y de los catalizadores de cobalto reducidos se muestran en la **Fig. 2**.

Los catalizadores reducidos observados en **Fig. 2 (b-d)** se muestra una reflexión de baja intensidad en el ángulo 44.229° en el eje 2θ, la cual corresponde a la especie de Co⁰, esto se debe a que los cristales de Co⁰ se aglomeraron lo suficiente para ser detectados por el equipo de DRX (> 4 nm). Por otro lado, los difractogramas mostrados en la misma figura no se observa de manera contundente los patrones de difracción ICSD #044989 correspondiente a los Co⁰. Esto se debe a que las partículas de cobalto metálico están dispersas uniformemente en el todo el soporte SBA-15 presentando un menor tamaño de cristal (< 4 nm). Para la determinación del tamaño promedio del cristal de Co⁰ y el porcentaje de dispersión de cobalto, se utilizó la ecuación de Scherrer [6]. Los resultados se presentan en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Tamaño promedio de cristal de Co y porcentaje de dispersión de los catalizadores.

| Prototipo | Co, nm | D, % |
|-------------|--------|------|
| Co5/SBA-15 | 11 | 7 |
| Co10/SBA-15 | 13 | 8 |
| Co15/SBA-15 | 12 | 7 |

En el caso particular de los catalizadores Co5/SBA-15 y Co10/SBA-15, se observa una reflexión en el ángulo 36.837° en el eje 2θ correspondiente a la especie de Co₃O₄ de la ficha cristalográfica ICSD #2958. Esto infiere que la

reducción de la especie Co_3O_4 no se llevó a cabo en su totalidad.

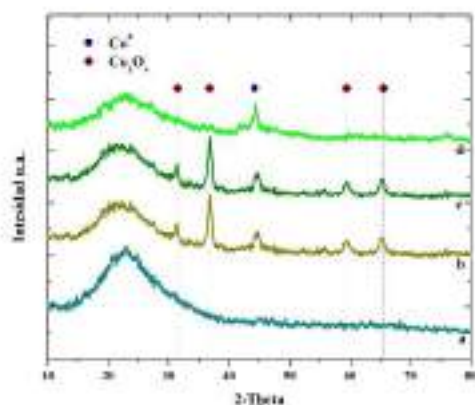


Figura 2. Difracción de rayos X de ángulo alto de los catalizadores reducidos: (a) soporte SBA-15, (b) Co5/SBA-15, (c) Co10/SBA-15 y (d) Co15/SBA-15.

Difracción de rayos X de ángulo bajo

Los difractogramas del soporte SBA-15 y de los catalizadores de cobalto reducidos se muestran en la **Fig. 3**.

Los catalizadores reducidos que se observan en la **Fig. 3 (b-d)** presentan una disminución de la reflexión d_{100} , d_{110} y d_{200} asociadas a una simetría hexagonal $p6mm$, además de un corrimiento de la reflexión d_{100} a valores del eje 2θ menores, indicando que, a mayor concentración de Co, la simetría hexagonal del soporte SBA-15 se ve afectado por la especie reducida. Sin embargo, el catalizador Co10/SBA-15 presenta una reflexión d_{100} en la que se puede observar que mantiene una mayor estructura hexagonal que los catalizadores Co5/SBA-15 y Co15/SBA-15.

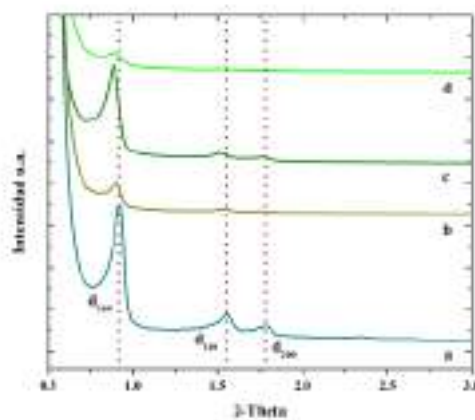


Figura 3. Difracción de rayos X de ángulo bajo de los catalizadores reducidos: (a) soporte SBA-15, (b) Co5/SBA-15, (c) Co10/SBA-15 y (d) Co15/SBA-15.

Microscopia electrónica de barrido

Las micrografías de los catalizadores de Co se muestran en la **Fig. 4** donde se puede observar que la estructura hexagonal se mantiene, sin embargo, se observa una capa que recubre al soporte correspondiente a la depositación de la sal precursora sobre la superficie de SBA-15. Se realizaron las mediciones del tamaño de partícula y de cadena en las micrografías de la **Fig. 4** utilizando el software DigitalMicrograph 3.7, las mediciones se muestran en la **Tabla 3**, observándose un aumento en el tamaño de partícula a medida que aumenta el contenido de cobalto, sin embargo, el tamaño de cadena se mantiene constante para los tres catalizadores.

Tabla 3. Mediciones realizadas a los catalizadores.

| Prototipo | Tamaño de partícula, μm | Tamaño de cadena, μm |
|-------------|------------------------------------|---------------------------------|
| SBA-15 | 0.9 | 9.1 |
| Co5/SBA-15 | 1.1 | 9.1 |
| Co10/SBA-15 | 1.2 | 9.1 |
| Co15/SBA-15 | 1.2 | 9.1 |

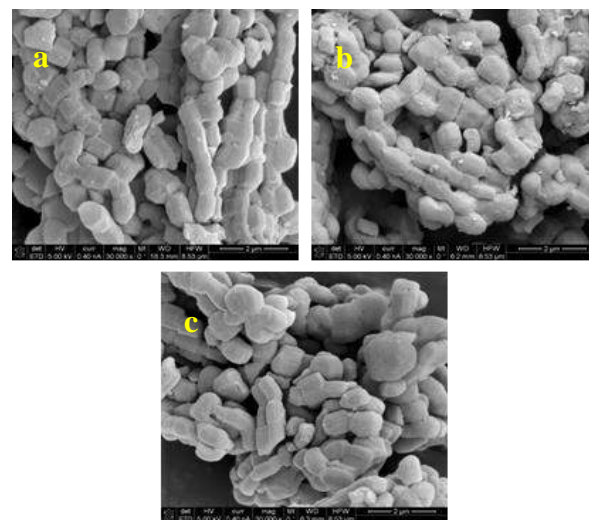


Figura 4. Micrografías obtenidas por MEB de los catalizadores (a) Co5/SAB-15, (b) Co10/SBA-15 y (c) Co15/SBA-15.

Microscopia electrónica de transmisión modo STEM

En la **Fig. 5** se muestran micrografías por la técnica de contraste Z de los catalizadores. La **Fig. 5 (a)** referida al catalizador Co5/SBA-15 se observa que el soporte mantiene su estructura hexagonal, además de que se aprecian claramente cristales de óxido de cobalto de diferentes tamaños prevaleciendo aglomerados del mismo. Utilizando el software DigitalMicrograph 3.7, se realizaron mediciones al diámetro de dichos aglomerados

presentes sobre la superficie del soporte, con el fin de estimar estadísticamente el diámetro promedio de dichos aglomerados. Se encontró que el diámetro promedio de cristales aglomerados de óxido de cobalto fue de 82.21 nm.

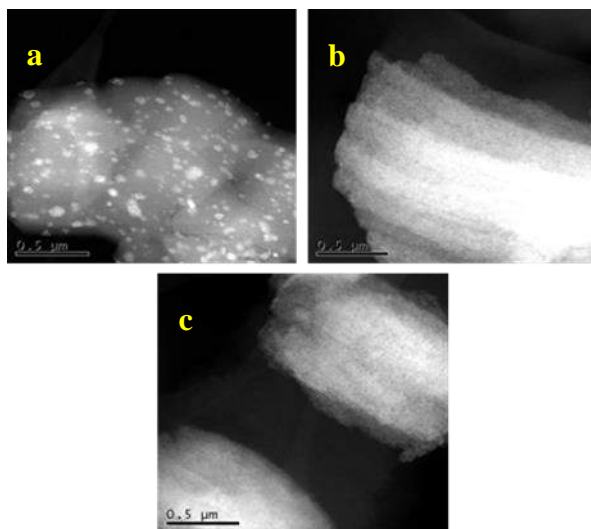


Figura 5. Micrografías obtenidas por MET de los catalizadores (a) Co5/SAB-15, (b) Co10/SBA-15 y (c) Co15/SBA-15.

En las micrografías de los catalizadores etiquetados como Co10/SBA-15 **Fig. 5 (b)** y Co15/SBA-15 **Fig. 5 (c)**, se observa una capa homogénea de óxido de cobalto, resultando difícil la medición del tamaño de partícula por esta técnica.

3.2 Evaluación del catalizador Co10/SBA-15

Se tomó la decisión de evaluar el catalizador Co10/SBA-15 de acuerdo con el procedimiento experimental. Esto debido a que presentó mejores propiedades texturales y estructurales que los otros catalizadores. Los resultados de la evaluación se muestran en la **Tabla 4**, en donde se observa la conversión de la fase gaseosa.

Los productos de esta reacción están formados por una parte gaseosa y otra parte líquida constituida a su vez por una fase acuosa (agua + compuestos orgánicos) y una fase orgánica (crudo sintético). En el análisis de la fase gaseosa, se realizó un análisis cromatográfico en la corriente de gas de salida, para conocer la naturaleza de los compuestos que se produjeron en la síntesis FT. Se realizó la separación y cuantificación de la fase acuosa y compuestos orgánicos (hidrocarburos líquidos) obteniéndose: 23 g de hidrocarburos líquidos y 118.4 g de agua.

A la muestra de hidrocarburos líquidos se determinaron algunas propiedades físicas como la densidad 0.7547 g/cm^3 ($20^\circ\text{C}/4^\circ\text{C}$) de acuerdo con el método ASTM D1298 y la gravedad API de

52.2° empleando el método ASTM D287. Posteriormente, por medio de la técnica GC masas se identificaron los compuestos presentes en la fase orgánica los cuales comprenden parafinas de $\text{C}_5 - \text{C}_{34}$, isoparafinas de $\text{C}_7 - \text{C}_{34}$ y alcoholes de $\text{C}_8 - \text{C}_{15}$.

Tabla 4. Conversión de la fase gaseosa, utilizando el catalizador Co10/SBA-15.

| Tipo de gas | Conversión, % | Producto, g |
|---------------------------|---------------|-------------|
| H_2 | 52 | - |
| CO | 49 | - |
| CH_4 | 556.9 | 0.07 |
| $\text{C}_2 - \text{C}_6$ | 490.1 | 4 |

4. Conclusiones

Se estudiaron las propiedades estructurales y texturales de los catalizadores de cobalto soportados en SBA-15 con base en el contenido metálico. De acuerdo con los resultados de DRX, los catalizadores con 5 y 10 % peso de Co, contienen las dos fases Co_3O_4 y Co^0 a diferencia del catalizador con 15% peso, el cual sólo tiene la fase Co^0 . Por otro lado el catalizador Co10/SBA-15 presenta el mayor tamaño de cristal de Co^0 (13 nm), calculado por la ecuación de Scherrer, así mismo preservó la estructura hexagonal del soporte SBA-15 aún después de la impregnación de Co y la etapa de calcinación a 653 K. Por lo tanto, se puede concluir que el catalizador Co10/SBA-15 presentó las mejores propiedades para utilizarse en la reacción de Fischer-Tropsch.

5. Agradecimientos

Se agradece al Instituto Mexicano del Petróleo y al CONACyT por su apoyo para la realización de este estudio.

6. Referencias

- [1] S. Araujo-Ferrer, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, pp. 257 - 269, 2013.
- [2] A. Martínez, *Journal of Catalysis*, pp. 486 - 499, 2003.
- [3] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng y B. Chmelka, *Journal of the American Chemical Society*, pp. 6024 - 6036, 1998.
- [4] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng y Melosh, *Science*, pp. 548 - 552, 1998.
- [5] P. Rayo, *Ind. Ing. Chem. Res.*, pp. 1242 - 1248, 2009.
- [6] M. García, «Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5, 2007.

HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO SOBRE CoMo/Al₂O₃-La SOL-GEL. EFECTO DEL CONTENIDO DE TIERRA RARA

J. Escobar^a, M.C. Barrera^b, D.A. Solís-Casados^c, V. Santes^d, J. Sánchez-Valente^a, J.E. Terrazas^b

^aInstituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, San Bartolo Atepehuacan, G.A. Madero, Cd. de México, 07730, México

^bFacultad de Ciencias Químicas-Centro de Investigación en Recursos Energéticos y Sustentables, Universidad Veracruzana, Campus Coatzacoalcos, Av. Universidad km. 7.5, Col. Santa Isabel, Coatzacoalcos, Veracruz, 96538, México

^cUniversidad Autónoma del Estado de México. Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable. Km. 14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco, Toluca, Estado de México, 50200, México

^dDepto. de Biociencias e Ingeniería, CIEMAD, Instituto Politécnico Nacional, Calle 30 de Junio de 1520 S/N, Col. Barrio La Laguna Ticomán, G.A. Madero, Cd. de México, 07340, México

*E-mail: jeaguila@imp.mx

Resumen

Se prepararon óxidos mixtos alúmina-lantano (1, 3 ó 5 % La) por sol-gel adicionando La(NO₃)₃ a sol de alcóxido de Al. Xerogeles calcinados (550 °C) se caracterizaron por fisisorción de N₂, DRX, CO₂-FTIR, análisis térmico, espectroscopias Raman y UV-vis, MEB y HR-TEM. La textura de matrices mixtas amorfas fue adecuada para aplicación en catalizadores para hidrodeshulfuración (HDS) de cortes medios. Cantidad y fuerza de sitios básicos superficiales se incrementó con contenido de La en los sólidos. Mo (2.8 át. nm⁻²) y Co (Co/(Co+Mo)=0.3) se depositaron por impregnación simultánea en presencia de PO₄³⁻. Basicidad de materiales impregnados Co-Mo-P y calcinados (400 °C) disminuyó respecto a la de correspondientes soportes sugiriendo interacción fuerte especies depositadas-sitios básicos superficiales. La señal Raman de molibdatos se desplazó a menores números de onda (949 a 935 cm⁻¹) por aumento de La en soportes, sugiriendo cambio progresivo de coordinación octaédrica a tetraédrica. Aunque adición de lantano a baja concentración (1 %) incrementó actividad hidrodeshulfurante (HDS de dibenzotiofeno ~38% mayor comparada con formulación sobre Al₂O₃), a mayor contenido las propiedades desulfurantes disminuyeron. Mo en alta interacción sobre soportes modificados por mayor cantidad de lantano originando láminas MoS₂ mayores y de menor apilamiento aparentemente determinaron el comportamiento observado.

Palabras clave: Hidrodeshulfuración, CoMo/Al₂O₃, aditivo básico, lantano

Abstract

Alumina-lanthana (La at 1, 3 or 5 wt%) mixed oxides were prepared by sol-gel from Al alkoxide sol where La(NO₃)₃ was added. Annealed (550 °C) xerogels were characterized by N₂ physisorption, XRD, CO₂-FTIR, thermal analysis, Raman, UV-vis, SEM and HR-TEM. Texture of amorphous binary matrices was adequate to their application in catalysts for middle distillates hydrodesulfurization (HDS). Amount and strength of surface basic sites increased with La content in solids. Mo (2.8 at. nm⁻²) and Co (at Co/(Co+Mo)=0.3) were deposited over carriers by one-pot simultaneous impregnation in presence of PO₄³⁻. Calcined (400 °C) Co-Mo-P impregnated precursors had decreased basicity as to that of corresponding carriers suggesting strong interaction deposited species-surface basic sites. As La content in carriers increased molybdates Raman signal shifted to lower wave-numbers (949 to 935 cm⁻¹) suggesting progressive coordination change from octahedral to tetrahedral. Although La addition at the lowest concentration (1 wt%) was beneficial on HDS activity (dibenzothiophene conversion enhanced by ~38% as to that over Al₂O₃-supported formulation) strong diminution in desulfurizing properties was observed at augmented rare-earth content. Mo species highly interacting with basic sites on modified supports at increased La concentration originating slightly longer MoS₂ slabs of lower stacking seemed to dictate observed behaviour.

Keywords: Hydrodesulfurization, CoMo/Al₂O₃, basic additive, lanthanum

1. Introducción

El diseño de mejores formulaciones catalíticas que permitan elevar la remoción de azufre por hidrodesulfuración (HDS) hasta los niveles demandados por legislaciones ambientales actuales reviste fundamental relevancia. En tal contexto, el empleo de soportes catalíticos mejorados por modificación de Al_2O_3 resulta interesante ya que la fase activa utilizada podría ser cualquiera de las empleadas convencionalmente (“CoMo(W)S” o “NiMo(W)S”). El efecto del uso de soportes catalíticos con basicidad superficial sobre las propiedades de formulaciones para hidrotratamiento (HDT) basadas en fases sulfuradas de CoMo or NiMo aún plantea numerosas interrogantes. Algunas investigaciones [1, 2] han mostrado que sobre óxidos básicos las fases activas mencionadas pueden presentar mayor selectividad a reacciones de desulfuración directa (DDS, rompimiento de enlaces S-C, átomos de carbono en hibridación planar sp^2) presentando propiedades hidrogenantes (HYD) disminuidas. Si bien reacciones de saturación sobre sulfuros decrecen, ello va comúnmente acompañado de menor actividad por ruta DDS aunque en este último caso la disminución es comparativamente menor. El decremento en actividad HDS global (a través de ambas rutas DDS y HYD) ha sido atribuido a varios factores, por ejemplo, a formación de especies de Mo coordinadas tetraédricamente [3] las cuales son difíciles de sulfurar o a menor promoción (integración deficiente de Ni o Co) del MoS_2 debido a alta interacción promotores-sitios básicos superficiales del soporte [2]. En este trabajo se presentan resultados de caracterización y evaluación catalítica de formulaciones Co-Mo soportadas sobre óxidos mixtos Al_2O_3 - La_2O_3 a 3 composiciones. El desempeño catalítico de sólidos sulfurados fue evaluado en HDS de dibenzotiofeno (DBT), molécula azufrada más representativa de las presentes en cortes medios derivados del petróleo empleados en producción de combustible diésel.

2. Experimental

2.1. Síntesis de materiales

Se prepararon óxidos mixtos de alúmina (A) modificada con lantano (La) a 3 diferentes concentraciones (1, 3 y 5 %, ALa1, ALa3 y ALa5, respectivamente) por adición de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a alúmina sol obtenida por hidrólisis ácida ($\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$) del correspondiente alcóxido. Los geles obtenidos fueron añejados, secados y calcinados bajo flujo de aire ($550\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h).

Se depositaron Mo ($2.8\text{ átomos Mo nm}^{-2}$) y Co ($\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})=0.3$) en presencia de fosfatos ($\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{MoO}_3)=0.2$, rel. másica) sobre soportes preparados mediante impregnación simultánea por llenado de poros con metodología comúnmente utilizada durante manufactura de catalizadores a escala comercial. Luego de calcinados ($400\text{ }^\circ\text{C}$, 5 h) los sólidos fueron sulfurados en fase gas en reactor continuo a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h) en presencia de mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 10%.

2.2. Caracterización de materiales

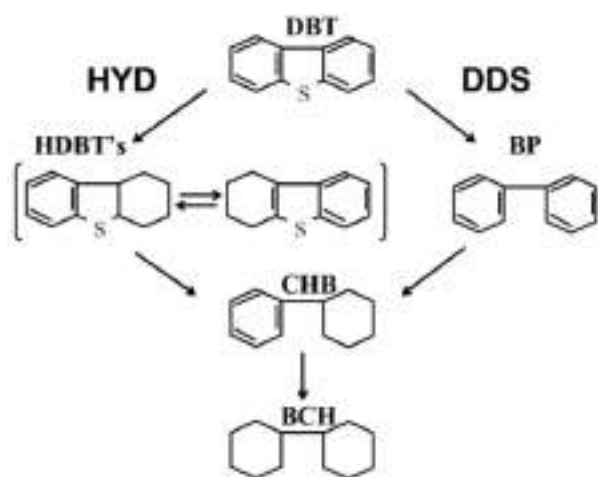
Los xerogeles obtenidos a base de Al_2O_3 - La_2O_3 fueron caracterizados por adsorción de N_2 , difracción de rayos X, CO_2 -FTIR, análisis térmico (TG y DTA) y microscopía electrónica de barrido. Precursores impregnados con Co y Mo (CM/X, X: soporte) se estudiaron además por espectroscopías Raman y UV-visible. Morfología de partículas de MoS_2 soportado sobre diferentes óxidos mixtos se analizó por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

2.3. Evaluación catalítica

Los materiales sulfurados se evaluaron en HDS de dibenzotiofeno (DBT) disuelto en *n*-hexadecano (cetano). Aproximadamente 50-60% de compuestos azufrados en gasóleo ligero primario (materia prima para producción de diésel) derivado de crudos mexicanos está constituido por DBT o sus derivados alquilados. La parafina (solvente) representa hidrocarburos presentes en tal tipo de cortes. Las pruebas catalíticas se realizaron en reactor tri-fásico por lotes a condiciones semejantes a las usadas en unidades comerciales de HDS de cortes medios ($T=320\text{ }^\circ\text{C}$, $P=56\text{ kg cm}^{-2}$). Se proveyeron condiciones de operación necesarias para descartar control de la reacción por fenómenos de difusión externa (interfásica) o externa (intrafásica). La conversión y selectividad a diferentes especies se determinaron por análisis por cromatografía de gases (equipo con detector de ionización de flama y columna capilar con fase no polar). Rutas de reacción para HDS de DBT se muestran en Esquema 1. Se determinaron constantes cinéticas (*k*) asumiendo pseudo-primer orden respecto a concentración de DBT y cero en relación al exceso de H_2 alimentado:

$$k = \frac{-\ln(1-x)}{t_r} \quad (1)$$

x: conversión; *t_r*: tiempo de reacción. Las constantes se normalizaron considerando volumen de reacción y masa usada de catalizador (*k* expresada en $\text{m}^3\text{ kg}_{\text{cat}}^{-1}\text{s}^{-1}$).



Esquema 1. Rutas de reacción, HDS de DBT [4]. HDBT's: hidrodibenzotiofenos; BP: bifenilo; CHB: ciclohexilbenzeno; BCH: biciclohexilo.

3. Resultados y discusión

3.1. Fisisorción de N₂

Por adsorción de N₂ a baja temperatura (-198 °C, T_{sat.}, Cd. de México) se determinó que los óxidos mixtos presentaron textura adecuada para aplicación como soportes de catalizadores para el HDT de cortes medios (Tabla 1). La adición de La resultó en leve incremento en el área específica (S_g) de materiales con respecto a Al₂O₃. El volumen (V_p) poroso registró aumento más significativo (~53% para ALa3). En contraste, la presencia de La redujo el diámetro de poro (D_p) ligeramente menor (~26% para ALa1) que el de Al₂O₃.

Tabla 1. Textura (fisisorción de N₂) de soportes sol-gel calcinados (550 °C).

| Mat. | S _g (m ² g ⁻¹) | V _p (cm ³ g ⁻¹) | D _p ^a (nm) |
|------|--|---|----------------------------------|
| A | 308 | 0.45 | 5.8 |
| ALa1 | 334 | 0.55 | 4.6 |
| ALa3 | 335 | 0.69 | 5.6 |
| ALa5 | 326 | 0.60 | 4.8 |

$$^a 4 \times V_p \times S_g^{-1}$$

Luego de impregnados, CM/A y CM/ALa3 registraron pérdidas texturales en relación a correspondientes soportes (los de mayor D_p, Tabla 1), acordes a la cantidad de fases depositadas (~32%). Lo anterior sugirió buena dispersión de especies oxidadas Co, Mo y P. Sin embargo, la textura de ALa1 y ALa5 sufrió disminución más notable luego de la impregnación (~58%), probablemente por taponamiento parcial de poros de menores dimensiones.

3.2. Análisis térmico

Los análisis termogravimétrico (TG) y térmico

diferencial (DTA) para los diferentes óxidos mixtos preparados presentaron características similares. Como ejemplo, se muestran los resultados para el sólido ALa5 (Figura 1).

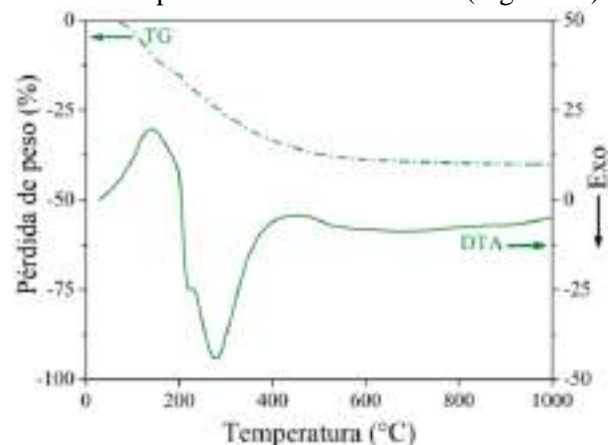


Figura 1. Curvas TG y DTA, ALa5 seco (100 °C).

Se observó pérdida de peso constante en el intervalo de temperatura ambiente a 550 °C hasta la formación de la matriz mixta Al₂O₃-La₂O₃ [5]. La señal endotérmica con máximo a 140 °C se atribuye a eliminación de agua y solvente [6]. La inflexión exotérmica a ~223 °C se relaciona a descomposición de nitratos, seguida de combustión de residuos orgánicos provenientes del alcóxido de aluminio utilizado durante la síntesis. La intensidad de la primera se incrementó proporcionalmente al aumento en cantidad de nitrato de La empleado durante la preparación de la matriz mixta. A temperatura mayor no se registraron señales de cristalización de fases de Al₂O₃ o La₂O₃.

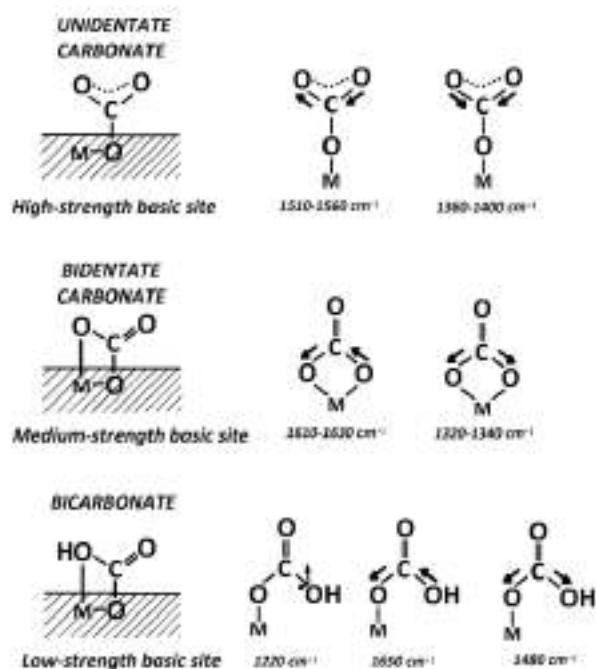
3.3. Basicidad superficial (CO₂-FTIR)

Las propiedades básicas superficiales de soportes preparados se estimaron por integración del área de señales en infrarrojo medio (1800-1200 cm⁻¹) observadas luego de adsorción de CO₂ a temperatura ambiente y posterior termo-desorción a diferentes condiciones (Tabla 2). El CO₂ de naturaleza ácida interactúa con sitios básicos superficiales formando carbonatos bidentados, carbonatos unidentados y bicarbonatos, dependiendo de la fuerza de sitios donadores de electrones (Esquema 2) [7]. Los óxidos mixtos presentaron basicidad incrementada por presencia de La. En este sentido, Topsøe y col. [8] determinaron función lineal entre contenido de La (0-20%) en soportes de alúmina y su capacidad de adsorción de dióxido de carbono. Aunque ALa5 mostró la mayor cantidad de sitios básicos muy débiles (que forman bicarbonatos a temperatura ambiente), sitios débiles (200 °C < T_d), medios (200

$^{\circ}\text{C} > T_d < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) y fuertes ($T_d > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) decrecieron según el orden $\text{ALa3} > \text{ALa5} > \text{ALa1} > \text{A}$. Por tanto, la muestra con 3% de tierra rara presentó la mejor distribución (fuerza y cantidad) de sitios donadores de electrones. Carbonatos bidentados y unidentados (formados sobre sitios de fuerza media y alta, respectivamente) requieren de átomos de oxígeno básicos superficiales en tanto que bicarbonatos se producen por interacción CO_2 -sitios débiles (hidroxilos superficiales) [9].

Tabla 2. Basicidad superficial relativa (CO_2 -FTIR) de soportes sol-gel calcinados ($550\text{ }^{\circ}\text{C}$). T_d : T de desorción.

| T_d ($^{\circ}\text{C}$) | A | ALa1 | ALa3 | ALa5 |
|------------------------------|----|------|------|------|
| 25 | 71 | 79 | 96 | 108 |
| 100 | 21 | 32 | 54 | 38 |
| 200 | 15 | 26 | 44 | 29 |
| 300 | 14 | 26 | 42 | 29 |
| 400 | 12 | 26 | 41 | 27 |
| 500 | 11 | 17 | 33 | 25 |



Esquema 2. Bandas IR, adsorción de CO_2 sobre sitios básicos de diferente fuerza [7].

3.4. Difracción de rayos X (DRX)

Tanto los soportes a diferentes composiciones como los correspondientes materiales impregnados presentaron amorficidad estructural (Figura 2). En el primer caso, tal característica sugiere alta dispersión de las especies de La en la matriz de alúmina luego del tratamiento a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por otro lado, al no observarse señales de difracción relacionadas a compuestos cristalinos

de Mo no obstante su apreciable contenido ($\sim 20\%$) en formulaciones analizadas se concluye que los oxomolibdatos depositados presentan alto grado de desorden estructural [10].

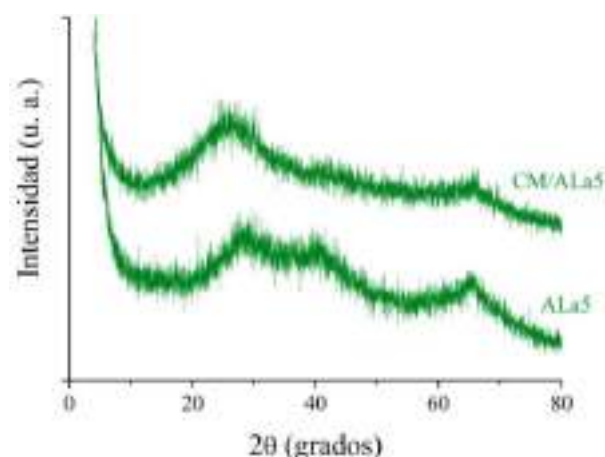


Figura 2. DRX, CM/ALa5 calcinado ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h) y correspondiente soporte.

3.5. Espectroscopia Raman

Las señales Raman a 225 , 359 , 911 (hombro) y 949 cm^{-1} (espectro CM/A, Figura 3) se asignan a especies tipo Anderson $\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}^{3-}$ [11] cuya formación involucra disolución parcial del soporte por contacto con solución ácida impregnante ($\text{pH} \sim 2$). La última de estas inflexiones (vibraciones de estiramiento $\text{M}=\text{O}$) se desplaza progresivamente a menor frecuencia a medida que incrementa el contenido de La en soportes mixtos (935 cm^{-1} para CM/ALa5), sugiriendo cambio de coordinación de octaédrica a tetraédrica [12] originada en condiciones básicas por incorporación de La. Ello anterior indicaría descomposición de especies Anderson depositadas originalmente sobre soporte de Al_2O_3 . Molibdatos tetra- y octaédricos coexistirían sobre óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$.

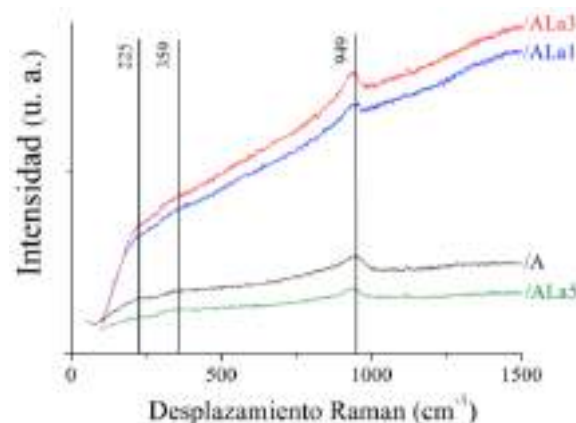


Figura 3. Espectros Raman de materiales CM/X calcinados ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h).

En completo acuerdo, para soportes de alúmina

modificada por impregnación de La Payen y col. [3] han reportado poli-molibdatos (octaédricos) en sólidos a bajo contenido de tierra rara y desplazamiento de señal Raman (vibraciones de estiramiento M=O) hasta 920 cm^{-1} en muestras con alta concentración de La_2O_3 (20%). Similarmente a nuestro caso, para materiales impregnados con soluciones a pH ácido condiciones a las que sólo existe Mo octaédrico (poli-molibdatos) espectroscopia Raman indicó co-existencia de mono- y poli-molibdatos sobre los óxidos mixtos atribuyendo la formación de los primeros al carácter básico del La_2O_3 .

La pequeña señal a 1119 cm^{-1} se relaciona a estiramiento simétrico de enlaces C-C probablemente originados en remanentes del acetato de Co empleado durante la impregnación.

3.6. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (TEM-HR)

Sobre alúmina (CM/A) se identificaron partículas MoS_2 mayormente con 3-4 capas apiladas (Figura 4). Por el contrario, sulfuro de molibdeno sobre óxido mixto de mayor contenido de tierra rara (CM/ALa5) mostró mucho menor grado de apilamiento (1-2 capas). Asimismo, el número de láminas MoS_2 visibles en este último caso fue claramente menor en comparación a las detectadas sobre CM/A.

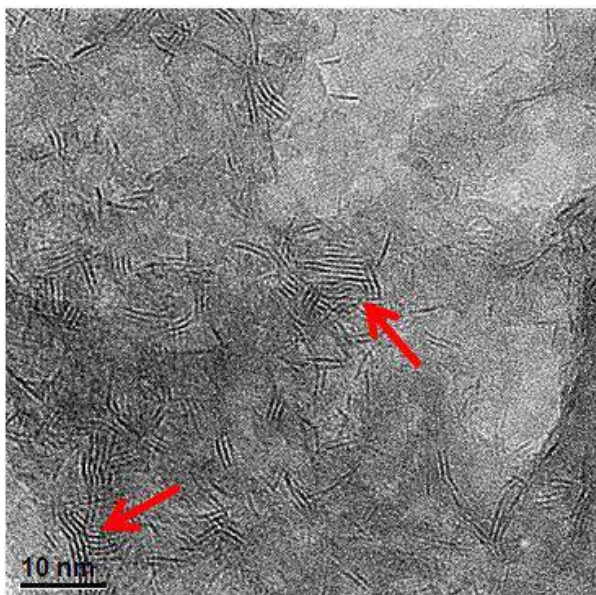


Figura 4. Micrografía de transmisión alta resolución, catalizador sulfurado CM/A.

Ello sugiere que para el sólido con La (5%) podrían existir partículas en alta interacción entre planos basales (001) y el soporte mixto cuya orientación paralela a planos S-Mo-S las haría invisibles bajo condiciones de análisis empleadas.

TEM-HR presenta el inconveniente de detectar

sólo partículas MoS_2 en contacto con soportes a través de planos (100) y (110) perpendiculares a capas S-Mo-S mismas que aparecen como líneas (Figuras 4 y 5) [13]. Asimismo y similarmente a lo reportado por otros [3] es posible que especies de Mo tetraédrico en alta interacción con soportes binarios básicos, cuya proporción se incrementa con contenido de tierra rara (sección 3.5) no sean sulfurables bajo condiciones de activación empleadas (sección 2.1) no siendo entonces transformadas a MoS_2 permaneciendo indetectadas por técnica empleada.

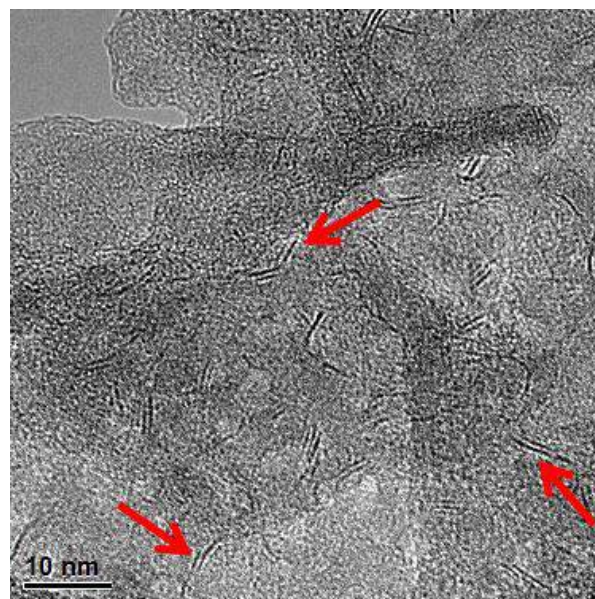


Figura 5. Micrografía de transmisión alta resolución, catalizador sulfurado CM/ALa5.

3.7. Actividad en HDS de dibenzotiofeno

Se observó claro efecto del contenido de tierra rara en formulaciones evaluadas en HDS de DBT, Figura 6. El catalizador con 1% La fue ~38% más activo que el soportado sobre Al_2O_3 . Debido a base de comparación (k por masa de catalizador) y considerando similares propiedades fisicoquímicas de ambos sólidos cabría esperar ~8% incremento en actividad HDS en CM/ALa1 con respecto a CM/A debido a mayor área específica (contenido superior de molibdeno a $2.8\text{ átomos Mo nm}^{-2}$, así como de Co). No obstante, el aumento en actividad HDS fue mucho mayor debiendo existir contribución adicional de la tierra rara. A concentración superior La ejerce efecto negativo probablemente debido a formación de Mo tetraédrico difícilmente sulfurable a condiciones empleadas (400 °C , 2 h). La drástica pérdida de actividad de CM/ALa5 puede atribuirse a cantidad disminuida de MoS_2 (Figura 5) provocada por menor sulfurabilidad. Tendencia similar fue observada por Payen y col. [3] en HDS de tiofeno, aunque no registraron máximo de actividad para muestras con bajo contenido de La,

sino disminución progresiva de propiedades hidrodesulfurantes al incrementarse concentración de tierra rara. Láminas MoS₂ de longitud incrementada respecto a aquellas sobre Al₂O₃ (Figuras 5 y 4, respectivamente), podrían explicar baja actividad HDS sobre CM/ALa5 [14].

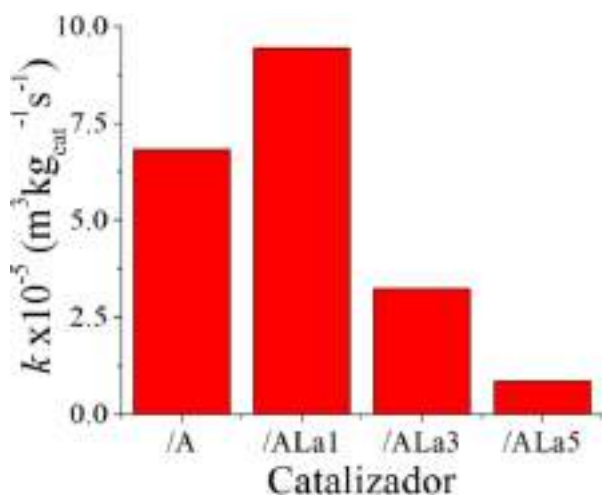


Figura 6. Constante cinética (HDS de DBT), catalizadores CM/X sulfurados.

Selectividad a bifenilo (ruta DDS, Esquema 1) incrementa claramente con contenido de La en formulaciones, Figura 7. Entre otros efectos, lo anterior podría deberse a mejor promoción [15] originada en limitada cantidad de aristas MoS₂ susceptibles de incorporar Co, por sulfurabilidad disminuida de sólidos con tierra rara [3]. Parte del Co presente formaría especies segregadas Co_xS_y de actividad catalítica marginal.

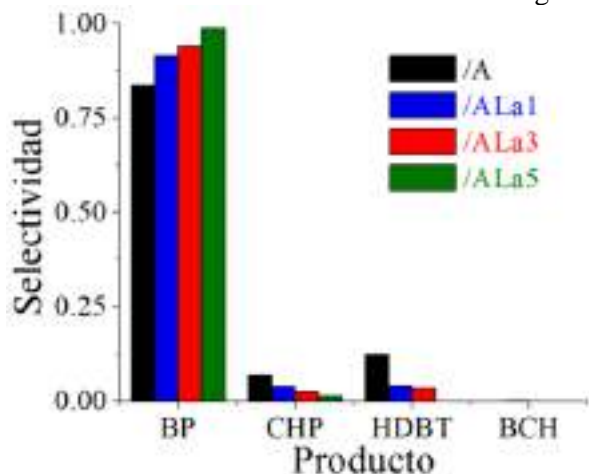


Figura 7. Selectividad a varios productos (HDS de DBT, $x \sim 17\%$), catalizadores CM/X preparados.

4. Conclusiones

Se prepararon soportes mixtos alúmina-lantana (1, 3 ó 5 % La) sol-gel de textura adecuada para su aplicación en catalizadores de HDT de cortes medios. Fuerza y cantidad de sitios básicos aumentó con contenido de tierra rara en óxidos mixtos. Contenido bajo de La (1%) benefició

catalizadores CoMo con incremento en actividad HDS de DBT (~38%), en relación a sólido sobre Al₂O₃. A mayor concentración La afectó propiedades desulfurantes. Especies de molibdeno tetraédrico en alta interacción sobre soportes con cantidad aumentada de lantano originando láminas MoS₂ mayores de menor apilamiento aparentemente determinaron el comportamiento observado. Aumento en contenido de tierra rara en catalizadores favoreció ruta DDS a bifenilo.

5. Agradecimientos

J. Escobar reconoce apoyos IMP (Y.00105) y SENER-CONACYT-Hidrocarburos (115086).

6. Referencias

- [1] D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, F. Maugé, C. Bouchy, F. Diehl, *Journal of Catalysis*, 227 (2004) 436.
- [2] T. Klimova, D. Solís Casados, J. Ramírez, *Catalysis Today*, 43 (1998) 135.
- [3] P. Blanchard, E. Payen, J. Grimblot, L. Le Bihan, O. Poulet, R. Loutaty, *Journal of Molecular Catalysis A-Chem*, 135 (1998) 143.
- [4] M. Houalla, N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, *AIChE Journal*, 24 (1978) 1015.
- [5] A.-E. Gobichon, J.-P. Auffrédic, D. Louër, *Solid state Ionics*, 93 (1997) 51.
- [6] J. Escobar, J.A. De los Reyes, T. Viveros, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 39(3) (2000) 666.
- [7] C. Morterra, G. Ghiotti, F. Boccuzzi, S. Coluccia, *Journal of Catalysis*, 51 (1978) 299.
- [8] J.-W. Cut, F.E. Massoth, N.-Y. Topsøe, *Journal of Catalysis*, 136(2) (1992) 361.
- [9] J.I. Di Cosimo, V.K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *Journal of Catalysis*, 178 (1998) 499.
- [10] J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. De Los Reyes, M.A. Cortés, V. Santes, E. Gómez, J.G. Pacheco, *Catalysis Today* 133-135 (2008) 282.
- [11] D. Nicosia, R. Prins, *Journal of Catalysis*, 229 (2005) 424.
- [12] P.K. Jha, G.P. Halada, *Chemistry Central Journal*, 5 (2011) 12.
- [13] S. Eijsbouts, *Applied Catalysis A-Gen*, 158 (1997) 53.
- [14] F.E. Massoth, G. Muralidhar, J. Shabtai, *Journal of Catalysis*, 85 (1984) 53.
- [15] F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 409.

CONVERSÃO DE ÁLCOOIS C1-C2 EM HIDROCARBONETOS CATALISADA POR ZEÓLITAS

Zilacleide S. B. Sousa^{a,b,*}, Cristiane A. Henriques^{a,b} e Victor Teixeira da Silva^a

^aUniversidade Federal do Rio de Janeiro / NUCAT/COPPE, Rio de Janeiro –RJ, Brasil

^bUERJ, Instituto de Química, PPGEQ, Rio de Janeiro - RJ, Brasil

*E-mail: zilasousa@gmail.com

Resumo

Metanol (MeOH) e etanol (EtOH) podem ser convertidos em hidrocarbonetos utilizando zeólitas ou sólidos ácidos como catalisadores, sendo uma rota alternativa para a geração de insumos petroquímicos, particularmente eteno e propeno. Nos últimos anos aumentou o interesse por novos catalisadores com propriedades físico-químicas que maximizem a atividade e a seletividade aos produtos de interesse. Neste trabalho foram investigadas as zeólitas ZSM-5 e MCM-22 em sua forma ácida (HZSM-5 e HMCM-22) e a zeólita HITQ-2 obtida por deslaminação da MCM-22. Todas as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), espectrometria de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico, MAS/RMN de ²⁷Al, fisissorção de N₂ e dessorção de NH₃ à temperatura programada (TPD de NH₃). A comparação do desempenho catalítico dos diferentes catalisadores a 500 °C permitiu observar que tanto a distribuição dos produtos quanto a estabilidade dos catalisadores foram significativamente influenciadas pelo álcool estudado o que está de acordo com as diferenças nos mecanismos de formação de hidrocarbonetos.

Palavras chave): Conversão de álcoois, olefinas leves, HZSM-5, HMCM-22, HITQ-2.

Abstract

Methanol (MeOH) and ethanol (EtOH) can be converted into hydrocarbons using zeolites as acid catalysts. It is an alternative technology for the generation of petrochemical feedstocks, particularly ethene and propene. Methanol conversion into hydrocarbons is catalyzed by solid acids. Thus, the search for catalysts with physicochemical properties that maximize activity and selectivity to products of interest in the reaction has increased. In this study, ZSM-5 and MCM-22 zeolites in its acid form (HZSM-5 and HMCM-22) as well as ITQ-2, the delaminated form of MCM-22, were investigated as catalysts for MeOH and EtOH conversion. All samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), X-ray fluorescence spectrometry (XRF), ²⁷Al nuclear magnetic resonance spectrometry (²⁷Al MAS/NMR), N₂ physisorption and temperature programmed desorption of ammonia (TPD of NH₃). Comparison of the catalytic performance at 500 °C showed that the product distribution and catalyst stability were significantly influenced by the studied alcohol, suggesting that these results reflected the differences in the mechanism for the formation of hydrocarbons.

Keywords: Conversion of alcohols, light olefins, HZSM-5, HMCM-22, HITQ-2.

1. Introdução

A zeólita ZSM-5 vem sendo estudada há algum tempo na conversão do metanol ou do etanol em hidrocarbonetos. Este catalisador exibe características ácidas e texturais que, dependendo da razão Si/Al, direcionam a transformação do álcool ao produto de interesse. De forma contrária à zeólita ZSM-5, os estudos empregando a zeólita MCM-22 na transformação desses álcoois em hidrocarbonetos são bastante escassos.

Neste sentido, a zeólita MCM-22 de poros médios e com um sistema poroso bem diferente daquele da HZSM-5 poderia ser um material promissor para aumentar a seletividade aos produtos de interesse. Esta zeólita caracteriza-se por apresentar uma estrutura porosa complexa, devido à presença de dois sistemas de canais independentes, ambos acessíveis por aberturas de anéis 10-MR. Um dos sistemas é bidimensional, formado por canais sinuosos com diâmetro efetivo de $4,0 \times 5,9 \text{ \AA}$, enquanto que o outro consiste em supercavidades com $7,1 \text{ \AA}$ de diâmetro livre, definido por um anel 12-MR, e com altura interna de $18,2 \text{ \AA}$. As cavidades são interligadas por aberturas com diâmetro $4,0 \times 5,4 \text{ \AA}$ (anéis 10-MR). Os dois sistemas não são conectados, uma vez que o sistema de canais sinuosos está disposto na forma de camadas e as supercavidades localizam-se entre essas camadas. Além disso, pequenas cavidades ($6,4 \times 6,9 \text{ \AA}$), denominadas bolsos, copos ou $\frac{1}{2}$ taças, definidas por anéis 12-MR estão localizadas na superfície externa dos cristais [1], podendo abrigar em seu interior sítios ácidos com força similar à dos sítios ácidos localizados no interior dos poros. Embora o interior dos poros seja acessível apenas pelas aberturas de 10-MR, a MCM-22 apresenta uma seletividade de forma intermediária entre as zeólitas de poros médios (10-MR) e as de poros grandes (12-MR), como resultado da contribuição dos sítios ácidos localizados na superfície externa (bolsos ou $\frac{1}{2}$ taças).

Sendo assim, o estudo do efeito da localização dos sítios ácidos (nas cavidades, nos poros médios ou nas semicavidades) sobre a natureza dos produtos formados na HMCM-22 permitiria identificar o papel de cada um dos tipos de sítios nas reações de transformação do metanol ou do etanol. Sabe-se que a deslaminação da zeólita HMCM-22 resulta na HITQ-2 que é um material que não apresenta o sistema de canais formado pelas grandes cavidades o que permite assim estudar o efeito dos sítios localizados nos canais sinuosos e nas $\frac{1}{2}$ taças externas da zeólita sobre a formação dos produtos [2,3].

Assim, o objetivo deste trabalho foi o de investigar a conversão do metanol ou do etanol em hidrocarbonetos, particularmente eteno e propeno, catalisada pelas zeólitas ZSM-5 e MCM-22 em suas formas ácidas (HZSM-5 e HMCM-22). Foi estudada também a zeólita HITQ-2 resultante da deslaminação da MCM-22. O desempenho catalítico destes materiais foi comparado quanto à atividade, estabilidade e seletividade aos produtos de interesse.

2. Experimental

2.1 Catalisadores

Foi utilizada uma zeólita HZSM-5 fornecida pelo CENPES/PETROBRAS com relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) nominal igual 28. A zeólita MCM-22 foi sintetizada segundo a metodologia proposta por Corma et al. [4]. A forma ácida da zeólita, denominada HMCM-22, foi obtida por tratamento térmico do precursor sob corrente de N_2 , de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, permanecendo a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Findo este período, o N_2 era substituído por ar sintético e a amostra permanecia por mais 9 h a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo a seguir resfriada até à temperatura ambiente. A síntese da zeólita HITQ-2 foi realizada de acordo com o procedimento proposto por Corma et al. [4].

2.2 Caracterização físico-química

A composição química das amostras foi determinada por FRX utilizando-se um espectrômetro Rigaku RIX3100. Para avaliar a cristalinidade e para identificação das fases presentes nas amostras foi usada a técnica de DRX, empregando-se o difratômetro Rigaku Miniflex II, operado a 30 Kv e 15 mA. A varredura foi feita no intervalo de $4,0$ a 50° (2θ) com intervalos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2 s. As análises por MAS/NMR do ^{27}Al foram realizadas visando determinar a razão molar Si/Al da rede e o percentual de alumínio extra-rede (ALER) das zeólitas estudadas. O equipamento utilizado foi o BRUKER AVANCE-400 equipado com sonda VT CP/MAS de 7,0 mm.

A caracterização textural, incluindo a área específica (B.E.T), a área e o volume de microporos (t-plot) e o volume de mesoporos (BJH), foi feita por adsorção/dessorção de N_2 a -196°C , empregando-se um analisador ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity), modelo 2020 da Micromeritics.

A acidez das amostras foi medida por dessorção de NH_3 com programação de temperatura. Para tal, foi utilizado um sistema dinâmico acoplado a um detector de condutividade térmica. A acidez total foi determinada pela quantidade de amônia

quimissorvida a 150 °C, valor que foi obtido pela diferença entre a quantidade total adsorvida e a adsorvida fisicamente [5].

2.3 Testes catalíticos

A conversão de metanol ou etanol foi estudada em uma unidade de testes catalíticos dotada de microreator de leito fixo, operando à pressão atmosférica e temperatura de 500 °C com pressão parcial do álcool de 0,12 atm e WHSV igual a 6,5 g_{álcool} h⁻¹g_{cat}⁻¹ durante 4,5 h. Os efluentes do reator foram analisados em linha por cromatografia em fase gasosa empregando-se um cromatógrafo Varian CP 3800, dotado de coluna capilar CP-PoraPlot Q-HT de 25 m e detector de ionização por chama. Antes do teste catalítico, para a reação de conversão de metanol, o catalisador foi diluído com SiC numa proporção de 1:1 em função da exotermicidade da reação. Os catalisadores foram pré-tratados termicamente sob corrente de N₂ (50 mL/min) a 150 °C por 1 h e, posteriormente, a temperatura foi elevada a 500 °C, numa taxa de 2 °C/min, permanecendo a 500 °C por 1 h.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização físico-química das amostras

Os difratogramas de raios X das amostras HMCM-22 e HITQ-2 são mostrados na Figura 1. Por comparação com os difratogramas padrão da literatura, constata-se que tanto a HZSM-5 (resultado não apresentado) quanto a HMCM-22 (Figura 1) originais caracterizam-se por elevada pureza e cristalinidade [6,7]. A formação da zeólita HITQ-2, que apresenta uma estrutura muito menos ordenada do que a HMCM-22 [7] foi comprovada pelo difratograma de raios X apresentado na Figura 1, que mostra a presença de picos pouco intensos e alargados, sugerindo uma estrutura quase amorfa. A análise por microscopia eletrônica de varredura (resultados não apresentados neste trabalho) revelou que a HITQ-2 é formada por pequenas lâminas pouco espessas e dispostas de modo desordenado o que também contribui para o alargamento dos picos no difratograma [8].

A Tabela 1 apresenta os resultados de análise textural, de composição química global e de composição química de rede das zeólitas estudadas.

Para a amostra comercial HZSM-5, a análise por espectrometria de fluorescência de raios X visou confirmar a composição química fornecida pelo fabricante (SAR nominal = 28). Tendo-se encontrado um valor de SAR global igual a 25. Para a HMCM-22, os resultados obtidos evidenciaram que a metodologia de preparo foi

eficiente, tendo em vista que se obteve um valor de SAR próximo ao valor desejado de 30.

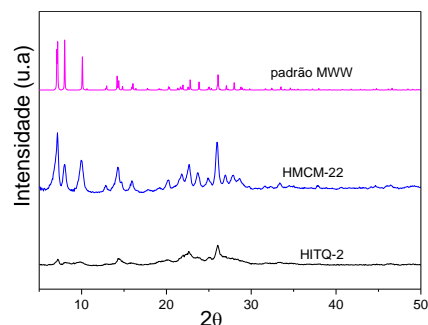


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras estudadas. Para facilitar a interpretação o difratograma do padrão MWW foi inserido.

Os resultados de análise química global e de rede para a amostra HITQ-2 (Tabela 1) mostram que os valores de SAR deste material são menores do que os do precursor HMCM-22. Esta diminuição do valor de SAR pode estar associada ao fato da etapa de intercalação (inchamento – swelling) ocorrer em meio fortemente alcalino, o que promove a lixiviação preferencial das espécies de silício da zeólita, originando um material deslaminado com SAR inferior ao do precursor [8].

Tabela 1. Composição química e análise textural

| Amostra | SAR (a) | SAR (b) | S _{BET} (m ² /g) | V _{mic} (cm ³ /g) (c) | V _{mes} (cm ³ /g) (d) |
|---------|---------|---------|--------------------------------------|---|---|
| HZSM-5 | 25 | 25 | 360 | 0,17 | 0,02 |
| HMCM-22 | 27 | 35 | 509 | 0,20 | 0,36 |
| HITQ-2 | 23 | 28 | 633 | 0,19 | 0,82 |

(a) SAR Global: FRX, (b) SAR de rede: MAS-RMN ²⁷Al, (c) t-plot; (d) método BJH (17-600Å)

Quando são comparados os valores de SAR de rede com os de SAR global, com exceção da zeólita HZSM-5, é possível verificar alterações na rede cristalina das demais zeólitas tendo em vista o aumento nos valores de SAR de rede que é indicativo da presença de espécies de alumínio extra-rede (ALER) nestes materiais.

Em relação às propriedades texturais da amostra HZSM-5, os resultados confirmam que a mesma é predominantemente microporosa e que o volume de microporos é consistente com o esperado para materiais com estrutura do tipo MFI de elevada cristalinidade [9]. No caso da zeólita HMCM-22, o resultado encontrado para área específica B.E.T foi superior ao reportado por Min et al. [10], que relataram um valor de 460 m²/g para materiais sintetizados por procedimento idêntico.

Como pode ser observado da análise dos dados da Tabela 1, a HITQ-2 apresentou, em relação à HMCM-22, um aumento considerável na área específica B.E.T. e no volume de mesoporos, sendo o efeito da deslaminação pouco significativo sobre o volume de microporos. As tendências observadas na caracterização textural da HITQ-2 podem também estar refletindo o menor tamanho de cristalitos deste material.

A densidade total e a distribuição de força de sítios ácidos foram determinadas por TPD de NH₃. Os valores de densidade total de sítios ácidos, correspondentes à amônia quimicamente adsorvida, são apresentados na Tabela 2, juntamente com as percentagens relativas de sítios ácidos fracos, moderados e fortes. Estas percentagens foram determinadas a partir da decomposição dos perfis de dessorção, sendo o primeiro pico, correspondente à dessorção a temperaturas inferiores a 290 °C, associado aos sítios fracos; o segundo, associado à amônia dessorvida em temperaturas entre 290 e 350 °C, relacionado aos sítios moderados; e, o terceiro pico, correspondente à dessorção a temperatura maiores do que 350 °C, associado aos sítios ácidos fortes. A Tabela 2 mostra também as temperaturas de máxima dessorção de NH₃ correspondentes aos três tipos de sítios.

Tabela 2. Densidade total e distribuição de força ácida.

| Amostra | Total μmol NH ₃ /g | Distribuição de força ácida | | | | | |
|---------|-------------------------------------|-----------------------------|----|--------------------------|----|--------------------------|----|
| | | Fracos | | Moderados | | Fortes | |
| | | T _{max} (°C) | % | T _{max} (°C) | % | T _{max} (°C) | % |
| HZSM-5 | 1628 | 243 | 16 | 294 | 35 | 471 | 49 |
| HMCM-22 | 938 | 283 | 24 | 323 | 18 | 452 | 58 |
| HITQ-2 | 1102 | 268 | 43 | 329 | 24 | 420 | 33 |

Embora as amostras HZSM-5 e HMCM-22 tenham apresentado composição química global similar (SAR global igual a 25 e a 27, respectivamente), os resultados referentes à densidade total de sítios ácidos foram significativamente diferentes já que apresentam valores de quimissorção total de amônia completamente distintos.

Considerando-se que a densidade total de sítios ácidos pode ser diretamente relacionada à presença de átomos de alumínio na rede cristalina, os valores de densidade total de sítios ácidos são consistentes com os valores de SAR de rede observados para a HZSM-5 e para a HMCM-22. Assim, a maior proporção de átomos de alumínio na rede da HZSM-5 explica o maior valor de quimissorção de amônia apresentado por esta zeólita. Um outro

fator que deve estar atuando no sentido de reduzir a densidade de sítios ácidos da HMCM-22 é a presença de espécies de ALER, que podem atuar neutralizando parte dos sítios ácidos presentes, conforme proposto por Mihályi et al. [11]. Segundo Corma e Pérez-Pariente [4], a formação e presença de tais espécies na HMCM-22 pode estar associada ao processo de calcinação visando a eliminação do direcionador.

Comparando-se as zeólitas HMCM-22 e HITQ-2, observa-se que a segunda apresenta maior densidade total de sítios ácidos devido à maior proporção de alumínios na rede cristalina (menor valor de SAR de rede), muito embora o predomínio seja de sítios ácidos fracos.

3.2 Testes catalíticos

A variação da conversão do metanol ao longo da reação para todas as zeólitas avaliadas é apresentada na Figura 2 onde se pode observar que inicialmente a conversão do álcool é total. Com o progresso da reação, cada uma das zeólitas sofre desativação segundo diferentes cinéticas.

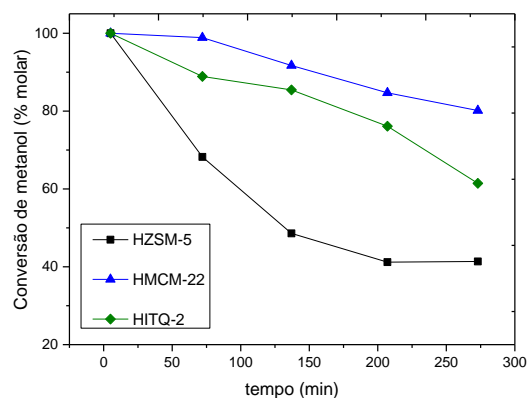


Figura 2. Variação da conversão de metanol em função do tempo de reação empregando-se HZSM-5, HMCM-22 e HITQ-2 como catalisadores.

É importante ressaltar que quando etanol foi empregado como reagente nenhuma das zeólitas sofreu desativação no intervalo de tempo avaliado.

As Figuras 3 e 4 apresentam a variação da distribuição dos produtos com o tempo de reação para as amostras HZSM-5, HMCM-22 e HITQ-2. A análise das figuras revela, de imediato, que enquanto que quando metanol foi empregado como reagente há, dependendo da zeólita, a formação de diferentes produtos cuja distribuição varia com o tempo de reação. Já quando o etanol foi empregado como reagente não há a formação de tantos produtos e enquanto que com as zeólitas HMCM-22 e HITQ-2 houve a formação seletiva de eteno, no caso da HZSM-5 o principal produto formado foi o propeno.

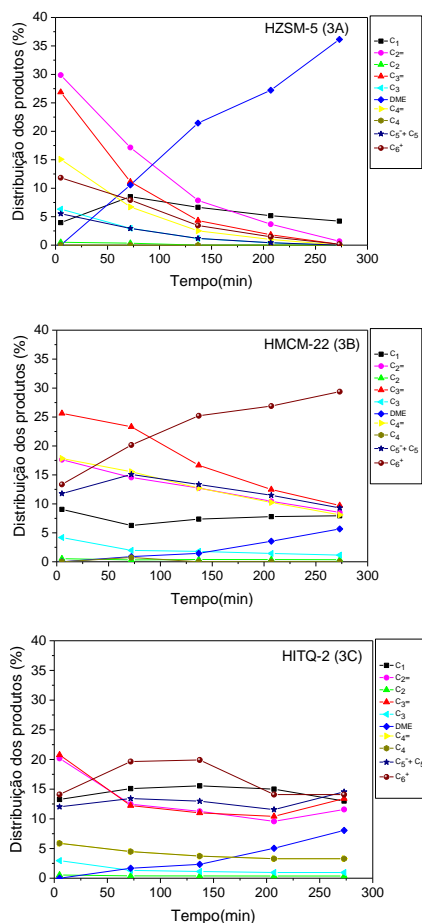


Figura 3. Variação da distribuição dos produtos de reação em função do tempo quando se empregou metanol como reagente.

A comparação da distribuição dos produtos formados a partir do etanol (Figuras 4A e 4B) indica que, para as amostras HZSM-5 e HMCM-22, a formação de olefinas C2-C4 e de frações com seis ou mais átomos de carbono C6+ foi favorecida para a amostra HZSM-5, enquanto que a amostra HMCM-22 foi altamente seletiva a eteno (> 90 %). Para esses materiais, não apenas as diferenças entre suas propriedades ácidas, mas também aquelas relacionadas às suas propriedades texturais e estruturais devem ser consideradas para explicar as diferenças observadas na distribuição dos produtos de reação.

Com relação à estrutura porosa, tanto a HZSM-5 quanto a HMCM-22 são zeólitas de poros médios, porém com sistemas porosos bastante distintos. A elevada seletividade ao eteno observada para a HMCM-22, permite supor que os sítios ácidos fortes e os de força intermediária localizam-se preferencialmente no sistema de poros formados pelas grandes cavidades e nas 1/2 taças externas. Deste modo, as reações de oligomerização, ciclização, aromatização e transferência de hidreto, responsáveis pela formação dos produtos mais volumosos, ocorreriam preferencialmente nestes

locais [12]. No caso das grandes cavidades, as aberturas de 10-MR restringiriam a difusão dos mesmos para o exterior dos poros, de modo que eles permaneceriam retidos no interior da estrutura evoluindo subsequentemente a coque e, por esse motivo não foi observada nenhuma formação de aromáticos na HMCM-22. Já nas 1/2 taças externas, a formação de coque bloquearia os sítios ativos, desativando-os, o que explica a redução na formação de hidrocarbonetos com três ou mais átomos de carbono observada ao longo da reação

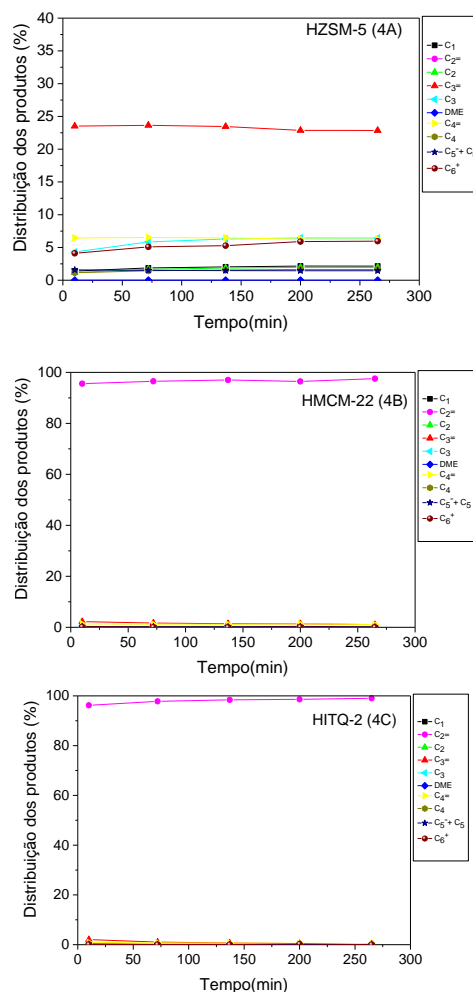


Figura 4. Variação da distribuição dos produtos de reação em função do tempo de reação quando se empregou o etanol como reagente.

Considerando-se que a conversão de etanol em eteno ocorre mesmo em presença de sítios ácidos fracos, a elevada seletividade a essa olefina na HMCM-22 permite sugerir que exista um predomínio de sítios ácidos fracos no sistema de canais sinuosos, onde o eteno seria formado preferencialmente. Assim, a formação de eteno nos canais sinuosos estaria associada não só à presença de sítios ácidos fracos, mas também aos impedimentos estéricos que restringiriam a formação dos produtos mais volumosos (coque), de

modo que a zeólita continua ativa e seletiva ao eteno, mesmo após à desativação dos sítios localizados nos outros pontos da estrutura porosa.

Como estabelecido na literatura, a deslaminação elimina o sistema de canais formado pelas supercavidades, de tal modo que a estrutura porosa da HITQ-2 apresenta apenas o sistema de canais sinuosos (abertura 10-MR) e as ½ taças externas. Este fato se refletiu na similaridade dos resultados de distribuição de produtos da HMCM-22.

As zeólitas HMCM-22 e HZSM-5 (Figuras 3A e 3B) apresentaram uma diferença importante com relação à distribuição de produtos na reação de conversão do metanol. Embora o propeno e o eteno tenham sido os principais produtos formados no início da reação ($t = 5$ min), as frações de compostos com quatro, cinco, seis ou mais átomos de carbono formaram-se também em quantidades importantes na HMCM-22. A partir dos cinco minutos iniciais, a formação de hidrocarbonetos gradualmente decresceu (exceto para a amostra HMCM-22), enquanto que a formação de éter dimetílico (DME) aumentou continuamente ao longo da reação. Admitindo que a transformação de metanol em olefinas leves (eteno e propeno) ocorre através do mecanismo como “hydrocarbon pool” que envolve as espécies de polimetilbenzenos como intermediários [13] pode-se admitir que esses compostos são alquilados por um grupo metoxi que conduz à formação de eteno e propeno por uma rota de eliminação. Essas olefinas sofrem, então, reações sucessivas de oligomerização, ciclização, aromatização e transferência de hidreto que levam à formação dos hidrocarbonetos de maior cadeia. No limite, o mecanismo de “hydrocarbon pool” leva à formação de grandes quantidades de coque que bloqueia os poros causando a desativação observada.

Por outro lado, para a amostra HMCM-22, pode-se inferir que há espaço suficiente nas supercavidades para acomodar não apenas as espécies de polimetilbenzeno, mas também as moléculas de coque e, com isso, o efeito da formação de coque é menos deletério e a formação de olefinas leves e hidrocarbonetos maiores é observada para tempos de reação superiores a 5 minutos. Para a HITQ-2 (Figura 3C), ocorre uma redução na formação de olefinas leves e hidrocarbonetos maiores ao longo da reação.

4. Conclusões

A análise da comparação da distribuição dos produtos formados a partir dos álcoois indicou que a formação dos produtos de interesse foi fortemente influenciada pelo álcool empregado. Para as zeólitas estudadas, não apenas as diferenças

entre suas propriedades ácidas, mas também aquelas relacionadas às suas propriedades texturais e estruturais devem ser consideradas para explicar as diferenças observadas tanto na distribuição dos produtos de reação quanto no mecanismo de reação.

5. Agradecimentos

Ao CNPq, ao Programa Prociência da UERJ pelo apoio financeiro e ao LABRMN-1/IQ/UFRJ pelas análises por NMR/MAS de ^{27}Al .

6. Referências

- [1] H. Du, M. Kalynaraman, M. A. Cambor, D.H. Olson, *Microporous Mesoporous Mater.* 40 (2000) 305-312.
- [2] A. Corma, V. Fornés, J.M. Guil, S. B. Pergher, TH. L. M. Maesen, J.G. Buglass, *Microporous Mesoporous Mater.*, 38 (2000) 301-309.
- [3] V. V. Narkhede, H. Gies, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 4339-4346.
- [4] A. Corma, C. Corell, J. Perez-Pariente, *Zeolites*, 15 (1995) 2-8.
- [5] Z. S. B. Sousa, D. V. Cesar, C. A. Henriques, V. Teixeira da Silva, *Catal. Today*, 234 (2014) 182.
- [6] J. Xia, D. Mao, W. Tao, Q. Chen, Y. Zhang, Y. Tang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 91 (2006) 33-39.
- [7] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, 4a Ed. Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [8] P. Frontera, F. Testa, R. Aiello, S. Candamano, J. B. Nagy, *Microporous Mesoporous Mater.*, 106 (2007) 107-114.
- [9] T. Blasco, A. Corma, J. Martínez-Trigueiro, *Journal of Catalysis*, 237 (2006) 267-277.
- [10] Min, H. K., Park, M. B., Hong, S. B., *Journal of Catalysis*, 271(2010)186-194.
- [11] R. M. Mihályi, M. Kollár, P. Király, Z. Karoly, V. Mavrodinova, *Applied Catalysis A: General*, 417-418(2012)76-86.
- [12] M. Inaba, K. Murata, M. Saito, I. Takahara, *Kinet Catal. Letter* 88 (2006) 135-142.
- [13] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 5810.

MODIFICACIÓN DE LA FUNCIÓN METÁLICA DE CATALIZADORES Pt, Ir, Rh/SiO₂-Al₂O₃ EN APERTURA SELECTIVA DE DECALINA

Santiago M. Rosas, Silvana A. D'Ippolito, María A. Vicerich, Carlos L. Pieck, Viviana M. Benitez*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) (FIQ-UNL, CONICET), Colectora Ruta Nac. N°168, Paraje el Pozo, Santa Fe, Argentina

*E-mail: vbenitez@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se estudiaron catalizadores bifuncionales de Pt, Rh e Ir mono y bimetalicos (Ir-Pt y Rh-Pt, relación atómica=1) contenido metálico total 1% peso/peso soportados en SiO₂-Al₂O₃. Se evaluaron en apertura de decalina a 300 y 325°C. Los catalizadores bimetalicos presentaron una fuerte interacción entre los metales. Se encontraron diferencias en la acidez total de los catalizadores estudiados, predominando en todos los casos sitios de acidez moderada. Los productos de apertura de metilciclopentano obtenidos se corresponden con catalizadores de alta dispersión metálica. En todos los catalizadores se hallaron bajos rendimientos a productos de craqueo y de deshidrogenación en apertura de decalina a 300 y 325°C. Así también como bajos contenidos de coque. Los rendimientos a productos de apertura de decalina a 325°C de los catalizadores bimetalicos superan solo a los obtenidos con los monometalicos de Pt y Rh. El agregado de un segundo metal reduce la formación de productos de craqueo. El catalizador monometálico de iridio mostró un óptimo balance entre la función ácida y metálica para la apertura de anillo de metilciclopentano y decalina, atribuible a alta interacción metal-soporte, cantidad adecuada de sitios de acidez moderada y gran capacidad hidrogenolítica.

Palabras clave: apertura selectiva de anillo, decalina, catalizadores bifuncionales, Pt - Ir - Rh/SIRAL.

Abstract

Bifunctional catalysts of Pt, Rh and Ir mono and bimetallic (Ir-Pt and Rh-Pt, atomic ratio = 1) with total metallic content 1 %wt supported on SiO₂-Al₂O₃ were studied. They were evaluated in decalin ring opening reaction at 300 and 325°C. The bimetallic catalysts showed a strong interaction between metals. Differences in the total acidity of the studied catalysts were found, but moderate acidity sites predominated in all cases. The ring opening products obtained in methylcyclopentane reaction correspond to catalysts with high metal dispersion. In the ring opening of decalin reaction at 300 and 325°C, all the catalysts showed low yields to cracking and dehydrogenated products. As well as low contents of coke. The yields to ring opening products at 325°C of the bimetallic catalysts only surpass those obtained with monometallics of Pt and Rh. The addition of a second metal reduces the formation of cracking products. The monometallic iridium catalyst displays an optimum balance between the acid and metal function for the ring opening of methylcyclopentane and decalin, attributable to high metal-support interaction, an adequate number of sites of moderate acidity and great hydrogenolytic activity.

Keywords: selective ring opening, decalin, bifunctional catalysts, Pt - Ir - Rh/SIRAL.

1. Introducción

La apertura selectiva de anillo (SRO) consiste en la ruptura de enlaces carbono-carbono endocíclicos, para convertir naftenos de múltiples anillos en hidrocarburos lineales conservando el número de carbonos. Es una reacción promisoriosa para aumentar la producción y calidad de combustibles diésel, si se aplica a fracciones LCO (Light Cycle Oil) ricas en poliaromáticos. La presencia de estos compuestos en los combustibles diésel conduce a la formación de hollín y de otros particulados durante la combustión, así también como a una alta emisión de CO₂. La eliminación de estos permite aumentar el índice de cetano, que debe ser de al menos 51 para cumplir con las especificaciones comerciales en Argentina desde 2016 [1], las cuales son similares a las establecidas por la Unión Europea en 2009 [2]. En otras publicaciones se emplea decalina como molécula modelo de LCO hidrotratadas [3,4]. En particular, Calemma y otros [5], encontraron que los resultados de apertura selectiva de decalina se corresponden con dichas alimentaciones.

El mecanismo de apertura de decalina fue estudiado por varios autores [4,6–8], y las reacciones que ocurren en forma consecutiva son: isomerización esquelética de la decalina, apertura de los isómeros formados y craqueo de las cadenas alquílicas laterales en estos productos de apertura. Resasco y otros [9] postularon que los anillos de seis miembros pueden ser activados en sitios ácidos mediante la formación de carbocationes por craqueo protolítico, obteniendo productos de contracción de anillo; que conducen a productos de apertura por escisión β e hidrogenación de las olefinas; mientras que en los sitios metálicos, el mecanismo de hidrogenólisis ocurre mediante la formación de dicarbenos dando lugar a gran número de isómeros. Por lo tanto, es necesario utilizar catalizadores bifuncionales metal-ácidos, con alta actividad hidrogenolítica y acidez adecuada para obtener buenos rendimientos [10].

En este trabajo se estudian catalizadores bifuncionales de Pt, Rh e Ir (mono y bimetálicos) soportados sobre SiO₂-Al₂O₃ comercial (SIRAL), en apertura selectiva de decalina y su desactivación.

2. Experimental

2.1. Preparación de Catalizadores.

El soporte SIRAL 30 provisto por SASOL (SiO₂-Al₂O₃, 30,2 de SiO₂, área superficial = 183 m²g⁻¹) fue calcinado en flujo de aire 4 h a 450 °C, se agregó HCl (0,2M) y se dejó en reposo 1 h. Luego se adicionaron los precursores metálicos (H₂PtCl₆,

H₂IrCl₆ ó RhCl₃) para obtener 1% en peso de carga metálica total en todos los catalizadores, los bimetálicos se prepararon con relación atómica unitaria. Fueron secados hasta polvo seco en baño a 70°C. Las muestras se dejaron en estufa a 120°C una noche, posteriormente se calcinaron durante 4 h a 300°C (10°C min⁻¹, aire, 60 cm³ min⁻¹), finalmente se redujeron en H₂ 4h a 500°C (10°C min⁻¹, 60 cm³ min⁻¹). Los catalizadores se denominan 1Ir, 1Pt, 1Rh, Ir-Pt y Rh-Pt.

2.2 Caracterización de los catalizadores

Espectroscopia de Emisión Atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP/AES): el contenido de metales (Pt, Ir, Rh) en los catalizadores se determinó mediante un equipo ICP-OES-OPTIMA 2100 DV (Perkin Elmer).

Reducción a temperatura programada (TPR): el catalizador (200 mg) fue previamente calcinado en aire 1 h a 350°C. Posteriormente, se dejó enfriar con pasaje de aire hasta la temperatura ambiente. Se barrió el sistema con pasaje de Ar y a continuación, se hizo pasar H₂/Ar (5% V/V de H₂). La temperatura se incrementó linealmente (10°C min⁻¹) hasta 700 °C, midiéndose el consumo de H₂ en un cromatógrafo provisto de un detector TCD.

Desorción a temperatura programada de piridina (TPD): 200 mg de catalizador se impregnaron con exceso de piridina a temperatura ambiente, el exceso se eliminó hasta obtener polvo seco. Luego se cargó la muestra en un reactor de cuarzo con flujo de N₂ (30 ml min⁻¹). La piridina fisisorbida se eliminó a 110°C durante 1 h. A continuación, la temperatura se elevó hasta 650°C (10°C min⁻¹). La piridina desorbida se midió conectando la salida del reactor a un metanador y un detector FID.

Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP) y apertura de metilciclopentano (MCP): los catalizadores fueron reducidos in situ (1 h, 500°C, H₂, 36 cm³ min⁻¹). Condiciones de reacción: m=80 mg, P=0.1 MPa, caudal H₂=36 cm³ min⁻¹, T=250°C, tiempo=2 h, caudal de CP=0.483 cm³ h⁻¹, caudal de MCP=0.362 cm³ h⁻¹. Los productos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo Thermo Scientific Trace 1300 con una columna Phenomenex ZB-1 conectado en línea.

Apertura selectiva de decalina (SRO): se usó una mezcla de cis y trans decalina de relación 1. La reacción se realizó en un reactor de acero inoxidable, operado en forma discontinua. Condiciones de reacción: T=300 y 325°C, presión de total=3MPa, velocidad de agitación=1360 rpm, volumen de decalina=25 cm³, masa de catalizador=1 g, tiempo de reacción=6 h. Se tomó

muestra al final de la reacción y se analizó por cromatografía (Shimadzu-GC 2014, columna Phenomenex ZB-5).

Oxidación a Temperatura Programada (TPO): se usaron muestras de 25 mg de catalizadores recuperados de la reacción de decalina. La decalina fisisorbida se eliminó a 200 °C durante 1 h con flujo de N₂ (30 cm³ min⁻¹). Se enfrió hasta temperatura ambiente. Luego la temperatura se elevó hasta 650°C (10°C min⁻¹) en flujo de 5 % de O₂ en N₂. La salida del reactor se conectó a un metanador y un detector FID.

3. Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra el contenido metálico obtenido por ICP. Los porcentajes depositados son un 10 % menores a los valores teóricos, excepto en el catalizador 1Ir que difiere un 20 % del nominal.

Tabla 1: Contenido metálico (% en peso) de los catalizadores estudiados.

| Catalizador | Pt | Rh | Ir |
|-------------|------|------|------|
| 1Ir | - | - | 0,82 |
| 1Pt | 0,93 | - | - |
| 1Rh | - | 0,91 | - |
| Ir-Pt | 0,49 | - | 0,42 |
| Rh-Pt | 0,50 | 0,37 | - |

La Figura 1 muestra los perfiles de TPR de los catalizadores. El catalizador 1Pt presenta dos picos de reducción. El primer pico a 120°C puede deberse a la reducción de especies PtO_x [11], mientras que el segundo pico a 250°C se asocia a la reducción de especies oxiclорadas de Pt en fuerte interacción con el soporte [11]. El catalizador 1Ir presenta un pico bien definido centrado alrededor de 230°C con un hombro entre 300°C y 450°C. La amplia zona de reducción evidencia diferentes interacciones entre las especies óxidos de Ir y el soporte. También indicaría la presencia de partículas de diferente tamaño. El catalizador 1Rh presenta un amplio pico de reducción entre 100°C y 300°C, centrado en 150°C debido a la reducción de especies oxidadas de rodio que concuerda con lo reportado en bibliografía [12]. El catalizador Ir-Pt presenta un gran pico de reducción centrado en 240°C probablemente debido a la reducción simultánea de ambos óxidos metálicos. Un comportamiento similar se obtuvo para el catalizador Rh-Pt, el cual presenta un pico de reducción ancho centrado en 150°C, esto puede atribuirse a la reducción conjunta de ambos metales.

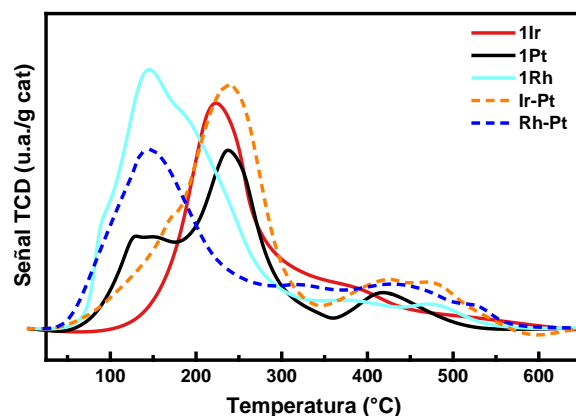


Figura 1. Perfiles de TPR.

La desorción de piridina a temperatura programada da información sobre la acidez total y la distribución de la fuerza ácida. La Figura 2 muestra los perfiles de desorción de los catalizadores. El 1Pt y el 1Ir presentan picos de desorción de piridina a 473 y 475°C respectivamente. La distribución de sitios ácidos de estos catalizadores es similar a la de Ir-Pt cuyo pico de desorción se encuentra a 480°C. En cambio, los dos catalizadores que contienen rodio presentan sitios de menor fuerza ácida. El pico de desorción de piridina correspondiente al catalizador 1Rh se encuentra a 380°C, cuando el rodio se combina con el platino el pico se desplaza a mayor temperatura obteniéndose para el catalizador Rh-Pt un pico centrado a 400°C.

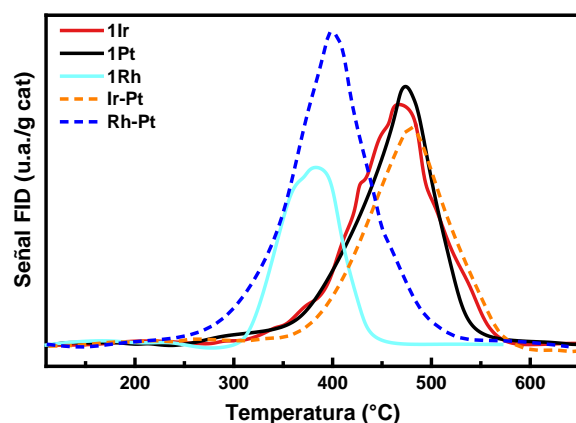


Figura 2: Perfiles de TPD de piridina.

Los sitios ácidos se clasificaron en sitios débiles ($T < 300^\circ\text{C}$), medios ($300 < T < 500^\circ\text{C}$) y fuertes ($T > 500^\circ\text{C}$). La Tabla 2 muestra que, en todos los catalizadores, predominan los sitios de acidez media. Los catalizadores que contienen rodio prácticamente no presentan sitios de acidez fuerte, a diferencia de los catalizadores 1Pt, 1Ir e Ir-Pt, siendo este último el que posee mayor proporción de sitios de acidez fuerte. Por otra parte, el catalizador bimetalico Rh-Pt presenta la mayor acidez total de los catalizadores estudiados.

Tabla 2. Acidez total y distribución de sitios ácidos determinados a partir de TPD.

| Cat. | Ac _{rel} ^a | D ^b (%) | M ^c (%) | F ^d (%) |
|-------|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1Ir | 1,1 | 2,3 | 80,3 | 17,3 |
| 1Pt | 1,0 | 1,6 | 83,0 | 15,2 |
| 1Rh | 0,6 | 2,7 | 97,2 | 0,0 |
| Ir-Pt | 0,9 | 3,6 | 72,3 | 23,9 |
| Rh-Pt | 1,3 | 3,7 | 94,1 | 2,0 |

^a Área relativa al 1Pt - ^b Sitios ácidos débiles ^c Sitios ácidos medios - ^d Sitios ácidos fuertes

La reacción de hidrogenólisis de ciclopentano es usada para evaluar la función metálica y es considerada una reacción demandante (requiere de un ensamble especial de átomos) [13,14]. Los resultados presentados en la Tabla 3 muestran que la actividad hidrogenolítica del catalizador 1Rh es levemente superior a la de 1Ir, esto puede deberse al mayor contenido metálico del 1Rh (Tabla 1). Los resultados obtenidos con 1Ir son similares a los reportados en trabajos previos [10]. En concordancia con lo hallado por otros autores, el platino es menos activo en hidrogenólisis [15]. En cuanto a los catalizadores bimetálicos, Ir-Pt presenta mayor conversión de ciclopentano que el Rh-Pt. En ambos casos la adición de platino disminuye la actividad hidrogenolítica.

Tabla 3. Conversiones obtenidas en HCP y en apertura de MCP.

| Cat. | Conv. CP ^a (%) | Conv. MCP ^b (%) |
|-------|---------------------------|----------------------------|
| 1Ir | 63,7 | 65,9 |
| 1Pt | 1,6 | 5,9 |
| 1Rh | 69,0 | 10,4 |
| Ir-Pt | 52,4 | 10,9 |
| Rh-Pt | 7,4 | 6,6 |

^a 5 min de reacción - ^b 10 min de reacción.

La reacción de apertura de MCP, es útil para estudiar las propiedades de la superficie del catalizador. Galperin y otros [16] reportaron dos mecanismos: uno selectivo y otro no selectivo. El primero produce 2-metil pentano (2MP) y 3-metil pentano (3MP) sobre partículas grandes de metal, donde sólo se rompen los enlaces entre carbonos secundarios. Por otro lado, en el mecanismo no selectivo, los productos son 2MP, 3MP y n-C₆ sobre partículas metálicas pequeñas, con la misma probabilidad de ruptura de cualquiera de los enlaces cíclicos. También es posible un mecanismo parcialmente selectivo, con una distribución de productos intermedia.

Los resultados de conversión de MCP mostrados en la Tabla 3 ponen en evidencia que el iridio promueve la apertura de MCP. Además, se observa que el orden de actividad de los catalizadores monometálicos en esta reacción es: 1Ir >> 1Rh > 1Pt. Las bajas conversiones de MCP logradas con los catalizadores bimetálicos pueden atribuirse a una baja accesibilidad y reactividad de los sitios metálicos formados entre el iridio y rodio con el platino. Por otra parte, es sorprendente la baja conversión de MCP alcanzada con el catalizador 1Rh. Sin embargo, esto puede entenderse si se tiene en cuenta que la reacción de apertura de MCP requiere la presencia de sitios ácidos y metálicos [17] y que el catalizador 1Rh tiene una baja acidez.

La distribución de productos de apertura de MCP que se presenta en la Tabla 4 permite concluir que predomina el mecanismo parcialmente selectivo en todos los catalizadores estudiados excepto para el 1Pt cuyos resultados se corresponden con un mecanismo no selectivo. Esto puede indicar una alta dispersión de las partículas metálicas de platino en concordancia con los resultados de HCP. En particular, el catalizador 1Ir favorece la formación de parafinas ramificadas.

Tabla 4. Rendimientos a 2MP, 3MP y n-C₆ para la reacción de MCP a 10 min.

| Catalizador | Rendimiento, % | | |
|-------------|----------------|------|------------------|
| | 2MP | 3MP | n-C ₆ |
| 1Ir | 36,6 | 18,3 | 4,1 |
| 1Pt | 0,9 | 0,3 | 1,5 |
| 1Rh | 3,6 | 2,6 | 1,4 |
| Ir-Pt | 5,0 | 2,4 | 1,5 |
| Rh-Pt | 2,6 | 1,3 | 1,3 |

La Tabla 5 muestra los resultados de conversión de decalina a 6 h de reacción a 300 y 325°C. Es notorio el aumento de la conversión obtenido con el incremento de la temperatura.

Tabla 5. Conversión de decalina.

| Catalizador | Conversión de decalina (%) | |
|-------------|----------------------------|-------|
| | 300°C | 325°C |
| 1Ir | 7,1 | 33,0 |
| 1Pt | 9,3 | 20,0 |
| 1Rh | 1,1 | 14,9 |
| Ir-Pt | 2,9 | 22,9 |
| Rh-Pt | 1,9 | 20,1 |

Los productos de la reacción de decalina fueron clasificados en: productos de craqueo (PC, C₁-C₉), productos de apertura de anillo (RO, C₁₀), contracción de anillo (RC) y productos deshidrogenados (PD, naftaleno y otros productos deshidrogenados pesados) [18]. La Figura 3 presenta los rendimientos a distintos productos luego de 6 h de reacción. A 300°C prácticamente no se encuentran productos de craqueo excepto para el catalizador 1Ir. Puede verse que a 325°C se obtienen rendimientos a PC y PD inferiores al 5%. En términos generales el aumento en la temperatura aumenta los rendimientos a todos los productos de reacción. Este efecto es más marcado en los productos de contracción y apertura de anillo.

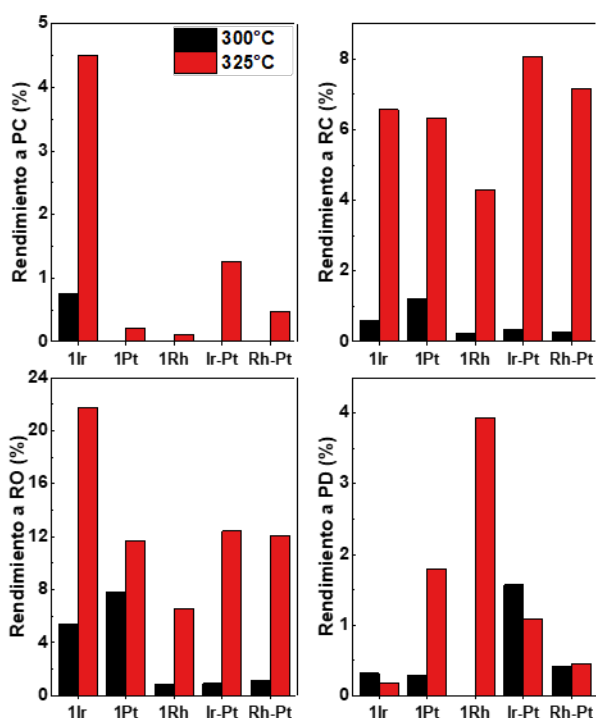


Figura 3. Rendimientos a PC, RC, RO y PD en apertura de decalina a T=300 y 325 °C, 6 h de reacción.

La Figura 4 muestra el rendimiento a productos de RO en función de las funciones metálicas y ácidas de los catalizadores. Mientras que el catalizador 1Ir presenta una adecuada combinación metal-ácido que favorece la apertura de decalina, el catalizador 1Rh a pesar de la alta actividad hidrogenolítica (Tabla 3), su baja acidez le confiere un pobre desempeño en RO. Por otra parte, con los catalizadores 1Pt y Rh-Pt se obtienen similares rendimientos a RO con análogas propiedades bifuncionales. El catalizador Ir-Pt presenta un rendimiento a RO levemente superior al del Rh-Pt, puede decirse que su alta actividad hidrogenolítica compensa su menor acidez.

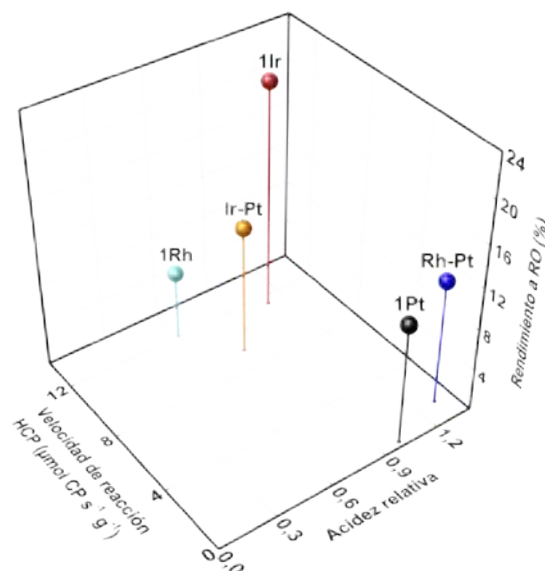


Figura 4. Rendimiento a RO en apertura de decalina a 325°C, en función de la acidez relativa y la actividad en HCP.

Los perfiles de TPO de los catalizadores utilizados en la reacción de decalina a 300 y 325°C se presentan en la Figura 5. Los picos observados a bajas temperaturas (250-300°C) pueden asignarse a la combustión del coque depositado cerca o sobre las partículas metálicas y la zona de quemado comprendida entre 400 y 450°C se atribuye al coque depositado sobre el soporte [19]. Para los catalizadores evaluados a 325°C el coque se encuentra principalmente depositado sobre la función metálica, y a 300°C en la función ácida. Puede verse que los ensambles Ir-Pt dificultan la deposición del coque sobre la fase metálica.

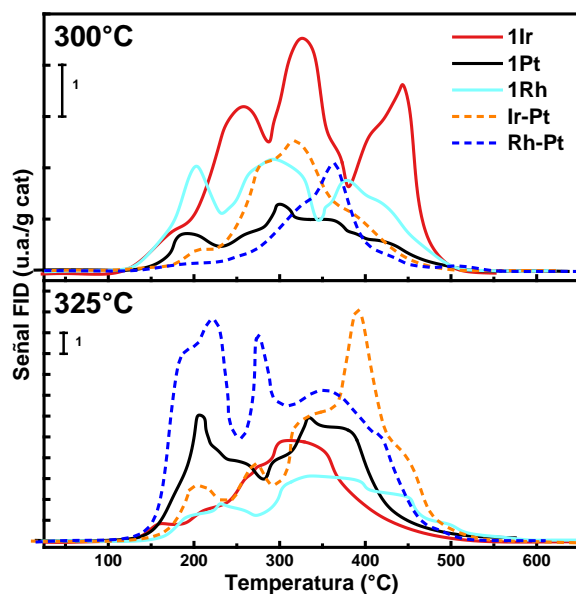


Figura 5. Perfiles de TPO de los catalizadores post reacción de decalina.

De acuerdo a los porcentajes de coque depositado a ambas temperaturas de reacción (Tabla 6), la desactivación a 300°C es muy baja en todos los catalizadores excepto el de 1Ir. A 325°C el contenido de carbón en los catalizadores bimetalicos supera al hallado en los monometalicos.

Tabla 6. Porcentaje de carbón depositado sobre los catalizadores utilizados en apertura de decalina.

| Catalizador | Carbón depositado, % | |
|-------------|----------------------|-------|
| | 300°C | 325°C |
| 1Ir | 1,22 | 1,17 |
| 1Pt | 0,34 | 1,73 |
| 1Rh | 0,71 | 1,01 |
| Ir-Pt | 0,50 | 2,15 |
| Rh-Pt | 0,29 | 3,09 |

4. Conclusiones

Se estudió la influencia de los metales Ir, Pt y Rh y la combinación Ir-Pt y Rh-Pt (relación atómica=1) a igual contenido metálico total (1% p/p), empleando SIRAL 30 como soporte en apertura de decalina a dos temperaturas de reacción 300 y 325°C.

Mediante TPR se determinó que los catalizadores bimetalicos poseen una fuerte interacción entre los metales dado que ocurre la reducción simultánea de los mismos. Por otra parte, si bien se encontraron diferencias en la acidez total de los catalizadores en todos los casos se obtuvieron mayoritariamente sitios de acidez moderada. El alto carácter hidrogenolítico de iridio y de rodio se puso de manifiesto en hidrogenólisis de ciclopentano. Los productos de apertura de metilciclopentano obtenidos se corresponden con catalizadores que presentan alta dispersión.

En los catalizadores estudiados se hallaron bajos rendimientos a productos de craqueo y de deshidrogenación en apertura de decalina a 300 y 325°C. Así también como bajos contenidos de coque determinados mediante TPO. Los rendimientos a productos de apertura de decalina a 325°C de los catalizadores bimetalicos superan a los obtenidos con los monometalicos de Pt y Rh. El agregado de un segundo metal reduce la formación de productos de craqueo.

El balance entre la función ácida y metálica del catalizador 1Ir demostró ser óptimo en cuanto a la actividad catalítica en apertura de anillo de metilciclopentano y decalina. Este catalizador posee alta interacción metal-soporte, una cantidad

adecuada de sitios de acidez moderada y gran capacidad hidrogenolítica. La modificación de la composición de la función metálica afecta las propiedades ácidas de los catalizadores.

5. Referencias

- [1] Secretaría de Recursos Hidrocarburíferos, Resolución 5-2016, 2016.
- [2] European Environment Agency, (2009).
- [3] D Kubička, N Kumar, P Mäki-Arvela, M Tiitta, V Niemi, T Salmi, DYDY Murzin, H Karhu, T Salmi, DYDY Murzin, *J. Catal.* 222 (2004) 65–79.
- [4] A Haas, S Rabl, M Ferrari, V Calemma, J Weitkamp, *Appl. Catal. A Gen.* 425–426 (2012) 97–109.
- [5] V Calemma, MM Ferrari, MF Gagliardi, F Baldiraghi, Process for Improving the Fuel Quality of Hydrotreated Hydrocarbon Blends, WO2009106324A1, 2013.
- [6] S Nassreddine, L Massin, M Aouine, C Geantet, L Piccolo, *J. Catal.* 278 (2011) 253–265.
- [7] G McVicker, M Daage, MS Touvelle, CW Hudson, DP Klein, WC Baird, BR Cook, JG Chen, S Hantzer, DEW Vaughan, ES Ellis, OC Feeley, *J. Catal.* 210 (2002) 137–148.
- [8] D Kubička, T Salmi, M Tiitta, DY Murzin, *Fuel* 88 (2009) 366–373.
- [9] PTM Do, S Crossley, M Santikunaporn, DE Resasco, *Catalysis* 20 (2007) 33–64.
- [10] SA D'Ippolito, AD Ballarini, CL Pieck, *Energy & Fuels* 31 (2017) 5461–5471.
- [11] LS Carvalho, CL Pieck, MC Rangel, NS Fígoli, CR Vera, JM Parera, *Appl. Catal. A Gen.* 269 (2004) 105–116.
- [12] SA D'Ippolito, L Pirault-Roy, C Especel, F Epron, CL Pieck, *RSC Adv.* 7 (2017) 46803–46811.
- [13] JA Cusumano, GW Dembinski, JH Sinfelt, *J. Catal.* 5 (1966) 471–475.
- [14] DW Blakely, GA Somorjai, *J. Catal.* 42 (1976) 181–196.
- [15] CG Walter, B Coq, F Figueras, M Boulet, *Appl. Catal. A, Gen.* 133 (1995) 95–102.
- [16] LB Galperin, JC Bricker, JR Holmgren, *Appl. Catal. A Gen.* 239 (2003) 297–304.
- [17] MJ Dees, MHB Bol, V Ponec, *Appl. Catal.* 64 (1990) 279–295.
- [18] SA D'Ippolito, LB Gutierrez, CL Pieck, *Appl. Catal. A Gen.* 445–446 (2012) 195–203.
- [19] JM Parera, NS Fígoli, EM Traffano, *J. Catal.* 79 (1983) 481–484.

SÍNTESIS DE TiO₂ A PARTIR DE UN CATALIZADOR CLAUS AGOTADO

A. Rodríguez-Hernández*, R. Quintana-Solórzano, R. García de León

Gerencia de Refinación de Hidrocarburos, Dirección de Investigación en Transformación de Hidrocarburos, Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México, México.

**E-mail: arodrigu@imp.mx*

Resumen

El catalizador que se emplea en el proceso Claus, material formulado a base de óxido de titanio (TiO₂), sufre una desactivación severa con el tiempo, lo que resulta en un deterioro drástico de sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas, esto último en lo que se refiere a las reacciones de hidrólisis de COS y CS₂. De manera particular, el catalizador agotado exhibe una reducción sustancial del área superficial específica, así como la formación de la fase rutilo del TiO₂, lo cual se asocia a procesos de desactivación irreversibles por lo que, un rejuvenecimiento o reactivación del catalizador, es prácticamente imposible. Por lo anterior, en este trabajo se propone una metodología para el uso del catalizador Claus agotado como fuente de titanio en la síntesis de TiO₂ con propiedades fisicoquímicas similares a las del catalizador fresco. Este proceso consta de tres etapas generales, a saber, la síntesis del oxisulfato de titanio a partir del catalizador agotado, la disolución del oxisulfato de titanio y la síntesis. En esta última etapa se emplearon tres metodologías diferentes, las cuales son: (i) hidrotérmica, (ii) precipitación e (iii) hidrólisis. Los materiales sintetizados por el método de precipitación dan como resultado un TiO₂ cuyas propiedades fisicoquímicas son muy cercanas a las del catalizador fresco, en particular, en lo referente a su estructura cristalina y área superficial específica, al igual que su actividad catalítica en la reacción de hidrólisis.

Palabras clave: Catalizador agotado, Proceso Claus, Desactivación, Oxido de titanio, Síntesis.

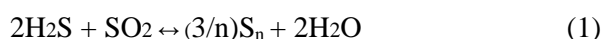
Abstract

The catalyst used in the Claus process, a material formulated based on titanium oxide (TiO₂) undergoes a severe deactivation with time, which results in a drastic deterioration of its physicochemical and catalytic properties, the latter related to the hydrolysis reactions of COS and CS₂. In particular, the spent catalyst exhibits a substantial reduction in the specific surface area, as well as the formation of the rutile phase of TiO₂, which is associated with irreversible deactivation processes. In view of this, a rejuvenation or reactivation of the catalyst is practically impossible. Hence, this work proposes a methodology for the use of the spent Claus catalyst as a source of titanium in the synthesis of TiO₂ with physicochemical properties similar to those of the fresh catalyst. This process consists of three general stages, namely, the synthesis of titanium oxysulfate from the spent catalyst, the dissolution of titanium oxysulfate and the synthesis. In this last stage three different methodologies were used: (i) hydrothermal, (ii) precipitation and (iii) hydrolysis. The materials synthesized by the precipitation method result in a TiO₂ whose physicochemical properties are very close to those of the fresh catalyst, in particular, as regards its crystalline structure and specific surface area, as well as its catalytic activity in the reaction of hydrolysis.

Keywords: Spent catalyst, Claus process, Deactivation, Titanium oxide, Synthesis.

1. Introducción

El proceso Claus, que tiene como objetivo recuperar como azufre elemental de corrientes de gas ácido que contienen 40 – 60 % vol. de H₂S, consta de una etapa térmica y de una etapa catalíticas con dos o más reactores. En la etapa térmica, el H₂S se oxida parcialmente con aire, a una temperatura superior a los 1000°C, a SO₂. El SO₂ reacciona con el H₂S remanente formando azufre elemental y agua mediante la reacción de Claus (1). En la etapa catalítica, efectuadas a 200-340°C, el H₂S restante reacciona con el SO₂, y los sulfuros COS y CS₂ generados colateralmente en la etapa térmica, se hidrolizan hacia H₂S y CO₂ [1,2].



En la etapa catalítica Claus se utiliza un catalizador a base de óxido de titanio en el primer reactor [2], el que aparte de promover la reacción (1), es capaz de hidrolizar el CS₂ y COS. Este catalizador, que se desactiva gradualmente con el tiempo debido a la combinación de mecanismos químicos, térmicos y mecánicos, tiene un tiempo de vida de 3 a 4 años [3,4]. Dentro de los primeros, el envenenamiento de los sitios activos por sulfatación (especies inorgánicas de azufre) y coquización (depósitos carbonáceos) son los procesos más comunes. Los desajustes térmicos en los reactores conducen a la sinterización del sólido, que se manifiesta en una disminución del área superficial específica, debido a las modificaciones estructurales, y a las transformaciones de estado sólido en la que se generan cambios en las fases cristalinas, en este caso la anatasa del TiO₂ se transforma a rutilo, ésta última inactiva. Existen procesos de regeneración del catalizador para la eliminación del carbón por combustión, y de los productos de corrosión por el uso de agentes químicos, los cuales suelen reducir notablemente la vida del catalizador [5,6]. Las metodologías de reactivación externa como es la remoción de los sulfatos solubles con agua caliente y la eliminación de azufre y carbón por calcinación, también pueden dañar prematuramente al catalizador [7].

Análisis químicos efectuados al catalizador de óxido de titanio agotado revelan alteraciones en la estructura cristalina así como una reducción considerable en el área específica y, como consecuencia, en la actividad catalítica particularmente en lo relativo a su capacidad para hidrolizar al COS y CS₂. Esto reduce la eficiencia en la cantidad de azufre recuperado en el proceso. Debido a que el catalizador agotado reporta una desactivación irreversible por sinterización, cambio de fases cristalinas y atrición- fractura,

resulta prácticamente imposible restaurar sus propiedades fisicoquímicas y, por ende, recobrar su actividad catalítica. Por lo anterior, en este trabajo se presenta una metodología para el uso del catalizador de óxido de titanio agotado como fuente de titanio para la síntesis del óxido de titanio con propiedades fisicoquímicas similares a las del catalizador fresco, incluyendo la actividad catalítica para la reacción Claus y para la conversión de CS₂ y COS.

2. Experimental

2.1 Síntesis de Materiales

El proceso de síntesis de TiO₂ a partir de un catalizador agotado consta de tres etapas principales las cuales, a saber, la formación del TiOSO₄, la disolución del oxisulfato de titanio y la síntesis del óxido de titanio [8]. En la primera etapa el catalizador agotado se lixivia con una solución concentrada de H₂SO₄ por 3 h a la temperatura de ebullición de la mezcla y, posteriormente, el material obtenido se filtra y se lava. El TiOSO₄ obtenido en la etapa anterior se disuelve en agua a 60°C, para proceder a la síntesis del TiO₂, la cual fue efectuada siguiendo tres metodologías distintas. En la primera se utilizó el método de precipitación en el cual la solución de TiOSO₄ se precipita con hidróxido de amonio a 25 °C, manteniendo un pH constante de 10 ± 0.5, enseguida se añejó por 6 h a la temperatura de ebullición (92 °C), después de filtrado, lavado y secando el material obtenido, se calcinó a 500°C por 2 h. El óxido de titanio así obtenido fue referido como TiO₂-OHC. El segundo sólido, TiO₂-OH-HTC, se preparó en forma similar al anterior, sometiendo a tratamiento hidrotérmico en un reactor PARR a 120°C por 6 h, el gel obtenido de la reacción de precipitación. En la síntesis del tercer material, TiO₂-C, se realizó la hidrólisis del titanio dejando a reflujo (92 °C) la solución de oxisulfato de titanio por 6 h. Los tres materiales fueron posteriormente caracterizados y evaluados catalíticamente.

2.2 Caracterización

La identificación de fases se realizó en un difractómetro de rayos X Siemens D-500, equipado con un monocromador de grafito (Radiación CuK α), en el intervalo de medición para 2 θ entre 4 y 70 grados.

Las propiedades texturales se obtuvieron por fisiorción de nitrógeno a -196°C en un equipo Micromeritics ASAP-2405, utilizando la ecuación BET. Los materiales primeramente se desgasificaron a 300°C en vacío.

Las propiedades ácidas se determinaron por FTIR mediante la adsorción de piridina, en un equipo Nicolet FTIR Magna 560. Previo al análisis, las muestras en forma de pastillas se trataron a 400°C en vacío, posteriormente la piridina fue adsorbida a temperatura ambiente y progresivamente desorbida en vacío hasta 500°C. La cantidad de sitios ácidos Lewis y Brønsted se determinó por integración de las bandas características, de acuerdo a la metodología reportada [9].

El carácter básico de los sólidos se analizó por FTIR de adsorción de CO₂, utilizando la técnica de reflectancia difusa, en un espectrofotómetro FTIR Nicolet Protegè 460, estimando la basicidad como el área de absorbancia en la región de 1800 – 1000 cm⁻¹, correspondiente a las bandas de carbonatos y bicarbonatos adsorbidos en la superficie de los materiales [10].

2.3 Evaluación

La evaluación catalítica de los materiales en la reacción Claus y de hidrólisis de sulfuros, se llevó a cabo en un micro-reactor de cuarzo de 1 cm de diámetro interno, a presión atmosférica, espacio velocidad referido al H₂S de 12 g_{cat}/h/mol y 280°C. El flujo de reactantes fue de 50 sccm con una composición molar nominal en la alimentación de 4.6, 2.3, 0.9, 0.1, 23 y 69.1 de H₂S, SO₂, COS, CS₂, H₂O, N₂, y CO₂. El peso del catalizador fue de 0.1 g, diluido con 0.4 g de cuarzo, ambos como polvos con el tamaño de partícula entre 150-180 µm, para evitar gradientes internos y asegurar la buena hidrodinámica del lecho empacado. El análisis del efluente del reactor se realizó en un cromatógrafo de gases de la marca Bruker modelo 450-GC, equipado con tres columnas, dos TCD y un FID.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 incluye los espectros de la difracción de rayos X de los materiales de óxido de titanio sintetizados en este trabajo, así como los asociados a dos materiales de referencia, el catalizador fresco (Cat-F) y el catalizador agotado (Cat-agotado). Se observa, primeramente, que el catalizador fresco muestra una reflexión de gran intensidad en 2teta= 25.3° que se asocia al pico más intenso del óxido de titanio fase anatasa y, con menor intensidad el pico correspondiente al sulfato de calcio anhidro (2teta = 31.4°). En el espectro del catalizador agotado, en tanto, se observan no sólo las reflexiones asociadas a la fase anatasa del TiO₂, sino también aquellas correspondientes al TiO₂ en su fase rutilo (2teta = 27.47, 36.11, 41.26, 54.37 y 56.69°), además de detectarse la presencia de otros compuestos como el titanato de calcio y sulfato de calcio hidratado.

Estos resultados confirman los procesos de desactivación asociados a transformaciones de estado sólido. Los tres materiales sintetizados de óxido de titanio referidos anteriormente, únicamente presentan las reflexiones de la fase anatasa, debido a la temperatura de calcinación utilizada, ya que la fase rutilo se forma a mayores temperaturas [3,11]. Los sólidos TiO₂-OHC y TiO₂-OH-HTC muestran incluso los picos de la anatasa con mayor intensidad respecto al catalizador fresco, lo que puede asociarse a una mayor cristalinidad, resultado de las condiciones y método de síntesis. Mientras que el material TiO₂-C obtenido por hidrólisis, es el que presenta la menor intensidad de picos.

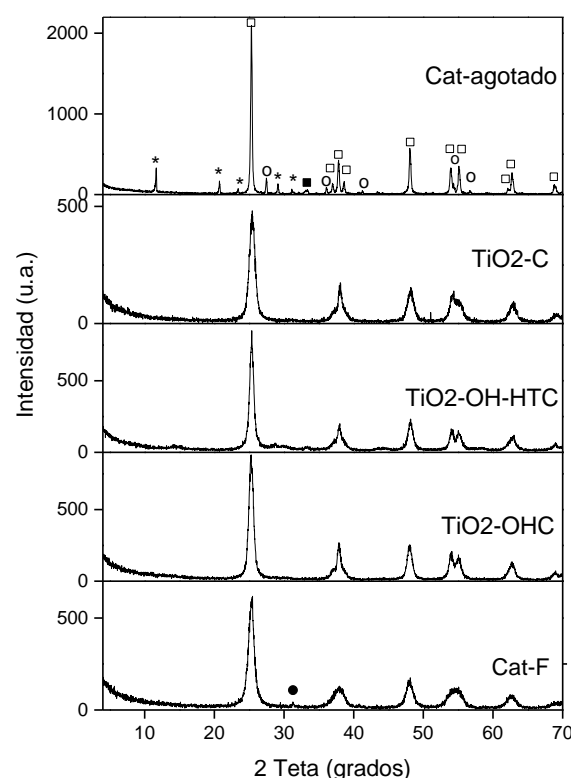


Figura 1. Difracción de rayos X del catalizador de óxido de titanio fresco y agotado y de los materiales TiO₂-OHC, TiO₂-OH-HTC y TiO₂-C. (□)TiO₂ anatasa, (○) TiO₂ rutilo, (*) CaSO₄.2H₂O, (●) CaSO₄, y (■) CaTiO₃.

Las propiedades texturales de los catalizadores y materiales calcinados de óxido de titanio se presentan en la Tabla 1. Como se deduce, el catalizador gastado tiene un alto nivel de sinterización, aunado a la formación de la fase rutilo, ya que presenta una pérdida de área superficial específica del 87 %. En el caso del volumen de poro, también se observa una gran reducción. Las muestras de óxido de titanio sintetizadas por las tres metodologías descritas arriba, a su vez, tienen un área superficial específica entre 116 y 137 m²/g, valores que son

cercanos al reportado por el catalizador fresco de 136 m²/g, lo que permite concluir que bajo las condiciones de síntesis definidas, es posible reproducir el área superficial específica del catalizador comercial para el proceso Claus. El sólido con mayor volumen y diámetro promedio de poro es el TiO₂-OHC obtenido por precipitación.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales de óxido de titanio, y referencias comerciales.

| Muestra | Área Total (m ² /g) | Vol. de poro (cm ³ /g) | Diámetro prom. de poro (Å) |
|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| Cat-F | 136 | 0.28 | 83 |
| Cat-agotado | 17 | 0.07 | 160 |
| TiO ₂ -OHC | 116 | 0.30 | 103 |
| TiO ₂ -OH-HTC | 121 | 0.23 | 75 |
| TiO ₂ -C | 137 | 0.26 | 74 |

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores de referencia y de los sólidos de óxido de titanio sintetizados, se muestran en la Figura 2. Los materiales TiO₂-OHC, TiO₂-OH-HTC y TiO₂-C, al igual que el catalizador fresco presentan isothermas del tipo IV, características de materiales mesoporosos y una histéresis tipo H2 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. En lo que se refiere al catalizador agotado se tiene una isoterma tipo II con una histéresis H3, asociada a la presencia de macroporos, lo cual se atribuye a las modificaciones en la morfología de los poros del catalizador originadas por la desactivación.

La acidez y basicidad de los catalizadores de referencia y los materiales de óxido de titanio sintetizados se muestran en la Tabla 2. El tipo de acidez que presentan los sólidos es esencialmente del tipo de Lewis, siendo el catalizador fresco el que presenta la mayor cantidad de piridina desorbida a 200°C. Esto parece estar asociado a la composición química del material ya que, además de óxido de titanio, se compone de sulfato de calcio tal como se apreció en el espectro de difracción de X. Con respecto al carácter básico de las muestras investigadas, se concluye a partir de lo reportado en la Tabla 2, que en el catalizador agotado no se formaron carbonatos o bicarbonatos, lo que justifica la ausencia de grupos básicos en la superficie del sólido. Los materiales TiO₂-OHC y

TiO₂-OH-HTC sintetizados en pH básico (pH=10) tienen un valor similar al del catalizador fresco, no así el obtenido por hidrólisis en medio ácido (TiO₂-C).

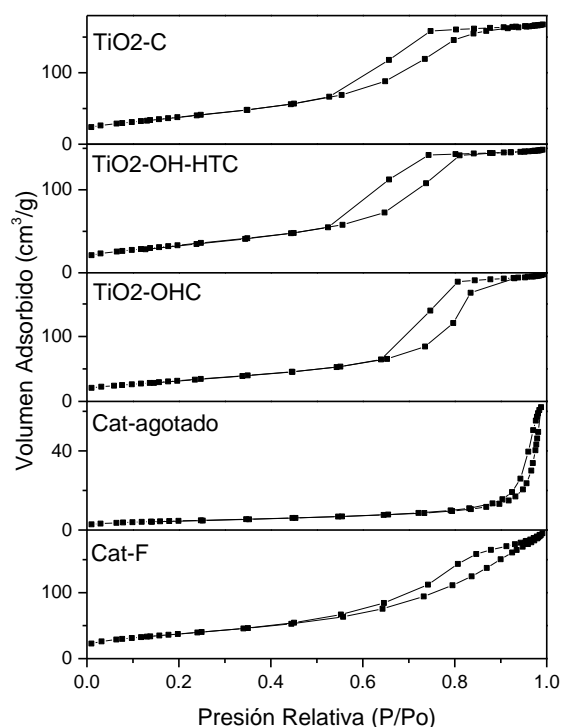


Figura 2. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales y catalizadores de óxido de titanio

Tabla 2. Propiedades ácidas y básicas de los catalizadores fresco y agotado y de las muestras de TiO₂ preparadas.

| Muestra | Desorción de piridina a 200°C (µmoles/g) | Área de Absorbancia (HCO ₃ ⁻ -CO ₃ ²⁻) a 200°C |
|--------------------------|--|---|
| Cat-F | 231 | 4.5 |
| Cat-agotado | 40 | 0 |
| TiO ₂ -OHC | 36 | 6.2 |
| TiO ₂ -OH-HTC | 79 | 9.0 |
| TiO ₂ -C | 14 | 0.9 |

En la Tabla 3, se muestra el comportamiento catalítico de los materiales de óxido de titanio sintetizados y de los materiales de referencia. Se

observa que la conversión del H₂S, vía la reacción Claus, es muy similar en todos los casos, aprox. 85 % peso, incluso para el catalizador agotado, el cual tiene un alto grado de desactivación como ya fue citado y demostrado anteriormente. El mismo nivel de conversión fue observado para el SO₂, lo cual está de acuerdo con la estequiometría de la reacción Claus y la composición de la alimentación. En el caso de la conversión de los compuestos COS y CS₂, en tanto, se observan diferencias considerables en la actividad de los materiales investigados. El catalizador agotado exhibe la menor conversión de sulfuros, lo cual se atribuye a la falta de sitios básicos (Tabla 2) requeridos en la reacción de hidrólisis [12]. Las muestras de óxido de titanio sinterizadas en este trabajo, en contraste, exhiben niveles de conversión de COS y CS₂ iguales o incluso mayores que los obtenidos sobre el catalizador fresco, lo cual puede asociarse a la mayor basicidad de estos materiales. Estos resultados indican que, al aplicar el proceso de reactivación descrito en secciones previas, fue posible recuperar en su totalidad la actividad para la reacción de hidrólisis de sulfuros del catalizador de óxido de titanio.

Tabla 3. Comportamiento catalítico de los materiales de óxido de titanio y referencias comerciales.

| Muestra | Conversión (% peso) | | | |
|--------------------------|---------------------|-----------------|------|-----------------|
| | H ₂ S | SO ₂ | COS | CS ₂ |
| Cat-F | 86.1 | 85.5 | 91.2 | 42.5 |
| Cat-agotado | 84.2 | 87.4 | 10.8 | 0.0 |
| TiO ₂ -OHC | 85.5 | 87.4 | 98.0 | 67.0 |
| TiO ₂ -OH-HTC | 85.4 | 85.9 | 97.9 | 62.4 |
| TiO ₂ -C | 83.8 | 85.9 | 95.9 | 68.8 |

4. Conclusiones

La metodología establecida para la reactivación del catalizador de óxido de titanio agotado proveniente del proceso Claus, permitió la recuperación total de sus propiedades fisicoquímicas (área específica y estructura cristalina) teniendo únicamente óxido de titanio en fase anatasa, y de su actividad catalítica tanto para la reacción Claus como para la hidrólisis de COS y CS₂.

Considerando el rendimiento global a azufre elemental, el material TiO₂-OHC obtenido por el método de precipitación, es el que iguala al catalizador fresco el cual tiene una recuperación de azufre del 82 % a las condiciones de evaluación aplicadas.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Sectorial CONACYT-SENER-HIDROCARBUROS por el financiamiento del proyecto Y.00109.

6. Referencias

- [1] M. Sassi, A. K. Gupta, *American Journal of Environmental Sciences*, 4 (2008) 502.
- [2] P.D. Clark, N.I. Dowling, M. Huang, *Applied Catalysis A*, 343 (2008) 104.
- [3] M.A. Al-Shafei, A. K. Al-Asseel, A. M. Adab, H.A. Al-Jama, A. Al-Tuwailib, S. X. Shen, *Journal of Material Science Research*, 5 (2016) 22.
- [4] A. Piéplu, O. Saur, J. – C. Lavalley, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 40 (1998) 409.
- [5] C.S. Godding Jr., J. W. Palm, US Patent 4,180,554 (1979).
- [6] B.E Cabanaw, US Patent 4,908,201 (1990).
- [7] Zacheria M. George, US Patent 4,183,823 (1980).
- [8] R. García de León, A. Rodríguez Hernández, J. A. Aburto Anell, N. G. Rojas Avelizapa, Solicitud de Patente Mexicana MX/a/2013/013002 (2013).
- [9] G. Busca, *Catalysis Today*, 41 (1998) 191.
- [10] J. Baltrusaitis, J. Schuttlefiel, E. Zeitler, V. H. Grassian, *Chemical Engineering Journal*, 170 (2011) 471.
- [11] H. Hsiang, S. - C. Lin, *Material Science and Engineering A*, 380 (2004) 67.
- [12] S. Zhao, H. Yi, X. Tang, S. Jiang, F. Gao, B. Zhang, Y. Zuo, Z. Wang, *The Scientific World Journal*, 2013 (2013).

SINTESIS DIRECTA DE CMK-3 MODIFICADA CON TI, COMO SOPORTE DE IR APLICADO A REACCIONES DE HIDRODENITROGENACION

Brenda C. Ledesma, Juliana M. Juárez and Andrea R. Beltramone*

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina.

*E-mail: abeltramone@frc.utn.edu.a

Resumen

En el presente trabajo se sintetizó Ti-CMK-3 mediante un nuevo método de síntesis, en el cual se evita la utilización de un molde, con el fin de reducir el tiempo, el consumo de energía y por ende el costo. La caracterización estructural y superficial del catalizador se realizó mediante adsorción de N₂, XRD, UV-Vis-DRS, espectroscopía Raman y TEM. Los resultados de la caracterización indicaron que las propiedades texturales y estructurales del material sintetizado son comparables con las propiedades del material preparado por el método tradicional. El catalizador Ir-Ti-CMK-3 obtenido fue activo y selectivo para la reacción de hidrogenación (HDN) del indol. La principal ventaja del presente estudio es la reducción de tiempo y costo de la síntesis, simultáneamente con la aplicabilidad en las reacciones de Hidrotratamiento (HDT)

Palabras clave: Indol, hidrogenación, caracterización.

Abstract

Ti-CMK-3 carbon mesoporous was prepared using a novel synthesis method. This new method avoids the hard template synthesis, in order to reduce time and energy consumption and cost. Structural and textural characterization of the catalyst was performed by N₂ adsorption, XRD, UV-Vis-DRS, Raman spectroscopy and TEM. The characterization results indicated that the textural and structural properties of the material synthesized by the short time method are comparable with the properties of the material prepared by the hard template method. Ir-Ti-CMK-3 catalyst obtained by short time synthesis was active and selective in the hydrodenitrogenation (HDN) reaction of indole. Main advantage of the present study is the reduction of time and cost in the synthesis of the new material and the applicability for HDT reactions.

Keywords: Indol, hydrogenation, characterization

1. Introducción

Los carbones mesoporosos son materiales útiles en muchas aplicaciones, ya sea como soporte para catalizadores, suministro de fármacos, sensores y tamices moleculares. Hasta ahora, el principal método para lograr materiales de carbón mesoporosos es mediante nanoréplica, que utiliza un polímero en nanospacios confinados y posteriormente se carboniza para obtener el carbón mesoporoso [1,2].

Típicamente, el costo de la síntesis del carbono mesoporoso depende del costo y tiempo de producción de la plantilla inorgánica nanoestructurada tal como zeolita, alúmina, sílice mesoporosa [3-5]. Dado que las nanoestructuras inorgánicas se sacrifican en la etapa final de la preparación, este método se considera complicado, de alto costo y, por lo tanto, no es práctico desde el punto de vista industrial. El alto consumo de tiempo y energía son los factores más importantes en la síntesis de carbón mesoporoso utilizando el método de plantilla, por lo que un problema importante es su síntesis a gran escala. Una de las áreas de investigación más importante con respecto a este tema es el desarrollo de una ruta más rápida y ambientalmente amigable para fabricar estos materiales. Por eso, se hace un gran esfuerzo para explorar la viabilidad de la síntesis directa de carbono mesoporosos de alta calidad, de manera simple, económicamente factible y con bajo consumo de energía [6].

Por otro lado, la reducción en el contenido de hidrocarburos aromáticos, sulfurados y nitrogenados, y por lo tanto un aumento neto en el número de cetano de los combustibles diesel, son medidas destinadas a reducir las emisiones y obtener una mejor calidad de los combustibles. Las investigaciones actuales están dedicadas a reemplazar los catalizadores de hidrotratamiento típicos por metales nobles más activos soportados sobre materiales de mayor área. Gran cantidad de estudios han demostrado que los catalizadores de Ir, Ru y Rh [7-9] presentan excepcionales condiciones de actividad y selectividad para las reacciones de hidrogenación.

En investigaciones previas hemos demostrado que el catalizador de iridio soportado en CMK-3 modificado con titanio, fue considerablemente activo para la reacción de HDN de indol (9).

En el presente estudio se muestra la síntesis directa de carbón mesoporoso con titanio disperso. Con el fin de comparar la actividad

catalítica con los resultados previos, el soporte se estudió en la reacción de hidrodeshidrogenación de indol utilizando Ir como catalizador.

2. Experimental

Síntesis directa de carbono mesoporoso Ti-CMK-3.

La síntesis se realizó mediante un nuevo método de corta duración utilizando copolímero P123, sacarosa, tetraetilortotitanato (TEOS) y tetraetilortotitanato (TEOT, 98% Sigma-Aldrich) como fuente de carbono, Si y Ti, respectivamente, en condiciones ácidas.

Durante el proceso, se disolvieron 4 g de copolímero tribloque P123 y 1 g de sacarosa en solución de HCl (2 M) a 40°C. Después de 2 h con agitación vigorosa, se añadió el precursor de sílice TEOS (8,6 ml) y se mantuvo bajo agitación vigorosa durante 15 minutos. Luego, se añadió el precursor de Ti, TEOT (0,6 ml) y la solución se agitó durante 15 minutos. La mezcla resultante se transfirió a una botella de polipropileno y se mantuvo estática a 100°C durante 24 h. El sólido se filtró y se lavó con agua desionizada hasta pH ~ 6. Después del secado completo (48 h a 50°C), se añadió 1 g de sílice compuesta / P123 / sacarosa a una solución de 1 ml de H₂SO₄ (98% en peso) y 10 ml de H₂O desionizada. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 18 h, luego se secó a 160°C durante 6 h. El polvo marrón oscuro obtenido se calentó a continuación hasta 900 °C bajo flujo de nitrógeno (20 ml/min) para completar la carbonización de la sacarosa. Para eliminar la sílice, el material compuesto se trató con una solución de HF (5% en peso) a temperatura ambiente y para asegurar la eliminación completa de la sílice, este procedimiento se realizó dos veces. El carbón sin sílice se filtró, se lavó con una solución de etanol y se secó a 50°C. El material obtenido se denominó Ti-CMK-3 D.

Síntesis de carbono mesoporoso Ti-CMK-3 por réplica.

La síntesis de Ti-CMK-3 el método de réplica se describió en un trabajo anterior (9). El material Ti-SBA-15, con relación Si / Ti = 20, se usó como molde y la sacarosa como fuente de carbono. El material obtenido se designó Ti-CMK-3.

Actividad catalítica

Las reacciones se llevaron a cabo en un autoclave agitado de 600 ml (Parr, Pressure Reactor 4536) a 250 °C y 15 atm de H₂ y 500 rpm. El indol, con una concentración equivalente

a 150 ppm de N, se disolvió en 50 ml de dodecano y se utilizaron 250 mg de catalizador. El tiempo de reacción fue 8 h y se tomaron muestras cada hora. Los productos se analizaron con una columna capilar HP 5890 Series II y HP-5 y se identificaron mediante GC/MS.

3. Resultados y discusión

XRD

El patrón de XRD representativo de las muestras de carbón mesoporoso se muestra en la Figura 1.

La figura también muestra los patrones del soporte Ti-SBA-15 utilizado como molde y los patrones de SBA-15 y CMK-3 como referencia (9). Todos los patrones muestran señales características para la simetría $p6mm$ 2D-hexagonal, indicando que son réplicas exactas de la plantilla (9). Para el nuevo material Ti-CMK-3D se observa un patrón muy similar, confirmando que la estructura ordenada de carbono mesoporosa (CMK-3) se obtuvo por el método de síntesis directa.

Los patrones de XRD a alto ángulo del nuevo material se muestran en la Figura 2. Los dos picos de difracción para ambas muestras, son características de los carbones de grafito (10). Los picos correspondientes a la fase de anatase se observan en ambas muestras y se pueden indexar al plano [101]. La forma de los picos indica una alta dispersión y un pequeño tamaño de las especies de titanio (11). El tamaño promedio de anatase se estimó utilizando la fórmula de Scherrer (12) y los resultados indicaron que el diámetro medio es 3,3 nm para Ti-CMK-3 y 3 nm para Ti-CMK-3 D.

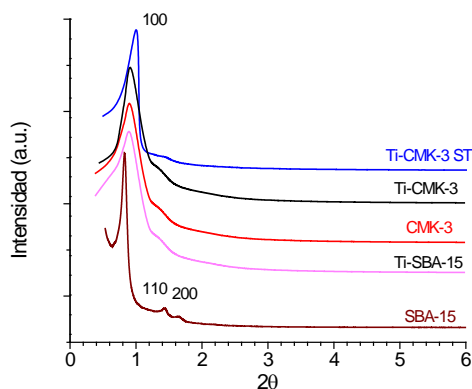


Figura 1. Patrones XRD a bajo ángulo.

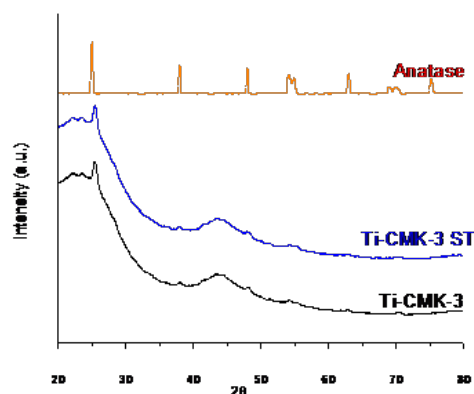


Figura 2. Patrones XRD a alto ángulo.

Isotermas de adsorción/desorción de N₂

La porosidad de las muestras se estudio mediante mediciones de sorción de nitrógeno y se determino el área superficial (SBET) y el diámetro medio de poro (Wp).

La Figura 3 muestra que ambas isotermas son esencialmente de tipo IV siguiendo la clasificación IUPAC, indicativa de que las muestras tienen una estructura mesoporosa similar; que consiste principalmente en poros cilíndricos hexagonales (canales) que están interconectados aleatoriamente entre sí con pequeños microporos en sus paredes. Las propiedades texturales se enumeran en la Tabla 1. Para ambas muestras se observan altas áreas superficiales y estructuras mesoporosa ordenadas. El carbono mesoporoso obtenido por síntesis directa muestra un área ligeramente superior (1030 m²/g). Los valores obtenidos dan cuenta del éxito del método de síntesis, que nos permite obtener un material mesoporoso ordenado con alta área de superficial, gran volumen de poro y estrecha distribución del tamaño. La incorporación de Ir no disminuye considerablemente el área superficial.

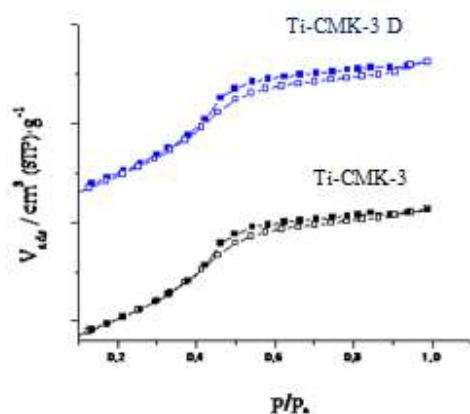


Figure 3. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

TEM

La Figura 4 muestra que los canales de poro de las muestras corresponden a una estructura CMK-3, con simetría hexagonal bien ordenada. El tamaño del diámetro de los poros calculado mediante este método para Ti-CMK-3 D y Ti-CMK-3 es 6.5 y 6 nm respectivamente.

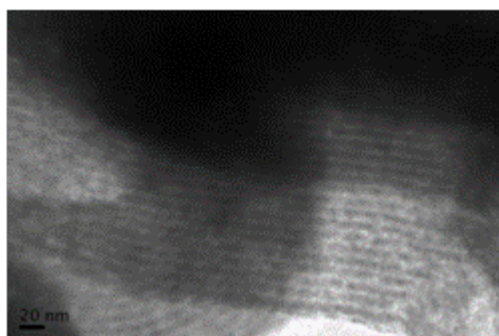


Figure 4. Imagen TEM de Ti-CMK-3 D.

Table 1. Propiedades texturales

| | SBET ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$) | Vp (nm) | Ir (nm) ¹ | Ir; Ti(wt.) ² |
|---------------|--|------------|----------------------|--------------------------|
| Ir-Ti-CMK-3 | 890 | 6 | 1.1 | 1.0; 4.3 |
| Ir-Ti-CMK-3 D | 1030 | 6.5 | 1 | 0.9; 5.0 |

¹Quimisorción de H_2 , ²ICP.

UV-Vis-DRS

Con el objetivo de determinar el entorno químico de las especies incorporadas, se estudiaron ambas muestras mediante

espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis. Los resultados se muestran en la Figura 5. La banda de absorción observada a 205 nm en ambas muestras se atribuye a especies de titanio coordinadas tetraédricamente [9, 10]. El ensanchamiento de esta banda indica la presencia de especies de titanio tanto tetraédricas como octaédricas, así como las nanoespecies de anatase dispersas [13].

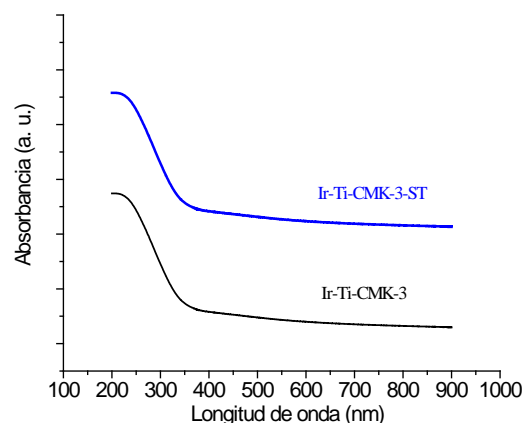


Figure 5. UV-Vis-DRS.

Espectroscopía Raman

La Figura 6 muestra la presencia de bandas a aproximadamente 635, 517 y 403 cm^{-1} asignadas a TiO_2 en fase de anatase. También se observa que los anchos de las señales son prácticamente iguales para ambas muestras, este hecho da cuenta del tamaño y la dispersión similar de las especies de titanio. El pico a 1579 cm^{-1} corresponde a grafito [14, 15], la similitud en la intensidad es indicativa de una estructura similar para la síntesis directa.

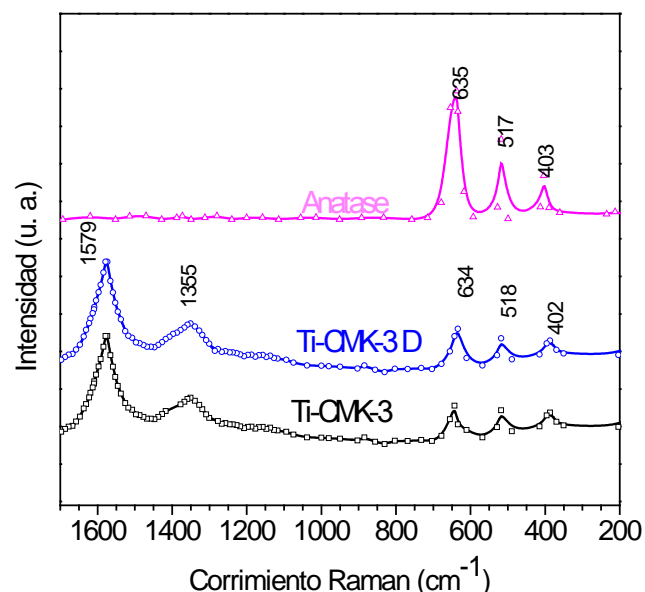


Figure 6. Espectroscopía Raman.

Actividad catalítica

La Figura 7 muestra la secuencia de reacción de la hidrodesnitrogenación de indol [16]. Se propusieron dos vías principales para explicar la formación de etilciclohexano (ECH) y etilbenceno (EB), que son los dos principales productos HDN de indol. Una ruta ocurre desde la hidrogenólisis de la indolina (HIN) hasta la o-etilanilina (OEA) y la otra desde la hidrogenación de la indolina hasta el octahidro-indol. En el mecanismo propuesto también se incluye una ruta secundaria de o-ethylcyclohexylamine (OECHA) a ethylcyclohexene (ECHE), que ocurre a través de una reacción de sustitución nucleofílica (47-53). ECH y EB son los dos principales productos HDN de las reacciones de indol (17, 18).

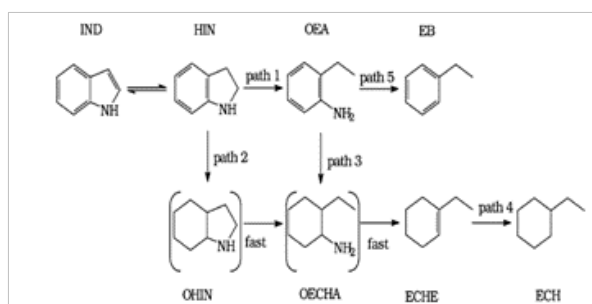


Figure 7. Mecanismo de reacción para la HDN de indole sugerida por Zhang y Ozkan [16]. Indol (IND), indolina (HIN), o-etilanilina (OEA), etilbenceno (EB), octahidroindol (OHIN), o-etilciclohexilamina (OECHA), etilciclohexeno (ECHE), etilciclohexano (ECH).

Los productos identificados en este trabajo fueron indolina (HIN), o-etilanilina (OEA), etilbenceno (EB) y etilciclohexano (ECH); estos representaron más del 98% del total de productos.

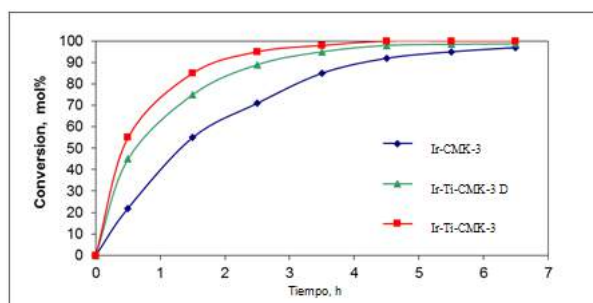


Figure 8. Conversión de Indol con los catalizadores Ir-Ti-CMK-3, Ir-Ti-CMK-3 D e Ir-CMK-3.

Table 2. Conversión para HDN (número de moléculas denitrogenadas en 6h de reacción)

| Muestras | %HDN |
|---------------|------|
| Ir-CMK-3 | 54.6 |
| Ir-Ti-CMK-3 D | 98.5 |
| Ir-Ti-CMK-3 | 93.2 |

La Figura 8 muestra la actividad de las muestras, es decir la conversión de indol en función del tiempo de reacción. Podemos observar que la conversión de indol es muy rápida para las dos muestras que contienen titanio. La conversión más alta se obtuvo con Ir-Ti-CMK-3 D. Los catalizadores modificados con titanio fueron mucho más activos para la reacción de HDN que el catalizador Ir-CMK-3 (Tabla 2). Los catalizadores Ir-Ti-CMK-3 e Ir-Ti-CMK-3 D tuvieron la mayor producción de ECH y EB.

La buena actividad puede estar relacionada con la alta capacidad de hidrogenación de los metales nobles, además de la alta dispersión lograda, principalmente en el nuevo soporte de carbón mesoporoso modificado con Ti a través de la síntesis directa. La incorporación de titanio aumenta la actividad de hidrodesnitrogenación en comparación con la muestra sin Ti. El titanio permite una mejor dispersión y una buena reducción del iridio (19), combinado con una mayor acidez del soporte, produciendo un catalizador más activo.

Por lo tanto, en nuestro estudio, la menor conversión de HDN obtenida con Ir-CMK-3 que con Ir-Ti-CMK-3 e Ir-Ti-CMK-3 D, indica que las especies de TiO_2 bien dispersas mejoran la dispersión de los cristallitos de iridio y que la acidez podría intervenir en el mecanismo de la reacción contribuyendo a la escisión del enlace CN

4. Conclusión

En este trabajo se presentó el estudio de la eficiencia de un catalizador mesoporoso, con características similares a los materiales existentes pero con tiempos y costos de síntesis más cortos.

Se preparó un novedoso carbón mesoporoso modificado con titanio mediante un método síntesis rápida. El nuevo material tiene una alta superficie específica, gran volumen de poro y poca distribución de tamaño, con especies Ti

altamente dispersas. Los catalizadores de iridio con soportes de CMK-3 D modificados con titanio fueron muy activos para HDN de indol. Este catalizador fue más activo que el soporte Ir-CMK-3 ya que se observó una mejor selectividad al producto denitrogenado. Esta mejora se puede atribuir a la presencia de sitios de Lewis derivados de la incorporación de Ti en la estructura y al efecto que soporte genera en el entorno electrónico de los sitios de iridio. Esto indica que la incorporación de titanio mejora la hidrogenación del anillo aromático de indol a indolina y promueve en gran medida la reacción de HDN.

5. Agradecimientos

Agradecemos al CONICET Argentina por su apoyo en financiamiento, PIP CONICET 11220120100218CO. 2014 -2017

6. Referencias

1. R. Ryoo; S.H. Joo; S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 7743-7755.
2. R. Ryoo; S.H. Joo; M. Kruk; M. Jaroniec, *Adv. Mater.* 13 (2001) 677-682.
3. Z. Ezzeddine; I. Batonneau-Gener; Y. Pouilloux; H. Hamad, *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 763-770.
4. P. Karandikar; K.R. Patil; A. Mitra; B. Kakade; A.J. Chandwadkar, *Micropor. Mesopor. Mat.* 98 (2007) 189-199.
5. A. Lu, F. Schüth, *C. R. Chimie* 8 (2005) 609-620.
6. T. Chun-Chiang; W. Hao-Yiang; V. Shanmugam; S. Diganta; P. Yu-Chi; T. K. George; K. Hsien-Ming, *Micropor. Mesopor. Mat.* 128 (2010) 1-11.
7. A. S. Rocha; E.L. Moreno; G.P.M. da Silva; J. Zotin; A. C. Faro, *Cat.Today*, 133-135 (2008) 394-399
8. D. Eliche-Quesada; J.M. Merida-Robles; E. Rodriguez-Castellon; A. Jimenez-Lopez *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 118-126
9. B. C. Ledesma; J. M. Juárez; V. A. Valles, O. A. Anunziata; A. R. Beltramone, *Cat.Lett.* 147 (2017) 1029-1039.
10. A. Corma; M. T. Navarro; J. P. Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 147.
11. T. Blasco; M. A. Cambor; A. Corma; J. P. Pariente, *J. Am. Chem. Soc.* 115(1993) 11806.
12. A. Corma; J. L. Jorda; M. T. Navarro; F. Rey, *Chem. Commun.* (1998) 1899.
13. J.I. Langford; A.J.C. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.* 11 (1978) 102.
14. U.Suryavanshi; T.Iijima; A. Hayashia; Y. Hayashi; M. Tanemura, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 388.
15. M. B. Gómez Costa; J. M. Juárez; M. L. Martínez; A. R. Beltramone; J. Cussa; O. A. Anunziata, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 661.
16. L. Zhang; U.S. Ozkan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 1223.
17. J. Shabtai; G. Que, K. Balusami; N.K. Nag; F.E. Massoth, *J. Catal.* 113 (1988) 206.
18. J.L. Olive; S. Biyoko; C. Moulinas; P. Geneste, *Appl. Catal.* 19 (1985) 165.
19. K. Soni; B.S. Rana; A.K. Sinha; A. Bhaumik; M.N. andi; M. Kumar; G.M. Dhar, *Appl. Catal. B.* 90 (2009) 55.

CATALIZADOR FCC MODIFICADO

Blanca Lucía Medellín Rivera; Gonzalo Hernández Tapia; Rogelio Hernández Suárez; María del Rosario Luna Ramírez; Roberto García de León.

*Dirección de Investigación en Transformación de Hidrocarburos, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152 Col. San Bartolo Atepehuacan, Ciudad de México, 07730 México. *Autor de *E-mail: bmedelli@imp.mx*

Resumen

En este trabajo se presenta la caracterización y el comportamiento de catalizadores FCC en los que una formulación típica se modificó con 0.5 y 3.0 % en peso de zeolita beta. Los catalizadores se prepararon mediante dispersión de alta eficiencia y se llevaron a tamaños de entre 74 y 250 micras para estudiar su área superficial, su porosidad con nitrógeno y su acidez Bronsted y Lewis relativa. Los catalizadores que se presentan en este trabajo conservan arriba del 50% de área superficial específica después de ser desactivados con 100% vapor durante 5 horas a 816°C y presentan acidez Bronsted, es decir sitios activos presentes en las zeolitas e indispensables para las reacciones de desintegración catalítica.

La evaluación del desempeño catalítico de los materiales se efectuó en una planta de microrreacción FCC tipo ACE-R® (Advance Catalytic Experiment), la cual cuenta con un reactor de lecho catalítico ebuliente para la desintegración de hidrocarburos. Se utilizó una carga de gasóleos pesado de vacío hidrotratado y se observó una buena producción de gasolina FCC y adecuada formación de coque.

Palabras clave. Catalizador FCC, área superficial, zeolita Y, zeolita beta.

Abstract

In this work, characterization and catalytic activity of FCC catalyst prototypes modified with 0.5 wt% and 3.0 wt% of Beta zeolite on a typical formulation, are presented. Catalyst prototypes were prepared by the high efficiency dispersion method and were shaped between 74 and 250 microns in order to study their specific surface area, their porosity structure studied by nitrogen adsorption and their relative Bronsted and Lewis acidity. After five hours of hydrothermal deactivation with 100% steam, catalysts of this study conserve 50% of specific surface area and observe Bronsted acidity, as active centers or acid sites in the zeolite, essential in catalytic cracking.

Evaluation of the catalytic performance of catalysts prototypes was made in a ACE-R® (Advance Catalytic Experiment) Microactivity FCC plant. This plant has an ebullient bed zone where disintegration of hydrocarbons takes place. A hydrotreated vacuum gasoil was used and we observed an acceptable gasoline and coke production.

Keywords: FCC Catalyst, Surface area, Y zeolite, Beta zeolite

1. Introducción

El proceso de desintegración catalítica con lecho fluidizado FCC, representa una de las operaciones de refinación más importantes y complejas para la conversión de cargas pesadas, como son los gasóleos pesados provenientes de la destilación al vacío o de residuos de la destilación atmosférica, a productos más ligeros de mayor valor como son los gases licuados (LPG) y la nafta de desintegración, misma que participa en un alto porcentaje en el pool de gasolina, entre otros [1]. El procesamiento de crudos ligeros no convencionales ha cobrado importancia debido al interés en contar con alternativas que permitan satisfacer la demanda de energéticos a nivel mundial. Una opción para el procesamiento de este tipo de crudos no convencionales la constituye su mezcla con la carga de alimentación típica del proceso FCC [2].

En una unidad FCC, al mismo tiempo que se llevan a cabo las reacciones de desintegración catalítica que generan los hidrocarburos valiosos, también se genera una gran cantidad de coque. Este coque desactiva temporalmente el catalizador de FCC al depositarse sobre su superficie y generar taponamiento de sus poros. Con la finalidad de recuperar la actividad perdida, el catalizador se hace recircular continuamente entre el reactor de FCC (*riser*) y el regenerador. El calor que se genera al quemar *en forma controlada* el coque dentro del regenerador, es aprovechado en las unidades de proceso FCC convencionales, ya que operan en un régimen de balance térmico [1, 2, 3].

El catalizador convencional que se utiliza en el proceso FCC tiene forma de micro esferas fluidizables. El catalizador se compone principalmente de una matriz inerte, como lo es el caolín, la bentonita o mezclas con otros semejantes; una matriz activa, que normalmente es alúmina; un *binder*, de sílica-alúmina o sílica; y zeolita Y [1, 3]. La zeolita Y tiene una estructura de cristal cúbica tipo faujasita. Su sistema de poros abierto consiste en unidades esféricas conectadas tetraédricamente con otras unidades vecinas a través de huecos, lo cual resulta en una estructura en tres dimensiones, formada por un sistema de poro de anillos de 12 elementos, con diferentes relaciones de Si/Al. Los cristallitos de zeolita Y poseen actividad catalítica en sus poros y en la parte externa a ellos, aunque se ha determinado que lo mayoría de los sitios activos se encuentra dentro de sus poros [4]. Existe literatura relacionada a catalizadores zeolíticos para el proceso FCC desde la década de los sesentas.

La zeolita Beta posee una red tridimensional delimitada por canales con anillos de 12 unidades

tetraédricas. Se caracteriza por tener alto contenido de silicio. El tamaño de su cristal se puede definir durante la síntesis ya que el tamaño está en función de la cantidad de aluminio presente en el gel. El tamaño disminuye a medida que la cantidad de aluminio aumenta [5]. En un estudio reciente, se ha considerado a la zeolita beta como una alternativa a la zeolita ZSM-5 que se usa como aditivo para los catalizadores de FCC, ya que incrementa el rendimiento a olefinas C₃ – C₄ sin afectar el rendimiento a gasolina [6].

En este trabajo se presenta la caracterización y el comportamiento de catalizadores FCC en los que una formulación típica se modificó con de 0.5 y 3.0 % en peso de zeolita beta (denominados Cat-2 y Cat-3, respectivamente) y se comparan con un prototipo sin zeolita beta (Cat-1), con un catalizador con zeolita ZSM-5 (Cat-1b) y con un catalizador comercial de equilibrio (Ecat-com). Los catalizadores se prepararon mediante dispersión de alta eficiencia y se llevaron mediante extrusión a tamaños de entre 74 y 250 micras para estudiar su área superficial, su porosidad con nitrógeno y su acidez Bronsted y Lewis relativa. Los catalizadores que se presentan en este trabajo, conservan arriba del 50% de área superficial específica después de ser desactivados con 100% vapor durante 5 horas a 816°C y conservan acidez Bronsted, que son sitios activos presentes en las zeolitas, indispensables para las reacciones de desintegración catalítica.

La evaluación del desempeño catalítico de los materiales se efectuó en una planta de microrreacción FCC tipo ACE-R® (Advance Catalytic Experiment), la cual cuenta con un reactor de lecho ebullente para la desintegración de hidrocarburos. Se utilizó una carga de gasóleos de destilación al vacío hidrotratado. Se estima que un gasóleo de vacío hidrotratado presenta mayor grado de desintegrabilidad respecto al gasóleo de vacío convencional.

Los prototipos aquí presentados, posibilitarán integrar otro estudio de evaluación de diferentes catalizadores con el fin de identificar cambios en la operación de una unidad FCC por introducir crudos ligeros al proceso y se estimará su actividad y su selectividad con carga(s) convencional(es) y con un crudos ligeros no convencionales.

2. Experimental

Preparación. Los prototipos Cat-1, Cat-2 y Cat-3 se prepararon utilizando un agitador de alto rendimiento marca Ultra turrax para la formación de un slurry con los siguientes componentes: **1)**

zeolita Y comercial con área superficial de 850 m²/g, tamaño de celda de 24.60 Å y relación Si/Al de 5.2; 2) alúmina de laboratorio preparada por el método hidrotérmico, con área superficial >200 m²/g; 3) caolín comercial y 4) zeolita Beta de la compañía Zeolyst. El slurry, base agua, consideró un balance conocido de sólidos. Con el material obtenido, se formó una pasta que se sometió a un proceso de extrusión. Los extrudidos se secaron 4 horas a 120°C, se calcinaron 4 hr a 600°C y se modificó su forma mediante molturado para tener partículas entre 74 y 250 micras. En este punto de la preparación, los prototipos se denominaron ‘frescos’.

Desactivación Hidrotérmica. Con el fin de determinar la actividad catalítica de los prototipos, éstos se desactivaron con 100% vapor a 816°C por 5 horas de acuerdo a lo marcado en el Método ASTM-4463. Los prototipos desactivados se denominaron Cat1-Des, Cat2-Des y Cat3-Des

Caracterización. El área superficial específica de los prototipos frescos y desactivados se determinó mediante el método de desorción de Nitrógeno en un equipo analizador de área superficial ASAP-2405 de Micromeritics. El Área Superficial se determinó por el método ASTM D-4222-03 (R2008). El Volumen de Micro poro y el Área de Zeolita se determinaron por el Método ASTM D-4365-95 (R-2008).

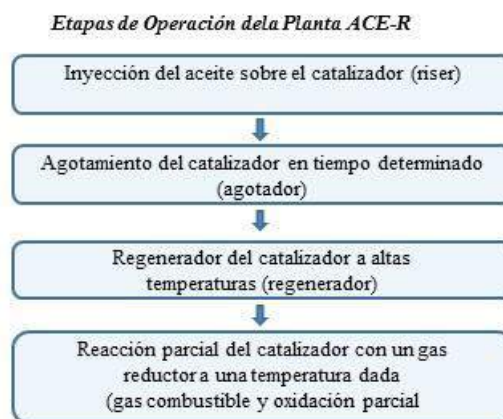
El contenido metálico semi cuantitativo se realizó por fluorescencia de rayos X en un espectrómetro ARL Advan’X.

El análisis de las estructuras presentes en cada prototipo y el tamaño de la celda unitaria de la zeolita-Y, se determinaron por Difracción de Rayos-X (DRX) con un equipo Siemens D500. El tamaño de celda unitaria se realizó por comparación de cada prototipo con un material de silicio de referencia con base en el método IMP 05LA-34080109-AAEC-MP-01 (inciso F).

Para determinar la acidez Bronsted y Lewis, los prototipos fueron analizados en forma de pastillas auto-soportadas pre-activadas a 400°C en vacío por una hora y la posterior adsorción de piridina a temperatura ambiente para después llevar a cabo la desorción térmica en vacío desde temperatura ambiente, 100, 200, 300 y 400°C. Todos los análisis se llevaron a cabo en un equipo Nicolet FTIR Magna 560 con resolución de 4 cm⁻¹ y 50 barridos.

Actividad Catalítica. Las pruebas de evaluación de actividad catalítica se realizaron en una unidad de micro reacción ACE-R^{MR} de lecho ebullente. Las etapas que sigue la operación se describen

esquemáticamente a continuación:



Las condiciones a las que se realizaron las pruebas de actividad fueron: Relación Catalizador/Aceite, 3.0, 4.5, 6.0 y 7.5; Flujo de carga, 1.2 g/min, Tiempo de inyección de carga, 150, 100, 75 y 60 segundos, temperatura de reacción, 510°C; temperatura de la carga, 80°C; temperatura de Regeneración, 695°C. Para estas pruebas, se utilizaron 9 g de catalizador.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan las principales características de los prototipos de catalizador FCC modificados con zeolita Beta, frescos y desactivados. Se observa que el contenido de aluminio que presentan los prototipos, entre 35.1 y 35.3 % peso, está ligeramente por abajo de los valores 38.9 – 44.0% peso, reportados por la compañía Grace para catalizadores comerciales FCC [7].

Tabla 1. Propiedades de prototipos frescos y desactivados

| | Cat-1 | Cat-2 | Cat-3 | ECat-Com |
|--|-------|--------|--------|----------|
| Propiedades de Prototipos Frescos | | | | |
| Al ₂ O ₃ , % peso | 35.3 | 35.2 | 35.1 | -- |
| Re ₂ O ₃ , % peso | 5.6 | 5.2 | 5.2 | -- |
| A. Sup, m ² /g | 404 | 399 | 407 | -- |
| Zeolita, m ² /g | 334 | 328 | 330 | -- |
| Matriz, m ² /g | 70 | 70 | 76 | -- |
| Propiedades de Prototipos Desactivados | | | | |
| A. Sup., m ² /g | 101 | 239 | 204 | 212 |
| Zeolita, m ² /g | 61 | 188 | 154 | 173 |
| Matriz, m ² /g | 41 | 51 | 50 | 39 |
| CU, Å | -- | 24.222 | 24.326 | 24.282 |
| Vol. de Poro (N ₂), cm ³ /g | 0.181 | 0.236 | 0.232 | 0.056 |

A. Sup. – Área Superficial

CU – Celda Unitaria

Re₂O₃ – Oxido de Tierras Raras

Un contenido de tierras raras de alrededor de 5% peso se consideró para mejorar la actividad de los prototipos y los valores obtenidos por la fluorescencia de rayos X fueron consistentes con los valores esperados.

Los prototipos frescos Cat-1, Cat-2 y Cat-3 presentaron alta área superficial, del orden de los 400 m²/g. Después de ser desactivados 5 horas con 100% vapor a 816°C, los prototipos modificados con zeolita beta Cat-2 y Cat-3 presentan valores de área superficial muy comparables a los que presenta el catalizador de equilibrio Ecat-com de referencia y conservan cerca del 50% de su valor inicial de área total y área de zeolita. El catalizador Cat-1, que no contiene zeolita beta, solo conservó el 25 de su área total y el 18% del área de zeolita. El área de matriz en todos los prototipos desactivados se conservó por arriba del 50% del área de partida.

En la Figura 1, se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77°K de los prototipos frescos y desactivados. En estas isotermas, se observa como hasta una P/P₀ de aproximadamente 0.60, las cantidades de N₂ adsorbidas son muy similares en todos los prototipos. A partir de este punto empieza un crecimiento, más marcado en los prototipos desactivados. Este incremento es atribuido de la adsorción de N₂ y se asocia a la presencia de mesoporos. La isoterma del catalizador Ecat-com, también presenta mesoporosidad; sin embargo, presenta menor volumen de poro.

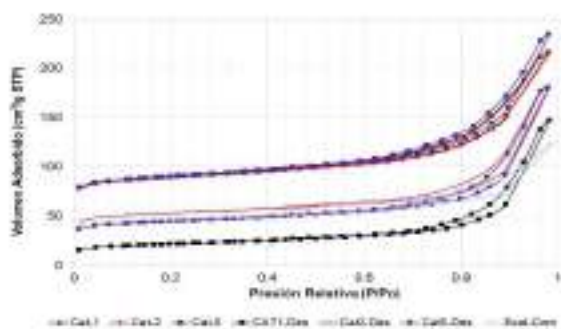


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los prototipos de catalizador con zeolita beta comparados con un catalizador de equilibrio comercial.

Los patrones de difracción obtenidos del análisis de DRX realizados a los prototipos frescos y desactivados hizo evidente la presencia del principal componente de cada prototipo, la zeolita Y. En la Figura 2, se presentan los patrones de difracción de los prototipos desactivados. De esos patrones se observa una adecuada cristalinidad de

la zeolita Y utilizada, y con una región amorfa en la zona de 20-30 ángulo 2 theta. Durante el análisis de los patrones de difracción, no se logró identificar alguna señal típica de la zeolita Beta.

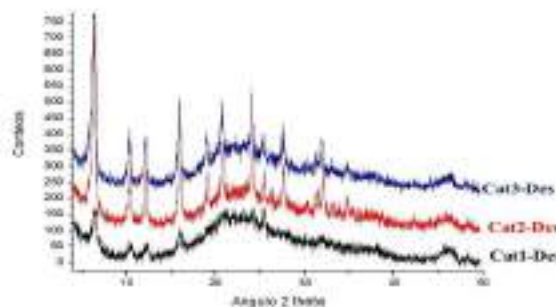


Figura 2. Patrones de difracción de rayos-X de los prototipos desactivados 5 horas a 816°C con 100% vapor.

La acidez juega un rol muy importante en la actividad de los materiales catalíticos. Un método que ha resultado sumamente útil para determinar la acidez es espectroscopia IR y adsorción de piridina. El par electrónico del nitrógeno interacciona con diferentes sitios ácidos de la superficie y genera espectros en IR a diferentes longitudes de onda. Con el fin de conocer la fuerza ácida presente en los prototipos, se realizó la determinación de acidez por FTIR de piridina. Después de adsorber la piridina a temperatura ambiente, los prototipos frescos y desactivados se purgaron a diferentes temperaturas: 50, 100, 200, 300 y 400 °C. En la Figura 3 se presentan las señales intensas por FTIR de desorción de piridina (acidez fuerte, a 400°C) de los prototipos Cat-1, Cat-2 y Cat-3.

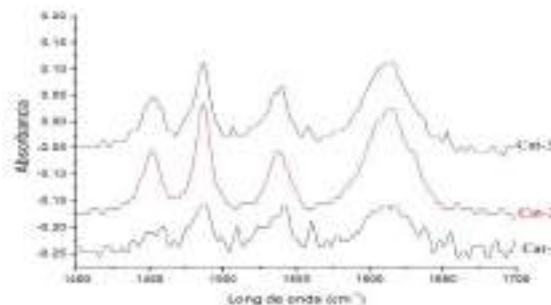


Figura 3. Espectros de FTIR de los prototipos Cat-1, Cat-2 y Cat-3 frescos, señales de desorción de piridina a 400°C.

Los sitios ácidos de Lewis presentan una señal de piridina coordinada en 1450 cm⁻¹, la piridina protonada sobre los sitios ácidos de Bronsted generan una señal en 1540 cm⁻¹, ambos complejos

generan una señal en 1490 cm^{-1} y la señal en 1600 cm^{-1} se asigna generalmente a la unión de la piridina a través del hidrógeno. El análisis de las señales de la Figura 3 indica que al purgar la piridina a 400°C , los prototipos presentan picos de acidez Lewis y de acidez Bronsted con intensidad comparable. Los prototipos *desactivados* generaron espectros IR semejantes a los de la Figura 3, pero de mucha menor intensidad (menor absorbancia) y no se presentan en este trabajo. El análisis cuantitativo de los prototipos frescos indicó que la acidez Lewis y la acidez Bronsted de los prototipos con zeolita beta es mayor que la del prototipo fresco con zeolita ZSM-5, pero después de ser desactivados con 100% vapor 5 horas a 816°C , todos presentan valores bajos, semejantes en magnitud. La acidez Lewis de los prototipos desactivados fue del orden de los $3\text{-}15\ \mu\text{moles}$ de piridina/g de catalizador y la acidez Bronsted menor a $70\ \mu\text{moles}$ de piridina/g de catalizador, analizadas en desorción de piridina a 400°C .

Todos los prototipos modificados con diferentes contenidos de zeolita beta fueron desactivados irreversiblemente con vapor a 816°C a fin de reducir su actividad catalítica inicial y lograr medir su actividad en forma adecuada. La evaluación de actividad consideró la conversión total de la carga de gasóleo pesado hidrotratado, así como la selectividad a productos como el coque, gas seco, gas LP (GLP), gasolina, aceite cíclico ligero (ACL) y aceite cíclico pesado (ACP). La carga de gasóleo de vacío hidrotratado se caracterizó por presentar una gravedad API de 26.3, una temperatura final de ebullición de 527°C y un factor K_{top} de 12.1, típico de cargas con carácter parafínico.

Los prototipos fueron evaluados a las condiciones descritas en párrafos anteriores. De los resultados obtenidos para las relaciones catalizador/aceite de 3.0, 4.5, 6.0 y 7.5 y 510°C de temperatura de reacción, se observó que a excepción del prototipo Cat1-Des, (0% de zeolita beta) que presentó conversiones de 67 – 70% peso, tanto los prototipos Cat2-Des y Cat3-Des con 0.5 y 3.0% de zeolita Beta y el Cat1b-Des con zeolita ZSM-5, presentaron conversiones entre el 80 - 83% peso.

En la Figura 4, se reporta la conversión que presentan los prototipos a una relación catalizador/aceite (C/O) de 6.0 y 510°C , usando el gasóleo de vacío hidrotratado. Se observa una conversión del 67.5% peso para el prototipo Cat1-Des, sin zeolita beta; 80.0% peso para el prototipo Cat2-Des, con 0.5% de zeolita beta y 79.7% peso para el prototipo Cat3-Des con 3.0% peso de zeolita beta. Estos dos últimos son comparables al valor de conversión de 79.6% peso que presenta el prototipo con zeolita ZSM-5.

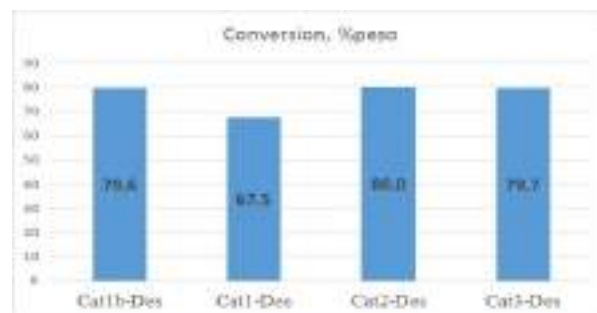


Figura 4. Conversión de prototipos Cat1-Des (0% zeolita beta), Cat2-Des (0.5% de zeolita beta), Cat3-Des (0.3% de zeolita beta) y Cat1b-Des (zeolita ZSM-5) en la reacción de desintegración catalítica, a relación C/O de 6.0 y temperatura de 510°C , usando un gasóleo de vacío hidrotratado

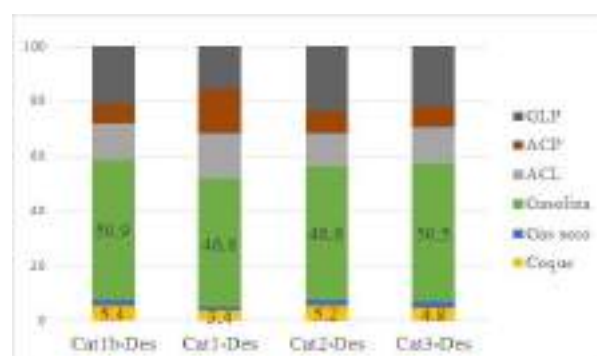


Figura 5. Selectividad de los prototipos Cat1-Des (0% zeolita beta), Cat2-Des (0.5% de zeolita beta), Cat3-Des (0.3% de zeolita beta) y Cat1b-Des (zeolita ZSM-5) en la reacción de desintegración catalítica a relación C/O de 6.0 y temperatura de 510°C aplicada a un gasóleo de vacío hidrotratado para los valores de conversión referidos en la Figura 4.

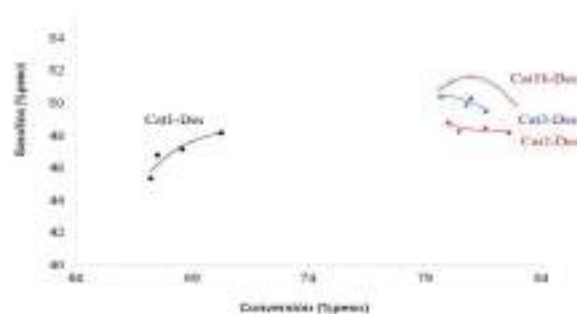


Figura 6. Selectividad a gasolina FCC de los prototipos Cat1-Des (0% zeolita beta), Cat2-Des (0.5% de zeolita beta), Cat3-Des (0.3% de zeolita beta) y Cat1b-Des (zeolita ZSM-5) obtenida en la reacción de desintegración catalítica de un gasóleo de vacío hidrotratado, en función a la conversión a las relaciones C/O de 3.0, 4.5, 6.0 y 7.5 a 510°C de temperatura.

En la Figura 5, se reporta la selectividad a los diferentes productos que se obtienen en el proceso FCC en función a la conversión que presentan los prototipos a una relación C/O de 6.0 y temperatura de 510°C . Se observa que los prototipos

modificados con zeolita beta, al igual que el modificado con ZSM-5 presentan una excelente selectividad a gasolina FCC, de entre el 48 al 51% en peso. La producción de coque en 4.8 - 5.2% peso de los prototipos modificados con zeolita beta es comparable al valor de coque que genera el prototipo con zeolita ZSM-5 de 5.4% peso.

En la Figura 6, se presenta la selectividad a gasolina en función a la conversión a las relaciones C/O de 3.0, 4.5, 6.0 y 7.5 a 510°C de temperatura donde se observa que la producción de este destilado se mantiene estable.

4. Conclusiones

Los estudios de actividad catalítica que se realizaron a las condiciones de operación del proceso FCC, comparando dos prototipos de referencia: *Cat1-Des* (sin zeolita Beta y sin zeolita ZSM-5) y *Cat1b-Des* (con zeolita ZSM-5) con prototipos modificados con 0.5 y 3.0% peso de zeolita beta, permitieron establecer que la zeolita Beta utilizada en este estudio presenta propiedades físicas y químicas adecuadas que le permiten ser considerada como aditivo potencial de catalizadores FCC ya que al introducirse a una formulación típica, no modifica las propiedades texturales ni estructurales de los prototipos finales pero favorece sus propiedades ácidas.

No obstante que en los estudios de difracción de rayos-X realizados a los prototipos frescos y a los desactivados no se logró evidenciar la presencia de la zeolita Beta, el estudio de actividad y selectividad permitió definir que la zeolita Beta al igual que la ZSM-5 permite orientar las reacciones de desintegración catalítica a la producción de gasolina. Los valores de coque que presentan los prototipos modificados son adecuados para no afectar el balance térmico de una unidad que opere en ese régimen.

Los resultados obtenidos permiten establecer un marco técnico que facilita enfocar el diseño de este tipo de catalizadores hacia el procesamiento de cargas hidrotratadas, cargas altamente parafínicas y cargas no convencionales.

5. Referencias

[1] H.S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F. Ramôa Ribeiro, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 292 (2008) 2.

[2] Rogelio Hernández Suárez, Blanca L. Medellín Rivera, Gonzalo Hernández Tapia, Rosario Luna Ramírez. *Memorias del XV Congreso Mexicano de Catálisis* 2017.

[3] E. T. C. Vogt and B. M. Weckhuysen; *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 7342.

[4] P. Venuto, P. Landis, *Adv. Catal.* 18 (1968) 259.

[5] Camblor, M. A. y Perez-Pariente, J. *Zeolites* 1991, 11, 202-210

[6] K. Tarach, K. Góra-Marek, J. Tekla, K. Brylewska, J. Datka, K. Mlekodaj, W. Makowski, M.C. Igualada López, J. Martínez Triguero, F. Rey; *Journal of Catalysis* 312 (2014) 46-57

[7] Marilyn Moncrief, David Hunt, Kelly Stafford; *Catalagram* 102, Fall 2007; 17-23; www.e-catalysts.com

PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE NÍQUEL-ACTINÍDEOS

Ana C. Ferreira, Joaquim B. Branco

Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Campus Tecnológico e Nuclear, Estrada Nacional 10, ao km 139.7 2695-066 Bobadela, Portugal.

**E-mail: acferreira@ctn.tecnico.ulisboa.pt*

Resumo

O metano (CH₄) é o principal componente do gás natural e tal como o dióxido de carbono (CO₂) um gás que contribui fortemente para o de efeito estufa e para a depleção da camada de ozono. Uma das linhas de investigação do nosso grupo envolve o estudo do comportamento catalítico de óxidos bimetálicos nanoestruturados contendo, em particular, elementos do bloco *f* (Th, U e lantanídeos) combinados com elementos de transição (ex. Cu, Ni, Co), visando a eliminação / valorização de poluentes primários (por exemplo, CO₂, N₂O, CH₄) e a obtenção de produtos de alto valor adicionado (por exemplo, gás de síntese ou metanol).

O objetivo deste trabalho envolveu a preparação de catalisadores bimetálicos nanoestruturados de níquel-actinídeo (An=Th, U) e o estudo do seu comportamento catalítico na oxidação do CH₄ visando a produção do gás de síntese e comparando a ação de dois agentes oxidantes bem diferentes (O₂ e CO₂). Os resultados obtidos mostram que os catalisadores são muito ativos e seletivos para o gás de síntese, com conversões de CH₄ e seletividades para o gás de síntese superiores a 90%. Para além disso apresentam uma elevada estabilidade temporal, a qual é invulgar para catalisadores de níquel, mas essencial em possíveis aplicações práticas.

Palavras-chave: Dióxido de carbono, metano, óxidos bimetálicos, elementos *5f*, gás de síntese

Abstract

Methane (CH₄) is the main constituent of natural gas and just as the carbon dioxide (CO₂) a gas that contributes to the greenhouse effect and ozone layer depletion. One of the research lines of our group involves the study of the catalytic behavior of nanostructured bimetallic oxides containing, in particular, *f* block elements (Th, U and lanthanide) combined with transition elements (e.g. Cu, Ni, Co), aiming the elimination/ valorization of primary pollutants (e.g. CO₂, N₂O, CH₄) to obtain value-added products (e.g. synthesis gas or methanol).

The objective of this work was the preparation of nanostructured bimetallic nickel-actinide (An = Th, U) and the study of their catalytic performance for the oxidation of methane and synthesis gas production using two different oxidant agents (O₂ and CO₂). The results show that the catalysts are very active and selective for the synthesis gas production, with conversions of CH₄ and selectivities to synthesis gas higher than 90%. In addition, they have a high temporal stability, which is unusual for nickel-based catalysts, but essential for possible practical applications.

Keywords: Carbon dioxide, methane, bimetallic oxides, *5f* block elements, synthesis gas

1. Introdução

A importância industrial da obtenção do gás de síntese ($\text{CO}+\text{H}_2$), nomeadamente na área dos combustíveis sintéticos e algumas dificuldades presentes no processo industrial implementado (reforma do vapor, SRM), têm feito que ao longo dos últimos 20-30 anos a conversão do metano em gás de síntese continue a ser estudada, tanto através da oxidação parcial do metano (POM) como da reforma seca do metano (DRM) ambas vias alternativas à SRM [1-3].

A utilização de catalisadores à base de níquel, em substituição dos com metais nobres, constitui uma grande vantagem económica. Nesse sentido, muitos têm sido os estudos realizados para melhorar tanto a sua atividade catalítica como a sua capacidade para resistir à desativação, por exemplo, por deposição de carbono e / ou sinterização das partículas de ativas de Ni [4]. É também conhecido que a POM é uma reação exotérmica e que a produção de calor durante a reação pode conduzir à formação de significativos gradientes de temperatura (“hot spots”) no leito catalítico que impulsionam a sinterização e desativação dos catalisadores [5].

Para minimizar ou suprimir estes problemas, vários estudos têm sugerido a adição de óxidos de lantanídeos ou de óxidos de metais alcalinos, ou até mesmo a sua utilização como suporte ou “co-metal” [6], bem como a diminuição do tamanho das partículas de níquel [7] como as vias a seguir.

Assim sendo, o objetivo deste trabalho foi o de preparar óxidos bimetálicos de níquel - actínico ($2\text{NiO}.\text{ThO}_2$ e $2\text{NiO}.\text{UO}_3$) e o estudo do seu comportamento na reação de oxidação do metano visando a obtenção do gás de síntese. Paralelamente foi também estudada a influência de dois agentes oxidantes, o mais vulgar oxigénio e o dióxido de carbono. A sua caracterização envolveu difração de raios X (pós) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

2. Experimental

Os óxidos bimetálicos nanoestruturados de níquel-actínico foram sintetizados pelo método sol-gel modificado (método de Pechini) usando nitratos metálicos como reagentes [8]. Uma solução aquosa de quantidades estequiométricas de nitratos metálicos (pureza 99,0%) na presença de ácido cítrico (pureza 99,5%) e etilenoglicol (pureza 99,5%) foi misturada e aquecida a ≈ 80 °C até à formação de um gel poroso. O gel obtido foi seco a 250 °C e, finalmente, calcinado a 900 °C sob ar ($\text{N}_2:\text{O}_2$, 80:20 % v; Air Liquid, >99.995%).

Os estudos catalíticos foram feitos à pressão atmosférica num reator de quartzo em U, em contínuo. O reator foi colocado num forno tubular e a temperatura controlada por um termopar colocado junto ao “leito” catalítico. Foram usados debitómetros mássicos para controlar os fluxos dos gases. As condições experimentais foram as seguintes: mistura gasosa de CO_2 (30%), CH_4 (30%) e He (40%); reação estudada com uma GHSV de 8500 mL/g.h usando-se aproximadamente 15 mg de catalisador em cada ensaio. A composição do gás à saída foi analisada on-line por cromatografia gasosa utilizando uma coluna Restek ShinCarbon ST ($L=2.0$ m, $\phi=1/8$ in., ID=1mm, 100/200 mesh) e um cromatógrafo gasoso da marca Agilent 4890D com um detetor de condutividade térmica (TDC) e uma válvula de 6 portas com um loop de 0.250 μL .

Os difractogramas de XRD foram obtidos no difractómetro PANalytical X’Pert Pro, radiação monocromática de Cu, ($k = 1.5406$ Å). Os parâmetros operacionais foram os seguintes: voltagem = 40 kV; corrente = 35 mA; $2\theta = 19-81^\circ$ com um “step size” de 0.03° a uma velocidade de 0,003s.

O tamanho médio das partículas foi calculado com o auxílio da equação de Scherrer (1) onde d é o tamanho do cristal; λ é o comprimento de onda do raios-X (radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15418$ nm); β é largura a meia altura do pico, θ é ângulo de Bragg e K é a constante de Scherrer que pode variar tipicamente entre 0,8 e 1,39 e que para partículas esféricas é aproximadamente 0,9.

$$d = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (1)$$

A morfologia e a composição superficial dos materiais sintetizados, foram analisadas/medidas por SEM/EDS no Microlab no Instituto Superior Técnico usando um microscópio eletrónico de varrimento FE-SEM JEOL JSM-6500F, operando entre 15-20 keV e 80 μA . A este equipamento está acoplado um sistema de dispersão de energia (EDS), tendo-se assim analisado a composição química dos compostos (análise pontual em vários locais da amostra).

3. Resultados e discussão

A caracterização por difração de raios X (pós) confirma a presença apenas das fases correspondentes aos óxidos de níquel (fase cúbica) e óxido do actínico (ThO_2 , UO_3), similares aos já apresentados em [9].

A partir da risca de difração mais intensa foram calculados os tamanhos das partículas (*crystalites*) para cada fase, tendo-se obtido para NiO 18 ± 1 nm e para ThO_2 16 ± 1 nm no caso do óxido bimetálico de Ni-Th e sensivelmente o dobro no caso do óxido

bimetálico de Ni-U (NiO 32 ± 1 nm e UO_3 38 ± 1 nm). Após reação, foi para ambos os catalisadores observada a formação de níquel metálico (21 ± 1 nm no caso Ni-Th e 37 ± 1 nm no caso do Ni-U) e a redução da fase de UO_3 a UO_2 (30 ± 1 nm).

As amostras foram também caracterizadas por SEM-EDS, onde foi possível observar uma estrutura esponjosa (aberta), constituída por nanopartículas de granulometria esférica, nas quais os dois metais estão presentes. A figura 1 exemplifica o tipo de imagens obtidas para o catalisador de Ni-U.

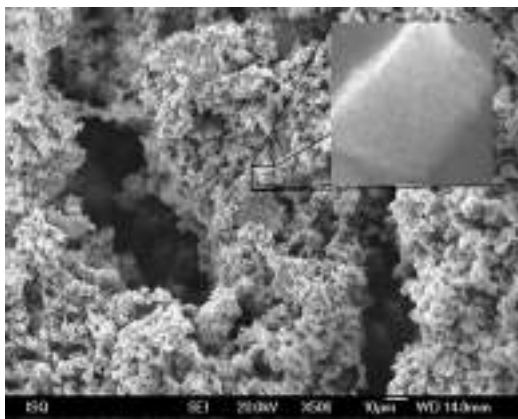


Figura 1. Imagem de SEM das nanopartículas de Ni-U.

Na tabela 1 são apresentados os resultados obtidos a diferentes temperaturas para a reação de oxidação do metano. Independentemente do agente oxidante, os catalisadores níquel - actínídeo ($NiO.ThO_2$, $NiO.UO_3$) apresentam uma boa performance catalítica e uma elevada seletividade para o gás de síntese para temperaturas ≥ 650 °C sendo os melhores resultados aqueles obtidos com dióxido de carbono. Destaca-se o óxido bimetálico de Ni-U a 750 °C com 99,9 % de conversão de metano e produção seletiva do gás de síntese.

Tabela 1. Efeito dos agentes oxidantes na atividade e seletividade dos óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f* (GHSV=8500 mL/g.h).

| Óxido | T (°C) | Conv. CH_4 (%) | | Sel. H_2 (%) | | Sel. CO (%) | |
|-------|--------|------------------|--------|----------------|--------|---------------|--------|
| | | O_2 [9] | CO_2 | O_2 | CO_2 | O_2 | CO_2 |
| Ni-Th | 550 | 47,9 | 71,8 | 77,0 | 69,6 | 52,1 | 100 |
| | 650 | 63,9 | 94,1 | 90,7 | 94,2 | 77,5 | 100 |
| | 750 | 92,5 | 97,4 | 98,5 | 97,3 | 93,9 | 100 |
| Ni-U | 550 | 5,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100 |
| | 650 | 74,1 | 97,9 | 93,2 | 98,2 | 81,7 | 100 |
| | 750 | 91,1 | 99,9 | 98,2 | 99,9 | 92,3 | 100 |

Foram também efetuados estudos de estabilidade temporal. Foi possível verificar que independentemente do agente oxidante a conversão de CH_4 e seletividade em gás de síntese se mantêm estáveis ao longo de 60 h sob a mistura gasosa.

É conhecido que quando o agente oxidante é o CO_2 a formação de “coke” na superfície de catalisadores de níquel é normalmente maior do que quando o agente oxidante é o oxigênio [4]. Assim sendo, os resultados obtidos vêm comprovar a boa resistência dos óxidos bimetálicos Ni-actínídeo à formação de “coke” e consequente desativação. Isto é tanto mais importante quanto os melhores resultados deste estudo são os obtidos usando o CO_2 como agente oxidante. No entanto, este é um assunto ainda em estudo.

4. Conclusões

Os óxidos bimetálicos de níquel - actínídeo são ativos e seletivos para a oxidação do metano com CO_2 , em particular, o catalisador de urânio. Apresentaram também uma elevada estabilidade (≈ 60 h) o que é pouco usual para catalisadores de níquel. Os resultados obtidos confirmam a enorme potencialidade dos catalisadores contendo elementos do bloco *f* para este tipo de reação e eventual aplicação prática.

5. Agradecimentos

Os autores do C²TN/IST agradecem à FCT pelo suporte financeiro (projeto UID/Multi/04349/2013).

6. Referências

- [1] B. C. Enger, R. Lodeng, A. Holmen, *Appl. Catal. A- Gen.* 346 (2008) 1.
- [2] A. Holmen, *Catal. Today* 142 (2009) 2.
- [3] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Cat. Rev. - Sci. Eng.* 41 (1999) 1
- [4] C. J. Liu, J. Y. Ye, J. J. Jiang, Y. X. Pan, *Chemcatchem* 3 (2011) 529.
- [5] A. Beretta, G. Groppi, M. Lualdi, I. Tavazzi, P. Forzatti, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3825.
- [6] H. M. Liu, D. H. He, *Catal. Surv. Asia* 16 (2012) 53.
- [7] L. Li, S. C. He, Y. Y. Song, J. Zhao, W. J. Ji, C. T. Au, *J. Catal.* 288 (2012) 54.
- [8] A. Worayingyong, P. Kangvansura, S. Ausadasuk, P. Praserttham, *Colloid Surface A* 315 (2008) 217.
- [9] Joaquim B. Branco, Ana C. Ferreira, T. Almeida Gasche, Gervásio Pimenta, João P. Leal, *Adv. Synth. Catal.* 356 (2014) 3048 – 3058.

CATALISADORES DO TIPO Ni-Ga OBTIDOS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO ASSISTIDO POR SURFACTANTE APLICADO NA HIDROGENAÇÃO DO CO₂ A METANOL EM BAIXA PRESSÃO

Letícia F. Rasteiro^a, Francielle C.F. Marcos^b, Elisabete M. Assaf^{a,*}

^a Departamento de Físico-Química / Instituto de Química de São Carlos (IQSC) / Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, Brasil

^b Departamento de Engenharia Química / Escola Politécnica / Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil

*E-mail: eassaf@iqsc.usp.br

Resumo

Foram investigadas as propriedades de catalisadores do tipo Ni-Ga sintetizados pelo método de co-precipitação assistido por surfactante na reação de hidrogenação do CO₂ a baixa pressão. O surfactante utilizado foi o CTAB e sua quantidade na síntese foi variada, sendo 0, 1 e 6%. A reação catalítica foi realizada a baixa pressão (10 bar), 225°C e com uma proporção de H₂:CO₂ de 3:1. O catalisador C_6% foi o que apresentou maior atividade dentre os avaliados, demonstrando que a diminuição do tamanho de cristalito e o aumento da basicidade influenciaram positivamente em sua atividade catalítica. Os resultados mostraram que catalisadores do tipo Ni-Ga preparados por co-precipitação assistida por surfactante são promissores para a hidrogenação de CO₂ a baixa pressão e que os surfactantes exercem influência positiva sobre as propriedades físico-químicas dos catalisadores.

Palavras chave: Surfactante, CO₂, hidrogenação, catalisadores, NiGa.

Abstract

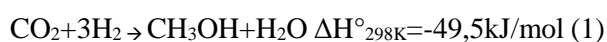
The catalytic properties of Ni-Ga catalysts synthesized by the surfactant-assisted co-precipitation method in the low pressure CO₂ hydrogenation reaction were investigated. The surfactant used was CTAB and its amount in the synthesis was varied, being 0, 1 and 6%. The catalytic reaction was carried out at low pressure (10 bar), at 225 ° C and with an H₂: CO₂ ratio of 3: 1. The C_6% catalyst showed the highest activity among the three evaluated, demonstrating that the decrease in crystallite size and the increase in basicity had a positive influence on its catalytic activity. The results showed that Ni-Ga type catalysts prepared by surfactant co-precipitation are promising for the hydrogenation of CO₂ at low pressure and that the surfactants exert a positive influence on the physico-chemical properties of the catalysts.

Keywords: Surfactant, CO₂, hydrogenation, catalysts, NiGa.

1. Introdução

Desde o início da revolução industrial têm se desenvolvido diversas tecnologias que trouxeram avanços em todos os setores econômicos. Como consequência, o aumento das emissões do CO₂, considerado atualmente o grande responsável pelo aquecimento global [1,2]. Sabendo disso, a comunidade científica têm estudado formas para capturar e utilizar o CO₂ presente na atmosfera, *carbon capture and utilization (CCU)*. O CO₂ após capturado pode ser convertido em produtos de maior valor agregado, como o dimetil-éter, ácido fórmico e metanol [3].

O metanol é um insumo de grande interesse industrial, pois ele é largamente utilizado na indústria de plásticos e como precursor na síntese de intermediários químicos. A demanda mundial de metanol em 2016 superou 80 milhões de toneladas e as perspectivas são que sua produção atinja 100 milhões de toneladas em 2020 [4]. O metanol é produzido atualmente a partir do CO, CO₂ e H₂ (derivados de recursos não-renováveis) em um processo a alta pressão (50-100 bar) utilizando Cu/ZnO/Al₂O₃ como catalisador [5]. Este catalisador apesar de ser utilizado atualmente na indústria para a síntese de metanol ainda possui alguns problemas, como a necessidade de trabalhar em pressões elevadas, o que gera um alto custo operacional, além de uma produção significativa de CO através da reação *RWGS (Reverse Water-Gas Shift)*. Esta é a principal reação que compete com a hidrogenação do CO₂ a metanol, como mostram as equações 1 e 2 [4].



Catalisadores provenientes de ligas metálicas de Ni-Ga têm se apresentado promissores em um estudo teórico da hidrogenação do CO₂ a metanol [6]. Diferente do catalisador utilizado atualmente na indústria, a liga Ni-Ga traz a vantagem de poder se trabalhar em pressões baixas ou até ambiente, levando a uma grande economia energética. A utilização deste tipo de catalisador nessa reação é recente e ainda pouco estudada, fornecendo um bom ponto de partida para um novo sistema catalítico baseado em metais não preciosos.

A escolha do método de síntese também é de grande importância e pode favorecer diferentes propriedades físico-químicas para o material. O método por co-precipitação é um método simples e gera características bastantes desejáveis para a catálise, como a formação de materiais em escala nanométrica [7]. Sabe-se que a eficiência catalítica dos metais aumenta com a diminuição do tamanho

de partícula, no entanto, ao reduzir o tamanho das partículas a probabilidade das mesmas se agregarem aumenta, principalmente ao serem submetidas a tratamento térmico [8]. Com o intuito de prevenir essa agregação, as nanopartículas metálicas são frequentemente sintetizadas na presença de um estabilizador, como os surfactantes, os quais evitam esta aglomeração e controlam o tamanho das partículas [8]. A adição de surfactantes, o controle do pH, o tempo de reação e a temperatura utilizada podem influenciar nas propriedades físico-químicas das nanopartículas [9].

O tipo e a concentração do surfactante na síntese também poderá influenciar nas propriedades do material [10]. Todo surfactante possui uma concentração micelar crítica (CMC), onde acima deste valor o surfactante tende a formar micelas que orientam o crescimento em determinadas direções, alterando a morfologia do cristalito. Quando é utilizado uma quantidade baixa de surfactante, inferior a CMC, o mesmo se adsorve nas faces cristalinas crescentes e previne a aglomeração dos cristais, diminuindo assim o tamanho do cristalito [10,11].

Acredita-se que a preparação de catalisadores de Ni-Ga através do método de co-precipitação assistido por surfactante em diferentes porcentagens de surfactante irá favorecer propriedades altamente desejáveis para alavancar a atividade do catalisador. Pretende-se variar a concentração do surfactante em concentrações acima e abaixo da CMC.

Neste trabalho foi avaliado o efeito de diferentes teores de surfactante na síntese de catalisadores contendo a liga Ni-Ga para a reação de hidrogenação do CO₂ em metanol.

2. Experimental

2.1. Preparação dos catalisadores

A síntese foi realizada pelo método da co-precipitação assistida por surfactante. Os reagentes foram utilizados em quantidades para que a razão molar Ni/Ga fosse 5/3 e o surfactante adicionado foi variado de 0, 1 e 6% em massa em relação aos sais de gálio e níquel. Os sais Ni(NO₃)₂ e Ga(NO₃)₃ foram dissolvidos em H₂O destilada e deixado sob agitação por 10 minutos. Após a completa dissolução, o surfactante foi adicionado a mistura e deixado sob agitação por 2 h. Em seguida foi adicionado NH₄OH para que o pH da solução fosse ajustado a 9 para garantir a precipitação dos hidróxidos de gálio e níquel. A solução foi deixada sob agitação por 30 min e em seguida envelhecida por 24 h a temperatura ambiente. Após o envelhecimento, a solução foi centrifugada e o

sólido separado foi seco a 80 °C por 24 h. A amostra resultante foi chamada de amostra (A). Depois da secagem do material o mesmo foi calcinado em ar a 700°C durante 2 h para garantir a saída do surfactante e da formação dos óxidos de gálio e níquel, chamada de amostra (B). Por último foi realizada a redução da amostra (B) em H₂ a 700 °C durante 1 h, resultando na liga Ni-Ga desejada, chamada de amostra (C), nomenclatura conforme a porcentagem de CTAB presente: C_0%, C_1% e C_6%).

2.2. Caracterizações

Os materiais foram caracterizados pela técnica de difração de raios X. Os cálculos de tamanho de cristalito e a quantificação das fases cristalinas foram realizadas pelo método de Rietveld através do software TOPAS. Foram realizadas também medidas de dessorção de CO₂ a temperatura programada (TPD-CO₂) para quantificar os sítios básicos e redução a temperatura programada (TPR) para determinar a temperatura de redução das espécies oxidadas.

2.3. Reação catalítica

As reações de hidrogenação de CO₂ foram realizadas em um reator de alta pressão (Parr Instruments) a 10 bar contendo 0,240 g de catalisador diluído com 0,120 g de SiC inerte. Os catalisadores foram previamente reduzidos com hidrogênio (30 mL.min⁻¹) a 700 °C durante 1 h. Uma mistura gasosa de H₂ e CO₂ a uma proporção molar de 3:1 (45mL.min⁻¹/15mL.min⁻¹) foi injetada no reator através de controladores de fluxo de massa a uma velocidade espacial horária de gás de 20.000 L.kg.cat⁻¹.h⁻¹. Os experimentos foram realizados a 225 °C. Os produtos gasosos foram analisados em linha com um cromatógrafo a gás 7890A (Agilent Technologies) equipado com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização de chamas (FID).

3. Resultados e discussão

A Figura 1 mostra a difração de raios X com refinamento e quantificação das fases pelo método de Rietveld para os catalisadores apenas calcinados (Figura 1A) e para os reduzidos (Figura 1B). Analisando-se inicialmente os catalisadores calcinados nota-se que para os catalisadores B_0% e B_1% suas difrações mostram-se pouco cristalinas e com picos de baixa intensidade, porém ambas apresentaram 100% da fase cristalina NiGa₂O₄. Para o catalisador B_6% observa-se claramente uma aumento na cristalinidade da amostra, porém com a formação do NiO além da fase NiGa₂O₄. Isso sugere que a adição do

surfactante em maiores quantidades, B_6%, influenciou na cristalização do material, como já reportado pela literatura [12]. Além disso, observa-se que 1% de CTAB na síntese não foi suficiente para o surfactante exercer influência significativa na cristalização do material.

Através da difração de raios X das amostras reduzidas (Figura 1B) observa-se que todos os catalisadores apresentaram a liga Ni-Ga na razão 5/3, demonstrando que o objetivo de síntese foi alcançado. Os catalisadores que tiveram em sua síntese a adição do CTAB apresentaram além do Ni₅Ga₃, a fase Ni_{1,2}Ga_{0,7}, onde o catalisador C_1% foi o que apresentou esta fase em maior quantidade (15,5%) em relação aos demais. Através destas observações conclui-se que a adição do CTAB levou também a formação da fase Ni_{1,2}Ga_{0,7}, porém para as quantidades maiores de CTAB, como no caso do C_6%, a fase Ni_{1,2}Ga_{0,7} aparece em quantidade muito pequena.

Tabela 1. Tamanho de cristalito para os catalisadores reduzidos determinados por refinamento pelo método de Rietveld.

| Catalisador | Tamanho de cristalito (nm) | | Rwp |
|-------------|---------------------------------|-------------------------------------|-----|
| | Ni ₅ Ga ₃ | Ni _{1,2} Ga _{0,7} | |
| C_0% | 24,0 | - | 6,3 |
| C_1% | 23,6 | 24,3 | 5,1 |
| C_6% | 20,1 | 12,4 | 5,2 |

As quantidades de surfactante foram adicionadas para que a concentração do mesmo ficasse abaixo e acima da CMC do CTAB (CMC =0,9-1,0 mM), sendo o 1% abaixo (0,34 mM) e o 6% acima (2,4 mM). A CMC determina a concentração em que a formação de micelas irá se iniciar, portanto, no catalisador C_1% o surfactante apenas se encontra distribuído na solução e no catalisador C_6% ocorre a formação das micelas. Mudanças significativas também podem ser observadas na Tabela 1, que apresenta os resultados calculados de tamanho de cristalito para os catalisadores. Nota-se uma tendência na diminuição do tamanho de cristalito ao se aumentar a porcentagem de surfactante na síntese do catalisador. A diminuição confirma a vantagem do uso de surfactantes para diminuir o tamanho da partícula, o que é desejável para sua aplicação catalítica.

Na Figura 2 pode-se observar o perfil de redução a temperatura programada para os catalisadores preparados. Vê-se que ao aumentar a % de surfactante na síntese, ocorre uma diminuição da temperatura de redução da liga, o que pode ser associado com a diminuição do tamanho de

crystalito dos catalisadores e uma maior distribuição das partículas, ou seja, o surfactante evitou a aglomeração das nanopartículas, assim como era esperado.

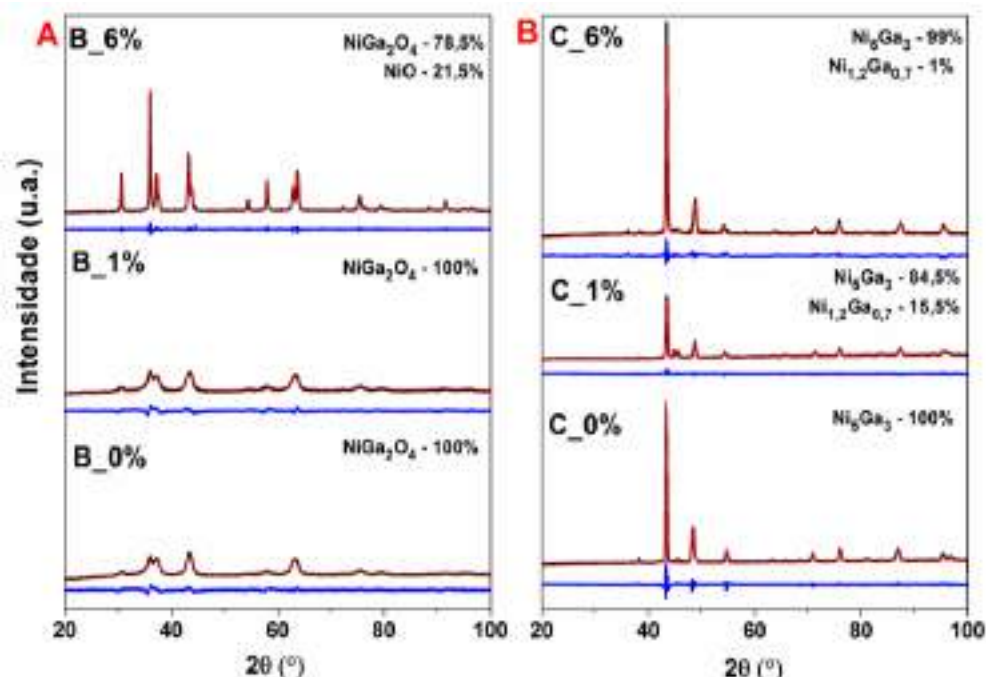


Figura 1. DRX dos catalisadores (A) após a calcinação e (B) após a redução.

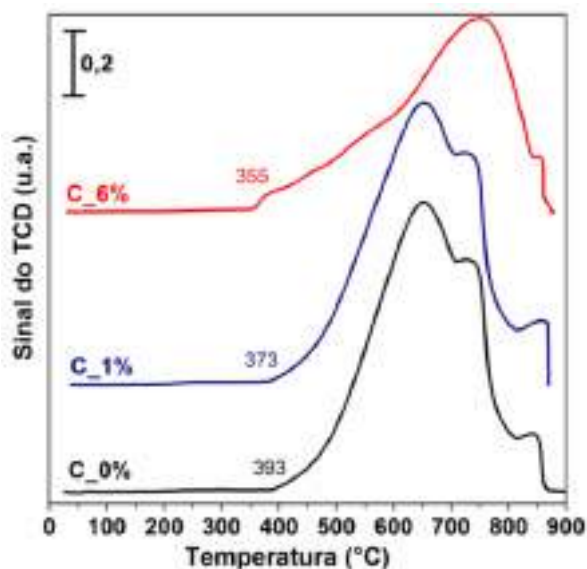


Figura 2. Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores.

Tabela 2. Resultados catalíticos dos catalisadores.

| Catalisador | Conversão CO ₂ (%) | Atividade (μmol CH ₃ OH/g _{cat} .min) |
|-------------|-------------------------------|---|
| C_0% | 5,7 | 29,2 |
| C_1% | 3,0 | 15,3 |
| C_6% | 4,6 | 36,9 |

A partir dos resultados catalíticos observados para cada catalisador (Tabela 2) nota-se que em

termos de conversão de CO₂ os catalisadores que obtiveram os melhores resultados foram o C_0% e o C_6%, aqueles que apresentaram 100 e 99% da fase Ni₅Ga₃, fase esta já reportada na literatura como provável fase mais ativa para esse tipo de reação catalítica. Porém eles levaram também a formação de CO e metano, não apresentados na tabela. A maior conversão do CO₂ pelo catalisador C_0% pode estar associada ao fato dele apresentar a fase Ni₅Ga₃ pura, sendo que os outros dois catalisadores apresentaram além desta, a fase Ni_{1,2}Ga_{0,7}. O catalisador C_1% que apresentou a menor quantidade da fase Ni₅Ga₃ foi o que mostrou a menor conversão dentre todos, comprovando que esta pode ser considerada a fase mais ativa para a conversão do CO₂ do que a fase Ni_{1,2}Ga_{0,7}.

Tabela 3. TPD-CO₂ para os catalisadores.

| Catalisador | Basicidade (μmol/g)* |
|-------------|----------------------|
| C_0% | 62,2 |
| C_1% | 39,0 |
| C_6% | 165,0 |

*Referentes ao intervalo de temperatura de 30-300°C.

Em termos da atividade dos catalisadores, observa-se através da Tabela 2 que o catalisador C_6% foi o que apresentou maior atividade, seguido pelo C_0% e por último o C_1%. Pode-se associar esta diferença da atividade dos catalisadores a quantidade de sítios básicos, TPD-CO₂ (Tabela 3). O catalisador C_6% apresentou

uma quantidade de sítios básicos elevada em relação aos outros catalisadores, o que explica a sua maior atividade catalítica para a síntese do metanol.

Os catalisadores estudados se mostraram bastante promissores, já que a reação foi realizada em um alto fluxo de CO₂ e H₂ e a baixa pressão (10 bar), diferente do que é visto na literatura para a grande maioria dos catalisadores desta reação. Além de sua síntese ter alcançado os objetivos desejados.

4. Conclusões

A partir deste estudo inicial notou-se o potencial de catalisadores do tipo Ni-Ga preparado pelo método de co-precipitação assistido por surfactante e como o surfactante apresenta uma influência positiva para os resultados catalíticos. O catalisador que apresentou a melhor atividade reacional foi o C_6%, aquele que possuía a maior quantidade de CTAB adicionado na síntese. Foi visto que a adição de CTAB diminuiu o tamanho de cristalito, evitou a aglomeração das nanopartículas e levou a formação de uma mistura de fases. As caracterizações também demonstraram que a maior atividade do catalisador C_6% se deve a presença da fase Ni₅Ga₃ e da maior quantidade de sítios básicos em relação aos outros catalisadores.

5. Agradecimentos

Este trabalho recebeu apoio da agência brasileira CAPES (1752351) e FAPESP-RCGI.

6. Referências

- [1] A. Andrea, A. Bansode, A. Urakawa, A. V Bavykina, T.A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Rev.*, 117 (14) (2017) 9804–9838.
- [2] D. Bellotti, M. Rivarolo, L. Magistri, A.F. Massardo, *Journal of CO₂ utilization*, 21 (2017) 132–138.
- [3] G. Bozzano, F. Manenti, 56 (2016) 71–105.
- [4] X. Zhen, Y. Wang, *Progress in Energy and Combustion Science*, 52 (2015) 477–493.
- [5] J. Graciani et al., *Science*, 345 (2014) 546–550.
- [6] F. Studt, I. Sharafutdinov, F. Abild-pedersen, C.F. Elkjær, J.S. Hummelshøj, S. Dahl, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, *Nature Chemistry*, (2014) 1–5.
- [7] H.F. Lu, R.Y. Hong, H.Z. Li, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 10127–10131.
- [8] Carreño et al., *Quim. Nova*, 25 (2002) 935-

942, 2002.

- [9] K. Holmberg, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274 (2004) 355–364.
- [10] M.S. Bakshi, *Cryst. Growth Des.*, 16 (2016) 1104–1133.
- [11] R.F. Ali, A.H. Nazemi, B.D. Gates, *Cryst. Growth Des.*, 17 (2017) 4637–4646.
- [12] L. Li, D. Mao, J. Yu, X. Guo, *Journal of Power Sources*, 279 (2015) 394–404.

PREPARACION Y COMPORTAMIENTO DE UN CATALIZADOR CORE-SHELL CuO-ZnO-ZrO₂@SAPO-11 PARA LA SINTESIS DIRECTA DE DIMETIL ÉTER**M. Sánchez-Contador, A. Ateka, P. Rodríguez-Vega*, J. Bilbao, A.T. Aguayo***Dpto. Ingeniería Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apartado 644, 48080, Bilbao, España***E-mail: pablo.rodriguezvega@ehu.eus***Resumen**

Se han estudiado las condiciones de preparación adecuadas (temperatura de calcinación y relación entre las funciones metálica y ácida) de un catalizador bifuncional con estructura core-shell (CZZr@S-11), utilizando CuO-ZnO-ZrO₂ (CZZr) como función metálica y SAPO-11 (S-11) como función ácida, teniendo como objetivo una configuración estable, activa y selectiva para la síntesis directa de dimetil éter (DME). El comportamiento del catalizador CZZr@S-11 (conversión de CO_x (CO+CO₂), rendimientos y selectividades de productos (DME, metanol e hidrocarburos, y estabilidad) se ha comparado con el del catalizador convencional (híbrido) CZZr/S-11, preparado por mezcla física de las funciones, mediante experimentos en reactor de lecho fijo (275 °C, 30 bar). Las ventajas de la estructura core-shell (mayor actividad, selectividad de DME y estabilidad, al atenuar la sinterización del Cu y la deposición de coque en la función ácida) son explicadas por la separación de las funciones y el confinamiento de las reacciones de síntesis de metanol y de deshidratación de este en cada una de las funciones, evitando los efectos desfavorables del contacto directo de las funciones en la partícula. El catalizador core-shell es especialmente interesante para la valorización de CO₂, que aumenta la concentración de H₂O y favorece la sinterización del Cu.

Palabras clave: catalizador core-shell, catalizador bifuncional, dimetil éter, metanol, SAPO-11, CuO-ZnO-ZrO₂

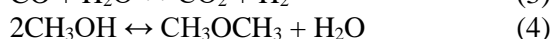
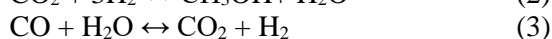
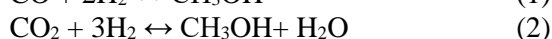
Abstract

The suitable preparation conditions (calcination temperature and relation between the metallic and acid functions) of a bifunctional catalyst with a core-shell structure (CZZr@S-11), using CuO-ZnO-ZrO₂ (CZZr) as a metallic function and SAPO-11 (S-11) as an acid function have been studied pursuing a stable, active and selective configuration for the direct synthesis of dimethyl ether (DME). The performance of the CZZr@S-11 catalyst (conversion of CO_x (CO + CO₂), products (DME, methanol and hydrocarbons) yields and selectivities, and stability) has been compared with that of the conventional CZZr/S-11 (hybrid) catalyst, prepared by physical mixture of the individual functions, by means of experiments in fixed bed reactor (275 °C, 30 bar). The advantages of the core-shell structure (greater activity, selectivity to DME and stability, by attenuating the sintering of Cu and the deposition of coke in the acid function) are explained by the separation of the functions and the confinement of the reactions of methanol synthesis and its dehydration in each individual function, avoiding the unfavorable effects derived from the direct contact of the functions in the particle. The core-shell catalyst is especially interesting for the valorization of CO₂, which increases the concentration of H₂O and favors the sintering of Cu.

Keywords: Core-shell catalyst, bifunctional catalyst, dimethyl ether, methanol, CO₂, SAPO-11, CuO-ZnO-ZrO₂

1. Introducción

El dimetil éter (DME) tiene un gran interés como combustible doméstico y de motores diesel [1], y como vector de H₂ mediante reformado [2], e intermedio para la producción de olefinas o aromáticos [3]. Además, la síntesis directa de DME, utilizando un catalizador bifuncional, es considerada la ruta idónea para la valorización de CO₂ a gran escala, co-alimentado con el gas de síntesis [4]. Las reacciones implicadas en la síntesis directa de DME desde gas de síntesis y CO₂ son:



Además, tienen lugar reacciones secundarias no deseadas, con formación de metano, parafinas ligeras y coque. La realización en el mismo reactor de la deshidratación de metanol (sobre la función ácida del catalizador), Ec. (4), desplaza el equilibrio termodinámico de las reacciones de síntesis de metanol, Ecs. (1) y (2), y WGS, Eq. (3), activadas por la función metálica. En consecuencia, la síntesis directa en una etapa, además de requerir un único reactor, tiene menos limitaciones termodinámicas que el proceso convencional de producción de DME con dos etapas, lo que favorece la conversión del CO₂ respecto a la síntesis de metanol [5] y al proceso con dos etapas [6].

El desarrollo de los catalizadores bifuncionales para la síntesis directa del DME ha recibido una gran atención en la Bibliografía [7] y recientemente se están explorando las ventajas de la estructura core-shell [8,9]. Entre estas ventajas, con la estructura core-shell se puede minimizar la sinterización del Cu, habitualmente utilizado en la función metálica, y los efectos desfavorables de la interacción entre las fases [10-12].

En este trabajo se han estudiado las etapas de preparación y la composición de un catalizador core-shell, preparado mediante recubrimiento físico, y se ha evaluado su comportamiento (conversión, rendimiento y selectividad productos, estabilidad) en la síntesis directa de DME desde gas de síntesis y CO₂, comparando los resultados con los del catalizador híbrido preparado por mezcla física de las funciones. La función metálica utilizada, CuO-ZnO-ZrO₂, se ha seleccionado por su buen comportamiento (actividad, selectividad y estabilidad) en la síntesis de metanol con CO₂ en la alimentación [13]. Como función ácida se ha utilizado el SAPO-11, cuyo comportamiento en la deshidratación del metanol se ha comprobado que

es mejor que el de otras funciones (SAPO-18 y zeolitas HZSM-5 sometidas a diferentes tratamientos de pasivación de la acidez) [14].

2. Experimental

2.1. Catalizadores

La función metálica CuO-ZnO-ZrO₂ para la síntesis de metanol (denominada CZZr posteriormente) se ha preparado con una relación atómica Cu:Zn:Zr de 2:1:1, mediante un método convencional de co-precipitación [13]. La síntesis de la función ácida, SAPO-11 (S-11) también ha sido descrita anteriormente [14].

El catalizador híbrido CZZr/S-11 se ha preparado por mezcla de las funciones CZZr y S-11, con una relación másica (M/A) 1:2. La mezcla fue peletizada, y posteriormente triturada y tamizada, para seleccionar el tamaño de 125-800 μm.

El catalizador core-shell CZZr@S-11 se ha preparado mediante recubrimiento físico de un núcleo de función metálica (tras peletización, trituración y selección del tamaño de 90-120 μm) con una cápsula externa de función ácida, utilizando como adhesivo una solución diluida de sílice (Ludox TMA-34, Adrich) [9]. Las partículas recubiertas se han secado (12 h a 110 °C) y calcinado a diferentes temperaturas (300-700 °C), para que adquieran la resistencia mecánica requerida en el reactor. Para su utilización se han seleccionado mediante tamizado las de 125-800 μm.

Las propiedades físicas y estructurales de las funciones individuales y de los catalizadores (algunos resultados no mostrados) se han caracterizado mediante diferentes técnicas: adsorción-desorción de N₂, espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX), microscopía electrónica de barrido (SEM), reducción a temperatura programada (TPR), espectrometría de emisión inductiva de plasma (ICP-OES) y quimisorción de N₂O. Las propiedades ácidas combinando la termogravimetría y calorimetría de adsorción diferencial de NH₃, y las características del coque, mediante oxidación a temperatura programada (TPO).

2.2 Condiciones e índices de reacción.

Los experimentos se han realizado en reactor de lecho fijo isoterma, en un equipo automatizado (PID Eng. & Tech. Microactivity Reference). Las condiciones de reacción han sido: 275 °C; 30 bar; tiempo espacial, 7.60 g_{cat} h mol⁻¹ (equivalente a 2.54 g_{CZZr} h mol⁻¹); tiempo, 24 h; alimentación,

H₂+CO+CO₂ con relaciones molares CO₂/CO_x=0.5 y H₂/CO_x= 3.

El análisis de los productos se realiza en línea, mediante cromatografía de gases (micro GC Varian CP-4900). A partir de los resultados, la conversión de CO_x (CO+CO₂) se ha calculado como la fracción convertida:

$$X_{CO_x} = \frac{F_{CO_x}^0 - F_{CO_x}}{F_{CO_x}^0} \cdot 100 \quad (5)$$

donde F_{CO_x}⁰ y F_{CO_x} son los caudales molares de CO y CO₂ a la entrada y salida del reactor, respectivamente.

El rendimiento de cada producto *i* se ha calculado a partir del caudal molar de salida de *i*, F_{*i*}, y el caudal molar alimentado de CO_x:

$$R_i = \frac{n_i \cdot F_i}{F_{CO_x}^0} \cdot 100 \quad (6)$$

donde n_{*i*} es el número de átomos de C en la molécula de *i*.

La selectividad (referida a los átomos de C en todos los productos (DME, metanol, y parafinas C₁-C₃) se ha calculado como:

$$S_i = \frac{n_i \cdot F_i}{\sum_i n_i \cdot F_i} \cdot 100 \quad (7)$$

3. Resultados y discusión

3.1 Preparación del core-shell

El aumento de la temperatura de calcinación en el intervalo 300-700 °C tiene el efecto favorable de aumentar la resistencia mecánica del catalizador core-shell, pero causando la sinterización parcial del Cu. En la Tabla 1 se observa este efecto sobre las propiedades superficiales y metálicas del catalizado CZZr@S-11. Se observa el deterioro de las propiedades superficiales al aumentar la temperatura (en particular por encima de 500 °C) y el efecto también adverso en las propiedades metálicas, debido a la sinterización del Cu.

Como consecuencia del deterioro de las propiedades, la temperatura de calcinación tiene un notable efecto en el comportamiento del catalizador (Figura 1) y por encima de 400 °C disminuye la conversión (Figura 1a), así como el rendimiento (Figura 1b) y la selectividad de DME (Figura 1c). Como consecuencia favorable de la sinterización del Cu, para 600 °C el catalizador queda equilibrado y los índices de reacción permanecen constantes con el tiempo. Este efecto

de la temperatura de calcinación en el comportamiento cinético (Figura 1) es acorde con el efecto en las propiedades del catalizador (Tabla 1). Así, al aumentar desde 400 a 500 °C, es afectada selectivamente la función metálica, lo que incide en la velocidad de síntesis de metanol, y por encima de 500 °C son afectadas las propiedades de las dos funciones del core-shell, disminuyendo la velocidad de las reacciones de síntesis de metanol y de deshidratación de éste a DME.

Tabla 1. Efecto de la temperatura de calcinación en las propiedades físicas y metálicas del catalizador core-shell CZZr@S-11 (con relación M/A de 1/1).

| Tc °C | S _{BET} m ² g ⁻¹ | V _m cm ³ g ⁻¹ | V _p cm ³ g ⁻¹ | S _{Cu} m ² _{Cu} g _{Cu} ⁻¹ | S' _{Cu} m ² _{Cu} g _{cat} ⁻¹ | D % |
|----------|--|---|---|---|---|--------|
| 300 | 109 | 0.017 | 0.299 | 33.8 | 6.0 | 5.2 |
| 400 | 108 | 0.020 | 0.292 | 30.1 | 5.3 | 4.6 |
| 500 | 102 | 0.022 | 0.291 | 12.6 | 2.2 | 1.9 |
| 600 | 77 | 0.018 | 0.294 | 10.2 | 1.8 | 1.6 |
| 700 | 55 | 0.013 | 0.208 | 7.6 | 1.3 | 1.2 |

De acuerdo con estos resultados se ha establecido la temperatura de calcinación de 400 °C como adecuada, porque el catalizador adquiere una resistencia mecánica suficiente y se alcanzan valores elevados de los índices de reacción, con una insignificante formación de parafinas.

El efecto de la relación entre las funciones (M/A) del catalizador CZZr@S-11 se ha estudiado en el intervalo 2/1-1/2. Para un mayor contenido de SAPO-11, la película exterior es excesivamente grande y las partículas calcinadas a 400 °C presentan problemas de ruptura. Los resultados a tiempo cero de conversión de CO_x y rendimientos de productos se muestran en la Figura 2. Se observa que la conversión aumenta notablemente al disminuir la relación M/A desde 2/1 hasta 1, y este aumento es menor al disminuir hasta 1/2. Además, para la relación 2/1 el producto mayoritario es el metanol y para la relación 1 es el DME, debido al mayor avance de la deshidratación del metanol. No se observa un efecto significativo de la relación M/A en el rendimiento de hidrocarburos, que es pequeño. Atendiendo a estos resultados se ha seleccionado como adecuada la relación M/A de 1/1, porque se obtiene una elevada actividad y rendimiento de DME, preservando la resistencia mecánica de la partícula de catalizador.

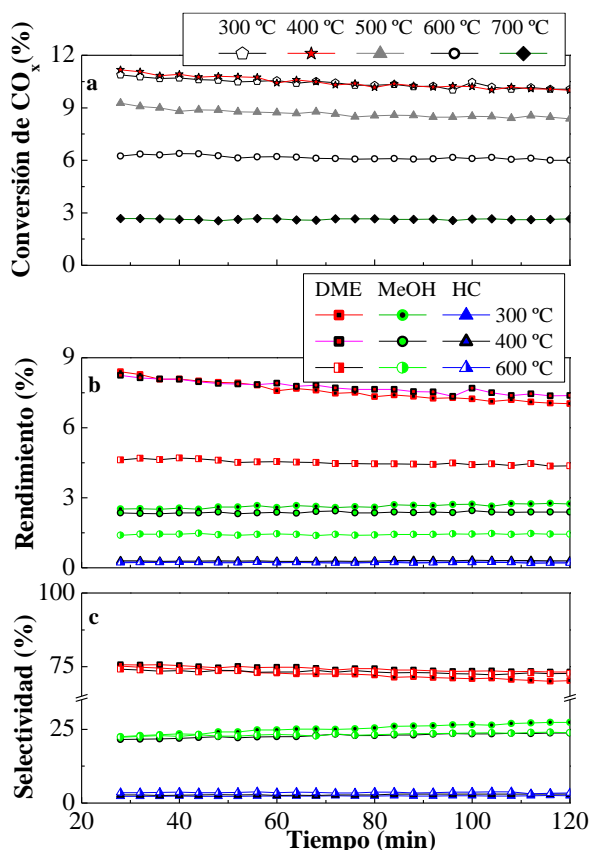


Figura 1. Efecto de la temperatura de calcinación del catalizador core-shell CZZr@S-11 (M/A = 1/1) en la evolución con el tiempo de la conversión de CO_x (a), rendimientos (b) y selectividades de productos (c).

En la Figura 3 se muestra la imagen SEM y el perfil EDX correspondiente a la partícula del catalizador CZZr@S-11, en el cual se determina la presencia de los componentes de la función CZZr en el núcleo de la partícula y de los correspondientes al S-11 en la periferia.

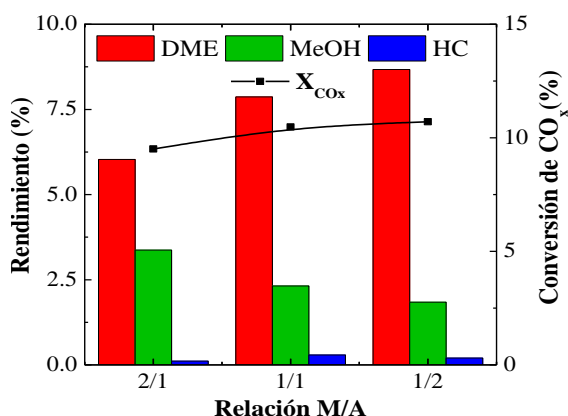


Figura 2. Efecto de la relación másica entre las funciones metálica y ácida del catalizador CZZr@S-11 en la conversión de CO_x y rendimiento de productos.

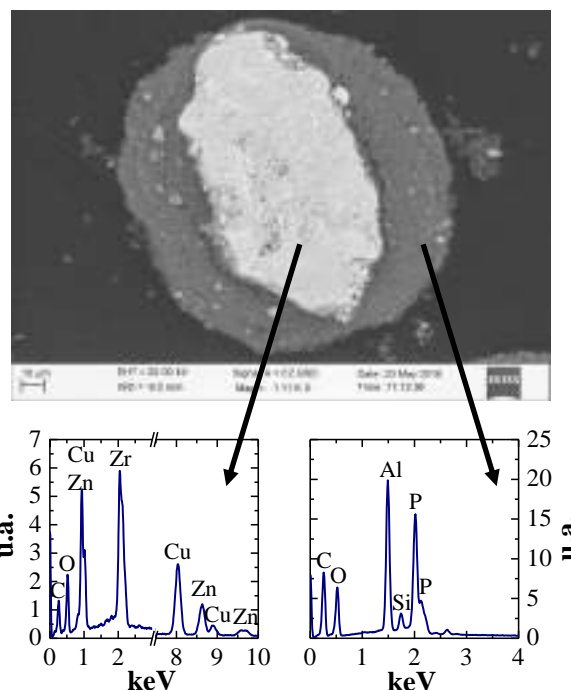


Figura 3. Imagen SEM de la sección de la partícula del catalizador CZZr@S-11, y análisis EDX.

3.2. Comparación de los catalizadores híbrido y core-shell

En la Tabla 2 se observan notables diferencias en las propiedades de los dos catalizadores. El catalizador core-shell CZZr@S-11 tiene mayores valores de la superficie BET, volumen de microporos y volumen de poros ($123 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.031 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y $0.300 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente) que el catalizador híbrido CZZr/S-11 ($88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.017 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y $0.220 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente). Este resultado pone de manifiesto la notable ventaja de la preparación de la estructura core-shell para preservar las propiedades del SAPO-11, evitando su peletización junto con la función CuO-ZnO-ZrO₂, cuyas partículas bloquean parcialmente las bocas de los microporos del SAPO-11.

El bloqueo de los microporos del SAPO-11 en el catalizador híbrido tiene como consecuencia la disminución de los centros ácidos accesibles al metanol. Comparando la acidez total y la fuerza ácida media de los catalizadores en la Tabla 2, los valores son de $0.168 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$ y $85 \text{ kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$ para el catalizador híbrido, y $0.186 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$ y $85 \text{ kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$, para el core-shell. Estos valores para el core-shell son solo ligeramente menores que los del SAPO-11 ($0.208 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$ y $89 \text{ kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$), lo que pone de manifiesto que el método de preparación es adecuado para preservar los centros ácidos del SAPO-11.

Sin embargo, al comparar en la Tabla 2 las propiedades superficiales del metal en los dos catalizadores, se observa que el catalizador

CZZr/S-11 tiene una mayor superficie metálica ($44.4 \text{ m}_{\text{Cu}}^2 \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1}$) y una mayor dispersión (6.8 %), que el CZZr@S-11 ($33.3 \text{ m}_{\text{Cu}}^2 \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1}$ y 5.1 %, respectivamente), lo que se justifica porque la temperatura de calcinación es de 300 °C para el catalizador CZZr/S-11 y de 400 °C para el CZZr@S-11, lo que provoca la sinterización parcial del Cu en este último. Además, contribuirá a las mejores propiedades superficiales del metal del catalizador CZZr/S-11, la presencia del SAPO-11 en contacto con la función metálica, facilitando el acceso de H_2 a esta en el análisis TPR. Por otro lado, comparando los resultados de la Tabla 2 ($33.3 \text{ m}_{\text{Cu}}^2 \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1}$ para M/A= 1/2) con los de la Tabla 1 ($30.1 \text{ m}_{\text{Cu}}^2 \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1}$ para M/A= 1/1), se observa que el mayor espesor de la capa externa de SAPO-11 contribuye a atenuar la sinterización del Cu en el núcleo.

Tabla 2. Comparación de las propiedades de la función metálica (CZZr), función ácida (S-11), y catalizadores, híbrido (CZZr/S-11, H) y core-shell (CZZr@S-11, CS).

| Cat. | S_{BET} m^2g^{-1} | V_m cm^3g^{-1} | V_p cm^3g^{-1} | S_{Cu} $\text{m}_{\text{Cu}}^2\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ | S'_{Cu} $\text{m}_{\text{Cu}}^2\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ | D % |
|------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--|--------|
| CZZr | 123 | 0.003 | 0.407 | 40.8 | 14.4 | 6.3 |
| S-11 | 155 | 0.050 | 0.206 | - | - | - |
| H | 88 | 0.017 | 0.220 | 44.4 | 5.2 | 6.8 |
| CS | 123 | 0.031 | 0.300 | 33.3 | 3.9 | 5.1 |

En la Figura 4 se observa que el rendimiento y selectividad de DME son mayores con el catalizador CZZr@S-11 (8.7 % and 81 %, respectivamente) que con el CZZr/S-11 (7 % and 77 %,) y además es menor la selectividad de hidrocarburos (1.9 % con el CZZr@S-11 and 2.6 % con el CZZr/S-11).

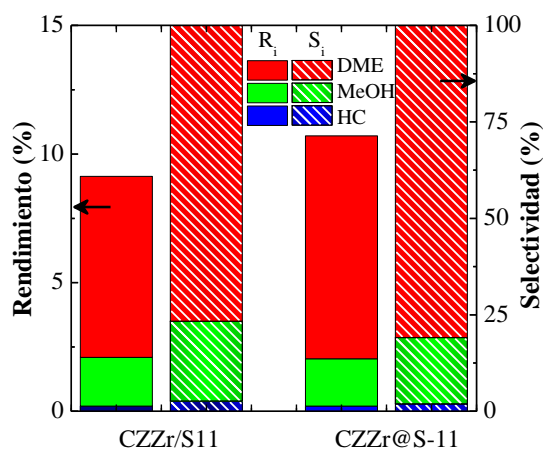


Figura 4. Comparación de los rendimientos y selectividades de productos con los catalizadores CZZr/S-11 y CZZr@S-11.

Al comparar la evolución con el tiempo de la conversión de CO_x y distribución de productos (Figura 5), se observa que la conversión a tiempo cero con el catalizador CZZr@S-11 (Figura 5b) es un 2 % mayor que con el CZZr/S-11 (Figura 5a). Además, la disminución con el tiempo de la conversión de CO_x y del rendimiento de DME es menor con el CZZr@S-11, disminuyendo estos valores en 24 h hasta el 8.3 % y 6.5 % respectivamente (6.4 % y 4.8 %, respectivamente con CZZr/S-11). Este resultado pone de manifiesto que la estructura core-shell contribuye a atenuar la desactivación del catalizador.

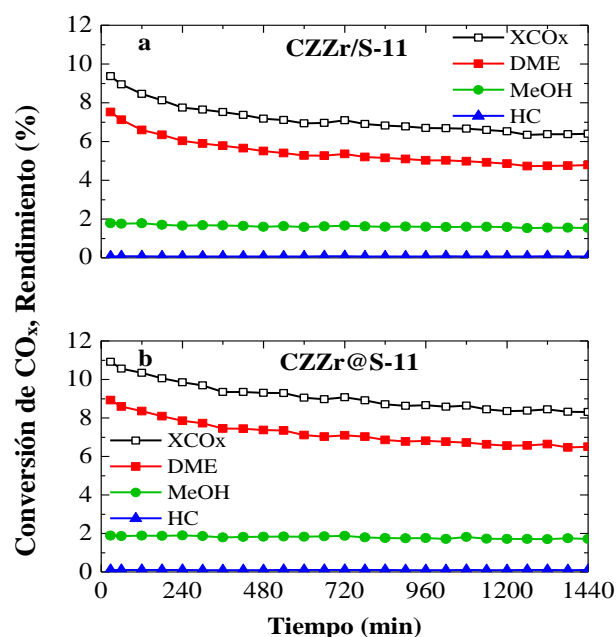


Figura 5. Evolución con el tiempo de la conversión de CO_x y rendimientos de productos, con los catalizadores CZZr/S-11 (a) y CZZr@S-11 (b).

La menor desactivación del catalizador CZZr@S-11 guarda relación con la diferente dinámica de formación de coque en los dos catalizadores. En la Figura 6 se comparan los perfiles TPO de combustión del coque depositado en los catalizadores desactivados. Los picos a baja y alta temperatura son atribuibles a la combustión del coque depositado en la función metálica (coque 1) (su combustión está catalizada por los centros de Cu), y de coque depositado en el SAPO-11 (coque 3), respectivamente, mientras el coque 2 está depositado en la interfase entre las dos funciones [15]. La casi inexistente interfase entre las dos funciones en la configuración core-shell minimiza la formación de coque 2 y también de coque 3, cuya formación se considera que es más lenta. Las causas de este efecto favorable son presumiblemente que: i) se evita la sinergia de los mecanismos de formación de coque; ii) se favorece

el flujo de vapor de agua, que atenúa la formación de coque en el SAPO-11, relacionada con la formación de hidrocarburos.

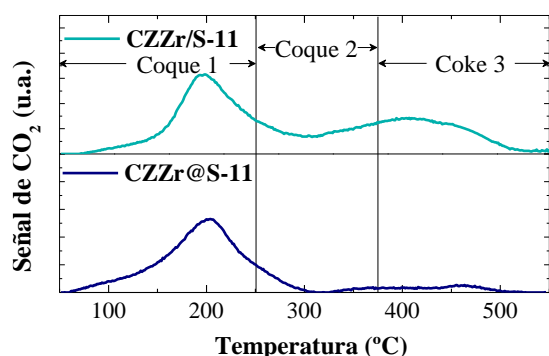


Figura 6. Perfiles TPO de combustión del coque depositado en los catalizadores CZZr/S-11 y CZZr@S-11.

4. Conclusiones

Las funciones CuO-ZnO-ZrO₂ y SAPO-11 son adecuadas como funciones metálica y ácida, respectivamente, para la preparación de un catalizador con la estructura core-shell mediante recubrimiento físico de la función metálica con la ácida, utilizando gel de sílice como adhesivo. El comportamiento del catalizador core-shell en la síntesis directa de DME es mejor que el del híbrido preparado con la misma composición, al ser más activo, selectivo a DME y estable.

El mejor comportamiento se justifica por el menor deterioro de las propiedades de la función ácida en la preparación, pero sobre todo porque se separan las regiones de la partícula en las que se efectúa cada reacción. Así, se favorece la salida del metanol formado en el núcleo y su conversión a DME, por el mejor contacto con la función ácida. Las causas de atenuación de la desactivación son presumiblemente: i) la atenuación de la sinterización del Cu al favorecer la salida del vapor de agua del núcleo, y evitar la migración del Cu y Zn hacia la función ácida; ii) la atenuación de la formación de coque, al favorecer el flujo de vapor de agua y evitar las sinergias de los mecanismos de formación de coque en cada función.

5. Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España (CTQ2013-46173-R y CTQ2016-77812-R), fondos FEDER y Gobierno Vasco (Proyecto IT748-13). Miguel Sánchez-Contador y Ainara Ateka agradecen la financiación de las becas postdoctorales del Departamento de

Educación, Universidades e Investigación del Gobierno Vasco (PRE_2013_1_841 y BFI09.69, respectivamente).

6. Referencias

- [1] S.H. Park, C.S. Lee. *Energy Conversion and Management* 86 (2014) 848.
- [2] L. Oar-Arteta, A. Remiro, A.T. Aguayo, J. Bilbao, A. G. Gayubo. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 54 (2015) 9722.
- [3] P. Pérez-Urriarte, A. Ateka, M. Gamero, A.T. Aguayo, J. Bilbao. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 55 (2016) 6569.
- [4] G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash. *Journal of Organic Chemistry* 74 (2009) 487.
- [5] A. Ateka, P. Pérez-Urriarte, M. Gamero, J. Ereña, A.T. Aguayo, J. Bilbao. *Energy* 120 (2017) 796.
- [6] M. De Falco, M. Capocelli, G. Centi. *Chemical Engineering Journal* 294 (2016) 400.
- [7] Q. Sun, X.-Q. Zhang, Y. Wang, A.-H. Lu. *Chinese Journal of Catalysis* 36 (2015) 683.
- [8] K. Pinkaew, G. Yang, T. Vitidsant, Y. Jin, C. Zeng, Y. Yoneyama, N. Tsubaki. *Fuel* 111 (2013) 727.
- [9] R. Phienluphon, K. Pinkaew, G. Yang, J. Li, Q. Wei, Y. Yoneyama, T. Vitidsant, N. Tsubaki. *Chemical Engineering Journal* 270 (2015) 605.
- [10] A. García-Trenco, A. Martínez. *Catalysis Today* 227 (2014) 144.
- [11] A. García-Trenco, A. Martínez. *Applied Catalysis A: General* 493 (2015) 40.
- [12] F. Dadgar, R. Myrstad, P. Pfeifer, A. Holmen, H. J. Venvik. *Catalysis Today* 270 (2016) 76.
- [13] M. Sánchez-Contador, A. Ateka, P. Rodríguez-Vega, J. Bilbao, A. T. Aguayo. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 57 (2018) 1169.
- [14] M. Sánchez-Contador, A. Ateka, A. T. Aguayo, J. Bilbao. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.02.022>.
- [15] J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, A.G. Gayubo, A. T. Aguayo. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 2238.

SÍNTESIS DE ZEOLITA ZSM-5 A PARTIR DE DIATOMITA NATURAL Y SU APLICACIÓN COMO CATALIZADOR EN LA CONVERSIÓN DE METANOL A OLEFINAS (MTO)

Ronald M. Lara Prado^a, Edgar Cardenas^{a,b}, Gustavo Garcia^a, Jorge Velasco^{a,c}, Saul Cabrera^{a,c}, Luis Lopez^{a,c,*}

^a *Química de Materiales, Catálisis y Petroquímica, Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia.*

^b *Chemical Technology, Luleå University of Technology, 971 87 Luleå, Sweden*

^c *Instituto del Gas Natural, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia*

*E-mail: llopez@umsa.bo

Resumen

En el presente trabajo se desarrolla una metodología de síntesis de zeolita ZSM-5 a partir de diatomita natural boliviana. La caracterización del material de partida así como el tratamiento ácido para su purificación fue realizada. Efectivamente, se obtuvo zeolita ZSM-5 con alto grado de cristalinidad. Posteriormente, la zeolita fue evaluada como catalizador en la reacción de metanol a olefinas (MTO) obteniendo una conversión de 95% y olefinas C₃-C₄ como productos mayoritarios. Estos resultados preliminares indican la potencial aplicación de materia prima natural para la producción de materiales de interés industrial, i.e. zeolita ZSM-5.

Palabras clave: Diatomita, ZSM-5, metanol a olefinas.

Abstract

In this work a synthesis methodology for zeolite ZSM-5 have been developed from Bolivian natural diatomite. The characterization of the starting material as well as the acid treatment for its purification was carried out. Effectively, ZSM-5 zeolite with high degree of crystallinity was obtained. Subsequently, the zeolite was evaluated as a catalyst in the reaction of methanol to olefins (MTO) obtaining a 95% conversion and C₃-C₄ olefins as major products. These preliminary results indicate the potential application of natural raw material for the production of materials of industrial interest, that is, ZSM-5 zeolite.

Keywords: Diatomite, ZSM-5, methanol to olefins.

1. Introducción

Una zeolita es una red ordenada de aluminosilicatos naturales o sintéticos; está clasificada dentro de la familia de tectosilicatos que estructuralmente presentan un arreglo tridimensional abierto que contiene cationes necesarios para equilibrar la carga electrostática del arreglo tetraédrico de unidades tetraédricas de sílice SiO_4 y alúmina (AlO_4) [1].

Entre los minerales más comunes encontrados en la naturaleza se encuentran las zeolitas, específicamente en rocas sedimentarias. Existen alrededor de 40 zeolitas naturales reportadas, entre los más conocidos están la clinoptilolita, erionita, chabacita, heulandita, mordenita, estilbita, y philipsite [1]. Las zeolitas naturales raramente se encuentran en estado puro, usualmente éstas se encuentran acompañadas en diversos grados de otros minerales como cuarzo, arcillas, metales en forma de óxidos o sales, etc. Esta razón hace que, en muchas aplicaciones comerciales donde uniformidad y pureza son esenciales, se excluyan a las zeolitas naturales, sin embargo, existen otras aplicaciones de igual importancia en donde su utilización viene a ser en abundantes cantidades y a muy bajo costo [2].

Una materia prima atractiva con alto contenido de sílice es la tierra de diatomeas o diatomita, un tipo de roca sedimentaria silíceo biológica. Contiene principalmente óxido de silicio amorfo derivado de sedimentos silíceos biogénicos (esqueletos de algas unicelulares, frústulos) y está disponible en grandes cantidades a bajo costo [3]. La diatomita al ser amorfo y rico en sílice, no requiere ningún tratamiento térmico para su activación o fuente de sílice adicional para su uso en la síntesis de zeolitas [4]. Sin embargo, la existencia de CaCO_3 y Fe como impurezas es bastante común en los materiales del tipo diatomita y tratamientos adecuados deben ser empleados para su purificación [5]. Por otra parte, el potasio, que es conocido por promover la formación de zeolita P [6], también es común en este tipo de materia prima lo que significa que se requiere una reducción de su contenido.

Las zeolitas han recibido mucha atención por la industria química y petrolera dado su alta estabilidad térmica, selectividad y alta actividad catalítica. Entre ellas la zeolita ZSM-5, un miembro de la familia de zeolitas con alto contenido de sílice tiene, ha sido ampliamente empleado en procesos catalíticos petroquímicos, refinación de petróleo y protección del medio ambiente, tales como craqueo, isomerización, aromatización y alquilación [7].

Actualmente, los métodos de preparación de zeolita ZSM-5 usando diatomita como materia prima puede ser clasificados en dos tipos: métodos in-situ y no in-situ. En el método in-situ, se usa una porción de la diatomita porosa como materia prima, mientras que en el otro como matriz para obtener zeolitas porosas jerárquicas. Para la estrategia no in-situ, todo de la diatomita se utiliza como materia prima para mejorar la tasa de utilización de las materias primas y obtener alta cristalinidad de zeolita ZSM-5 [8, 9].

Tradicionalmente, la obtención de ZSM-5 requiere del surfactante bromuro de tetrapropilamonio (TPA) el cual es un reactivo bastante costoso. El método de preparación tiempos largos de cristalización de entre 40 horas a 6 días. En el presente trabajo, mostramos la síntesis de zeolita ZSM-5 utilizando tierra de diatomeas (diatomita natural) de la región de Potosí en Bolivia, utilizando surfactantes más simples y económicas como: etilendiamina (EDA) y dietilamina (DEA). No se utiliza otra fuente de silicio adicional.

Los resultados obtenidos nos indican la formación de la zeolita ZSM-5 con buena cristalinidad a partir de diatomita natural. Los resultados en la síntesis de olefinas utilizando la zeolita ZSM-5 muestran alta selectividad hacia olefinas mayores (C_4 y C_5).

2. Experimental

2.1. Síntesis de ZSM-5 a partir de Diatomita

Se utilizó diatomita procedente de la zona Murmuntani, en la región de Potosí de Bolivia. Se utilizó ácido sulfúrico para eliminar las impurezas de la tierra de diatomeas. La alcalinidad de la mezcla de síntesis fue regulada con hidróxido de sodio. Se empleó etilendiamina (EDA), dietilamina (DEA) y tetrapropil amonio (TPA) como surfactantes orgánicos. La relación molar utilizada fue:

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,18$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=30$;
 $\text{SiO}_2/\text{surfactante}=7$

2.2. Técnicas de caracterización

Se utilizaron los siguientes métodos de caracterización:

- Fisorción con N_2 .
- Difracción de rayos X en polvo.
- Microscopía electrónica de barrido.

2.3. Pruebas catalíticas reacción MTO

Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor de lecho fijo con flujo descendente. El diámetro interno del reactor fue de 8.3 mm, en el

cual se cargaron 500 mg de catalizador. Antes de la prueba, el catalizador fue activado en flujo de Aire durante 3 h a 500°C.

El análisis de productos se realizó en un cromatógrafo de gases en línea con el reactor con calefactores para evitar la condensación de los productos. Los productos se analizaron en un detector de ionización a la llama usando el método de normalización interna.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

La micrografía SEM de la Figura 1 muestra la morfología de las algas fosilizadas además de cristales de cuarzo y pequeñas cantidades de arcillas. El difractograma de rayos X de la Figura 2 muestra al material de partida, diatomita, en forma natural así como la tratada acídicamente. Esta figura de la diatomita natural, nos indica la presencia de material amorfo correspondiente a SiO₂ de la diatomita, además de Halita (NaCl), carbonato de calcio (CaCO₃) y cuarzo. La relación SiO₂/Al₂O₃ de este material es de 15. Posterior al tratamiento ácido se evidencia que las impurezas salinas fueron removidas del material, quedando la materia amorfa de diatomita, cuarzo y muscovita. La relación SiO₂/Al₂O₃ de este material tratado es de 46.

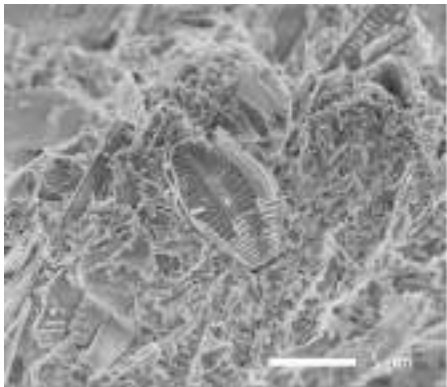


Figura 1. Micrografía SEM de diatomita natural.

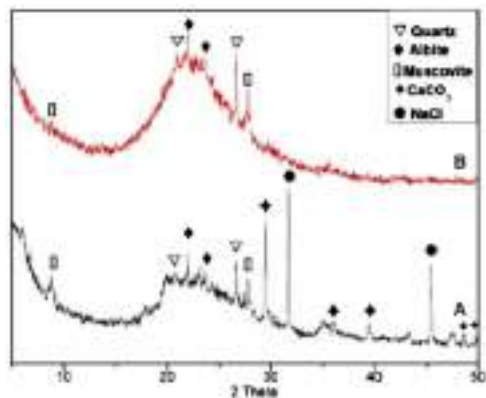


Figura 2. Perfiles de difracción de rayos X para la Diatomita Natural (A) y con tratamiento ácido (B).

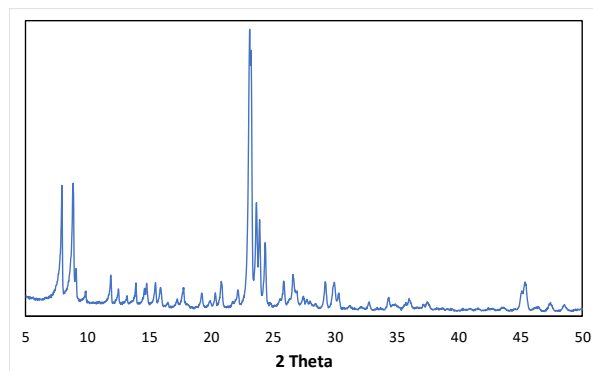


Figura 3. Perfil de difracción de rayos X de la zeolita ZSm-5 obtenida a partir de Diatomita Natural.

La Figura 3 indica la formación de la zeolita ZSM-5 de acuerdo a los picos máximos característicos: 7.9, 8.9, 23.0 y 23.9*2θ.

3.2. Reacción MTO

Resultados preliminares de la conversión de metanol se muestran en las Figuras 4 y 5. La reacción alcanza el estado pseudo-estacionario tras 10 horas de reacción. Se observa que la conversión de metanol llega hasta un 95%. Los principales productos son olefinas de cadena entre C₂ y C₅, parafinas entre C₃ y C₅ y finalmente compuestos C₆₊.

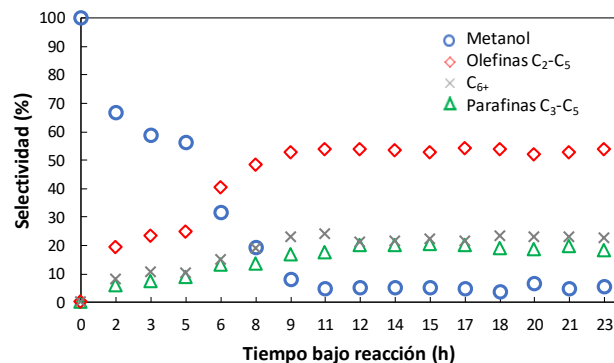


Figura 4. Conversión de metanol en olefinas (MTO) sobre la zeolita ZSM-5 a 300°C, SV=1 h⁻¹.

Entre las olefinas obtenidas, se observa que butenos y pentenos son los mayoritarios, mientras que eteno y propeno son los compuestos minoritarios, Figura 5.

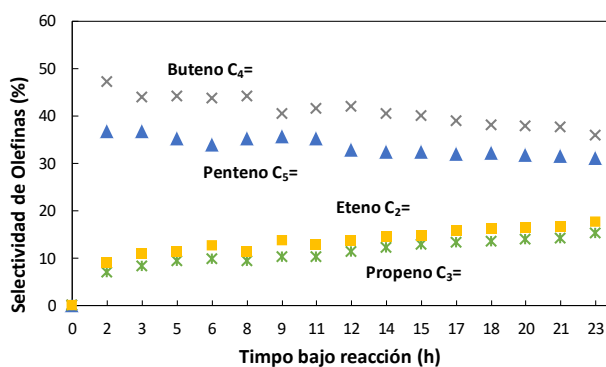


Figura 5. Distribución de productos entre compuestos no saturados (olefinas) a 300°C, SV=1 h⁻¹.

Actualmente se realizan experimentos complementarios para la comparación de zeolita obtenida con diferentes surfactantes (EDA y DEA). Estos resultados serán expuestos en el congreso CICAT 2018.

4. Conclusiones

El presente estudio provee rutas alternativas para producir zeolitas semi-sintéticas a partir de materia prima boliviana de bajo costo. Se utilizó diatomita como fuente para obtener la zeolita ZSM-5. Los materiales de partida, así como los materiales intermedios y productos zeolíticos finales fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X (DRX) y plasma acoplado (ICP-SFMS). La zeolita obtenida fue evaluada en la conversión de metanol a olefinas (MTO), obteniendo resultados interesantes. En particular hacia la selectividad a olefinas mayores (C₃ y C₄). Estos resultados preliminares indican la potencial aplicación de materia prima natural para la producción de materiales de interés industrial, i.e. zeolita ZSM-5.

5. Agradecimientos

El presente trabajo es financiado parcialmente por las instituciones TWAS, SIDA y la Universidad Mayor de San Andrés.

6. Referencias

[1] D.W. Breck, *Synthesis and Properties of Union Carbide Zeolites L, X and Y*, in: Conference at University of London, 1967, pp. 47-61.

[2] M. Mezni, A. Hamzaoui, N. Hamdi, E. Srasra, *Applied Clay Science* 52 (2011) 209-218.

[3] S.É. Ivanov, A.V. Belyakov, *Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)* 65 (2008) 48-51.

[4] K. Rangsrivatananon, A. Chaisena, C. Thongkasam, *Journal of Porous Materials* 15 (2008) 499-505.

[5] X. Liu, C. Yang, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, *Chemical Engineering Journal* 243 (2014) 192-196.

[6] M. Murat, A. Amokrane, J.P. Bastide, L. Montanaro, *Clay Minerals* 27 (1992) 119-130.

[7] Yang Li, et al. *Synthesis of ZSM-5 zeolite from diatomite for fluid catalytic cracking (FCC) application*, *Appl Petrochem Res* (2015) 5:347-353.

[8] Zhang K, Liu Y, Zhao J, Liu C (2012) *Hierarchical porous ZSM-5 zeolite synthesized by in situ zeolitization and its coke deposition resistance in aromatization reaction*. *Chin J Chem* 30(3):597-603

[9] Shan W, Zhang Y, Wang Y, Xia J, Tang Y (2004) *Synthesis of meso-/macroporous zeolite (Fe, Al)-ZSM-5 microspheres from diatomite*. *Chem Lett* 33(3):270-271.

IRIDIUM-SUPPORTED SBA-15 MODIFIED WITH Ga AND Al AS A HIGHLY ACTIVE CATALYST IN THE HYDRODENITROGENATION OF QUINOLINE

Brenda C. Ledesma^a, Verónica A. Valles^a, María L. Martínez^a and Andrea R. Beltramone^{a*}

^a*Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina.*

*Corresponding author: abeltramone@frc.utn.edu.ar

Resumen

Se estudió Ir soportado en SBA-15 en la hidrodensnitrógenación (HDN) de quinolina como un compuesto de nitrógeno modelo. La actividad se mejoró cuando el soporte de Si-SBA-15 se modificó con Ga y Al. La caracterización de los catalizadores se realizó por XRD, adsorción de N₂, quimisorción de H₂, TEM, TPR, RMN y Py-FTIR. La dispersión y la naturaleza de las especies de iridio se vieron influenciadas por las características del soporte. Se observó una mejor actividad para la eliminación del átomo de nitrógeno con Ir-Ga-SBA-15 en comparación con Ir-Al-SBA-15 a 250 y 300 ° C. La actividad potenciada se atribuyó a la dispersión particularmente buena de los centros catalíticos de iridio y al efecto sinérgico de los sitios ácidos de Bronsted y Lewis, derivados de la incorporación de Ga o Al. Ga-SBA-15 con 1% en peso de carga de iridio fue el catalizador más activo para HDN de quinolina. El 95% de la eliminación de nitrógeno se logró en un tiempo corto en condiciones leves.

Palabras clave: Ir; quinolina; HDN; aluminio; galio.

Abstract

Ir-supported SBA-15 was studied in the hydrodenitrogenation (HDN) of quinoline as a model nitrogen compound. The activity was improved when Si-SBA-15 support was modified with Ga and Al. Characterization of the catalysts was performed by XRD, N₂ adsorption, XPS, H₂ chemisorption, TEM, TPR, NMR and Py-FTIR. Dispersion and nature of the iridium species depended on the characteristics of the support. Better activity for the elimination of the nitrogen atom was observed with Ir-Ga-SBA-15 as compared to Ir-Al-SBA-15 at 250 and 300°C. However, the TON value for Ir-Al-SBA-15 was higher than Ir-Ga-SBA-15 at 300°C, indicating the influence of the stronger Bronsted acidity in the elimination of the nitrogen atom at higher temperature. The enhanced activity was attributed to the particularly good dispersion of the iridium catalytic centers and to the synergic effect of Bronsted and Lewis acid sites, derived from Ga or Al incorporation. Ga-SBA-15 with 1 wt.% of iridium loading was the most active catalyst for HDN of quinoline. 95% of nitrogen elimination was attained at short time in mild conditions. The reusability of the catalyst presents it as potential catalyst for HDN process.

Keywords: Ir; quinoline; HDN; aluminum; gallium.

Introduction

Serious worldwide environmental damage is produced mainly by air pollution, thus it is currently researched. Acid rain is formed when nitrogen oxides and sulfur, produced by the burning of fossil fuels, combine with moisture in the atmosphere, producing nitric and sulfuric acids. Catalytic hydrotreating (HDT) is an important process in petroleum refining and is used to remove about 90% of contaminants, such as sulfur, nitrogen, oxygen and metals from liquid petroleum fractions. Over the last ten years, hydrodenitrogenation (HDN) has assumed a major role due to increasingly heavy feeds [1-3]. The two-stage processing strategy, where the first stage uses alumina-supported cobalt (or nickel) and molybdenum catalysts, while the second stage applies high-activity noble metal catalyst, is now considered as a good alternative in the HDT process. SBA-15 is an interesting material due to its structural characteristics. In addition, the insertion of a metal ion, such as aluminum, in the neutral silica framework allows modifying the surface properties of the mesoporous [4]. Investigations about the incorporation of Al³⁺, Zr⁴⁺ or Ti⁴⁺ into the silicate matrix, report an increasing in the stability and acidity of the mesoporous silica, modifying the interaction between the active species and the surface, and affecting dispersion and reducibility [5, 6]. It is well known that incorporation into SBA-15 frameworks of aluminum introduces both, Brønsted and Lewis acidity [7]. However, only few studies have approached gallium-modified mesoporous materials as cases of acid. The incorporation of gallium into a siliceous framework induces the creation of Brønsted and Lewis acidity [8].

In a previous work, we researched the effect of inhibition of basic and non-basic nitrogen compounds on the hydrogenation of tetralin [9]. We also found that the rate of C–N bond cleavage reactions increased with the acidity of catalysts [10]. The aim of this work is to find a better support in order to improve the nature and dispersion of the active catalytic sites. The effect of the acidity on the reaction is also evaluated; for that reason, a mesoporous SBA-15 material was modified with Ga and Al in order to generate an adequate environment to enhance the dispersion, reducibility and nature of the iridium species responsible for the reaction. The high-activity and high-stability catalyst could be applied to a second stage of quinoline HDN.

1. Experimental

1.1. Preparation of Al-SBA-15 and Ga-SBA-15.

The synthesis of mesoporous SBA-15 was performed according to Zhao et al. [11]. P123 was used as a template and TEOS as a source of Si. The pH was regulated with HCl 2M (pH = 1). The molar ratio of the synthesis was 1TEOS: 158 H₂O: 6HCl: 1.6x10⁻² P123.

Al or Ga was incorporated into the as-synthesized SBA-15 framework by post-synthesis technique. 1 g of SBA-15 was stirred in 50 mL of aqueous sodium-aluminate solution during 20 h at room temperature and pH of 5.6. The mixture was filtered, washed with water and dried overnight at room temperature. The dried solid was then calcined in air at 550 °C for 5 h. After that, sodium was removed with a solution 1M of NH₄Cl by ionic exchange, at 80 °C under stirring for 40 h. The resulting solid was washed and calcined at 500 °C for 5 h. The theoretical ratio of the sample obtained was Si/Al = 20, denoted as Al-SBA-15. The source of Ga was (Ga (NO₃)₃) dissolved in water. 1 g of SBA-15 was stirred in 50 mL of this solution at room temperature for 20 h. Afterwards, the sample was filtered and washed with distilled water and dried at 60 °C overnight. The dried solid was calcined in air at 500 °C for 5 h. The sample was prepared with a theoretical ratio of Si/Ga = 20, denoted as Ga-SBA-15.

1.2. Preparation of iridium catalysts

Each support was impregnated with 20 mL of iridium acetylacetonate (Ir(acac)₂) solution in ethanol at 50 °C. The excess of ethanol was removed using a rotary evaporator heated up to 60 °C. Then, the samples were dried and calcined at 500 °C for five hours. The iridium loaded was 1 wt. % in all samples. Iridium is catalytically highly active in the reduced form; therefore, the samples were reduced in hydrogen flow heating from 25 °C to 470 °C using a ramp of 4 °C/min and keeping 470 °C for five hours. The reduced iridium samples are denoted as Ir-SBA-15, Ir-Ga-SBA-15 and Ir-Al-SBA-15.

1.3. Characterization equipment

XRD was performed in a Philips X'Pert PRO PANalytical diffractometer, equipped with CuKα X-ray generator (scan speed: 0.02 deg (2 θ)/min; scattering slits: 1/32 mm; goniometer speed: 1.2° (2θ) min⁻¹; scanning: 0.5° and 5°; current: 40 mA; voltage: 45 kV). MAS-NMR spectra of ²⁷Al and ⁷¹Ga were recorded at room temperature on a Bruker MSL-300 spectrometer. Temperature programmed reduction was carried out with a Chemisorb 2720-Micromeritics using 14 mL/min of 10 mol% of H₂/N₂ flow. The isotherms of N₂

adsorption/desorption at -196 °C were measured on ASAP 2020 equipment after degassing the samples at 400 °C. The pore size distribution of the samples was determined by the Nonlocal Density Functional Theory (NLDFT) applied for cylindrical pores of siliceous adsorbents at -196 °C, using the adsorption branch. The same models were applied to calculate mesopore volumes; the specific surface area was determined by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. H₂-Chemisorption was performed using Chemisorb 2720-Micromeritics equipment. The stoichiometry of H/Ir = 2 was assumed to calculate the mean diameter of the spherical metal particle (accuracy ± 1.5% with ± 0.5% reproducibility). The metal dispersion value is determined by the equation (1):

$$\%D = S_f \times \frac{V_{ads}}{V_g} \times \frac{m.w.}{\%M} \times 100\% \times 100\% \quad (1)$$

Where: S_f = stoichiometry factor (2), considering the dissociation of H₂ adsorbed onto Ir atom; V_{ads} = volume adsorbed (cm³/g); V_g = molar volume of gas at SPT (22.414 cm³/mol); m.w. = molecular weight of the metal (192.217 a.m.u.); %M = % metal (1 % of Ir in our case) and %D = percent of metal dispersion (%).

The pyridine adsorption on the different samples was measured by FTIR on a JASCO 5300 FTIR spectrometer, using a NaBr window. The cell was heated up to 400 °C and 4.2 × 10⁻² Torr.

1.4. Catalytic activity

The reactions of HDN of quinoline were carried out in a Parr 4536 Pressure Reactor. The reaction conditions were carried on different temperatures of reaction at 15 atm of hydrogen and 500 rpm. 200 ppm of N as quinoline was dissolved in 50 mL of dodecane. The solution and 250 mg of catalyst were then transferred to the reactor. During the reaction (8 h), the samples were collected and injected to a HP-5 capillary column in a HP 5890 Series II GC. The products were identified and confirmed by GC/MS and compared with available standards.

2. Results and discussion

2.1. Characterization of the catalysts

XRD: Figure 1 shows the small angle X-ray diffraction patterns of pure SBA-15 and Ga or Al-modified SBA-15. All materials show peaks of 2D-hexagonal material (P6mm) reflections typical of SBA-15. For Ga and Al-modified samples it is observed that the structure was maintained after incorporation of the metal in the framework.

The wide-angle (20-80°) diffraction region of the samples (Figure not shown) reveals the structural information for the bulk of catalyst nanoclusters together with the support. The patterns of the iridium samples shows the characteristics signals of metallic Ir (JCPDS-ICDD Card No. 06-0598), indicating a quite well reduction process [12]. The low intensity of the peaks indicates that most of the species are widely dispersed on the surface of the mesoporous silica. The peaks of Ga₂O₃ were detected in the gallium samples, as confirmed by the peaks corresponding to the [002] [111] [311] and [313] framework plane of this crystalline phase (JCPDS card: 43-1012 of Ga₂O₃).

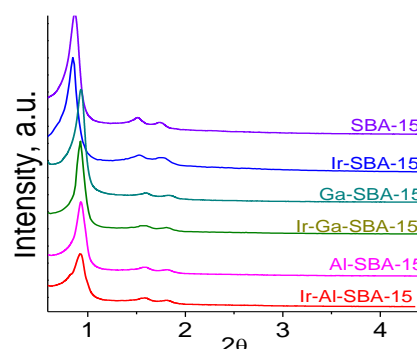


Figure 1:

Low angle XRD. Note: Iridium catalysts are in the reduced form.

N₂ adsorption-desorption isotherms: According to IUPAC classification, the isotherms for all the samples are type IV, characteristic of SBA-15 structure (Figure no shown). The uptake is meaningful at P/P₀ = 0.60-0.80 indicating capillary condensation within the mesoporous. The capillary condensation was shifted to higher relative pressures due to an increase of the pore with the incorporation of the metals.

Table 1. Textural properties of the samples synthesized.

| Samples | A ^a | V _p ^a | D _p (nm) ^a | Mcas ^b | D ^b | Ir(wt. %) ^c |
|--------------|----------------|-----------------------------|----------------------------------|-------------------|----------------|------------------------|
| SBA-15 | 1050 | 1.29 | 8.8 | -- | -- | -- |
| Ir-SBA-15 | 840; 820* | 1.09; 1.01* | 7.80; 7.40* | 2.4; 2.9* | 60 | 1.0; 0.7* |
| Al-SBA-15 | 920 | 1.18 | 9.8 | -- | -- | -- |
| Ga-SBA-15 | 950 | 1.21 | 9.9 | -- | -- | -- |
| Ir-Al-SBA-15 | 825; 808* | 1.03; 0.91* | 8.60; 8.10* | 2.2; 2.4* | 70 | 1.1; 1.0* |
| Ir-Ga-SBA-15 | 800; 785* | 1.00; 0.95* | 8.70; 8.40* | 1.7; 1.7* | 95 | 1.0; 1.0* |

^aA: BET surface area(m²/g); V_p: Total pore volume(cm³/g); D_p: Pore diameter determined by NLDFT method from the adsorption branch. ^b Mcas: Metal cluster average size(nm) and D: dispersión (%) estimated by H₂ chemisorption; ^cDetermined by

ICP.*After six catalytic cycles. Note: Iridium catalysts are in the reduced form.

Table 1 shows the textural properties of the catalysts synthesized. Likewise, the introduction of Ga and Al causes a decrease in surface area and pore volume, while pore diameter shows a slight increase. The increase in pore diameter might be due to the longer bond length of Ga-O or Al-O than that of Si-O [13, 14]. The slight change in the structure suggests the isomorphous substitution of Si atoms. Pore size and area decrease when iridium is incorporated into the SBA-15 support.

NMR-MAS of Al and Ga: the study was performed to determine the location of the heteroatom in the framework. Figure 2a shows the spectrum of ^{27}Al in Al-SBA-15 that exhibits a very intense signal at 50 ± 2 ppm assigned to the aluminum atom in tetrahedral coordination [15]. Figure 2b shows the spectrum of ^{71}Ga -NMR-MAS, where one regular peak at 150 ppm is found. This peak was assigned to gallium in tetrahedral coordination in agreement with the literature [16,17]. We can also observe a peak at 0 ppm, assigned to Ga atoms in octahedral position. The peak at 0 ppm corresponds to Ga_2O_3 [16].

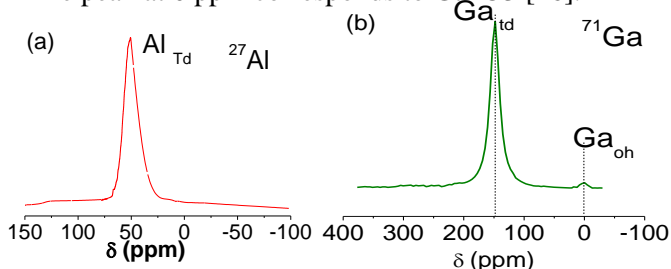


Figure 2: (a) ^{27}Al -MAS-NMR of Al-SBA-15 and (b) ^{71}Ga -MAS-NMR of Ga-SBA-15.

Chemisorption of hydrogen: H_2 chemisorption results are shown in Table 1. Better dispersion that gives account of the lower particle size was obtained when the support was modified with gallium.

TPR: Only one peak at 266°C is observed in Ir-SBA-15 sample (Figure not shown). The presence of gallium facilitates the reducibility of iridium species decreasing the reduction temperature to 201°C . Al incorporation provokes a slight shift to lower temperature than that seen in Ir-Al-SBA-15 (258°C), even though dispersion is higher. This can be explained in terms of the higher acidity of the support that generates a stronger metal-support interaction, compared with Ga-SBA-15.

TEM: Figure 3 shows TEM images of SBA-15 and the modified SBA-15 samples. Figure 3a shows typical structure of the SBA-15 mesoporous silica. Al or Ga incorporation did not perturb the

ordered mesostructured, well ordered channels are observed in the TEM images in Figures 3b and 3c. The pore size found by TEM was close to the values obtained by N_2 isotherms (between 9-10 nm). It is interesting to note, that no clusters of gallium or aluminum oxides are observed in the micrographs.

From the images of Ir-SBA-15, Ir-Al-SBA-15 and Ir-Ga-SBA-15 (Figure not shown) the particle size distribution was performed and the calculated particle size or iridium was about 2.8 nm for Ir-SBA-15, 2.3 nm for Ir-Al-SBA-15 and about 1.46 nm for Ir-Ga-SBA-15.

FTIR of adsorbed pyridine: Pyridine adsorption method was used to study the acid strength of the different catalysts; the quantitative amount of acid sites was calculated according [18-20]. Figure 7 shows the infrared spectra in the region between $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ of the pyridine adsorbed on the catalysts at 25°C . According to literature [18-20] after evacuation at room temperature, the bands at 1595 and 1445 cm^{-1} are assigned to hydrogen-bonded pyridine. The bands at 1455 and 1625 cm^{-1} are due to strong pyridine bound to Lewis sites; the bands at 1545 and 1640 cm^{-1} to pyridine bound to Brønsted acid sites. A band at 1491 cm^{-1} was assigned to a sum of Brønsted and Lewis acid sites. The bands around 1546 and 1639 cm^{-1} are observed in the Ir-Al-SBA-15 and Ir-Ga-SBA-15 spectra. This bands are absent in Ir-SBA-15 spectrum, this suggests that Brønsted acid sites have been generated in the modified samples.

Ir-Al-SBA-15 and Ir-Ga-SBA-15 samples were subjected to evacuation at 250 and 350°C and $10\text{--}3\text{ Pa}$ (Figure not shown). Ir-SBA-15 presented only Lewis acid sites (deconvoluted spectrum is not shown). The results from the deconvoluted spectra are listed in Table 3 and reveal the existence of Brønsted and Lewis acid sites for Ir-Al-SBA-15 and Ir-Ga-SBA-15. In the case of Ir-SBA-15, the density of the Lewis sites is low at 250°C and disappears at 350°C . For Ir-Ga-SBA-15 and Ir-Al-SBA-15 samples, both Lewis and Brønsted sites are present at the outgassing temperatures. Brønsted sites are the predominant acid sites in the modified samples and Brønsted sites are higher in Ir-Al-SBA-15 than in Ir-Ga-SBA-15. Taking into account that Al or Ga is basically incorporated into the siliceous structure in tetrahedral coordination. Those species are responsible for the formation of Brønsted acid sites.

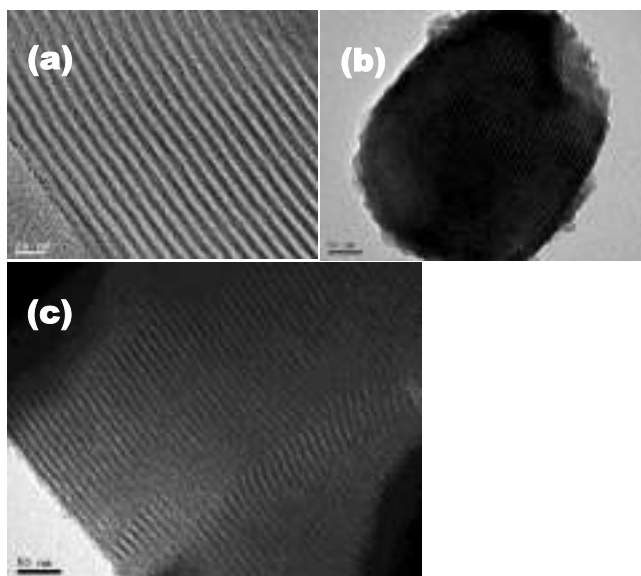


Figure 3: TEM images of (a) SBA-15, (b) Al-SBA-15, (c) Ga-SBA-15.

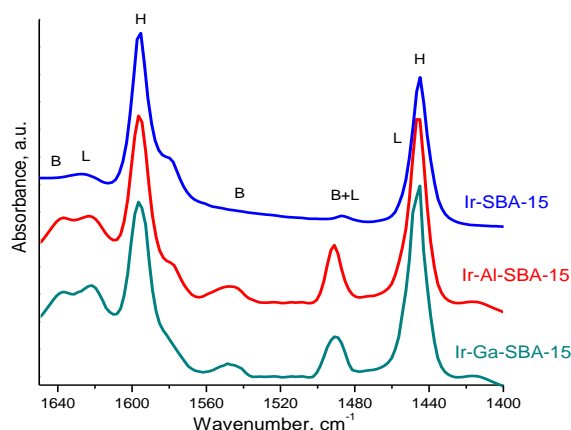


Figure 7: FTIR of pyridine adsorption at 25°C

Table 3. Quantification of Brönsted and Lewis sites at different temperatures.

*($\mu\text{mol/g}$)

2.2. Catalytic activity

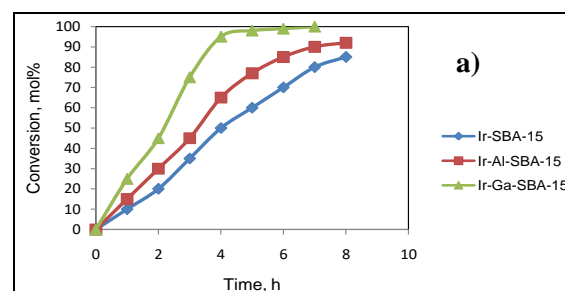
| Desor. temp. | Ir-SBA-15 | | Ir-Al-SBA-15 | | Ir-Ga-SBA-15 | |
|--------------|-----------|----|--------------|----|--------------|----|
| | B* | L* | B* | L* | B* | L* |
| 250°C | - | 20 | 114 | 68 | 98 | 57 |
| 350°C | - | 0 | 93 | 45 | 65 | 55 |

According to the literature [21], quinoline is first hydrogenated to 1,2,3,4-tetrahydroquinoline (THQ), the second step is C-N bond hydrogenolysis to form 2-propylaniline (OPA) and then propylbenzene, which is fully hydrogenated to give propyl cyclohexane. In this work, 1,2,3,4-tetrahydroquinoline (THQ), o-propylaniline (OPA) and propylcyclohexane were identified by GC/MS; propylbenzene was not identified.

Figure 8a shows the conversion of the iridium catalysts at 250°C. In the Figure we can observe that the catalyst Ir-Ga-SBA-15 shows full

conversion of quinoline at 4 h of reaction time; the conversion almost doubles that in Ir-SBA-15. The modification of the support with gallium and aluminum improves the performance of the catalyst in the conversion of quinoline at this temperature. Figure 8b, we observe an increase in conversion with the increasing of the temperature of the reaction for the three catalysts. Also shows the very low conversion of the supports indicating that iridium is needed as active specie for this reaction. One of the most relevant issues in HDN process is the activity in the elimination of the nitrogen atom. Figures 9, we can observe that quinoline is consumed to give THQ and then OPA followed by PCH. PCH is the desired hydrodenitrogenated product. In Figures 9a, b and c we can note that PCH selectivity is much higher for Ir-Ga-SBA-15 and Ir-Al-SBA-15 than for Ir-SBA-15. At 300°C (no show) we observe a similar tendency, the rate of production of PCH is faster than at 250°C in all cases. Again, Ir-Ga-SBA-15 was the most active catalyst and achieved 95 % of HDN activity at 300°C and 8 h of reaction time.

Therefore, results indicate that the catalytic activity for HDN could be attributed not only to the hydrogenolysis character of iridium, but also to Ga and/or Al coordinated environment in the catalyst. Again, the increased activity of Ir-Ga-SBA-15 compared with that of Ir-SBA-15 could be attributed to the larger quantity of iridium catalytic sites exposed generated for the presence Ga in the support. In our case, well-dispersed Al/Ga phase enhanced the acidity of the mesoporous silica providing a very good dispersion of Ir. We attribute this effect to the presence of dispersed gallium/aluminum particles that generate weak Brönsted and Lewis acidity. Gallium incorporation enhanced dispersion and reducibility of the iridium actives species, as was demonstrated in the characterization section. In addition, the presence of moderate acidity in this high surface area material gives the better catalyst for HDN of quinoline in the conditions studied.



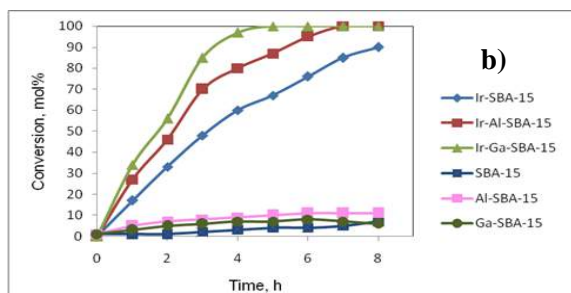


Figure 8: Quinoline conversion vs. time for the catalysts synthesized. (a) at 250°C and (b) at 300°C.

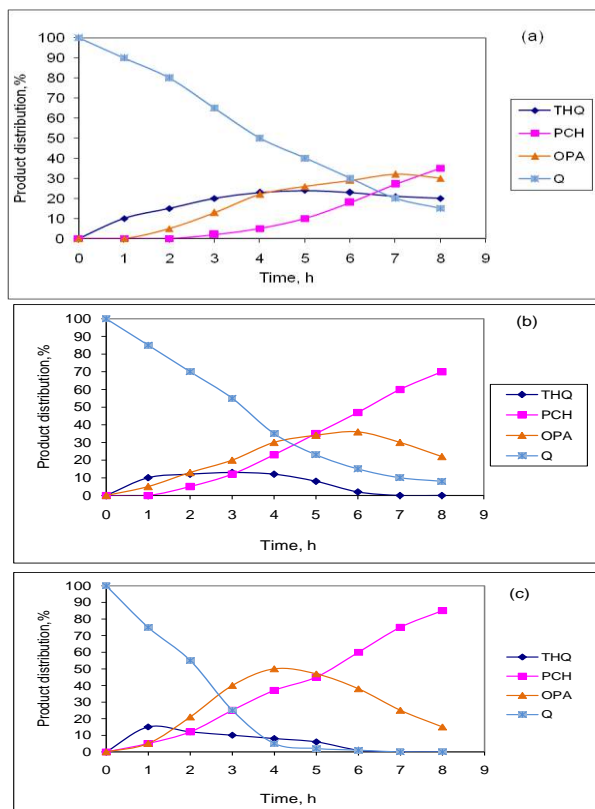


Figure 9: Product distribution of quinoline HDN at 250°C (a) Ir-SBA-15 (b) Ir-Al-SBA-15 (c) Ir-Ga-SBA-15.

3. Conclusions

In this work, SBA-15 modified with iridium was prepared incorporating Ga or Al species into the framework by post-synthesis technique. The catalysts had high specific surface area, pore volume and narrow mesopore size distribution, with highly dispersed Ir species. The iridium catalysts prepared using Ga/Al-modified SBA-15 supports were very active for HDN of quinoline. These catalysts were more active than Ir-SBA-15 support. Better activity for the elimination of the nitrogen atom was observed with Ir-Ga-SBA-15 as compared to Ir-Al-SBA-15 and Ir-SBA-15 at 250 and 300°C. The enhanced activity was attributed to the particularly good dispersion of the iridium catalytic centers and to the synergic effect of

Bronsted and Lewis acid sites, derived from Ga or Al incorporation. The results showed 95% N-removal using Ga-SBA-15 support with 1wt.% of iridium at 300°C. The use of Ga-SBA-15 support applied to HDN compounds was not found in the literature. The Ir-SBA-15 modified with Ga and Al are potential catalysts for the HDN process.

4. Reference

- [1] A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, *Catal. Today* 153 (2010) 1–68.
- [2] M. Liu, L. Zhang, S. Zhao, D. Zhao, *Energy Fuels*, 30 (2016) 740–747.
- [3] P. Zeuthen, K.G. Knudsen, D.D. Whitehurst, *Catal. Today* 65 (2001) 307–314.
- [4] S. Wu, Y. Han, Y.C. Zou, J.W. Song, L. Zhao, Y. Di, S.Z. Liu, F.S. Xiao, *Chem. Mater.* 16 (2004) 486–492.
- [5] Y. Wei, Y. Li, Y. Tan, Z. Wua, L. Pan, Y. Liu, *Chem.Eng. J.* 298 (2016) 271–280.
- [6] X. Zhang, H. Dong, Y. Wang, N. Liu, Y. Zuo, L. Cui, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 1097–1107.
- [7] M. Boutro, T. Onfroy, P. Da Costa, *Catal. Lett.* 139 (2010) 50–55.
- [8] M. Hafele, A. Reitzmann, D. Roppelt, G. Emig, *Appl. Catal. A* 150 (1997) 153–164.
- [9] V. A. Vallés, B. C. Ledesma, O. A. Anunziata, A. R. Beltramone, *Catal. Today* 282 (2017) 111–122.
- [10] B. C. Ledesma, O. A. Anunziata, A. R. Beltramone, *Appl. Catal. B: Env.* 192 (2016) 220–233.
- [11] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6036.
- [12] O. Sahin, H. Kivrak, M. Karaman, D. Atbas, *Am J of Mat Sci and Eng.* 3 (2015) 15–20.
- [13] B. Jarry, F. Launay, J.P. Nogier, V. Montouillout, L. Gengembre, J.L. Bonardet, *Appl. Catal. A: Gen.* 309 (2006) 177–186.
- [14] M. Selvaraj, S. Kawi, Chang-Sik Ha, *Mic. Mes. Mat.* 117 (2009) 586–595.
- [15] J. Klinowski, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 18 (1988) 189–218.
- [16] C.K.H. Timken, E. Oldfield. *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7669–7673.
- [17] K. Okumura, K. Nishigaki, M. Niwa, *Micropor. Mesopor. Mat.* 44–45 (2001) 509–516.
- [18] C.A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347–354.
- [19] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 1401–1407.
- [20] T.R. Hughes, H.M. White, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2192–2201
- [21] S.H. Yang, C. N.Satterfield, *J. Catal.* 81 (1983) 168–178

ALUMINOSSILICATOS DO TIPO TUD-1 PARA OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

Andreia F. Silva^{a,*}, Auguste Fernandes^b, Margarida M. Antunes^a, Patrícia Neves^a, Sílvia M. Rocha^c, Maria F. Ribeiro^b, Martyn Pillinger^a, Jorge Ribeiro^d, Carlos M. Silva^a, Anabela A. Valente^a

^a CICECO - Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

^b Institute for Biotechnology and Bioengineering, Centre for Biological and Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal

^c Department of Chemistry, QOPNA, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

^d Galp Energia, Rua Belchior Robles – Matosinhos Refinery, 4450-802 Leça da Palmeira, Portugal

*E-mail: andreiafreitas@ua.pt

Resumo

Foram investigados aluminossilicatos mesoporosos do tipo TUD-1 para a oligomerização de olefinas, nomeadamente 1-buteno. A reação catalítica foi realizada a 20-40 bar e 150-250 °C, num reator contínuo. Os catalisadores ácidos foram sintetizados pelo método sol-gel e condições hidrotérmicas (HT) ou por tratamentos pós-síntese de impregnação-calcinação (PG). A família de materiais TUD-1 é interessante porque são sintetizados sem agentes tensoativos, ao contrário de outros materiais mesoporosos (MCM-41). Enquanto a abordagem HT pode ser vantajosa em relação à PG em termos de intensificação do processo de síntese do catalisador, o método PG permite preparar materiais com razões molares Si/Al mais baixas. Para estudos comparativos, foi sintetizado um aluminossilicato mesoporoso por PG usando misturas de agentes tensoativos. Todos os materiais preparados foram ativos para a oligomerização do 1-buteno. O Al-TUD-25-HT apresentou o melhor desempenho catalítico em termos de rendimento de produtos líquidos com pontos de ebulição entre 170 e 390 °C (diesel). Os produtos foram analisados por GCxGC-ToFMS (*comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry*). A influência das propriedades dos materiais e condições reacionais, assim como a estabilidade catalítica foram estudadas. Para efeitos comparativos, utilizou-se um zeólito comercial ZSM-5 (do tipo usado em processos de oligomerização) como catalisador de referência.

Palavras chave: buteno, oligomerização, combustíveis sintéticos, aluminossilicatos, TUD-1

Abstract

TUD-1 type mesoporous aluminosilicates were explored for olefin oligomerisation, namely 1-butene, under high pressure, continuous flow operation, at 20-30 bar, 150-250 °C. The solid acid catalysts were synthesised via one-pot synthesis (HT) or post-synthesis stepwise approach (PG), without using surfactants as templates, which is an eco-friendly characteristic of the TUD-1 family. While the HT approach may be advantageous in terms of process intensification of catalyst preparation in relation to the PG one, the latter allows reaching lower molar ratios Si/Al. For comparative studies, an ordered mesoporous aluminosilicate was synthesised via the PG approach using surfactant mixtures. All materials prepared promoted the oligomerization reaction of 1-butene to higher molar mass products. Al-TUD-25-HT synthesized via the HT method was the best-performing catalyst in terms of space-time yields of the products (of the type middle distillates) with a boiling point range of 170–390 °C. The products were analysed by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) combined with time-of-flight mass spectrometry (ToFMS). The influence of material properties and process parameters on the catalytic reaction, and catalyst stability were studied. The catalytic performances were benchmarked with a commercial ZSM-5 (zeolite used in commercial oligomerisation processes).

Keywords: butene, oligomerisation, synthetic fuel, aluminosilicate, TUD-1

1. Introdução

As preocupações com o aquecimento global aliadas à legislação ambiental cada vez mais rigorosa sobre as emissões de gases com efeito de estufa tem impulsionado esforços de investigação no sentido de desenvolver processos sustentáveis de produção de químicos e combustíveis de qualidade e com baixo impacto ambiental. A oligomerização de olefinas é um processo que permite a produção de combustíveis sintéticos limpos com variadas aplicações (transporte, aquecimento e geração de energia) e de outros químicos tais como lubrificantes, tensoativos, etc. [1].

A oligomerização de olefinas é uma reação exotérmica e requer a utilização de catalisadores ácidos. Em particular, os processos comerciais Mobil Olefins to Gasoline and Distillate (MOGD) [2] e Conversion of Olefins to Distillate (COD) [3], utilizam zeólitos de tipologia MFI como catalisadores. No entanto, em processos envolvendo intermediários e produtos volumosos, o uso de catalisadores microcristalinos-microporosos pode acarretar problemas de limitações difusionais e rápida desativação catalítica, tendo efeitos negativos na produtividade. Os catalisadores ácidos mesoporosos com elevada área superficial permitem uma melhor acessibilidade das moléculas aos centros ativos e evitam as limitações difusionais. Alguns exemplos deste tipo de materiais são os aluminossilicatos mesoporosos do tipo MCM-41 e SBA-15, usados na oligomerização de olefinas C₄-C₅ [4,5] ou C₂ [6] e C₈ [7], respetivamente. No entanto, estes materiais são sintetizados usando compostos tensoativos, ou co-polímeros caros como agentes estruturantes, o que torna a síntese dispendiosa e/com impacto ambiental preocupante. Um bom compromisso no que concerne estes fatores ambientais e económicos são os materiais do tipo TUD-1 descobertos por Maschmeyer et al. [8,9].

Neste trabalho, foram investigados aluminossilicatos mesoporosos do tipo TUD-1 na oligomerização do 1-buteno, a alta pressão, num reator contínuo [10]. Os catalisadores foram preparados pelo método sol-gel e condições hidrotérmicas (HT) [11,12] ou impregnação de espécies de alumínio na sílica mesoporosa do tipo TUD-1 (PG). A abordagem HT pode ser vantajosa em termos de intensificação do processo de síntese do catalisador do que a abordagem PG; por outro lado, a última permite preparar materiais com razões molares Si/Al mais baixas. Para comparação, materiais com poros relativamente largos (LP) foram sintetizados pela via PG,

usando uma mistura de compostos tensoativos como agentes estruturantes. A influência das propriedades dos materiais e das condições reacionais foi estudada através de técnicas de caracterização, catálise e GCxGC-ToFMS (*comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry*). Os desempenhos catalíticos dos materiais foram comparados com o do ZSM-5 comercial (Zeolyst) escolhido como catalisador de referência.

2. Experimental

Materiais mesoporosos do tipo TUD-1 foram sintetizados pela via HT (Al-TUD-x-HT, onde x é a razão molar Si/Al = 25 ou 50, do gel de síntese) seguindo o procedimento descrito por Lima et al. [13], ou pelo método PG (Al-TUD-PG) seguindo o procedimento descrito por Mokaya et al. [14]. A sílica mesoporosa TUD-1 foi preparada de acordo com o procedimento descrito por Lima et al. [15]. O material Al-LP-PG foi sintetizado pelo método descrito por Dias et al. [16] usando uma mistura de agentes tensoativos para dar uma estrutura em que os poros eram mais largos (LP) do que é costume para materiais do tipo MCM-41. Os materiais foram caracterizados antes e após a reação catalítica, por: difração de raios-X de pós (Empyrean PANalytical), isotérmicas de equilíbrio de adsorção de azoto (Quantachrome), espectroscopia de IV (de piridina adsorvida) (NexusThermo Nicolet) e de RMN (²⁷Al) do estado sólido (Bruker Avance 700), análises térmicas (Shimadzu TGA-50 instrument), microscopia eletrónica (SEM, EDS) (Hitachi SU-70), ICP-EAS de Si e Al (Horiba JobinYvon Activa W), análise elementar de carbono (Truspec 630-200-200).

Os testes catalíticos foram realizados num reator tubular de leito fixo, com 120 mg de catalisador diluído em carbetto de silício. O controlo da temperatura foi feito através de um controlador com ação PID e um termopar inserido dentro do reator. A pressão foi controlada usando uma válvula BPR (*Back Pressure Regulator*). Antes da reação o catalisador foi ativado dentro do mesmo reator a 450 °C, durante 3 h, sob fluxo de nitrogénio. Seguidamente, o reator foi alimentado com uma mistura de 1-butene (1C₄) e azoto, numa razão molar 1C₄:N₂ de 15:85. Os testes foram geralmente realizados a 200 °C, 30 bar e WHSV (*weight hourly space velocity*) de 2.2 g g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Os produtos gasosos foram analisados num cromatógrafo GC-FID (DANI Master Fast GC), montado em linha com o reator. Os produtos

líquidos foram analisados por GC-FID e GC x GC-ToFMS.

3. Resultados e discussão

Os materiais sintetizados foram caracterizados por diferentes técnicas. DRX mostrou um pico largo a $0.8\text{--}1.1^\circ 2\theta$ para todos os materiais sintetizados, associado à mesoporosidade; e um pico largo a $24^\circ 2\theta$, característico de sílicas/silicatos mesoporosos com paredes amorfas. Os materiais apresentam isotérmicas de equilíbrio de adsorção de azoto do tipo IV, com histerese, associado à mesoporosidade. Estudos morfológicos (SEM) dos materiais mostraram partículas de morfologia e tamanho irregular. Estudos espectroscópicos de IV (de piridina adsorvida), e RMN do estado sólido do núcleo ^{27}Al mostraram que os materiais possuem propriedades ácidas associadas às espécies de alumínio da rede (em coordenação tetraédrica, pentaédrica e octaédrica).

Os materiais foram testados na reação de oligomerização do 1-buteno (1C_4) durante 8 h de operação, a 200°C , 30 bar e WHSV de $2.2\text{ g g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ (Tabela 1). Todos os materiais foram ativos para a oligomerização do 1C_4 , e formaram-se produtos com pontos de ebulição entre 170 e 390°C ($\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{24}$, característica de diesel; DCut) e produtos com pontos de ebulição $< 170^\circ\text{C}$ ($\text{C}_6\text{--}\text{C}_{10}$, característica de nafta; NCut).

Tabela 1. Resultados catalíticos para os materiais sintetizados e o catalisador de referência com tipologia MFI.^a

| Catalisador | $X_{\text{C}_4}^{\text{b}}$ (%) | $\text{STY (mg g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1})^{\text{c}}$ | |
|--------------------|------------------------------------|--|------|
| | | DCut | NCut |
| Al-TUD-25-HT | 33 | 166 | 122 |
| Al-TUD-50-HT | 35 | 108 | 166 |
| Al-TUD-PG | 21 | 96 | 5 |
| Al-LP-PG | 22 | 26 | 0.4 |
| ZSM-5 ^d | 39 | 293 | 229 |

^a Condições reacionais: 8 h de operação, a 200°C , 30 bar e WHSV (*weight hourly space velocity*) de $2.2\text{ g g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$.

^b Conversão de compostos C_4 .

^c STY (*average space time yield*) de produtos líquidos do tipo DCut (diesel) ou NCut (nafta).

^d ZSM-5 from Zeolyst (CBV3024E, Si/Al = 15).

A reação do 1-buteno, na presença dos materiais preparados pela via HT (Al-TUD-25-HT e Al-

TUD-50-HT) deu conversões (X_{C_4}) semelhantes (33-35%). O mesmo verificou-se para os materiais preparados pela via PG (Al-TUD-PG; Al-LP-PG), mas os resultados de conversão foram inferiores (21-22%) aos obtidos com Al-TUD-25-HT e Al-TUD-50-HT. Os rendimentos de produtos líquidos (STY, *average space time yields*) foram maiores para os materiais HT do que para os PG. O STY total foi semelhante para Al-TUD-25-HT ($288\text{ mg g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$) e Al-TUD-50-HT ($274\text{ mg g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$) (Tabela 1), sendo a fracção de DCut superior para o primeiro material. No caso dos materiais PG, o STY total foi superior para Al-TUD-PG ($101\text{ mg g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$). O material comercial ZSM-5 permitiu obter X_{C_4} e STY superiores aos dos materiais sintetizados, uma vez que o primeiro possui maior quantidade total (e força) de centros ácidos.

De todos os materiais sintetizados, Al-TUD-25-HT apresentou os melhores resultados catalíticos em termos de STY de DCut. Assim, o Al-TUD-25-HT foi testado durante 32 h de operação. Neste teste obteve-se 23% de X_{C_4} final, STY de $154\text{ mg g}^{-1}\text{ h}^{-1}$, e razão mássica DCut/NCut de 0.86. Os estudos de caracterização dos catalisadores mesoporosos após a reação catalítica indicaram que as propriedades morfológicas e texturais não sofreram alterações consideráveis.

A influência da pressão, temperatura e WHSV da reação foi estudada usando o catalisador Al-TUD-25-HT (Tabela 2). O aumento da temperatura da reação no intervalo $150\text{--}250^\circ\text{C}$ (a 30 bar e $2.2\text{ g g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$) levou a um aumento da X_{C_4} de 26 para 47%, e de STY total de 99 para $515\text{ mg g}^{-1}\text{ h}^{-1}$. Contudo, a razão mássica DCut/NCut diminuiu de 3.1 para 0.9. Estes resultados sugerem que o aumento da temperatura da reação favoreceu reações indesejadas de craqueamento e aromatização [17]. Por sua vez, o aumento da pressão no intervalo 20-40 bar (a 200°C e $2.2\text{ g g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$) aumentou X_{C_4} de 27 para 38%, e STY total de 128 para $254\text{ mg g}^{-1}\text{ h}^{-1}$. A razão mássica DCut/NCut diminuiu ligeiramente de 1.3 para 0.8. O aumento de WHSV no intervalo 1.2-3.1 $\text{g g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ (a 200°C e 30 bar) conduziu à diminuição de X_{C_4} de 28 para 44%, e do STY total de 150 para $270\text{ mg g}^{-1}\text{ h}^{-1}$, e manteve-se a razão mássica DCut/NCut de 1.0.

Tabela 2. Influência das condições reaccionais usando o material Al-TUD-25-HT.

| Condições reaccionais | | | $X_{C_4}^a$ (%) | STY ($\text{mg g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$) ^b | |
|-----------------------|-----------|--|--------------------|---|------|
| P (bar) | T (°C) | WHSV ($\text{g g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$) | | DCut | NCut |
| 20 | 200 | 2.2 | 27 | 72 | 56 |
| 40 | 200 | 2.2 | 38 | 114 | 141 |
| 30 | 200 | 2.2 | 33 | 166 | 122 |
| 30 | 150 | 2.2 | 26 | 74 | 24 |
| 30 | 250 | 2.2 | 47 | 238 | 278 |
| 30 | 200 | 1.3 | 44 | 77 | 73 |
| 30 | 200 | 3.1 | 28 | 132 | 138 |

^a Conversão de compostos C_4 .

^b STY (average *space time yield*) de produtos líquidos do tipo DCut (diesel) ou NCut (nafta).

O produto líquido obtido usando Al-TUD-25-HT como catalisador, nas condições típicas de reação, foi analisado por GC×GC–ToFMS. Esta análise indicou que a mistura é constituída maioritariamente por compostos alifáticos e apenas alguns compostos aromáticos. A razão das áreas dos picos relativamente aos produtos aromáticos e alifáticos ($A_{\text{arom}}/A_{\text{aliph}}$) é 0.04 (i.e. 4%), tratando-se de um valor baixo comparado com o de uma amostra de diesel fornecida pela refinaria Galp, medido da mesma forma e que deu 23% de compostos aromáticos.

4. Conclusões

Os aluminossilicatos do tipo TUD-1 sintetizados pelo método HT e PG apresentaram com resultados catalíticos na reação de oligomerização do 1-buteno, a alta pressão, em contínuo. Os materiais sintetizados pelo método HT foram os que permitiram conversão de butenos e rendimentos de produtos líquidos mais altos. O desempenho do material Al-TUD-PG foi comparável ao do Al-LP-PG. No entanto, a síntese do Al-TUD-PG é mais atrativa do ponto de vista económico e ambiental, pois não precisa de agentes tensoativos. Os materiais PG permitiram também uma maior razão mássica de produtos DCut/NCut.

A atividade catalítica do material Al-TUD-25-HT foi melhorada com o aumento da temperatura da reação (no intervalo 150–250 °C), e da pressão (no intervalo 20–40 bar). O aumento do WHSV teve o efeito contrário no desempenho catalítico do material. Estudos de GC×GC–ToFMS

indicaram que os produtos líquidos são constituídos essencialmente por compostos alifáticos, sendo o conteúdo de compostos aromáticos apenas de 4%.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto (Laboratório Associado) CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro-Aveiro-POCI-01-0145-FEDER-007679 [FCT (Fundação para a Ciência e Tecnologia) ref. UID/CTM/50011/2013], financiado por fundos nacionais através da FCT/MEC e, quando aplicável, co-financiado pelo FEDER (Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional) no âmbito do Contrato de Parceria PT2020. A FCT e a União Europeia são reconhecidas pela atribuição da bolsa de doutoramento a A.F.S. (SFRH/BD/101018/2014) e das bolsas de pós-doutoramento a M.A. (SFRH/BPD/89068/2012) e P.N. (SFRH/BPD/110530/2015), co-financiadas pelo MCTES e pelo Fundo Social Europeu através do programa POPH do QREN.

6. Referências

- [1] A. Corma, S. Iborra in *Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Microporous and Mesoporous Solid Catalysts, Volume 4*, E.G. Derouane, I. V. Kozhevnikov, S.M. Roberts (Eds.), England, John Wiley & Sons, 2006, 125–140.
- [2] M.N. Harandi, H. Owen, US 4899002A; 1988.
- [3] C. Knottenbelt, *Catalysis Today*, 71 (2002) 437
- [4] R. Catani, M. Mandreoli, S. Rossini, A. Vaccari, *Catalysis Today*, 75 (2002) 125
- [5] B. Chiche, E. Sauvage, F. Di Renzo, I. I. Ivanova, F. Fajula, *Journal of Molecular Catalysis A*, 134 (1998) 145
- [6] R.D. Andrei, M.I. Popa, F. Fajula, V. Hulea, *Journal of Catalysis*, 323 (2015) 76
- [7] R. van Grieken, J.M. Escola, J. Moreno, R. Rodríguez, *Chemical Engineering Journal*, 155 (2009) 442
- [8] S. Telalović, A. Ramanathan, G. Mul, U. Hanefeld, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 642
- [9] J.C. Jansen, Z. Shan, L. Marchese, W. Zhou, N. v. d. Puil, T. Maschmeyer, *Chemical Communications*, 0 (2001) 713
- [10] A.F. Silva, A. Fernandes, M.M. Antunes, P. Neves, S.M. Rocha, M.F. Ribeiro, M. Pillinger, J. Ribeiro, C.M. Silva, A.A. Valente, *Fuel* 209 (2017) 371

- [11] Z-X. Zhang, P. Bai, B. Xu B, Z-F. Yan, *Journal of Porous Materials*, 13 (2006) 245.
- [12] Z. Shan, J.C. Jansen, W. Zhou, T. Maschmeyer, *Applied Catalysis A: General*, 254 (2003) 339
- [13] S. Lima, M.M. Antunes, A. Fernandes, M. Pillinger, M. F. Ribeiro, A.A Valente, *Molecules*, 15 (2010) 3863
- [14] R. Mokaya, *Angewandte Chemie International Edition*, 38 (1999) 2930
- [15] S. Lima, M.M. Antunes, A. Fernandes, M. Pillinger, M. F. Ribeiro, A.A Valente, *Applied Catalysis A: General*, 388 (2010)141
- [16] A.S. Dias, M. Pillinger, A.A. Valente, *Microporous and Mesoporous Materials*, 94 (2006) 214
- [17] A. Corma, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 559

EFEITOS DA RAZÃO MOLAR ÁCIDO CÍTRICO/Ni SOBRE A ATIVIDADE DE CATALISADORES Ni/Mo SINTETIZADOS POR PÓS TRATAMENTO NA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO

Flávia A. Braggio^a, Matheus D. de Mello^a, Bruno C. Magalhães^a, José L. Zotin^b, Mônica A. P. da Silva^{a,*}

^a LDPC/Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

^b CENPES/PETROBRAS, Rio de Janeiro, Brasil

*E-mail: monica@eq.ufrj.br

Resumo

Normas reguladoras mais restritivas, principalmente em relação ao teor de enxofre, têm entrado em vigor devido aos efeitos nocivos provenientes da queima de combustíveis fósseis. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da razão molar ácido cítrico (AC)/Ni em catalisadores NiMo/ γ -Al₂O₃ na hidrodessulfurização (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). Os catalisadores foram sintetizados através do método de pós tratamento, utilizando razões molares variando entre 0 e 3. Os catalisadores tiveram suas propriedades químicas e texturais avaliadas, além de serem caracterizados por redução à temperatura programada da fase sulfetada e sulfetação à temperatura programada. Os experimentos foram realizados em reator de leito gotejante. Os resultados indicam que a HDS de DBT ocorre preferencialmente via rota de dessulfurização direta e que um máximo de atividade catalítica é apresentado para o catalisador de razão molar AC/Ni igual a 2, principalmente devido à maior formação de sítios coordenativamente insaturados relacionados à fase ativa Ni-Mo-S.

Palavras chave: hidrodessulfurização, dibenzotiofeno, ácido cítrico, pós-tratamento, NiMo/ γ -Al₂O₃.

Abstract

Stringent regulations, related mainly to the amount of sulfur, have been introduced in many countries due to the contaminants emissions that occur on fossil fuels combustion process. Thus, the aim of this work was to evaluate the effects of the citric acid (CA)/Ni molar ratio in NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts on dibenzothiophene (DBT) hydrodesulfurization (HDS). The catalysts were prepared by post treatment method, using molar ratios between 0 and 3. The catalysts chemical and textural properties were evaluated, besides the characterization of their sulfided phase by temperature-programmed reduction and temperature programmed sulfidation. Catalytic tests were performed in a trickle bed reactor. The results showed that HDS of DBT occurs mainly through direct desulfurization route and that a maximum catalytic activity is presented for the catalyst with the molar ratio equal to 2, mainly due to a major formation of coordinatively unsaturated sites related to Ni-Mo-S active phase.

Keywords: hydrodesulfurization, dibenzothiophene, citric acid, post treatment, NiMo/ γ -Al₂O₃.

1. Introdução

A extensa utilização do óleo diesel no setor energético, principalmente no setor de transportes, gera diversos problemas ambientais. A queima de tal combustível fóssil leva a emissão de diversos contaminantes para a atmosfera, como o enxofre, bastante nocivos para o meio ambiente e saúde humana em geral. Desse modo, normas ambientais mais restritivas em relação aos teores de contaminantes nos combustíveis, principalmente o diesel, entraram em vigor. Nesse contexto, com o intuito de atender às especificações de enxofre no diesel ($< 10 \text{ mg kg}^{-1}$ de S), a realização da hidrodesulfurização (HDS) profunda tornou-se essencial, incentivando também o desenvolvimento de catalisadores mais ativos, a fim de possibilitar a utilização de condições mais brandas de processo [1].

Duas rotas reacionais para a remoção de enxofre de compostos organo-sulfurados estão bem consolidadas na literatura. Para o dibenzotiofeno (DBT), a primeira rota envolve a dessulfurização direta (DDS), com formação de bifenil (BF), enquanto a segunda é a hidrogenação prévia (HID) de um dos anéis benzênicos do DBT, gerando ao final cicloexilbenzeno (CHB) [1].

Os catalisadores usualmente empregados na HDS são constituídos de sulfetos de Mo ou W promovidos por outros metais, como Ni e Co, suportados usualmente em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]. Quanto à estrutura dos catalisadores NiMo, é proposto um modelo baseado na formação de uma fase Ni--Mo-S, em que dois tipos distintos de sítios podem ser formados. A fase Tipo I consiste em uma única camada com forte interação com o suporte e a Tipo II em múltiplas camadas de fraca interação, sendo considerada a mais ativa [2]. A síntese desses catalisadores com agentes quelantes vem sendo estudada com o objetivo de aumentar a atividade. A adição de agentes quelantes tem como objetivo retardar a sulfetação do promotor, facilitando, assim, a formação da fase ativa Ni--Mo-S. Atualmente, existem dois métodos de preparo utilizados para sintetizar catalisadores com agentes quelantes, conhecidos como coimpregnação e pós tratamento [3,4]. Alguns autores estudaram ambos os métodos utilizando ácido cítrico como agente quelante, determinando que o método de pós tratamento gerava catalisadores mais ativos [3,4]. Para tais estudos, não houve a avaliação da quantidade de ácido cítrico adicionado aos catalisadores, que, por sua vez, representa um parâmetro importante para a atividade catalítica. A quantidade de ácido cítrico utilizada deve ser tal que maximize a formação do complexo citrato-níquel, favorecendo a formação

da fase ativa Ni – Mo – S. Contudo, o excesso de ácido cítrico pode levar à diminuição da atividade catalítica, o que pode ser atribuído ao consumo de molibdênio octaédrico devido à formação do complexo citrato-molibdênio, retardando a sulfetação desse metal, o que não é desejável para a formação dos sítios ativos [4,5].

Desse modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos das razões molares AC/Ni em catalisadores NiMo/ Al_2O_3 na HDS de DBT. Assim, foram preparados quatro catalisadores, variando-se somente a quantidade de ácido cítrico entre eles. Os catalisadores calcinados foram caracterizados por espectroscopia de emissão óptica por plasma, adsorção de nitrogênio e difração de raios X. A fase sulfetada foi caracterizada por redução à temperatura programada, enquanto a sulfetação foi avaliada através da sulfetação à temperatura programada.

2. Experimental

Os catalisadores foram sintetizados através da técnica de impregnação ao ponto úmido. Os teores adotados foram de 15% (m/m) de MoO_3 , razão atômica $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0,3$ [6] e razões molares $\text{AC}/\text{Ni} = 0, 1, 2$ e 3 . Foram utilizados como precursores nitrato de níquel (P.A. Acros), heptamolibdato de amônio (P.A. Merck) e ácido cítrico (99,5% Vetec). A alumina pural (CENPES) usada como suporte foi previamente seca. Primeiramente, os sais foram solubilizados em água deionizada, ajustando-se o pH da solução em 3. Em seguida, os catalisadores foram secos a 120°C por 12 h e calcinados a 450°C por 1 h. Após a calcinação, os catalisadores contendo ácido cítrico foram impregnados com uma solução contendo somente o agente quelante, sendo secos em seguida a 120°C por 12 h, sem etapa de calcinação final. A nomenclatura adotada foi NiMoxAC, em que x é a razão molar AC/Ni [3,4]. Pequenas quantidades de todos os catalisadores foram separadas e calcinadas a 450°C por 1 h para fins de caracterização.

Para os catalisadores calcinados, foram realizadas as técnicas de espectroscopia de emissão óptica por plasma (ICPOES marca Perkin Elmer, modelo Optima 7300), adsorção de nitrogênio (Tristar 3000 da Micromeritics) e difração de raios X (Rigaku Miniflex II). A redução à temperatura programada dos catalisadores sulfetados (TPR-S) e a sulfetação à temperatura programada (TPS) foram realizadas no equipamento Autochem 2920 da Micromeritics. Para as duas análises as amostras foram previamente tratadas in situ sob fluxo de ar

sintético a 140°C por 20 min. Para a análise de TPR-S a sulfetação foi realizada utilizando uma mistura 1% H₂S/H₂ a 400 °C (1°C min⁻¹) por 1 h. Em seguida, procedeu-se a etapa de redução com uma mistura 10 % H₂/Ar, até 800 °C, permanecendo nessa temperatura por 1 h. Para a análise de TPS, o acompanhamento foi realizado através de um espectrômetro de massas da marca PFEIFFER, modelo OMNISTAR™422. As amostras foram sulfetadas após o pré tratamento até 400 °C (5°C min⁻¹) com uma mistura 5 % H₂S/H₂, permanecendo nessa condição por 1h.

O carregamento do reator foi realizado considerando-se os valores de perda de massa obtidos através de termogravimetria, estando relacionados diretamente às quantidades de agente quelante presentes nos catalisadores. A HDS de DBT (98% Sigma-Aldrich) foi realizada em reator de leito gotejante (PID Eng & Tech). A carga líquida utilizada foi de 1000 mg kg⁻¹ de S em uma mistura de hidrocarbonetos de C13 a C18 (CENPES). A evolução da reação foi avaliada por cromatografia gasosa, sendo necessário em média 5 h de reação para atingir o estado estacionário. A sulfetação foi realizada in situ utilizando uma solução 4% (m/m) de CS₂ em n-hexano (0,10 mL min⁻¹) a 31 bar de H₂, utilizando dois patamares de temperatura: um a 230 °C por 1 h e o outro a 350 °C por 2h.

3. Resultados e discussão

A composição química e as propriedades texturais dos catalisadores estão apresentadas na Tabela 1. Observa-se que os teores nominais são similares aos reais, indicando que o método de preparo foi adequado em relação à incorporação dos metais ao suporte. Em relação às propriedades texturais, percebe-se que para os catalisadores calcinados, houve a diminuição da área específica, do volume de poros e do diâmetro de poros em relação às propriedades do suporte (área de 191 m² g⁻¹ e volume de poros de 0,50 cm³ g⁻¹). Tal resultado pode ser atribuído à própria incorporação dos metais ao suporte, promovendo o bloqueio dos poros pelo material impregnado e à solubilidade parcial da alumina em meio ácido na etapa de preparo, estando de acordo com o observado na literatura [7].

Nos difratogramas dos catalisadores (Figura 1), observou-se somente a alteração da cristalinidade da alumina, devido ao próprio recobrimento da superfície pelos metais. Não foram observadas fases cristalinas para o níquel nem molibdênio, indicando que, para os dois catalisadores, houve uma interação adequada dos precursores com o

suporte, evitando a formação de estruturas cristalinas de baixa dispersão, o que também foi observado anteriormente na literatura para catalisadores sintetizados com ácido cítrico [8].

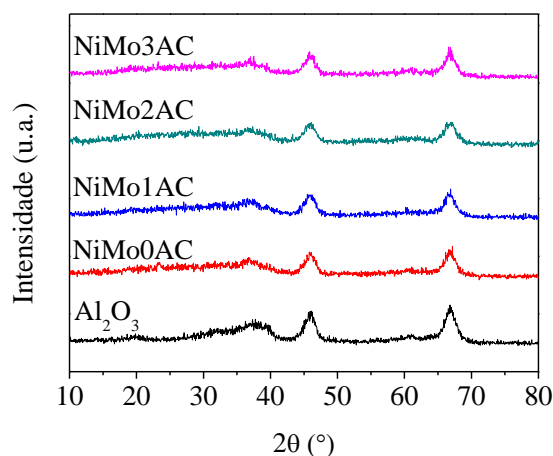


Figura 1. Difratogramas dos catalisadores calcinados.

Tabela 1. Composição química e propriedades texturais dos catalisadores.

| Cat. | Composição química (%m/m) | | | Propriedades texturais | |
|---------|---------------------------|-----|----|--|--|
| | Mo | Ni | Al | A ⁽¹⁾ (m ² g ⁻¹) | V _p ⁽²⁾ (cm ³ g ⁻¹) |
| NiMo0AC | 11 | 2,8 | 39 | 162 | 0,36 |
| NiMo1AC | 9,4 | 2,4 | 37 | 164 | 0,36 |
| NiMo2AC | 10 | 2,7 | 38 | 168 | 0,39 |
| NiMo3AC | 10 | 2,6 | 40 | 173 | 0,39 |

¹Área específica calculada pelo método BET, ²Volume de poros específico, determinado pela curva de dessorção por BJH.

Nas Figuras 2 e 3 são apresentados os perfis de TPS e TPR-S, respectivamente, dos catalisadores NiMo0AC e NiMo1AC. Para os demais catalisadores contendo AC, os perfis foram semelhantes ao do catalisador NiMo1AC. De acordo com a literatura, nos perfis de TPS de catalisadores NiMo, podem ser observadas duas regiões de consumo de H₂S durante a sulfetação. A primeira região, a baixas temperaturas, pode ser atribuída à sulfetação parcial por troca de ligação

O - S de espécies Mo^{6+} do óxido de molibdênio, gerando oxissulfetos. Ainda em baixas temperaturas, a reação por troca de ligação pode continuar acontecendo com os oxissulfetos, formando espécies MoS_3 , instáveis, que se transformam na espécie MoS_2 através da redução do molibdênio, ocorrendo a liberação de H_2S , como pode ser visto nos perfis de TPS. A liberação de H_2S pode ser também associada à redução dos oxissulfetos, levando à formação de espécies MoO_2 . A segunda região, a altas temperaturas e após a liberação de H_2S , está associada à sulfetação completa de espécies de Mo^{4+} da fase MoO_2 , gerando MoS_2 . Contudo, maiores consumos de H_2S na região de alta temperatura indicam que baixos graus de sulfetação podem ocorrer, devido à maior dificuldade na sulfetação de espécies Mo^{4+} , promovendo a redução do molibdênio antes de sua sulfetação [9].

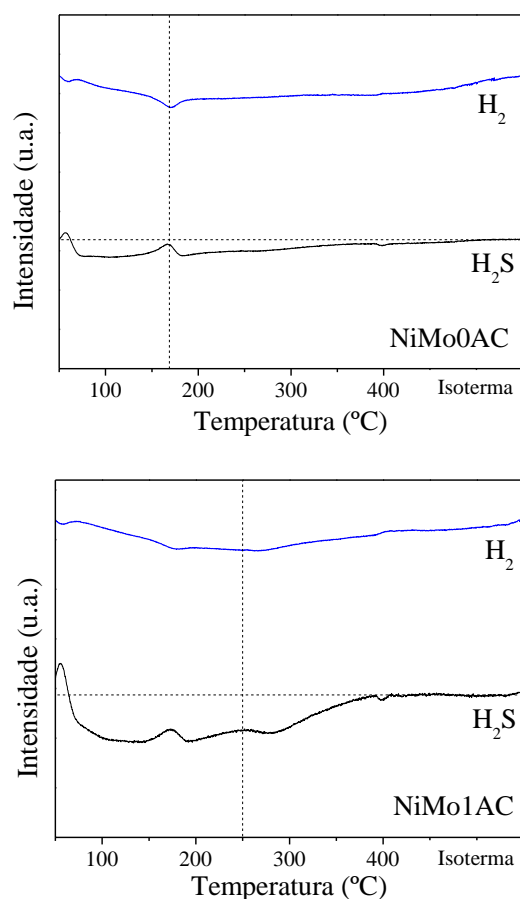


Figura 2. Perfis de TPS dos catalisadores.

Desse modo, observando-se a Figura 2, os perfis de H_2S e H_2 sugerem que não houve a redução da fase ativa, apresentando maiores consumos de H_2S nas regiões de baixa temperatura. Esse

resultado indica que a sulfetação ocorreu principalmente através da troca da ligação Mo-O pela Mo-S, aumentando a formação de MoS_3 , que posteriormente é reduzido, liberando H_2S , e formando a fase MoS_2 [9]. Além disso, observa-se que a adição de ácido cítrico aumentou o grau de sulfetação para todos os catalisadores, indicando que, de fato, o agente quelante promoveu uma maior dispersão da fase ativa e também a formação de estruturas mais facilmente sulfetadas (Tabela 2) [9,10].

Na redução à temperatura programada dos catalisadores sulfetados, o primeiro pico pode ser relacionado à redução das vacâncias de enxofre. Por sua vez, ao segundo pico pode ser atribuída a redução da fase Ni - Mo - S, de maior atividade catalítica. Já o terceiro pico, localizado em maiores temperaturas, pode ser relacionado à redução dos planos basais [10,11]. Observando-se os resultados apresentados na Tabela 2, percebe-se que a adição de ácido cítrico, nas razões molares AC/Ni 1 e 2, aumentou o consumo de hidrogênio no primeiro e segundo picos, associados à formação das vacâncias de enxofre e de estruturas promovidas por níquel, respectivamente. Para o catalisador NiMo3AC, observou-se somente o aumento do consumo de hidrogênio associado às estruturas promovidas por níquel, ocorrendo a diminuição da formação das vacâncias de enxofre, provavelmente devido ao excesso de ácido cítrico, que promoveu a formação do complexo citrato-molibdênio, consumindo o molibdênio octaédrico envolvido na formação das vacâncias.

Tabela 2. Consumo de H_2 e grau de sulfetação.

| Cat. | Consumo de H_2 por pico ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | | | Grau de sulfetação (%) |
|---------|---|-----|-----|------------------------|
| | 1° | 2° | 3° | |
| NiMo0AC | 78 | 132 | 104 | 65 |
| NiMo1AC | 88 | 147 | 199 | 82 |
| NiMo2AC | 84 | 156 | 162 | 92 |
| NiMo3AC | 46 | 154 | 120 | 87 |

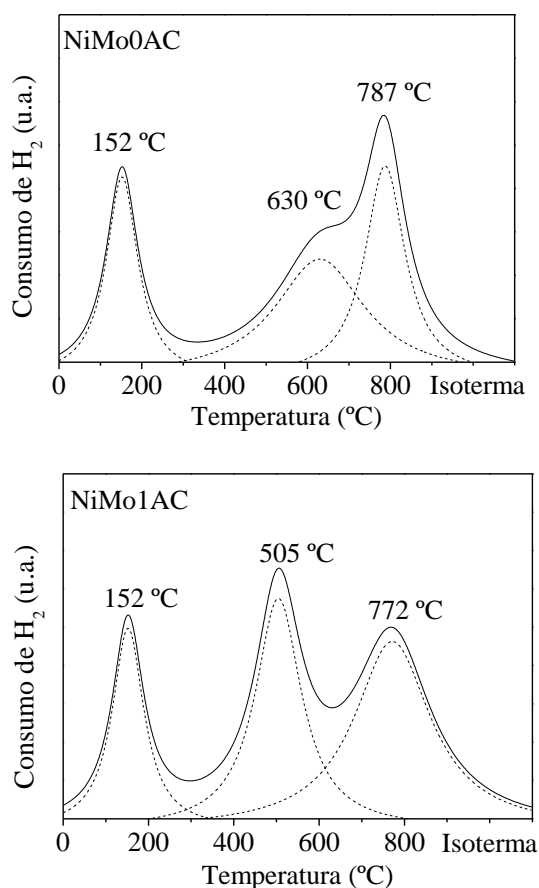


Figura 2. Perfis de TPR-S dos catalisadores.

Tabela 3. Condições experimentais utilizadas.

| T (°C) | P (bar) | WHSV (h ⁻¹) |
|--------|---------|-------------------------|
| 190 | 31 | 6 |
| 210 | 31 | 8 |
| 210 | 31 | 6 |
| 210 | 31 | 4 |
| 230 | 31 | 8 |

Os catalisadores foram avaliados na HDS do DBT, nas condições experimentais apresentadas na Tabela 3, sendo os únicos produtos formados BF e CHB. Observando-se a Figura 3, percebe-se que foram obtidos maiores rendimentos em BF para todos os catalisadores, indicando que a rota majoritária é a DDS. Além disso, nota-se que a adição de ácido cítrico promoveu tanto o aumento da conversão de DBT, quanto a rota HID para todos os catalisadores contendo ácido cítrico, levando a maiores rendimentos em CHB quando comparados ao catalisador sem ácido cítrico. Tal resultado está de acordo com a literatura, visto que efeitos positivos em relação à adição de ácido a catalisadores NiMo já foram relatados, sendo relacionados à capacidade do agente quelante de

formar complexos com os promotores, retardando a sua sulfetação e promovendo a formação de estruturas de maior atividade e maior potencial hidrogenante [5].

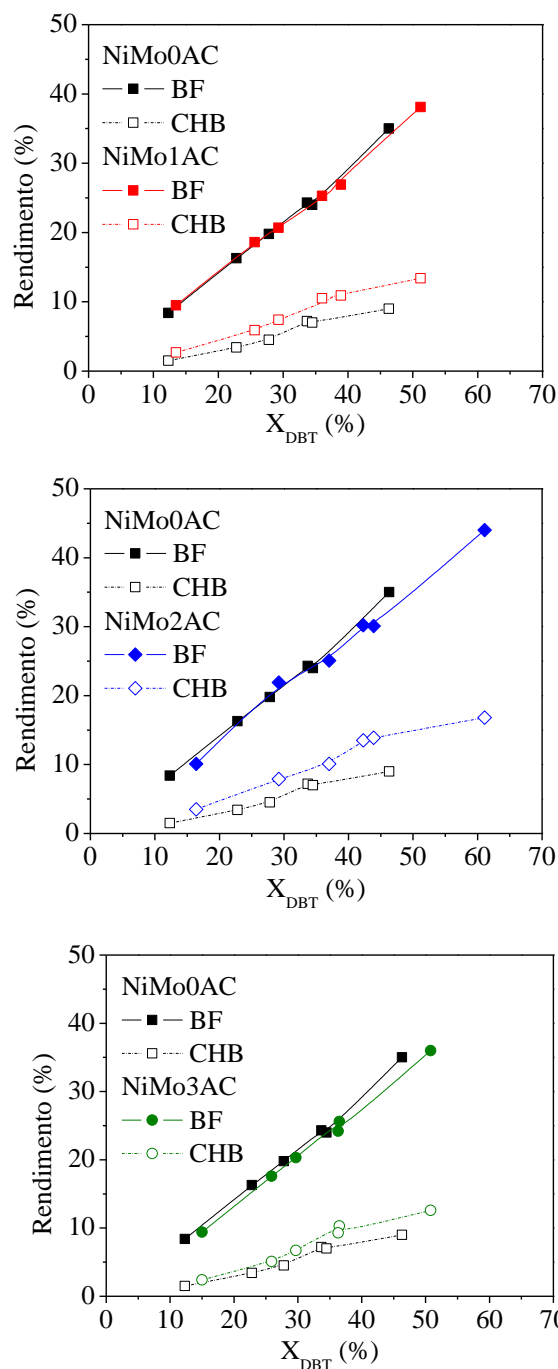


Figura 3. Distribuição de produtos em função da conversão.

Em relação aos efeitos da quantidade de ácido cítrico adicionada ao catalisador, observa-se que houve um máximo de atividade catalítica para a razão AC/Ni igual a 2, devido à maior formação do complexo entre níquel e citrato quando comparado ao catalisador com razão AC/Ni igual

a 1, possibilitando uma formação máxima tanto de vacâncias de enxofre quanto de estruturas promovidas por níquel. Assim como pode ser verificado na literatura, o excesso de ácido cítrico (razão molar AC/Ni igual a 3) levou à diminuição da atividade catalítica, o que pode ser atribuído à formação do complexo citrato-molibdênio, retardando também a sua sulfetação, diminuindo a formação de estruturas de maior atividade, visto que os sulfetos de molibdênio passaram a ser formados posteriormente aos sulfetos de níquel [4, 5, 12, 13]. Tais resultados podem ser corroborados tanto por TPR-S quanto TPS, já que os consumos de hidrogênio no TPR-S indicam que para o catalisador NiMo2AC houve um máximo relacionado às vacâncias de enxofre e às estruturas promovidas por níquel (primeiro e segundo picos), e os resultados de TPS indicam que o catalisador NiMo2AC foi o mais sulfetado. Por sua vez, os catalisadores NiMo1AC e NiMo3AC apresentaram atividades catalíticas semelhantes, tendo graus de sulfetação muito parecidos entre si, com o catalisador NiMo1AC possuindo mais vacâncias de enxofre e o NiMo3AC mais sítios relacionados às estruturas promovidas por níquel.

4. Conclusões

Os resultados das análises química e textural e da difração de raios X, empregando os catalisadores calcinados, indicaram que o método de preparo foi adequado, sem a formação de fases cristalinas dos metais e com a redução da cristalinidade da alumina. Os resultados de TPR-S e TPS indicaram que, com a adição de ácido cítrico, houve a promoção da formação de fases de maior facilidade para sulfetação, aumentando os graus de sulfetação dos catalisadores, além de ocorrer uma maior formação de estruturas associadas à maior atividade catalítica, como as vacâncias de enxofre e fase Ni – Mo – S.

Nos testes catalíticos, observou-se que o rendimento de BF foi superior ao de CHB, indicando que a rota DDS prevalece em relação à rota HID para os catalisadores avaliados. Além disso, notou-se o aumento da atividade catalítica com a adição de ácido cítrico aos catalisadores, havendo um máximo de atividade para o catalisador de razão molar AC/Ni igual a 2 e a diminuição da atividade com o excesso de ácido cítrico. Tais resultados estão de acordo com o observado nas caracterizações de TPS e TPR-S, que indicam um máximo de sulfetação para o catalisador NiMo2AC, além da maior formação de estruturas associadas às fases ativas de

catalisadores NiMo sulfetados.

5. Agradecimentos

Ao Laboratório de Tecnologia de Hidrogênio (LABTECH/EQ/UFRJ) pelas análises de difração de raios X e ao CENPES/PETROBRAS pelas análises de espectroscopia de emissão óptica por plasma, adsorção de nitrogênio, TPR-S e TPS.

6. Referências

- [1] A. Stanislau, A. Marafi, M.S. Rana, *Catalysis Today*, 153 (2010) 1.
- [2] J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G.H. Olesen, P.G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *Journal of Catalysis*, 249 (2007) 220.
- [3] T. Kubota, N. Rinaldi, K. Okumura, T. Honma, S. Hirayama, Y. Okamoto, *Applied Catalysis A: General*, 373 (2010) 214.
- [4] Y. Okamoto, 19th Simpósio Annual Saudi-Japão (2009)
- [5] D. Valencia, T. Klimova, *Applied Catalysis B: Environmental*, 129 (2013) 137.
- [6] E. Morgado Jr, J.L. Zotin, M.A.S. Abreu, D.O. Rosas, P.M. Jardim, B.A. Marinkovic, *Applied Catalysis A: General*, 357 (2009) 142.
- [7] T. Klimova, *Journal of Catalysis*, 304 (2013) 29.
- [8] D. Valencia, T. Klimova, *Catalysis Communications*, 21 (2012) 77.
- [9] A. Villarreal, J. Ramirez, L. C. Caero, P. C. Villalón, A. Gutiérrez-Alejandre, *Catalysis Today*, 250 (2014) 60.
- [10] L. Cedeño, R. Zanella, J. Ramirez, A. López-Agudo, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130 (2000) 2807.
- [11] E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D. Eliche-Quesada, *Fuel*, 87 (2008) 1195.
- [12] M.A. Calderón-Magdaleno, J.A. Mendoza-Nieto, T.E. Klimova, *Catalysis Today*, 220-222 (2014) 78.
- [13] J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. de Los Reyes, J.A. Toledo, V. Santes, J.A. Cólín, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 287 (2008) 33.

**INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUPORTE SOBRE A ATIVIDADE
DE CARBETO DE MOLIBDÊNIO PROMOVIDO POR NÍQUEL
NA REAÇÃO DE REFORMA SECA DO METANO**

Camila G. Silva^a, Fabio B. Passos^b, Victor Teixeira^{a*}

^a Núcleo de Catálise (NUCAT)/Departamento de Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

^b Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise (RECAT)/Departamento de Engenharia Química e de Petróleo/Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil

*E-mail: victor.teixeira@peq.coppe.ufrj.br

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de carbeto de molibdênio promovido por níquel e suportado em γ -Al₂O₃ na reação de reforma seca do metano. Diversos óxidos precursores com razões molares Ni/Mo iguais a 0,2, 0,3 e 0,4 foram sintetizados empregando-se os métodos de co-precipitação e impregnação ao ponto úmido. Os óxidos foram transformados nos catalisadores por carburação à temperatura programada (TPC) empregando-se uma mistura carburante 20% CH₄/H₂. Os precursores e catalisadores foram caracterizados por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), carburação à temperatura programada (TPC), fisissorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia Raman. As avaliações catalíticas a 800 °C e 1 atm mostraram que o catalisador suportado com relação molar Ni/Mo = 0,2 (02NiMoAl) é menos ativo e estável do que o catalisador mássico contendo a mesma razão molar, enquanto que os catalisadores 03NiMoAl e 04NiMoAl foram mais ativos indicando que maiores teores de níquel conduzem a uma maior estabilidade.

Palavras chave: reforma seca, carbeto de molibdênio, níquel.

Abstract

The main objective of this study was to evaluate the effect of adding support in bimetallic carbides of nickel and molybdenum in the dry reforming of methane, tested at a temperature of 800 °C. Several oxides precursors were synthesized by the methods of coprecipitation and wet impregnation in order to obtain Ni/Mo molar ratios equal to 0,2, 0,3 and 0,4 and subsequently impregnated in γ -Al₂O₃. These oxides were carburized using the temperature-programmed carburization (TPC) method to synthesize the catalyst in its active form. The precursors and catalysts were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed carburization (TPC), N₂ physisorption, scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. Catalytic evaluations showed that the supported catalysts with molar ratio Ni/Mo=0,2 (02NiMoAl) are less active than the unsupported catalyst while the catalysts 03NiMoAl and 04NiMoAl are more active.

Keywords: reforming, methane, carbide, molybdenum, nickel.

1. Introdução

O metano e o dióxido de carbono são os principais gases causadores do efeito estufa e têm contribuições importantes nas alterações climáticas como, por exemplo, uma maior incidência e magnitude de furacões, inundações e secas que afetam não só a produtividade agrícola, ecossistemas naturais, pastagens e silvicultura mas também a sociedade com um todo [1].

Quase todas as opções para a transformação do metano envolvem sua conversão inicial em gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$). A síntese de amônia ainda é a maior consumidora de gás de síntese, mas o renovado interesse durante a última década na química do C1 e na conversão em larga escala do gás natural em combustíveis líquidos criou uma necessidade de explorar os limites da tecnologia da reforma [2].

A partir desse cenário, a reforma do metano ganhou bastante atenção. Dentre as diferentes reações de reforma, a reforma seca ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$) poderia representar uma abordagem muito interessante tanto para valorizar uma fonte barata de carbono (CO_2) quanto para reduzir as emissões de carbono global associadas ao aumento do consumo mundial de metano de origem fóssil [3].

O principal desafio dessa reação é a formação de carbono que conduz à desativação dos catalisadores tradicionais de reforma, quando usados sem a presença de vapor d'água [4].

Se o catalisador convencional de níquel usado na reforma do metano é usado na reforma seca, então pelo fato do níquel catalisar a formação de carbono filamental nas condições de reação, há o entupimento do reator. As alternativas existentes para minimizar a formação de carbono filamental ou coque normalmente são caras, pois são baseadas no uso de metais nobres como promotores [5].

Estudos recentes mostraram que o carbeto de molibdênio mássico (Mo_2C) promovido por Ni apresentou bons resultados em termos de atividade e estabilidade na reação de reforma seca do metano [6] constituindo-se, assim, num excelente candidato para substituir os catalisadores tradicionais e aqueles baseados ou promovidos por metais nobres. Entretanto, por ser um sistema mássico, o catalisador Ni- Mo_2C implica no uso de grandes quantidades de metais e, sempre que possível, deve-se usar a menor quantidade possível de fase ativa.

O principal objetivo deste trabalho foi o de avaliar a possibilidade de se suportar em alumina o Mo_2C promovido por Ni e comparar o seu

desempenho com o apresentado pelo sistema mássico. Assim, efetuou-se a síntese, caracterização e avaliação de catalisadores do tipo Ni- Mo_2C suportados em Al_2O_3 e com diferentes razões Ni/Mo (0,2, 0,3 e 0,4), visando avaliar a sua atividade e estabilidade durante um período mínimo de 20 horas de reação.

2. Experimental

2.1. Materiais

O catalisador mássico $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ (02NiMo) foi sintetizado em duas etapas. Na primeira, o óxido precursor do carbeto foi obtido por co-precipitação conforme reportado por Cheng *et al.* [7]. O óxido obtido foi então carburado a 750°C para dar origem ao $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}$.

Os catalisadores suportados também foram preparados em duas etapas. Na primeira, quantidades adequadas de sais de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) e molibdênio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) foram solubilizados individualmente para então serem misturadas. A solução resultante foi então incorporada ao suporte empregando-se a metodologia de impregnação ao ponto úmido. Como o volume de solução era bem superior ao volume de poros do suporte, secagens intermediárias foram necessárias para se incorporar toda a solução. Após secagem final e calcinação, as amostras foram carburadas dando origem aos seguintes catalisadores: $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (02NiMoAl), $\text{Ni}_{0,3}\text{MoC}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (03NiMoAl) e $\text{Ni}_{0,4}\text{MoC}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (04NiMoAl).

2.2 Caracterizações

As medidas de área específica foram obtidas segundo o método BET por fisissorção de N_2 a -196°C , num equipamento ASAP 2010 da Micrometrics.

Para determinar as fases cristalinas presentes nos catalisadores antes e após a reação empregou-se difração de raios-X utilizando-se um equipamento Rigaku Miniflex com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1,540 \text{ \AA}$).

A carburação dos óxidos precursores foi realizada em uma unidade multipropósito, com um reator de quartzo em forma de U, à pressão atmosférica. Antes da carburação, foi realizado um pré-tratamento das amostras com He a 300°C por 30 min (50 mL/min), taxa de 5°C/min . A carburação foi realizada elevando-se a temperatura de ambiente até à temperatura final desejada passando pelo reator uma mistura de 20 % v/v CH_4/H_2 , ($20/80 \text{ mL/min}$).

De modo a se investigar a formação de carbono filamental, as amostras pós-reação foram caracterizadas por microscopia eletrônica de

varredura e espectroscopia Raman. As análises de MEV foram efetuadas em um microscópio eletrônico da FEI Company, modelo Quanta 400. Já as análises de espectroscopia Raman foram conduzidas em um Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300, usando a lente objetiva 50x e laser verde com comprimento de onda 532 nm.

O teor de MoO₃ e NiO das diversas amostras foi determinado por fluorescência de raios X (FRX) em um equipamento Rix 3100 da Rigaku e dotado de um tubo de Rh. As amostras foram analisadas sob a forma de pastilhas de aproximadamente 2 mm de espessura e 18 mm de diâmetro, obtidas por prensagem dos pós em uma prensa Carver, modelo C, aplicando-se uma pressão de 4 toneladas.

2.3. Avaliação Catalítica

Os testes de avaliação catalítica foram conduzidos a 800 °C e pressão atmosférica empregando-se um micro-reator de quartzo em U e utilizando-se uma massa de 300 mg de catalisador.

Anteriormente à etapa de carburação, os precursores dos catalisadores foram secos com N₂ (15 mL/min) a 300 °C. Após a secagem, o gás de admissão ao reator foi trocado para uma mistura 20% v/v CH₄/H₂ (20/80 mL/min) e a amostra foi mantida a 300 °C por 8h sob esse fluxo. Em seguida, a temperatura foi elevada até a temperatura de carburação desejada (750 °C) a uma taxa de 1 °C/min e mantida nesta temperatura por 2 h. Terminada a etapa de carburação, o gás de admissão ao reator foi trocado para N₂ puro (50 mL/min) e o reator foi aquecido de 750 °C até 800 °C a uma taxa de 10 °C/min. O gás de admissão foi então novamente trocado para a mistura reacional, contendo CH₄, CO₂ e N₂, sendo o último usado como padrão interno, e o catalisador foi avaliado por 20 h. A vazão total de alimentação utilizada nos testes foi de 50 mL/min e a razão molar CH₄/CO₂ empregada foi igual a 1. Após as 20 h de reação o forno era desligado, o gás enviado ao reator trocado para 15 mL/min de N₂ puro e o sistema resfriado até à temperatura ambiente.

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa em linha empregando um cromatógrafo GC-2014 da Shimadzu dotado de dois detectores de condutividade térmica (TCD), duas colunas cromatográficas para separação dos produtos e reagentes e um detector por ionização de chama (FID). A primeira injeção dos produtos no cromatógrafo foi realizada após 0,5 h do início da reação, sendo então realizada uma nova injeção a cada 1,5 h, totalizando 14 análises por cada teste catalítico.

3. Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta os teores presentes em cada uma das amostras obtidos por FRX dos precursores suportados onde se verifica que os teores reais de MoO₃ e NiO são muito próximos aos valores nominais. Isso indica que durante a preparação dessas amostras não ocorreu perda de material.

Tabela 1. Teor real de cada precursor.

| Precursor | Óxido | Composição (% massa) | |
|-----------|--------------------------------|----------------------|-------|
| | | Nominal | Real |
| 02NiMoAl | NiO | 3,11 | 3,35 |
| | MoO ₃ | 30 | 30,88 |
| | Al ₂ O ₃ | 66,89 | 65,77 |
| 03NiMoAl | NiO | 4,66 | 5,75 |
| | MoO ₃ | 30 | 33,88 |
| | Al ₂ O ₃ | 65,34 | 60,37 |
| 04NiMoAl | NiO | 6,22 | 6,61 |
| | MoO ₃ | 30 | 31,93 |
| | Al ₂ O ₃ | 63,78 | 61,45 |

A incorporação de níquel e molibdênio não conduziu a uma diminuição do valor de área específica do suporte, conforme se pode observar na Tabela 2. De fato, a diminuição no valor de S_g observado é consistente com o conteúdo de 30% de MoO₃ se este for considerado como um óxido não poroso. Este resultado indica que a incorporação de MoO₃ não provocou obstrução ou bloqueio dos poros do suporte.

Tabela 2. Área específica dos precursores utilizados para obtenção dos carbetos.

| Precursor | S _g (m ² g ⁻¹) |
|--|--|
| γ-Al ₂ O ₃ | 205 |
| Ni _{0,2} MoC _x | 161 |
| Ni _{0,2} MoC _x /γ-Al ₂ O ₃ | 161 |
| Ni _{0,3} MoC _x /γ-Al ₂ O ₃ | 133 |
| Ni _{0,4} MoC _x /γ-Al ₂ O ₃ | 136 |

Os catalisadores foram analisados por DRX para identificar as fases cristalinas presentes. Para a análise, todos os carbetos foram passivados após a etapa de carburação. Os difratogramas das amostras estão identificados na Figura 1.

Como se pode observar, para a amostra mássica Ni_{0,2}MoC_x, o molibdênio se encontra como β-Mo₂C e o Ni como níquel metálico. Já para os catalisadores suportados, além dos picos referentes ao β-Mo₂C e ao Ni⁰, os difratogramas apresentaram também difrações características do suporte γ-Al₂O₃. É importante ressaltar que as difrações associadas ao carbetos e ao níquel apresentam uma baixa intensidade, sendo um indicativo de uma elevada dispersão.

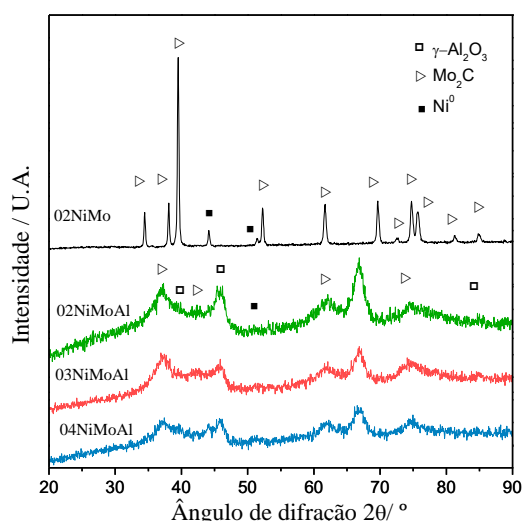


Figura 1. Difratoograma dos catalisadores.

A fim de investigar as temperaturas e fenômenos envolvidos durante a transformação óxido → carbeto, a metodologia de TPC foi empregada. Para a amostra mássica 02NiMo (Figura 2), foram identificados 3 picos de formação de água e, para as amostras suportadas (Figura 3), 2. Para o 02NiMo, o primeiro pico a 337 °C pode estar relacionado à redução de NiMoO₄ e o segundo, a 367 °C, pode ser atribuído a redução de MoO₃. Finalmente, o último pico de formação de água localizado em 537 °C foi acompanhado pela evolução de um pico de CO, a 568 °C, associado à transformação MoO₂ → β-Mo₂C [8]. Para as amostras suportadas, o primeiro pico de água e que ocorre a 313 °C está relacionado à redução MoO₃ → MoO₂. O segundo pico de formação de água que ocorre em 547 °C, logo antes do pico de CO (672 °C), pode estar relacionado à transformação MoO₂ → β-Mo₂C [8]. Observa-se que há um segundo pico de formação de CO para as amostras suportadas, na temperatura de 934 °C, e que está relacionado à formação de eteno (C₂H₄) que ocorre devido à ativação do CH₄ na superfície do carbeto de molibdênio segundo a reação $2 \text{CH}_{4s} \rightarrow 2 \text{CH}_{2s} + 4 \text{H}_s \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2$ [9].

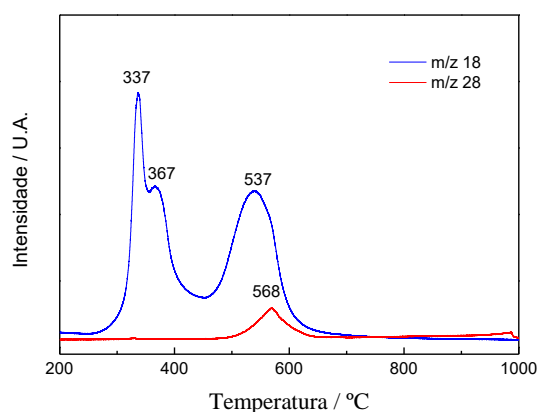


Figura 2. Perfis de formação de H₂O e CO obtidos durante o TPC da amostra Ni_{0,2}MoO_x.

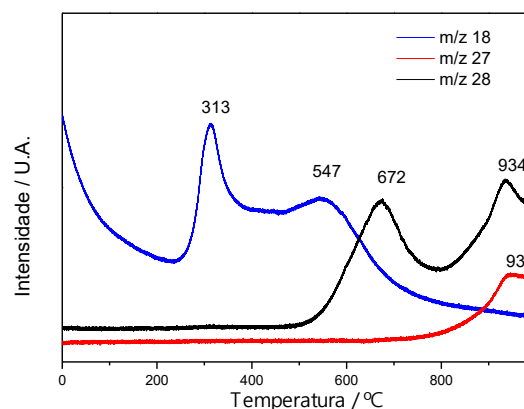


Figura 3. Perfis de formação de H₂O e CO obtidos durante o TPC das amostras suportadas.

As conversões de CH₄ e CO₂ em função do tempo de reação, a 800 °C para catalisadores carburados a 700 °C são apresentadas nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

O catalisador mássico (02NiMo) foi ativo e estável durante as 20 h de reação. Essa estabilidade é devido ao ciclo de oxidação-recarburização da fase carbeto, reportado anteriormente na literatura. De acordo com este ciclo, o Ni promove a reação de decomposição do CH₄ ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) [10], enquanto que o β-Mo₂C é responsável pela ativação do CO₂ ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$). Como na reação de ativação do CO₂ há a formação de O₂ estes é responsável pela oxidação do Mo₂C a MoO₂. Por outro lado, o carbono formado nos sítios de Ni possibilita que MoO₂ seja (re)carburado a β-Mo₂C e, desta forma, a estabilidade e atividade do sistema é mantida durante a reação.

Os resultados de DRX dos catalisadores pós-reação (Figura 7) mostram que as fases individuais de β-Mo₂C e Ni⁰ foram preservadas, confirmado assim a hipótese de que durante a reação há o estabelecimento de um ciclo de oxidação-recarburização responsável por manter o catalisador ativo e estável.

O catalisador 02NiMoAl, apresentou uma rápida desativação na primeira hora de reação o que resultou em valores de conversão de CH₄ e CO₂ inferiores a 10 %. Para esse catalisador a razão H₂/CO (Figura 6) foi de 0,18, um valor menor do que o obtido para todos para os outros catalisadores e bem abaixo de 1, valor esperado pela estequiometria da reação. O baixo valor da razão H₂/CO pode ser atribuído à ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água onde parte do H₂ produzido é consumido por reação com o CO₂ da carga, i.e., $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

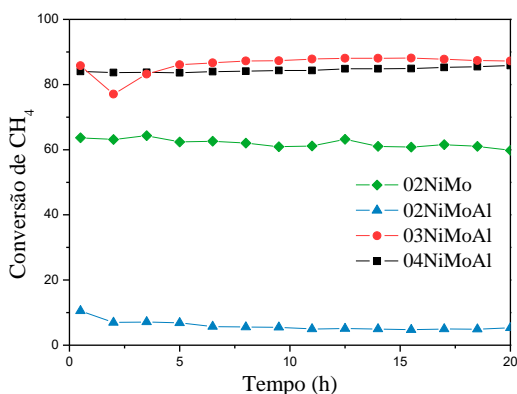


Figura 4. Conversão de CH₄ em função do tempo de reação.

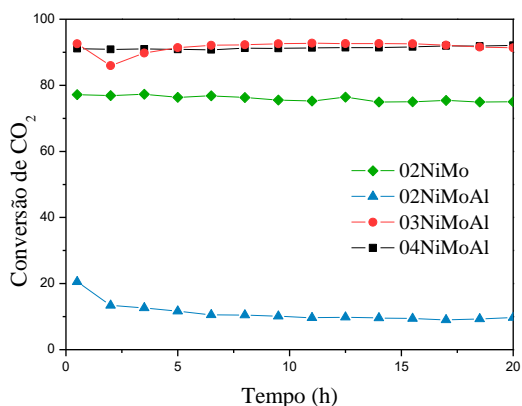


Figura 5. Conversão de CO₂ em função do tempo de reação.

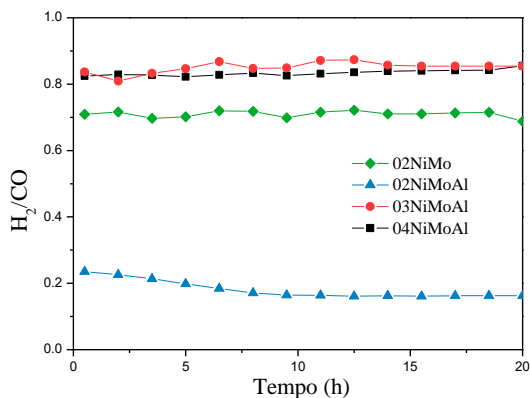


Figura 6. Razão H₂/CO em função do tempo de reação.

Como a condição de reação do catalisador que desativou (02NiMoAl) foi idêntica à dos que não desativaram (03NiMoAl e 04NiMoAl), então a ocorrência desse fenômeno indesejado pode ser atribuída à migração de parte das partículas de Ni para o interior da alumina, levando à formação de aluminato de níquel (NiAl₂O₄). Esta migração representa uma perda do promotor de tal modo que a quantidade de Ni da superfície torna-se insuficiente para a ocorrência do ciclo de oxidação-recarburação da fase carbeta, e, conseqüentemente, insuficiente para manter a estabilidade do catalisador, levando à desativação.

Ao aumentar o teor de Ni nos catalisadores 03NiMoAl e 04NiMoAl, observou-se que mesmo que haja migração de parte do Ni para a alumina, a quantidade do promotor restante na superfície é suficiente para estabelecer o ciclo de oxidação-recarburação e, por isso, esses catalisadores foram ativos e estáveis.

Nas análises de DRX realizadas após 20 h de reação (Figura 7), a presença de picos de difração relacionados às espécies MoO₂ e a ausência de picos de β-Mo₂C indicaram que todo o carbeta foi oxidado durante o teste catalítico, explicando a desativação ocorrida no catalisador 02NiMoAl. Já os difratogramas das amostras com teores de Ni maiores (03NiMoAl e 04NiMoAl), além dos picos de difração de β-Mo₂C e Al₂O₃, observou-se a presença de difrações relacionadas ao carbono, o que é consistente com a maior quantidade de Ni presente nesses catalisadores e, portanto, que pode conduzir à formação de mais carbono filamentar.

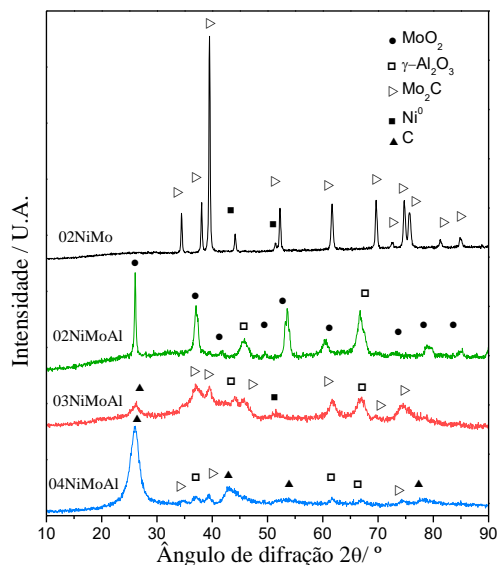


Figura 7. Difratogramas dos catalisadores após 20h de reação.

Conforme se pode verificar na Figura 8, nas micrografias dos catalisadores 03NiMoAl e 04NiMoAl (Figuras 8-b e 8-c) observa-se a presença de estruturas filamentosas de carbono, enquanto que na amostra que desativou (02NiMoAl), não. Estes resultados estão de acordo com o observado nos difratogramas da Figura 7 e sugerem que a taxa de decomposição do metano é maior do que a taxa de recarburação do MoO₂ o que resulta, com o progresso da reação, na formação de nanofibras. Assim, caso a reação seja conduzida em tempos de reação superiores a 20 horas pode-se esperar que venha a ocorrer o entupimento do reator devido ao acúmulo dos filamentos de carbono.

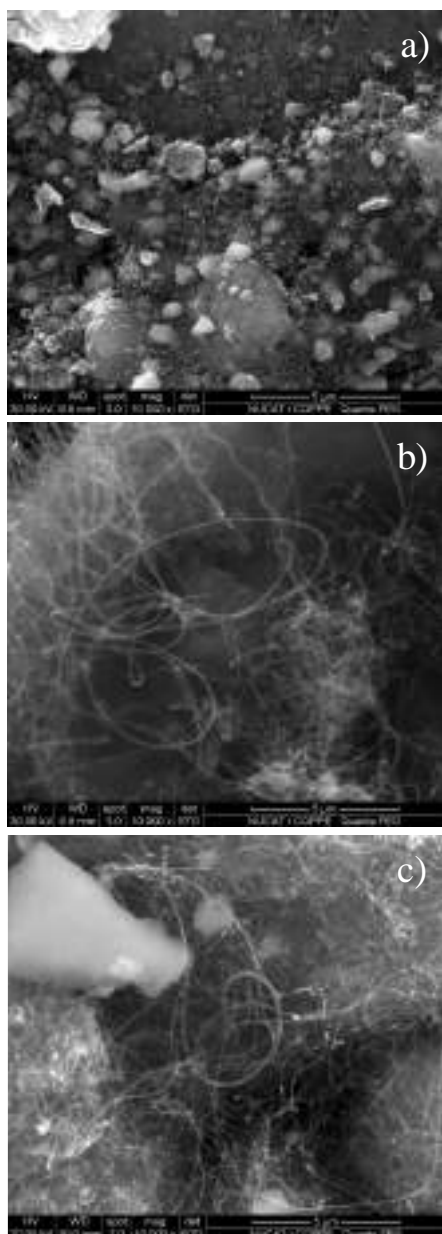


Figura 8. Morfologia dos catalisadores após 20h de reação: a) 02NiMoAl, b) 03NiMoAl e c) 04NiMoAl.

Os catalisadores foram analisados por espectroscopia Raman após o teste catalítico, sendo os resultados apresentados na Figura 9. Todas as amostras que apresentaram atividade estável durante a reação de reforma seca do metano (02NiMo, 03NiMoAl e 04NiMoAl) apresentaram bandas relativas ao carbono pirolítico, localizadas em 1330 cm^{-1} (banda D) e 1580 cm^{-1} (banda G).

Estes resultados permitem supor que a razão atômica Ni/Mo ótima em catalisadores à base de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ promovidos por níquel deve ser aquela em que a taxa de decomposição do metano seja igual à taxa de (re)carburização do MoO_2 e deve estar situada na faixa $2 < \text{Ni/Mo} < 3$.

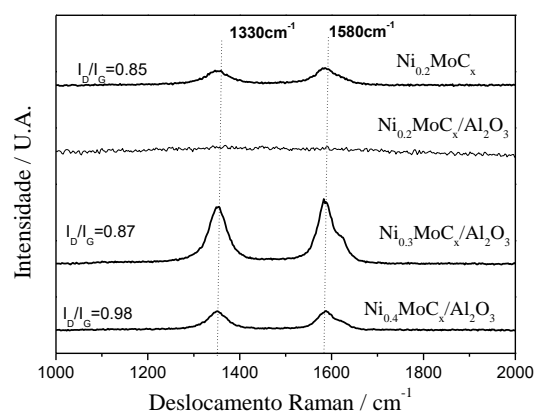


Figura 9. Espectroscopia Raman dos catalisadores após 20h de reação.

4. Conclusões

A amostra 02NiMoAl desativou devido à perda de Ni da superfície do catalisador, pois o contato entre as fases $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e Ni^0 , responsável por criar um ciclo de oxidação-recarburização que mantém o catalisador estável não ocorre. O aumento do teor de Ni levou ao aumento da atividade, mostrando que a razão atômica Ni/Mo ideal para catalisadores de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ promovidos por níquel suportados em alumina deve estar na faixa $2 < \text{Ni/Mo} < 3$. Em contrapartida, este aumento de Ni também levou a formação de carbono filamental, o que sugere que em tempos de reação superiores a 20 horas ocorra o entupimento do reator devido ao acúmulo dos filamentos de carbono.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

6. Referências

- [1] M. Usman; W.M.A. Wan Daud; H.F. Abbas. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2015**, 45, 710–744.
- [2] M.A. Pena; J.P. Gómez; J.L.G. Fierro. *Appl. Catal. A Gen.*, **1996**, 144, 7–57.
- [3] J.M. Lavoie. *Front. Chem.*, **2014**, 2, 1-17.
- [4] S. Wang; G.Q. Lu; G.J. Millar. *Energy and Fuels*, **1996**, 10, 896-904.
- [5] A.J. Brungs; A.P.E. York; J.B. Claridge; C. Marquez-Alvarez; M.L.H. Green. *Catal. Letters*, **2000**, 70, 117-122.
- [6] C. Shi; A. Zhang; X. Li; S. Zhang; A. Zhu; Y. Ma; C. Au. *Appl. Catal. A Gen.*, **2012**, 431, 164-170.
- [7] J. Cheng; W. Huang. *Fuel Process. Technol.*, **2010**, 91, 185–193.
- [8] S. T. Oyama. *Catal. Today*, **1992**, 15, 179–200.
- [9] A. C. L. Gomes. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
- [10] A. Zhang; A. Zhu; B. Chen; S. Zhang; C. Au; C. Shi. *Catal. Commun.*, **2011**, 12, 803–807.

ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN DE CATALIZADORES Rh/C Y Ru/C PARA LA VALORIZACIÓN DE CLOROMETANOS POR HIDRODECLORACIÓN

Maria Martin-Martinez, Carlos Fernandez-Ruiz*, Juan J. Rodriguez, Luisa M. Gómez-Sainero

S.D. Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

**E-mail: maria.martin.martinez@uam.es*

Resumen

En este trabajo se estudia el comportamiento de Rh/C y Ru/C en la hidrodexloración de diclorometano y cloroformo, analizando la relación entre sus propiedades físico-químicas y la actividad demostrada, y se propone una ruta para su posible regeneración. Para ello, Rh/C y Ru/C con un 1% de metal se sintetizaron por impregnación a humedad incipiente de un carbón activo comercial, y se activaron por reducción con hidrógeno a 250 °C. Su actividad catalítica se determinó en ensayos de hidrodexloración llevados a cabo a presión atmosférica, usando una concentración inicial de clorometano (CM) de 1000 ppm, una relación molar H₂/CM de 100, una temperatura de 250 °C y un tiempo espacial de 1,7 kg h mol⁻¹. Los catalizadores se caracterizaron antes y después de la reacción mediante adsorción-desorción de N₂ a -196 °C, quimisorción de CO, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, difracción de rayos X y análisis termogravimétricos. La desactivación de los catalizadores se atribuyó a la adsorción de compuestos clorados en los centros activos, deposición de compuestos carbonosos en la estructura porosa y sinterización metálica. La regeneración se llevó a cabo mediante un tratamiento en atmósfera oxidante a 250 °C, recuperándose totalmente la actividad inicial y aumentando la selectividad a olefinas.

Palabras clave: hidrodexloración, clorometanos, desactivación, regeneración.

Abstract

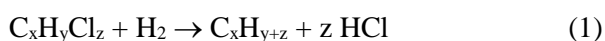
In this work, the behavior of Rh/C and Ru/C in the hydrodechlorination of dichloromethane and chloroform is studied, analyzing the relationship between their chemical and physical properties and their activity. In addition, a catalyst regeneration treatment is proposed. Rh/C and Ru/C (1 wt.%) were synthesized by incipient wetness impregnation of a commercial activated carbon, and activated by reduction with H₂ at 250 °C. Their catalytic activity was determined in hydrodechlorination experiments carried out at atmospheric pressure, using an inlet chloromethane (CM) concentration of 1000 ppm, a molar H₂/CM of 100, a temperature of 250 °C and a space-time of 1,7 kg h mol⁻¹. The catalysts were characterized before and after the hydrodechlorination reaction by adsorption-desorption of N₂ at -196 °C, CO chemisorption, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. Catalysts deactivation was attributed to the adsorption of chlorinated compounds to the active sites, the formation of carbonaceous deposits blocking the porous structure and metal sintering. Catalysts regeneration by oxidizing treatment at 250 °C led to the complete recover of initial activity, favoring the selectivity to olefins.

Keywords: hydrodechlorination, chloromethanes, deactivation, regeneration.

1. Introducción

Los clorometanos (CMs) son compuestos orgánicos volátiles clorados (CIVOCs), con alta toxicidad y carácter cancerígeno, que contribuyen al calentamiento global, la destrucción de la capa de ozono y la formación de *smog* fotoquímico [1-3]. A pesar de su elevada peligrosidad y de una legislación cada vez más restrictiva sobre la emisión de estos compuestos, su uso en la industria sigue estando muy extendido, empleándose como agentes limpiadores y desengrasantes, disolventes y aditivos de pinturas, o en la producción de plásticos, pesticidas y herbicidas, entre otros [4].

Existen distintas tecnologías para la eliminación de este tipo de contaminantes de las corrientes residuales industriales gaseosas [5]. Entre ellas, la hidrodechloración catalítica (HDC) presenta numerosas ventajas frente a otros procesos, como la menor toxicidad de los productos de reacción y las moderadas condiciones de operación a las que transcurre, con el consiguiente ahorro energético [6]. Este proceso se basa en la sustitución de los átomos de Cl por átomos de H, para obtener hidrocarburos, de acuerdo con la Ecuación 1:



El proceso requiere del uso de un catalizador, siendo los más empleados los basados en metales nobles soportados en diversos materiales (carbón activo, alúmina, zeolitas, etc.).

En la literatura científica se pueden encontrar diversos trabajos donde se estudia la HDC de diclorometano (DCM) y cloroformo (TCM), con el objeto de hidrogenarlos totalmente para obtener metano. Sin embargo, la valorización de esos CMs, por HDC para la obtención de hidrocarburos alifáticos con más de un átomo de carbono u olefinas presenta un mayor interés industrial.

En trabajos anteriores [7-11], se estudió la HDC en fase gas de DCM y TCM con catalizadores Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C, encontrándose diferencias importantes en la actividad, selectividad y estabilidad de los mismos. Así, mientras Pt/C demostró una estabilidad excepcional, Pd/C exhibió una conversión de CM más elevada y una mayor selectividad a hidrocarburos de más de un átomo de carbono C₁₊. Por su parte, Rh/C y Ru/C también mostraron mayor selectividad a C₁₊, pero presentaron una desactivación muy acusada, sobre todo al operar con TCM.

La desactivación de los catalizadores representa una de las mayores limitaciones para la aplicación de la HDC. Es común encontrar en la literatura catalizadores con los que se alcanzan altas

conversiones de CM, pero con un tiempo de vida escaso debido a su rápida desactivación. Algunos autores han estudiado diferentes vías de regeneración de los catalizadores empleados en HDC, como el tratamiento térmico en atmósfera reductora (H₂) [12,13] u oxidante (O₂/aire) [12,14], el lavado del catalizador usando distintos disolventes orgánicos (tolueno, THF) o inorgánicos (NH₃) [13], o combinaciones de varios tratamientos [13,15].

En este trabajo, se estudian las causas de desactivación de los catalizadores Rh/C y Ru/C durante la HDC de DCM y TCM, y se propone una vía para su regeneración, ofreciendo la posibilidad de operar en ciclos cortos de HDC, para mantener una elevada conversión del CM en hidrocarburos de interés industrial.

2. Experimental

2.1. Síntesis de catalizadores

Los catalizadores Rh/C y Ru/C se prepararon por impregnación a humedad incipiente de un carbón activo comercial (*Erkimia S.A.*, diámetro de partícula: 0,25-0,50 mm), usando soluciones acuosas de RhCl₃ y RuCl₃ de la concentración adecuada para preparar catalizadores con un 1% (p/p) de fase activa. La activación se llevó a cabo mediante reducción en atmósfera de H₂ (50 cm³ min⁻¹) durante 2 h a 250 °C.

2.2. Caracterización de catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron mediante adsorción-desorción de N₂ a -196 °C, quimisorción de CO, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), difracción de rayos X (DRX) y análisis termogravimétricos en atmósfera inerte y oxidante (TGA-MS).

2.3. Experimentos de hidrodechloración

La actividad de los catalizadores se evaluó en un sistema de reacción *Microactivity-Pro (PID Eng & Tech)*, que permite el control de los caudales de gases, la temperatura y la presión de trabajo, conectado en serie a un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (FID) para el análisis de los productos de reacción.

Los experimentos se llevaron a cabo durante 90 h a presión atmosférica, usando un caudal total de 100 cm³N min⁻¹, una relación molar H₂/CM de 100, una concentración inicial de CM de 1000 ppm, una temperatura de 250 °C y un tiempo espacial (τ) de 1,7 kg h mol⁻¹.

Las limitaciones difusionales por transferencia de materia se descartaron experimentalmente mediante una serie de experimentos en los que se

varió la velocidad de paso del gas a la entrada del reactor (0,02-0,06 m s⁻¹) y el tamaño de partícula de catalizador (0,25-0,71 mm), sin encontrar cambios significativos en la actividad catalítica demostrada.

La actividad catalítica se evaluó de acuerdo a la estabilidad, decloración global de CM, conversión de CM y selectividad a los distintos productos de reacción obtenidos.

En todos los casos, los resultados experimentales fueron reproducibles con menos de un 5% de error.

2.4. Regeneración de catalizadores

Se llevaron a cabo una serie de experimentos para estudiar la posible reutilización de los catalizadores después de su regeneración. Se eligió TCM como reactivo para el estudio dada la mayor cantidad de hidrocarburos obtenida a partir suyo. En primer lugar, se desactivaron los catalizadores durante 5 días (presión atmosférica, 100 cm³N min⁻¹, H₂/TCM = 100, 1000 ppm, 250 °C y 1,2 kg h mol⁻¹). Los catalizadores desactivados se sometieron a un tratamiento en atmósfera de aire (50 cm³N min⁻¹) a 250 °C durante 12 h. La actividad de los catalizadores se evaluó en 3 ciclos consecutivos de desactivación-regeneración.

3. Resultados y discusión

3.1. Actividad catalítica

En la Figura 1 se muestra la evolución de la conversión de DCM, selectividad a productos de reacción y decloración global cuando se usan Rh/C y Ru/C. La Figura 2 muestra resultados análogos para la HDC de TCM.

Como se puede observar, aunque en todos los casos los catalizadores muestran una actividad inicial elevada, sufren una desactivación progresiva con el tiempo de operación, bien diferente en función del catalizador y CM de partida. Así, los catalizadores Rh/C y Ru/C experimentan una desactivación dramática durante la HDC de TCM, perdiendo un 75% de actividad en 84 h y 54 h, respectivamente, mientras que en la HDC de DCM, Rh/C pierde solo un 15% de actividad en 90 h, en contraste con la rápida desactivación sufrida por Ru/C en el mismo tiempo (82% en 90 h).

La variabilidad en la selectividad a los productos de reacción con el tiempo de operación sugiere importantes cambios en la naturaleza de los centros activos, especialmente en la HDC de TCM, donde se puede observar un aumento de la selectividad a olefinas en las primeras horas de reacción con ambos catalizadores, que decae en ambos casos cuando la desactivación se vuelve importante. En

la HDC de DCM con Ru/C también se observa un aumento en la formación de olefinas; por el contrario, al usar Rh/C en la HDC de DCM (el catalizador que menor desactivación sufre), se observan menos diferencias en la selectividad a lo largo de la reacción, aumentando progresivamente la selectividad a metano frente a otros hidrocarburos de mayor tamaño.

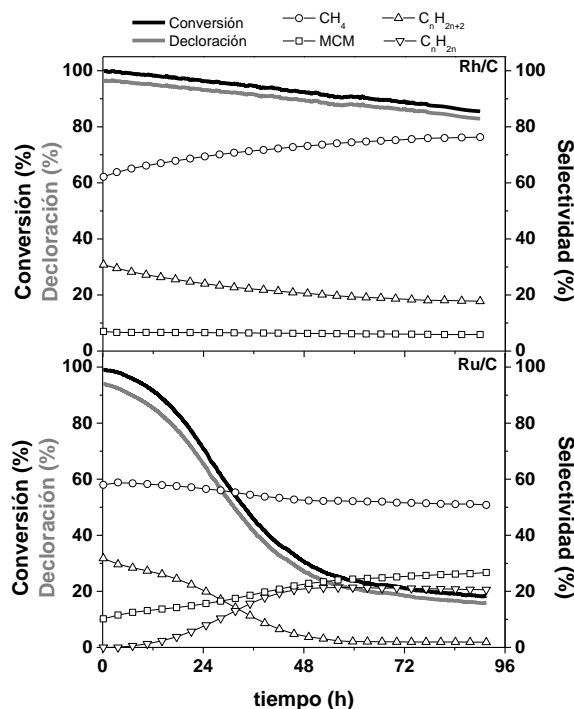


Figura 1. Evolución de la actividad, selectividad y decloración global durante la HDC de DCM.

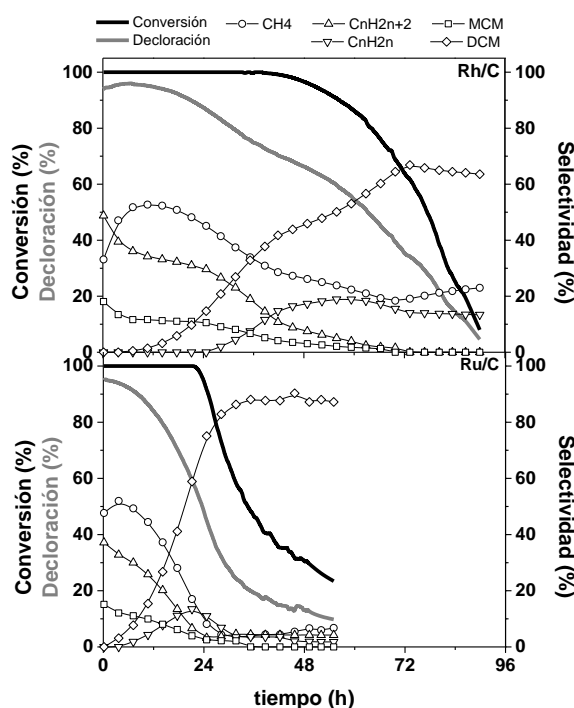


Figura 2. Evolución de la actividad, selectividad y decloración global durante la HDC de TCM.

Todas estas observaciones sugieren que los cambios en la naturaleza de los centros activos durante la reacción son responsables tanto de los cambios de selectividad observados, como de la desactivación de los catalizadores.

3.2. Caracterización de los catalizadores

En la Tabla 1 se resumen los valores de superficie específica (S_{BET}), dispersión metálica (D) y composición superficial (M_{XPS} y Cl_{XPS}) de los catalizadores antes y después de usados en los experimentos mostrados en las Figuras 1 (U_{DCM}) y 2 (U_{TCM}). En la Tabla 2 se presentan las proporciones de especies metálicas (M^0 y M^{n+}) y cloradas (Cl_{inorg} y Cl_{org}) superficiales, determinadas al deconvolucionar los espectros XPS.

Ambos catalizadores muestran una elevada S_{BET} (ca. $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), que disminuye dramáticamente tras la HDC de TCM, evidenciando un bloqueo significativo de la estructura porosa debido a la formación de depósitos carbonosos, lo que explicaría la fuerte desactivación observada.

Tabla 1. Estructura porosa, dispersión metálica y composición superficial de los catalizadores.

| | S_{BET} (m^2) | D (%) | M_{XPS} (%) | M_{XPS}/M_{bulk} | Cl_{XPS} (%) |
|-----------|-------------------------------|------------|------------------|--------------------|-------------------|
| Rh/C | 1110 | 32 | 1.72 | 18.42 | 0.38 |
| U_{DCM} | 1098 | 21 | 2.19 | 23.45 | 0.51 |
| U_{TCM} | 260 | 2 | 1.80 | 18.81 | 5.38 |
| Ru/C | 1116 | 20 | - | - | 0.23 |
| U_{DCM} | 941 | 2 | - | - | 0.23 |
| U_{TCM} | 404 | 3 | - | - | 3.37 |

Inicialmente, los catalizadores muestran una fase activa bien dispersa, si bien esta dispersión disminuye tras la HDC, especialmente en Ru/C para ambas reacciones, y en Rh/C para la HDC de TCM. Estas observaciones son consistentes con la mayor pérdida de actividad observada en las Figuras 1 y 2. Por tanto, parece lógico relacionar la disminución de la dispersión durante la HDC de TCM con el bloqueo de la estructura porosa por deposición de especies carbonosas.

Los resultados de XPS muestran un aumento en la proporción de Rh superficial tras la reacción, especialmente en la HDC de DCM, sugiriendo una migración de Rh hacia la superficie del catalizador. Por otra parte, la cantidad de Rh electrodeficiente (Rh^{n+}) disminuye tras la reacción, evidenciando el envenenamiento selectivo de esta especie debida al depósito de reactantes y/o productos de reacción. Esta hipótesis es consistente con el aumento en la proporción de cloro orgánico (Cl_{org}) observada. La baja intensidad de los espectros del catalizador

Ru/C impidieron el estudio de su estado químico superficial, por lo que para este catalizador únicamente se obtuvo información del Cl. La alta proporción de Cl_{org} observada, cercana al 100% en los catalizadores usados, apunta al envenenamiento por quimisorción de especies organocloradas, como se vio en Rh/C.

Tabla 2. Proporción de especies superficiales determinada por XPS.

| | M^0 (%) | M^{n+} (%) | Cl_{inorg} (%) | Cl_{org} (%) |
|-----------|--------------|-----------------|---------------------|-------------------|
| Rh/C | 35.9 | 64.1 | 54.9 | 45.1 |
| U_{DCM} | 44.8 | 55.2 | 48.5 | 51.5 |
| U_{TCM} | 75.1 | 24.9 | 4.7 | 95.3 |
| Ru/C | - | - | 18.7 | 81.3 |
| U_{DCM} | - | - | 7.2 | 92.8 |
| U_{TCM} | - | - | 1.2 | 98.8 |

Los resultados de DRX (Figura 3) indican, además, que las partículas de Ru aumentan de tamaño durante la HDC de DCM, de acuerdo a la fuerte caída de dispersión observada.

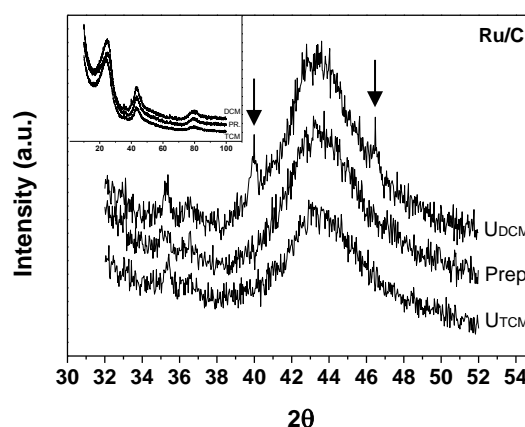


Figura 3. Difractogramas del catalizador Ru/C preparado (Prep.) y usado en la HDC de DCM (U_{DCM}) y TCM (U_{TCM}).

Los termogramas obtenidos en atmósfera inerte (no se muestran), donde las pérdidas de masa observadas corresponden a la descomposición de compuestos adsorbidos en los catalizadores, revelan pérdidas de masa considerablemente mayores en los catalizadores usados, especialmente tras la HDC de TCM, consistente con la fuerte caída en S_{BET} detectada. Usando un detector de masas para analizar la corriente gaseosa generada durante los análisis, se detectaron las series masa/carga (m/e) = 43, 57, 71..., que identifica alcanos, y m/e = 41, 55, 69, 83..., que identifica alquenos, apoyando la hipótesis del envenenamiento de los catalizadores por deposición de hidrocarburos.

3.3. Regeneración de Rh/C

Como se puede observar en la Figura 4, la actividad de Rh/C se recuperó totalmente tras el tratamiento en atmósfera de aire. Además, la selectividad a olefinas aumenta después de cada tratamiento de regeneración, disminuyendo a cambio la concentración de alcanos ($\text{CH}_4 + \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$).

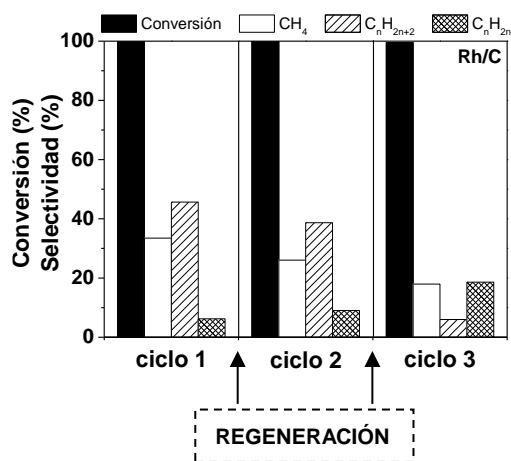


Figura 4. Conversión de TCM y selectividad a CH_4 , otros alcanos ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) y olefinas (C_nH_{2n}), obtenidos en ciclos consecutivos de HDC.

4. Conclusiones

Rh/C y Ru/C mostraron una actividad inicial elevada en la HDC de CMs, pero una estabilidad diferente dependiendo del metal y el CM de partida. Así, mientras Rh/C solo perdió un 15% de actividad en 90 h durante la HDC de DCM, en la HDC de TCM el mismo catalizador sufrió una pérdida severa de actividad, observándose una desactivación del 75% en 84 h. La desactivación de Ru/C fue aún más dramática, perdiendo un 75% de actividad en ca. 55 h en ambas reacciones. La desactivación observada durante la HDC de TCM con ambos catalizadores se atribuye a la adsorción de compuestos clorados en los centros activos y al bloqueo de la estructura porosa debido a la deposición de compuestos carbonosos. Por otra parte, en Ru/C se observa sinterización metálica durante la HDC de DCM. La mayor resistencia a la desactivación observada en Rh/C durante la HDC de DCM puede atribuirse a la migración de partículas de Rh hacia la superficie del catalizador, volviéndose más accesibles para la reacción. Los catalizadores desactivados en la HDC de TCM recuperan su actividad tras un tratamiento oxidante a 250 °C, favoreciéndose, además, la obtención de olefinas tras la regeneración.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda recibida del MINECO a través del Proyecto CTM 2014-53008. M. Martín Martínez agradece a la Comunidad de Madrid la concesión de su ayuda postdoctoral 2017-T2/AMB-5668 (Programa de atracción de talento investigador). Carlos Fernández agradece también al MINECO la ayuda recibida por su beca de investigación.

6. Referencias

- [1] E.D. Goldberg, *Science of the Total Environment*, 100 (1991) 17.
- [2] R. Hossaini, M. P. Chipperfield, S.A. Montzka, A. A. Leeson, S. S. Dhomse, J. A. Pyle, *Nature Communications*, 8 (2017) Art. Num. 15962.
- [3] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, F. Borrull, R.M. Marcé, *Environment International*, 39 (2012) 200.
- [4] Asociación Europea de Disolventes Clorados (ECSA), *Ingeniería Química*, 307 (1994) 101.
- [5] *Halogenated-Organic Containing Wastes: Treatment Technologies*. N. Surprenant, T. Nunno, M. Kravett, M. Breton. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1988.
- [6] F.J. Urbano, J.M. Marinas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173 (2001) 329.
- [7] M.A. Alvarez-Montero, L.M. Gómez-Sainero, M. Martín-Martínez, F. Heras, J.J. Rodríguez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 96 (2010) 148.
- [8] M.A. Alvarez-Montero, L.M. Gómez-Sainero, A. Mayoral, I. Díaz, R.T. Baker, J.J. Rodríguez, *Journal of Catalysis*, 279 (2011) 389.
- [9] M. Martín-Martínez, L.M. Gómez-Sainero, M.A. Alvarez-Montero, J. Bedia, J.J. Rodríguez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 132 (2013) 256.
- [10] M. Martín-Martínez, M.A. Alvarez-Montero, L.M. Gómez-Sainero, R.T. Baker, J. Palomar, S. Omar, S. Eser, J.J. Rodríguez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 162 (2015) 532.
- [11] M.A. Alvarez-Montero, M. Martín-Martínez, L.M. Gómez-Sainero, A. Arevalo-Bastante, J. Bedia, Rodríguez, J.J., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 2023.
- [12] M. Legawiec-Jarzyna, A. Srebrowata, W. Juszczak, Z. Karpinski, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 224 (2004) 171.
- [13] S. Ordóñez, E. Díaz, F.V. Díez, H. Sastre, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 90 (2007) 101.
- [14] D.J. Moon, M.J. Chung, K.Y. Park, S.I. Hong, *Applied Catalysis A: General*, 168 (1998) 159.
- [15] C.A. González, M. Bartoszek, A. Martín, C. Montes de Correa, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 2826.

CATALIZADORES ZEOLÍTICOS MODIFICADOS PARA LA TRANSFORMACIÓN DE METANOL EN AROMÁTICOS (MTA)

Pablo Cabildo, Carlos Márquez-Álvarez, Enrique Sastre*

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

**esastre@icp.csic-es*

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio preliminar del uso de catalizadores zeolíticos modificados para la reacción de transformación de metanol a productos aromáticos (MTA). Para la preparación de los catalizadores se ha partido de dos zeolitas comerciales tipo ZSM-5 con diferente relación Si/Al, que se han modificado mediante intercambio con cationes zinc. Los materiales preparados se han caracterizado mediante diversas técnicas físico-químicas y sus propiedades catalíticas se han evaluado en un reactor automatizado de lecho fijo, con análisis de los productos en línea. Los resultados obtenidos se han ajustado mediante el modelo de Janssens y se ha podido comprobar que, en general, los catalizadores modificados con Zn presentan mayor selectividad a la fracción BTX (benceno, tolueno y xilenos), aunque su velocidad de desactivación es algo mayor que la de las zeolitas sin zinc. Se plantea, pues, tratar de mejorar la estabilidad a la desactivación de estos catalizadores optimizando la cantidad y la forma de incorporar el zinc.

Palabras clave: MTA, Aromáticos, Zeolitas, Zinc, ZSM-5.

Abstract

This paper presents a preliminary study of modified zeolitic catalysts for the transformation of methanol to aromatics (MTA). The catalysts have been prepared from two commercial ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratio, modified by zinc exchange. Several physical-chemical techniques have been used to characterize these materials, and their catalytic performances have been tested with an automatic fixed bed reactor equipped with an on-line chromatograph to analyze the reaction products. The results obtained have been adjusted according to the Janssens model and it has been observed that, in general, zinc modified catalysts show a higher selectivity towards BTX (benzene, toluene, xylenes) products, although they present also a higher deactivation rate. Based on these results, it is clear that further and more extensive studies are required in order to improve the stability and lifetime of these materials optimizing the amount of zinc and the way to incorporate it into the zeolite.

Keywords: MTA, Aromatics, Zeolites, Zinc, ZSM-5.

1. Introducción

Debido al creciente desarrollo de la industria petroquímica en las últimas décadas y las mejoras tecnológicas que permiten el aumento de las capacidades de producción de las plantas químicas, el consumo de materias primas ha ido en aumento y ha dado lugar a la búsqueda de fuentes alternativas al petróleo y otras fuentes fósiles para la producción de combustibles y productos base de la industria petroquímica. Esto ha llevado a plantearse métodos alternativos de obtención de hidrocarburos que no dependan de dichas fuentes, ya que además de tratarse de fuentes agotables a corto-medio plazo, los procesos usados actualmente tienen un importante impacto ambiental, derivado tanto de la extracción de las materias primas como de su procesamiento y acondicionamiento.

En este sentido, se pueden señalar como esfuerzos pioneros en la obtención de hidrocarburos sintéticos, los descritos en 1920 por Franz Fischer y Hans Tropsch, desarrollando la tecnología Fischer-Tropsch (FT) que permite obtener naftas a partir de gas de síntesis, proceso puesto a punto debido a la necesidad de obtener diésel por vías que no hiciesen depender a Alemania de fuentes de recursos externas [1]. Posteriormente, a principios de los años 70, en parte por casualidad, al descubrir la zeolita ZSM-5, investigadores de la Mobil Oil Co., desarrollan el proceso de obtención de hidrocarburos a partir de metanol (MTH) [2], en un reactor de lecho fijo, proceso que llega a implementarse a escala de producción en 1979 en Nueva Zelanda, para obtener gasolina a partir del metanol (MTG) [3]. También se descubrió que, con determinadas modificaciones del catalizador, se podía obtener una muy alta selectividad a olefinas de cadena corta (proceso MTO) [2], reacción muy interesante para la producción de plásticos como el polietileno o el policloruro de vinilo (PVC).

Por otra parte, en la actualidad, la principal fuente de la que dispone la industria petroquímica para obtener hidrocarburos aromáticos es el petróleo. Este proceso se suele realizar principalmente por medio del reformado catalítico a partir de hidrocarburos de cadenas de 6 a 8 carbonos (C6-C8) o de procesos de pirólisis de gasolinas. Estos productos aromáticos, comúnmente denominados BTX (benceno, tolueno, xilenos), son de gran interés en la industria petroquímica principalmente por dos razones, primero por la relevancia que tienen en la industria de refino, concretamente la destinada al sector de automoción debido a sus propiedades como compuestos antidetonantes, aditivos empleados en la formulación de la

gasolina y, en segundo lugar, y no menos importante, por su utilización en la industria petroquímica como productos base en la producción de polímeros.

El mencionado proceso de reformado catalítico requiere condiciones de operación relativamente severas para la obtención de BTX: temperaturas de 500 °C –es un proceso endotérmico– y presiones entre 10 y 25 atm, y emplea catalizadores de platino soportado sobre alúmina clorada. Como alternativa más sostenible, se han descrito estudios de obtención de aromáticos a partir de metanol (reacción MTA) [4-9], que emplean zeolitas de tipo ZSM-5 modificadas con el fin de darles propiedades aromatizantes mediante la incorporación de distintos cationes –Ag, Cu, Sn, etc.– en su estructura por diversos métodos. También se ha estudiado el Zn, que ha demostrado ser bastante interesante al ser el más económico y, además, uno de los que presenta selectividades más altas a aromáticos (hasta un 70% en algunos casos).

En base a ello, en el presente trabajo se presentan los resultados preliminares de un estudio realizado empleando este tipo de catalizadores (zeolitas modificadas) para la obtención de aromáticos a partir del metanol (*Methanol to Aromatics*, MTA), materia prima que se puede obtener fácilmente a partir de diversas fuentes distintas del petróleo, como son la biomasa, el gas natural o el carbón.

2. Experimental

En este trabajo se han estudiado seis catalizadores preparados a partir de dos zeolitas ZSM-5 comerciales, de la casa Zeolyst, con distinta relación Si/Al, denominados CBV5524G (SiO₂/Al₂O₃ aprox. 50) y CBV3024E (SiO₂/Al₂O₃ aprox. 30), en forma amónica (muestras identificadas como NH₄Z50 y NH₄Z30, respectivamente). Estas zeolitas han sido intercambiadas con una disolución 0,2 M de nitrato de zinc hexahidratado, con una relación zeolita/disolución de 1/20 p/v, a 80° C durante 150 min, para ser finalmente filtradas y lavadas repetidamente con agua desionizada. Por último, los materiales intercambiados se calcinaron en corriente de aire, durante 6 h a 550 °C, obteniéndose los catalizadores denominados ZnNH₄Z30 y ZnNH₄Z50, respectivamente.

Por otra parte, las zeolitas amónicas de partida se han calcinado de la misma manera (6 h a 550 °C) para obtener dos catalizadores ácidos: HZ30 y HZ50 respectivamente.

Asimismo, estas zeolitas ácidas –HZ30 y HZ50– han sido sometidas a un proceso de intercambio, filtración, lavado y calcinación similar al descrito anteriormente para el caso de los materiales

amónicos de partida, obteniéndose de esta forma dos nuevos catalizadores denominados ZnHZ30 y ZnHZ50, respectivamente.

Los catalizadores así obtenidos han sido caracterizados mediante difracción de Rayos X (PANalytical X'Pert Pro), para verificar la cristalinidad de las muestras intercambiadas, por adsorción/desorción de nitrógeno (Micrometrics ASAP 2010), para comprobar si hay cambios significativos en la superficie específica de los catalizadores y mediante análisis químico (Perkin-Elmer ICP-MS NexION 300), para determinar el grado de incorporación de zinc.

Los ensayos de actividad catalítica de los materiales se han llevado a cabo empleando un equipo automatizado de microactividad (PiD Eng&Tech) con un reactor tubular de lecho fijo de vidrio, con flujo descendente operando a presión atmosférica y temperatura variable, entre 400 y 450 °C. En cada ensayo se han empleado 500 mg de catalizador tamizado en partículas de entre 0.84 y 0.59 mm y un flujo de metanol variable entre 75 y 150 µl/min, diluidos en una corriente de N₂ con una relación molar N₂/MeOH de 1, obteniéndose de esta forma velocidades espaciales –WHSV- en los ensayos de entre 35 y 70 h⁻¹. Los productos de reacción se analizaron en línea empleando un cromatógrafo de gases (Varian CP 3800) equipado con dos columnas y dos canales, FID y TCD.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores.

Mediante difracción de rayos X (Figura 1) se ha podido determinar que ninguno de los tratamientos de intercambio y/o calcinación de las zeolitas originales, produce una disminución reseñable en la cristalinidad de la zeolita, independientemente de la zeolita de partida.

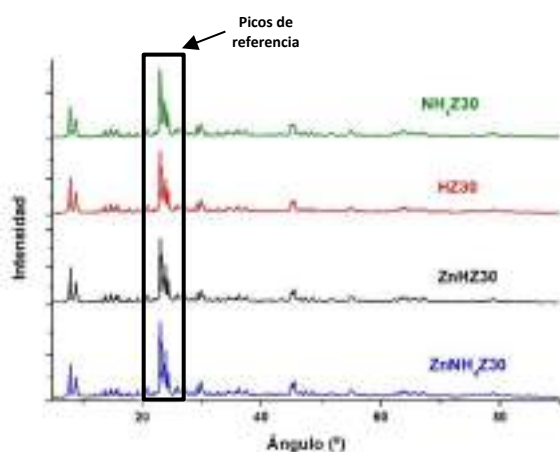


Figura 1. Difracción de rayos X de los catalizadores preparados a partir de la muestra CBV3024E –NH₄Z30-

En la Figura no se muestran los difractogramas de las muestras preparadas a partir de la CBV5524G, pero, en ese caso, tampoco se observan cambios destacables.

El hecho de que los distintos tratamientos de intercambio y calcinación no afectan significativamente a la estructura de las zeolitas, se corrobora por los análisis de adsorción/desorción de nitrógeno, donde se observa que ni la superficie específica ni el volumen de microporo varían apreciablemente para ninguno de los catalizadores, manteniéndose en valores entre 376-357 m²/g y 0,12-0,11 cm³/g, respectivamente, en todos los casos.

Los resultados del análisis químico se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis químico (ICP) de los distintos catalizadores intercambiados con zinc. Cantidad de Zn y acidez estimada.

| Muestra | Zn mg/g _{cat} | Zn mmol _{Zn} /g _{cat} | H ⁺ mmol/g _{cat} |
|-----------------------|---------------------------|--|---|
| ZnNH ₄ Z30 | 12,7 | 0,19 | 0,64 |
| ZnNH ₄ Z50 | 12,7 | 0,19 | 0,24 |
| ZnHZ30 | 10,0 | 0,15 | 0,73 |
| ZnHZ50 | 0,33 | 0,01 | 0,63 |

Los resultados obtenidos demuestran que las muestras intercambiadas a partir de las zeolitas amónicas comerciales (ZnNH₄Z30 y ZnNH₄Z50) incorporan un mayor contenido de Zn que las obtenidas a partir de las zeolitas comerciales calcinadas ácidas (ZnHZ30 y ZnHZ50). Hay que destacar la muy baja incorporación de zinc en el caso de la muestra de mayor relación Si/Al, muy inferior a la cantidad esperada.

A partir de los datos del Zn intercambiado se ha calculado la cantidad de centros ácidos tipo Brönsted (H⁺) que quedaría en cada uno de los catalizadores, asumiendo que las muestras de partida tendrían inicialmente 1,04 (HZ30) y 0,64 (HZ50) mmol_{H⁺}/g_{cat}, respectivamente (Tabla 1). De acuerdo a esto, el catalizador ZnHZ30 sería el que mayor acidez (número de centros) presenta, seguido de las muestras ZnNH₄Z30, ZnHZ50 y, en último lugar, el ZnNH₄Z50, cuya cantidad de centros ácidos es similar a la cantidad de centros intercambiados con Zn.

Tras la reacción los catalizadores son regenerados in situ, por lo que no es posible medir la cantidad de coque depositado durante la reacción, pero análisis de difracción de rayos X de los catalizadores usados demuestran que no hay

alteraciones significativas en la cristalinidad de las muestras durante la reacción.

3.2 Actividad catalítica

En la Figura 2 se presentan los resultados de conversión en función del tiempo para los distintos catalizadores estudiados en este trabajo.

Con el fin de analizar mejor los datos experimentales obtenidos, se ha empleado el ajuste

masa total de MeOH capaz de convertirse en hidrocarburos hasta la desactivación total del catalizador por unidad de masa de catalizador.

Estos parámetros se definen como:

$$t_{50} = \frac{\ln(e^{k\tau_0} - 1)}{k a} \approx \frac{\tau_0}{a} \quad (2)$$

$$R_0 = \frac{W_{MeOH\ max}}{W_0} = WHSV_{MeOH} \cdot t_{50} \quad (3)$$

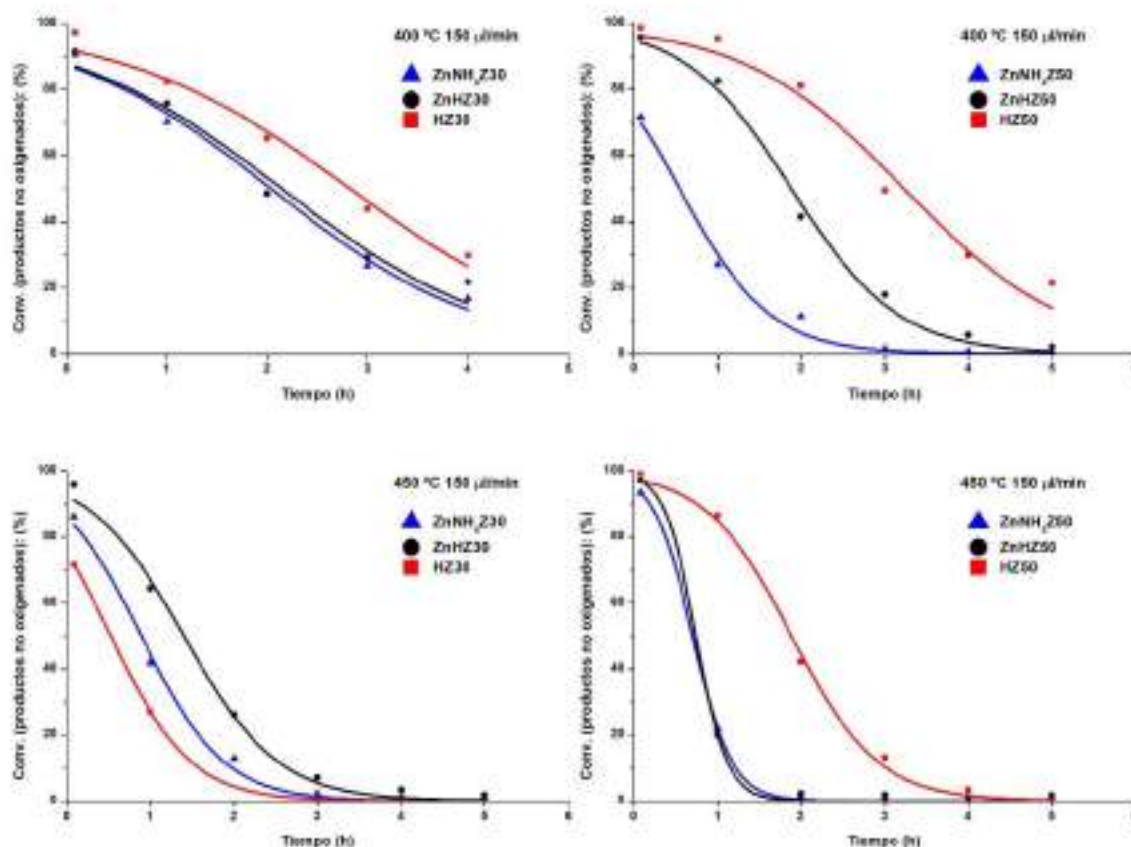


Figura 2. Conversión en función del tiempo de reacción. $WHSV = 70 \text{ h}^{-1}$, 400 y 450 °C. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las curvas se han ajustado con la función de Janssens [10].

de Janssens [10], donde la conversión para la zeolita ZSM-5 se encuentra determinada por los siguientes parámetros y variables:

$$X = 100 \cdot C \cdot e^{\frac{-k \cdot a \cdot t}{1 + C \cdot \exp(-k \cdot a \cdot t)}}; \quad C = e^{k \cdot \tau_0} - 1 \quad (1)$$

Donde X es la conversión (%) a productos no oxigenados, “ a ” es la constante de desactivación, “ k ” la constante cinética o de actividad de la reacción, “ t ” el tiempo de reacción y “ τ_0 ” el tiempo de contacto inicial del catalizador con el reactivo en cuestión. En la Tabla 2, además, se contemplan dos parámetros adicionales, como son el tiempo para alcanzar el 50% de la conversión, “ t_{50} ”, y “ R_0 ”, la capacidad de conversión, que se define como la

Siendo W_0 la cantidad de catalizador inicial (g), $W_{MeOH\ max}$ la cantidad máxima de MeOH convertido (g) y $WHSV_{MeOH}$ la velocidad espacial del MeOH por masa de catalizador y hora ($\text{g}_{MeOH}/\text{gcat} \cdot \text{h}$)

$$WHSV_0 = \frac{1}{\tau_0} \quad (4)$$

En base a los datos presentados en la Tabla 2, se puede observar que, de forma general, las zeolitas ácidas HZ30 y HZ50, presentan una constante de desactivación “ a ” menor y en consecuencia una menor velocidad de desactivación. Esto implica que su capacidad de conversión (R_0) es mayor que para el resto de catalizadores y, en conclusión,

mantiene más tiempo una conversión de MeOH superior al 50% (mayor valor de t_{50}), como se deriva de las ecuaciones (2) y (3).

Tabla 2. Parámetros correspondientes al ajuste de Janssens de los distintos resultados, siendo r^2 el coeficiente de determinación de la regresión lineal (ecuación (1) linealizada).

| Muestra | Q_{MeOH} $\mu\text{l}/\text{min}$ | τ_0 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h}/\text{mol}_{\text{MeOH}}$ | T_R $^{\circ}\text{C}$ | r^2 - | k h^{-1} | a $\text{g}_{\text{cat}}/\text{mol}_{\text{MeOH}}$ | t_{50} h | R_0 $\text{g}_{\text{MeOH}}/\text{g}_{\text{cat}}$ |
|----------------------------|--|--|-----------------------------|------------|------------------------|---|---------------|---|
| HZ30 | 150 | 0,473 | 400 | 0,976 | 5,38 | 0,162 | 2,83 | 191 |
| | | | 450 | 0,999 | 2,93 | 0,712 | 0,53 | 36 |
| HZ50 | 150 | 0,457 | 400 | 0,970 | 7,38 | 0,140 | 3,23 | 226 |
| | | | 450 | 0,997 | 8,06 | 0,240 | 1,89 | 132 |
| ZnHZ30 | 150 | 0,451 | 400 | 0,965 | 4,68 | 0,198 | 2,14 | 152 |
| | | | 450 | 0,993 | 5,68 | 0,312 | 1,40 | 99 |
| | 100 | 0,677 | 400 | 0,997 | 3,50 | 0,186 | 3,49 | 165 |
| | | | 450 | 0,991 | 4,32 | 0,275 | 2,42 | 114 |
| | 75 | 0,903 | 450 | 0,999 | 3,89 | 0,247 | 3,63 | 129 |
| | | | | | | | | |
| ZnHZ50 | 150 | 0,456 | 400 | 0,994 | 6,58 | 0,238 | 1,88 | 132 |
| | | | 450 | 0,998 | 8,69 | 0,612 | 0,74 | 52 |
| | 100 | 0,684 | 400 | 0,995 | 5,19 | 0,169 | 4,02 | 188 |
| | | | 450 | 0,998 | 4,88 | 0,449 | 1,51 | 70 |
| | 75 | 0,912 | 450 | 0,997 | 4,63 | 0,342 | 2,66 | 93 |
| | | | | | | | | |
| ZnNH₄Z30 | 150 | 0,458 | 400 | 0,984 | 4,52 | 0,210 | 2,04 | 142 |
| | | | 450 | 0,994 | 4,26 | 0,474 | 0,89 | 62 |
| | 100 | 0,688 | 400 | 0,960 | 2,93 | 0,188 | 3,39 | 158 |
| ZnNH₄Z50 | 150 | 0,451 | 400 | 0,988 | 2,92 | 0,633 | 0,54 | 39 |
| | | | 450 | 1,000 | 6,77 | 0,630 | 0,70 | 50 |
| | 100 | 0,677 | 400 | 0,974 | 4,17 | 0,166 | 4,00 | 189 |
| | | | 450 | 0,995 | 4,19 | 0,560 | 1,18 | 56 |

De los datos presentados en la Tabla 2, también se puede observar que para los catalizadores que incorporan mayor cantidad de Zn, la velocidad de desactivación aumenta con el contenido de Zn, es decir, los catalizadores ZnNH₄Z30 y ZnNH₄Z50, que son los que mayor proporción de Zn contienen, son los que se desactivan más deprisa. Entre los catalizadores ácidos, sin Zn, la velocidad de desactivación aumenta con la concentración de centros ácidos. Así, si comparamos el valor de “a” para las muestras ácidas HZ30 y HZ50, se aprecia que la de HZ30 es mayor, correspondiendo con una desactivación más rápida. De manera análoga, esto también ocurre con la variación de la constante de actividad “k”. Se puede observar cómo la actividad disminuye con el aumento del número de centros ácidos y la cantidad de Zn mientras que, con el aumento de temperatura, como es lógico, aumenta.

En la Figura 3 se ha representado la variación de la selectividad a BTX con la serie de catalizadores de mayor relación Si/Al.

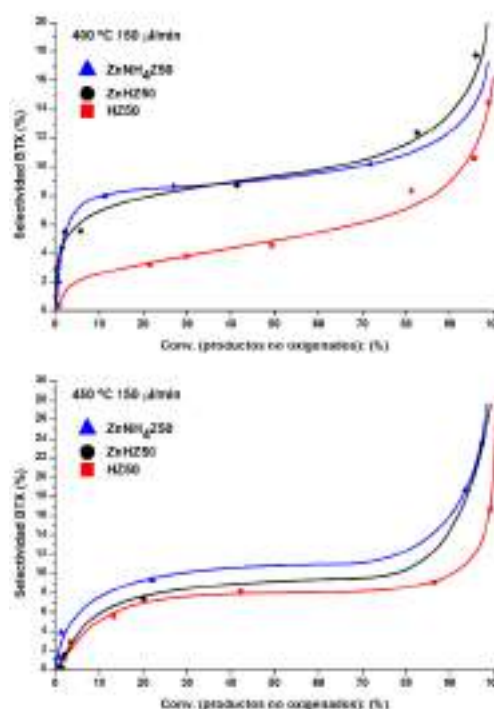


Figura 3. Selectividad molar a BTX en función de la conversión. WHSV= 70 h⁻¹. Catalizadores preparados a partir de la zeolita NH₄Z50.

Tanto a 400 como a 450 °C, se puede observar que la mayor acidez afecta de manera negativa a la selectividad a los BTX, siendo esta diferencia mayor a menor temperatura.

Cuando se analiza la distribución de los isómeros de xilenos (Figura 4), se puede observar cómo, en todos los casos, al aumentar la conversión aumenta la selectividad relativa al para-xileno posiblemente debido a la alta selectividad de forma de la zeolita ZSM-5. Cuando la zeolita comienza a desactivarse, a mayores conversiones, el taponamiento de los canales por los depósitos de coque debe hacer que la reacción transcurra en mayor medida en la superficie externa con la consiguiente disminución en la selectividad relativa al para-xileno.

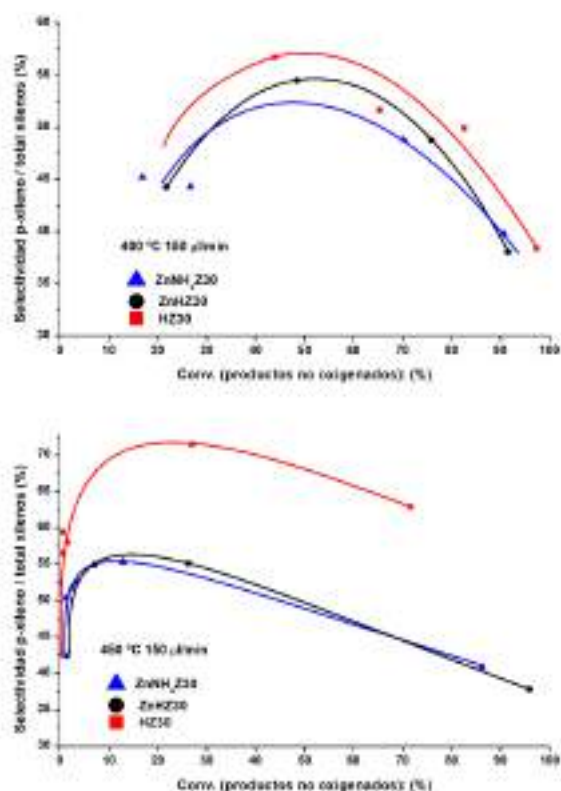


Figura 4. Selectividad en peso relativa al p-xileno con respecto a conversión. WHSV= 70 h⁻¹. Catalizadores preparados a partir de la zeolita NH₄Z30.

En este caso, al contrario de lo que ocurre para la selectividad a BTX con la otra serie de catalizadores, las diferencias de selectividad son más apreciables a mayor temperatura. En todos los casos, parece que la presencia del zinc no favorece una mayor selectividad al isómero para, que se obtiene en mayor cantidad con las zeolitas puramente ácidas, sin intercambio. Asimismo, se

observa un apreciable aumento de la selectividad al para-xileno con la temperatura, especialmente para el catalizador HZ30.

4. Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos en este estudio preliminar, se ha observado que las zeolitas ZSM-5 modificadas con zinc han resultado ser bastante selectivas hacia los compuestos aromáticos BTX, si bien debido a su mayor velocidad de desactivación, el rendimiento final a estos compuestos no resulta ser superior al obtenido con la zeolita ácida, sin intercambiar. Es pues necesario optimizar el método de modificación de las zeolitas para tratar de mejorar las prestaciones de los catalizadores, con el fin de que sean más estables y, si es posible, aún más selectivos.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Agencia Española de Investigación –AEI– y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional –FEDER– la financiación de este trabajo, mediante el Proyecto MAT2016-77496-R (AEI/FEDER, UE), y a Marisol Grande la ayuda para la puesta a punto del equipo de reacción y análisis.

6. Referencias

- [1] F. Fischer, *Industrial and Engineering Chemistry*, 17 (1925) 574.
- [2] C.D. Chang, A.J. Silvestri, *Journal of Catalysis* 47 (1977) 249.
- [3] J.Z. Bem, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 36 (1988) 663.
- [4] J. Zhang, W. Qian, C. Kong, F. Wei, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 2982
- [5] G.Q. Zhang, T. Bai, T.F. Chen, W.T. Fan, X. Zhang, *Industrial Engineering Chemical Research*, 53 (2014) 14932
- [6] X. Sun, S. Mueller, Y. Liu, H. Shi, G.L. Haller, M. Sánchez-Sánchez, A.C. van Veen, J.A. Lercher, *Journal of Catalysis*, 317 (2014) 185
- [7] Y. Bi, Y. Wang, X. Chen, Z. Yu, L. Xu, *Chinese Journal of Catalysis*, 35 (2014) 1740
- [8] T. Wang, X. Tang, X. Huang, W. Qian, Y. Cui, X. Hui, W. Yang, F. Wei., *Catalysis Today*, 233 (2014) 8
- [9] X. Niu, J. Gao, Q. Miao, M. Dong, G. Wang, W. Fan, Z. Qin, J. Wang, *Microporous and Mesoporous Materials*, 197 (2014) 252
- [10] T.V.W. Janssens, S. Svelle, U. Olsbye, *Journal of Catalysis*, 308 (2013) 122.

EFFECTO DEL V₂O₅ DURANTE LA REACCIÓN INVERSA DE DESPLAZAMIENTO DE VAPOR DE AGUA (RWGS) CON CATALIZADORES DE FeO/CuO

Nancy Navarro Ordoñez¹, José Luis Benítez Aguilar², Patricia Rayo Mayoral², Gloria Alicia del Ángel Montes¹

¹Departamento de Química, Área de Catálisis, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 189, Cd. México C.P. 09340.

²Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152 San Bartolo Atepehuacan, Gustavo A. Madero, Cd. México C.P. 07730.

*E-mail: _nancynavarro119@gmail.com

Resumen

La conversión catalítica de CO₂ con H₂, vía la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua (RWGS) ha sido reconocida como el proceso más prometedor para el aprovechamiento de CO₂. Dicha reacción es un paso clave en la hidrogenación catalítica de CO₂ a CO y la utilización química de CO₂, especialmente si el CO generado se utiliza en la industria para producir hidrocarburos valiosos a través de la síntesis de Fischer-Tropsch o en la síntesis de metanol, un químico básico para la producción de combustibles sintéticos y polímeros [1-2]. Este trabajo incluye el desarrollo de un nuevo catalizador que no ha sido reportado en la literatura y que tiene un alto potencial para ser escalado a nivel industrial, debido a que está compuesto por precursores de bajo costo y cuya preparación es sencilla, no requiere equipo sofisticado y puede ser una alternativa para contribuir en el aprovechamiento del CO₂. En este catalizador basado en hierro, se estudió el efecto del contenido de V₂O₅ sobre la actividad catalítica durante la reacción RWGS en condiciones moderadas de presión y temperatura. Operar con temperatura baja es uno de los parámetros más importantes para el desarrollo del catalizador, obteniendo con 1 g de catalizador a presión atmosférica, GHSV = 1800 h⁻¹ en un intervalo de temperatura de 50-150 °C conversiones superiores al 72%, este resultado supera los obtenidos con el catalizador convencional basado en cobre, que funciona a temperaturas más altas [3].

Palabras clave: Hidrogenación de CO₂, síntesis Fischer-Tropsch, combustibles, reacción RWGS.

Abstract

The catalytic conversion of CO₂ with H₂, via the reverse water-gas shift (RWGS) reaction, has been recognized as one of the most promising processes for CO₂ utilization. The reverse water-gas shift (RWGS) reaction is a key step in the catalytic hydrogenation of CO₂ to CO and the chemical utilization of CO₂, especially the generated CO can be used in industry to produce valuable hydrocarbons via Fischer-Tropsch synthesis, and also for the synthesis of methanol, a basic chemical for the production of synthetic fuels and polymers [1-2]. This work includes the development of a new catalyst that is not have been reported in the literature and that has high potential for be scaling to industrial level, it is composed by low cost raw materials and prepared easily, does not requires sophisticated equipment and it could solve the CO₂ problem. On this iron-based catalyst the effect of the V₂O₅ content is studied on the RWGS under moderate conditions of temperature and pressure. The low temperature is one of the most important parameters for the catalyst development, obtained with 1 g of catalysts at atmospheric pressure, GHSV=1800 h⁻¹ and temperature range from 50-150°C, it obtains conversions higher than 72%, this extraordinary result is substantially better than those obtained using the conventional copper-based catalyst, which works at higher temperatures [3].

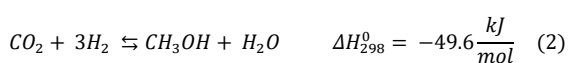
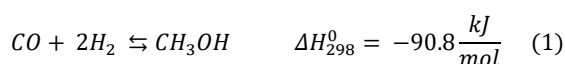
Keywords: Carbon dioxide hydrogenation, Fischer-Tropsch synthesis, Fuels, Reverse water gas shift reaction.

1. Introducción

La protección del medio ambiente es uno de los principales problemas a los que se enfrenta el mundo actual. El creciente calentamiento global del planeta ha potenciado la investigación enfocada en la búsqueda de nuevas fuentes de energía más respetuosas con objeto de reducir la emisión de gases y sustancias nocivas. Para mitigar el efecto del CO₂ en el medio ambiente y alcanzar el objetivo del desarrollo sostenible, es de gran importancia convertirlo en combustibles.

De entre todas las alternativas viables, el diseño de catalizadores eficientes para la hidrogenación de CO₂ a combustibles valiosos, como la hidrogenación de CO₂ a metanol, la conversión de CO₂ en CO a través de la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua (RWGS) y la producción de hidrocarburos a través de la síntesis Fischer-Tropsch atraen cada vez más el interés científico.

La hidrogenación catalítica del CO₂ involucra el equilibrio de tres reacciones que conducen a metanol y agua [4]



Las dos reacciones de formación de metanol están acopladas a su vez con la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua RWGS (reverse water-gas-shift reaction):



Para la reacción RWGS se han desarrollado dos tipos de catalizadores: baja temperatura y alta temperatura [5] los primeros a base de cobre debido a su baja estabilidad térmica y los de alta temperatura basados en hierro o platino.

Actualmente, diversos catalizadores, incluidos metales nobles soportados (Pt / 8Y₂O₃-ZrO₂ y Rh / Al₂O₃), metales de transición soportados (Ni / Na/CeO₂ y Cu/SiO₂) y catalizadores de óxido de perovskita [3-5], se han usado en la reacción de RWGS.

A pesar de que existen varios estudios para desarrollar catalizadores de alto rendimiento para la reacción RWGS, es importante identificar las composiciones adecuadas que proporcionen alta actividad y alta selectividad hacia ciertos productos [6].

En este escenario los catalizadores de Fe tienen un gran atractivo y vigencia debido principalmente a su reactividad y combinado con Cu mejora la estabilidad permitiendo además tener alta conversión a temperatura moderada, la combinación Fe/Cu ha sido reportada previamente [7] sin embargo, no se había pensado en el vanadio como un elemento adicional, así este nuevo catalizador ternario Fe/Cu/V incrementa su desempeño por la adición del V₂O₅ utilizado como un promotor estructural.

2. Experimental

2.1. Preparación del catalizador

Se prepararon catalizadores con distinto contenido de V₂O₅ (x= 0.7,0.8,0.9,1.0 y 1.2) para analizar su efecto como promovedor estructural sobre el catalizador basado en Fe-Cu (Fe/Cu/V₂O₅=1/0.3/x) El método de preparación del catalizador desarrollado es vía coprecipitación de cloruro de hierro y de cobre (FeCl₂·4H₂O y CuCl₂·2H₂O 99% Merck) y pentóxido de vanadio (V₂O₅99% J.T. Baker) como promotor y como agente precipitante una solución acuosa de Na₂CO₃ (99%, Aldrich).

2.2. Activación de los catalizadores

El método de activación de los catalizadores ternarios de Fe/Cu/V₂O₅ se realizó in situ en un reactor tubular de lecho fijo con flujo descendente mediante una mezcla de H₂/CO en una relación 2:1 a presión atmosférica en un flujo de 60 ml/min. a una temperatura de 235°C a diferentes tiempos. Una vez concluido el tiempo de activación se disminuyó la temperatura hasta 25°C y se purgó el sistema con H₂.

2.3. Estudio de la actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica para la reacción -hidrogenación de CO₂-, se realizaron en un mismo equipo a dos condiciones distintas: a presión atmosférica y alta presión (10 y 20 atm). El reactor utilizado en ambos casos es de lecho fijo y un esquema del sistema experimental se presenta en la figura 1.

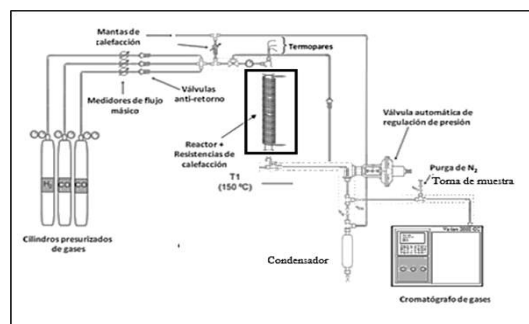


Figura 1. Esquema del equipo de reacción para la hidrogenación de CO₂.

Para iniciar con las pruebas de actividad catalítica se calibró el flujo y la relación molar de la mezcla $H_2/CO_2=2:1$ fijando a un espacio-velocidad (GHSV) de 1800 s^{-1} una presión de 10 atm y una temperatura de 250°C , evaluando a estas condiciones el efecto que tiene el contenido de V_2O_5 en el catalizador de Fe-Cu.

Para evaluar la conversión de CO_2 (%) se tomó una muestra de los gases a la salida del reactor y se analizó en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 A con un detector de conductividad térmica (TCD) que permite analizar H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , CH_3OH y N_2 .

Previamente se realizó una curva de calibración y con la respuesta obtenida por el detector TCD se cuantifica la concentración de CO_2 y aplicando la ecuación 4 se calcula el % Conversión de CO_2 :

$$\%Conv\ CO_2 = \frac{[CO_2]_{entrada} - [CO_2]_{salida}}{[CO_2]_{entrada}} \times 100 \quad (4)$$

Los productos de reacción que se observaron; fueron CO , H_2O y CH_3OH . La selectividad de la RWGS hacia CO se define mediante:

$$Selectividad\ de\ CO\ (\%) = \frac{[CO]_{salida}}{[CO_2]_{entrada} - [CO_2]_{salida}} \times 100 \quad (5)$$

donde $[CO_2]_{salida}$ y $[CO]_{salida}$ son las concentraciones de CO_2 y CO en la salida del reactor y $[CO_2]_{entrada}$ es la concentración de CO_2 en la mezcla de gases inicial. El error en la conversión de CO_2 y la selectividad de CO para todos los experimentos está dentro de $\pm 0.5\%$.

2.4. Caracterización

La difracción de rayos X se utilizó para la identificación de las fases cristalinas presentes en los catalizadores. El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos Siemens D-500.

Se determinó el área BET mediante el isoterma de adsorción de N_2 (77 K) determinado por un equipo Quantachrome Nova Touch. El análisis de reducción a temperatura programada (TPR) se llevó a cabo pasando 5% en volumen de H_2 (N_2) a un flujo de 60 ml / min sobre una cierta cantidad de la muestra de catalizador en un equipo Quantachrome ChemBET, manteniendo constante la cantidad de óxido de hierro y cobre. La temperatura se aumentó a 973 K con una rampa de calentamiento de 5 K min^{-1} .

3. Resultados y discusión

En el desarrollo del nuevo catalizador másico de hierro que contiene vanadio y cobre, como agentes promotores, se comprobó que dichos metales

participan en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS). La estructura antes de la activación que presenta el catalizador es magnetita, óxido de cobre y óxido de vanadio, como se identificó en el patrón de DRX de la figura 2.

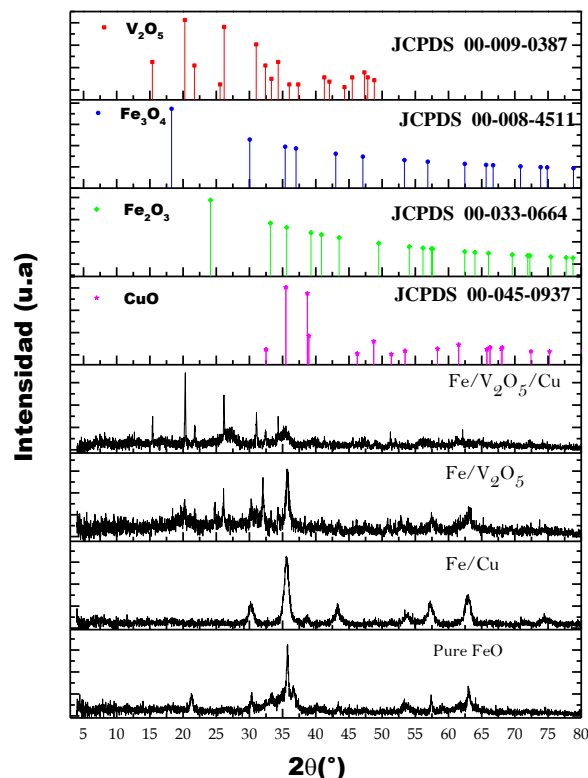


Figura 2. Identificación de las fases de metálicas en los catalizadores frescos de Fe.

El tiempo de activación del catalizador es la primer etapa fundamental para poder continuar con la reacción de hidrogenación de CO_2 , ya que es necesario alcanzar un cambio de estructura del catalizador. En la Figura 3 se presenta el patrón de difracción de DRX a distintos tiempos y se corrobora que después de 17 h de activación, las fases de hematita, magnetita, cobre metálico y carburo de vanadio aparecen, estas últimas se han identificado como los centros activos para la reacción.

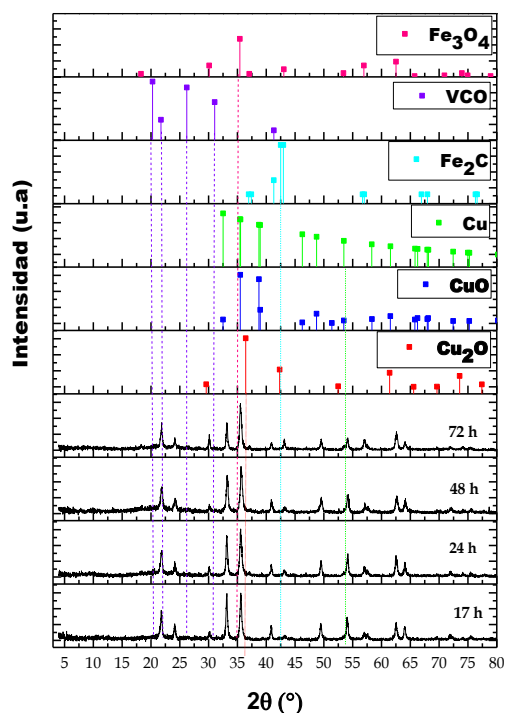


Figura 3. Efecto del tiempo en la formación de carburos metálicos durante la activación con H₂/CO del catalizador ternario de FeO/V₂O₅/CuO.

Un primer estudio de la reacción de hidrogenación de CO₂ con el catalizador FeO/V₂O₅/CuO. se llevó a cabo teniendo como variable el tiempo de activación y los resultados obtenidos en la figura 4 nos indican que 20 h son suficientes para tener mayor conversión de CO₂.

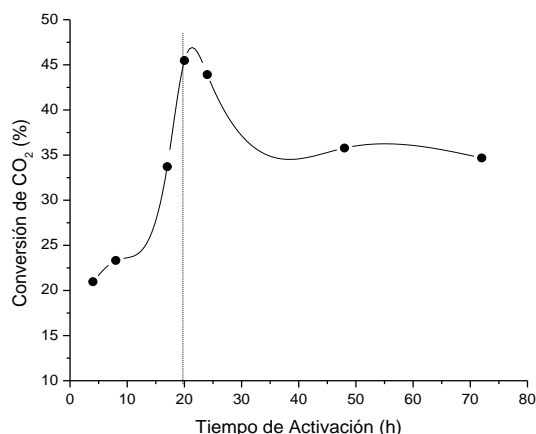


Figura 4. Efecto del tiempo de activación con H₂/CO 2:1 en la conversión de CO₂ durante la reacción de hidrogenación en el catalizador FeO/V₂O₅/CuO a 235°C y 1 atm.

Adicionalmente se realizó una prueba de activación con H₂ a la misma temperatura y tiempo

que se determinó como óptima cuando se utiliza gas de síntesis (235°C, 1 atm y 20 h), sin embargo, no se alcanza a formar los sitios activos para la hidrogenación del CO₂, pues aunque se reduce el cobre a su parte metálica, el vanadio en contacto con el H₂ a esta temperatura (235°C) no sufre ningún cambio estructural consiguiendo solo una conversión de CO₂ del 7%. Lo cual indica que el carburo de vanadio es fundamental para poder llevar a cabo la reacción y por ello la activación adecuada es mediante la mezcla del gas de síntesis.

El perfil de TPR en el cual se expuso una muestra de V₂O₅ másico en una atmósfera de reducción con H₂ se presenta en la figura 5, destacando la formación de vanadio superficial (4⁺) y especies de vanadio (3⁺) a altas temperaturas (>560°C) esto nos confirma que al realizar una reducción a 235°C no hay un cambio estructural en la especie de vanadio [8-10].

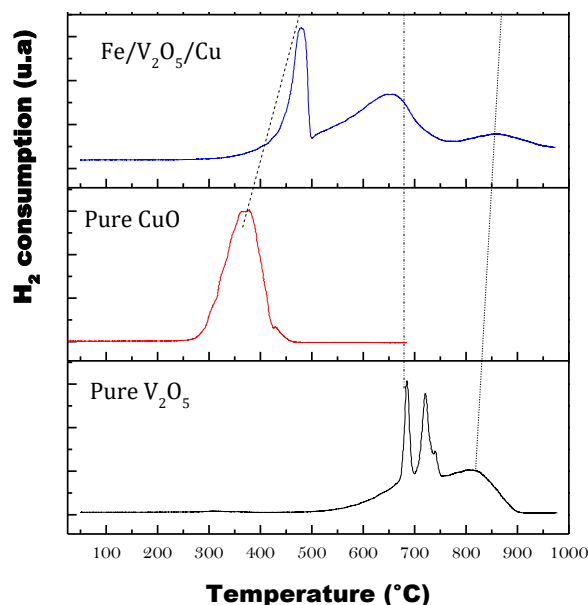
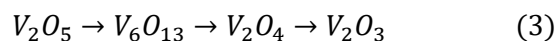


Figura 5. Perfil de TPR para V₂O₅ másico y el catalizador ternario FeO/V₂O₅/CuO.

El comportamiento del V₂O₅ másico que se presenta en la figura 5 presenta 3 zonas características: P₁=660 °C, P₂=761°C y P₃=827°C que se han atribuido a la siguiente secuencia de reducción:



En cuanto a la determinación de área BET se tiene un aumento considerable de área específica respecto al valor del V₂O₅ másico de 30 m²/g y para los catalizadores en base FeO/V₂O₅/CuO de 167 m²/g y tamaño promedio de poro de 5 nm (figura 6).

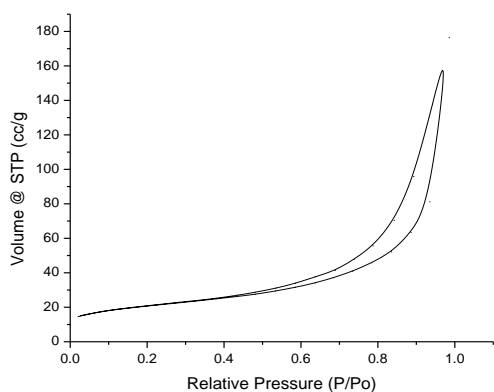


Figura 6. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador ternario FeO/V₂O₅/CuO.

La siguiente etapa consistió en verificar el efecto del contenido de V₂O₅ para la conversión del CO₂ en CO como se muestra en la figura 7, y debido a que desde la perspectiva cinética, el proceso catalítico es más favorable a temperaturas elevadas las pruebas se realizaron a 250°C y además se elevó la presión a 10 atm. Además, se incluyó una prueba con el catalizador binario de FeO/CuO para destacar la importancia en la conversión del CO₂ del promotor estructural V₂O₅.

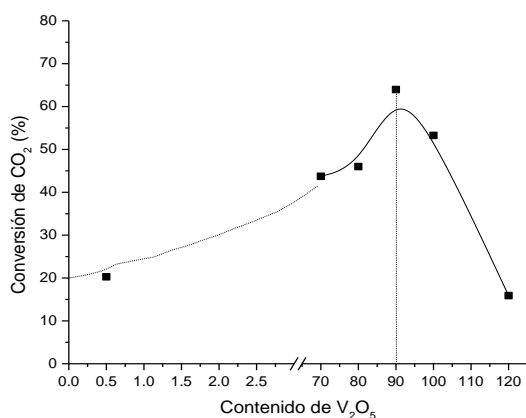


Figura 7. Efecto del contenido de V₂O₅ en la reacción de hidrogenación de CO₂ a CO a 250°C y 10 atm en el catalizador 100FeO/30CuO.

De acuerdo a los resultados presentados en la figura 7 se eligió como contenido óptimo FeO/90V₂O₅/CuO. Verificando que a pesar de que hay evidencia de que el catalizador binario FeO/CuO es activo en la RWGS, a temperaturas moderadas (250°C) no tiene mejor actividad que el que se ha desarrollado. En todos los casos la selectividad hacia CO fue superior a 90% y solo cuando se incrementa la temperatura hay aparición de metanol.

Una vez definida la composición del catalizador se identificaron las variables operativas más relevantes en la reacción, como se resume en la tabla 1, permitiendo identificar que este catalizador tiene mejor desempeño a una relación molar de H₂/CO₂ = 2 y que, aunque la presión aumenta la conversión, puede llevarse a cabo a presión atmosférica como se demuestra en las figuras 8-10.

Tabla 1. Efecto de las condiciones de operación en el catalizador FeO/90V₂O₅/CuO.

| | Variable | Conversión de CO ₂ (%) |
|---|----------|-----------------------------------|
| Temperatura (°C) | 50 | 49 |
| | 100 | 57 |
| | 150 | 49 |
| Presión (atm) | 1 | 49 |
| | 10 | 59 |
| | 20 | 73 |
| Relación molar (H ₂ /CO ₂) | 2:1 | 49 |
| | 3:1 | 17 |

La conversión de CO₂ incrementa cuando la temperatura es de 100°C, debido a que la composición de 100FeO-30CuO en el catalizador permite operar a temperaturas bajas como se presenta en la figura 7 y que es favorecida por el carburo de vanadio que se genera durante la activación del catalizador. En tanto la presión favorece la conversión del CO₂ a pesar de ser una presión moderada respecto a la usual para los catalizadores de basados en Cu (70 atm).

Finalmente, se verificó que se utiliza la relación molar H₂/CO₂ adecuada ya que al poner un exceso de H₂ la conversión disminuye.

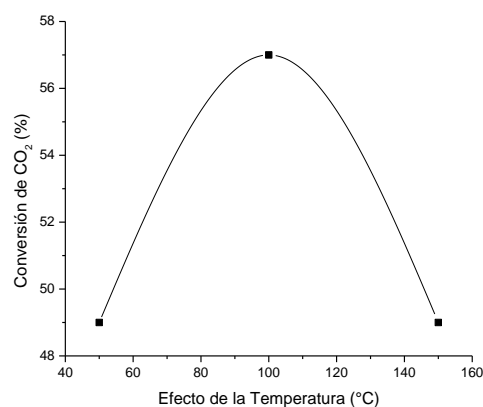


Figura 8. Efecto de la temperatura en la reacción hidrogenación de CO₂ a CO en el catalizador 100FeO/90V₂O₅/30CuO. Activación: 235°C, 1 atm, H₂/CO 2:1, 20 h. Condiciones de reacción: 1 atm, GHSV=1800 h⁻¹, H₂/CO₂ 2:1

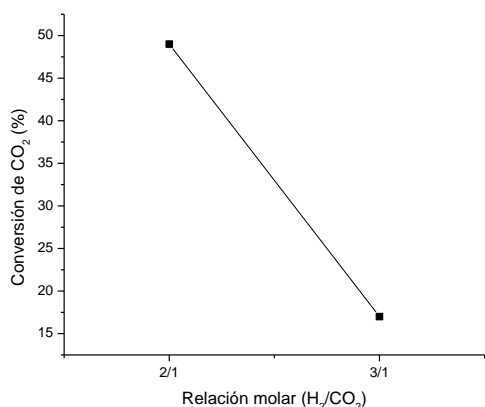


Figura 9. Efecto de la relación molar H₂/CO en la reacción hidrogenación de CO₂ a CO en el catalizador 100FeO/90V₂O₅/30CuO. Act: 235°C, 1 atm, H₂/CO 2:1, 20 h. Condiciones de reacción: 100°C, 1 atm, GHSV=1800h⁻¹.

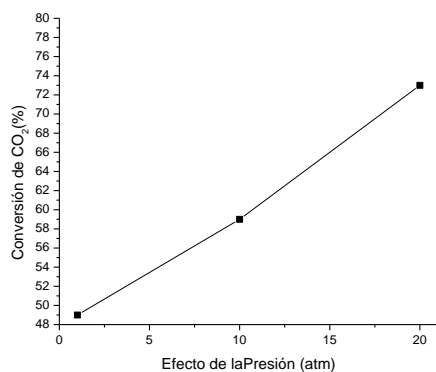


Figura 10. Efecto de la presión en la reacción hidrogenación de CO₂ a CO en el catalizador 100FeO/90V₂O₅/30CuO. Activación: 235°C, 1 atm, H₂/CO 2:1, 20 h. Condiciones de reacción: 100°C, GHSV=1800 h⁻¹, H₂/CO₂ 2:1.

4. Conclusiones

Los resultados experimentales permiten concluir:

- El efecto del contenido de V₂O₅ produce cambios en las propiedades morfológicas y estructurales del catalizador 100FeO/30CuO. Aumentando su actividad catalítica de 20% de conversión a 64% para la hidrogenación de CO₂ a CO mediante RWGS a temperaturas bajas, manteniendo una selectividad hacia CO superior a 90%.

- De acuerdo a la caracterización realizada el método de coprecipitación con carbonato es adecuado para la preparación del catalizador, siendo un proceso sencillo y repetible.

- Fue posible identificar el efecto de las variables operativas y en base a ello definir condiciones de

reacción en las cuales se probaron los catalizadores, resultando el catalizador 100Fe/90V₂O₅/30Cu el que mostró mejor desempeño (% conversión de CO₂= 73% a 100°C y 20 atm, superando al catalizador comercial (40% de conversión de CO₂ a 400°C y 70 atm).

- El desarrollo de este nuevo catalizador a base de hierro tiene muy buenas expectativas, para obtener combustibles líquidos como metanol o hidrocarburos pero en dos etapas. En la primera fase se ha conseguido una conversión cercana a 70% de CO₂ hacia CO que será el precursor directo para la obtención de metanol en un segundo paso.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

6. Referencias

- [1] Yan X, Han Gou, Dongjiang Yang, *Current Organic Chemistry*, 18, (2014) 1335-1345.
- [2] R. Kieffer, M. Fujiwara, L. Udrón, Y. Souma, *Catal Today* 36, (1997), 15–24.
- [3] H. Arakawa, in *Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide*, Elsevier, Amsterdam, 1998, 19–30.
- [4] Schack C.J. McNeil MA. Rinker RG. *Appl Catal*, 50, (1989) 247-63.
- [5] Takassi, M.A.; Kharaji, A.G. *Energy Technol*, 1, (2013), 144-150.
- [6] Rodemerck, U.; Holeña, M.; Wagner, E.; Smejkal, Q.; Barkschat, A.; Baerns, M. *ChemCatChem*, 5, (2013), 1948-1955.
- [7] L. Pastor-Pérez, F. Baibars, E. Le Sache, H. Arellano-García, S. Gu, T.R. Reina. *Journal of CO₂ Utilization* 21 (2017) 423–428.
- [8] Bosch, H. Kip, B. *J. Chem Soc. Faraday Trans*, I 80, (1984) 2479.
- [9] Wachs, I. E. Bert M. Weckhuysen *Applied Catalysis A: General* 157 (1997) 67-90.
- [10] Koranne, M. Goodwin J. *Journal of catalysis*. 148, (1994) 369-377.

ESTUDIO CINÉTICO DEL REFORMADO SECO DE METANO

Daniel Zambrano Juca, Jaime Soler, Javier Herguido, Miguel Menéndez*

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería del Reactor CREG / Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente / Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

**E-mail: qtmiguel@unizar.es*

Resumen

Se realizó un amplio estudio cinético del reformado seco de metano, sobre un catalizador 5%Ni – 10%Ce / Al₂O₃. El catalizador fue sintetizado utilizando el método de humedad incipiente. Los experimentos fueron realizados en un reactor de lecho fijo de cuarzo entre 475 y 550 °C, a presión atmosférica y con diferentes cuales molares y relaciones molares de los reactivos e inerte en la alimentación. En el modelado cinético se consideraron las reacciones secundarias del proceso y la desactivación del catalizador. Se ajustaron los resultados con varios modelos seleccionados de la bibliografía y se determinó el que daba mejor ajuste. También se estudiaron varios modelos para la cinética de la desactivación del catalizador. Los modelos cinéticos seleccionados dan un buen ajuste y predicen adecuadamente los datos experimentales observados. Además, los experimentos de regeneración del catalizador gastado revelaron la existencia de dos tipos de coque, uno lábil que fácilmente se gasifica con CO₂ y uno refractario que solo se elimina con O₂.

Palabras clave: Desactivación, modelado cinético, reformado seco de metano, biogás, reactor lecho fluidizado dos zonas, hidrógeno

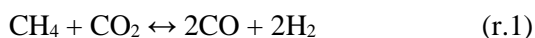
Abstract

A wide kinetic study of the dry reforming of methane has been carried, using a 5%Ni-10%Ce/Al₂O₃ catalyst. The catalyst was synthesized using the incipient wetness method. The experiments were performed in a fixed bed reactor between 475 and 550°C, at atmospheric pressure and varying the feed flow rate and the molar ratio of reactants and inert in the feed. The kinetic model takes into account secondary reactions and catalyst deactivation. The experimental results were fit with several kinetic models selected from literature and the model with the best fit was selected. Several models were also studied to fit the catalyst deactivation. The selected model gives a good prediction of the experimental results. In addition, regeneration experiments with the spent catalyst shown the existence of two kinds of coke, one soft coke that can be easily gasified with CO₂ and one hard coke that can only be removed with O₂.

Keywords: Deactivation, kinetic model, dry reforming of methane, biogas, two zone fluidized bed reactor, hydrogen

1. Introducción

El reformado de seco de metano (r.1) es un proceso muy atractivo para valorizar el biogás procedente de procesos de digestión anaerobia de biomasa, para obtener gas de síntesis [1].



Fischer y Tropsch estudiaron la reacción catalítica de reformado seco ya en 1928 pero fueron incapaces de encontrar un catalizador lo suficientemente estable para poder utilizarlo industrialmente [2] debido a la desactivación del catalizador por coque.

Son varias las reacciones que pueden estar implicadas en el proceso reaccionante, incluyendo la reacción inversa *Water Gas Shift* –WGS– (r.2), y reacciones productoras de residuo carbonoso sólido como la descomposición de metano (r.3) y la reacción de Boudouard (r.4).



En este caso, la inversa de la reacción WGS, no sería deseable para el proceso puesto que consume el producto deseado. Las reacciones r.3 y r.4 tampoco interesan, por el efecto de pérdida de actividad del catalizador que causan los depósitos superficiales de residuo carbonoso.

En los últimos años se ha trabajado intensamente en el desarrollo de catalizadores capaces de mantener un buen nivel de actividad durante un tiempo de operación suficientemente largo disminuyendo la velocidad de formación de coque [3]. Aunque se han propuesto catalizadores basados en metales nobles como Pd, Pt, Rh y Ru [4,5], su alto precio hace poco rentable su uso a nivel industrial. Los catalizadores de níquel presentan una buena actividad para este proceso [6,7]. Para reducir la formación de coque, se han incorporado otros metales como, por ejemplo, Ce [8] o Co [9]. El soporte que se utiliza para estos catalizadores es, habitualmente, alúmina debido a su bajo coste, alta área superficial y buenas propiedades mecánicas, en particular su resistencia a la atrición que es muy importante cuando se utiliza en un reactor de lecho fluidizado.

El uso de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) permite regenerar el catalizador simultáneamente a la reacción en un mismo recipiente [10]. En el RLFDZ existen dos puntos diferentes de alimentación de corriente gaseosa, uno por la parte inferior y otro por la parte intermedia del lecho. Esto permite trabajar con dos atmósferas reactivas diferentes. El reactante

se introduce a una zona intermedia del lecho y por la parte inferior se alimenta el agente regenerante con el fin de quemar o gasificar el coque depositado en las partículas del catalizador. De esta manera, al haber circulación de sólidos entre las dos zonas, el catalizador coquizado se regenera en la parte inferior y llega a la zona de reacción libre de coque, donde se volverá a llevar a cabo la reacción, idealmente sin pérdida neta de la actividad.

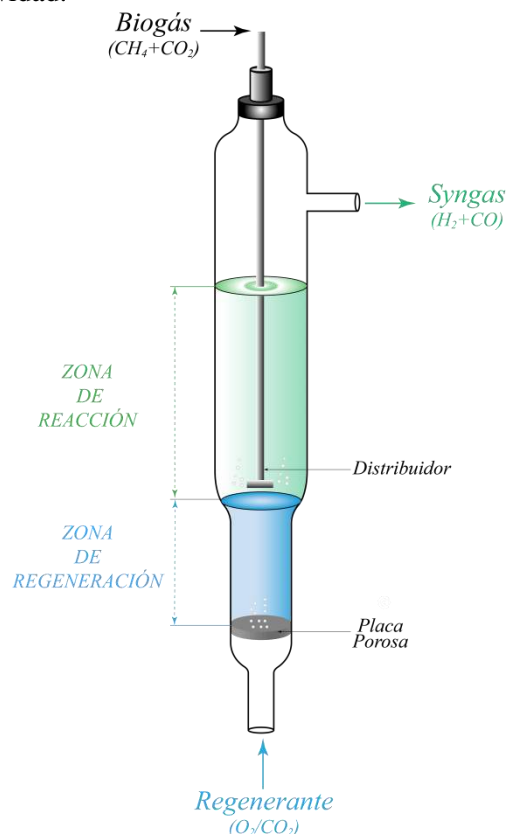


Figura 1. Reactor Lecho Fluidizado de Dos Zonas (RLFDZ)

Recientemente se ha publicado el uso de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas con membranas selectivas a hidrógeno para obtener una corriente pura de hidrógeno [11]. La posibilidad de regenerar el catalizador in situ permitió operar en modo continuo. Además, el uso de membranas proporciona un hidrógeno de alta pureza. Para la operación de este reactor en estado estacionario es necesario un adecuado balance entre la formación de coque y su eliminación.

Para poder simular el reactor y buscar las condiciones óptimas de operación se necesita conocer la cinética del proceso. Por ello, el objetivo de este trabajo es disponer de un modelo cinético tanto de reacción como de desactivación del catalizador.

2. Experimental

El catalizador utilizado se sintetizó mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Se utilizó como soporte Al_2O_3 (Sasol, Puralox®SCCa-150/200), que fue tamizado hasta un tamaño de partícula entre 106 y 180 μm y calcinado a 950 °C (1 °C/min) durante una hora. El soporte fue impregnado con una disolución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el producto resultante se secó a 120 °C por 24 horas, luego se calcinó a 950 °C por 1 hora. Este procedimiento se repitió con una segunda disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obteniendo así un catalizador 5% Ni – 10% Ce / Al_2O_3 .

Los experimentos catalíticos fueron realizados a diferentes condiciones de operación en un reactor de lecho fijo de cuarzo ($D_i = 1\text{cm}$), para lo que se utilizó una planta a escala de laboratorio, cuyo esquema se muestra en la Figura 2. Se hicieron estudios previos para asegurar que la reacción esté siendo controlada completamente por la cinética, evitando así los problemas de control difusional.

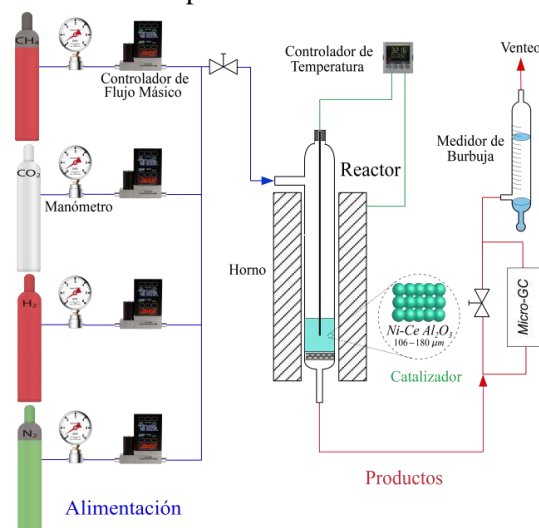


Figura 2. Planta experimental

La temperatura de reacción se varió entre 475 y 550 °C, operando a presión atmosférica. Los gases reactantes ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$) se alimentaron con diferentes relaciones molares ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2$) mediante controladores de flujo másico. El lecho catalítico estuvo conformado por 0,5 g de catalizador y una cantidad igual de SiC, utilizado como inerte. El tiempo de reacción de cada experimento fue de 4 horas y los gases de salida se analizaron cada 20 minutos mediante cromatografía de gases in situ. La Tabla 1 presenta las diferentes condiciones de operación.

Tras cada experimento, el catalizador fue regenerado a 600 °C con una corriente de O_2 diluido para eliminar el coque formado y luego fue reducido en una corriente de H_2 a 700 °C durante 3 horas para su activación.

Tabla 1. Condiciones de operación de la planta experimental

| T (°C) | $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2$ | W/F_{CH_4} ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}$) |
|--------|--------------------------------------|---|
| 475 | 1:1:0.5 | 0,5 - 2,0 |
| 500 | 1:1:0.5 | 0,5 - 2,0 |
| | 1:1:0.5 | 0,5 - 2,0 |
| | 1:1:0.0 | 0,4 - 1,6 |
| | 1:1:1.3 | 0,66 - 2,66 |
| 525 | 1:0.6:0.4 | 0,4 - 1,6 |
| | 1:1.6:0.6 | 0,66 - 2,66 |
| | 1:1:0.5 | 0,5 - 2,0 |

En el modelado cinético se consideraron las reacciones de reformado seco de metano (r.1), la *Water Gas Shift* inversa (r.2), la descomposición de metano (r.3), la gasificación de coque por la reacción inversa de Boudouard (r.4), además se tuvo en cuenta la desactivación del catalizador con el tiempo de reacción, debido a la formación de coque.

Se hizo una amplia revisión bibliográfica, recopilando varios modelos cinéticos propuestos por los investigadores para la reacción del reformado seco, en su mayoría sobre catalizadores de níquel. Dentro de esta revisión se pudo notar que la desactivación de catalizador por la formación de coque es un tema poco abordado por los investigadores, por lo que no se encuentran modelos propuestos para la misma.

Se utilizó un programa desarrollado en MatLab® para realizar el ajuste de los modelos cinéticos a los datos experimentales. La aplicación realiza el ajuste mediante la integración numérica de la ecuación de diseño del reactor de flujo pistón aplicada a las diferentes especies gaseosas y la minimización de una función objetivo cuadrática, utilizando para ello funciones de resolución de EDOs y de optimización global propias de MatLab.

Para determinar cuál de los modelos cinéticos es estadísticamente significativo se utilizaron factores de comparación de modelos, tales como: el Criterio de Información de Akaike (AIC), el Criterio de Información Bayesiano (BIC) y el Test F de Fisher. También se comprobó que los modelos fueran termodinámicamente consistentes.

El cálculo de estos factores, así como los indicadores de la bondad del ajuste para cada modelo se incluyó dentro del programa mencionado anteriormente.

3. Resultados y discusión

3.1 Modelado cinético a tiempo cero

Para la reacción de reformado seco (r.1) se consideraron un total de 12 modelos de tipo mecanístico obtenidos de la bibliografía, mientras que para las reacciones secundarias (r.2), (r.3) y (r.4) se consideraron modelos potenciales simples y los propuestos en [12], [13] y [14] respectivamente.

Los datos experimentales se extrapolaron a tiempo cero, en donde el catalizador está totalmente activo. Debido a la incertidumbre del número de reacciones secundarias que realmente ocurren en el proceso se plantearon diferentes escenarios de simulación, considerando desde 2 hasta 5 reacciones simultáneas. El escenario con las reacciones (r.1), (r.2) y (r.3) fue el que mejores resultados presentó.

Tabla 2. Modelos Cinéticos de mejor ajuste a los datos experimentales.

| Modelos Cinéticos Reformado Seco de Metano | | | | | |
|--|-----------------|-------|-------|-------|--|
| $r_1 = \frac{k_1 K_{CH_4} K_{CO_2} P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO_2} P_{CO_2})^2} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq1}} \right) \quad (1)$ | | | | | |
| R ² | AR ² | AIC | BIC | FC | |
| 0,67 | 0,66 | -1219 | -7,99 | 17043 | |
| $r_1 = \frac{k_1 K_{CH_4} P_{CH_4} \sqrt{K_{CO_2} P_{CO_2}}}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + \sqrt{K_{CO_2} P_{CO_2}})^2} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq1}} \right) \quad (2)$ | | | | | |
| R ² | AR ² | AIC | BIC | FC | |
| 0,65 | 0,63 | -1208 | -7,92 | 16371 | |
| $r_1 = \frac{k_1 K_{CO_2} P_{CO_2} \sqrt{K_{CH_4} P_{CH_4}}}{(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})(1 + \sqrt{K_{CH_4} P_{CH_4}})} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{eq1}} \right) \quad (3)$ | | | | | |
| R ² | AR ² | AIC | BIC | FC | |
| 0,64 | 0,62 | -1205 | -7,89 | 16079 | |

La Tabla 2 muestra un resumen de modelos cinéticos de la reacción principal (r.1) junto con los factores de comparación y los indicadores de la bondad del ajuste. El modelo (1) presentó los mejores resultados en todos los escenarios propuestos. Es un modelo que considera la participación de dos centros activos del catalizador en la etapa controlante de la reacción, y es uno de los modelos más utilizados en la reacción de reformado seco [15] [16] [17] [18].

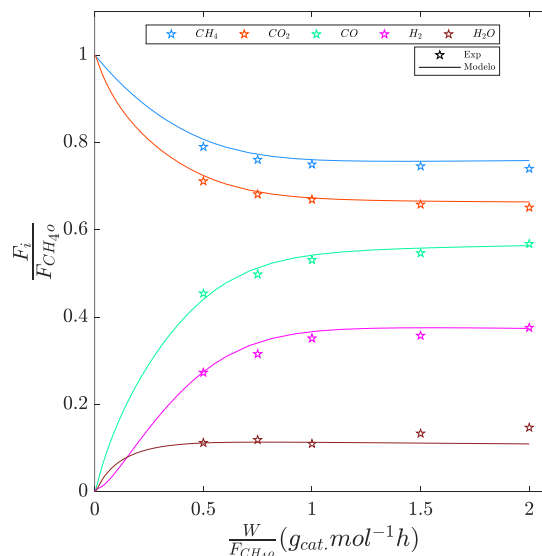


Figura 3. Ajuste a tiempo cero. T = 525 °C; CH₄:CO₂:N₂ = 1:1:0,5

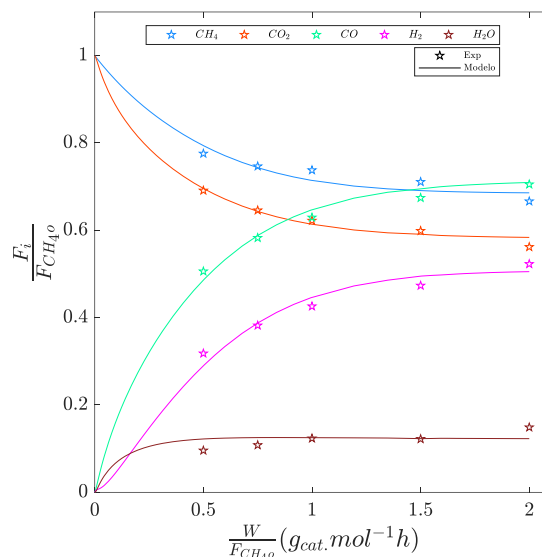


Figura 4. Ajuste a tiempo cero. T = 550 °C; CH₄:CO₂:N₂ = 1:1:0,5

En la Figura 3 y 4 se observa el ajuste a tiempo cero para una misma relación de alimentación, pero para diferente temperatura de reacción. También se aprecia que el modelo seleccionado (1) predice bastante bien la tendencia de los flujos con el tiempo espacial.

3.2 Modelado de la desactivación del catalizador

Para la desactivación de catalizador se han comparado el modelo cinético de desactivación de Levenspiel (LDKM) [19] y los modelos de desactivación con actividad residual (DMRA) [20], que han sido ampliamente utilizados en el cálculo de la pérdida de la actividad catalítica.

Tabla 3. Modelos de desactivación LDKM y DMRA.

| | | |
|------|---|-----|
| LDKM | $-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^d$ | (4) |
| | $-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^d - \varphi_r$ | (5) |
| | $-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^d - \varphi_r a^{dm}$ | (6) |
| DMRA | $-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^{m-\frac{1}{m}} \left(a^{\frac{1}{m}} - a_s^{\frac{1}{m}} \right)^h$ | (7) |
| | $-\frac{da}{dt} = \varphi_d a^d - \varphi_r a^{dm} + \varphi_r a$ | (8) |

En donde φ_d es la función de desactivación, φ_r es la función de regeneración, a es la actividad, m y h son el número de centros activos involucrados en la etapa controlante de la reacción principal y la reacción de formación de coque, $d=(m+h-1)/m$, $d_m=(m-1)/m$.

Los modelos de desactivación indicados en la Tabla 3 fueron integrados considerando varios escenarios, en donde m y h tomaron valores de 1 o 2, es decir, solo valores con sentido físico real.

Experimentalmente se pudo observar que la pérdida de actividad era más rápida en las condiciones con exceso de CH_4 (Figura 5), mientras que en las condiciones con exceso de CO_2 casi no se apreciaba la desactivación del catalizador. También se notó que la actividad tiende a un valor residual con el paso del tiempo.

El mejor ajuste a los datos experimentales corresponde al modelo (6) con $m = 2$ y $h = 2$, es decir que existe la participación de 2 centros activos en la etapa controlante tanto de la reacción principal como de la reacción de formación de coque, lo cual estaría de acuerdo con el ajuste a tiempo cero en donde el modelo (1) justamente considera un $m = 2$. Las funciones de desactivación y regeneración fueron planteadas considerando a la reacción de descomposición de metano (r.3) como la causante de la pérdida de actividad del catalizador por formación de coque y la reacción de Boudouard inversa (r.4) como inhibidora de la desactivación ya que tiende a gasificar el coque formado.

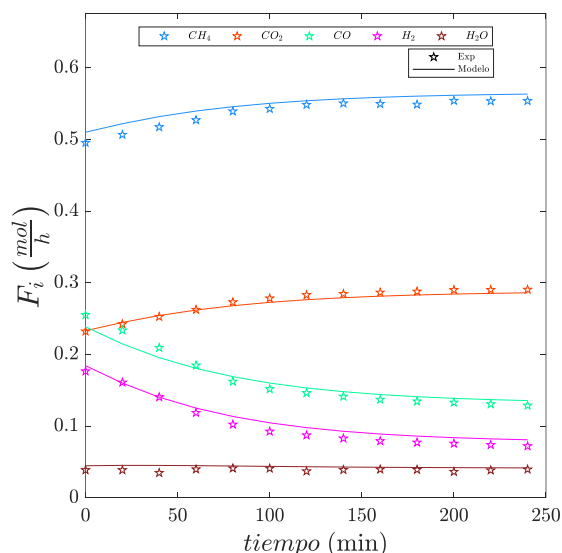


Figura 5. Ajuste desactivación. $T = 525 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 1:0,6:0,4$; $W/F_{\text{CH}_4} = 0,8 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}$

Una vez terminado tanto el ajuste a tiempo cero y el ajuste de la desactivación de catalizador, se realizó un ajuste global, reparametrizando todas las constantes cinéticas en función de la ecuación de Arrhenius, obteniendo así los factores pre-exponenciales y energías de activación para cada constante cinética.

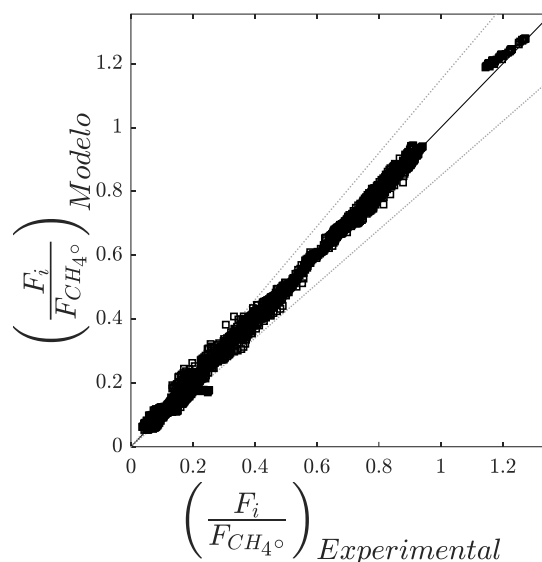


Figura 6. Diagrama de paridad, Experimental vs Modelado $\pm 15 \%$ de desviación, $i = (\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O})$, $\text{AR}^2 = 0.86$.

En la Figura 6 se puede apreciar la buena correlación que existe entre los datos experimentales y los predichos por los modelos seleccionados.

Por otro lado, se realizó la regeneración del catalizador con O_2 y CO_2 a la misma temperatura de reacción, detectando así la presencia de al

menos dos tipos de coque. El primero es un coque más lábil, que puede ser gasificado con CO₂ recuperando la actividad inicial del catalizador y el segundo es un coque más refractario, probablemente de tipo más gráfico, que necesita de O₂ para su combustión.

4. Conclusiones

En este trabajo se ha realizado un amplio estudio cinético para el proceso de reformado seco de metano sobre un catalizador Ni-Ce/Al₂O₃. El modelado se realizó con un escenario a tiempo cero y otro teniendo en cuenta la desactivación del catalizador, para lo cual se consideró un esquema conformado por cuatro reacciones: la reacción principal de reformado, la reacción WGS, la reacción de descomposición de metano y la reacción inversa de Boudouard. Teniendo en cuenta los factores de comparación de modelos y los indicadores de la bondad del ajuste en los resultados se muestra que el modelo (1) para el escenario a tiempo cero y el modelo (6) para el escenario con desactivación de catalizador explican satisfactoriamente la conversión y distribución de los productos. Estos modelos consideran la participación de dos centros activos en el paso controlante de la reacción principal y la reacción de formación de coque. Según lo observado experimentalmente y en el ajuste de datos se puede atribuir que la desactivación del catalizador se debe a la reacción de descomposición de metano y la gasificación del coque formado a la reacción inversa de Boudouard. Además, se pudo comprobar la existencia de dos tipos de coque (lábil y refractario) depositados sobre el catalizador.

5. Agradecimientos

Esta investigación está financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO), con los proyectos ENE2013-44350-R y CTQ2016-76533-R. El grupo de investigación CREG recibe apoyo del Fondo Social Europeo (FSE) a través del Gobierno de Aragón (Aragón, España).

6. Referencias

[1] J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña, *Fuel*, 140 (2015) 470.
[2] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst Chemistry*, 39 (3) (1928).
[3] F.S. Alenazey, *Int. J Hydrogen Energy*, 39 (2014) 18632.

[4] B. Steinhauer M.R Kasireddy, J. Radnik, A. Martin, *Appl. Catal. A: Gen.*, 366 (2009) 333.
[5] A. Drif, N. Bion, R. Brahmí, S. Ojala, L. Pirault-Roy, E. Turpeinen et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, 504 (2015) 576.
[6] M. Usman, W.M. Wan Daud, H.F. Abbas, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 45 (2015) 710.
[7] S. Sengupta, K. Ray, G. Deo, *Int. J Hydrogen Energy*, 39 (2014) 11462.
[8] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat, *Chem. Eng. J.*, 112 (2005) 13.
[9] H. Ay, D. Üner, *Appl. Catal. B: Environ.*, 179 (2015) 128.
[10] H. Ay, D. Üner, *Appl. Catal. B: Environ.*, 179 (2015) 128.
[11] L. Pérez-Moreno, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 7830.
[12] J.T. Richardson, S.A. Paripatyadar, *Applied Catalysis*, 61(1) (1990) 293.
[13] J.-W. Snoeck, G.F. Froment, M. Fowles, *Journal of Catalysis* (1997) 169(1) 250.
[14] J. Snoeck, G.F. Froment, *Fuel and Energy Abstracts*, 44 (3) (2003) 147.
[15] S. Wang, G. Q. (Max) Lu, G. J. Millar, *Energy & Fuels*, 10(4) (1996) 896.
[16] Y. Benguerba, L. Dehimi, M. Virginie, C. Dumas, B. Ernst, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 114(1) (2015) 109.
[17] M. F. Mark, W. F. Maier, F. Mark, *Chem. Eng. Technol.*, 20(6) (1997) 361.
[18] N. Gokon, Y. Yamawaki, D. Nakazawa, T. Kodama, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36(1) (2011) 203.
[19] A. Monzón, E. Romeo, A. Borgna, *Chem. Eng. J.*, 94(1) (2003) 19.
[20] J. Corella, J. Adanez, A. Monzón, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27(3) (1988) 375.

OPTIMIZACION DE LA RELACION O₂/CH₄ EN LA OXIDACION TOTAL DEL METANO CON CATALIZADORES Pt/Al₂O₃-CeO₂

Román Ramírez-López^{a,*}, Ignacio Elizalde^b, Fabián S. Mederos-Nieto^b, M. Carmen León-Ambrocio^b, Adriana Reyes-Serrano^b, Joel E. López-Alejo^b

^a Dpto. de Ingeniería Química. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional. Ciudad de México, México. CP 07738

^b Centro Mexicano para la Producción más Limpia, Instituto Politécnico Nacional. Ciudad de México, México. CP 07340

*E-mail: romanofskin2003@yahoo.com.mx

Resumen

Se llevó a cabo la reacción de oxidación del metano con oxígeno en presencia de catalizadores de Pt/Al₂O₃-CeO₂ con concentraciones de ceria nominales entre 2 hasta 50 % peso a 550°C, 52000 h⁻¹ de GHSV variando la concentración de oxígeno desde una concentración deficiente hasta el exceso sobre el estequiométrico. Se encontró que la concentración óptima de oxígeno debe ser la estequiométrica y que dependiendo de la concentración de ceria en el catalizador, la ventana de operación con defecto y exceso de oxígeno es diferente. Particularmente, a la mayor concentración de ceria en el catalizador la conversión del metano es siempre mayor que para otros materiales catalíticos y ello se atribuyó a la mayor concentración de ceria superficial, mayor movilidad del oxígeno así como el efecto sinérgico ceria-alúmina-platino.

Palabras clave: oxidación de metano, relación oxígeno/metano, óptimo.

Abstract

The methane oxidation reaction was carried out with oxygen in the presence of Pt/Al₂O₃-CeO₂ catalysts with nominal ceria concentrations between 2 to 50 wt% at 550 ° C, 52000 h⁻¹ of GHSV by varying the oxygen concentration from a deficient concentration until the excess over the stoichiometric. It was found that the optimum concentration of oxygen must be stoichiometric and that depending on the concentration of ceria in the catalyst, the operation window with defect and excess of oxygen is different. Particularly, at the highest concentration of ceria in the catalyst the conversion of methane is always greater than for other catalytic materials and this was attributed to the higher concentration of surface ceria, greater oxygen mobility as well as the synergistic ceria-alumina-platinum effect.

Keywords: methane oxidation, oxygen/methane ratio, optimum.

1. Introducción

Los óxidos de tierras raras se han investigado ampliamente en catálisis como promotores estructurales y electrónicos para mejorar la actividad, selectividad y estabilidad térmica de los catalizadores. El más significativo de estos óxidos en catálisis industrial es el óxido de cerio (CeO_2) o ceria. La ceria ha jugado un papel fundamental en los dos procesos catalíticos comerciales más importantes, en términos de relevancia económica y tonelaje: desintegración catalítica en lecho fluidizado (FCC -Fluid Catalytic Cracking-) y catalizadores de tres vías [1-3].

La ceria puede funcionar como promotor estructural o electrónico, dependiendo del tipo de aplicación pero no como un verdadero catalizador, aunque la cantidad de ceria, la cual se usa en la formulación del catalizador puede exceder fácilmente el 20 al 30% en peso [1].

En un estudio realizado por Oh et al. [4] se comparó la actividad de oxidación en hidrocarburos utilizando catalizadores tradicionales de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contra un catalizador que contiene aditivos de óxido de cerio $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, encontrándose que el efecto de la ceria sobre el catalizador, genera un cambio significativo en la actividad de oxidación del metano.

Se ha observado, por otro lado que el oxígeno inhibe la oxidación del metano. Este resultado se apoya en la evidencia del mecanismo encontrado en la mayoría de los estudios previos. En presencia de exceso de oxígeno, se observa que el orden de reacción para el metano es de uno y cero para el oxígeno. La adsorción del oxígeno sobre metales nobles en condiciones oxidantes es más rápida mientras que la adsorción del metano es lenta, esto como resultado de la sustancial diferencia entre las fuerzas de adsorción de ambas moléculas ($\text{O}_2 > \text{CH}_4$); el oxígeno inhibe la oxidación del metano bajo condiciones oxidantes, excluyendo las especies más débilmente absorbidas, como el CH_4 , de los sitios activos [4-5].

En otros estudios, se ha encontrado que la rapidez de oxidación del metano sí depende de la concentración del oxígeno alcanzando valores más altos con catalizadores de $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 550°C cuando la concentración de oxígeno y metano son tales que se acercan a la relación estequiométrica.

En este trabajo se reporta la conversión del metano como función de la concentración de oxígeno manteniendo constante la concentración de CH_4 en un reactor tubular a 550°C , con

diferentes catalizadores, cuya principal distinción es la variación en la concentración de ceria.

2. Experimental

Los materiales catalíticos se prepararon de la siguiente manera: Se sintetizaron soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ con concentraciones nominales diferentes de ceria: 2-50 %. Los reactivos para la síntesis fueron: trisecbutóxido de aluminio (Aldrich 98% peso), alcohol isopropílico (Baker, 65%), ácido nítrico (Mallinckodt, 65% peso), nitrato de cerio hexahidratado (Aldrich, 99% peso).

Después de la síntesis de los soportes, y previa calcinación por 6 h a 600°C , los polvos se impregnaron con una solución de ácido hexacloroplatínico con pureza del 99% (Aldrich) La concentración de platino deseada fue de 0.25 % peso.

Para la caracterización de los materiales catalíticos se utilizaron las técnicas de fisisorción, rayos X, TPR e ICP.

El área superficial se determinó por el método BET (Brunauer-Emmet-Teller) mediante adsorción de nitrógeno a 77 K en un equipo marca Quantachrome modelo Autosorb IQ equipado con el software ASiQwin. Las muestras se desgasificaron previamente a 200°C por 5 h. Las mediciones se realizaron con una celda de 9 mm cargada con $\frac{3}{4}$ partes de su capacidad. Asimismo se utilizó la información de la isoterma para obtener el volumen de poro y la distribución del tamaño de poro.

Para la caracterización por difracción de rayos X se utilizó un difractómetro de la marca Rigaku modelo Miniflex 600 con un Tubo de Rayos X con radiación de Cu K_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) con foco lineal, con 40 kV y 15 mA. En el haz incidente se colocó una rendija Soller con filtro de Ni y rendija de 0.5 mm. En la óptica difractada se utilizó un detector Dtex ultra de alta velocidad para obtener los patrones de difracción de alta calidad en menos tiempo. Se realizaron mediciones en geometría simétrica o de polvos ($0-2\theta$) realizando el barrido de 10 a 80 grados con un tamaño de paso de 0.01 y una velocidad de 5 grados/min.

Antes del análisis por TPR, se llevó a cabo un pretratamiento con un flujo de argón de 50 mL/min, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde la temperatura ambiente hasta 200°C . Posteriormente el material se sometió a reducción por medio de un flujo de gas hidrógeno (5% vol)/argón, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde la temperatura ambiente hasta 600°C . Se utilizó un reactor de cuarzo equipado con un horno eléctrico y una

pastilla porosa para soportar el polvo de los catalizadores sometidos al TPR.

La determinación de metales se llevó a cabo en un ICP marca Perkin Elmer, modelo Optimo 2100 DB. Se tomó 0.1 g de muestra y se realizaron sucesivas disoluciones para obtener finalmente 10 mL de muestra que se sometió al ICP. Se utilizó una corriente de argón como gas de arrastre.

Para llevar a cabo la reacción de oxidación del metano, se utilizaron cilindros de alta pureza de los gases helio, metano y oxígeno. Se utilizaron válvulas de flujo másico para suministrar oxígeno en niveles variables de 0.5 hasta 2 %vol, manteniendo fija la concentración del metano en 0.5 vol, en una atmósfera de helio (para cerrar el balance 100%).

El equipo de reacción consiste en un reactor de cuarzo con diámetro de 1.5 cm y longitud de 40 cm contenido dentro de un horno eléctrico. El catalizador está soportado en una pastilla de cuarzo porosa. La temperatura de la cámara de reacción se mide con un termopar de cromel-alumel. Se utilizaron 50 mg de catalizador y se mantuvo una velocidad espacial del gas de 52 000 h⁻¹. Los gases a la entrada y salida se analizaron con un cromatógrafo de gases HP serie 5610 equipado con un detector de conductividad térmica. La separación cromatográfica se llevó a cabo a 60°C con helio como gas vector.

La conversión del metano (*X*) se determinó de acuerdo con la expresión siguiente:

$$X = \frac{C_{CH_4}|_{entrada} - C_{CH_4}|_{salida}}{C_{CH_4}|_{entrada}}$$

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestra el resumen de propiedades texturales de los catalizadores.

Se observa en dicha tabla que el área superficial específica de los materiales disminuye a medida que se incrementa la concentración de ceria en los materiales, con una tendencia similar en el tamaño promedio de poro, y ello fue atribuido a la sinterización de la ceria, principalmente.

Las composiciones de las muestras fueron: M1 2.09 %p/p de ceria y 0.23 %p/p Pt; M2: 6.59 %p/p de ceria y 0.20 %p/p Pt; M3: 9.9 %p/p de ceria y 0.19 %p/p Pt; M4: 16.2 %p/p de ceria y 0.24 %p/p Pt; M5: 47.2 %p/p de ceria y 0.23 %p/p Pt. La alúmina da el balance al 100%.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales catalíticos.

| Cat. | S _{BET} (m ² /g) | V _{poro} (cm ³ /g) | D _{poro} (Å) |
|------|--------------------------------------|--|-----------------------|
| M1 | 326 | 0.87 | 107 |
| M2 | 359 | 1.16 | 129 |
| M3 | 318 | 1.03 | 120 |
| M4 | 208 | 0.66 | 99 |
| M5 | 85 | 0.12 | 59 |

La difracción de rayos X muestra que solo en el caso de la M5 se observan fases cristalinas con picos en 28.8, 33.4, 48.2, 56.7 y 59.3° de la cerianita tal como de muestra en la Figura 1 [6]. En el resto de los difractogramas no se detectó una cristalinidad definida de las muestras.

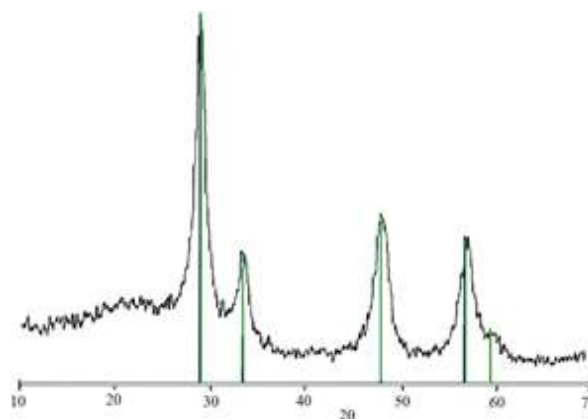


Fig. 1. DRX de la muestra M5.

Las gráficas de TPR de las 5 muestras con contenidos diferentes de ceria, en orden ascendente conforme al contenido de CeO₂, se muestran en la Figura 2. La muestra 1 presenta la menor movilidad del oxígeno mientras que la M5 es la que mayor consumo de hidrógeno requiere, debido a la presencia de la mayor concentración de óxido de cerio en la superficie del material. A partir de los 350°C se comienza a reducir el óxido de cerio y para el caso de las muestras M2-M5, a mayor contenido de CeO₂, la reducción continua a mayor temperatura, debido a que las especies presentes en las capas internas del material también contribuyen al consumo de H₂, pero requieren mayor energía térmica. Se espera que las muestras catalíticas con mayor capacidad de reducibilidad sean más activas para almacenar y activar oxígeno como lo sugieren varios estudios [7].

Asimismo, es posible que se formen defectos en la estructura de la ceria sometida a reducción, lo

cual se tiene evidencia que ello incrementa la tasa de movilidad del oxígeno [8].

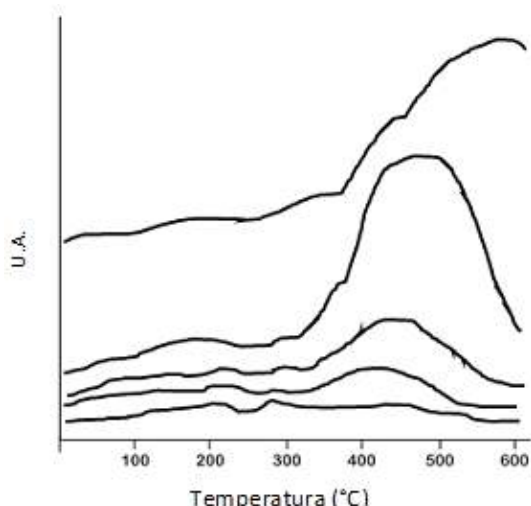


Fig. 2. Resultados del TPR de las muestras M1-M5, en orden ascendente acorde con la concentración de ceria.

Las gráficas de conversión de metano como función de concentración del oxígeno para las muestras catalíticas M1 y M2 se muestran en la Figura 3 (orden ascendente). Para los catalizadores M3-M5 las conversiones del metano se muestran en la Figura 4.

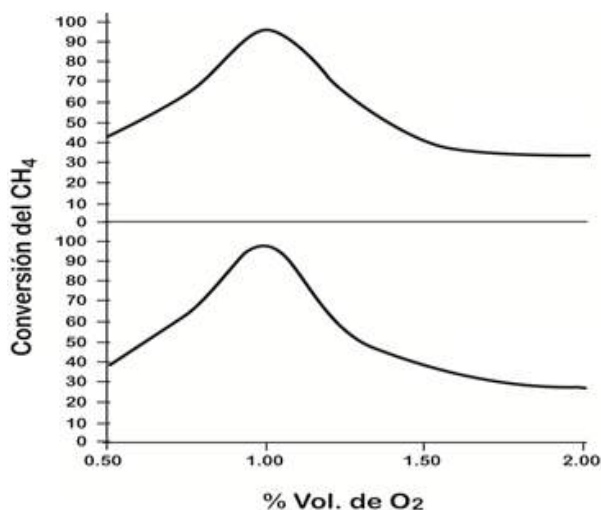


Fig. 3. Conversión del metano como función de la concentración del oxígeno. 550°C, GHSV 52000 h⁻¹, 0.5 % vol metano. Muestras M1 y M2.

Se aprecia en las Figs. 3 y 4 que la ventana de operación con las mayores conversiones posibles del metano se logran con el catalizador M5, pues si bien el catalizador M3 muestra una ventana comparable, la máxima conversión es de cerca del

90% con este último contra la conversión total del metano lograda con la M5 a las mismas condiciones de concentración de oxígeno; por otro lado, la conversión máxima de la M2 es cerca del 100%, pero su ventana de aplicación es más estrecha que para la muestra M5.

La supresión de la actividad cuando el contenido de la ceria es de 15% se atribuyó a la oxidación del platino por parte del soporte [5], puesto que presenta baja actividad aun cuando su área superficial es alta.

Contrario a lo anterior, el hecho de que el catalizador M5 muestra una mayor actividad para concentraciones de oxígeno diferentes al estequiométrico se atribuye en parte a la facilidad de liberación del oxígeno de la superficie del catalizador, ya que la ceria está en mayor concentración tanto en el bulto como en la superficie del sólido [10-13]. La mayor concentración promueve una mayor movilidad de las especies de oxígeno activas y por ende favorece la disponibilidad del oxígeno faltante cuando existe déficit del mismo, durante las reacciones químicas, así como su almacenamiento durante los ciclos de exceso de O₂, asimismo, debido a la contribución del platino a la actividad catalítica y las deficiencias de oxígeno generadas durante la reducción con hidrógeno.

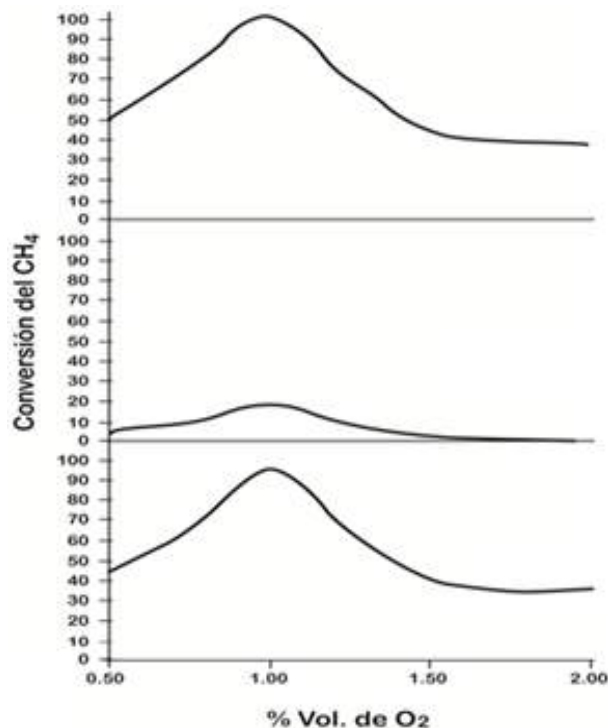


Fig. 4. Conversión del metano como función de la concentración del oxígeno. 550°C, GHSV 52000 h⁻¹, 0.5 % vol metano. Muestras M3-M5, orden ascendente.

Se puede observar asimismo que la mayor conversión del metano en cada caso ocurre en un valor cercano al 1% vol de oxígeno para una concentración constante de 0.5 %vol de metano para todas las muestras catalíticas, lo cual permite deducir que la relación estequiométrica es la que favorece la mayor conversión del metano a las condiciones de experimentación estudiadas. El valor obtenido difiere ligeramente del hallado por Oh y col. [4] quienes utilizaron una ruta de síntesis de sus catalizadores diferente a la empleada en este estudio, lo cual podría sugerir que la cantidad óptima de oxígeno es dependiente de la estructura del catalizador.

4. Conclusiones

Se concluye que la relación óptima de alimentación O_2/CH_4 para la oxidación del metano es la estequiométrica a 550°C utilizando catalizadores de Pt/ Al_2O_3 -CeO₂. Para otras concentraciones de oxígeno, el catalizador con 42.2% peso de ceria, M5, es el que mantiene la mayor conversión del metano, lo cual se atribuye a la mayor movilidad del oxígeno superficial del catalizador y a la interacción de la ceria-platino.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte del IPN para el desarrollo y presentación del presente trabajo, particularmente al financiamiento a través del proyecto SIP 20181983 y 20180385 y del aporte de la COFAA-IPN.

6. Referencias

- [1] X. L. F. Liotta, G. Deganello, *J Mol Catal A*, 204-205 (2003) 763.
- [2] H.C. Yao, Y.F.Y. Yao, *J Catal*, 86 (1984) 254.
- [3] M. Yashima. *Catalysis Today*, 253, (2015) 3.
- [4] S. E., Oh, P. J. Mitchell, R. M. Siewert, *J Catal*, 132 (1991) 287.
- [5] *Catalysis by ceria and related materials*. A Trovarelli, P. Fornasiero (Eds.), London, Imperial College Press, 2013.
- [6] D. Mukherjee, B. G. Rao and B. M. Reddy, *Topics Catal*, 60 (19) (2017) 1673.
- [7] F. Lin, R. Delmelle, T. Vinodkumar, B.M. Reddy, A. Wokaun, Alxneit. *Catal Sci Technol*, 5 (7) (2015) 3556
- [8] M. D. Salazar-Villalpando, D. A. Berry, T. H. Gardner. *Int J Hydrogen Energy*, 33 (11) (2008) 2695.
- [9] E. Mamontov, R. Brezny, M. Koranne, T. Egami. *J Phys Chem B*, 107 (2003) 13007

[10] M. Haneda, T. Mizushima, N. Kakuta, A. Ueno, Y. Sato, S. Matura, K. Kasahara, M. Sato, *Bull Chem Soc Jpn*, 66 (1993) 1279.

[11] S. Damyanova, J.M.C. Bueno, *Appl Catal A*, 253 (2003) 135.

[12] P. Gélin, M. Primet, *Appl Catal B*, 39 (2002) 1.

[13] A. Martínez, M. Fernández, L. Salamanca, R. Valenzuela, J. Conesa, J. Soria, *J Phys Chem B*, 104 (2000) 4038.

REACTIVACION DE UN CATALIZADOR NiMo GASTADO EN PROCESO INDUSTRIAL DE HIDROTRATAMIENTO DE DIESEL.

Rosario Luna-Ramírez*, Leonardo Díaz-García, Blanca Medellín-Rivera y Gonzalo Hernández-Tapia

Dirección de Investigación en Transformación de Hidrocarburos, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152 Col. San Bartolo Atepehuacan, Ciudad de México, 07730 México.

**E-mail: mrluna@imp.mx*

Resumen

Una muestra de catalizador NiMo comercial utilizado en un proceso industrial de hidrotreatmento de diesel durante 60 meses fue estudiado exhaustivamente para determinar la modificación que presentaron sus sitios de sulfuros activos, sus propiedades texturales y químicas por el depósito de carbón durante el tiempo de operación; así como establecer una metodología de reactivación in-situ usando solventes orgánicos, desde nivel microplanta hasta nivel planta piloto. La recuperación de los sitios activos fue medida usando técnicas de caracterización como microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) del estado sólido.

Los resultados muestran la recuperación de accesibilidad de los sitios activos mediante un tratamiento de lavado con solventes con el fin de remover el carbón, mostrando un incremento de los mismos y por tanto una recuperación en su actividad de hidrotreatmento de diesel. Por lo anterior, se recomienda realizar este procedimiento de reactivación del catalizador gastado para promover un mayor ciclo de vida sin descargarlo del reactor industrial, comparando este método con los ya existentes, la ventaja principal es que se puede hacer *In-situ* y no compromete los sulfuros activos de los catalizadores industriales.

Palabras clave: Reactivación, Catalizadores, Hidrotreatmento, XPS y HRTEM.

Abstract

A sample of a NiMo commercial catalyst used in the diesel hydrotreating industrial process over 60 months was exhaustively studied to determine its modification in the active sites of sulfides, textural properties and chemical properties by the coke deposit during the operation time, as well as to establish an In-Situ reactivation methodology using organic solvents that would allow partially removing the coke deposited from the micro plant level to the pilot plant level. The improvement of the active sites was measured using characterization techniques such as High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and solid state NMR spectroscopy.

The results show the recovery of accessibility of active catalytic sites through the removal of coke, showing an increase thereof and then a recovery of their hydrotreating properties. Therefore it is recommended to perform this reactivation procedure of the spent catalyst to promote a longer life cycle without discharging the catalyst from the industrial reactor. Comparing this method with existing ones, we can point out that the main advantage of our procedure is that it can be done *In-situ* and does not compromise the active sulfides of industrial catalysts.

Keywords: Reactivation, Catalysts, Hydrotreating, XPS and HRTEM.

1. Introducción

Los catalizadores de Hidrotratamiento sufren desactivación en el transcurso de su ciclo de operación, debido principalmente a la acumulación de carbón, que cubre paulatinamente los sitios activos responsables de las reacciones principales (HDS, HDN y HDA). La acumulación de carbón en catalizadores de HDS específicos para producción de diesel es reversible en cierto grado, lo cual permite recuperar un porcentaje de la actividad del catalizador.

Los catalizadores desactivados presentan otra gran problemática desde el punto de vista ambiental, ya que los sulfuros metálicos remanentes en los catalizadores desactivados no pueden estar en contacto con el aire pues son material pirofórico; por lo que para su descarga de los reactores industriales se utilizan atmósferas inertes como el nitrógeno. Algunos catalizadores, con muchos otros contaminantes, deben disponerse como desechos peligrosos en lugares lejanos o enterrarse en áreas donde no puedan contaminar los mantos freáticos o el subsuelo.

El caso específico de los catalizadores de HDS de destilados intermedios (gasóleo ligero primario-aceite cíclico ligero y mezcla de éstos), su desactivación es principalmente por formación de coque [1]. Si se establece que la acumulación de carbón en catalizadores para diesel de ultra bajo contenido de azufre (DUBA) es removible, resulta factible decir que con tratamientos no oxidativos, dada la naturaleza del carbón depositado, pueda removerse el carbón alifático y parcialmente el carbón aromático formado al final del proceso [2].

Aunque existen alternativas de reactivación por algunas compañías industriales, cuando los catalizadores están muy desactivados no son viables para procedimientos que incluyan regeneración a alta temperatura con aire [3], en virtud del alto grado de sinterización de los metales activos y la transformación de sulfuros a óxidos.

El procedimiento de reactivación de catalizadores de HDS de destilados intermedios, mediante uso de solventes orgánicos y de corrientes líquidas de refinería representa innovación [4, 5, 6] y es un tema poco explorado. Por lo que un procedimiento con estas características es una contribución factible de aplicar a unidades de proceso industrial que busquen incrementar el tiempo de operación de hidrotratamiento de diesel sin hacer cambio de catalizador.

En este trabajo se presenta una metodología de reactivación de un catalizador NiMo/alúmina gastado durante el proceso de hidrotratamiento de

diesel, en la refinería de Tula, Hidalgo, México, este catalizador contiene 14 % de carbón. La metodología para reactivación del catalizador gastado consiste en un tratamiento de lavado con solventes orgánicos, como reformado, tolueno y 2-propanol, a fin de remover parcialmente el carbón presente. Las experimentaciones de tratamiento de lavado se realizaron a una microplanta (10 ml. de catalizador), posteriormente se escalaron a una planta piloto (100 ml. de catalizador). Después de la remoción parcial de carbón, se logró la recuperación de los sitios activos, los cuales fueron analizados usando técnicas de caracterización como análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) del estado sólido y estudios de reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H₂). Para determinar la efectividad del tratamiento de lavado, se evaluó la actividad catalítica del catalizador después del tratamiento de lavado, en la Hidrodesulfuración de un gasóleo ligero primario de la refinería de Ciudad Madero, Tamaulipas, México con un contenido de azufre de 19,100 ppm y 379 ppm de nitrógeno, con una TIE de 236°C y TFE de 350°C, en una unidad micro y también en una unidad piloto.

2. Experimental

Para el tratamiento de reactivación del catalizador gastado, así como para la evaluación catalítica, se emplearon unidades micro y piloto, las cuales cuentan con una sección de alimentación de las corrientes líquidas utilizadas, una sección de reacción con un reactor de lecho fijo donde se carga el catalizador y una sección de recuperación de los productos de reacción, cuentan con la instrumentación necesaria para ajustar y controlar las condiciones de temperatura, presión y flujo de líquidos y gases requeridos.

El estudio inició a nivel micro reacción, una vez que el catalizador gastado está cargado en el reactor, se realiza el tratamiento de lavado haciéndole pasar al catalizador una corriente de reformado o mezcla de reformado/tolueno/2-propanol, temperatura de 50 °C, 24 a 72 horas de tratamiento de lavado, presión de 63 kg/cm² y velocidad espacial (LHSV) de 2 h⁻¹. Esta metodología de reactivación de catalizadores gastados se escaló a nivel planta piloto. Para evaluar la efectividad del tratamiento de reactivación del catalizador gastado mediante la remoción parcial de carbón, se efectuó una prueba de actividad catalítica de HDS de un gasóleo ligero primario de la refinería de Ciudad Madero, Tamaulipas, México con un contenido de azufre de

19,100 ppm y 379 ppm de nitrógeno, con una TIE de 236°C y TFE de 350°C. Adicionalmente, se realizó una prueba de actividad catalítica del catalizador gastado para determinar su actividad inicial, y compararla con la actividad de los catalizadores reactivados mediante tratamiento con solventes.

Caracterización

La recuperación de los sitios activos en los catalizadores reactivados mediante el lavado con solventes, fue medida usando técnicas de caracterización como espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) del estado sólido y estudios de reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H₂).

3. Resultados y discusión

La primera parte de este trabajo radica en determinar el grado de modificación de las propiedades físicas y químicas del catalizador gastado, el contenido de carbón, y el contenido de azufre (como medida de la presencia de los sulfuros que son los sitios activos del catalizador) debido al tiempo que estuvo en operación en la refinería. Para el análisis de azufre y carbón, al catalizador gastado (tal cual se obtuvo de la refinería), se le hizo un tratamiento en un equipo Soxhlet, para eliminar residuos del gasóleo ligero primario, y un secado en atmósfera de nitrógeno, para que la determinación de carbón y azufre sea representativa.

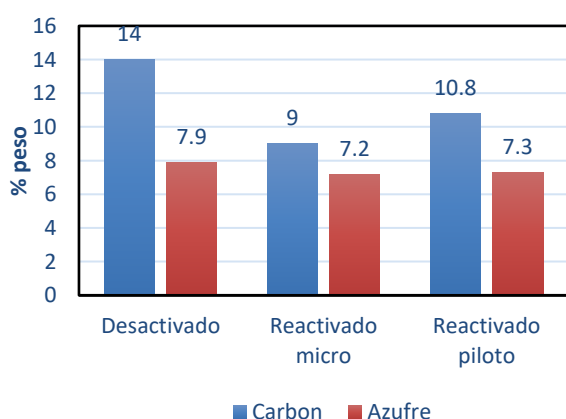


Figura 1. % de carbón y azufre en el catalizador gastado y después de los tratamientos de lavado en planta micro y planta piloto.

Los resultados que se presentan en la Figura 1, muestran el nivel de carbón inicial (14 % peso) y azufre (7.9 % peso) en el catalizador gastado. Después de los tratamientos de lavado con

solventes para la reactivación, se observa que el contenido de carbón disminuyó de 14% peso a 9 % peso a nivel micro, a nivel piloto, el contenido de carbón disminuyó a 10.8 % peso. El contenido de azufre después del tratamiento de lavado se mantiene similar al contenido en el catalizador gastado, sugiriendo todavía la presencia de sitios activos.

Los catalizadores reactivados en planta micro y piloto se caracterizaron a detalle, aunque en este resumen se presentan principalmente los obtenidos a nivel piloto. En cuanto a las propiedades texturales, el catalizador gastado tenía un área específica de 118 m²/g, después del tratamiento de reactivación a nivel piloto, se obtuvo una mejora en el área superficial específica BET, teniendo 139 m²/g, atribuido a la disminución del carbón en la superficie, el volumen de poro permanece constante, el diámetro promedio de poro disminuyó de 92 Å a 72 Å, debido probablemente al carbón remanente en el catalizador reactivado, como se puede ver en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades texturales del catalizador gastado y reactivado a nivel piloto.

| Catalizador | Gastado | Reactivado en planta piloto |
|--|---------|-----------------------------|
| Área específica BET, m ² /g | 118 | 139 |
| Diámetro promedio de poro, Å | 92 | 72 |
| Volumen de poro, cc/g | 0.28 | 0.28 |

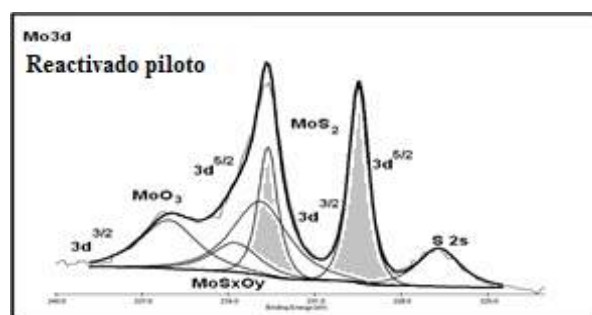


Figura 2. Espectro XPS de catalizador reactivado con fase MoS₂

La Figura 2 muestra el espectro obtenido por XPS de las especies de molibdeno en el catalizador después del tratamiento de lavado con solventes a nivel planta piloto. Estas señales (área sombreada) se atribuyen a sulfuro de molibdeno, también se muestran las fases, disulfuro de molibdeno (MoS₂)

y oxisulfuro, MoS_xO_y , lo que indica que el procedimiento de reactivación no daña los sitios activos de sulfuros.

En la Figura 3, se presenta la micrografía obtenida por HRTEM del catalizador reactivado mediante tratamiento de lavado en planta piloto. Se observa la presencia de gran número de apilamientos de sulfuros de molibdeno MoS_2 .

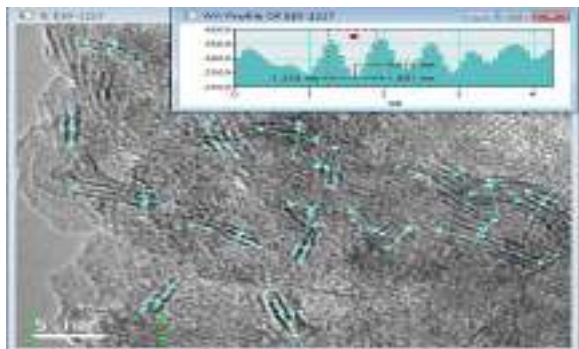


Figura 3. Catalizador Reactivado a nivel piloto mostrando apilamientos de MoS_2

Las especies de carbón presentes en el catalizador gastado y reactivado en planta piloto fueron estudiadas por RMN. El análisis indicó para el catalizador gastado la presencia de 60% de carbón de tipo alifático (carbón blando) y 40 % tipo aromático (carbón duro), después de reactivar el catalizador, el carbón aromático (carbón duro) incremento a 74% y el alifático disminuyó a 26% peso, de acuerdo con la Tabla 2.

Tabla 2. Especies de carbón aromático y alifático determinadas por espectrometría RMN- C^{1s} .

| Catalizador | % Carbón aromático (10-160 ppm) | % Carbón alifático (5-60 ppm) |
|-----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Gastado | 60 | 40 |
| Reactivado en planta piloto | 74 | 26 |

Resultados de Actividad de Hidrodesulfuración (HDS)

El objetivo de la reactivación de un catalizador se basa en la recuperación de los sitios activos y en la eliminación de contaminantes presentes, como carbón. Estos cambios se valoraron en el catalizador reactivado en función a su respuesta catalítica.

Los resultados más favorables se obtuvieron con el tratamiento de lavado con Reformado/tolueno/2-propanol, durante 72 horas, removiendo parcialmente el carbón alifático depositado en el

catalizador desactivado, de tal forma que esto permite recuperar la actividad catalítica, obteniendo 237 ppm de azufre en el diesel producto a 360 °C, en comparación con 636 ppm de azufre obtenidos con el catalizador gastado (base piloto). Cuando el lavado se realizó solo con Reformado durante 24 horas, se obtuvieron 308 ppm de azufre a 360 °C, como se puede observar en las figuras 4. En la figura 5, se observa el % de Hidrodesulfuración (HDS), a 360 °C, para el catalizador gastado se tiene 96.8 %, después del tratamiento de lavado con Reformado/tolueno/2-propanol, durante 72 horas, se obtuvo 98.7 % y para el lavado con Reformado durante 24 horas se obtuvo 98.4%.

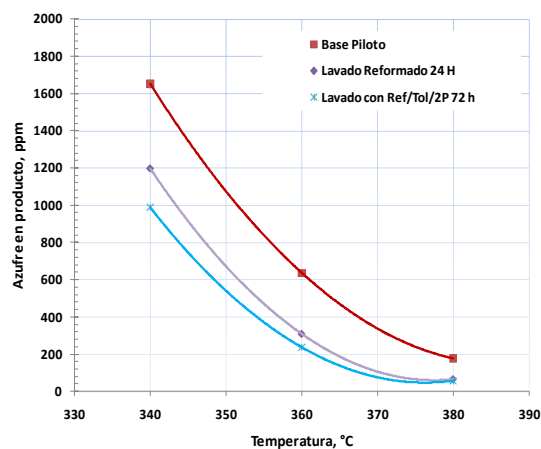


Figura 4. Azufre en el diesel producto obtenido con el catalizador gastado (base piloto) y después de los tratamientos de lavado a nivel piloto.

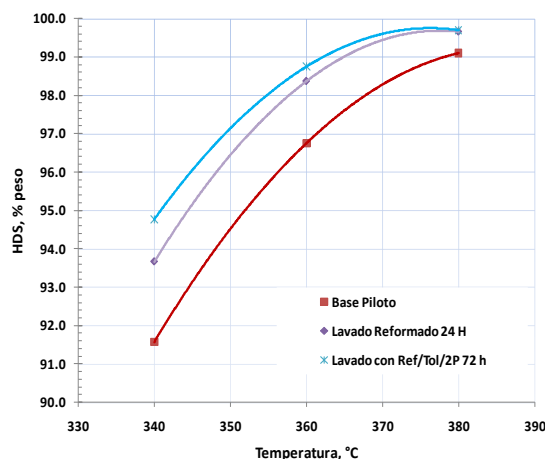


Figura 5. % de HDS para el catalizador gastado (base piloto) y después de los tratamientos de lavado a nivel Piloto

A fin de reducir el volumen de mezcla de solventes necesario para la remoción de carbón del catalizador gastado, se probó el efecto de la recirculación de la mezcla Reformado/tolueno/2-Propanol (al menos en 3 ciclos). En las figuras 5 y

6, se puede ver claramente el efecto que tiene la recirculación de la mezcla de solventes sobre la recuperación de actividad catalítica. Comparando la remoción de azufre total a 360°C, entre el catalizador lavado con Reformado/tolueno/2-propanol, en un solo paso y el catalizador lavado por tiempo similar recirculando el solvente (3 ciclos), se tiene 237 vs 293 ppm de azufre, respectivamente. Esto equivale a tres décimas de punto porcentual en HDS (98.7 % vs 98.4 %) de pérdida por recirculación de solvente, lo cual representa mínimo efecto en actividad, pero es un ahorro significativo en volumen de solventes a usar.

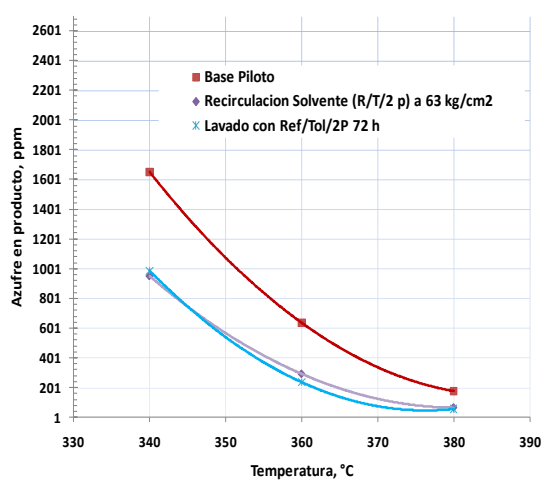


Figura 5. Azufre en el diesel producto con el catalizador gastado (base piloto) y después de los tratamientos de lavado con y sin recirculación a nivel piloto.

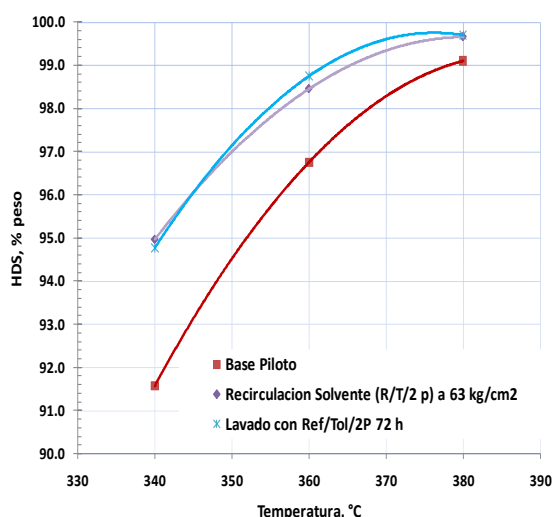


Figura 6. % de HDS para el catalizador gastado (base piloto) y después de los tratamientos de lavado con y sin recirculación a nivel Piloto

4. Conclusiones

Los estudios de reactivación mediante tratamiento de lavado, se realizaron con un catalizador comercial NiMo/alúmina gastado durante el proceso de hidrotratamiento de diesel, en la refinería de Tula, Hidalgo, México, conteniendo 14% de carbón.

Los depósitos de carbón depositados en el catalizador gastado están formados por dos estructuras químicas, de naturaleza aromática (tipo grafitico) y de naturaleza alifática (coque suave), en una proporción de [3/2] de carbón aromático/alifático obtenido por 13C RMN.

La actividad catalítica del catalizador gastado se incrementa después del tratamiento de lavado con solventes, ya que este tratamiento elimina parcialmente el carbón depositado, permitiendo nuevamente el acceso de las moléculas hacia el interior del catalizador y a otros sitios activos que estaban bloqueados anteriormente.

La opción del tratamiento realizado en planta piloto con reformado/tolueno/2-Propanol por 72 horas resultó efectiva para recuperar más del 30% de actividad catalítica de Hidrodesulfuración, respecto al catalizador gastado.

El tratamiento de lavado con Reformado-tolueno-2 propanol, con recirculación tres ciclos, permitió recuperar la actividad de HDS similar al tratamiento de un solo paso, con la ventaja de que es factible recircular la mezcla de solventes disminuyendo el tiempo de lavado y la cantidad de solvente requerida en al menos 60%.

5. Agradecimientos

Se agradece al Fondo Sectorial CONACYT-SENER-HIDROCARBUROS 2009-03, Proyecto 136363, a Pemex Refinación y al Instituto Mexicano del Petróleo.

6. Referencias

- [1] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, Applied Catalysis A: General, 212 (2001) 3
- [2] Criterion Affiliated Companies, 2007.
- [3] E. Furimsky, F.E. Massoth, Catal. Today, 17 (1993) 537.
- [4] Solicitud de Patente MX/a/2015/015227
- [5] Solicitud de Patente US2016/0167039 A1
- [6] Solicitud de Patente JP2016-175060A

ESTUDIO TERMODINAMICO DE LA FORMACION DE CARBON Y LA PRODUCCION DE HIDROGENO PARA EL REFORMADO DE ETANOL A BAJAS TEMPERATURAS

Esteban Luis Fornero, Dante Luis Chiavassa, Miguel Angel Baltanás, Adrian Lionel Bonivardi*

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Universidad Nacional del Litoral (UNL), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Güemes 3450, S3000GLN, Santa Fe, Argentina

*E-mail: abonivar@gmail.com

Resumen

Se simuló la producción de carbón, en equilibrio termodinámico, bajo condiciones de reformado de etanol (SRE), a bajas temperaturas (200-600 °C) y con distintas relaciones de alimentación H_2O/C_2H_5OH (S/E=1-4), para ponderar su impacto en la producción de hidrógeno. En primer lugar se analizó dicha producción excluyendo la generación de carbón entre los productos de reacción. Para iguales condiciones de proceso, se evaluó luego el impacto de la generación de carbón sobre la producción de hidrógeno, considerando en los cálculos la presencia de diferentes tipos de coque (grafítico, amorfo, filamentosos, polimérico, carburos metálicos).

Las especies de carbón más estables son grafito (200-400 °C), carbón amorfo y nanotubos de carbón filamentosos (450-600 °C). Para todo el rango térmico explorado, se determinó que en condiciones sub-estequiométricas (S/E = 1-2) la selectividad a H_2 es mayor cuando se incluyen especies carbonáceas entre los productos de reacción. Esto indicaría que, en condiciones de bajo contenido de agua en la alimentación, la producción de hidrógeno provendría de la descomposición de etanol ($C_2H_5OH \rightarrow 2 H_2 + H_2O + 2 C$). Finalmente se concluyó que si bien al incrementar la relación S/E la producción de carbón es menor, el rendimiento de hidrógeno también decrece (aunque levemente).

Palabras clave: reformado de etanol, equilibrio químico, carbón grafítico, filamentosos, amorfo.

Abstract

Carbon production was simulated at thermodynamic equilibrium under ethanol steam reforming (SRE) conditions at low temperatures (200-600 °C) and with different H_2O/C_2H_5OH feed ratios (S/E = 1-4) in order to weigh the impact on hydrogen production. First it was analyzed the production excluding coke generation among reaction products. For the same process conditions, the impact of coke generation on hydrogen production was evaluated, considering the presence of different types of coke (graphitic, amorphous, filamentous, polymeric, metallic carbides) in the calculations.

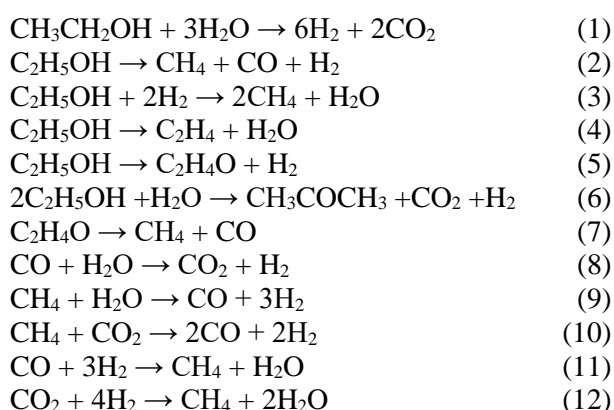
The most stable carbon species are graphite (200-400 °C), amorphous carbon and filamentous carbon nanotubes (450-600 °C). For the full range explored, it was determined that, under sub-stoichiometric conditions (S/E = 1-2), H_2 selectivity is higher when carbonaceous species are included among the reaction products. This would indicate that, under conditions of low water content in the feed, the production of hydrogen would come from the decomposition of ethanol ($C_2H_5OH \rightarrow 2 H_2 + H_2O + 2 C$). Finally it was concluded that, although less carbon is produced with S/E ratio increase, hydrogen yield also decreases (slightly).

Keywords: ethanol reforming, chemical equilibrium, graphitic coke, filamentous, amorphous.

1. Introducción

Uno de los grandes desafíos actuales es la sustitución de combustibles fósiles por los de fuentes renovables. Para esto, la producción de hidrógeno vía reformado de etanol con vapor de agua (SRE) es una alternativa válida y atractiva debido al relativamente alto contenido de hidrógeno en el alcohol además de su disponibilidad ubicua, no toxicidad y facilidad de almacenamiento y manipulación. No obstante, existen cuestiones de carácter científico-tecnológico que se deben abordar antes de la implementación práctica del SRE, a saber: (i) reducir la recirculación del agua con la que se retroalimenta al reactor, para disminuir el gasto de energía en la vaporización; (ii) trabajar a bajas temperaturas, para disminuir costos y problemas con los materiales de construcción; (iii) minimizar la producción de metano y coque, para evitar pérdidas de hidrógeno y el envenenamiento del catalizador; (iv) reducir la selectividad a CO y (v) reducir el costo del catalizador [1].

Considerando la reacción de reformado (SRE, reacción 1) y los principales productos de reacción en fase gas, el sistema puede ser representado por las siguientes ecuaciones:



Aunque el entendimiento del mecanismo de reacción global es fundamental e importante, actualmente el mayor reto en el desarrollo de catalizadores es la mejora de su estabilidad. Los mecanismos de desactivación del catalizador conocidos podrían agruparse principalmente en cuatro tipos intrínsecos: (i) formación de coque; (ii) sinterización del metal activo; (iii) oxidación del metal activo y (iv) envenenamiento [2].

En cuanto a la formación de coque, usualmente se la asocia a los productos derivados de reacciones laterales que afectan la selectividad de la reacción de reformado (reacciones 2 a 12). En este contexto, generalmente se proponen varias reacciones responsables de la formación de carbón:



Al parecer, los factores más significativos que afectan los depósitos de carbón indicados por estas reacciones comprenden: la temperatura de reacción, la composición de alimentación y las propiedades físico-químicas del catalizador [2].

El impacto negativo de la formación de coque puede ser realmente muy importante durante SRE. Por ejemplo, Zhang et al. demostraron que el principal motivo de desactivación de catalizadores Co/CeO₂ y Ni/CeO₂ era la deposición de carbón (comparable con el sinterizado de las partículas metálicas). Estos autores observaron que el tipo de coque formado era filamentos, pero que la capacidad de almacenamiento de oxígeno de la ceria facilita la gasificación del mismo [3]. Por su parte, Wang et al. determinaron para Co/CeO₂ que a temperaturas inferiores a 450 °C las partículas metálicas del catalizador se encuentran fuertemente encapsuladas por coque, lo que provoca una severa desactivación. En cambio, entre 500 y 550 °C se forman filamentos, por lo que la desactivación es leve y, por sobre 600 °C, la deposición de carbón no es un problema relevante para el SRE utilizando mezclas de alimentación estequiométricas [4]. Finalmente, de Lima et al. determinaron que utilizando Co/CeO₂ el coque formado difunde detrás de la partícula metálica nucleando el crecimiento de los filamentos de carbón. No obstante, esto no conduce a una significativa desactivación si la relación S/E alimentada es superior a la estequiométrica. En caso contrario, el coque amorfo tiende a cubrir y bloquear los sitios activos del catalizador dando lugar a pérdidas de actividad significativas [5].

Así, y teniendo en cuenta el alto número de reacciones involucradas, el cálculo de la composición del sistema en equilibrio químico es de gran utilidad para conocer los rendimientos esperables bajo cada condición de proceso y, en particular, las 'zonas' de generación de carbón. Diferentes autores han abordado ya el análisis del SRE en condiciones de equilibrio químico [6-9]. Sin embargo, con la excepción de Díaz Alvarado et al. [7], la única especie carbonácea estudiada fue carbón grafitico, lo que conduce a una predicción incompleta de la formación de carbón. Sucede que el análisis considerando diferentes especies resulta complejo debido a la estructura heterogénea del coque depositado en el proceso de reformado (carbón grafitico, amorfo, filamentosos o nanotubos y carburos metálicos) [9].

En este trabajo se procura abordar el análisis de equilibrio químico teniendo en cuenta los diferentes tipos de carbón que pueden generarse bajo condiciones de SRE, y ponderar su impacto en la producción de H₂.

2. Experimental

Se desarrolló un programa codificado en Visual FORTRAN V6.0 para el cálculo de la composición del sistema reaccionante en equilibrio termodinámico según las diferentes condiciones de proceso. El problema se resuelve por minimización de la energía libre total del sistema [6-9]:

$$G = \sum_{i=1}^S n_i \cdot \mu_i + n_C \cdot G_C \quad (17)$$

donde n_i representa el número de moles y μ_i el potencial químico de las S especies presentes en fase gas y n_C el número de moléculas de carbón y G_C la energía libre de Gibbs de formación del coque, en caso de su producción.

Se evaluó la selectividad y producción de hidrógeno para las diferentes condiciones de proceso mediante las siguientes fórmulas:

Selectividad a H₂ (%):

$$S_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{3 * \Delta m_{C_2H_5OH} + \Delta m_{H_2O}} * 100 \quad (18)$$

Producción de H₂ (carbón) por mol de etanol:

$$P_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{m_{C_2H_5OH-i}} \quad (19)$$

Rendimiento (Yield) de H₂ (%):

$$Y_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{3 * m_{C_2H_5OH-i} + m_{H_2O-i}} * 100 \quad (20)$$

Selectividad a CH₄ (%):

$$S_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{2 * \Delta m_{C_2H_5OH}} * 100 \quad (21)$$

donde m indica número de moles, $-i$ denota inicial y Δ se corresponde con los moles consumidos.

Se analizaron las composiciones de equilibrio químico a 1 atm, en el rango de 200 a 600 °C y con relaciones S/E entre 1 y 4 debido a que son las condiciones bajo las cuales es esperable mayor producción de carbón. Se incluyó en el análisis condiciones poco atractivas tecnológicamente (por ejemplo S/E = 1) al solo efecto de evaluar el impacto de la formación de coque en la producción de hidrógeno bajo las condiciones más extremas de producción de carbón.

Las especies en fase gaseosa contempladas en el cálculo fueron las siguientes (reacciones 1-12): C₂H₅OH, H₂O, H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₄O y CH₃COCH₃. Se consideró al carbón gráfico, amorfo (carbón libre) y filamentos (nanotubos de carbón), al polietileno y carburos metálicos (Ni₃C, Co₃C) como posibles especies de "coque", con energías de formación obtenidas de la literatura [10-14].

3. Resultados y discusión

En la Fig. 1 se presenta, a modo de ejemplo, la composición del sistema reaccionante en equilibrio químico entre 200 y 600 °C cuando no hay formación de coque, para S/E = 3/1. Para todas las condiciones exploradas, las principales especies producidas son H₂, CO, CO₂ y CH₄. No obstante, tanto la temperatura como la relación agua/etanol tienen un fuerte impacto en la distribución de los productos de reacción. Por ello, a continuación se presenta un análisis más detallado, haciendo uso de la selectividad y productividad para la obtención de conclusiones abarcativas.

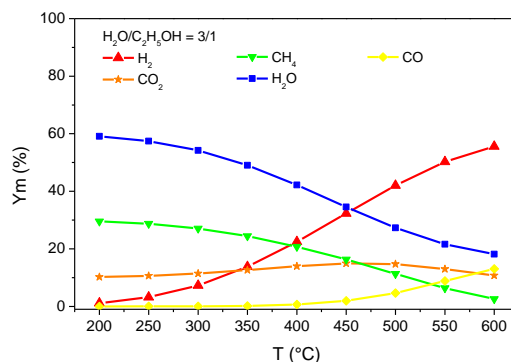


Fig. 1. Fracciones molares (%) de H₂, CO, CO₂, CH₄ y H₂O en equilibrio químico, sin considerar coque entre los productos de reacción.

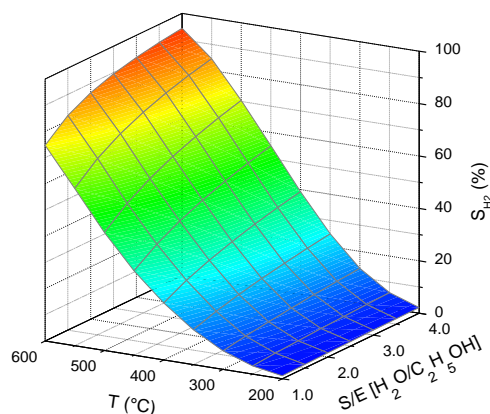


Figura 2. Selectividad a H₂ (%) sin considerar al coque entre los productos de reacción.

En la Fig. 2 se presenta la selectividad a H₂ (S_{H_2}) para las diferentes condiciones de proceso analizadas, sin tener en cuenta la formación de coque. Como puede observarse, la S_{H_2} incrementa

con el aumento de la temperatura de reacción y de la relación S/E. En la Fig. 3 se presenta, para cada relación S/E y temperatura, la producción de H_2 (P_{H_2}) derivada del cálculo termodinámico y el límite máximo teórico de P_{H_2} (en otras palabras, los moles de H_2 contenidos en los reactivos). El resultado de la relación entre la P_{H_2} y su límite máximo teórico es el rendimiento de H_2 (Y_{H_2}), representado en la Fig. 4. Igual tendencia con respecto a la temperatura se observa para las Figs. 2, 3 y 4. Así, la baja S_{H_2} y P_{H_2} en el rango de bajas temperaturas (<400 °C) se debe a que el principal producto hidrogenado esperable es el metano (Fig. 1), mientras que a altas temperaturas prevalece la alta conversión de etanol y agua lo que -sumado a una baja producción de metano- origina altos valores de S_{H_2} y P_{H_2} . Como consecuencia, la selectividad a metano (S_{CH_4}) presenta una tendencia opuesta a la de hidrógeno (Fig. 5).

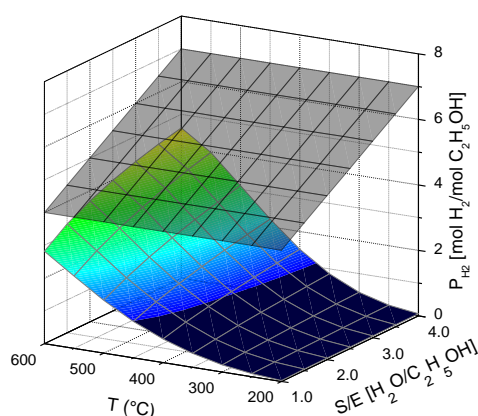


Figura 3. Producción de H_2 [mol H_2 /mol C_2H_5OH] sin considerar al coque entre los productos de reacción.

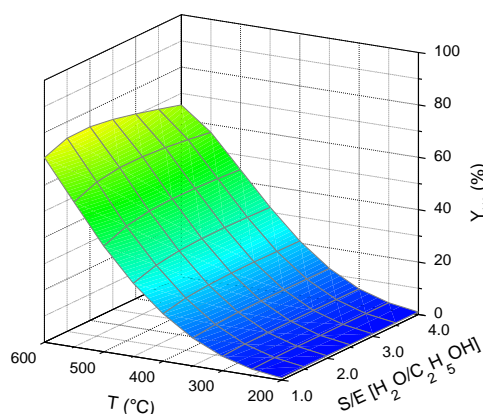


Figura 4. Rendimiento de H_2 (%) sin considerar al coque entre los productos de reacción.

En la Fig. 6 se indica la producción de carbón para todo el rango de condiciones exploradas, conforme a los cálculos realizados, teniendo en cuenta los diferentes tipos posibles de carbón y las energías de formación obtenidas de la literatura. Los símbolos llenos representan carbón

gráfitico producido para S/E de 1 a 4. Puede observarse que la formación de carbón decrece conforme se incrementa la relación S/E, siendo prácticamente desfavorecida termodinámicamente por entero para relaciones estequiométricas y/o superiores.

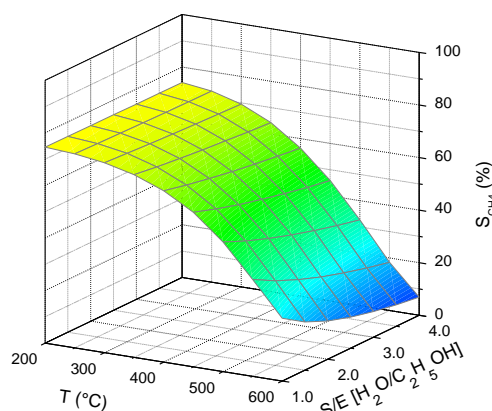


Figura 5. Selectividad a CH_4 sin considera al coque entre los productos de reacción.

Para el rango 200-400 °C la especie carbonácea más estable entre las consideradas es el grafito. En cambio, para el rango 450-600 °C la formación de carbón amorfo y nanotubos filamentosos sería más favorable, como se observa para S/E = 2, a modo de ejemplo, en la Fig. 6. Estas observaciones estarían en concordancia (parcial) con el estudio de Díaz Alvarado y Gracia [7] quienes determinaron (utilizando una energía de formación sustancialmente diferente a la empleada en este trabajo para el carbón amorfo), que la especie carbonácea más estable en el rango 450-600 °C es carbón filamentoso. Así, resulta preciso aclarar que existe una amplia variedad de datos de energía de formación para carbonos no gráfiticos [15], los que dependen fuertemente de la estructura de la especie de carbón. En ese contexto, la energía utilizada aquí para determinar la posible formación de carbón amorfo es la menor (más estable) entre las distintas especies de coque en el rango de 450 a 600 °C [15].

Los cálculos realizados indican además que no se produciría carbón polimérico (polietileno) en el rango explorado como así tampoco carburos metálicos (tanto de níquel como de cobalto). Esta predicción, que está directamente relacionada con la estabilidad en términos químicos (ΔG°_f) de cada especie, no implica su no formación bajo condiciones reales (cinéticas) de reacción. De suyo, han sido reportadas tanto la formación de polímeros [16], como la de carburos metálicos los que han sido sugeridos como intermediarios en la formación de carbón [17].

Así, estas predicciones, en base a cálculos de

equilibrio químico, no se conciden completamente con las observaciones experimentales, realizadas bajo limitaciones cinéticas. Estudios previos indican que para temperaturas superiores a 400 °C se produce mayoritariamente carbón filamentososo debido a la descomposición de metano (Ec. 14) y la reacción de Boudouard (Ec. 13) [16,17]. En cambio para bajas temperaturas, se produce mayoritariamente carbón amorfo por descomposición de etanol y polimérico vía etileno [16].

No obstante, más allá de los tipos de carbón utilizados en los cálculos termodinámicos, aquí se pretende evaluar la máxima formación de carbón posible para ponderar su impacto en la producción de hidrógeno.

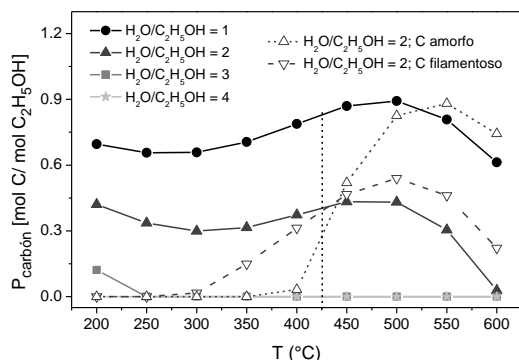


Figura 6. Producción de carbón (mol C/mol C₂H₅OH). Los símbolos llenos indican carbón grafito y la línea vertical un cambio en el tipo de carbón (ver texto).

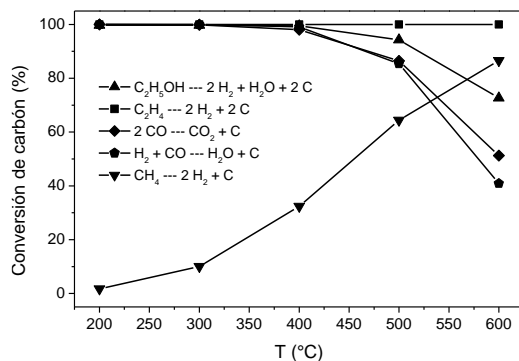


Figura 7. Conversión a carbón (%) para reacciones de producción de carbón.

En este punto es preciso interpelarse acerca de cuáles son las reacciones que conducen a la formación de carbón bajo condiciones de reformado y cuál es su dependencia funcional con la temperatura. En la Fig. 7 se presenta la conversión a carbón para la reacción de Boudouard, la reacción reversa de la gasificación de carbón, la descomposición de etileno y metano (Ecs. 14 y 15) y la descomposición de etanol (Ecs. 2, 14 y 16 combinadas) considerando al grafito como especie carbonácea. Se destaca que, a excepción de la descomposición de metano, todas

las reacciones están termodinámicamente favorecidas en el rango de bajas temperaturas.

En las Figs. 8 y 9 se presentan la S_{H_2} y Y_{H_2} para el sistema completo, es decir con la presencia de coque entre los productos de reacción, considerando la formación de grafito entre 200-400 °C y de carbón amorfo entre 450 y 600 °C. De la comparación vis-a-vis con las Figs. 2 y 4, se destaca que la mayor diferencia se presenta cuando $S/E = 1$. Es decir, que la presencia de carbón conlleva mayor S_{H_2} y P_{H_2} . Esto, si bien resulta contra intuitivo, es explicable considerando que cuando la concentración de agua en la alimentación es sub-estequiométrica el hidrógeno proviene principalmente de la reacción de descomposición de etanol.

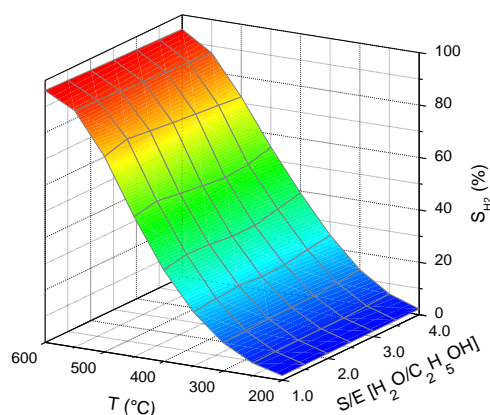


Figura 8. Selectividad a H₂ (%) considerando al coque entre los productos de reacción.

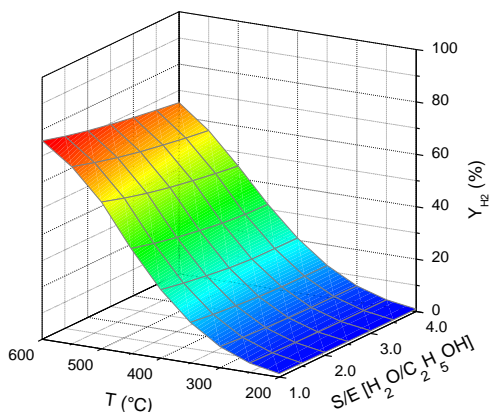


Figura 9. Rendimiento de H₂ considerando al coque entre los productos de reacción.

Además, en la Fig. 9 se observa una clara dependencia de Y_{H_2} en función de la temperatura al igual que para el sistema sin coque (Fig. 4). No obstante, el incremento en la relación S/E implica una pérdida de dicho rendimiento. Es decir que, termodinámicamente, la incorporación de mayor contenido de agua al reactor de reformado permite incrementar la producción de hidrógeno pero a expensas de una conversión menos eficiente de agua y etanol.

Finalmente, en la Fig. 10 se presenta la S_{CH_4} para el sistema completo, la que decrece conforme se eleva la temperatura pero aumenta cuando se incrementa la relación S/E.

En este contexto, para ilustrar el impacto de la formación de carbón, a 550 °C y para S/E=2 la S_{H_2} aumenta un 20 % y la S_{CH_4} decrece un 70 % cuando se considera al coque entre los productos de reacción, mientras que el Y_{H_2} resulta ser levemente mayor (en torno al 4 %). Desde luego, el impacto detrimental de la formación de coque dentro del reactor representaría un ‘contrapeso’ inaceptable.

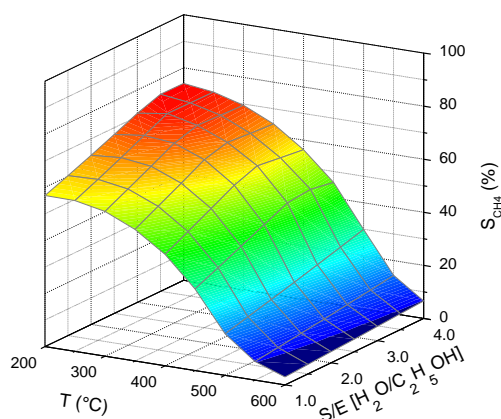


Figura 10. Selectividad a CH₄ (%) considerando al coque entre los productos de reacción.

4. Conclusiones

La producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor de agua es conceptualmente atractiva, aún a bajas temperaturas. Si se contara con catalizadores que operasen en condiciones de equilibrio termodinámico se podrían obtener selectividades cercanas al 100 % operando a 600 °C y para relaciones agua/etanol en torno a 3.

Considerando diferentes tipos de coque, se predice termodinámica (según las bases de datos disponibles) la formación de carbón grafitico de 200 a 400 °C y amorfo/filamentoso de 450 a 600 °C, mientras que no se predice la formación de carbón polimérico ni de carburos metálicos.

Finalmente, del análisis de las diferentes condiciones exploradas, se concluye que la producción de hidrógeno para bajas relaciones agua/etanol en la alimentación provendría mayoritariamente de la descomposición de etanol. Además, al incrementarse la relación S/E el rendimiento de hidrógeno decrece, si bien levemente. Esto pone de manifiesto que la generación de carbón podría tener como contrapartida una mejor producción de hidrógeno en dispositivos de reacción noveles.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (proyecto PICT-2015-3651) y la Universidad Nacional del Litoral (proyecto CAI+D PI 50420150100066LD).

6. Referencias

- [1] D. Zanchet, J.B. Santos, S. Damyanova, J.M.R. Gallo, J.M. Correa Bueno, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 3841.
- [2] T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, D. Wang, W. Cai, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 44 (2015) 132.
- [3] B. Zhang, X. Tang, Y. Li, W. Cai, Y. Xu, W. Shen, *Catalysis Communications*, 7 (2006) 367.
- [4] H. Wang, Y. Liu, L. Wang, Y.N. Qin, *Chemical Engineering Journal*, 145 (2008) 25.
- [5] S.M. de Lima, A.M. da Silva, L.O.O. da Costa, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Journal of Catalysis*, 268 (2009) 268.
- [6] G. Rabenstein, V. Hacker, *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 1293.
- [7] F. Díaz Alvarado, F. Gracia, *Chemical Engineering Journal*, 165 (2010) 649.
- [8] C. Grascinsky, P. Giunta, N. Amadeo, M. Laborde, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 10118.
- [9] C. Montero, L. Oar-Arteta, A. Remiro, A. Arandia, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 15963.
- [10] *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. R.H. Perry, C.H. Chilton, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1973.
- [11] J. Bromley, R.F. Strickland-Constable, *Transactions of the Faraday Society*, 56 (1960), 1492.
- [12] D. Gozzi, M. Iervolino, A. Latini, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 10269.
- [13] U. Gaur, B. Wunderlich, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 10 (1981) 119.
- [14] *Thermochemical properties of inorganic substances*. I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, Düsseldorf, Verlag Stahleisen m.b.h., 1977.
- [15] Z. Jaworski, B. Zakrzewska, P. Pianko-Oprych, *Reviews in Chemical Engineering*, 33 (2017) 217.
- [16] J. Vicente, J. Ereña, C. Montero, M.J. Azkoiti, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 18820.
- [17] C. Montero, A. Ochoa, P. Castaño, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *Journal of Catalysis*, 331 (2015) 181.

ESTUDO DA HIDRODESOXIGENAÇÃO DO FENOL SOBRE CATALISADORES DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO

Débora G. B. Dionizio^{a,*}, Priscilla M. de Souza^b, Victor Teixeira da Silva^b, Cristiane A. Henriques^{a,b}

^a Laboratório de Cinética e Catálise/Programa de Pós Graduação em Engenharia Química/Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

^b Nucat/Programa de Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

*E-mail: cristihenriques@terra.com.br

Resumo

A reação de hidrodessoxigenação (HDO) de fenol foi estudada em fase gasosa a 360 °C à pressão atmosférica empregando catalisadores de molibdênio suportados em carvão ativado (Mo/C) e titânia (Mo/TiO₂). Os efeitos da atmosfera de calcinação (N₂ ou ar), do suporte (C ou TiO₂) e da temperatura de redução (na faixa 360 a 480 °C) sobre o desempenho catalítico foram avaliados. Nas condições estudadas, a variação do suporte e da temperatura de redução empregados pode ter causado modificações na natureza da fase ativa, promovendo atividades distintas para os catalisadores analisados. Todos os catalisadores estudados foram 100 % seletivos a benzeno, indicando que a fase ativa do molibdênio não afetou a seletividade da reação.

Palavras chave: hidrodessoxigenação, fenol, molibdênio.

Abstract

The reaction of hydrodeoxygenation (HDO) of phenol has been studied in the gas phase using molybdenum catalysts supported on activated carbon (Mo/C) and titania (Mo/TiO₂) at atmospheric pressure. The effects of calcination atmosphere (N₂ or air), support (C or TiO₂) and reduction temperature (360 – 480 °C) on catalytic performance were evaluated. Under the studied conditions, the variation of the support and reduction temperature employed may have caused changes in the nature of the active phases, promoting different activities for the catalysts. All the studied catalysts were 100% selective to benzene, indicating that the active phase of the molybdenum did not influence the selectivity of the reaction.

Keywords: hydrodeoxygenation, phenol, molybdenum.

1. Introdução

A associação entre a demanda por recursos energéticos e o aumento das preocupações ambientais, tem resultado num novo cenário onde a biomassa residual passa a ocupar um papel de destaque na matriz energética. De fato, a abundância de biomassa residual transformou esse recurso de baixo custo num protagonista do conceito da biorefinaria. Nesse cenário, a matéria-prima pode ser transformada por rotas biológicas, químicas e termoquímicas, com a última ganhando destaque devido ao desenvolvimento da tecnologia de pirólise.

A pirólise é uma rota termoquímica eficaz de transformação da biomassa sólida em gases não condensáveis, bio-óleo líquido e carvão [1].

Em geral, o bio-óleo contém uma ampla variedade de substâncias oxigenadas, que podem ser classificadas em três grupos principais: oxigenados de cadeia curta (ácido acético, glicolaldeído e acetol); compostos derivados de açúcares (derivados furânicos e levoglucosano) e derivados da lignina (guaiacol, anisol e fenol, por exemplo) [1].

A presença de compostos oxigenados inviabiliza a utilização direta do bio-óleo como combustível devido a propriedades indesejáveis tais como alta acidez, baixo valor de aquecimento, alta viscosidade e imiscibilidade com hidrocarbonetos. Assim, é necessária a realização de etapas posteriores de tratamento para integrá-lo aos fluxos de refinarias de petróleo atuais. Uma destas etapas é a hidrodessoxigenação (HDO) para a remoção de compostos oxigenados [2,3].

A HDO é uma rota promissora para melhorar a razão efetiva H/C do bio-óleo de pirólise e produzir hidrocarbonetos que possam ser utilizados como combustíveis. Porém, o grande desafio desse processo é alcançar alto grau de remoção de oxigênio, com menor consumo de hidrogênio [1].

Catalisadores convencionais usados nos processos de hidrotratamento (CoMo e NiMo) e metais nobres suportados têm apresentado excelente estabilidade e atividade, entretanto a principal desvantagem é a alta pressão de hidrogênio requerida que promove a hidrogenação dos anéis aromáticos, resultando em menor octanagem. Desta forma, muitas pesquisas têm sido realizadas visando o desenvolvimento de novos catalisadores baseados em metais de transição como, por exemplo, molibdênio, para que sejam seletivos à quebra das ligações C-O sob baixas pressões de H₂, evitando a saturação dos

anéis aromáticos dos compostos derivados da lignina [4,5].

O óxido de molibdênio (MoO_x) apresenta propriedades redox, podendo ser usado na HDO de oxigenados de cadeia curta. Este óxido, na sua forma mássica, se mostrou bastante efetivo na hidrodessoxigenação de uma série de substâncias oxigenadas derivadas de biomassa, produzindo principalmente hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos [1]. Catalisadores de MoO_x suportados (MoO_x/SiO₂, MoO_x/Al₂O₃, MoO_x/TiO₂ e MoO_x/ZrO₂) se mostraram bastante seletivos à quebra da ligação C-O do m-cresol, sem que a hidrogenação do anel aromático fosse observada [5]. De acordo com os autores, a reação de HDO segue a rota da reação de Mars-van Krevelen reversa, ocorrendo a eliminação do átomo de oxigênio através de sua adsorção em uma vacância da superfície e a concomitante regeneração dessa vacância por reação com H₂, produzindo água [6].

Suportes são usados, geralmente, com a finalidade de aumentar a dispersão das partículas da fase ativa, mas, no entanto, podem influenciar a atividade catalítica das espécies presentes. Shetty *et al* [5] mostraram que o catalisador de molibdênio suportado em titânia foi eficaz na HDO do m-cresol apresentando desempenho superior ao observado para MoO_x/SiO₂, MoO_x/CeO₂ e MoO_x/Al₂O₃.

Moléculas modelo são frequentemente selecionadas para serem estudadas, pois elas existem em grandes proporções no bio-óleo. Esse estudo é benéfico porque torna possível elucidar a cinética e os mecanismos de reação associados a essa substância e sua funcionalidade em condições de reação particulares. Entretanto, o estudo de alimentação real é importante para se analisar as interações de misturas complexas [7].

O fenol se apresenta como uma molécula modelo representativa dos bio-óleos já que compostos fenólicos representam cerca de 25 % dos compostos oxigenados presentes nos bio-óleos de pirólise, além de terem mostrado baixa reatividade em tratamentos de HDO. Portanto, seu estudo pode fornecer informações importantes para melhorar o processo de aperfeiçoamento dos óleos de pirólise [8].

Diante deste contexto, no presente trabalho foram estudados catalisadores de molibdênio suportados em carvão ativado (C) e titânia (TiO₂) na reação de hidrodessoxigenação do fenol. Buscou-se avaliar os efeitos da atmosfera de calcinação (N₂ ou ar) e do suporte (C ou TiO₂) sobre a natureza das fases presentes bem como

correlacioná-las com o desempenho catalítico.

2. Experimental

Catalisadores contendo 13 % em massa de molibdênio suportado em carvão ativado (Sigma) e titânia (Evonik) foram preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido, usando-se uma solução aquosa de heptamolibdato de amônio (Merck). Após a etapa de impregnação, as amostras foram secas em ar a 120 °C por 12 h. Em seguida, a amostra suportada em carvão ativado e parte da amostra suportada em TiO₂ foram calcinadas em N₂ (60 mL min⁻¹) a 500 °C, por 3 h. A outra parte da amostra suportada em TiO₂ foi calcinada em atmosfera de ar (60 mL min⁻¹), nas mesmas condições. As amostras foram codificadas como Mo/C, Mo/TiN e Mo/TiA, respectivamente. O óxido mássico de molibdênio (MoO₃) foi utilizado como referência tanto nas etapas de caracterização quanto nos testes catalíticos.

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) e redução à temperatura programada (TPR).

Os difratogramas foram adquiridos por um difratômetro modelo Miniflex da RIGAKU usando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA, passo de 0.05° e velocidade de 2°. min⁻¹). Os dados foram coletados com variação de ângulo de radiação incidente de 10 a 90°.

A redução à temperatura programada foi realizada utilizando-se um tubo de quartzo em formato de U, no interior de um forno. Aproximadamente, 100 mg de amostra foram adicionados ao tubo, sendo tratados previamente para retirar de umidade superfície da mesma com corrente de hélio (50 mL min⁻¹) a 200 °C por 2 h (rampa de 10 °C min⁻¹). Em seguida, o aquecimento foi cessado e, após alcançar a temperatura ambiente, o sistema foi aquecido até 800 °C (taxa de 10 °C min⁻¹) sob corrente de H₂ puro (100 mL min⁻¹). Os gases efluentes foram direcionados ao espectrômetro de massas da marca Pfeiffer Vacuum, modelo TMU 071 P.

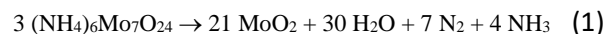
Os testes de avaliação catalítica foram realizados em fase gasosa à pressão atmosférica em reator de quartzo de leito fixo. Antes da reação, 30 mg de catalisador eram reduzidos sob corrente de H₂ (60 mL min⁻¹), por 1 h, na temperatura desejada (360 - 480 °C). A carga reacional contendo uma razão molar H₂/fenol igual a 60 era alimentada ao reator pela passagem de corrente de H₂ puro por um saturador contendo fenol e mantido à temperatura constante de 74 °C ($P_{\text{vapor fenol}} = 12 \text{ mmHg}$). A

reação foi conduzida 360 °C. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia em fase gasosa em linha (Shimadzu – GC-2014).

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos catalisadores

Os difratogramas dos suportes, dos catalisadores calcinados e do óxido mássico de molibdênio são apresentados nas Figuras 1 e 2. O difratograma do catalisador Mo/C revelou, além dos picos referentes ao suporte (26,5 e 44,6°), as linhas de difração características do MoO₂ [$2\theta = 26 (-111)$, 36.8 (-211), 53.5 (-312), 60.2 (031) e 66.5° (-402)], indicando que durante a etapa de calcinação ocorreu a redução do heptamolibdato a MoO₂, equação (1) [9,10, 11].



Thomazeau *et al.* [9] avaliaram a decomposição térmica (em atmosfera de argônio) do heptamolibdato de amônio (HMA) nas formas mássicas e suportadas em diferentes materiais como MgO, SiO₂, ZrO₂, C, Nb₂O₅ e Al₂O₃. Os autores observaram que o suporte exerce influência sobre a temperatura de decomposição do HMA e o estado químico das espécies de molibdênio resultantes nos materiais. SiO₂, C e Nb₂O₅ aumentaram a temperatura de decomposição do HMA e, simultaneamente, promoveram a redução do heptamolibdato a MoO₂.

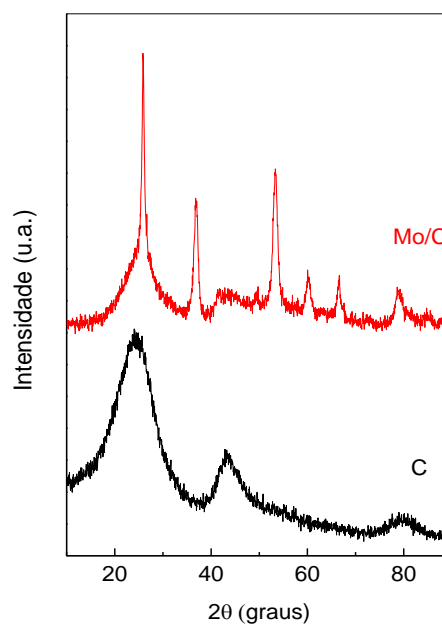


Figura 1. Difratogramas do C e Mo/C.

No presente trabalho, o suporte titânia apresentou as linhas de difração associadas às

fases anatase (PDF#21-1272) e rutilo (PDF#21-1276) (Figura 2). De acordo com a elevada intensidade das linhas de difração da fase anatase, pode-se dizer que esta é predominante frente ao rutilo. Para os catalisadores de molibdênio suportados em titânia, a identificação das fases MoO_3 e MoO_2 é dificultada devido à sobreposição das linhas de difração da titânia com as linhas dos óxidos de molibdênio suportados. Contudo, em ambos os catalisadores (Mo/TiA e Mo/TiN), as linhas situadas em $2\theta = 23^\circ$ (110) e 33.6° (111) relativas à fase monoclinica do MoO_3 (PDF#32-0671) foram identificadas. No catalisador Mo/TiA (material calcinado em ar) aparentemente estas linhas apresentam-se mais intensas do que as observadas nos catalisadores Mo/TiN (calcina em nitrogênio). Isto pode ser um indicativo de que o catalisador Mo/TiA possui cristaltos com tamanhos maiores. Diferentemente do difratograma do Mo/C , não são observados picos referentes à fase MoO_2 .

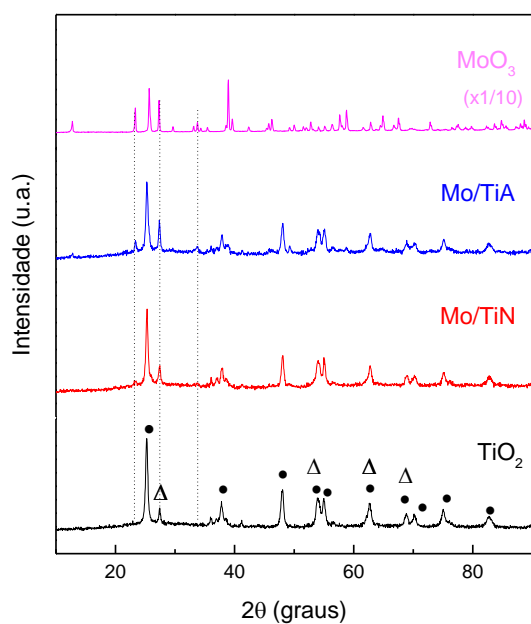


Figura 2 – Difratogramas do MoO_3 , TiO_2 [fases (●) anatase e (Δ) rutilo], Mo/TiA e Mo/TiN .

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) é um dos métodos mais frequentemente empregados para avaliar a interação entre o suporte e o metal e que podem ser induzidas tanto pelo tipo de suporte quanto pelo método de preparo do catalisador. As Figuras 3 e 4 apresentam os perfis de formação de água das amostras de molibdênio suportado em carvão ativado e titânia, obtidos durante o TPR dessas amostras. Adicionalmente, o perfil de redução do MoO_3 mássico é apresentado para fins de comparação.

O perfil de formação de água do MoO_3 mássico apresentou dois máximos de redução localizados em 663 e 731 °C e que correspondem às etapas de redução do MoO_3 à MoO_2 , e do MoO_2 a Mo^0 . Ressler et al [12], estudaram a redução do óxido de molibdênio *in situ* empregando DRX e XAS *in situ* e também observaram a redução de MoO_3 em duas etapas. Contudo, os autores afirmam que a fase Mo_4O_{11} também poderia ser formada, não a partir do processo direto de redução, mas sim a partir da reação entre MoO_3 e MoO_2 .

Com relação ao perfil de redução do catalisador Mo/C , e do carvão ativado, ilustrados na Figura 3, pode-se observar a existência de três picos de redução a 404, 606 e 688 °C (ombro) no Mo/C em valores de temperatura inferiores aos do MoO_3 [11,13]. Os picos situados em 404 e 606 °C podem estar associados à redução superficial das espécies octaédricas e das espécies tetraédricas de Mo em fraca interação com o suporte, respectivamente. Já o pico localizado a 688 °C seria relativo à carburação do Mo na presença de carvão ativado, conduzindo à formação de Mo_2C .

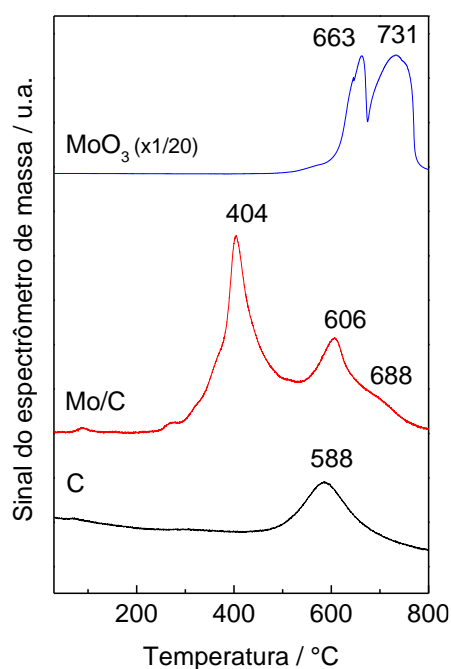


Figura 3. Perfis de formação de água ($m/z = 18$) durante o TPR do carvão ativado e do catalisador Mo/C (Condições de redução: $\text{H}_2 = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $10^\circ \text{C min}^{-1}$ até 800°C).

De acordo com o perfil de formação de água do carvão ativado puro obtido em fluxo de H_2 puro, a metanação do suporte se inicia em torno de 500°C , sendo o máximo do pico em 588°C . Isto sugere a possível formação da fase Mo_2C em catalisadores de Mo/C reduzidos a temperaturas superiores a 680°C .

Os perfis de formação de água dos catalisadores Mo/TiN e Mo/TiA apresentaram máximos em temperaturas inferiores às observadas no perfil de MoO₃, indicando que o suporte TiO₂ facilitou a redução das espécies de molibdênio. Além disso, um perfil diferenciado foi observado para os catalisadores de molibdênio suportados em TiO₂ calcinados em diferentes atmosferas (ar ou nitrogênio). O material Mo/TiA apresentou o pico principal de redução (346 °C) em temperatura ligeiramente superior à observada para o Mo/TiN (335 °C), corroborando com os resultados de DRX que sugerem a presença de maiores cristalitas na amostra Mo/TiA. Além disso, picos mais definidos foram observados sobre o catalisador Mo/TiA (383, 548, 635, 758 e 940 °C), enquanto que no catalisador Mo/TiN ombros largos são observados a 549, 681 e 940 °C. No trabalho de Chary *et al.* [14], os picos de redução do catalisador de molibdênio suportado em TiO₂ foram associados à redução do Mo⁶⁺ octaédrico a Mo⁴⁺ (300 e 700 °C), do Mo⁶⁺ tetraédrico a Mo⁴⁺ (700-800 °C), e do Mo⁴⁺ a Mo⁰ (800-900 °C).

Além da redução das espécies de molibdênio, o perfil de formação de água do suporte puro (apresentado na Figura 4) mostra que a redução do TiO₂ se inicia por volta de 750 °C.

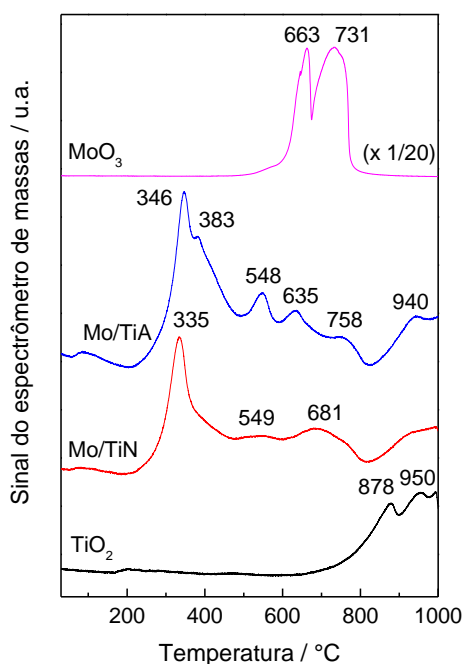


Figura 4. Perfis de formação de água ($m/z = 18$) durante o TPR do TiO₂, Mo/TiN e Mo/TiA (Condições de redução: H₂ = 50 mL min⁻¹, 10 °C min⁻¹ até 1000 °C).

3.2. Avaliação catalítica

A Tabela 1 apresenta e compara os resultados de

conversão do fenol para a reação de HDO realizada a 360 °C e pressão atmosférica empregando-se os catalisadores de molibdênio suportados em C e TiO₂, submetidos a diferentes temperaturas de redução. Em geral, todos os catalisadores foram altamente seletivos à formação de benzeno, sugerindo que o mecanismo de desoxigenação direta (DDO) foi predominante. Além disso, os suportes puros não foram ativos na reação de HDO do fenol mesmo quando elevados valores de W/F foram empregados. De forma contrária, o óxido de molibdênio mássico (reduzido a 400 °C) apresentou 3 % de conversão mesmo quando uma massa tão diminuta quanto 6 mg foi empregada (quantidade de MoO₃ presente em 30 mg de catalisador).

Quando se comparam os resultados de desempenho catalítico das amostras suportados em TiO₂ e calcinados em diferentes atmosferas diferente (N₂ ou ar), observa-se, que para as amostras não reduzidas, a conversão de fenol é semelhante. Por outro lado, quando as amostras suportadas em TiO₂ e calcinadas em diferentes atmosferas foram reduzidas a 360°C a amostra Mo/TiN apresentou um maior valor de conversão de fenol. No entanto, o aumento da temperatura de redução conduz a uma maior diminuição da atividade da amostra calcinada em nitrogênio do que a amostra calcinada em ar, Mo/TiA, cuja atividade sofre leve redução. Os resultados observados permitem sugerir que as espécies de Mo(VI) presentes no catalisador Mo/TiN sejam mais susceptíveis à redução até Mo(IV), de modo que neste catalisador o número de sítios ativos para a reação em estudo seria tanto menor quanto maior a temperatura de redução.

Tabela 1. Atividade dos catalisadores na HDO do fenol a 360 °C e 1 atm

| T _{redução} (°C) | Conversão (%) | | |
|---------------------------|---------------|--------|------|
| | Mo/TiA | Mo/TiN | Mo/C |
| Sem redução | 19,9 | 18,6 | 6,7 |
| 360 | 14,1 | 24,8 | 23,9 |
| 400 | 11,9 | 13,0 | 19,8 |
| 480 | 11,1 | 6,2 | 26,5 |

Condições: 30 mg; redução= 60 ml min⁻¹ H₂, 1 h; 60 ml min⁻¹ H₂, 10 °C min⁻¹

A influência do suporte catalítico (TiO₂ ou carvão ativado) utilizado sobre o desempenho do na reação de hidrodessoxigenação do fenol, pode ser também inferida a partir dos resultados da Tabela 1. Observa-se que na ausência de redução prévia (aquecimento realizado em presença de gás inerte, hélio), os catalisadores suportados em TiO₂

(Mo/TiN e Mo/TiA) apresentam conversão superior à do Mo/C, refletindo possivelmente o maior teor de espécies cataliticamente ativas nestes materiais.

A redução dos catalisadores a 360 °C resultou em conversões próximas para o Mo/C e para o Mo/TiN, as quais foram superiores à observada para o Mo/TiA. Com o aumento da temperatura de redução, observa-se que a conversão do Mo/TiN diminui, enquanto que a do Mo/C aparentemente se mantém constante, passando a ser este o catalisador mais ativo.

Muito embora os resultados apresentados na Tabela 1 possam estar refletindo os efeitos do suporte e da temperatura de redução sobre a quantidade de sítios ativos, não se pode descartar que as características texturais dos catalisadores também possam estar influenciando estes resultados.

Com relação à seletividade da reação, em todas as condições estudadas os catalisadores Mo/C, Mo/TiN e Mo/TiA apresentaram seletividade total a benzeno (~100%), indicando que a seletividade não é afetada por diferenças na quantidade de espécies ativas de Mo presentes no catalisador.

4. Conclusões

Catalisadores de molibdênio suportados em carvão ativado e titânia foram testados na hidroxigenação do fenol. A atmosfera de calcinação utilizada na preparação dos catalisadores suportados sobre TiO₂ promoveu a formação de quantidades de espécies de fase ativa diferentes, influenciando no comportamento dos catalisadores quando reduzidos em diferentes temperaturas. Com o aumento da temperatura de redução, a atividade do Mo/TiN decresceu mais intensamente que o Mo/TiA.

Estudando o efeito do suporte empregado, foi verificado que o molibdênio suportado sobre carvão ativado apresentou resultados de conversão superiores aos observados para os catalisadores suportados em titânia, indicando que o suporte tem efeito sobre esse sistema reacional. Contudo, independente dos catalisadores, a seletividade a benzeno se manteve próxima a 100 %.

5. Agradecimentos

À CAPES pelo apoio financeiro e bolsa de pós-doutoramento de P. M. Souza (PNPD/Capes).

6. Referências

- [1] T. Prasomsri, T. Nimmanwudipong, Y. Román-Leshkov, *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013) 1732.
- [2] B. Rahzani, M. Saidi, H. R. Rahimpour, B. C. Gates, M. R. Rahimpour, *RSC Adv.*, 7 (2017) 10545.
- [3] Z. He, X. Wang, *Catal. Sustain. Energy*, (2013) 28.
- [4] A. B. Dongil, A. B.; I. T. Hampson, R. Garcia, J. Fierro, J. L. G.; N. Escalona, *RSC Adv.*, 6 (2016) 2611.
- [5] M. Shetty, K. Murugappan, T. Prasomsri, W. H. Green, Y. Román-Leshkov, *J. of Catal.*, 331 (2015) 86.
- [6] R. Ding, Y. Wu, Y. Chen, J. Liang, J. Liu, M. Yang, *Chem. Eng. Sci.*, 135 (2015) 517.
- [7] A. N. K. Lup, F. Abnisa, W. M. A. W. Daud, M. K. Aroua, *Appl. Catal. A*, 541 (2017) 87.
- [8] A. Berenguer, T. M. Sankaranarayanan, G. Gomez, I. Moreno, J. M. Coronado, P. Pizarro, D. P. Serrano, *Green Chem.*, 18 (2016) 1938.
- [9] C. Thomazeau, V. Martin, P. Afanasiev, *Appl. Catal. A*, 199 (2000) 61.
- [10] J. Chang, T. Danuthai, S. Dewiyanti, C. Wang, A. Borgn, *ChemCatChem*, 5 (2013) 3041.
- [11] S. Ansaloni, N. Russo, R. Pirone, *Can. J. Chem. Eng.*, 95 (2017) 1730.
- [12] Ressler T, Jentoft RE, Wienold J, Gunter MM, Timpe O. *J Phys Chem B*, 104 (2000) 360.
- [13] L. Feng, X. Li, D. B. Dadyburjor, E. L. Kugler, *J. of Catal.*, 190 (2000) 1.
- [14] K. V.R. Chary, T. Bhaskar, K. K. Seela, K. S. Lakshmi, K. R. Reddy, *Appl. Catal. A*, 208 (2001) 291.



CONCEÇÃO, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

ORAIS



ÓXIDOS W-Ti-O CON ESTRUCTURA h-WO₃: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES CATALÍTICAS EN LA DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES

Daniel Delgado^{a,*}, Segundo Zamora^a, María Dolores Soriano^a, Benjamín Solsona^b, Jose Manuel López Nieto^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia, España

^b Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Burjassot-Valencia, España

*E-mail: dadelmuo@itq.upv.es; jmlopez@itq.upv.es

Resumen

Se han sintetizado por el método hidrotermal una serie de catalizadores W-Ti-O que presentan como fase cristalina mayoritaria un óxido con estructura tipo bronce hexagonal de wolframio (HTB o h-WO₃). Los materiales se han caracterizado mediante diversas técnicas (XRD, TPD-NH₃, adsorción de N₂, espectroscopia Raman y XPS y microscopia HRTEM) y se han evaluado sus propiedades catalíticas para la transformación aeróbica, en fase gaseosa, de metanol y glicerol. Los resultados sugieren que la incorporación de titanio en la red del bronce hexagonal tiene un claro efecto en la estabilidad térmica del material, así como en las características ácidas y propiedades catalíticas de los catalizadores. Así, los catalizadores con Ti fueron más selectivos a los productos de deshidratación tanto en la transformación de metanol (alta selectividad a dimetil éter) como en la de glicerol (alta selectividad a acroleína). La sustitución de especies W⁵⁺ por Ti⁴⁺ en la estructura cristalina HTB favorecería una menor formación de productos de oxidación: formaldehído en el caso de la transformación de metanol, y óxidos de carbono en el caso de la transformación aeróbica de glicerol.

Palabras clave: bronce de wolframio, óxido de wolframio, titanio, metanol, glicerol.

Abstract

A series of W-Ti-O catalysts have been synthesized by a hydrothermal method. All the materials show a hexagonal tungsten bronze-type oxide (HTB or h-WO₃) as the main crystalline phase. The materials were characterized by several physicochemical techniques: XRD, TPD-NH₃, N₂-adsorption, Raman and XPS spectroscopies and HRTEM. It has been demonstrated that it is possible to incorporate Ti⁴⁺ species within the HTB crystal structure, what has important implications in the thermal stability of materials as well as on the acid characteristics and the catalytic behavior in the aerobic transformation of methanol and glycerol. Thus, Ti-containing catalysts were more selective to dehydration products in both methanol (high selectivity to dimethyl ether) and glycerol (high selectivity to acrolein) aerobic transformations. Also, removing W⁵⁺ species (by the incorporation of Ti⁴⁺ species) from HTB structure leads to a lower formation of oxidation products in both reactions, i.e. lower selectivity to formaldehyde in the case of methanol transformation, and lower formation of carbon oxides in glycerol transformation.

Keywords: tungsten bronze, tungsten oxide, titanium, methanol, glycerol.

1. Introducción

El desarrollo de nuevos catalizadores con estructuras definidas y con propiedades fisicoquímicas controladas constituye uno de los temas candentes dentro de la comunidad catalítica [1]. En los últimos años, los materiales basados en estructuras tipo bronce vienen suscitando un creciente interés debido a sus destacadas propiedades catalíticas, principalmente en procesos de catálisis ácida y de oxidación [2]. Estos óxidos no estequiométricos, derivados de la estructura tipo perovskita, presentan una gran versatilidad composicional y estructural, lo que abre múltiples posibilidades a la hora de modular sus propiedades fisicoquímicas y, consecuentemente, sus propiedades catalíticas [3,4]. En las últimas décadas se han reportado nuevos métodos de síntesis, alternativos a la síntesis en estado sólido, que han permitido obtener estos materiales con áreas superficiales relativamente altas, e incluso fases soportadas; con interesantes propiedades catalíticas [5, 6]. De hecho, catalizadores basados en bronce de wolframio con una estructura tipo Mo_5O_{14} son ya utilizados industrialmente para la oxidación de acroleína a ácido acrílico [7]. Recientemente materiales con estructura de bronce hexagonal de wolframio (HTB o h-WO_3) se han propuesto como catalizadores para la transformación selectiva de alcoholes en fase gaseosa [5, 8]. Por ejemplo, la transformación de glicerol a acroleína, la cual puede llevarse a cabo con altas selectividades sobre bronce hexagonales h-WO_3 con propiedades ácidas (monofuncionales). En cambio, la sustitución isomórfica de especies $\text{W}^{5+/6+}$ por $\text{V}^{4+/5+}$ da lugar a catalizadores bifuncionales con centros ácidos y red-ox que funcionan cooperativamente en una misma estructura cristalina, para transformar el glicerol a ácido acrílico en un solo paso [3, 9]. Así, la sustitución de W por otros elementos puede dar lugar a nuevos materiales con propiedades catalíticas mejoradas. En este trabajo se reporta la síntesis por el método hidrotermal de materiales W-Ti-O que presentan como fase cristalina mayoritaria un óxido con estructura HTB. Se ha estudiado la influencia de la sustitución de W por Ti en las propiedades fisicoquímicas de los materiales, y su efecto en la transformación aeróbica de metanol y glicerol.

2. Experimental

Los catalizadores W-Ti-O se sintetizaron mediante el método hidrotermal, a partir de disoluciones acuosas que contenían cantidades estequiométricas de metawolframato amónico y etóxido de titanio (IV). Los geles se introdujeron en autoclaves de acero inoxidable recubiertos con

una funda de teflón, y se trataron térmicamente a 175 °C durante 48 h. El sólido obtenido se filtró y lavó con agua desionizada, y se secó a 100 °C durante 16 h. Finalmente los materiales se activaron térmicamente a 500 °C durante 2 h bajo flujo de N_2 . En el caso del catalizador sin titanio h-WO_3 (**WTi0**), la temperatura de activación fue de 400 °C.

Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores se estudiaron mediante diversas técnicas de caracterización: difracción de Rayos X; desorción a temperatura programada de NH_3 , espectroscopía Raman y espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La transformación aeróbica de metanol en fase gaseosa se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo en el rango de temperaturas 200-400 °C. Se emplearon 100 mg de catalizador y una mezcla de reacción con una relación molar $\text{MeOH}/\text{O}_2/\text{N}_2$ de 6/13/81, y un flujo total de 100 mL min^{-1} . Los reactivos y productos de reacción se analizaron mediante cromatografía de gases en línea.

La transformación de glicerol en presencia de oxígeno se realizó también a presión atmosférica en un reactor tubular de lecho fijo, en el rango de temperaturas 290-380 °C. Se emplearon 300 mg de catalizador y una mezcla de reacción con una relación molar glicerol/ O_2 / H_2O / He de 2/4/40/54, y un flujo total de 50 mL min^{-1} . La corriente de salida del reactor se conectó a una trampa refrigerada a 0 grados, recogiendo los principales productos de reacción líquidos. Tras la trampa, los compuestos gaseosos se analizaron con un cromatógrafo de gases en línea, mientras que los productos líquidos de reacción y glicerol sin reaccionar condensados se analizaron mediante cromatografía de gases.

3. Resultados y discusión

Se han sintetizado una serie de catalizadores W-Ti-O con diferentes contenidos en Ti ($\text{Ti}/\text{W}+\text{Ti} = [0, 0.38]$) (Tabla 1). En primer lugar, se observa que la superficie específica de los materiales aumenta con el contenido de Ti en los catalizadores. Sin embargo, la muestra sin Ti (**WTi0**) presenta mayor área superficial que el resto de materiales, debido fundamentalmente a la menor temperatura de activación empleada (400 °C) en comparación con las muestras que contienen titanio (500 °C). El empleo de una menor temperatura de activación se debe principalmente a la baja estabilidad térmica que presenta el bronce de wolframio hexagonal (HTB). Así, tratamientos térmicos a temperaturas mayores de 400 °C dan lugar a la transición de fase HTB \rightarrow m-WO_3 (con estructura tipo ReO_3) [10].

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los materiales

| Cat. | Ti-ct ^a | S _{BET} | μmol _{NH₃} g ⁻¹ / μmol _{NH₃} m ⁻² c |
|------|--------------------|------------------|---|
| WTi0 | 0.00 | 27 | 135 / 5.0 |
| WTi1 | 0.09 | 14 | 68 / 5.1 |
| WTi2 | 0.17 | 17 | 87 / 5.3 |
| WTi3 | 0.25 | 26 | 78 / 3.0 |
| WTi4 | 0.29 | 31 | 94 / 3.1 |
| WTi5 | 0.38 | 38 | 104 / 2.7 |

^a Relación Ti/(W+Ti). ^b Área específica de los materiales en m²g⁻¹. ^c NH₃ adsorbido por gramo y por unidad de superficie (TPD-NH₃).

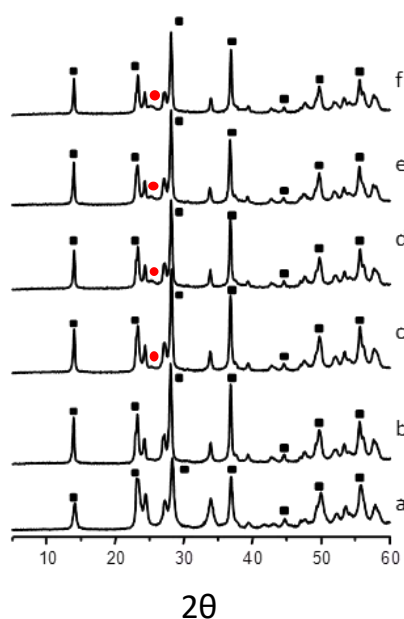


Figura 1. Patrones XRD de los materiales tratados térmicamente: a) WTi0; b) WTi1; c) WTi2; d) WTi3; e) WTi4; f) WTi5. Símbolos: (■) HTB, (●)TiO₂.

La Figura 1 muestra los diagramas de difracción de Rayos X de los materiales tratados térmicamente. En todos los casos se observa la formación de una fase con estructura tipo HTB como fase cristalina mayoritaria (JCPDS: 85-2459). Sin embargo, las muestras que contienen titanio presentan una pequeña señal a $2\theta = 25.2^\circ$, la cual coincide con el pico de difracción principal (101) del TiO₂ con estructura tipo anatasa (JCPDS: 78-2486) (Figura 1, b-f). Pese a ello, que el tratamiento térmico a 500 °C no promueva la transformación de la fase hexagonal (HTB) al polimorfo monoclinico m-WO₃ es indicativo de la introducción de especies Ti⁴⁺ en la estructura del bronce hexagonal de wolframio, pese a la presencia de titanio extra-red en forma de TiO₂ anatasa. En

este sentido, y al ser dicha fase HTB un óxido parcialmente reducido, la sustitución del W^{6+/5+} por especies cuyo estado de oxidación máximo sea menor que +6 dará lugar a estructuras más estables térmicamente, impidiendo la transición a la fase monoclinica totalmente oxidada del óxido de wolframio [3].

En efecto, la presencia mayoritaria de un óxido con estructura tipo HTB se puede confirmar mediante espectroscopía Raman (Figura 2). Los espectros de las muestras presentan bandas a 796 y 692 cm⁻¹, características de los enlaces de tensión O-W-O en la estructura HTB [11]. Además, la banda a 970 cm⁻¹ se asigna a vibraciones de tensión de enlaces tipo W=O, que pueden deberse a la interacción W-O-Ti, dentro de la red del bronce.

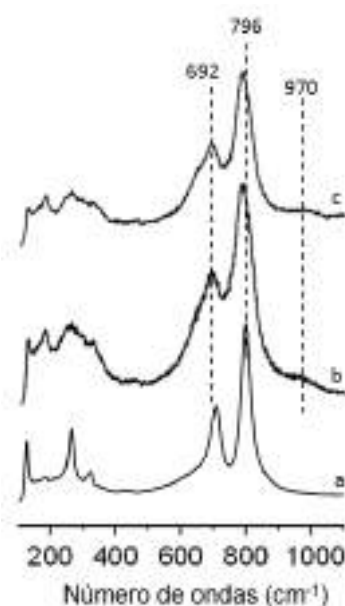


Figura 2. Perfiles Raman de los catalizadores deshidratados: a) W-Ti-0; b) W-Ti-2; c) W-Ti-4.

La Figura 3 muestra los espectros XPS correspondientes al nivel interno W 4f del material sin Ti (WTi0) y el catalizador dopado WTi4. En ausencia de Ti (Figura 3a, WTi0), se observa una componente a menor energía de ligadura (W 4f_{7/2} = 34.2 eV), que puede asignarse a la presencia de especies W⁵⁺, además de la componente correspondiente a especies W⁶⁺ en coordinación octaédrica a 35.9 eV (W 4f_{7/2}) [3]. En cambio, en el caso de la muestra WTi4, se observa únicamente la señal correspondiente a especies W⁶⁺ (Figura 3b). La ausencia de la señal correspondiente a especies W⁵⁺ en la muestra dopada con Ti sugiere que, en efecto, especies Ti⁴⁺ sustituyen a las especies W⁵⁺ en la red del bronce hexagonal.

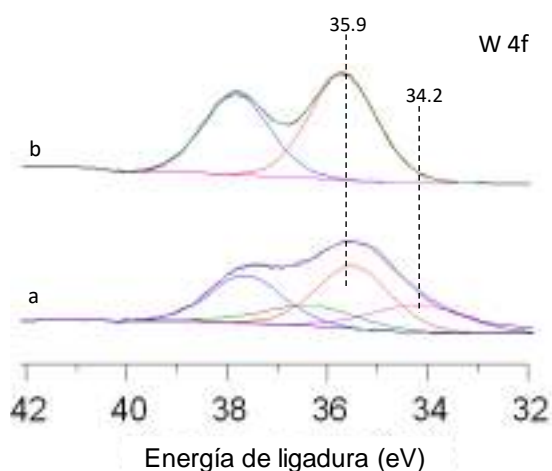


Figura 3. Espectros XPS W4f de los catalizadores W-Ti-0 y W-Ti-4.

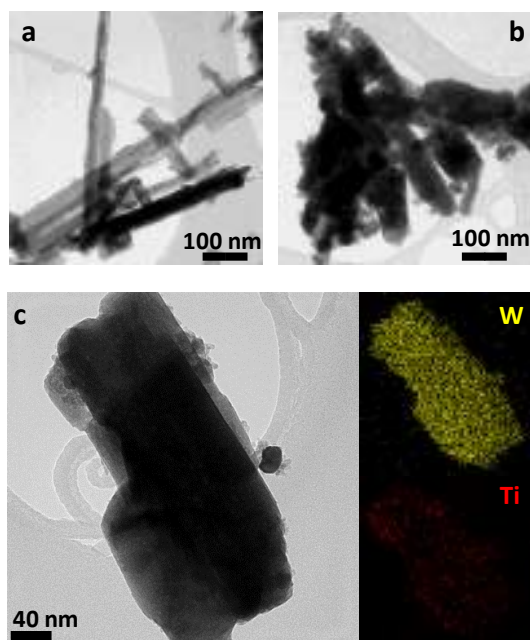


Figura 4. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión y mapeo composicional obtenido mediante EDX de los catalizadores W-Ti-0 (a); W-Ti-2 (b); y W-Ti-4 (c).

Con el objetivo de demostrar la introducción de Ti en la estructura HTB se ha llevado a cabo un estudio mediante HRTEM (Figura 4). Se observa la formación de cristales con forma de barra en todos los materiales sintetizados, cuyas dimensiones varían con el contenido de Ti. Así, la introducción de Ti da lugar a barras de menor longitud y mayor anchura (Figura 4a y 4b). A su vez, en los catalizadores con Ti se observa la presencia de nanopartículas ($d = 4-5$ nm) que, mediante experimentos de difracción de electrones y EDX se han identificado como TiO_2 con estructura anatasa. Independientemente, estudios

mediante EDX demuestran la presencia de Ti homogéneamente distribuido en las nanobarras asignadas a la fase tipo HTB en los materiales con Ti (Figura 4c). Es más, por medio de experimentos de difracción de electrones se han podido calcular los parámetros de la celda hexagonal en los materiales con y sin Ti. En este sentido se puede observar un aumento del parámetro a y una disminución del parámetro c de la celda unidad al introducir Ti en los materiales, lo que sugiere la sustitución isomórfica de especies W por especies Ti (Tabla 2).

Tabla 2. Parámetros de la red de la celda hexagonal de los materiales con estructura HTB obtenidos mediante difracción de electrones

| Cat. | Parámetro a (Å) | Parámetro c (Å) |
|------|-------------------|-------------------|
| WTi0 | 7.35 | 3.88 |
| WTi2 | 7.43 | 3.84 |
| WTi4 | 7.40 | 3.83 |
| WTi5 | 7.40 | 3.84 |

Las características ácidas de los catalizadores se han estudiado mediante desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD- NH_3) (Tabla 1). La introducción de Ti en los materiales disminuye la concentración total de centros ácidos. Sin embargo, si comparamos los materiales dopados, dicha concentración aumenta con el contenido en Ti. En cambio, si tenemos en cuenta la superficie específica de los materiales, la densidad superficial de centros disminuye con el contenido de Ti, por lo que el aumento de acidez observado puede deberse exclusivamente al aumento de área superficial (Tabla 1). En la Figura 5 se muestran los perfiles de desorción de amoníaco para todos los materiales. En ellos se pueden observar contribuciones a bajas (≈ 200 °C), medias (≈ 300 °C) y altas temperaturas (≈ 400 °C), que se pueden asignar a la desorción del NH_3 adsorbido sobre centros ácidos de baja, media o alta fortaleza ácida respectivamente. El material sin dopar **WTi0** muestra fundamentalmente contribuciones correspondientes a centros de media-baja fortaleza ácida (Figura 5a). Sin embargo, la adición de Ti a los materiales da lugar a un cambio drástico de los perfiles de desorción, esto es, cambios en la fortaleza ácida de los centros ácidos superficiales. Así, para los materiales con Ti se observa fundamentalmente la desorción de NH_3 a bajas (≈ 200 °C) y altas (≈ 400 °C) temperaturas, lo que indica la presencia de centros de fortaleza débil y fuerte. Cabe señalar que contenidos crecientes de Ti dan lugar a un aumento de la intensidad relativa de la señal a altas temperaturas, lo cual indica un

aumento de la proporción de centros ácidos superficiales más fuertes (Figura 5b-5e).

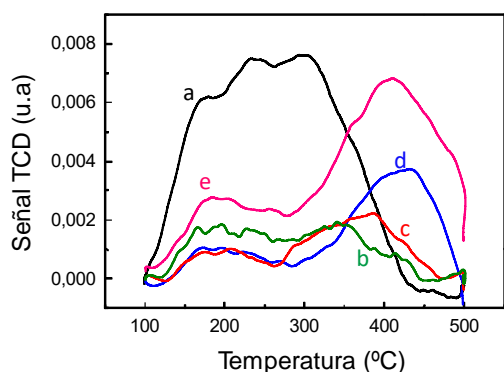


Figura 5. Perfiles de NH_3 -TPD de los catalizadores: a) WTi0; b) WTi1; c) WTi2; d) WTi4; e) WTi5.

Los catalizadores se han evaluado en la transformación de metanol en condiciones aeróbicas. En la Figura 6 se muestra la variación de la actividad catalítica (por g de catalizador) y la actividad específica (por unidad de superficie) con el contenido de Ti. Para los catalizadores dopados con Ti se observan dos tendencias claras. A medida que aumenta el contenido en Ti, la actividad catalítica aumenta, probablemente debido al aumento de la concentración total de centros ácidos (Figura 6a). Sin embargo, si tenemos en cuenta la superficie específica de los catalizadores, su actividad por unidad de superficie (esto es, la actividad específica) disminuye a medida que aumenta el contenido de Ti (Figura 6b).

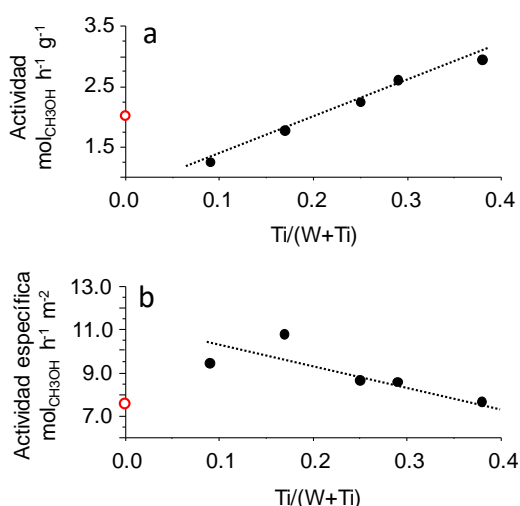


Figura 6. Variación de la actividad catalítica y de la actividad específica en función del contenido de Ti de los catalizadores. (○) WTi0; (●) Catalizadores con Ti.

Esto pone de manifiesto la importancia de la

concentración y densidad superficial de centros ácidos en los materiales. Así, pese a que una mayor concentración total de centros dará lugar a catalizadores más activos, la actividad real por unidad de superficie en este caso es menor. Esto se debe principalmente a que el aumento en el área superficial se produce en mayor grado en comparación con el aumento en el número de centros ácidos totales, dando lugar a una menor densidad superficial de centros activos y a una menor actividad específica (Tabla 1).

Respecto a la selectividad a productos de reacción, se observan diferencias en función de la ausencia o presencia de Ti en los catalizadores (Figura 7). A bajas conversiones de metanol (ca. 20 %), todos los catalizadores se muestran altamente selectivos a dimetiléter (DME), debido su carácter fundamentalmente ácido. Sin embargo, a medida que la conversión de metanol aumenta, la selectividad a DME disminuye progresivamente para el catalizador **WTi0**, con el consecuente aumento de la selectividad a formaldehído (FM, producto de oxidación). En cambio, para los catalizadores dopados con Ti no se observa dicha disminución en la selectividad a DME, es decir, ésta se mantiene constante en todo el rango de conversiones estudiado. Es más, no se observan selectividades a FM mayores de 5 %, incluso a valores de conversión de metanol altos (de hasta el 80 %).

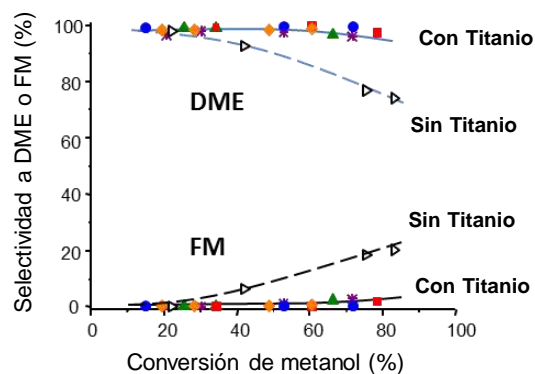


Figura 7. Selectividad a dimetiléter (DME) y formaldehído (FM) en función de la conversión de metanol. Símbolos: (▷) WTi0; (▲) WTi1; (*) WTi2; (●) WTi3; (■) WTi4; (◆) WTi5.

Teniendo en cuenta el perfil de selectividades obtenido (Figura 7), el FM parece ser un producto de reacción secundario, proveniente de la descomposición de DME (producto primario). Así, y considerando la presencia de pares $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ superficiales en el material sin dopar **WTi0**, la descomposición del DME en FA a conversiones

medias-altas podría deberse a la presencia de dichas especies, las cuales podrían tener cierta capacidad red-ox. De esta forma, la sustitución de especies W^{5+} por especies Ti^{4+} da lugar a catalizadores con una menor actividad red-ox a altas conversiones, con lo que la selectividad a DME se mantiene en un amplio rango de conversiones.

Este efecto puede a su vez extrapolarse al comportamiento catalítico que presentan los materiales en la transformación aeróbica de glicerol en fase gas (Tabla 3). Tanto el catalizador dopado (**WTi2**) como sin dopar (**WTi0**) presentan rendimientos a acroleína relativamente altos, producto de la doble deshidratación del glicerol. Es así que, nuevamente, la introducción de Ti en el bronce de wolframio hexagonal da lugar a un aumento de la selectividad al producto de deshidratación (acroleína) y a una menor formación de productos de oxidación (en este caso óxidos de carbono) y compuestos pesados (Tabla 3).

Tabla 3. Selectividad a productos de reacción en la transformación aeróbica de glicerol en fase gas

| Cat. | AC ^a | CO _x | Pesados | otros |
|------|-----------------|-----------------|---------|-------|
| WTi0 | 67 | 12 | 14 | 7 |
| WTi2 | 76 | 9 | 5 | 10 |

^a Acroleína

4. Conclusiones

Se han preparado una serie de catalizadores basados en el sistema W-Ti-O que presentan como fase mayoritaria un óxido con estructura de bronce hexagonal de wolframio (HTB). Los catalizadores dopados con Ti presentan además pequeñas cantidades de TiO₂ anatasa en forma de nanopartículas de entre 4-5 nm. La fase HTB en los materiales con Ti presenta una mayor estabilidad térmica, debido a la introducción de especies Ti^{4+} en sustitución de las especies W^{5+} en la red del bronce hexagonal. Dicha sustitución isomórfica afecta significativamente a las propiedades ácidas de los materiales y, consecuentemente a su comportamiento catalítico en las transformaciones aeróbicas de metanol y glicerol. Así, a medida que aumenta el contenido de Ti, aumenta la concentración de centros ácidos de fortaleza media-fuerte. Sin embargo, la densidad superficial de centros ácidos disminuye. En el caso de la transformación aeróbica de metanol todos los catalizadores fueron altamente selectivos a dimetiléter, lo que indica su carácter meramente ácido. Mientras que los catalizadores con Ti mantienen la selectividad a DME hasta grados de

conversión de metanol altos (ca. 80%), el material sin Ti empieza a descomponer el DME formado en FM a conversiones bajas (a partir del 20 % de conversión de metanol). Por otro lado, en el caso de la transformación aeróbica de glicerol, la introducción de Ti en la estructura del bronce hexagonal da lugar a materiales más selectivos a acroleína, producto de deshidratación, mostrando una menor formación de productos pesados y óxidos de carbono.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGICYT por los proyectos CTQ2015-68951-C3-1-R, CTQ2015-68951-C3-3-R y CTQ2012-37925-C03-2. Los autores pertenecientes al ITQ agradecen al proyecto SEV-2016-0683 por la financiación. D.D. agradece al Programa de Excelencia Severo Ochoa por su beca predoctoral. B.S. da las gracias al proyecto UV-INV-AE16-484416.

6. Referencias

- [1] *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, J.M. Thomas, W.J. Thomas, Wiley-VCH, 2014.
- [2] J. Védrine, *Catalysts*, 7 (2017) 341.
- [3] M.D. Soriano, P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, *Green Chemistry*, 13 (2011) 2954.
- [4] D. Delgado, A. Chierigato, M.D. Soriano, E. Rodríguez-Aguado, L. Ruiz-Rodríguez, E. Rodríguez Castellón, J.M. López Nieto, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2018) 1204.
- [5] N. La Salvia, D. Delgado, L. Ruiz-Rodríguez, L. Nadji, A. Massó, J.M.L. Nieto, *Catalysis Today*, 296 (2017) 2.
- [6] F. Ivars, B. Solsona, S. Hernández, J.M. López Nieto, *Catalysis Today*, 149 (2010) 260.
- [7] A. Chierigato, J.M. López Nieto, F. Cavani, *Coordination Chemistry Reviews*, 301 (2015) 3.
- [8] M.D. Soriano, A. Chierigato, S. Zamora, F. Basile, F. Cavani, J.M. López Nieto, *Topics in Catalysis*, 2 (2015) 178.
- [9] A. Chierigato, C. Bandinelli, P. Concepción, M.D. Soriano, F. Puzzo, F. Basile, F. Cavani, J.M. López Nieto, *ChemSusChem*, 10 (2017) 234.
- [10] I.M. Szilágyi, J. Madarász, G. Pokol, P. Király, G. Tárkányi, S. Saukko, J. Mizsei, A.L. Tóth, A. Szabó, K. Varga-Josepovits, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 4116.
- [11] M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, *Journal of Solid State Chemistry*, 67 (1987) 235.

DESHIDRATACIÓN DE 2-PROPANOL CON CATALIZADORES DE Pd SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Al_2O_3 - Ga_2O_3

A. Cruz-Taboada^a, M. E. Poisot^b, J. A. Díaz^a, G. Alonso-Nuñez^a, A. M. Venezia^c, S. Fuentes^a, J. N. Díaz de León^{a,*}

^a Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Km. 107 carretera Tijuana-Ensenada, Apdo. postal 14, C.P. 22800, Ensenada, Baja California, México.

^b División de Estudios de Posgrado, Universidad Del Papaloapan, Circuito Central 200, Tuxtepec, Oaxaca 68301, México

^c Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, Via U. La Malfa, 153 90146 Palermo Italia

*E-mail: noejd@cnyun.unam.mx

Resumen

Se prepararon óxidos mixtos de Al_2O_3 - Ga_2O_3 con diferentes concentraciones de porcentaje en peso de Ga_2O_3 (AlGa-x ; con $x=0\%$, 25%, 50%, 75% y 100%) por el método de precipitación y se calcinaron a 500°C. Con estos materiales se prepararon catalizadores de 3% en peso de Pd y se estabilizaron a 450°C. Los materiales se caracterizaron por fisisorción de nitrógeno, DRX, SEM, TEM, XPS y se evaluaron en la reacción de deshidratación de 2-propanol entre 150°C y 250°C. Los resultados mostraron áreas específicas por arriba de los 150 m^2g^{-1} para la mayoría de los materiales. Los patrones de difracción no mostraron partículas de Pd mayores a 5 nm límite de detección de la técnica. SEM y TEM mostraron que los materiales Pd/AlGa-25 y Pd/AlGa-50 resultaron con una excelente dispersión. XPS mostro que los materiales tienen un enriquecimiento en contenido metálico superficial conforme aumenta la cantidad de Ga_2O_3 . Además, se pudo confirmar que el Pd metálico estaba bien disperso y que no había especies de PdO o PdO₂. La evaluación catalítica mostro que los materiales con la mejor dispersión Pd/AlGa-25 y Pd/AlGa-50 resultaron con los valores más altos de velocidad de reacción, así como el mayor rendimiento hacia la producción de propileno.

Palabras clave: deshidratación, 2-propanol, óxidos mixtos, Al_2O_3 , Ga_2O_3

Abstract

Mixed oxides of Al_2O_3 - Ga_2O_3 were prepared with different concentrations of weight percentage of Ga_2O_3 (AlGa-x ; with $x = 0\%$, 25%, 50%, 75% and 100%) by the precipitation method and calcined to 500 °C. With these materials, catalysts of 3 weight % of Pd were prepared and stabilized at 450 °C. The materials were characterized by nitrogen physisorption, XRD, SEM, TEM, XPS and were evaluated in the 2-propanol dehydration reaction between 150 °C and 250 °C. The results showed surface areas above 150 m^2g^{-1} for most of the materials. The diffraction patterns did not show Pd particles greater than 5 nm, detection limit of this technique. SEM and TEM showed that the materials Pd/AlGa-25 and Pd/AlGa-50 resulted in an excellent dispersion. XPS showed that the materials have enrichment in superficial metals content as the amount of Ga_2O_3 increases. Also, it was confirmed that metallic Pd was well dispersed and there were not observed PdO or PdO₂ species. The catalytic evaluation showed that the materials Pd/AlGa-25 and Pd / AlGa-50 with the highest dispersion resulted in the highest reaction rate values, as well as the highest yield towards propylene production.

Keywords: dehydration, 2-propanol. Mixed oxides, Al_2O_3 , Ga_2O_3 .

1. Introducción

El propileno constituye uno de los alquenos más solicitados por la industria como materia prima; su demanda mundial se estimó en 89 millones de toneladas tan solo en el año 2014 [1]. Esto, debido a la gran cantidad de productos químicos que se pueden sintetizar con él. La producción industrial de este compuesto se lleva a cabo por procesos de rompimiento catalítico, los cuales requieren condiciones extremas de temperatura y presión. En caso contrario, la formación de propileno a partir de 2-Propanol (2-POH) en fase gas se reconoce como una reacción sencilla que se realiza a temperaturas moderadas (150-300°C) y presión atmosférica [2]. Esta reacción es catalizada por materiales ácidos; sin embargo, es importante tomar en cuenta las propiedades superficiales del catalizador ya que la presencia de sitios básicos puede llevar a la obtención de productos indeseables. En este sentido, la búsqueda de sistemas catalíticos selectivos para la reacción de deshidratación de 2-POH es necesaria para su futura aplicación en la escala industrial. En ese sentido una gran variedad de óxidos metálicos simples y mixtos exhiben una gran cantidad de sitios ácidos que los hace interesantes en esta reacción. Un catalizador muy común en deshidratación es el óxido de aluminio. La γ -Al₂O₃ ha sido ampliamente estudiado en reacciones de deshidratación de alcoholes debido a sus propiedades ácidas, texturales y estructurales. Por su parte, el óxido de galio que presenta similitudes con el óxido de aluminio, ha destacado por sus propiedades ácidas, redox y su efecto promotor como soporte [3]. La formación de soluciones sólidas de estos óxidos (Al₂O₃-Ga₂O₃) ha despertado interés debido a la modificación de las propiedades químicas y físicas en comparación con sus óxidos simples. La acidez y actividad catalítica de los óxidos mixtos Al₂O₃-Ga₂O₃ está asociada directamente a la presencia en la superficie de iones Ga³⁺ [4]. La acidez proporcionada por estos óxidos mixtos indica que existe un efecto sinérgico del Ga y del Al que determinan la naturaleza ácida de los catalizadores. Debido a que Ga₂O₃ - Al₂O₃ está compuesto de dos elementos metálicos ambos con la misma valencia 3⁺ (Ga³⁺ y Al³⁺), los cationes vacantes se pueden incorporar en la estructura de espinela a causa del desequilibrio de la carga formando GaAl₂O₄ [5]. Hasta donde hemos encontrado, este sistema no ha sido utilizado para la reacción de deshidratación de alcoholes. Por lo tanto, en este trabajo analizaremos estos materiales en la deshidratación catalítica de 2-POH como catalizadores adicionados con un metal como el Pd para aumentar la acidez Lewis y verificar si hay cambios cinéticos relacionados con el mecanismo

de reacción.

2. Experimental

2.1. Preparación de los soportes

Se prepararon óxidos mixtos de Al₂O₃-Ga₂O₃ con diferentes concentraciones de porcentaje en peso de Ga₂O₃ (AlGa-x; con x=0%, 25%, 50%, 75% y 100%) por el método de precipitación en una sola etapa establecido por Díaz de León [6].

2.2. Preparación de los catalizadores

La impregnación de soportes se realizó por medio de la técnica de llenado de poro. A partir de una solución de nitrato de paladio (Sigma-Aldrich, 10 % en peso en 10% en peso de ácido nítrico, 99.99%) se prepararon V mL de una solución con 0.03 g de paladio (Donde V es el volumen de poro por muestras de soporte) sobre 0.97 g de soporte AlGa-x. La mezcla se dejó reposar durante 12 horas y después se calcinó a 500 °C, 4 horas, con una rampa de subida de 1 °C min⁻¹.

2.3. Técnicas de caracterización utilizadas.

Las propiedades texturales de los materiales Pd/AlGa-x se obtuvieron por fisisorción de nitrógeno a 77 K en el equipo Micrometrics TriStar II. La difracción de rayos X se realizó usando el equipo Philips X'pert MPD con radiación Cu K α (40 kV, 30 mA) y longitud de onda (λ) de 0.154 nm. El análisis de microscopía electrónica de barrido se llevo a cabo en un microscopio JEOL JIB-4500 (SEM+FIB). Las micrografías HRTEM y micrografías contraste z usando el equipo de microscopía electrónica de transmisión JEOL JEM-2100F (STEM). El análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se realizó en un equipo SPECS con un analizador PHOIBOS 150 WAL hemisferico con resolución angular (<0.5 grados) equipado dos fuentes de rayos X (XR 50 Al y μ -Focus 500).

2.4. Evaluación catalítica

El estudio de la cinética de deshidratación de 2-POH en estado estacionario se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo y lecho fijo entre 150 y 250°C. El saturador con 2-POH (Jalmeck, \geq 99.5%) se encuentra contenido en un baño a temperatura constante (18°C \pm 1 °C) y se hace pasar un flujo de 65 cm³min⁻¹ de N₂. Bajo estas condiciones el flujo de 2-POH es de 1.82x10⁻⁶ mol s⁻¹. En el reactor se depositan 100 mg de muestra catalítica. Los reactivos y productos de la reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890 el cual realiza el muestreo en línea cada 25 minutos. La conversión

de 2-POH ($\% \bar{X}$) expresa el porcentaje de alcohol que se consume para formar los productos de reacción. Para su cálculo a cada temperatura se utilizó la expresión 2.1.

$$\% \bar{X} = \frac{\bar{A}_{2-POH}^0 - \bar{A}_{2-POH}^T}{\bar{A}_{2-POH}^0} \cdot 100 \quad (1)$$

Dónde: \bar{A}_{2-POH}^0 = área promedio de 2-POH en la alimentación (área inicial) y \bar{A}_{2-POH}^T = área promedio de 2-POH que sale del reactor a una determinada temperatura (T). La actividad se obtuvo multiplicando X por el flujo de 2POH y dividiendo entre la masa de catalizador.

3. Resultados y discusión

Las isotermas de adsorción y desorción obtenidas del análisis de fisisorción de N₂ (a 77K) para los soportes AlGa-x son mostradas para su comparación en la Figura 1.

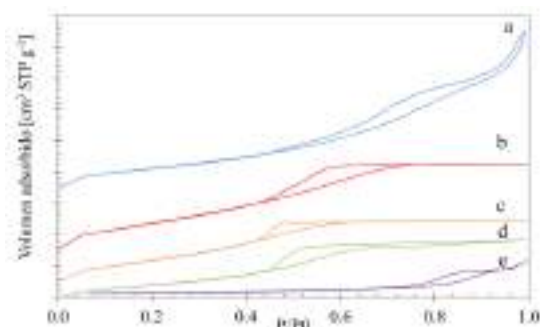


Figura 1. a) Pd/AlGa-0, b) Pd/AlGa-25, c) Pd/AlGa-50 d) Pd/AlGa-75 y e) Pd/AlGa-100.

Los resultados mostraron que el área, el volumen de poro y el diámetro de poro resultaron ligeramente más pequeños que los de los óxidos mixtos frescos, disminuyendo en general solo alrededor de 2% o 3%. Por lo tanto, la impregnación de metal Pd y el segundo proceso térmico no causaron un bloqueo de los poros. El catalizador Pd/AlGa-25 resultó ligeramente fuera de la tendencia, mostrando un aumento en el área específica probablemente relacionado con el ataque químico de la solución de impregnación ácida. Las isotermas de desorción de adsorción para la serie Pd/AlGa-x mostraron la isoterma tipo IV para todas las muestras, pero un comportamiento muy diferente para la histeresis. Pareciera que hay una modificación en la porosidad general con el aumento en el contenido de óxido de galio en las muestras. Para el Pd/AlGa-0 se observó la histeresis H1 relacionada con un rango estrecho de mesoporos uniformes. En el caso de los materiales Pd/AlGa-25, Pd/AlGa-50 y Pd/AlGa-75 presentaron un pequeño bucle de histeresis H2 (a)

probablemente relacionado con el bloqueo de poros. En el caso del Pd/AlGa-100, la histeresis parece ser H2 (a) aunque podría ser H4 [7]. Las propiedades texturales de los materiales se presentan en la tabla 1. Como se puede apreciar entre los materiales mixtos la muestra Pd/AlGa-25 presentó el valor más alto de área.

Tabla 1 Propiedades texturales de los materiales preparados.

| Catalizadores | Área (m ² g ⁻¹) | Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹) | Diámetro de poro (Å) |
|---------------|--|--|----------------------|
| Pd/AlGa-0 | 201 | 0.43 | 70.4 |
| Pd/AlGa-25 | 260 | 0.26 | 34.8 |
| Pd/AlGa-50 | 226 | 0.20 | 30.5 |
| Pd/AlGa-75 | 148 | 0.18 | 36.1 |
| Pd/AlGa-100 | 25 | 0.09 | 120.2 |

Los patrones de DRX presentaron solo picos relacionados con los soportes [**Error! Bookmark not defined.**]. La ausencia de picos de difracción asignados a la presencia de cualquier fase cristalográfica relacionada con el Pd indicó una buena dispersión de este en todos los materiales.

Las muestras Pd/AlGa-0, 25, 75 y 100 presentan una buena dispersión del Pd en su superficie. Los resultados de EDS en varias áreas puntuales permiten determinar que el paladio varía en concentración sobre la superficie de los soportes. Lo que coincide con los cálculos totales de superficie. En los materiales formados por alúmina y galia como son Pd/AlGa-25, 50 y 75, los mapeos muestran una completa distribución uniforme de Al y Ga en su estructura. Esto describe una adecuada combinación de los precursores durante el método de preparación.

La tabla 2 muestra los resultados de la composición química en peso de Ga₂O₃ y Pd en peso de los materiales.

Tabla 2. Resultados del análisis EDS en materiales Pd/AlGa-x

| Material | %Ga ₂ O ₃ | %Pd |
|-------------|---------------------------------|-----|
| Pd/AlGa-0 | 0 | 3.2 |
| Pd/AlGa-25 | 23.4 | 2.5 |
| Pd/AlGa-50 | 43 | 2.3 |
| Pd/AlGa-75 | 71 | 3.8 |
| Pd/AlGa-100 | 96.7 | 2.5 |

Se observa que los catalizadores cuentan con una composición química de Ga₂O₃ en peso próxima a la composición nominal establecida.

La morfología de los materiales se analizó por HRTEM. Las micrografías mostraron nanopartículas de Pd sobre los soportes de tamaños diversos. En la Fig. 2 se presenta una micrografía típica obtenida de la muestra Pd/AlGa-0 en la que se observa una gran presencia de nanopartículas metálicas al parecer distribuidas de manera homogénea en la superficie. Sin embargo, para tener una mejor idea de la distribución general de las nanopartículas se procedió a realizar análisis por la técnica de campo oscuro HAADF (high-angular dark field).

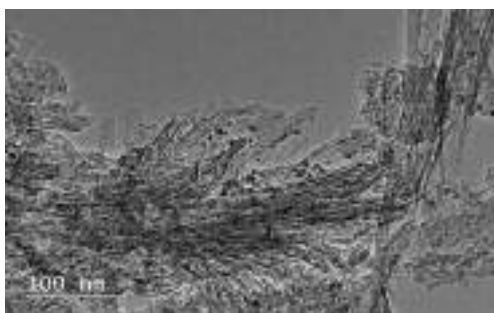


Figura 2. Micrografía típica de la muestra Pd/AlGa-0.

Esta técnica permitió observar las partículas de Pd debido a la diferencia de pesos atómicos con los soportes. Las micrografías de campo oscuro se presentan en la fig. 3.

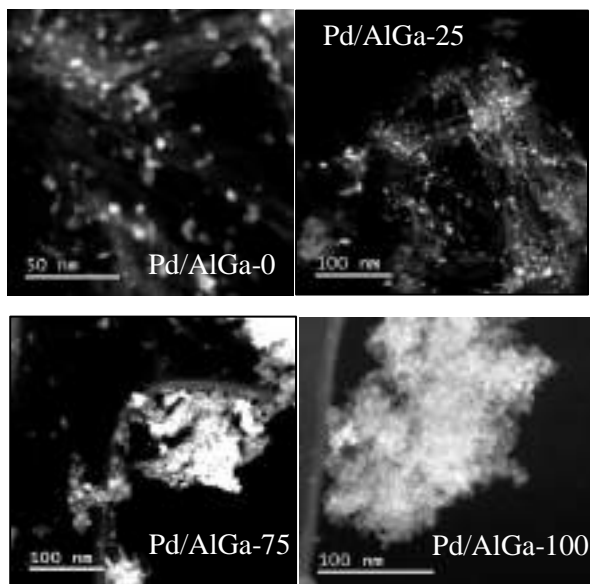


Figura 3. Micrografías HAADF de catalizadores Pd/AlGa-0, Pd/AlGa-25, Pd/AlGa-75 y Pd/AlGa-100.

Como puede observarse, los puntos brillantes corresponden a las partículas de Pd soportadas. En los materiales Pd/AlGa-0 y Pd/AlGa-25 las nanopartículas parecen muy bien dispersas y con tamaños menores a 10 nm. En las micrografías de los materiales Pd/AlGa-75 y Pd/AlGa-100 el Pd

formó aglomerados por lo que la dispersión decreció. Esto puede estar relacionado con una menor interacción metal soporte, así como con la disminución del área específica.

Los espectros XPS de los materiales Pd/AlGa-x en las zonas de emisión del Al 2p y del Pd 3d se presentan en la Fig. 4. Los principales picos observados durante el análisis de los espectros general de las muestras Pd/AlGa-x fueron los de C 1s, Pd 3d, Al 2p, Ga 2p y O 1s. El pico de C 1s a 284,8 eV se usó como referencia para la corrección de carga. Las energías de unión (BE) y las intensidades para la cuantificación química se determinaron después de la sustracción de un fondo de tipo Shirley a partir de los espectros de fotoemisión. La región de la línea de emisión del Pd 3d se observa normalmente entre 330 eV y 344 eV. Los espectros XPS de emisión pertenecientes al Al 2p y Pd 3d para la serie Pd / AlGa-x se presentan en la figura 5. Como podemos ver, el aumento en el contenido de galio induce una disminución en la intensidad de emisión del Al 2p (Fig. 4A). Naturalmente, también se detectó un comportamiento inverso en la región de emisión correspondiente al Ga 3d. Esta tendencia se observó en todas las muestras y está relacionada con el soporte, como informamos anteriormente [6]. Los espectros de los materiales mostraron en la línea de emisión del Pd 3d un perfil similar para todas las muestras como se ve en la figura 4B.

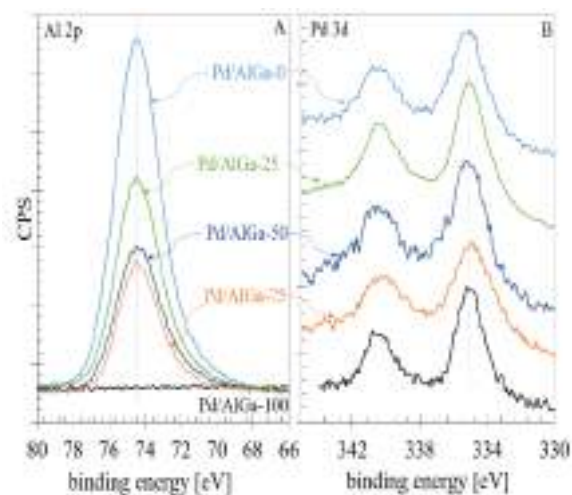


Figura 4. Espectros XPS de los materiales Pd/AlGa-x en las zonas de emisión del A) Al 2p y B) Pd 3d.

Además, pareciera que los espectros son solo de la emisión de una especie ya que no se observan hombros a mayores energías que pudieran estar relacionados con especies de óxido de paladio.

Esto indicaría que solo una especie está presente

en todas muestras. Para verificar este supuesto se realizó la descomposición de los espectros. La línea de emisión del Pd 3d_{5/2} esta reportada para las especies metálicas en 335.1 eV con un delta de 5.26 eV para el Pd 3d_{3/2}. Mientras que para la especie el Pd 3d_{5/2} correspondiente a las especies PdO este valor se encuentra alrededor de los 336.3 eV esto es más de un eV. La otra especie PdO₂ ha sido observada en valores de energía mucho más altos c.a. 338 eV un ejemplo de la descomposición espectral realizada se presenta en la Figura 5.

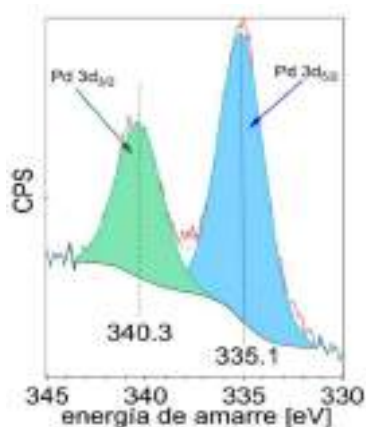


Figura 5. Ejemplo de la descomposición del espectro de la muestra Pd/AlGa-25 en la zona de emisión del Pd 3d.

La descomposición del espectro demostró que el Pd se encuentra en forma metálica al 100% en todas las muestras. Lo que significaría que la interacción metal soporte es muy débil y no se forman enlaces Pd-O-Al o Pd-O-Ga. De los espectros se obtuvo además el análisis semicuantitativo superficial, mismo que se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Análisis semicuantitativo superficial de las muestras a partir de los espectros XPS.

| Muestra | % atómico | | | | |
|----------|-----------|------|------|------|------------|
| | Al | Ga | O | Pd | Ga/(Ga+Al) |
| AlGa-0 | 27.0 | 0.0 | 72.6 | 0.34 | 0.00 |
| AlGa-25 | 20.7 | 9.5 | 69.3 | 0.48 | 0.31 |
| AlGa-50 | 21.7 | 17.9 | 59.7 | 0.59 | 0.45 |
| AlGa-75 | 17.2 | 34.0 | 47.8 | 0.82 | 0.66 |
| AlGa-100 | 0.00 | 54.5 | 44.2 | 1.16 | 1.00 |

Se puede apreciar que el % atómico de Al disminuye conforme la cantidad de Ga₂O₃ se incrementa. Es claro ahora por que los porcentajes atómicos del Ga y del Al tienen un comportamiento inverso. Es evidente además que conforme aumenta la cantidad de Ga₂O₃ el oxígeno

superficial disminuye. La muestra AlGa-0 contiene alrededor de 73% de O lo cual representa casi 13 % extra de O por arriba del esperado estequiométricamente (59.66%-59.37%). Los valores del % atómico de O están por encima del valor estequiométrico hasta la muestra Pd/AlGa-75 en donde los valores están por debajo de lo esperado. Esto deriva en un enriquecimiento metálico en la superficie mismo que si fue observado ya que en esta misma muestra Pd/AlGa-75 se esperaba 15.07% de Al y 24.59% de Ga y se obtuvieron 17.2 y 34.0% respectivamente. La relación Ga/(Ga+Al) confirma esta tendencia. Los valores observados para el Pd están ligeramente por debajo de los valores teóricos esperados. Se puede esperar que a mayor dispersión también sea mayor la desviación observada por lo que los resultados eran esperados.

La actividad catalítica en la reacción de deshidratación de 2POH se presenta en la figura 6. Para evitar una interpretación errónea de los resultados, los materiales fueron reducidos en atmosfera de H₂ a 400°C por dos horas. Asimismo, la deshidratación térmica del 2POH fue verificada en todas las temperaturas utilizadas. Se encontró que a la mayor temperatura se puede alcanzar un 3% de conversión por efectos térmicos por lo que los valores de conversión en todos los casos fueron corregidos con esta consideración.

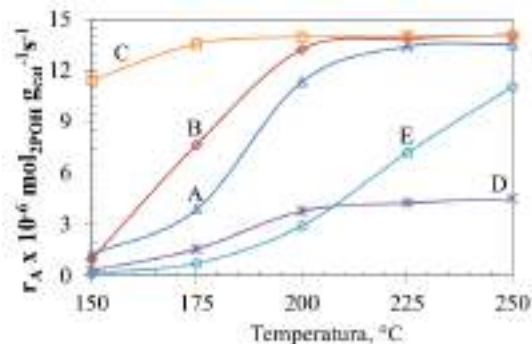


Figura 6. Actividad catalítica en función de la temperatura de reacción al estado estacionario. A) Pd/AlGa-0, B) Pd/AlGa-25, C) Pd/AlGa-50, D) Pd/AlGa-75 y E) Pd/AlGa-100

Como puede apreciarse el catalizador Pd/AlGa-0 tiene un inicio de actividad muy bajo a 150°C pero se activa rápidamente a partir de los 175°C alcanzando valores cercanos a 12x10⁻⁶ mol g_{cat}⁻¹ s⁻¹. El catalizador Pd/AlGa-25 tiene aproximadamente el mismo comportamiento sin embargo este alcanza valores ligeramente mayores a partir de 175°C. El material Pd/AlGa-50 mostro un comportamiento diferente. Su actividad fue muy alta desde la primera temperatura evaluada

alcanzando a 150°C casi el 80% de la conversión al equilibrio termodinámico. Este fue el catalizador con mayor actividad ya que los dos restantes Pd/AlGa-75 y Pd/Al-100 resultaron con actividades menores a $6 \times 10^{-6} \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

En cuanto al rendimiento hacia propileno proveniente de la acidez Lewis se puede observar en la Figura 7 que solo los materiales Pd/AlGa-25 y Pd/AlGa-50 superan el 80% de rendimiento hacia este a partir de 200°C. Con excepción del material Pd/AlGa-0 que presenta 76% de rendimiento hacia propileno a la más alta temperatura. Los otros dos materiales Pd/AlGa-75 y Pd/Al-100 mostraron solo 30% y 24% respectivamente de rendimiento hacia propileno.

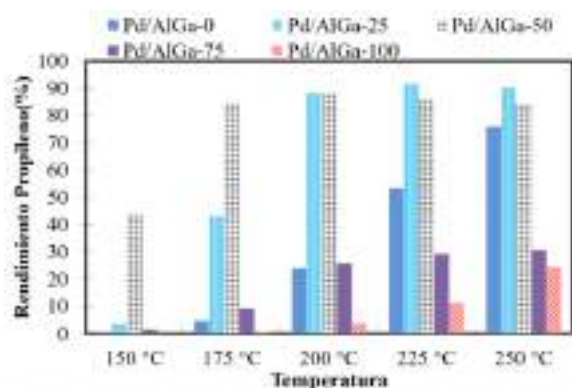


Figura 7. Rendimiento hacia propileno en función de la temperatura de reacción al estado estacionario.

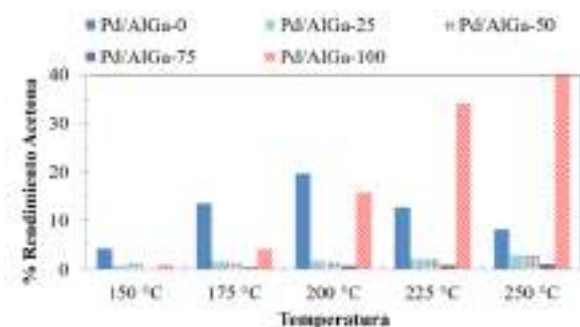


Figura 8. Rendimiento hacia acetona en función de la temperatura de reacción al estado estacionario.

El alto rendimiento hacia acetona mostrado por el material Pd/AlGa-100 a partir de 200°C está necesariamente relacionado con acidez Brønsted. Sin embargo, este fenómeno puede deberse a la alta acidez Lewis esperada. Es posible que la adsorción del 2POH sea tan fuerte en estos sitios que la velocidad de formación de la acetona sea muy lenta a bajas temperaturas, por lo que el incremento observado en la actividad y rendimiento sobre este material sea solo un efecto termodinámico.

4. Conclusiones

Los materiales de la serie Pd/AlGa-x demostraron ser activos en la deshidratación catalítica de 2POH en condiciones de flujo continuo al estado estacionario. De entre ellos el material más activo resultó el de Pd/AlGa-50 aunque a 200°C los materiales Pd/AlGa-0 y AlGa-25 presentaron la misma actividad. La diferencia significativa está en el rendimiento siendo los materiales Pd/AlGa-25 y Pd/AlGa-50 los que mayor rendimiento hacia propileno alcanzaron. La caracterización por SEM, TEM y XPS mostró que la mejor dispersión del Pd se presentó en los materiales Pd/AlGa-25 y Pd/AlGa-50.

5. Agradecimientos

Agradecemos al proyecto SENER-CONACyT 117373, a los técnicos académicos F. Ruiz, D. Domínguez, I. Gradilla y E. Aparicio por su experto apoyo en la caracterización de las muestras.

6. Referencias

- [1] *Chemistry for live*, J. S Plotkin, ACS: 2015
- [2] K. Larmier, C. Chizallet, N. Cadran, S. Maury, J. Abboud, A. F. Lamic-Humblot, *ACS 5*, (2015). 4423-4437.
- [3] S. Stepanov, V. Nikolaev, V. Bougrov, A. Romanov, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 40, (2016). 63-86.
- [4] M. Chen, J. Xu, F.-Z. Su, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, *Journal of Catalysis* 256 (2008) 293
- [5] T. Watanabe, Y. Miki, T. Masuda, H. Kanai, S. Hosokawa, K. Wada, *Applied Catalysis A: General*, 396, (2011) 140
- [6] J.N. Díaz de León, *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, (2016) 524
- [7] T. Matthias, K. Katsumi, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87(9-10) (2015) 1051

OXIDACIÓN PARCIAL DE ALCOHOLES SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN BRONCES DE VANADIO

Lidia Ruiz-Rodríguez^a, William G. Cortés-Ortiz^{a,b}, Teresa Blasco^a, Jose M. López Nieto^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia, España.

^b Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales; Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Colombia

*E-mail: jmlopez@itq.upv.es

Resumen

Se ha estudiado la síntesis y caracterización de materiales de $\text{Me}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (Me = Ag, Ca y Na). Los catalizadores se prepararon hidrotermalmente (a partir de geles acuosos que contienen mezclas de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Me}$ -sal, con relaciones atómicas Me/V de 0,17). Finalmente, las muestras se trataron térmicamente a $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ en atmósfera de N_2 . Las muestras tratadas térmicamente se han caracterizado por varias técnicas físico-químicas y se han estudiado en la oxidación parcial de metanol y etanol. De acuerdo con los resultados de XRD y de las espectroscopias Raman y de Reflectancia Difusa, se observa la formación mayoritaria de $\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ (o $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$) con la presencia minoritaria de V_2O_5 . El comportamiento catalítico depende en gran medida del promotor incorporado. Así, los catalizadores con Na o Ca que presentan bronce de óxido de vanadio, es decir, las muestras que presentan $\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ muestran una actividad catalítica durante la oxidación parcial de metanol o etanol similar a la observada con V_2O_5 puro, pero con una mayor selectividad al aldehído correspondiente. El catalizador que contiene Ag presenta, sin embargo, una mayor actividad catalítica pero una menor selectividad a los aldehídos. En la presentación también se abordará un estudio comparativo sobre los resultados de la caracterización hecha a los catalizadores usados.

Palabras clave: Etanol, metanol, oxidación parcial, óxidos de vanadio, bronce.

Abstract

Me-containing V_2O_5 materials (Me = Ag, Ca and Na) were prepared hydrothermally (from aqueous gels containing $\text{V}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Me}$ -salt mixtures, with Me/V ratios of 0.17). The samples were finally heat-treated at $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ in N_2 atmosphere. The heat-treated samples have been characterized by several physico-chemical techniques and tested in the partial oxidation of methanol and ethanol. According to XRD, Raman and Diffuse Reflectance spectroscopies $\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ (o $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$) bronzes with a minority presence of V_2O_5 were mainly obtained in the case of Ag- and Na-containing materials. On the other hand, the catalytic behavior of these catalysts strongly depends on the metal promoter. Thus, catalysts with Na or Ca presenting vanadium oxide bronzes, i.e. samples presenting $\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ shows a catalytic activity during the partial oxidation of methanol or ethanol similar than that observed over pure V_2O_5 , but with a higher selectivity to the corresponding aldehyde. In the case of Ag-containing catalysts, it presents higher catalytic activity but lower selectivity to aldehydes. In the presentation we will shows also a comparative study on the characterization of used catalysts.

Keywords: Ethanol, methanol, partial oxidation, vanadium oxide, bronze.

1. Introducción

Para mejorar los rendimientos de los productos deseados en reacciones de oxidación parciales, es común usar modificadores o promotores [1]. En el caso de los catalizadores de óxido de vanadio (máscicos o soportados) estos promotores pueden actuar como especies que interaccionan (o no interaccionan) dependiendo de la estructura molecular. De acuerdo con lo anterior, la reactividad de la especie de óxido de vanadio en la superficie se puede modificar por la presencia de promotores [2]. En este sentido, la oxidación parcial de alcoholes C1-C2 puede ayudar a entender mejor el papel de promotores en ciertos catalizadores. Más aún si se hacen estudios comparativos entre diferentes alcoholes.

Cabe resaltar que existen pocos estudios comparativos para la oxidación parcial de ambos alcoholes [3-6], algunos de ellos referidos a la oxidación parcial para la generación de hidrógeno [7]. De lo publicado hasta el momento se desprende que las propiedades catalíticas están relacionadas con las diferencias en reactividad del alcohol y la estabilidad de los productos de reacción, así como de la distribución de los centros activos en la superficie del catalizador. Por otra parte, es conocido que en el caso de catalizadores de vanadio soportado la presencia de metanol o etanol puede producir cambios estructurales en la superficie del catalizador, dependiendo del alcohol alimentado [8].

Nuestro grupo ha estudiado en los últimos años la síntesis y caracterización de bronce de óxidos de vanadio del tipo $\text{Me}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (donde $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Ag}$), en especial aquellos con estructura β - $\text{Me}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (con $x=0.17-0.50$, dependiendo del metal), algunos de los cuales muestran interesantes propiedades catalíticas en la oxidación parcial, en fase gaseosa, de sulfuro de hidrógeno a azufre [9].

El objetivo de este trabajo es presentar un estudio comparativo de bronce de vanadio del tipo $\text{Me}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (con $\text{Me} = \text{Na}, \text{Ca}$ y Ag) para la oxidación parcial de etanol y metanol.

2. Experimental

Los bronce de óxido de vanadio se prepararon por el método hidrotermal a 175 °C durante 72h a partir de disoluciones acuosas de V_2O_5 , H_2O_2 al 35%wt y el precursor metálico con una relación molar Me/V de 0,17. Se ha modificado el precursor con el fin de obtener una preparación más efectiva (Tabla 1). El sólido obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y secó a 100°C durante una noche y finalmente se activó térmicamente a 500 °C/2h en

N_2 . Los catalizadores se denominan como Na-V-O, Ca-V-O y Ag-V-O. Además, de manera comparativa se ha preparado un óxido de vanadio puro (V-Ox) por calcinación a 500°C en aire a partir de metavanadato amónico.

Tabla 1. Características de los catalizadores.

| Cat. | Precursor ^a | Me/V en gel ^b | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) |
|--------|------------------------------------|--------------------------|---|
| V-Ox | | 0 | 5.9 |
| Na-V-O | NaCl | 0.17 | 5.8 |
| Ca-V-O | CaC_2O_4 | 0.17 | n.d. |
| Ag-V-O | $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ | 0.17 | 8.1 |

a) Precursor en gel; b) relación atómica en gel

Estos catalizadores se han caracterizado mediante diferentes técnicas físico-químicas: difracción de rayos X (DRX), adsorción de N_2 , reducción a temperatura programada (TPR- H_2), espectroscopia Raman y Reflectancia Difusa (UV-Vis [9,10].

Los experimentos catalíticos para la oxidación parcial del metanol y etanol se llevaron a cabo en un reactor de flujo tubular de cuarzo de lecho fijo, a presión atmosférica y en el rango de temperatura de 180-350°C, usando 100 mg de catalizador (diluido con SiC, con una relación en volumen catalizador/CSi= 1/2) y una alimentación con una relación molar $\text{MeOH}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 6/13/81$ o $\text{EtOH}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 6/13/81$, para un flujo total de 100 mL/min [10].

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestra el área superficial de los materiales catalíticos, así como, las condiciones de síntesis. En este caso el área superficial suele estar en tono a $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de rayos-X de los catalizadores. En el caso del catalizador sin promotor (V-Ox), se observa la presencia mayoritaria de la fase ortorrómbica de V_2O_5 (JCPDS: 00-09-0387) (Fig. 1a).

En los catalizadores basados en óxidos mixtos se ha observado la presencia mayoritaria del correspondiente bronce de vanadio: $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ [JCPDS: 00-48-0382] (Fig. 1b); $\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$ [JCPDS: 26-1165] (Fig. 1c) o $\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$ [JCPDS: 1-81-1740] (Fig. 1d), si bien en el caso del material con Na se observa además la presencia minoritaria de la fase V_2O_5 .

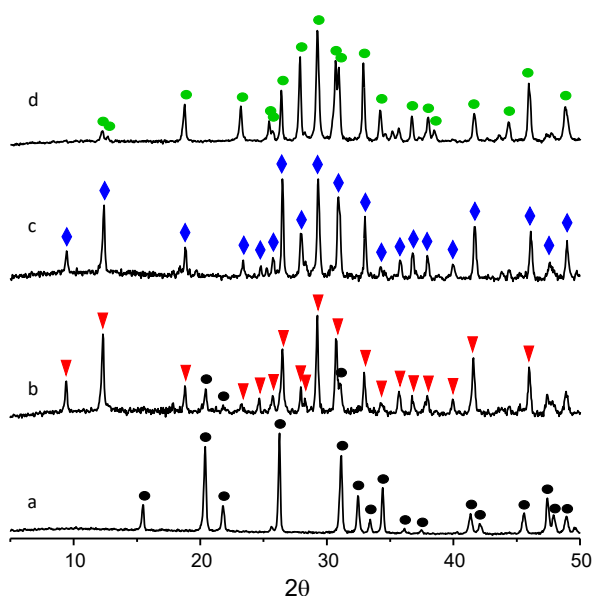


Figura 1. Difracción de rayos-X de catalizadores: a) V-Ox; b) Na-V-O; c) Ca-V-O; d) Ag-V-O.

En la Figura 2 se muestran los resultados de reducción a temperatura programada. La reactividad del vanadio, determinada a partir de la temperatura a la que se observa el máximo de reducción (T_M), disminuye de acuerdo con la siguiente secuencia: Ag-V-O ($T_M = 480^\circ\text{C}$) > Ca-V-O ($T_M = 615^\circ\text{C}$) > V-Ox ($T_M = 625^\circ\text{C}$) > Na-V-O ($T_M = 656$ y 688°C).

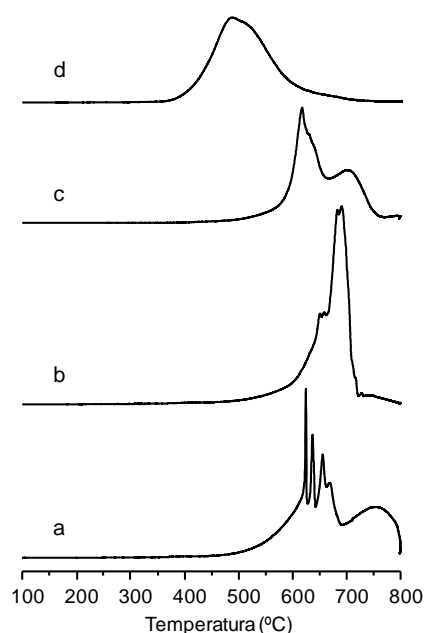


Figura 2. Reducción a temperatura programada (TPR- H_2) de catalizadores: a) V-Ox; b) Na-V-O; c) Ca-V-O; d) Ag-V-O.

Señalar que el hidrógeno asociado en todos los casos fue similar, aunque en el caso del material V-Ox fue algo mayor: $11,1 \text{ mmol g}^{-1}$ (Ag-V-O); $8,6 \text{ mmol g}^{-1}$ (Ca-V-O); $10,9 \text{ mmol g}^{-1}$ (Na-V-O) y

$11,7 \text{ mmol g}^{-1}$ (V-Ox).

En la Figura 3 se muestran los resultados de espectroscopia Raman de los catalizadores. En el caso del catalizador sin promotor se observa la presencia de bandas a $998, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203$ and 159 cm^{-1} (Fig. 3a), que indican la presencia de V_2O_5 [11].

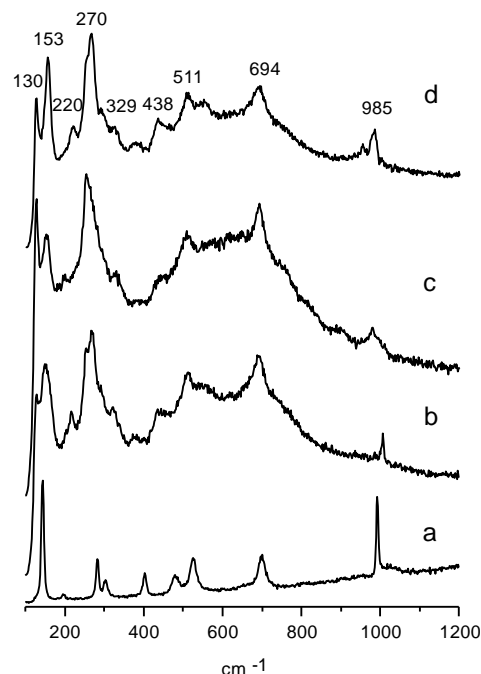


Figura 3. Espectros Raman de catalizadores: a) V-Ox; b) Na-V-O; c) Ca-V-O; d) Ag-V-O.

En los otros materiales se observan cambios importantes en los espectros Raman (Fig. 3, espectros b-d). La presencia de la banda a 695 cm^{-1} característica de los bronce de vanadio con estructura $\beta\text{-Me}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [9, 11, 13], junto con la desaparición total de la banda a 998 cm^{-1} en el caso de los materiales Ca-V-O y Ag-V-O. En el caso del catalizador Na-V-O se observa la presencia minoritaria de V_2O_5 , lo que está de acuerdo con resultados anteriores para materiales preparados con una relación atómica Na/V en gel de 0.17 [9].

En la Figura 4 se muestran los resultados de Reflectancia difusa (UV-vis) de los catalizadores. Para el catalizador V-Ox se observan tres bandas a $223, 330$ y 478 nm , características del V_2O_5 , y asignadas a la transferencia de carga de O^{2-} a V^{5+} [9,14,15]. La banda a 330 nm , asociada a la absorción de especies V^{5+} octaédricas o con estructura de pirámide cuadrada, y la banda a 223 nm relacionada con la transferencia de carga de baja energía de especies V^{5+} con coordinación tetraédrica [14, 15], mientras que la banda a 478 nm se asigna a la transferencia de electrones de O^{2-} a V^{5+} en coordinación octaédrica.

Estas bandas también se observan en los

catalizadores Na-V-O, Ca-V-O y Ag-V-O. Sin embargo, para el caso del catalizador Ag-V-O, la banda a 223 cm^{-1} se desplaza hacia frecuencias menores, lo que sugiere la contribución de una transferencia de carga de las especies V^{4+} [15].

Además, para los catalizadores Na-V-O, Ca-V-O y Ag-V-O aparece una nueva banda ancha a 620 nm debido a las transiciones d-d de especies V^{4+} aisladas cuya intensidad aumenta para el caso del material Ag-V-O [14,15].

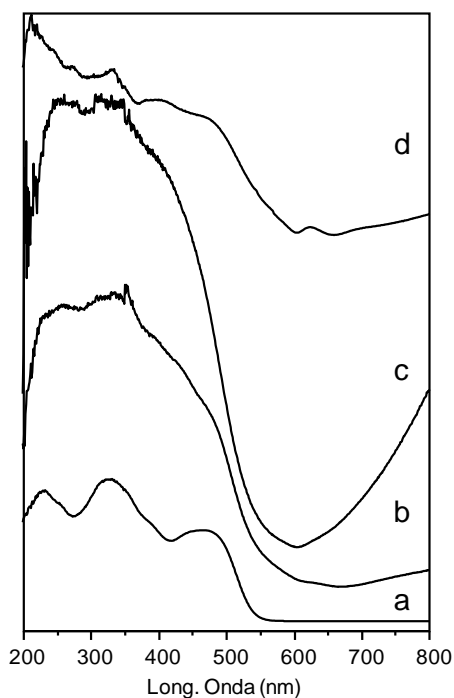


Figura 4. Espectros de Reflectancia Difusa (UV-vis) de catalizadores: a) V-Ox; b) Na-V-O; c) Ca-V-O; d) Ag-V-O.

Estos catalizadores se han estudiado, comparativamente, en la oxidación parcial de metanol y etanol. En la Tabla 2 se muestran los resultados catalíticos para la oxidación parcial de metanol para una conversión de metanol del 20 y del 80%. La temperatura de reacción para alcanzar un nivel de conversión de metanol se ha tomado como referencia para conocer la reactividad del catalizador. Por otro lado, los productos principales de reacción fueron formaldehído y óxidos de carbono (CO y CO_2). También se observa la presencia de dimetoximetano (DMM) a bajas temperaturas de reacción.

El catalizador más activo resultó ser el material con Ag-V-O, mientras que el catalizador Na-V-O mostró la menor actividad catalítica. Respecto a la selectividad a formaldehído, los catalizadores basados en bronce de vanadio con sodio (catalizador Na-V-O) o Ca (catalizador Ca-V-O) muestran la mayor selectividad a formaldehído a

bajas conversiones de metanol, mientras que sólo el catalizador con sodio resultó ser muy selectivo a formaldehído a conversiones de metanol altas.

Tabla 2. Oxidación parcial de metanol.

| Catal. | T (°C) | Selectividad (%) ^a | | |
|--|--------|-------------------------------|-----------------|-------|
| | | CHO | CO _x | Otros |
| Oxidación Parcial Metanol (Conv. 20%) | | | | |
| V-Ox | 268 | 85 | 11 | 4 |
| NaVO | 273 | 92 | 1 | 7 |
| CaVO | 248 | 95 | 1 | 4 |
| AgVO | 245 | 90 | 5 | 5 |
| Oxidación Parcial Metanol (Conv. 80%) | | | | |
| V ₂ O ₅ | 300 | 85 | 14 | 1 |
| NaVO | 322 | 89 | 20 | 1 |
| CaVO | 312 | 88 | 22 | 0 |
| AgVO | 287 | 70 | 30 | 0 |

^a Selectividad a formaldehído (CHO), CO+CO₂ (CO_x) y otros (en especial DMM).

En la Tabla 3 se muestran, de forma comparativa, los resultados catalíticos para la oxidación parcial de etanol para una conversión de etanol del 20% y del 80%. Los productos principales de reacción fueron acetaldehído y óxidos de carbono (CO y CO_2).

Tabla 3. Oxidación parcial de etanol.

| Catal. | T (°C) | Selectividad (%) ^a | | |
|--|--------|-------------------------------|-----------------|-------|
| | | -CHO | CO _x | Otros |
| Oxidación Parcial Etanol (Con. 20%) | | | | |
| V-Ox | 224 | 81 | 5 | 14 |
| NaVO | 241 | 86 | 1 | 13 |
| CaVO | 220 | 96 | 1 | 3 |
| AgVO | 229 | 85 | 6 | 9 |
| Oxidación Parcial Etanol (Con. 80%) | | | | |
| V ₂ O ₅ | 270 | 83 | 5 | 12 |
| NaVO | 279 | 86 | 2 | 12 |
| CaVO | 266 | 90 | 3 | 7 |
| AgVO | 274 | 80 | 10 | 10 |

^a Selectividad a acetaldehído (CHO), CO+CO₂ (CO_x) y otros (en especial DEE a baja conversión y ácido acético a alta conversión).

Por otra parte, se observa también la presencia de dietiléter (DEE) a bajas temperaturas de reacción y ácido acético a conversiones de etanol altas.

En el caso de la oxidación parcial de etanol, se observan diferencias pequeñas respecto a la reactividad de los catalizadores siendo en general algo más activos los catalizadores V₂O₅ y Ag-V-O. Respecto a la selectividad a acetaldehído, los

catalizadores basados en bronce con sodio (Na-V-O) y con calcio (Ca-V-O) han mostrado una selectividad mayor.

Es importante señalar que con el material V-Ox se observa la formación a ácido acético a altas conversiones de etanol, mientras que éste es muy minoritario con los materiales basados en bronce de óxido de vanadio.

4. Conclusiones

Se ha preparado de manera efectiva bronce de óxido de vanadio con Na, Ca o Ag. En estos casos se observa de forma mayoritaria la presencia de las fases cristalinas $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$ o $\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$, si bien en el caso del catalizador con sodio se observa la presencia minoritaria de V_2O_5 .

Estos materiales se han estudiado en las reacciones de oxidación parcial de metanol y etanol, comparando los resultados catalíticos con los obtenidos para el óxido de vanadio, V_2O_5 .

Los productos mayoritarios de reacción fueron formaldehído (oxidación de metanol) y acetaldehído (oxidación de etanol) si bien la selectividad al producto de oxidación parcial y la actividad catalítica varía dependiendo de las características físico-químicas del catalizador.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGICYT la financiación del Proyecto CTQ2015-68951-C3-1-R.

6. Referencias

[1] J.C. Vadrine, I. Fehete, *Comptes Rendus Chimie*, 19 (2016) 1203.
[2] I.E. Wachs, *Applied Catalysis A: General*, 391 (2011) 36.
[3] J.M. Tatibouet, J.E. Germain, J.C. Volta, *Journal of Catalysis*, 82 (1983) 240.
[3] T. Feng, J. M. Vohs, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 2120.
[4] a) B. Kilos, A.T. Bell, E. Iglesia, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 2830; b) J. Döbler, M. Pritzsche, J. Sauer, *Journal of American Chemical Society*, 127 (2005) 10861.
[5] S. Tanabe, H.E. Davis, D. Wei, R.S. Weber, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 101, (1996) 337.
[6] Y. Nakamura, T. Murayama, W. Ueda, *ChemCatChem*, 6 (2014) 741.

[7] K.L. Hohn, Y.C. Lin, *ChemSusChem*, 2 (2009) 927.
[8] Ch.-B. Wang, Y. Cai, I.E. Wachs, *Langmuir* 15 (1999) 1223.
[9] a) M.D. Soriano, E. Rodríguez-Castellón, E. García-González, J.M. López Nieto, *Catalysis Today*, 238 (2014) 62; b) M.D. Soriano, A. Vidal-Moya, E. Rodríguez-Castellón, F.V. Melo, M.T. Blasco, J.M. López Nieto, *Catalysis Today* 259 (2015) 237.
[10] N. La Salvia, D. Delgado, L. Ruiz-Rodríguez, L. Nadji, A. Massó, J.M. López Nieto, *Catalysis Today*, 296 (2017) 2–9
[11] R. Basu, A.K. Prasad, S. Dhara, A. Das, *Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 26539-26543.
[12] a) R. Baddour-Hadjean, S. Bach, N. Emery, J. P. Pereira-Ramos, *Journal of Material Chemistry*, 21 (2011) 11296.; b) S. Franck, C. A. Kuntscher, I. Gregora, T. Yamauchi and Y. Ueda, *Physical Review B: Condensed Material.*, 76 (2007) 75128;
[13] Z. V. Popovic, M. J. Konstantinovic, V. V. Moshchalkov, M. Isobe, Y. Ueda, *Journal of Physics: Condensed Material*, 2003, 15, L139.
[14] a) M.D. Soriano, J.A. Cecilia, A. Natoli, J. Jiménez-Jiménez, J.M. López Nieto, E. Rodríguez-Castellón, *Catalysis Today*, 254 (2015) 36.
[15] X. Gao, I.E. Wachs, *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 1261-1268.

EFFECTO DE LA MOLIENDA A ALTA ENERGÍA SOBRE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL ÓXIDO DE TITANIO PARA SU USO COMO SOPORTE CATALÍTICO

Matías Gastón Rinaudo*, Sebastián Larrégola, Luis Eduardo Cadús, María Roxana Morales

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET), Facultad de Qca., Bioqca. y Fcia., Universidad Nacional de San Luis – Almirante Brown 1455, Capital, CP:5700, San Luis, Argentina.

**E-mail: matirinaudo@gmail.com*

Resumen

Muestras de óxido de titanio fueron sometidas a molienda a alta energía por diferentes períodos de tiempo y velocidades de rotación para evaluar el efecto sobre sus propiedades. Los soportes obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), mediciones de superficie específica (S_{BET}), microscopía electrónica de barrido (SEM) y reducción a temperatura programada (RTP). A partir de la modificación de estos parámetros de molienda, se lograron transformaciones de fase en el estado sólido. Con el aumento del tiempo de molienda, para ambas velocidades de rotación, se observó la transición: anatasa/anatasa-brookita-rutilo/rutilo. Estas transiciones se generaron en menores tiempos para la velocidad de rotación mayor. Al incrementar el tiempo de molienda se observaron tamaños de partícula menores con el consecuente aumento en el área superficial de los soportes. Para tiempos de molienda elevados se registró una modificación en la reducibilidad de los soportes, lo cual podría estar relacionado con la migración y acumulación superficial de defectos estructurales debido a micro-deformaciones causadas por la molienda reactiva. La presencia de dichos defectos le otorgaría a estos soportes propiedades redox necesarias para su empleo como catalizadores de reacciones de oxidación.

Palabras clave: Molienda a alta energía, TiO_2 , estructura cristalina, soporte catalítico

Abstract

Titania samples were submitted to high-energy ball milling for different periods of time and rotation speeds to evaluate the effect over its properties. The obtained supports were characterized by X-ray diffraction (XRD), specific surface area measurements (S_{BET}), scattering electron microscopy (SEM) and temperature programmed reduction (TPR). From these milling parameters modification, phase transformations in the solid state were achieved. Increasing the milling time, for both rotation speeds, transition: anatase/anatase-brookite-rutile/rutile was observed. These transitions were generated at lower times with the higher rotation speed. It was observed that, when increasing the milling time, smaller particle sizes with consequent higher BET surfaces of the supports were obtained. For longer milling times a modification in the supports reducibility was registered, which could be related to migration and surface accumulation of structural defects due to micro-deformations caused by reactive milling. The presence of said defects could give the supports redox properties required for its use as catalysts in oxidation reactions.

Keywords: High-energy ball milling, titania, crystalline structure, catalytic support

1. Introducción

La elección de los soportes es de vital importancia para lograr una adecuada actividad y estabilidad de los sistemas catalíticos. Características tales como su superficie específica, fases cristalinas, defectos estructurales y la presencia de grupos oxidrilos en superficie influyen en la capacidad de adsorción de dichos soportes [1]. Partículas metálicas activas soportadas sobre óxidos tales como TiO_2 y CeO_2 , son ejemplos típicos de catalizadores mejorados gracias a la interacción metal-soporte alcanzada, la cual juega un rol preponderante en los mecanismos catalíticos [1,2].

Una vasta cantidad de reacciones redox se llevan a cabo utilizando TiO_2 como soporte, incluyendo oxidaciones en fase líquida, como por ejemplo la oxidación de glicerol [3]. Su alta resistencia mecánica, propiedades redox, disponibilidad, bajo precio y durabilidad en medios hostiles convierten a este óxido metálico en un excelente candidato para su uso como soporte catalítico [4]. El óxido de titanio existe en tres fases polimórficas: anatasa, brookita y rutilo. La fase anatasa tetragonal (I41/amd) y brookita ortorrómbica (Pcab) son metaestables a temperatura ambiente mientras que la estructura rutilo tetragonal (P42/mnm) se encuentra en equilibrio termodinámico bajo las mismas condiciones [5, 6]. En una primera etapa la fase anatasa se transforma al intermediario llamado brookita, el cual es estable a elevadas presiones relativas (>1GPa), para finalmente evolucionar hacia la estructura rutilo [7].

La molienda a alta energía es un proceso que permite la síntesis de materiales a partir de la fractura y adhesión, en forma repetida, de las partículas de polvo. Las condiciones extremas de presión y temperatura alcanzadas a nivel local hacen de ésta una muy poderosa técnica para la síntesis de materiales [8]. Debido a su bajo costo, alta eficiencia y por tratarse de una técnica amigable con el medio ambiente e industrialmente factible, ha sido utilizada ampliamente en la producción de polvos cerámicos para diversas aplicaciones, incluyendo la catálisis [8, 9]. Este novedoso método de síntesis de materiales permite alcanzar transformaciones de fases cristalinas, incrementos de áreas superficiales e incluso se ha empleado en la activación de precursores de diferentes sistemas catalíticos [12].

El objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto de la molienda a alta energía sobre la estructura cristalina del óxido de titanio, el cual se utilizará como soporte catalítico en reacciones de oxidación en fase líquida. Además, se pretende estudiar los cambios morfológicos, texturales y defectos

estructurales alcanzados, como consecuencia de la variación de diferentes parámetros de la molienda, como lo son el tiempo y la velocidad de rotación.

2. Experimental

2.1. Preparación de los soportes

Se utilizó como reactivo de partida óxido de titanio (IV) de 99 % de pureza (Biopack) en forma de polvo. El proceso de molienda a alta energía fue llevado a cabo en un molino planetario de bolas (Fritsch Pulverisette 6) equipado con un vial cilíndrico de carburo de tungsteno de 80 cm^3 y 4 bolas de 15 mm de diámetro también de WC. Durante el proceso de molienda se empleó una relación masa de bolas:masa de polvo (BPR) de 35:1, velocidades de rotación de 350 y 500 rpm; y tiempo de molienda de 5, 8, 45, 60, 120, 240 y 360 minutos. Los soportes sintetizados fueron denominados Ti_xY donde x =velocidad de molienda (rpm) e y = tiempo de molienda (min). El TiO_2 sin moler fue denominado Ti_00 .

2.2. Caracterización

La estructura cristalina de los soportes fue identificada por difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro Rigaku Ultima IV, operado a 20 mA y 30 kV con una lámpara de radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0,15405 \text{ nm}$).

Las características texturales fueron obtenidas de acuerdo con el método de BET por adsorción de N_2 a 77 K, previo desgasado de las muestras a 250 °C, empleando un equipo Micromeritics Gemini V.

La morfología de los soportes fue analizada en un microscopio electrónico de barrido (SEM) LEO 1450 VP.

La reducibilidad fue determinada por reducción a temperatura programada (RTP). La misma se efectuó en un reactor tubular de cuarzo usando un detector TCD. Se emplearon 200 mg de muestra.

3. Resultados y discusión

Durante la molienda de sólidos las distintas colisiones que ocurren dentro del sistema proveen energía mecánica a los reactivos y aumentan indirectamente la temperatura, proporcionando la energía de activación necesaria para la transformación de fases en estado sólido [1]. Para facilitar la comparación entre distintas condiciones de molienda, los resultados son generalmente discutidos en términos de la energía cinética acumulada en el sistema, calculada a partir de las ecuaciones provistas por la literatura [2,3], las cuales incluyen la energía de impacto, frecuencia de impacto, tiempo de molienda y relación masa de bolas a masa de polvo.

En el presente trabajo se varió la velocidad de rotación y el tiempo de molienda y como consecuencia las energías acumuladas fueron modificadas. En la Tabla 1 puede observarse que con el incremento del tiempo de molienda se produce un incremento en la energía acumulada para ambas velocidades, mientras que un aumento de la velocidad de rotación incrementa la energía de impacto, la frecuencia de impacto e incluso la energía acumulada para tiempos de molienda similares. Trabajar con valores de energía acumulada elevados permite evitar la posterior calcinación de los sólidos a altas temperaturas, lo cual impide el sinterizado y la disminución de la superficie específica de los soportes catalíticos [4].

Tabla 1. Energía de impacto, frecuencia de impacto y energía acumulada por la molienda a 350 rpm y 500 rpm en cada soporte.

| Soporte | E. de impacto (mJ) | F. de impacto (vt, s ⁻¹) | E. acumulada x 10 ⁻⁵ (J g ⁻¹) |
|-----------------------|--------------------|--------------------------------------|--|
| Ti ₀ 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ti ₃₅₀ 5 | 316 | 620,15 | 0,2 |
| Ti ₃₅₀ 45 | | | 1,78 |
| Ti ₃₅₀ 60 | | | 2,37 |
| Ti ₃₅₀ 120 | | | 4,74 |
| Ti ₃₅₀ 240 | | | 9,48 |
| Ti ₃₅₀ 360 | | | 14,22 |
| Ti ₅₀₀ 8 | 645 | 885,93 | 0,92 |
| Ti ₅₀₀ 120 | | | 13,82 |
| Ti ₅₀₀ 240 | | | 27,63 |

Las muestras obtenidas a diferentes tiempos y velocidades de molienda fueron caracterizadas por XRD para determinar el efecto de estas variables en la transición de fases que puede ocurrir en el óxido de titanio. En la Figura 1 se muestra la evolución de los patrones de difracción con el tiempo de molienda.

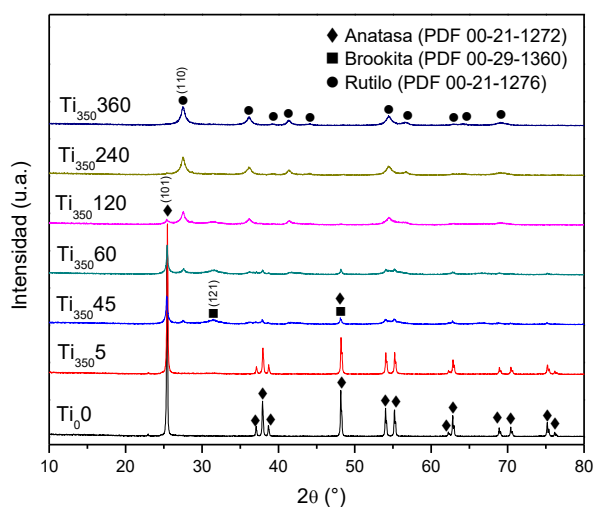


Figura 1. Difractogramas de los soportes molidos a 350 rpm.

Puede observarse que el TiO₂ de partida con estructura tipo anatasa (PDF 00-21-1272) se transforma completamente a rutilo (PDF 00-21-1276) luego de 240 min de molienda a 350 rpm, como ha sido reportado previamente [5-7]. Sin embargo, el progreso de los patrones de difracción muestra una evolución compleja para tiempos intermedios. Por esta razón, luego de 5 minutos de molienda se observa la aparición de una señal ancha y de baja intensidad en $29,5^\circ < 2\theta < 33^\circ$, que coincide aproximadamente con la ubicación de la reflexión de Bragg asociada al plano (121) del polimorfo brookita (PDF 00-29-1360). Luego de 45 min de molienda se percibe la aparición de nuevas señales relacionadas con un aumento notable en la concentración de la fase brookita y la primera correspondiente a la fase rutilo (110). Las tres fases encontradas muestran un pequeño ensanchamiento, el cual puede ser asociado a la disminución del tamaño de cristalita [11,12]. Sin embargo, la intensidad, el desplazamiento y el marcado ensanchamiento de la reflexión asociada a la estructura brookita, sugiere que esta fase está sometida a grandes micro-deformaciones y defectos estructurales, actuando como el límite de migración de estos fenómenos. Finalmente, luego de 240 min de molienda la fase brookita desaparece completamente para completar la evolución estructural hacia la fase rutilo.

Rezaee y col. [5] han reportado que la transformación mecanoquímica de anatasa a brookita (A-B) es reversible, actuando ésta última como intermediario en la transformación anatasa-rutilo (A-R). El análisis que realizaron de los volúmenes de las tres fases muestra que una transformación directa A-R involucra una contracción de un 8%, mientras que la transformación B-R involucra una de 3,5% aproximadamente, debido a la necesidad de una transformación A-B previa a la formación de la fase rutilo por acomodamientos en la fase brookita. La presión que sufre la fase anatasa en la zona de colisión de las bolas de WC puede llegar a 1 GPa y el incremento en la densidad de defectos en la anatasa puede reducir considerablemente la presión necesaria para la obtención de la fase brookita, la cual es metaestable a presión ambiente y solo existe en equilibrios a altas presiones. Por consiguiente, esta fase puede ser estabilizada en algunas regiones de los bordes de grano durante las condiciones de molienda. La aparición de la brookita en dichos bordes de grano está de acuerdo, a su vez, con el gran número de micro-tensiones y defectos de red que sugieren los resultados de XRD.

Cómo se mencionó previamente, el efecto de las

micro-deformaciones en las reflexiones asociadas a la fase brookita resultaron muy superiores a las observadas para las fases anatasa y rutilo; de acuerdo con la idea de que esta fase sólo ocurre en los bordes de grano de la fase anatasa, en la que aumenta la densidad de defectos por migración de estos. La aparición de la fase rutilo está íntimamente relacionada con el reacomodamiento de las posiciones de los átomos de oxígeno de la fase brookita en estas regiones. Por lo que, ante calcinaciones o excesos de molienda, la fase brookita tendería a desaparecer, cómo se observa en la Figura 1.

La presencia de la fase brookita incrementa notablemente la dificultad en la extracción de información estructural a partir de refinamientos por método de Rietveld de dichos patrones, debiendo elegir adecuadamente los modelos para la simulación de las micro-tensiones y defectos. Actualmente se están complementando estos estudios de manera tal de poder obtener proporciones relativas de cada fase, buscando las relaciones estructurales existentes en las interfaces.

En base al análisis anterior, puede decirse que con la variación del tiempo de molienda para una velocidad de rotación constante pueden obtenerse soportes con composiciones variables de las tres fases polimórficas, con tiempos de molienda en el rango de los 45 min y 120 min para una velocidad de 350 rpm.

La Figura 2 permite apreciar la transformación de fases del óxido de titanio alcanzada a partir de las energías acumuladas aplicadas.

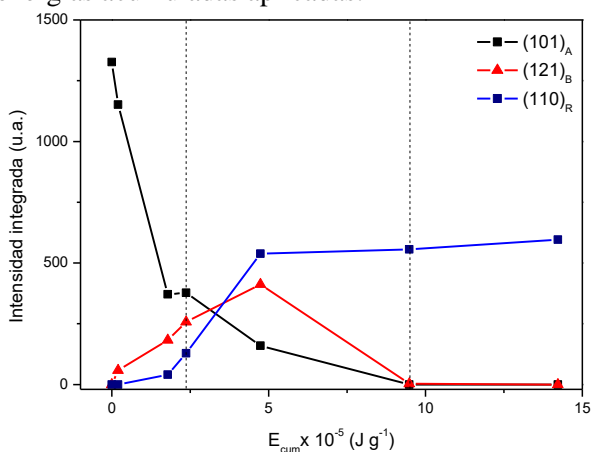


Figura 2. Intensidad integrada de las reflexiones correspondientes a anatasa (101)_A, brookita (121)_B y rutilo (110)_R en función de la energía acumulada por la molienda.

La evolución de las intensidades integradas de las reflexiones (101)_A, (110)_R y (121)_B muestran la complejidad del proceso, donde a bajas energías acumuladas la fase brookita comienza a aparecer a costa de la fase anatasa, para luego dar lugar a la fase rutilo a partir de los 45 min de molienda. En el

rango de energías entre $1,78 \times 10^5$ y $4,74 \times 10^5$ J g⁻¹ coexisten las tres fases de TiO₂.

La disminución del tamaño de cristallita con el incremento del tiempo de molienda, que fue inferido desde XRD, debería tener una consecuencia directa en el área superficial específica de los soportes.

Como se muestra la Figura 3, para los dos primeros tiempos de molienda (5 y 45 min) efectivamente se registra un aumento en el área S_{BET}, del 35% y 44%, respectivamente.

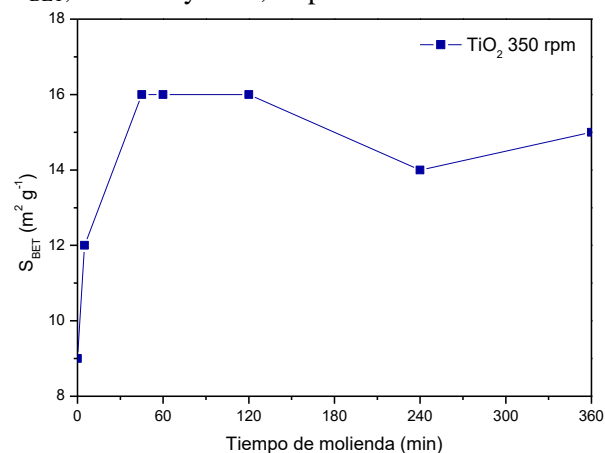


Figura 3. Superficie específica de las muestras molidas a 350 rpm en función del tiempo de molienda.

Luego de 45 min el área se mantiene constante hasta los 120 min y finalmente decrece levemente para tiempos de molienda mayores. Esta disminución del área S_{BET} con el aumento del tiempo de molienda puede deberse a la aglomeración de partículas de tamaños muy pequeños, debido a sinterizaciones generadas por las elevadas temperaturas locales. A su vez, esta pequeña disminución de la S_{BET} coincide con la desaparición de la fase brookita la cual, al parecer, actuaría como receptor de micro-deformaciones y defectos de red en los bordes de grano [5].

Como fue mencionado con anterioridad, otro parámetro a variar durante la molienda es la velocidad de rotación. El TiO₂ fue molido a 500 rpm por 8, 120 y 240 min manteniendo los demás parámetros constantes. Al ser más intensa la energía cinética puesta en juego en el sistema, las energías acumuladas calculadas para los distintos tiempos de molienda fueron mayores (Tabla 1) ocasionando que la transformación de fases cristalinicas se genere a menores tiempos de molienda, como puede verse en la Figura 4. Con tan solo 8 min de molienda se obtiene la mezcla de fases anatasa-brookita-rutilo y con 120 min se logra la fase rutilo pura, mientras que a 350 rpm esto se a los 45 y 240 min de molienda, respectivamente. Al igual que en las muestras a 350 rpm, una disminución del tamaño de cristallita con

el aumento del tiempo de molienda, puede relacionarse con el ensanchamiento de las líneas de difracción de anatasa y rutilo.

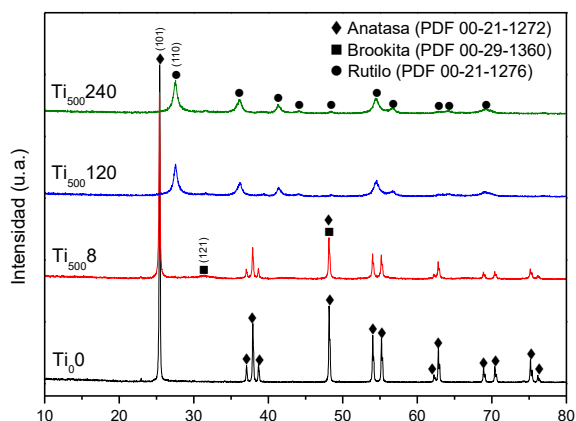


Figura 4. Difractogramas de los soportes molidos a 500 rpm.

Las áreas S_{BET} (Figura 5) muestran valores levemente menores respecto a los obtenidos por la molienda a 350 rpm, lo cual podría asociarse a la aglomeración de partículas con la consecuente pérdida de superficie específica, producto de las altas energías de impacto.

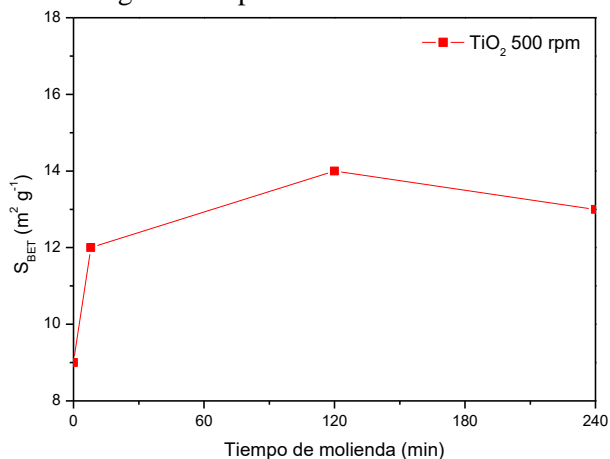


Figura 5. Superficie específica de las muestras molidas a 500 rpm en función del tiempo de molienda.

En catálisis heterogénea los soportes catalíticos generalmente son impregnados con los precursores de la fase activa para dar lugar a los catalizadores propiamente dichos. Estos precursores luego deben ser eliminados mediante calcinación, en línea generales, a temperaturas menores o iguales a los 500 °C. Para evaluar la estabilidad de las fases cristalinas obtenidas a través de la molienda, se seleccionaron como muestras representativas Ti_0 , $Ti_{500}8$, $Ti_{500}120$ y se sometieron a calcinación por 2 horas a 450 °C, simulando el tratamiento al que serán sometidos los soportes para preparar los catalizadores finales. XRD mostró que las fases alcanzadas con la molienda se mantuvieron estables luego de la calcinación, observándose los mismos difractogramas. Este hecho es de esperar, ya que la temperatura necesaria para provocar la

transición de fases mediante tratamiento térmico es de 800-900 °C [1].

A partir de las fases cristalinas alcanzadas, las áreas S_{BET} y el gasto energético puesto en juego durante la molienda, los soportes Ti_0 , $Ti_{350}5$, $Ti_{350}45$ y $Ti_{350}120$, fueron seleccionados para ser empleados a futuro como soportes catalíticos de metales nobles. Estos soportes fueron sometidos a otras técnicas de caracterización para profundizar sobre sus características morfológicas, estructurales y superficiales.

Para estudiar el efecto de la molienda sobre la morfología de los soportes, se tomaron imágenes SEM (Figura 6). El óxido de titanio de partida muestra partículas de forma esférica y de tamaños heterogéneos. Al aumentar el tiempo de molienda se logra una disminución del diámetro de las partículas y una mayor homogeneidad en la distribución de tamaños. En línea con lo observado por Laranjo y col. [20], el aumento en la superficie específica al aplicar la molienda se debe a la fragmentación de las partículas sólidas, lo cual sustenta el análisis efectuado anteriormente.

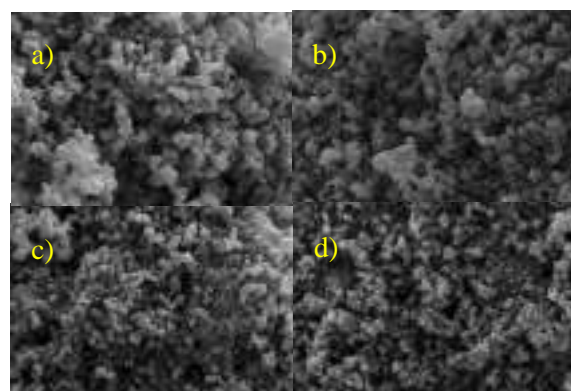


Figura 6. Micrografías SEM (10kx) de las muestras: a) Ti_0 , b) $Ti_{350}5$, c) $Ti_{350}45$ y d) $Ti_{350}120$.

Los óxidos de tipo cerámicos, como el óxido de titanio, generalmente presentan señales de reducción a temperaturas muy elevadas debido a su gran ordenamiento estructural. Si se considera que la molienda a altas energías genera condiciones locales extremas de presión y temperatura y en algunos casos transiciones de fase en el estado sólido, es de esperar que se generen defectos estructurales (vacancias de oxígeno en la red cristalina) y un gran número de microdeformaciones. La presencia de este tipo de defectos puede estudiarse a partir de técnicas tales como reducción térmica programada (TPR), desorción térmica programada de oxígeno (DTP- O_2), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), entre otras.

En base a esto, las muestras seleccionadas fueron sometidas a reducción térmica programada. Como

puede apreciarse en la Figura 7 las muestras sin moler y la molida por 5 min, no presentan señales de reducción.

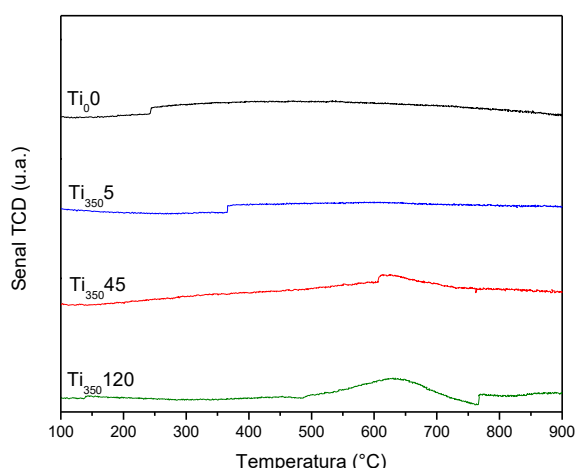


Figura 7. Perfiles de TPR para los soportes molidos a 350 rpm seleccionados.

Varios autores han reportado que el TiO_2 , en cualquiera de sus fases, no es reducible incluso a elevadas temperaturas [13, 14]. Sin embargo, la muestra molida a 45 min presenta una señal incipiente de reducción con su máximo ubicado en 623 °C. Esta señal podría estar aparejada a la aparición de la fase brookita en conjunto con los defectos estructurales y vacancias impuestas por la molienda a alta energía, aumentando la disponibilidad de las especies oxigenadas y promoviendo la reducción del TiO_2 en la superficie [13,14]. Finalmente, el perfil de reducción de la muestra $\text{Ti}_{350}120$ presenta una señal de reducción más intensa, con su máximo en 633 °C, lo que estaría en línea con el aumento en los defectos estructurales a mayor tiempo de molienda.

Caracterizaciones adicionales, tales como DTP- O_2 y la obtención de espectros de O 1s desde XPS, actualmente están en desarrollo para poder confirmar la formación de dichos defectos estructurales. Su estudio y conocimiento podría favorecer la performance catalítica de este tipo de soportes, especialmente si se emplean en reacciones de oxidación. También se pretende estudiar la estabilidad de las fases cristalinas de TiO_2 alcanzadas en cada soporte en condiciones de reacción. Estas condiciones son: relación $\text{NaOH/glicerol}=2$, temperatura de 100 °C, agitación de 500 rpm, 3 bar de presión de O_2 .

4. Conclusiones

En el presente trabajo se han demostrado los efectos de la molienda a alta energía sobre la estructura cristalina y propiedades del óxido de titanio. Se obtuvieron transiciones de fases anatasa/anatasa-brookita-rutilo/rutilo. La fase anatasa logró transformarse completamente a rutilo

luego de 240 min de molienda a 350 rpm, atravesando por una mezcla ternaria de fases anatasa-brookita-rutilo a tiempos intermedios. Al aumentar la velocidad de rotación esta transformación de fases fue alcanzada a menores tiempos, debido a la mayor energía impuesta en el sistema. Se observó un aumento de la superficie específica hasta los 120 min y una leve disminución para tiempos mayores, lo que podría explicarse por la fragmentación inicial de las partículas y posterior aglomeración de las mismas. El óxido de titanio molido por 120 min a 350 rpm mostró una señal de reducción considerable, lo que podría relacionarse con la migración y acumulación superficial de defectos estructurales, del tipo vacancias de oxígeno, debido a micro-deformaciones generadas por la molienda.

La molienda a alta energía resulta una técnica eficaz para la síntesis de materiales, ya que ha permitido introducir modificaciones en la estructura cristalina del TiO_2 que favorecen su empleo como soporte de catalizadores para reacciones de oxidación en fase líquida. Además, permite llevar a cabo un diseño racional de la composición de los soportes a ser utilizados en este tipo de reacciones.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de CONICET, Universidad Nacional de San Luis y ANPCyT.

6. Referencias

- [1] A. Corma et. al., *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 2096–2126.
- [2] A. Villa et. al., *Journal of Catalysis* 275 (2010) 108–116.
- [3] N. I. Ermokhina et. al., *Journal Solid State Chemistry* 200 (2013) 90–98.
- [4] M. Tuaeer et. al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 30750–30759.
- [5] Masih Rezaee et. al., *CrystEngComm*, 13 (2011) 5055–5061.
- [6] M. Salari et. al., *J. Alloys Compd.*, 469 (2009) 386–390.
- [7] G. Liu, et.al. *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 331–335.
- [8] Hye Jin Jung et. al., *Powder Technology* 269 (2015) 548–553.
- [9] Bo Wang et. al., *Applied Surface Science* 434 (2018) 1248–1256.
- [10] N. Burgio, et. al., *II Nuovo Cimento D* 13(4) (1990) 459–476.
- [11] T. Rojac et. al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 3711–3716.
- [12] M. Quiroga et. al., *Applied Catalysis A: General* 474 (2014) 26–33.
- [13] E. Furlani et. al., *Powder Technology* 254 (2014) 591–596.
- [14] S. Yin, et. al. *Chem. Lett.* 32 (2003) 358–359.
- [15] Gone Rajender et. al., *Journal of Alloys and Compounds* 676 (2016) 591–600.
- [16] M. Debata et. al., *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 69 (2017)170–179.
- [17] E. Kho et. al., *Applied Catalysis A: General* 530 (2017) 111–124.
- [18] P. Reddy et. al., *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007) 123–134.
- [19] S. Coste. et. al. *Journal of Alloys and Compounds* 434–435 (2007) 489–492.
- [20] Laranjo M. et. al. *Journal of Chemical State Electrochemistry* 20 (2016) 1731–1741.

MATERIAL CATALITICO CON ESTRUCTURA MESOPOROSA CONTENIENDO GALIO, ADSORCIÓN Y POLIMERIZACIÓN DE ANILINA

María Laura Martínez*, Lorena Paola Rivoira, Andrea Raquel Beltramone, Oscar Anunziata

NANOTEC (Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología) Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina

**E-mail: mmartinez@scdt.frc.utn.edu.ar*

Resumen

En este trabajo estudiamos la polimerización de anilina sobre el galosilicato mesoporoso del tipo Ga-SBA-3. Este material fue expuesto a vapores de anilina en equilibrio para obtener hospedajes saturados. La adsorción de anilina sobre estos materiales, sintetizados en nuestro laboratorio se estudió por espectroscopia infrarroja. La adsorción de anilina fue evaluada para luego polimerizar la anilina adsorbida para generar un composite de polianilina-hospedaje y obtener composites con propiedades únicas. Composites de polianilina, obtenidos por técnicas de polimerización in-situ, fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja (FTIR), y difracción de rayos X (XRD). Los análisis FTIR del composite polianilina/Ga-SBA-3 (PANI/Ga-SBA-3) muestra bandas características de acuerdo a datos obtenidos en trabajos previos atribuidas al stretching quinoidal (N=Q=N) y al stretching C-C de anillo bencénico. Los análisis de XRD muestran que la polianilina está dentro de los canales del hospedaje.

Palabras clave: Galosilicato, Ga-SBA-3, anilina, polianilina, PANI/Ga-SBA-3

Abstract

In this work we study the aniline polymerization onto mesoporous galliumsilicate -Ga-SBA-3-. The adsorption of aniline on Ga-SBA-3 material synthesized by us has been characterized by infrared spectroscopy analysis. The aniline adsorption on Ga-SBA-3 has been evaluated in order to allow the in-situ polymerization to generate an aniline-host composite with new properties. Polyaniline/Hosts (PANI/Hosts) composites, obtained by an in-situ polymerization technique, have been characterized by infrared spectroscopy, and X-ray diffraction (XRD) analysis. The FTIR analysis of polyaniline/Ga-SBA-3 (PANI/Ga-SBA-3) composite shows the characteristic bands ascribed to quinoid stretching (N=Q=N) and C-C ring stretching. The XRD analysis showed that the polyaniline is confined in the host channels.

Keywords: Gallium silicate, Ga-SBA-3, aniline, polyaniline, PANI/Ga-SBA-3

1. Introducción

Desde el descubrimiento de los tamices moleculares mesoporosos tipo M41S (MMS) en 1992, varios MMS (SBA, HMS, MSU, etc.) se han sintetizado empleando plantillas supermoleculares (es decir, auto-ensamblajes de surfactantes con copolímeros de bajo y/o alto peso molecular) o de bloques, [1]. Entre éstos podemos encontrar las MCM-41 y SBA-3 entre otras. La MCM-41 puede ser sintetizada ya sea por tratamiento hidrotérmico como por el método sol-gel [2, 3], durante la síntesis se forman microporos debido a la ruptura parcial de la pared de silicio. Los tamices moleculares mesoporosos del tipo Si-SBA-3 (diámetro de poro 1 a 3nm), son sintetizados a temperatura ambiente (t.a.) bajo condiciones ácidas [4], en forma similar al diseño de las SBA-15 (las cuales poseen canales tubulares grandes de hasta 30 nm de diámetro [5, 6]), excepto que se emplearon plantillas de iones alquilamonio cuaternario de bajo peso molecular (CTA+, por ejemplo), presentando además microporos [7, 8], y en mayor proporción que las SBA-15 [9], pero con similar resistencia térmica e hidrotérmica, que hace interesante su desarrollo para su posterior aplicación en procesos catalíticos que requieren altas temperaturas o reactivaciones en presencia de oxígeno, o deposición de metales u óxidos de metales a escala nanométrica, con posteriores ciclos de activación redox.

Debido a las condiciones de precipitación y diferentes requisitos de balance de cargas, los materiales derivados de ácido (SBA's), tienen espesor de pared entre poros más gruesos y diferente carga de red, que aquellos materiales mesoporosos derivados de precursores básicos. Por ejemplo, la carga total de red de la SBA-3 (condición ácida) es ligeramente positiva mientras que la carga total de la red de MCM-41 (condición básica) es negativa.

Desde su descubrimiento numerosos estudios se vienen realizando para la introducción de iones metálicos, es decir, Al, Ga, Co, Ti, V, Cr, B, etc., en la red de silicio [10] para modificar la composición química de la red mesoporosa. Esto es especialmente importante para aplicaciones catalíticas, ya que la sustitución de Si permite un perfeccionamiento de las propiedades de acidez o redox del material mesoporoso.

La anilina (AN) es una base orgánica aromática débil y un compuesto anfiprótico, que puede actuar como aceptor o donador de protones. La polianilina (PANI) existe en una variedad de formas que difieren en sus propiedades químicas y físicas. La forma de sal emeraldina (conductora, de color verde) o forma protonada de la polianilina tiene

una conductividad en un nivel semiconductor de 100 S/cm, muchos órdenes de magnitud mayor que los polímeros comunes (aislantes, $<10^{-9}$ S/cm), pero menor que los metales (conductores típicos, $>10^4$ S/cm).

Los tamices moleculares mesoporosos del tipo SBA-3 con una estructura de canales empacados y una distribución estrecha de poros, ofrecen oportunidades únicas para la preparación de nuevos materiales híbridos nanoestructurados a través de la encapsulación y la inclusión de algunos polímeros dentro de la cavidad de estos galosilicatos con lo cual se obtendrían nuevas propiedades y aplicaciones para estos materiales. En este sentido, el estudio de la adsorción de anilina y su posterior polimerización sobre hospedajes tal como SBA-3 es de suma importancia.

La adsorción de agua y anilina sobre estos materiales ya fue estudiada en trabajos previos.

La síntesis y caracterización de polianilina contenida en hospedajes del tipo Na-AMCM-41 fue estudiada previamente por nuestro grupo [11,12].

En este trabajo estudiamos la incorporación de galio en la estructura del material mesoporoso, con el fin de modificar la acidez intrínseca del material y la adsorción de piridina en la superficie del mismo con el objetivo de determinar los sitios ácidos que posee este material.

En adición se realizara estudios de adsorción/desorción de anilina y su posterior polimerización sobre el galosilicato mesoporoso Ga-SBA-3 que le confiere características únicas al compuesto, obteniéndose híbridos con características conductoras similares a las de un semiconductor inorgánico.

2. Experimental

2.1 Síntesis de Ga-SBA-3

Si-SBA-3 se preparó empleando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr, Aldrich) y ortosilicato de tetraetilo (TEOS, Aldrich, el 98%), como surfactante y fuente de Si respectivamente. Una solución acuosa de HCl (al 37%) fue utilizada para ajustar el valor de pH del sistema de reacción. La relación molar de síntesis fue: 1 TEOS: 130 H₂O: 9,2 HCl: 0.12 CTAB. Al sólido sintetizado, Si-SBA-3 se lo coloca a reflujo por 6 h en etanol, luego de secarlo se calcinó a 550 °C en aire por 8 h antes de la caracterización.

Para obtener Ga-SBA-3 el procedimiento utilizado fue galización post síntesis. La siliceo-SBA-3 se colocó en una solución compuesta de

agua (50 mL) y nitrato de galio bajo agitación y a temperatura ambiente por un período de 20 horas, siendo la relación molar Si/Ga de partida de 20. Posteriormente se filtra la muestra, se lava y deja secar a temperatura ambiente. El proceso de calcinación en aire se realiza partiendo de temperatura ambiente hasta 450 °C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min. El material obtenido se lo denominó Ga-SBA-3.

2.2 Adsorción Piridina/Anilina

Muestras de Ga-SBA-3 fueron deshidratadas a 400 °C bajo vacío ($1.31 \cdot 10^{-6}$ atm) durante 1 h. Luego fueron expuestas a vapores de piridina/anilina líquida dependiendo el estudio a realizar (piridina para determinar los sitios ácidos del material y anilina para su posterior polimerización) en equilibrio a temperatura ambiente (25 °C y $6.57 \cdot 10^{-4}$ atm) durante 12/1 h, para obtener hospedajes saturados de piridina/anilina de acuerdo con el procedimiento descrito por Anunziata y col. [12]. En estas condiciones, la relación de saturación de piridina/hospedaje y anilina/hospedaje, se ha alcanzado.

Los espectros de absorción IR de las muestras en pastillas autosoportadas (~ 10 mg/cm²) se midieron en una celda de calentamiento al vacío con ventanas de CaF₂.

2.3 Polimerización In-Situ de la anilina adsorbida

La polimerización in-situ para producir Polianilina/Ga-SBA-3 (PANI/Ga-SBA-3) fue llevado a cabo sin agitación. A 50 mg de material con anilina adsorbida (AN-Ga-SBA-3) se le agregó HCl 0,5 M y se mantuvo 18 h. a temperatura ambiente para obtener el hidrocloreto de anilina. Luego se agregó el oxidante (persulfato de amonio 0,225 M) a 0 °C. La solución fue mezclada y luego fue dejada en reposo por más de 5 h. Fue filtrada y lavado con HCl 0,2 M y agua destilada, secándolo a 60 °C.

2.4 Caracterización

El material catalítico final Ga-SBA-3, presentó una relación Si/Ga=32, en función de los resultados obtenidos por EDX (Por acople de un equipo EDAX al microscopio SEM). Además el catalizador se caracterizó por varias técnicas tales como difracción de rayos X (DRX), análisis elemental (ICP y EDX), superficie específica y porosidad mediciones, FT-IR y microscopía electrónica de barrido (SEM).

3 Resultados y discusión

3.1 Patrones de Difracción de rayos X

En la Figura 1 pueden observarse los patrones de difracción de los siguientes materiales catalíticos Ga-SBA-3 y Si-SBA-3. Los picos característicos correspondientes a los planos de difracción (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) pueden ser observados en la Figura 1, del mismo modo, en esta figura se incluye el difractograma realizado entre 20° y 50° de 2θ, en el que se observa lo amorfo del material, característico de los materiales mesoporosos. Las muestras de Si-SBA-3 y Ga/SBA-3 exhiben similares patrones donde dos picos de difracción se encuentran bien definidos, los planos 100 y 110. Estos índices de Miller indican que la estructura del material mesoporoso se ha preservado.

Un análisis de rayos X a alto ángulo confirma la ausencia de picos de difracción característicos de Ga₂O₃, si éstos estuvieran presentes, serían muy pequeñas o como fase amorfa.

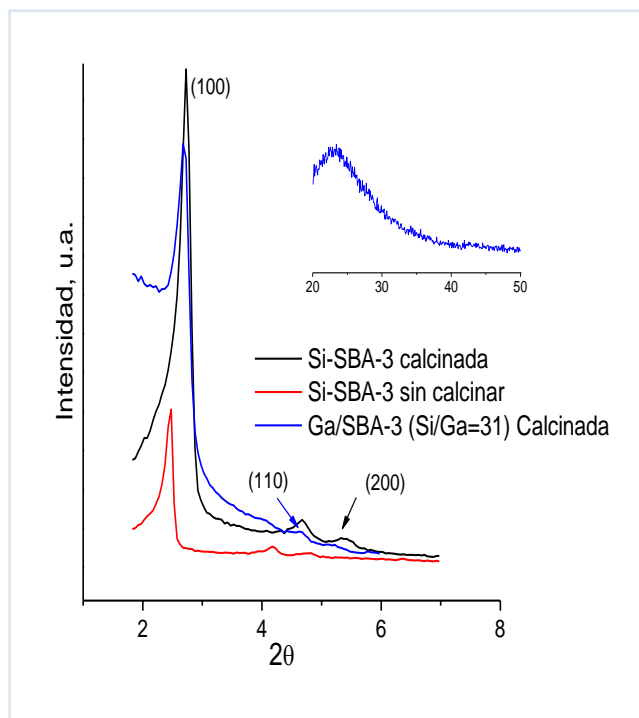


Figura 1. XRD de las muestras Si-SBA-3 y Ga-SBA-3 realizadas a bajo ángulo. Inset: Ga-SBA-3 a alto ángulo.

3.2 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier

FT-IR se utilizó para investigar la vibración de estiramiento T-O-T (T representa Si ó Ga). La Tabla 1 muestra los valores de estiramiento para la vibración asimétrica T-O-T, como se puede

observar la vibración se desplaza hacia números de onda mayores (el valor asciende 8 cm^{-1}) en concordancia con lo indicado por Z. El Berrichi et al. [10].

Esto confirma la distorsión de los enlaces T-O-T, de acuerdo con la unión de Ga trivalente, similar a las observaciones de Anunziata y col. [4] donde se estudió la incorporación de aluminio a la estructura de Na-Al-SBA-3.

Tabla 1. FT-IR: vibraciones de estiramiento asimétrico T-O-T para SBA-3, Ga/SBA-3

| Catalizador | Vibración de estiramiento asimétrico T-O-T (cm^{-1}) |
|-------------|---|
| Si-SBA-3 | 1078 |
| Ga-SBA-3 | 1086 |

Las bandas a 1080 y 800 cm^{-1} son generalmente insensibles a la estructura, pero su intensidad y corrimiento serían una función del contenido de Ga [13].

Estudios de EDX realizados a la muestra Ga/SBA-3 pudieron demostrar la incorporación efectiva del galio en la estructura y según los resultados obtenidos, la relación Si/Ga es 32. Del mismo modo, estos resultados concuerdan con los obtenidos por XRD a alto ángulo acerca de la ausencia de Ga_2O_3 como bulk.

| Elemento | % Peso | % Atómico |
|----------|--------|-----------|
| GaL | 03,02 | 01,52 |
| SiK | 96,98 | 98,48 |

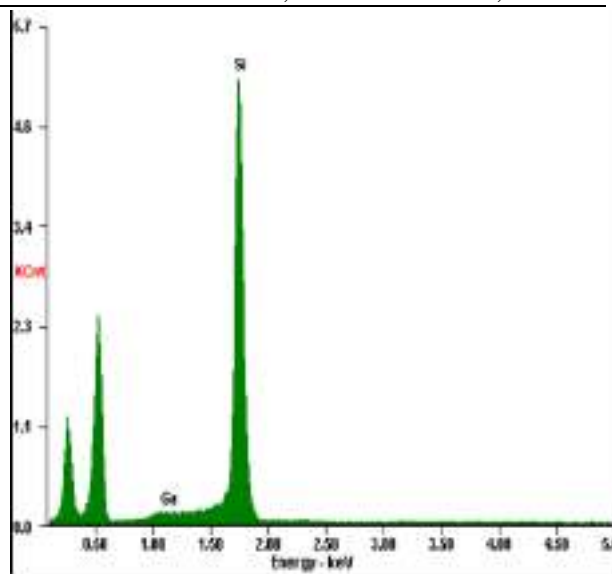


Figura 2. Resultados de EDX sobre la muestra que contiene galio como hétero-átomo.

La figura 3 muestra las bandas de la anilina

adsorbida sobre Ga-SBA-3 y Si-SBA-3. En la misma se puede observar que la sílica, no exhibe bandas importantes de adsorción de anilina, pero sí existen bandas características de anilina adsorbida sobre Ga-SBA-3.

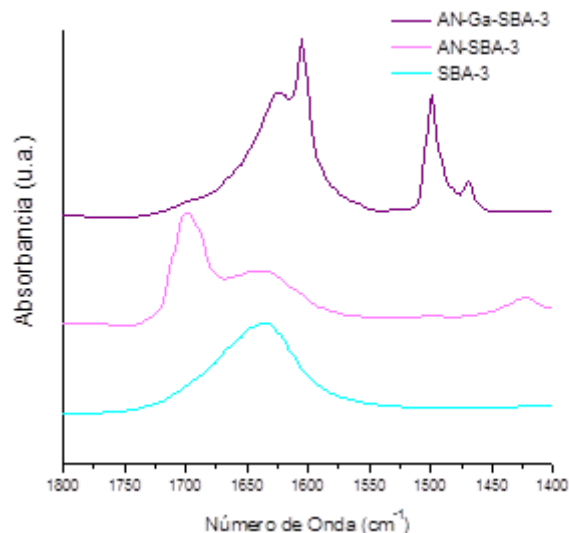


Figura 3. Espectro FTIR de anilina adsorbida sobre los materiales Ga-SBA-3 y Si-SBA-3 en el rango de $1800\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$.

La caracterización de bandas de adsorción correspondientes a la anilina sobre el catalizador se puede apreciar en la figura 4 que muestra el espectro FTIR original y deconvolucionado de la Ga-SBA-3; cálculos de ajuste de curvas se utilizaron para determinar la ubicación de las bandas y sus áreas. La confianza del ajuste fue $\chi^2 = 0,00409$ y $R^2 = 0,98008$. En el espectro IR deconvolucionado se puede discriminar junto a la banda $1635\text{-}1639\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al bending del agua y al sobretodo Si-O.

La banda correspondiente al bending H-N-H a 1625 cm^{-1} y los stretchings C-C de anillo aromático situados a 1604 y 1498 cm^{-1} , está acuerdo con trabajos publicados anteriormente [11,12]. La deformación de la banda a 1700 cm^{-1} en la muestra se le asigna al agua adsorbida físicamente al material. Si comparamos las áreas integradas podemos observar que la banda correspondiente al grupo amino libre presenta una gran área por unidad de masa, al mismo tiempo, se observa que las bandas correspondiente a los stretching C-C se ven disminuidas en una semejante proporción. Por lo cual podríamos inferir que la anilina se encuentra adsorbida principalmente sobre la Ga-SBA-3 a través de su sistema de electrones π del anillo aromático quedando libre el grupo amino.

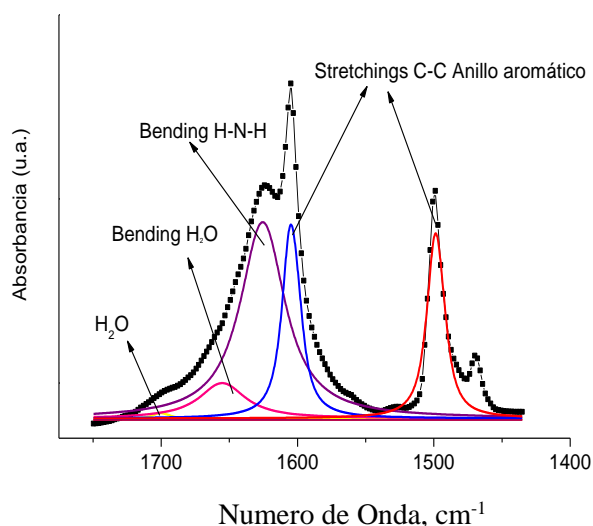


Figura 4. Espectros FTIR original y deconvolucionado en la región de 1400-1800 cm^{-1} obtenidos en aire a temperatura ambiente de la muestra An-Ga-SBA-3.

La figura 5 muestra el espectro FTIR original y deconvolucionado del composite PANI/Ga-SBA-3 en el rango de 1300-1775 cm^{-1} . Para determinar la localización de las bandas y sus áreas se utilizaron cálculos de áreas y ajuste de curvas. La precisión del ajuste fue $\chi^2 = 0,00005$ y $R^2 = 0,99929$.

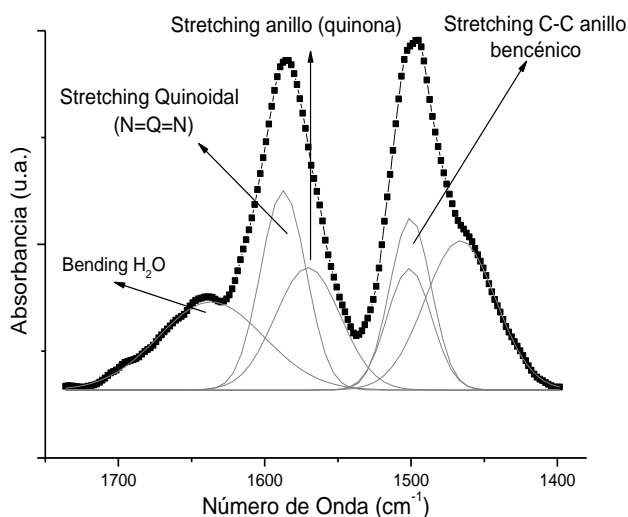


Figura 5. Espectros FTIR original y deconvolucionado en la región de 1300-1775 cm^{-1} , de PANI/Ga-SBA-3 obtenidos en aire a temperatura ambiente.

En el espectro FTIR de la muestra se observan bandas características de la PANI pura como por ejemplo la banda del stretching de anillo quinoidal, $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$, 1587 cm^{-1} (la cual se desplaza de 1584 cm^{-1} en la PANI pura) y la banda a 1500 cm^{-1} , que

corresponde a una deformación del anillo aromático (la cual se corre de 1490 cm^{-1} en la PANI pura).

Tabla I: Bandas características de absorción FTIR de PANI pura, y del composite:

| Asignación de Banda* | Posición de la banda, Número de Onda, cm^{-1} | | |
|----------------------|--|------|---------------|
| | Datos de Literatura | PANI | PANI/Ga-SBA-3 |
| A | 1630-1635 | - | 1637 |
| B | 1580-1590 | 1584 | 1587 |
| C | 1540-1570 | 1559 | 1570 |
| D | 1480-1522 | - | 1501 |
| E | 1490-1510 | 1490 | 1500 |
| F | - | - | 1466 |

* ref [11], ref. [12]

A: Agua Neutra + sobretono Si-O

B: Stretching quinoidal ($\text{N}=\text{Q}=\text{N}$)

C: Stretching anillo (Quinona)

D: Stretching $\text{C}=\text{N}$ + Stretching $\text{C}-\text{C}$

E: Stretching $\text{C}-\text{C}$ anillo bencénico

F: No identificada. No está presente en el espectro de la PANI pura.

El agua adsorbida puede ser observada sobre el material a 1637 cm^{-1} . En el espectro FTIR no aparece la banda a aprox. 1600 cm^{-1} , corresponde a una vibración de stretching $\text{C}-\text{C}$ de anillo aromático que aparece en el espectro de la anilina, indicando que la anilina no se encuentra como especie libre en el composite por lo tanto esto indicaría que la anilina fue polimerizada completamente. Es posible que las interacciones PANI-Hospedaje, puedan ser responsables de las bandas no identificadas en los espectros FTIR (tabla I).

H. Nam y col. [14] publicaron un trabajo de composites (PANI) y NbMoO_6 . Los espectros FTIR de este composite muestran que las formas y las frecuencias no son idénticas que las de la PANI pura. Esto es debido a la diferencia en la orientación y protonación de la cadena polimérica.

4 Conclusiones

En resumen, se obtuvieron materiales catalíticos mesoporosos Ga/SBA-3 con éxito utilizando un post-tratamiento del material nanoestructurado con una solución acuosa de nitrato de galio. Estos materiales poseen una buena estructura porosa, debido a que no se observa por rayos X pérdida de estructura una vez incorporado el galio como heteroátomo. La alta estabilidad del SBA-3 material permite mantener la estructura mesoporosa y distribución de tamaño de poro

después de la introducción de galio.

Análisis de espectroscopia infrarroja de anilina adsorbida en fase vapor sobre materiales mesoporosos del tipo Ga-SBA-3 permitieron determinar que la anilina interactúa débilmente con dichas estructuras.

Cuando el material mesoporoso se encuentra completamente deshidratado las asociaciones anilina-nano-estructura serían interacciones π entre el anillo aromático y el hospedaje dejando el grupo amino libre. Por lo tanto el material Ga-SBA-3 es capaz de retener correctamente la anilina para su polimerización "in-situ".

Se realizaron estudios de espectroscopia FTIR que muestran que es posible la preparación del composite polianilina/Ga-SBA-3 donde se pueden observar bandas características de la polianilina adsorbida sobre el galosilicato. La PANI estaría dentro de los canales del aluminosilicato de acuerdo a estudios de XRD. En los patrones se observa que, después de la polimerización, las estructuras mesoporosas de los materiales se conserva y no se encuentran bandas características del polímero debido a que la PANI se encontraría dentro de su sistema poroso y no en su superficie.

5 Agradecimientos

MLM, investigador Adjunto agradece a CONICET Argentina por el soporte financiero, PIP CONICET 11220120100218CO. 2014 -2017 y también a FRC-UTN.

6 Referencias

- [1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W. Roth, J.C. Vartulli, J. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [2] O. A. Anunziata, A. Beltramone, M. L. Martinez, L. López Belon. *J. Coll. Interf. Sci.* 315 (2007) 184–190
- [3] F. Chen, H-K Luo, Y-F Han, C. Wang, G. J. Gan, *Cat. Today* 131 (2008) 76-81.
- [4] O.A. Anunziata, M. L. Martínez, M. Gomez Costa. *Materials Letters* 64 (2010) 545–548
- [5] E. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky, *Science* 279(1998)548
- [6] E. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. Chmelka, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [7] P. Albouy, A. Ayral, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3391.
- [8] J. Lee, S. Joo, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* 124(2002) 1156
- [9] R. Ryoo, C. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11465.

[10] Z. El Berrichi, L. Cherif, O. Orsen, J. Fraissard, J-P Tessonier, E. Vanhaecke, B. Louis, Mc-J. Ledoux, C. Pham-Huu. *Applied Catalysis A: General* 298 (2006)194–202.

[11] O. Anunziata, M. Gómez Costa, R. Sánchez, *J. Coll. Interf. Sci.* 292 (2005) 509.

[12] O.A. Anunziata, M.B. Gómez Costa, M.L. Martínez, *Cat. Today* 133–135 (2008) 897-905.

[13] H. J. Choi, M. S. Cho, W. S. Ahn, *Synth. Met.* 135-136 (2003) 711.

[14] Hyo-Jin Nam, Hongdoo Kim, Soon Ho Chang, Seong-Gu Kang, Song-Ho Byeon. *Solid State Ionics* 120 (1999) 189-195.

INCORPORAÇÃO DE ALUMÍNIO NA ZEÓLITA STF OBTIDA COM O DIRECCIONADOR DE ESTRUTURA 123TE4MI

Edgleumar C. Gonçalves^a, Paloma Vinaches^a, Alex Rojas^b, Enrique Rodríguez-Castellón^c, Sibele B.C.Pergher^{a*}.

^aLaboratório de Peneiras Moleculares – LABPEMOL. Instituto de Química. Universidade Federal de Rio Grande do Norte (UFRN). Campus de Lagoa Nova, 59078-970, Natal – RN, Brasil.

^bUniversidade Federal do Maranhão (UFMA). Avenida dos Portugueses, Vila Bacanga, 65080-805, São Luís – MA, Brasil.

^cDepartamento de Química Inorgânica, Cristalografia y Mineralogia. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga (UMA). 29071, Málaga – Espanha

*E-mail: sibeelpergher@gmail.com

Resumo

Nesta pesquisa apresenta-se a incorporação do alumínio na zeólita STF obtida em meio fluorídrico e em presença do agente direcionador de estrutura orgânico 1, 2, 3-trietil-4-metilimidazólio. O material foi obtido após 7 dias de síntese com alta cristalinidade e manteve-se após a calcinação. A efetiva incorporação do heteroátomo foi provada pela técnica de ressonância magnética nuclear de estado sólido, calculando-se a relação Si/Al antes (44) e após a calcinação (55). Estes resultados foram comparados com os de um estudo de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X pelo qual se observou que a superfície destes materiais teve uma menor razão Si/Al: 22 e 36, antes e após a calcinação respectivamente.

Palavras chave: Zeólita STF, aluminossilicato, meio fluorídrico, direcionador de estrutura, 1, 2, 3- trietil-4-metilimidazólio.

Abstract

In this research, the incorporation of aluminium in the STF zeolite obtained in hydrofluoric media and with the organic structure-directing agent 1, 2, 3- triethylimidazolium is presented. The material was obtained after 7 days of synthesis with high crystallinity and it was maintained after calcination. The effective incorporation of the heteroatom was proved by solid-state nuclear magnetic resonance, being also able to calculate the Si/Al ratio before (44) and after (55) calcination. These results were compared with a X-ray photoelectron spectroscopical study by which it was observed that the materials surface had lower Si/Al ratio: 22 and 36 before and after calcination respectively.

Keywords: Zeolite STF, aluminosilicate, hydrofluoric media, structure-directing agent, 1, 2, 3- triethyl-4-imidazolium.

1. Introdução

O interesse no estudo e aplicação de zeólitas ácidas tem se destacado no meio acadêmico e, principalmente na indústria petroquímica. Isso porque, as zeólitas são bastante promissoras quando empregadas como catalisadores no beneficiamento do petróleo [1].

As zeólitas são conhecidas como peneiras moleculares microporosas, possuem elevada acidez, dependendo da sua composição química, e uma peculiar estrutura de canais e cavidades. Esses materiais são formados por uma estrutura tridimensional de tetraedros TO_4 , onde “T” pode ser átomos de silício, alumínio, germânio, entre outros, permitindo assim, a obtenção de diferentes propriedades químicas e a descoberta de novas estruturas tridimensionais.

As zeólitas de estrutura STF possuem poros unidimensionais formados por aberturas de anéis de 10 membros, sendo classificadas como zeólitas de poros médios ($\sim 5,7 \text{ \AA}$). Esses materiais já foram estudados em diversas aplicações, como em reações de acilação de 2-metoxinaftaleno, com seletividade de 85% a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ [2].

A utilização de íons fluoreto como agente mineralizante na síntese de zeólitas tem apresentado bons resultados, quando comparado à síntese em meio básico. Estudos mostram que o meio fluorídrico melhora a solubilidade dos íons silicatos, atua como catalisador na formação das ligações Si-O-Si, proporciona uma cinética de reação mais lenta que permite a inserção de uma maior quantidade de heteroátomos na rede cristalina, como também a obtenção de cristais maiores [3,4].

Este trabalho tem como objetivo o estudo da introdução de uma maior quantidade de alumínio na síntese da zeólita STF, partindo do meio fluorídrico e utilizando o cátion orgânico 123TE4MIOH como agente direcionador de estrutura.

2. Experimental

O agente direcionador de estrutura orgânico (OSDA) foi sintetizado conforme descrito na literatura [5]. Este foi empregado na sua forma hidróxido (123TE4MIOH) numa solução aquosa concentrada. Misturou-se num béquer juntamente com 5,463 g de ortossilicato de tetraetilo (Sigma-Aldrich 98%) e 0,270 g de tri-sec-butóxido de alumínio (Sigma-Aldrich 97%). A mistura foi mantida em agitação magnética a temperatura ambiente até alcançada a relação molar H_2O/SiO_2

desejada. Após, foram adicionados 0,266 g de ácido fluorídrico (Sigma-Aldrich 40%), homogeneizando o gel manualmente por 15 minutos. A composição final do gel de síntese foi: $SiO_2: 0,022 \cdot Al_2O_3: 0,5 \cdot 123TE4MIOH: 0,5 \cdot HF: 12 \cdot H_2O$. Finalmente, o gel final foi dividido igualmente entre as autoclaves de inox revestidas internamente com teflons e introduzidos numa estufa giratória a 185°C . As autoclaves foram retiradas da estufa a 4, 7, 8 e 11 dias, e os produtos foram filtrados, lavados e secos.

As caracterizações empregadas foram difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ressonância magnética nuclear (RMN) de sólido e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).

A técnica de DRX utilizou um difratômetro Bruker D2 Phaser, empregando uma radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) com um filtro de Ni, intervalo 2θ de 2 e 50° com passo de $0,02^\circ$, utilizando uma corrente de 10 mA, a uma voltagem de 30 kV, utilizando um detector Lynxeye.

As micrografias de MEV foram obtidas por meio do equipamento de modelo Hitachi TM3000.

No RMN de sólido os espectros foram registrados num espectrômetro Bruker AVIII HD 600 (intensidade de campo de 14,1 T) a 156,4 MHz com uma sonda de DVT de tripla ressonância de 2,5 mm utilizando rotores de zircônia a taxas de fiação de 20 kHz, para o RMN de ^{27}Al , e de 15 kHz, para o RMN de ^{29}Si .

Os experimentos de XPS foram realizados num espectrômetro Physical Electronics PHI-750 com fonte de raios-X de Mg $K\alpha$ (1253.6 eV) e referenciado ao C 1s (284.8 eV).

3. Resultados e discussão

Os resultados de difração de raios-X, Figura 1, comprovaram que se conseguiu obter zeólita de topologia STF [6] a partir de 7 dias de síntese.

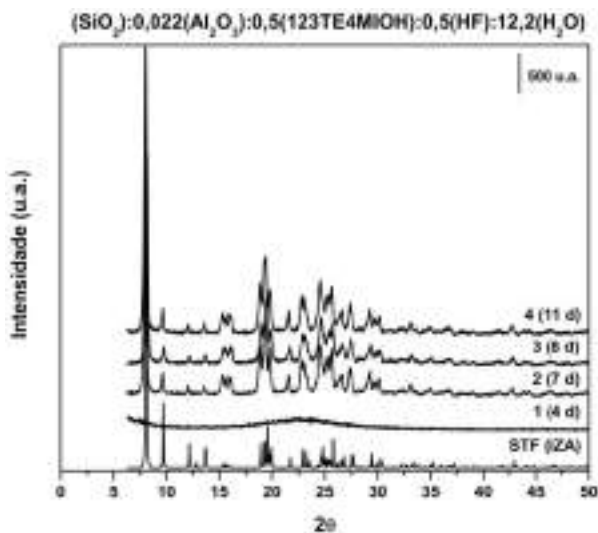


Figura 1. Difratomogramas de raios-X das amostras sem calcinar

A amostra 4 (11d) foi calcinada para seu uso em posteriores caracterizações e obteve-se seu difratograma, confirmando que continua apresentando os picos característicos da zeólita STF.

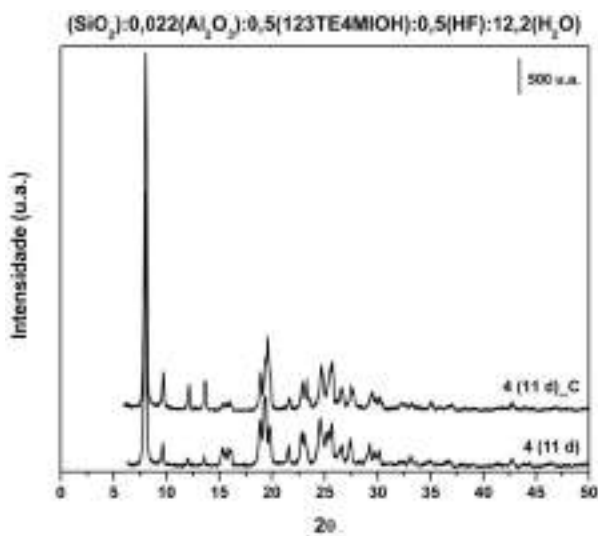


Figura 2. Difratomogramas de raios-X da amostra 4 sem calcinar e calcinada.

O produto zeolítico foi observado por MEV e a micrografia, Figura 3, apresentou sua morfologia característica em forma de gravetos [5].

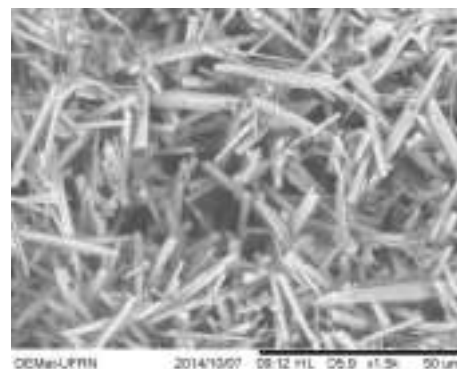


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura da zeólita STF.

A técnica de RMN de sólido de ^{29}Si foi aplicada no material com tempo de cristalização de onze dias antes e após a calcinação (Figura 4). Observaram-se três deslocamentos químicos: -102, -114 e -118 ppm. Os dois últimos são coincidentes com os entornos químicos completamente silícicos, Si(0Al), como reportado em literatura [5]. Mas o primeiro deslocamento pertence a um entorno químico com 1 átomo de Al na segunda esfera de coordenação, comprovando assim a introdução deste na rede zeolítica [7]. Também foi possível calcular a razão Si/Al em ambas amostras, resultando 44 na amostra antes de calcinar e 55 após calcinação.

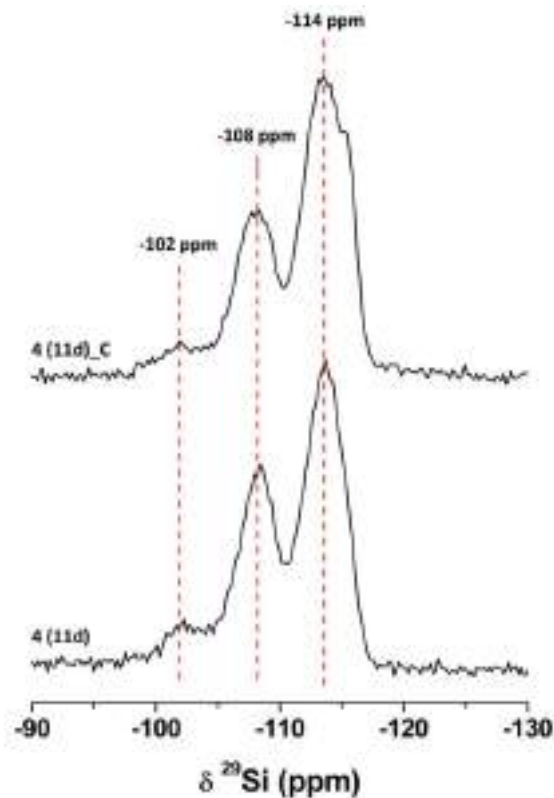


Figura 4. Espectros de RMN de ^{29}Si da zeólita STF obtidos da amostra 4 (11 d) antes (abaixo) e após a calcinação (acima).

Realizou-se também um estudo do estado do alumínio mediante RMN de sólido (Figura 5) para averiguar se obtiveram amostras sem esse elemento extrarede e seu comportamento ao calcinar. Os espectros resultantes confirmaram a completa inserção do heteroátomo na rede na amostra sintetizada, aparecendo alumínio tetraédrico (56 ppm) e pentacoordenado (26 ppm) [7]. No entanto, ao calcinar parte de este alumínio é extraído da rede formando alumínio octaédrico (0 ppm) e o alumínio pentacoordenado sofreu um deslocamento até 13 ppm.

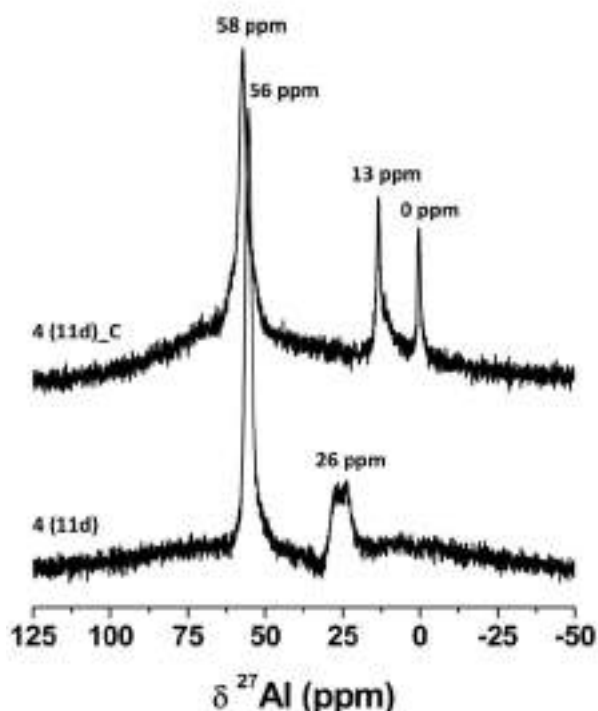


Figura 5. Espectros de RMN de ^{27}Al da zeólita STF obtidos da amostra 4 (11 d) antes (abaixo) e após a calcinação (acima).

As amostras foram analisadas mediante a técnica de XPS [8], observando a energia de ligação do Si $2p$ da amostra sem calcinar a 102,9 eV e da amostra calcinada a 102,7 eV. A energia de ligação do Al $2p$ (Figura 6), resultou em 73,6 eV para a amostra sem calcinar e 73,7 eV para a mesma calcinada. Com os dados de área foi possível calcular a razão Si/Al da superfície de cada amostra, sendo 22 para a amostra sem calcinar e 36 para a calcinada. Estes resultados indicam uma incorporação do alumínio mais efetiva nas camadas externas.

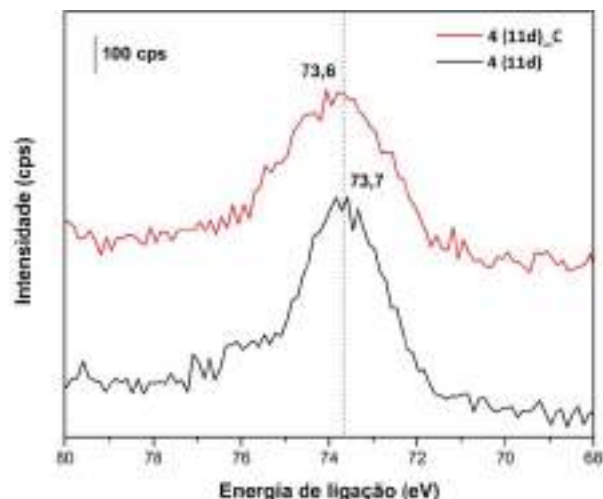


Figura 6. Espectros de RMN de ^{27}Al da zeólita STF obtidos da amostra 4 (11 d) antes (abaixo) e após a calcinação (acima).

4. Conclusões

Neste trabalho obteve-se um material zeolítico de topologia STF como comprovado pelos resultados de difração de raios-X. A efetiva introdução do alumínio na rede foi comprovada mediante RMN de sólido, apresentando razão Si/Al de 44 e 55 antes e após calcinação. Mediante o RMN de sólido de ^{27}Al comprovou-se a existência de alumínio tetraédrico e pentacoordenado na amostra antes de calcinar. Após a calcinação identificou-se alumínio octaédrico. Finalmente, compararam-se estes resultados com os obtidos por XPS onde foi observado que o alumínio na rede encontra-se nas camadas mais externas da zeólita.

5. Agradecimentos

Ao LABPEMOL, UFRN e UMA pelo espaço cedido e técnicas disponíveis para a realização das pesquisas e todo o apoio. A CAPES, FUNPEC e Petrobras, pelo incentivo econômico.

6. Referências

- [1] A.C.F. Coriolano; C.W.A. Medeiros; G.J.T. Fernandes; A.C. Lima; A.S. Araujo, *Revista Eletrônica de Petróleo e gás UNP*, 9-15 (2016).
- [2] D. Vitvarová; L. Lupínková; M. Kubu, *Microporous and Mesoporous Materials*, 210 (2015) 133.
- [3] Kalvachev, et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 177 (2013) 127.
- [4] Cundy e Cox, *Chem. Ver.*, 103 (2003) 663.
- [5] Y.M. Variani; A. Rojas; L. Gómez-Hortigüela; S.B.C. Pergher, *New Journal of Chemistry*, 40 (2016), 7968.

- [6] C. Baerlocher; L. B. McCusker; D. H. Olson. *Atlas of zeolite framework types*. 6. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [7] G. Giannetto P.; A. Montes R.; G. Rodríguez F. *Zeolitas. Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. Caracas: Edit. Innovación Tecnológica, 2000.
- [8] M. Gómez-Cazalilla, J. M. Mérida-Robles, A. Gurbani, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López. *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007), 1130.

NANOCATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADOS SOBRE UN SISTEMA PROTEÍNA DE CAPA-S/PARTÍCULAS POLIMÉRICAS: OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE P-NITROFENOL

Sofía Huggias^{a,d}, Patricia A. Bolla^{a,c}, María A. Serradell^{b,c}, Pablo J. Peruzzo^d, Mónica L. Casella^{a,*}

^a Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" - (CINDECA: UNLP – CONICET CCT La Plata), Calle 47 N° 257 (B1900AJK) La Plata, Argentina.

^b Cátedra de Microbiología, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), 47 y 115, La Plata, Argentina.

^c Universidad Nacional Arturo Jauretche (UNAJ), Av. Calchaquí 6200, Florencio Varela, Argentina.

^d Grupo Macromoléculas - Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA: UNLP – CONICET CCT La Plata), Diag. 113 y 64 (1900), La Plata, Argentina

*E-mail: casella@quimica.unlp.edu.ar; pbolla@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

En este trabajo se prepararon y caracterizaron bionanocatalizadores de platino soportados sobre un template formado por proteínas de capa-S y nanopartículas poliméricas. Las proteínas de capa-S utilizadas fueron aisladas de *L. kefir* y las nanopartículas poliméricas fueron a base de poliuretano y acrílico, sintetizados mediante el método del prepolímero y por polimerización en emulsión, respectivamente. Una vez obtenidos los catalizadores, se lo redujo con H₂ gaseoso a temperatura ambiente. Todos los sistemas fueron caracterizados por FTIR y microscopía electrónica de transmisión para evaluar la eficiencia de la síntesis de las nanopartículas poliméricas, la morfología del *template* proteína de capa-S/nanopartículas poliméricas y la distribución de tamaños de las partículas metálicas. Los catalizadores se emplearon en la reacción de reducción del *p*-nitrofenol con NaBH₄, la cual fue seguida espectrofotométricamente, midiendo la absorción del reactivo a 400 nm. Se obtuvieron conversiones de entre 80 y 100% para tiempos de reacción de entre 1 y 1.5 h, obteniéndose los mejores resultados con el catalizador soportado sobre el *template* capa-S de *L. kefir* 83111/acrílico. La excelente performance alcanzada se asigna a la capacidad del *template* proteínas de capa-S/nanopartículas poliméricas de actuar como guía del crecimiento y ensamblaje de las nanopartículas de platino.

Palabras clave: Capa-S, bionanocatalizadores poliméricos, Platino, *p*-nitrofenol

Abstract

In this work, platinum bionanocatalysts supported on a S-layer protein/polymeric nanoparticles template were prepared and characterized. The S-layer proteins used were isolated from *L. kefir*, and the polymer nanoparticles were based on polyurethane and acrylic, synthesized by the prepolymer method and by emulsion polymerization, respectively. Once the catalysts were obtained, they were reduced with H₂ at room temperature. All the systems were characterized by FTIR and transmission electron microscopy, in order to evaluate the efficiency of the polymer nanoparticle synthesis, the morphology of the S-layer protein/polymer nanoparticle template and the size distribution of the metal particles. The catalysts were used in the reduction of *p*-nitrophenol with NaBH₄, which was followed spectrophotometrically, measuring the absorption of the reagent at 400 nm. Conversions between 80 and 100% were obtained for reaction times between 1 and 1.5 h, achieving the best results with the catalyst supported on the template S-layer of *L. kefir* 83111/acrylic polymer. The excellent performance achieved is assigned to the ability of the S-layer protein/polymer nanoparticle template to act as a guide for the growth and assembly of platinum metallic nanoparticles.

Keywords: S-layer, polymeric bionanocatalyst, platinum, *p*-nitrophenol

1. Introducción

En los últimos años ha cobrado gran relevancia la utilización de nuevos nanomateriales en diferentes ramas de la ciencia. La nanobiotecnología se ocupa tanto del descubrimiento de nuevos bio-materiales en nanoescala como del desarrollo de nuevas técnicas experimentales y teóricas para la creación de nanosistemas innovadores y materiales nanoestructurados [1].

Los avances en la fisico-química de los polímeros permiten la preparación de nanopartículas de polímeros con una amplia gama de propiedades en condiciones controladas [2,3]. Actualmente es posible preparar una gran variedad de partículas poliméricas de diferente composición, tamaño y estructura, como por ejemplo en base a poliestireno y poliacrílicos, entre otros polímeros [4, 5]. Un tipo particular de estos sistemas coloidales son los microgeles y los nanogeles [6]. La mayor parte de los nanogeles sintéticos se producen a partir de la combinación adecuada de monómeros acrílicos [7].

Por otra parte, el área de la formación y manipulación de nanoestructuras se ha visto recientemente influenciado por el uso de plantillas biológicas que permiten transferir aspectos fundamentales de auto-ensamblaje biológico. Los materiales compuestos generados a partir de la combinación de nanopartículas y/o nanomateriales con proteínas ha sido un tema de estudio en los últimos años debido a la gran variedad de aplicaciones que estos sistemas prometen.

La adsorción de proteínas en partículas de polímero tiene una importancia significativa en diversas aplicaciones [8,9]. Entre ellas se destaca su utilización como soporte de nanocatalizadores a base de metales preciosos [10].

El elevado orden de las capas superficiales proteicas paracrystalinas de algunas bacterias se utilizaron como matrices para la producción de nanopartículas de platino, paladio, y oro sin modificaciones químicas [11,12,13]. Dentro de las proteínas superficiales con capacidad de formar plantillas se destacan las proteínas de capa-S. Estas proteínas, presentan una estructura regular bidimensional cuasi cristalina, constituidas por proteínas o glicoproteínas con un peso molecular que oscila entre los 40 y 200 kDa, con un espesor de 5 a 15 nm, y constituyen la envoltura celular más externa de muchas bacterias y arqueas [14]. La capa-S está compuesta por subunidades idénticas dispuestas periódicamente, lo cual conduce a una distribución espacial precisa de sitios con características fisicoquímicas particulares que pueden ser utilizadas para llevar a cabo una reacción química específica. Estas particulares características permiten emplear a las capas-S

como plantillas para la obtención de *clusters* metálicos con una estrecha distribución de tamaños de partícula [15].

Tomando en cuenta todas las consideraciones expuestas, la presente contribución explora la preparación y caracterización de nanobiocatalizadores de platino soportados sobre un sistema capa-S/polímero. Como test catalítico de los sistemas propuestos, se seleccionó la reducción de p-nitrofenol. Esta reacción no solamente es una “reacción catalítica modelo”, sino que además la reducción de nitroderivados como el p-nitrofenol se presenta como un gran desafío debido a la naturaleza contaminante de estos compuestos [16].

2. Experimental

2.1 Selección de cepas bacterianas.

Se utilizaron las cepas de *L. kefir* CIDCA 8348 y *L. kefir* CIDCA 83111 pertenecientes a la colección del Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA, CONICET-CIC-UNLP), disponibles en la Cátedra de Microbiología de la FCE de la UNLP. Las bacterias se cultivaron en caldo de Man-Rogosa-Sharpe (MRS) durante 48 h a 32°C, en aerobiosis.

2.2 Extracción de Proteínas de Capa-S

A partir de los cultivos en fase estacionaria en caldo MRS, ajustado a DO=1 a 600 nm, se obtuvieron las proteínas de capa-S de *L. kefir* CIDCA 8348 (**Sa**) y *L. kefir* CIDCA 83111 (**S**). Las células se cosecharon por centrifugación a 16000 g durante 20 min a 4°C. Después de la primera etapa de centrifugación, las células se lavaron tres veces por resuspensión repetida/centrifugación a 16000 g con buffer fosfato-salino (PBS). Después de las etapas de lavado, el sedimento se resuspendió en un volumen de 10 veces de buffer 5 x 10⁻² M Tris-Cl pH=7.2, clorhidrato de guanidinio 5 M, se agitó durante 20 min a temperatura ambiente, y se centrifugó a 40000 g durante 30 min a 10°C. El sobrenadante que contenía a la proteína de capa S se recogió y se centrifugó de nuevo a 40000 g durante 30 min a 10°C (2 veces). El sobrenadante clarificado se sometió a cromatografía de exclusión de tamaño utilizando una columna Superdex 200 (GE Healthcare). Las fracciones que contenían la capa S se agruparon y se dializaron frente a buffer 5 x 10⁻² M Tris pH=7.8, 10⁻³ M tetra acetato de etilendiamina (EDTA). Finalmente, las soluciones de capa S purificada se ajustaron para dar una concentración de proteína de stock de aproximadamente 5 x 10⁻⁶ M, y se almacenaron a 4°C. La pureza de la proteína de capa-S se evaluó

mediante electroforesis en gel de poliacrilamida dodecilsulfato de sodio (SDS-PAGE) y se tiñó con Coomassie Blue.

2.3 Obtención de nanopartículas poliméricas.

Como soporte de la proteína se utilizaron partículas de poliuretano (PU) y acrílico (AC) en dispersión acuosa. La dispersión acuosa de poliuretano se sintetizó empleando el método del prepolímero mediante la poliadición de diisocianato de isoforona (IPDI), polipropilenglicol (Voranol 2110; Mn=1000 Da), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y ácido 2,2-bis(hidroximetil) propiónico (DMPA). El prepolímero obtenido fue dispersado en agua en presencia de hidrazina (extensor de cadena) y posteriormente fue sometido a una polimerización en dispersión empleando persulfato de potasio como iniciador (KPS). Para obtener el polímero acrílico, se realizó una polimerización en emulsión de una mezcla de metacrilato de metilo (MMA), acrilato de n-butilo (BuA) y ácido metacrílico (MAA) en una relación de 45/53/2 %p/p, en presencia de dodecilsulfato de sodio como emulsionante (2%p/p respecto de la masa de monómeros acrílicos) empleando KPS como iniciador. En ambos casos se siguió el protocolo propuesto por P. Peruzzo et al. obteniéndose dispersiones acuosas de aproximadamente 30 %p/p de contenido de sólidos. Las dispersiones fueron purificadas mediante diálisis contra agua (membrana PVDF Spectra/Por(R) Biotech, MWCO=106 Da). [17].

2.4 Preparación y caracterización de los soportes catalíticos proteína de capa-S/nanopartículas poliméricas.

Se prepararon cuatro soportes empleando las dos proteínas de capa-S aisladas y los dos polímeros preparados, a saber: SAC, SaAC, SPU y SaPU. La adsorción de las proteínas S y Sa sobre las partículas poliméricas de PU y AC, se llevó a cabo poniendo en contacto durante 24 h y a 25°C, 500 µL de solución de proteína (aprox. 1 mg/mL) con 450 µL o 370 µL de dispersión acuosa de polímero al 1 %p/p para el caso de S o Sa, respectivamente. Los soportes se obtienen por atracción electrostática entre las nanopartículas de polímero y la proteína. Transcurrido el período de contacto, los sólidos se centrifugaron, eliminando el sobrenadante con la proteína libre (no fijada en el sólido).

Los soportes obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) mediante la técnica de DRIFT empleando un equipo NICOLET 370 (Thermo), adquiriendo 64 barridos por experimento con una resolución de 4 cm⁻¹. Su morfología fue evaluada

mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) empleando un equipo JEM 1200 EX II-JEOL. Las dispersiones convenientemente diluidas fueron secadas sobre grillas de cobre con recubrimiento de carbón y teñidas con ácido fosfotúngstico al 1% previo a su observación.

2.5 Preparación y caracterización de catalizadores de Pt soportados.

La preparación de los bionanocatalizadores de platino empleando los cuatro soportes sintetizados, se realizó utilizando soluciones de clorocomplejos de platino 1% p/v, con posterior reducción de la fase metálica con H₂ gaseoso. Típicamente, 900µL de suspensión acuosa del soporte se puso en contacto con 100 µL de solución de (NH₄)₂PtCl₄ 1% p/v durante 24 h a 25°C. A continuación, el sistema se centrifugó a 8500 rpm y se colectaron ambas fracciones. Se realizaron lavados exhaustivos por resuspensión repetida y centrifugación a 8500 rpm, recuperando ambas fracciones. Los sobrenadantes se conservaron a fin de determinar el contenido de Pt no depositado sobre el soporte; el sólido corresponde al catalizador a evaluar. El catalizador se resuspendió en 5 mL de agua nanopura y se redujo en corriente de H₂ a 25°C. Los catalizadores así obtenidos se designan: Pt/SaAC, Pt/SAC, Pt/SaPU y Pt/SPU. La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo fundamentalmente por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las grillas de cobre recubiertas de carbón-coated sobre las que se colocó el catalizador se analizaron en un microscopio JEOL modelo 1200EX operado a una tensión de aceleración de 80 kV.

2.6 Actividad catalítica. Aplicación en la reacción de reducción de p-nitrofenol.

Los cuatro catalizadores Pt/SaAC, Pt/SAC, Pt/SaPU y Pt/SPU, así como un catalizador convencional 1% Pt/C fueron evaluados en la reacción de reducción en fase acuosa de p-nitrofenol a presión atmosférica. En cada ensayo, 0.3 mL de suspensión del catalizador se evaluó frente a una mezcla de reacción compuesta por de 0.3 mL de p-nitrofenol 2.5 x 10⁻⁵ M y 0.7 mL de NaBH₄ 1M. El avance de la reacción se siguió por espectroscopía UV-visible (espectrofotómetro Cintra 20, GBC Scientific Equipment) midiendo el cambio de absorbancia asociada a la reducción de p-nitrofenol.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de las proteínas de capa-S.

A fin de conocer el despliegue estructural que presentan las proteínas de capa-S que se utilizaron

como *template* para los nuevos catalizadores, se obtuvieron imágenes de microscopía TEM. En la **Figura 1** se muestran las imágenes obtenidas de la proteína purificada. Se observan arreglos regulares de la proteína con tendencia hacia una geometría hexagonal de partículas nanométricas de dimensión entre 30-40 nm. Este ordenamiento regular hace a la proteína un candidato adecuado para la constitución de catalizadores nanoestructurados. Sin embargo, la resolución debería ser mayor para tener una idea más acabada de la estructura.

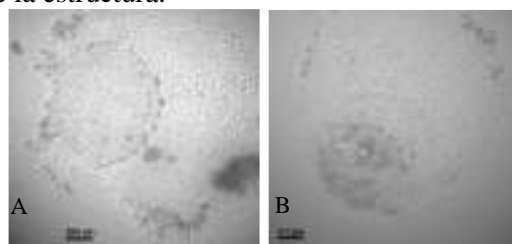


Figura 1: imagen TEM de proteínas de capa-S de *L. kefir*. Proteína de capa-S 8348 (A), proteína de capa-S 83111 (B).

3.2 Caracterización del template polímero/proteína.

Los espectros FTIR de los polímeros PU y AC, las proteínas (S y Sa) y los soportes SAC, SaAC, SPU y SaPU se presentan en la Figura 2. El espectro del polímero acrílico AC presentó sus bandas características localizadas en 1734 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), 1168 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$) y una banda débil en 3440 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$). Por su parte, el PU presentó bandas a 3380 cm^{-1} ($\nu\text{N-H}$), 1710 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$; llamada Amida I) y 1537 cm^{-1} ($\delta\text{N-H} + \nu\text{C-N}$, llamada Amida II) características de los enlaces uretano. En ambos polímeros se observaron las contribuciones asignadas a los estiramientos C-H (2875 a 2960 cm^{-1}). En el caso de las proteínas, éstas presentaron las señales típicas tales como una banda ancha alrededor de 3300 cm^{-1} ($\nu\text{N-H}$), una banda a $1650\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C=O}$, Amida I), otra a 1535 cm^{-1} ($\delta\text{N-H} + \nu\text{C-N}$ Amida II), y la banda Amida III a $1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ [18,19]. Los espectros FTIR de los soportes presentaron la contribución de las bandas típicas de ambos componentes. Además, se observó una nueva contribución a 1629 cm^{-1} y un desplazamiento de la banda Amida II de la proteína hacia mayor número de onda debido a la interacción entre ambos materiales como puede observarse en la región ampliada de los espectros.

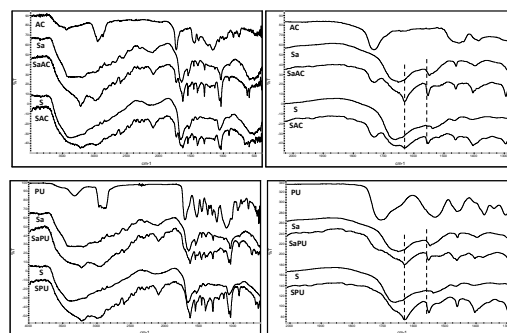


Figura 2: Espectros FTIR de los polímeros, proteínas y soportes preparados en base a AC (a y b) y PU (c y d). Las imágenes de la derecha corresponden a un detalle de la región 1500- de los grupos carbonilo.

Además, las imágenes TEM mostraron la presencia de un depósito de la proteína en torno a las nanopartículas poliméricas, como se muestra en la Figura 3 para el caso del soporte SAC.

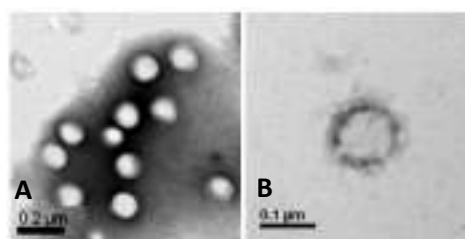


Figura 3. Imagen TEM, tinción negativa, de nanopartículas poliméricas AC (A) y sistema proteína/polímero SAC (B).

3.3 Caracterización del catalizador Pt/proteína/polímero.

La estructura de los catalizadores preparados, **Pt/SaAC**, **Pt/SAC**, **Pt/SaPU** y **Pt/SPU**, se estudió mediante microscopía de transmisión TEM. A modo de ejemplo, en la Figura 4 se presentan imágenes correspondientes a los catalizadores **Pt/SAC** y **Pt/SPU**, donde se observan claramente las nanopartículas de platino dispersas sobre el correspondiente soporte, obteniéndose nanopartículas compuestas con morfología de tipo "strawberry".

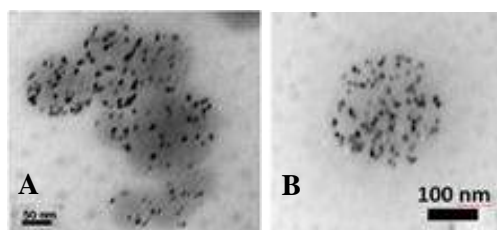


Figura 4. Imagen TEM de los catalizadores **Pt/SAC** (A) y **Pt/SPU** (B).

Las distribuciones de tamaño de partícula de platino metálico correspondientes a cada uno de los catalizadores se muestran en la Figura 5. El tamaño

de las partículas de platino fue determinado utilizando el software ImageJ.

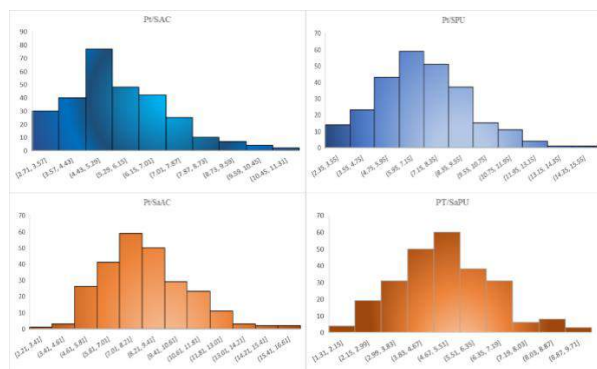


Figura 5. Tamaño de partículas de Pt (nm) para los catalizadores **Pt/SAC**, **Pt/SPU**, **Pt/SaAC** y **Pt/SaPU** (de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo).

Para estimar el tamaño promedio (d_{TEM}) de las partículas a partir de las imágenes TEM, se consideró que las partículas eran esféricas y se utilizó la ecuación 1.

$$d_{TEM} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (1)$$

La dispersión metálica (D) se calcula a partir del valor de d_{TEM} , mediante la ecuación 2.

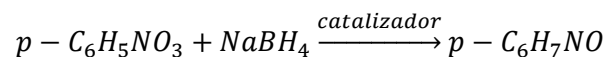
$$D = \frac{6M_{Pt} \sum n_i d_i^2}{\sigma \rho_{Pt} \sum n_i d_i^3} \quad (2)$$

donde M_{Pt} y ρ_{Pt} son la masa molar y la densidad del Pt, respectivamente; n_i es el número de partículas con un diámetro d_i y σ es el área ocupada por 1 mol de Pt sobre la superficie ($3,75 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$). El tamaño de las nanopartículas de Pt así como la dispersión global de Pt obtenida se presentan en la Tabla 1. Los diámetros de las nanopartículas de Pt varían entre 5.92 y 9.53 nm, siendo las más pequeñas las correspondientes al catalizador Pt/SaPU (Tabla 1). Los valores obtenidos son mayores que los logrados al soportar el platino directamente sobre la proteína de capa-S (3.74 nm [20]), lo cual es indicativo de la influencia de las nanopartículas poliméricas en la generación del catalizador.

Tabla 1. Característica de los catalizadores Pt/proteína/polímero.

| Catalizador de Pt | Polímero | Proteína | d_{TEM} (nm) | Dispersión metálica (%) |
|-------------------|-------------|----------|----------------|-------------------------|
| Pt/SAC | Acrílico | 83111 | 6.52 | 22 |
| Pt/SPU | Poliuretano | 83111 | 8.47 | 17 |
| Pt/SaAC | Acrílico | 8348 | 9.53 | 15 |
| Pt/SaPU | Poliuretano | 8348 | 5.92 | 24 |

3.4 Actividad catalítica. Aplicación en la reacción de reducción de p-nitrofenol.



EL p-nitrofenol en presencia de $NaBH_4$ da como resultado p-nitrofenolato el cual presenta pico de máxima absorción a 400nm, que permanece inalterado en el tiempo en ausencia de catalizador. En presencia de catalizador, a medida que transcurre el tiempo, los espectros de absorción muestran la gradual desaparición del pico a 400 nm que se acompaña del desarrollo concertado de una banda menos intensa a 300 nm correspondiente a la formación de p-aminofenol (Figura 6). Los espectros UV también exhiben un punto isobéptico entre estas dos bandas de absorción, lo que indica que solo estas dos especies, el p-nitrofenol y el p-aminofenol, influyen en la cinética de la reacción.

La adición de pequeñas cantidades de catalizador Pt/proteína/polímero provoca una disminución en la intensidad de la banda a 400 nm con conversiones que van entre 78 y 100% dependiendo del tipo de catalizador utilizado (Figura 7).

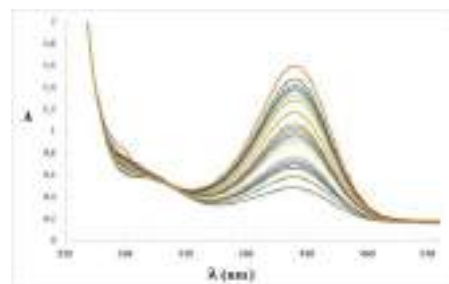


Figura 6. Espectro de absorción de p-nitrofenolato a diferentes tiempos de reacción.

Estos valores se obtienen al cabo de no más de 90 min de reacción siendo este tiempo variable para cada catalizador estudiado. Se ensayo también un catalizador de 1%Pt/C y en las mismas condiciones se obtuvo una conversión por debajo del 10% al cabo de 90 min.

Los catalizadores en base acrílica presentaron una mejor eficiencia respecto a los poliuretanos, observándose conversiones de 100% al cabo de 60-70 min de reacción. En particular, aquellos constituidos por proteína S presentaron el mejor desempeño en términos de conversión Tabla 2. Estos resultados indican que las nanoestructuras Pt/Capa-S/polímero pueden catalizar con éxito la reacción de reducción.

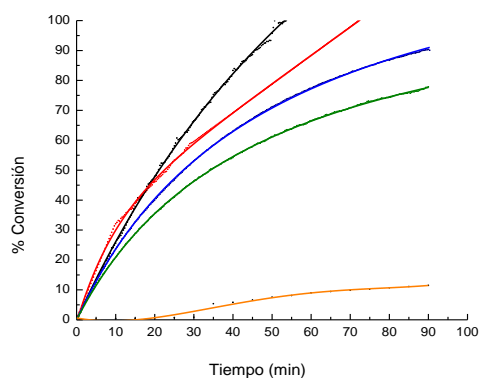


Figura 7. Porcentaje de conversión en función del tiempo de reacción Pt/SAC —, Pt/SPU —, Pt/SaAC —, Pt/SaPU — y CC —.

La elevada eficiencia de los catalizadores estudiados podría deberse al tamaño nanométrico de las partículas de Pt y a la gran dispersión metálica sobre el soporte. El pequeño tamaño de estas partículas genera una alta relación átomo de Pt superficial/átomo de Pt bulk generando una gran superficie expuesta activa para la reacción de hidrogenación. El 50% de conversión se llega más rápidamente para los catalizadores acrílicos (20 min) que lo poliuretanos (27-35min), aproximadamente.

Cabe destacar que al final de la reacción el catalizador permaneció inalterado macroscópicamente y la solución se tornó translúcida lo que también indica el final de la reacción.

Tabla 2. Actividad catalítica.

| Catalizador de Pt | Velocidad inicial (moles/min) | Tiempo de reacción (min) | Conversión (%) |
|-------------------|-------------------------------|--------------------------|----------------|
| Pt/SAC | 2.60 | 60 | 100 |
| Pt/SPU | 2.76 | 90 | 90 |
| Pt/SaAC | 4.19 | 70 | 100 |
| Pt/SaPU | 2.47 | 90 | 78 |
| Pt/C | -- | 90 | 10 |

4. Conclusiones

Se obtuvieron nanocatalizadores poliméricos de Pt, utilizando como *template* proteínas de capa-S de dos cepas diferentes de *L. kefiri* soportadas sobre acrílico y poliuretano. Estos catalizadores resultaron activos para la reducción de *p*-nitrofenol en presencia de NaBH₄, con altos porcentajes de conversión, en particular aquellos que contienen soporte acrílico y capa-S.

5. Agradecimientos

Agradecemos al CONICET (PIP 0276) y PIO-UNAJ por el financiamiento aportado para el desarrollo de este trabajo.

6. Referencias

- [1] D. A. Phoenix and W. Ahmed, Nanobiotechnology. Manchester, U.K.: One Central Press (2014).
- [2] Rao & Geckeler. Progress in Polymer Science 36 (2011) 887–913.
- [3] C. Vauthier, K. Bouchemal Pharmaceutical Research 26 (2009) 1025-1058.
- [4] A. Búcsi, Forcada J, Gibanel S, Héroguez V, Fontanille M, Y. Gnanou Macromolecules 31 (1998) 2087-2097.
- [5] V. Mittal Advanced Polymer Nanoparticles: Synthesis and Surface Modifications CRC Press Taylor & Francis Group 2010.
- [6] LA. Lyon, MJ. Serpe (Editores). Hydrogel Micro and Nanoparticles. John Wiley & Sons, 2012.
- [7] AK. Gaharwar, NA. Peppas, Khademhosseini A. Biotechnology and Bioengineering. 111 (2014) 441–453.
- [8] Y. Hoshino, H. Lee, Y. Miura. Polymer Journal 46 (2014) 537-545.
- [9] J-H. Kim, J-Y. Yoon. Protein adsorption on polymer particles. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Marcel Dekker (Editor), 2002.
- [10] N.J. Creamer, I.P. Mikheenko, P.Yong, K. Deplanche, D. Sanyahumbi, J. Wood, K. Pollmann, M. Merroun, S. Selenska-Pobell, L.E. Macaskie. Catalysis Today 128 (2007) 80–87.
- [11] R.Wahl, M.Mertig, J. Raff, S. Selenska-Pobell, W.Pompe Advanced Materials, 13 (2001) 736-740.
- [12] K. Fahmy, M. Merroun, K. Pollmann, J. Raff, O. Savchuk, C.Hennig, S.elenska-Pobell. Biophysical Journal. 91 (2006) 996-1007.
- [13] U.Jankovski, M. Merroun, S.Selenska-Pobell, K. Fahmy. Spectroscopy. 24 (2010) 177-181.
- [14] M. Sára, U.B. Sleytr. J. Bacteriol. 182 (2000) 859-868.
- [15] M. Mertig, R. Kirsch, W. Pompe, H. Engelhardt. Eur. Phys. J. D. 9 (1999) 45.
- [16] P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang, D. Astruc, Coordination Chemistry Reviews 287 (2015) 114.
- [17] P. J. Peruzzo, P. S. Anbinder, O.R. Pardini, C.A. Costa, C.A. Leite, F. Galembeck, J.I. Amalvy, J Appl Polym Sci, 5 (116) (2010) 2694–2705.
- [18] A. Barth, *Biochimica et Biophysica Acta* 1767 (2007) 1073.
- [19] S.E. Glassford, B. Byrne, S.G. Kazarian, *Biochimica et Biophysica Acta* 1834 (2013) 2849.
- [20] P.A. Bolla, A. Sanz, S. Huggias, J.F. Ruggera, M.Á. Serradell, M.L. Casella, Actas del XX Congreso Argentino de Catálisis, (2017) ID194

CATALIZADORES ZEOLÍTICOS NANOCRISTALINOS: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES CATALÍTICAS

E. M. Gallego*, C. Paris, M. R. Díaz-Rey, M. E. Martínez-Armero, J. Martínez-Triguero, C. Martínez, M. Moliner, A. Corma

Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Avenida de los Naranjos s/n, 46022 València, Spain.

**E-mail: evgalsa1@itq.upv.es*

Resumen

El interés en la síntesis de zeolitas con un tamaño de cristal menor de 100 nm, zeolitas nanocristalinas, se ha incrementado en la última década debido tanto a sus aplicaciones catalíticas convencionales como a nuevos usos relacionados con la nanomedicina o su empleo como sensores químicos [1]. En la bibliografía se recogen múltiples metodologías que permiten la síntesis de zeolitas en la escala nanométrica [1]. En general, los métodos descritos que permiten un buen control de la composición química final del sólido y altos rendimientos de síntesis requieren el empleo de agentes directores de estructura (ADEs) complejos, con largas cadenas alifáticas [2].

En nuestro trabajo presentamos una nueva metodología de síntesis de zeolitas nanocristalinas con estructuras clásicas, Beta y ZSM-5, obtenidas con excelentes rendimientos finales ($\geq 90\%$) y utilizando butil-amonios cuaternarios de estructura sencilla como ADEs [3]. El método permite la síntesis de zeolitas nanocristalinas con tamaños de cristal entre ~10-20 nm y relaciones Si/Al ~ 15-30.

La capacidad catalítica de las nanozeolitas sintetizadas se ha evaluado en procesos químicos de interés industrial, como la alquilación de benceno con propileno o la transformación de metanol a olefinas (MTO), mostrando mejores resultados catalíticos que zeolitas comerciales.

Palabras clave: zeolitas, Beta, ZSM-5, nanocristales, catálisis.

Abstract

The synthesis of nanosized zeolites has received significant attention in recent years, since the reduction of the crystalline particle size to the nanometer scale (below 100 nm) not only provides improved properties for traditional catalytic applications, but also allows their use in emerging applications, such as nanomedicine or chemical sensing [1]. There are several methodologies in the literature allowing the crystallization of nanosized zeolites [1]. It can be observed that those synthesis procedures permitting the formation of nanosized zeolites with high solid-yields and well-controlled chemical compositions often require the use of bulky organic structure-directing agents (OSDAs), mainly presenting long aliphatic chains [2].

Here, we present the use of new simple alkyl-ammonium OSDAs, which directs the formation of nanosized high-silica zeolites, including Beta and ZSM-5, under hydrothermal synthesis conditions with excellent solid yields ($\geq 90\%$) [3]. These OSDAs allow controlling the Si/Al molar ratio of the resultant nanosized zeolites (Si/Al ~ 15-30) with average particle sizes between ~10-20 nm.

The catalytic behavior of the nanosized zeolites has been evaluated on industrially relevant chemical processes, such as the alkylation of benzene with propylene or methanol to olefins (MTO), presenting better catalytic performance than other commercial zeolites.

Keywords: zeolites, Beta, ZSM-5, nanosized, catalysis.

1. Introducción

La síntesis de zeolitas nanocrystalinas ha recibido un interés especial en la última década, no sólo porque la reducción del tamaño de cristal a la escala nanométrica (<100 nm) mejora las propiedades catalíticas, sino también por su uso en nuevas aplicaciones emergentes (optoelectrónica, sensores químicos, etc.) [1]. Existe una amplia variedad de metodologías descritas en la literatura que permiten la cristalización de zeolitas con tamaños de cristal pequeño, aunque de manera general aquellas que permiten controlar eficientemente la composición química y presentar altos rendimientos de síntesis requieren de la presencia de agentes directores de estructura (ADEs) voluminosos, con largas cadenas alifáticas [2].

En el presente trabajo, se propone el uso de nuevos ADEs alquilamonios sustituidos sencillos, como los representados en la *Figura 1*, para la síntesis directa de zeolitas nanocrystalinas de tipo Beta y ZSM-5, con diferentes relaciones Si/Al y buenos rendimientos de síntesis (en torno al 90%) [3]. Las propiedades catalíticas de dichas nanozeolitas han sido estudiadas en distintas reacciones de interés industrial, como la alquilación de benceno para obtener cumeno con las zeolitas tipo Beta, o la transformación de metanol a olefinas usando zeolitas ZSM-5 [3].

2. Experimental

La composición de los geles estudiados cumple las relaciones molares $\text{SiO}_2 : 0.017\text{-}0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.4 \text{ OSDA(OH)} : 15 \text{ H}_2\text{O}$. Tras 14 días a 150°C, los geles resultantes son filtrados y los sólidos obtenidos calcinados en aire a 550°C.

Los materiales obtenidos son caracterizados por difracción de rayos X (DRX), análisis químico (ICP), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y transmisión (TEM), adsorción-desorción de N_2 , resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos y medidas de acidez superficial por espectroscopia infrarroja (FT-IR) tras adsorción-desorción de piridina.

La actividad catalítica de las zeolitas tipo Beta nanocrystalinas se evalúa para la reacción de alquilación de benceno a cumeno con propileno (condiciones de reacción: 3.5 MPa, 398 K, $\text{WHSV}=25 \text{ h}^{-1}$, $\text{B/P}=3.5$) y la oligomerización de 1-penteno (condiciones de reacción: 4.0 MPa, 473 K, $\text{WHSV}=14.3\text{-}25 \text{ h}^{-1}$, $\text{C}_5^=: \text{C}_7=60:40$ (molar)).

La actividad catalítica de las nanozeolitas tipo ZSM-5 se ha comprobado para la conversión de metanol a olefinas (condiciones de reacción: 723

K, $\text{WHSV}=10 \text{ h}^{-1}$).

3. Resultados y discusión

La *Figura 1* recoge los ADEs utilizados en el presente estudio, y la *Figura 2* las condiciones de síntesis en las que se obtienen las zeolitas nanocrystalinas de tipo ZSM-5 o Beta.

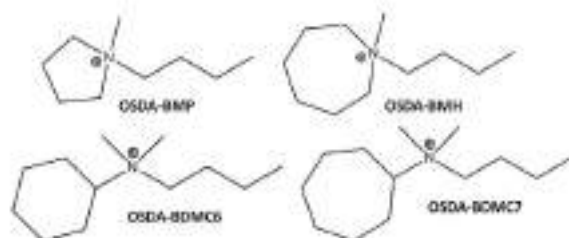


Figura 1. Agentes directores de estructura (ADEs) utilizados para la síntesis de zeolitas Beta y ZSM-5 nanocrystalinas.

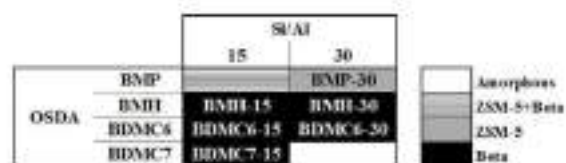


Figura 2. Diagrama de fases (condiciones de síntesis: $\text{OSDA/Si}=0.4$; $\text{H}_2\text{O/Si}=15$; $\text{T}=150^\circ\text{C}$; $\text{t}=14 \text{ d}$).

Se observa como el ADE-BMP (ver *Figura 1*), con un anillo de cinco miembros, permite la obtención de la zeolita ZSM-5 nanocrystalina con relaciones $\text{Si/Al}=30$. Para conseguir la zeolita Beta nanocrystalina es necesario emplear ADEs con un anillo más voluminoso, que permitirá la cristalización de zeolitas de poro más grande, como la zeolita Beta. En este sentido, se han estudiado distintos amonios cuaternarios como ADEs con anillos de seis y siete miembros, obteniéndose con todos ellos la formación de la zeolita Beta con relaciones $\text{Si/Al}=15\text{-}30$.

La *Tabla 1* recoge los resultados del análisis químico, rendimientos de síntesis y tamaño medio de cristal (estudios de FESEM y TEM) para las muestras sintetizadas. Estos sólidos se comparan con las zeolitas obtenidas utilizando el agente director clásico para las estructuras ZSM-5 (hidróxido de tetrapropilamonio, TPA) y Beta (hidróxido de tetraetilamonio, TEA), en análogas condiciones de síntesis. Son destacables los altos rendimientos de sólido final empleando los nuevos ADEs, superiores al 90%, frente al uso de los comerciales. También hay que resaltar la reducción del tamaño de cristal para ambos materiales (10-20 nm) utilizando los ADEs propuestos en la *Figura 1*

frente a los ~35-40 nm de la nanoBeta sintetizada con TEA o la ZSM-5 con cristales entre 200-250 nm obtenida con TPA.

Tabla 1. Análisis químico, rendimiento, y tamaño medio de cristal para las muestras estudiadas.

| Muestra | (Si/Al) _{ICP} | Rend. (wt%) | Tamaño cristal (nm) |
|----------|------------------------|-------------|---------------------|
| BMP-30 | 33.2 | 92 | 10-15 |
| TPA-30 | 31.8 | 68 | 200-250 |
| BMH-15 | 15.6 | 98 | 10-15 |
| BMH-30 | 29.9 | 91 | 10-15 |
| BDMC6-15 | 15.6 | 95 | 10-15 |
| BDMC6-30 | 26.2 | 96 | 15-20 |
| BDMC7-15 | 16.9 | 98 | 15-20 |
| TEA-15 | 15.5 | 53 | 35-40 |

En la *Tabla 2* se muestran los resultados de las propiedades texturales de las muestras. Todas las zeolitas nanocristalinas estudiadas presentan una mayor área externa en comparación con las zeolitas obtenidas empleando los ADEs comerciales. Estos resultados son esperables, de acuerdo al menor tamaño de cristal para estas muestras. La *Figura 3* recoge las imágenes de microscopía TEM para las zeolitas sintetizadas, mostrándose la naturaleza nanocristalina de las mismas (10-20 nm).

Tabla 2. Propiedades texturales.

| Muestra | Área BET (m ² /g) | Área Ext. (m ² /g) | Área Microp. (m ² /g) |
|----------|------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| BMP-30 | 514.2 | 193.8 | 320.4 |
| TPA-30 | 360.2 | 11.1 | 349.1 |
| BMH-15 | 732.7 | 333.4 | 399.3 |
| BMH-30 | 681.8 | 252.2 | 429.6 |
| BDMC6-15 | 686.9 | 303.3 | 378.8 |
| TEA-15 | 530.6 | 134.0 | 396.7 |

Desde el punto de vista de aplicabilidad catalítica las nanozeolitas sintetizadas se han estudiado en reacciones de interés industrial, donde el uso de catalizadores con una mayor superficie externa facilitará la accesibilidad de los reactivos a los centros activos y disminuirá la desactivación del catalizador a lo largo del proceso por formación de coque.

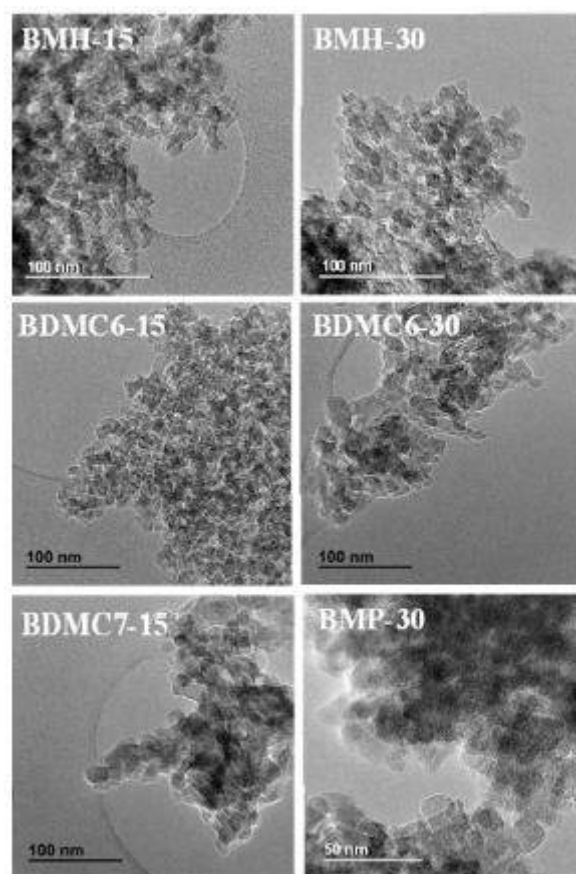


Figura 3. Imágenes TEM de las nanozeolitas Beta y ZSM-5 sintetizadas.

La muestra BMP-30, ZSM-5 nanocristalina, fue estudiada en la reacción de transformación de metanol a olefinas. Los resultados se comparan con los correspondientes a la ZSM-5 sintetizada con el agente clásico TPA. La *Figura 4* muestra la gran mejora existente en el tiempo de vida media del catalizador, consecuencia directa de la disminución del tamaño de cristal.

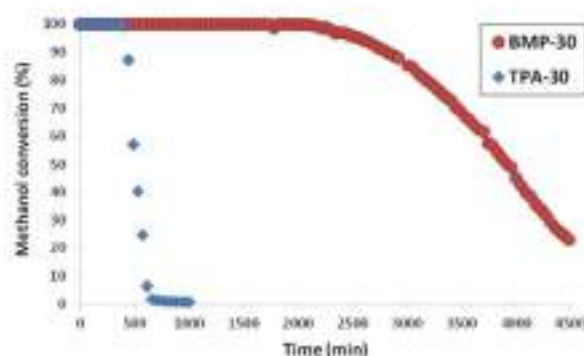


Figura 4. Conversión de metanol utilizando catalizadores tipo ZSM-5 (T=723K, WHSV=10h⁻¹, Wcat=50mg).

Las zeolitas nanocristalinas tipo Beta se estudiaron en dos procesos catalíticos diferentes: la

obtención de cumeno a partir de benceno mediante la reacción de alquilación de benceno con propileno (Figura 5), y la oligomerización de olefinas ligeras en combustibles líquidos (Figura 6). La nanoBeta BDMC6-15 presenta una mayor conversión y una menor desactivación para ambas reacciones en comparación con la Beta nanocristalina sintetizada con TEA.

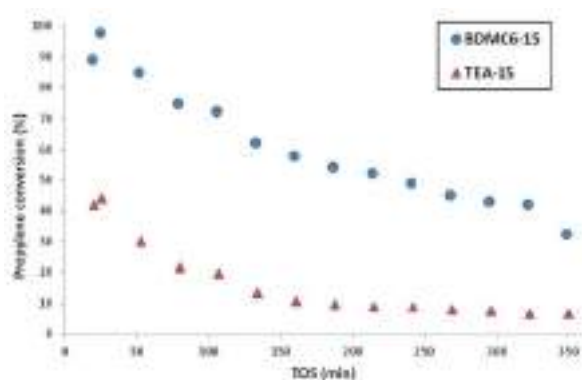


Figura 5. Conversión en la alquilación de benceno a cumeno con propileno utilizando catalizadores tipo Beta ($P=3.5$ MPa, $T=398$ K, $WHSV=25$ h⁻¹, $B/P=3.5$).

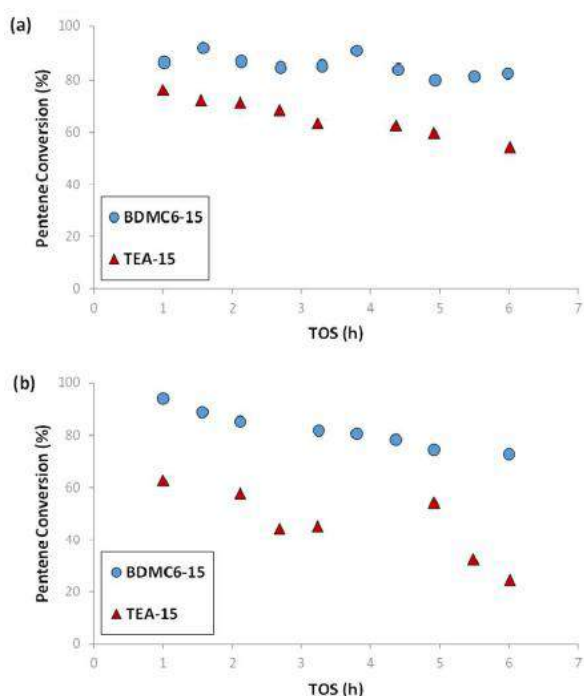


Figura 6. Conversión en la oligomerización de 1-penteno utilizando catalizadores tipo Beta ($P=4.0$ MPa, $T=473$ K, $WHSV=14.3$ h⁻¹ (a) y 25 h⁻¹ (b), $C_5:C_7=60:40$ (molar)).

4. Conclusiones

Se ha logrado la síntesis de zeolitas Beta y ZSM-5 nanocristalinas ($\approx 10-20$ nm) con distintas relaciones Si/Al (15-30) y buenos rendimientos

($>90\%$), utilizando alquilamonios sustituidos sencillos como ADEs. Estas nano-zeolitas sintetizadas presentan mejores propiedades catalíticas en comparación con otras zeolitas comerciales de semejantes características.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el gobierno de España-MINECO a través de los programas “Severo Ochoa” (SEV 2012-0267), MAT2015-71261-R y CTQ2015-70126-R; por la Unión Europea, RC-AdG-2014-671093 (SynCatMatch); y la Fundación Ramón Areces, en el programa “Life and Materials Science”. E. M. G. y M. R. D.-R. agradecen sus becas predoctorales al programa “La Caixa-Severo Ochoa” International PhD Fellowships (call 2015). M. E. M.-A. agradece a MINECO por la beca predoctoral BES-2013-066800. Agradecemos la ayuda y soporte técnico obtenidos del servicio de Microscopía Electrónica de la UPV.

6. Referencias

- [1] S. Mintova, M. Jaber, V. Valtchev, *Chemical Society Reviews*, 44 (2015) 7207.
- [2] (a) O. Larlus, S. Mintova, S. T. Wilson, R. R. Willis, H. Abrevaya, T. Bein, *Microporous and Mesoporous Materials*, 142 (2011) 17; (b) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, 461 (2009) 246.
- [3] E. M. Gallego, C. Paris, M. R. Díaz-Rey, M. E. Martínez-Armero, J. Martínez-Triguero, C. Martínez, M. Moliner, A. Corma, *Chemical Science*, 8 (2017) 8138.

DESHIDRATACIÓN DE GLICERINA SOBRE H-ZSM-5 MODIFICADA POR TRATAMIENTO ALCALINO CON Na₂CO₃

Camila Lago*, Bruno Oscar Dalla Costa, Hernán Decolatti, Carlos A. Querini

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE (UNL-CONICET). Santiago del Estero 2654- Santa Fe, S3000AOJ, Argentina.

*E-mail: clago@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se estudiaron zeolitas H-ZSM-5 modificadas por tratamiento alcalino, en la reacción de deshidratación de glicerol a acroleína en fase gas. Los tratamientos alcalinos fueron efectuados empleando soluciones de Na₂CO₃ de diferentes concentraciones, seguidos de dos intercambios iónicos consecutivos con NH₄NO₃ a fines de recuperar la forma protónica del material. A fines de preservar la cristalinidad y la estructura de la zeolita, se seleccionaron condiciones de tratamiento de leves a moderadas, removiéndose selectivamente silicio y manteniendo prácticamente invariable el contenido de aluminio del material. Este tratamiento tiene importantes ventajas respecto del tratamiento alcalino con NaOH al mismo pH. Se remueve selectivamente mayor cantidad de silicio, sin alterar el contenido de aluminio, al mismo tiempo que el rendimiento del material sintetizado respecto del de partida es notoriamente mayor (85% vs. 25%). Como resultado, los tratamientos con soluciones de Na₂CO₃ permiten lograr múltiples ventajas: incrementos en la mesoporosidad y el área externa, aumento en la cantidad total de sitios, y cambios en la naturaleza y accesibilidad de los sitios activos. La actividad y selectividad de los catalizadores modificados aumentó considerablemente. Asimismo, se observó una menor desactivación por depósitos de coque en las zeolitas tratadas.

Palabras clave: deshidratación, glicerol, zeolitas, desilicación, acroleína.

Abstract

Modified H-ZSM-5 zeolite catalysts were studied for the dehydration of glycerol to acrolein in gas phase. The modifications were made by alkaline treatment using Na₂CO₃ solutions of different concentrations, followed by consecutive ion exchanges with NH₄NO₃ solution in order to recover the acidic form of the materials. The mild conditions selected (alkali concentrations, time and temperature) allowed to preserve the crystallinity and framework characteristic in the zeolite, selectively removing silicon while maintaining practically all the aluminum content. This process has important advantages over the alkaline treatment with NaOH at the same pH, such as high selectivity to remove silicon instead of aluminum, and in addition the yield of synthesized material respect to the initial mass is markedly higher (85% vs 25%). As result, this treatment with Na₂CO₃ solutions leads to multiple positive effects as: increments in the mesoporosity and external surface area, increase of the total amount of acid sites, and changes in the nature and accessibility to these active sites. The activity and selectivity for the catalyst was greatly improved. Further, the deactivation by coke deposition was attenuated.

Keywords: dehydration, glycerol, zeolites, desilication, acrolein.

1. Introducción

Como consecuencia de la sobreoferta de glicerol a bajo costo así como también de su carácter renovable, éste se ha convertido en una materia prima de gran interés para la producción de commodities y pseudocommodities [1,2]. La deshidratación de glicerol conduce principalmente a la formación de dos importantes productos químicos: hidroxiacetona y acroleína. Actualmente la acroleína se obtiene por oxidación parcial de propileno, empleando una mezcla de óxidos metálicos como catalizador [3]. En consecuencia, la producción de acroleína a partir de glicerol representa una alternativa económica y sustentable para reemplazar la tecnología empleada actualmente. La acroleína se usa en la producción de ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, polímeros superabsorbentes, detergentes, fragancias, colorantes y agroquímicos como metionina entre otros [4-6]. La producción de acroleína por deshidratación de glicerol puede ser llevada a cabo en fase gas o en fase líquida sobre catalizadores sólidos ácidos. La actividad catalítica del sólido es función de sus propiedades texturales y ácidas. Algunos autores sostienen que el tamaño medio de los poros es el factor limitante de la reacción. No obstante, la densidad total de sitios, el tipo de sitios (Brönsted/Lewis) y su fuerza ácida son factores determinantes en la performance del catalizador.

El empleo de zeolitas ofrece varias ventajas ya que las mismas son estables térmica y químicamente, no corrosivas, amigables con el medio ambiente, económicas y versátiles, al mismo tiempo que debido a su estructura presentan excelente selectividad de forma. Las zeolitas, específicamente la zeolita HZSM-5, se caracteriza por tener excelentes propiedades catalíticas como consecuencia de su elevada superficie específica y acidez. Sin embargo, presenta problemas de estabilidad como consecuencia de la existencia de limitaciones difusivas asociadas a su estructura microporosa.

Con el objetivo de solucionar este problema, sin alterar la actividad, se han estudiado métodos que permitan modificar la estructura porosa, incorporando en la misma mesoporos.

En general, los trabajos de investigación se han enfocado en el estudio de las condiciones óptimas de tratamiento con NaOH para las diferentes zeolitas [7-13]. En estos tratamientos, la pérdida de material ocasionada es significativa. Por lo tanto, resulta de gran interés evaluar nuevas alternativas, habiéndose seleccionado en este trabajo como una de las líneas centrales el uso de

carbonato de sodio. Esta alternativa ha sido reportada hasta la actualidad en un único trabajo científico [14].

Por lo tanto, es relevante tanto desde el punto de vista científico como tecnológico, evaluar más profundamente aspectos relativos a la preparación, caracterización y reacción de zeolitas tratadas con carbonato de sodio en diferentes condiciones.

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos para una zeolita H-ZSM-5 de relación Si/Al = 40 modificada por tratamiento alcalino con Na₂CO₃ en diferentes concentraciones, seguido de dos intercambios iónicos sucesivos con NH₄NO₃ para recuperar la acidez del catalizador. Las propiedades texturales y ácidas de los materiales fueron estudiadas por numerosas técnicas de caracterización. La actividad de los sólidos fue testeada en la reacción de deshidratación de glicerol a acroleína.

2. Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores

Una zeolita H-ZSM-5 comercial provista por Valfor de relación Si/Al=40 (CBV-8020) fue empleada como material de partida.

El tratamiento alcalino fue llevado a cabo en soluciones acuosas de Na₂CO₃ de concentraciones 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 y 0,7 M. Se mantuvo una relación de 1 g de zeolita calcinada por cada 30 ml de solución de Na₂CO₃ de la concentración correspondiente. El tratamiento se realizó a 65°C durante 0,5 h [15]. La suspensión resultante se enfrió rápidamente en un baño de hielo y luego se filtró y lavó hasta pH neutro. A continuación se secó en estufa a 100 °C durante una noche. Las muestras tratadas fueron nuevamente llevadas a la forma protónica mediante dos intercambios iónicos sucesivos con una solución 0,5 M de NH₄NO₃. Luego de cada intercambio se realizó una calcinación a 550°C durante 8 horas. A la zeolita de partida se la designa como Z40 y a las tratadas como Z40(M), siendo M la concentración molar de la solución de tratamiento.

2.2. Caracterización catalítica

Los sólidos se caracterizaron por adsorción-desorción de N₂ a -196 °C, difracción de rayos X (DRX), desorción a temperatura programada de piridina (Py-TPD), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de piridina (Py-FTIR), fluorescencia de rayos X (XRF) y espectroscopia de emisión atómica (ICP-OES).

Para las medidas texturales se empleó un sortómetro Autosorb-1 (Quantachrome). El pretratamiento para la adsorción de N_2 consistió en una desgasificación a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h bajo vacío de 1.10^{-5} Pa. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con un equipo Shimadzu XD-D1 con monocromador, radiación $\text{CuK}\alpha$ y una velocidad de escaneo de $2^\circ/\text{min}$. La densidad total de sitios ácidos fue determinada mediante TPD de piridina. Los catalizadores fueron pretratados in situ en flujo de N_2 a 350°C durante 1 h. Luego de enfriarlos a temperatura ambiente, se saturó con piridina. A continuación se circuló una corriente de N_2 , incrementando la temperatura hasta $150\text{ }^\circ\text{C}$, para eliminar el exceso de piridina fisisorbida. Los experimentos de TPD fueron llevados a cabo calentando a $12\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 150 hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ y la piridina desorbida se cuantificó usando un detector FID, previa metanación de la misma a los fines de mejorar la sensibilidad de la técnica. La relación Si/Al en las diferentes muestras fue analizada por XRF en un equipo Oxford. También se determinó esta relación por ICP-OES empleando un equipo de plasma Perkin Elmer Optima 2100 DC. Las propiedades ácidas de los catalizadores fueron estudiadas mediante Py-FTIR. Se empleó un espectrómetro JASCO FT-IR 5300 equipado con un detector DTGS.

El coque formado durante la reacción fue caracterizado por oxidación a temperatura programada (TPO). La celda de análisis se cargó con aproximadamente 10 mg de catalizador coqueado y se empleó una velocidad de calentamiento de $12\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en el rango $20\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$. Como en las experiencias de TPD, los gases de combustión emergentes de la celda de análisis se envían a un reactor alimentado con H_2 donde los compuestos carbonados se convierten a metano sobre un catalizador de Ni, lo que aumenta la sensibilidad de la posterior detección por FID. Para poder cuantificar la cantidad de coque, se realizaron calibraciones empleando pulsos de CO_2 diluido en He.

2.3. Actividad catalítica

La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a $275\text{ }^\circ\text{C}$ y a presión atmosférica. Los catalizadores se pretrataron in situ a $300\text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de N_2 por 1 h. Se alimentó con una solución de glicerol al 20 %p, la cual se prevaporizó a 260°C , usando N_2 como gas carrier. Se trabajó con una velocidad espacial referida a la glicerina $\text{WHSV} = 0,7\text{ h}^{-1}$. La corriente de salida se colectó en una trampa fría a $5\text{ }^\circ\text{C}$ y los productos de reacción se determinaron y cuantificaron offline en un cromatógrafo gaseoso (GC) Agilent 7820 con detector FID. La cuantificación del glicerol

no convertido se realizó cromatográficamente empleando etilenglicol como estándar externo.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los patrones de DRX para la zeolita original y para los diferentes catalizadores obtenidos luego del tratamiento alcalino. Los cambios en cristalinidad fueron calculados en función de la intensidad relativa del pico a 23° (2θ), asumiendo la cristalinidad de la zeolita de partida del 100%. No hubo cambios apreciables en las zeolitas tratadas, observándose cristalinidades relativas en el rango del 98-100%. Los picos de difracción asignados a los materiales MFI no cambian en intensidad y en consecuencia se puede asumir que los parámetros de red no se modificaron por el tratamiento alcalino, preservándose la estructura cristalina. Es importante mencionar que la desilicación con Na_2CO_3 produce menores modificaciones en la estructura de la zeolita respecto del tratamiento empleando NaOH [16].

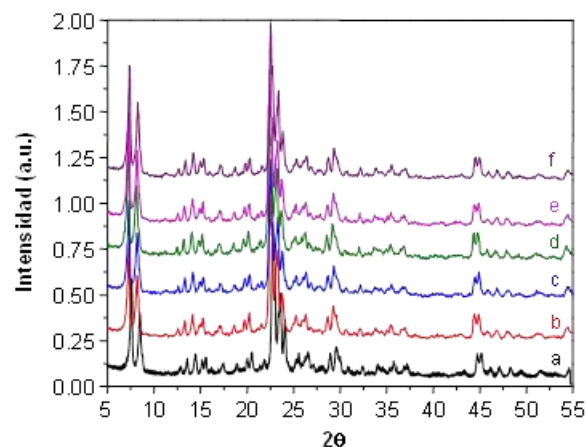


Figura 1. Difractograma de rayos X. (a) Z40, (b) Z40(0,2), (c) Z40(0,3), (d) Z40(0,4), (e) Z40(0,5), (f) Z40(0,7).

Las curvas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ indicaron la preservación de la estructura microporosa del material y la generación de mesoporos en las zeolitas tratadas. Este fenómeno fue más apreciable para los tratamientos más severos. Los resultados correspondientes se muestran en Tabla 1.

En la Figura 2 se observa la generación de nuevos mesoporos de alrededor de 78 \AA , los que aumentan en cantidad para los tratamientos con la solución más concentrada de Na_2CO_3 .

En todas las preparaciones se observa un incremento de la superficie externa como

consecuencia de la generación de mesoporos, con una pequeña disminución de los microporos. No obstante, es interesante analizar el hecho de que el área BET total disminuye en algunos casos respecto de la zeolita sin tratar. Una posible razón es el bloqueo de poros por deposición de diferentes especies tales como silicatos y ortosilicatos [17,18]. Para las muestras tratadas con Na_2CO_3 de concentraciones iguales o superiores a 0,4 M, el incremento del área externa fue mayor y también mejoró el área BET. En este caso, la mayor concentración de CO_3^{2-} conduce a una mayor hidrólisis de esta especie y consecuentemente una mayor generación de iones OH^- capaces de remover silicio y prevenir la precipitación de especies y el bloqueo de poros.

Tabla 1. Propiedades texturales.

| Muestra | S_{BET} (m^2/g) | S_{ext} (m^2/g) | V_{micro} (cm^3/g) | V_{meso} (cm^3/g) |
|----------|---|---|--|---|
| Z40 | 406 | 150 | 0,130 | 0,137 |
| Z40(0,2) | 384 | 163 | 0,113 | 0,159 |
| Z40(0,3) | 392 | 168 | 0,114 | 0,168 |
| Z40(0,4) | 421 | 195 | 0,116 | 0,180 |
| Z40(0,5) | 417 | 188 | 0,117 | 0,185 |
| Z40(0,7) | 416 | 183 | 0,119 | 0,190 |

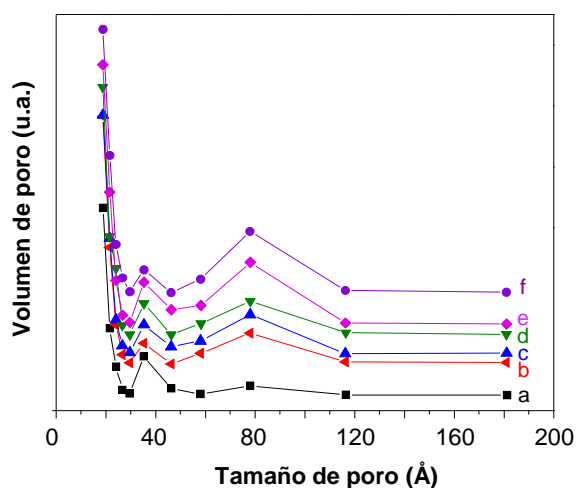


Figura 2. Distribución de volumen de poro rama adsorción. (a) Z40, (b) Z40(0,2), (c) Z40(0,3), (d) Z40(0,4), (e) Z40(0,5), (f) Z40(0,7).

Existe otra razón probable para la reducción del área BET y se relaciona con la deposición de especies CO_3^{2-} que no pueden ser removidas por calcinación. La Figura 3 muestra los espectros FTIR en la zona de $800\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ para la zeolita original y las tratadas. Se observan nuevas señales

asociadas a especies carbonato en los catalizadores modificados (curvas b-f) a 1490 cm^{-1} [19].

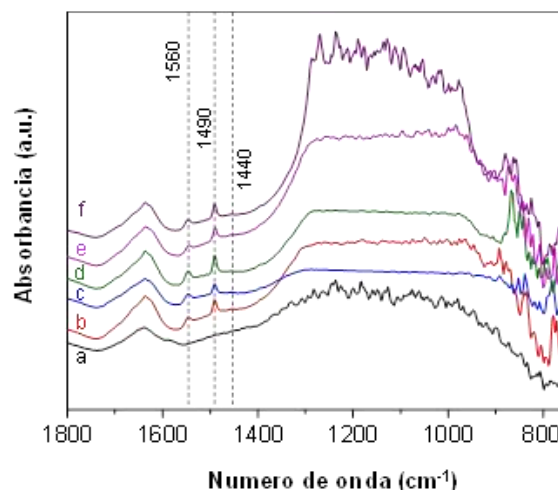


Figura 3. Espectros infrarrojos, rango: $750\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$. (a) Z40, (b) Z40(0,2), (c) Z40(0,3), (d) Z40(0,4), (e) Z40(0,5), (f) Z40(0,7).

La efectividad del tratamiento alcalino respecto de la remoción de silicio se determinó por XRF del sólido y por ICP de los filtrados. En la Tabla 2 se resumen las relaciones Si/Al del sólido y los porcentajes de silicio y de aluminio respecto de los correspondientes de partida en el filtrado. Se observa una disminución de las relaciones Si/Al de los sólidos tratados respecto del de partida, lo cual es un indicador de la remoción preferencial de silicio. Asimismo, por ICP puede verse que el porcentaje de aluminio extraído es de alrededor del 0,2% mientras que el de silicio es de 8,4% para la preparación Z40(0,7).

Se puede concluir que las condiciones de tratamiento alcalino adoptadas fueron moderadas, la remoción de silicio altamente selectiva, la generación de mesoporos apreciable y se preservó la estructura cristalina.

El Na_2CO_3 posee características buffer, siendo el pH de las soluciones de tratamiento empleadas cercano a 12. A fines de evaluar el efecto del anión presente en el álcali (OH^- vs CO_3^{2-}), se trató una zeolita H-ZSM-5 de relación Si/Al=40 con NaOH 0,01 M (pH=12). Los porcentajes de silicio y aluminio extraídos fueron de 0,83% y 0,35% respectivamente. Comparando con la preparación Z40(0,5), se observa que a pH equivalente, la solución de NaOH remueve solo un 10% del silicio extraído con la solución de Na_2CO_3 , al mismo tiempo que remueve un 69% más de aluminio (Tabla 2). Estos resultados muestran la enorme ventaja del tratamiento con Na_2CO_3 , donde se maximiza la extracción de silicio con

una mínima remoción de aluminio. Otro punto a favor es que en el caso del carbonato de sodio, se recupera un 85% del material de partida, mientras que con hidróxido de sodio la recuperación es apenas del 25%.

Tabla 2. Resultados de XRF e ICP.

| Muestra | Si/Al ^(a) | %Al ^(b) extraído | %Si ^(b) extraído |
|----------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Z40 | 41,3 | - | - |
| Z40(0,2) | 36 | 0,2 | 5,7 |
| Z40(0,3) | 34,6 | 0,17 | 6,9 |
| Z40(0,4) | 34,3 | 0,15 | 6,7 |
| Z40(0,5) | 33,6 | 0,16 | 8,2 |
| Z40(0,7) | 32,4 | 0,16 | 8,4 |

^(a)Medidas por XRF

^(b)Medidas por ICP

En la Tabla 3 se resumen los valores de acidez obtenidos por TPD-Py. Se observa un notorio aumento de la cantidad de sitios en comparación con la zeolita sin tratar. Asimismo, en los perfiles se observa un incremento de la temperatura del máximo asociado a los sitios de acidez fuerte, lo que indica un aumento de la fuerza ácida de los mismos. La cantidad total de sitios y la fuerza ácida incrementa respecto del material de partida, pero varía muy poco entre preparaciones. Las muestras Z40(0,5) y Z40(0,7) exhibieron la mayor fuerza ácida.

Tabla 3. Resultados de TPD-Py y FTIR-Py.

| Muestra | Acidez ^(a) (mmol/g) | B/L ^(b) |
|----------|-----------------------------------|--------------------|
| Z40 | 0,58 | 0,53 |
| Z40(0,2) | 1,1 | 1,86 |
| Z40(0,3) | 0,94 | 2,61 |
| Z40(0,4) | 1,08 | 2,1 |
| Z40(0,5) | 0,98 | 2,62 |
| Z40(0,7) | 0,95 | 2,04 |

^(a)Medidas por TPD-Py

^(b)Medidas por FTIR-Py

La naturaleza de los sitios ácidos fue estudiada por FTIR-Py. La concentración de sitios Brønsted y Lewis fueron estimados a partir de la intensidad de las bandas a 1544 y 1450 cm⁻¹ respectivamente [20]. Como puede verse en la Tabla 3, las zeolitas tratadas presentan una mayor concentración de sitios Brønsted accesibles a la piridina.

Los perfiles de TPO (no mostrados) resultaron

similares para todos los catalizadores. Verificando con experiencias por duplicado y analizando %C orgánico obtenido por análisis elemental, se observa que el porcentaje de carbono en todos los casos fue de entre 10 y 12%.

La Figura 4 muestra los resultados de actividad catalítica, conversión en función de tiempo de reacción (TOS) obtenidos a una velocidad espacial WHSV=0,7 h⁻¹ y una temperatura de 275 °C a presión atmosférica. Se observa en todos los casos una disminución de la conversión en función del tiempo, como consecuencia de la desactivación por formación de coque. La mayor conversión alcanzada por las zeolitas tratadas se asocia a la mayor cantidad de sitios ácidos accesibles obtenidos como consecuencia del tratamiento alcalino. Se observan conversiones del 100% hasta alrededor de 3 horas posteriores al inicio de la reacción, mientras que para la zeolita no tratada se observa una conversión menor al 80% al mismo tiempo.

El aumento de la porosidad también atenúa la desactivación del catalizador por formación de coque. La geometría de los canales y la difusividad intracristalina tienen un alto impacto en la formación de coque [21].

Las preparaciones Z40(0,5) y Z40(0,7) que presentaron la mayor área externa, la distribución de tamaño de poros más estrecha y mayor diámetro medio de poro, mostraron mayor estabilidad en reacción (70% de conversión, TOS=7 h).

La desactivación relativa disminuye al someter a la zeolita al tratamiento alcalino, lo que se atribuye a la mayor mesoporosidad lograda.

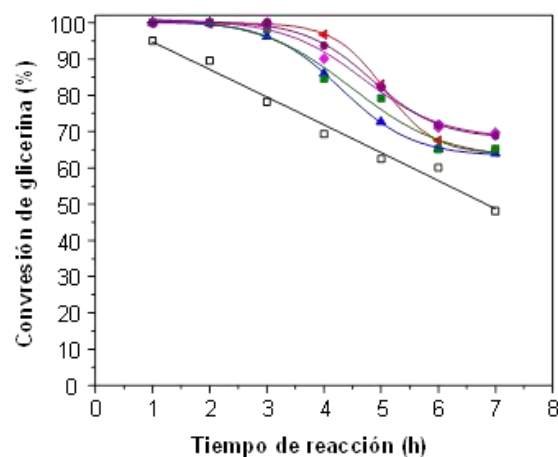


Figura 4. Conversión de glicerina a WHSV = 0.7 h⁻¹ y T = 275 °C para los catalizadores: (□) Z40, (◄) Z40(0.2), (▲) Z40(0.3), (■) Z40(0.4), (◆) Z40(0.5), (●) Z40(0.7).

Asimismo, la Figura 5 muestra que la selectividad a acroleína fue mayor para las zeolitas tratadas que para la zeolita de partida. Selectividades iniciales cercanas al 75% fueron obtenidas para los catalizadores modificados por tratamiento alcalino, mientras que la misma fue del 50% para la zeolita de partida. La naturaleza y la fuerza ácida de los sitios desempeñan un rol fundamental en la selectividad a acroleína.

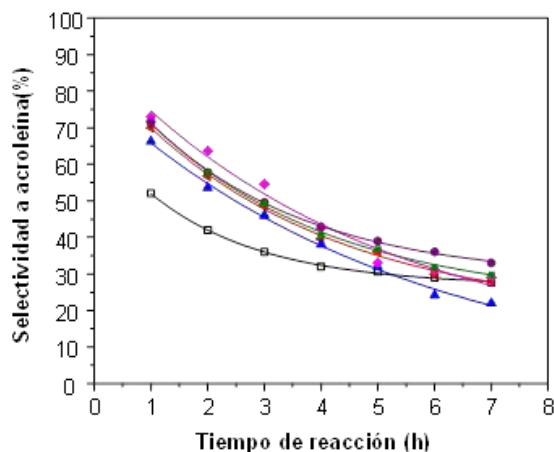


Figura 5. Selectividad a acroleína a $WHSV = 0.7 \text{ h}^{-1}$ y $T = 275 \text{ }^\circ\text{C}$ para los catalizadores: (□) Z40, (◄) Z40(0.2), (▲) Z40(0.3), (■) Z40(0.4), (◆) Z40(0.5), (●) Z40(0.7).

Se ha reportado que los sitios ácidos de Brønsted son más activos que los sitios ácidos de Lewis en la reacción de deshidratación de glicerina a acroleína [22]. En nuestros catalizadores también se observa una correlación entre estas variables, dado que mediante los FTIR-Py previamente discutidos, se observó una mayor relación B/L para los catalizadores tratados respecto de la zeolita sin tratar, lo que se condice con la mejora de selectividad obtenida.

4. Conclusiones

Las condiciones de tratamiento adoptadas fueron apropiadas para lograr una extracción selectiva del silicio de la red, manteniendo el contenido de aluminio y generando mesoporos, con un excelente rendimiento del material. Asimismo, se aumentó la concentración de sitios ácidos de Brønsted y la accesibilidad a los mismos. Las actividades y selectividades logradas fueron notoriamente mejores que para el material de partida.

5. Referencias

- [1] G.D Yadav, P. Surve, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 6129–6137.
- [2] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, G. Della Pina, *G. Angew. Chem, Int. Ed.*, 2007 46 (24), 4434–4440.
- [3] Y. Moro-Oka, W. Ueda, *Adv. Catal.* 40 (1994) 233–273.
- [4] D. L. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*; Elsevier Inc.: Amsterdam, 1998, Chapter 1, p. 1–27.
- [5] Q. Liu, Z. Zhang, Y. Du, J. Li, X. Yang, *Catal. Lett.* 127 (2009) 419–428.
- [6] A. Ulgen, *Catal. Lett.* 131 (2009) 122–128.
- [7] Chal, R., et al. *ChemCatChem*, 2011. 3(1): p. 67-81.
- [8] Lietz, G., et al. *Journal of Catalysis*, 1994. 148(2): p. 562-568.
- [9] Millar, D.M. and J.M. Garces. 2000, Google Patents.
- [10] Ogura, M., et al. *Chemistry letters*, 2000. 29(8): p. 882-883.
- [11] Čížmek, A., et al. *Microporous Materials*, 1995. 4(2-3): p. 159-168.
- [12] Groen, J.C., et al. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. 108(35): p. 13062-13065.
- [13] Ogura, M., et al. *Applied Catalysis A: General*, 2001. 219(1): p. 33-43.
- [14] Fathi, S., M. Sohrabi, and C. Falamaki. *Fuel*, 2014. 116: p. 529-537.
- [15] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 4983.
- [16] H.P. Decolatti, B.O. Dalla Costa, C.A. Querini, *Microp. Mesop. Mat.* 204 (2015) 180-189.
- [17] A. Cizmek, B. Subotic, I. Smit, A. Tonejc, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, *Microporous Mater.* 8 (1997) 159
- [18] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata. *Appl. Catal. A: General* 219 (2001) 33-43
- [19] C. Su, D.L. Suarez. *Clays and Clay Minerals*, 45 (1997) 814-825.
- [20] C.A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347–354.
- [21] Gu, Y., et al. *Applied Catalysis A: General*, 2012. 429: p. 9-16.
- [22] Chai, S.-H., et al. *Green Chemistry*, 2007. 9(10): p. 1130-1136.

NUEVA ZEOLITA FERRIERITA NANO-CRISTALINA: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Vicente J. Margarit*, M. Rocío Díaz-Rey, M. Teresa Navarro, Cristina Martínez, Avelino Corma

Instituto de Tecnología Química (ITQ-UPV-CSIC), València, España

**E-mail: margarit@itq.upv.es*

Resumen

El efecto cooperativo entre la piperidina (Agente Director de Estructura Orgánico, ADEO) y el surfactante bromuro de hexadecilmetilpiperidinio ($C_{16}MPip$) ha permitido la obtención de la zeolita Ferrierita a escala nanométrica. Además, el descenso de la temperatura de síntesis de los $150^{\circ}C$ hasta los $120^{\circ}C$ ha tenido como resultado la obtención de cristales con más de $260\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ de área superficial, conservando una parte importante del volumen de microporo ($0,09\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). La nueva metodología de síntesis disminuye el tamaño de los cristales en sus tres direcciones espaciales por lo que se minimizan los problemas de desactivación del catalizador debidos a las limitaciones difusionales. La nueva zeolita nano-Ferrierita presenta una gran estabilidad térmica que, junto a sus propiedades texturales, la hacen un catalizador idóneo para su utilización en reacciones de relevancia industria como por ejemplo la oligomerización de olefinas ligeras a combustibles líquidos.

Palabras clave: zeolita, nano-Ferrierita, surfactante.

Abstract

The cooperative effect between Piperidine (Organic Structure Directing Agent, OSDA) and the surfactant Hexadecylmethylpiperidinium Bromide ($C_{16}MPip$) has allowed obtaining the Ferrierite zeolite on a nanometric scale. In addition, the decrease in the synthesis temperature from $150^{\circ}C$ to $120^{\circ}C$ has resulted in the production of crystals with surface areas above $260\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, preserving a significant part of the micropore volume ($0.09\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). The new synthesis methodology decreases the size of the crystals in their three spatial directions, thus minimizing deactivation problems of the catalyst due to diffusional limitations. The new nano-Ferrierite zeolite presents a great thermal stability that, together with its textural properties, makes it an ideal catalyst for its use in reactions of industrial relevance such as oligomerization of light olefins to liquid fuels.

Keywords: zeolite, nano-Ferrierite, surfactant.

1. Introducción

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos que presentan canales y cavidades de tamaños moleculares [1]. Estos materiales han sido ampliamente utilizados como catalizadores heterogéneos en las industrias petroquímica, de refino, de química fina, e incluso como adsorbentes, separadores de gases o intercambiadores catiónicos [2, 3].

Actualmente existen 235 estructuras diferentes, cada una con un sistema de canales de dimensiones diferentes, aunque en la industria sólo unas pocas tienen aplicación, y entre ellas está la zeolita ferrierita (FER) [4].

La ferrierita está formada por el apilamiento de láminas en la dirección cristalográfica (100) correspondiente al eje a. Entre las láminas se encuentra un sistema bidireccional de poros formados por canales de 8 miembros (3,5 x 4,8 Å) paralelos al eje b (010) interconectados perpendicularmente con canales de 10 miembros (4,2 x 5,4 Å) paralelos al eje c (001), siendo las longitudes de los ejes $c > b \gg a$ [5]. Entre las intersecciones de los canales de 8 miembros con los canales de 10 miembros se encuentran las llamadas "cavidades FER".

Debido a las dimensiones reducidas de los canales de 8 miembros, la zeolita ferrierita está considerada en algunos procesos catalíticos como una zeolita monodireccional, donde sólo se tienen en cuenta los canales de 10 miembros [6]. Como hemos citado anteriormente, el canal de 10 miembros es el más largo de todos por lo que los problemas tanto difusionales como de desactivación del catalizador por la formación de coque se verán acentuados.

Se han propuesto diferentes estrategias para disminuir este tipo de problemas. Por un lado, se han llevado a cabo procesos de deslaminación del precursor laminar PREFER siguiendo una metodología similar a la utilizada en la zeolita ITQ-2 [7]. Como resultado, se obtuvo la zeolita ITQ-6 que presenta una alta área superficial pero con un volumen de microporo bajo [8].

Otra de las estrategias utilizadas ha sido la introducción de mesoporosidad mediante la desilicación de los cristales, lo cual conlleva una pérdida de cristalinidad, así como también una pérdida de cantidad de catalizador final [9].

Recientemente se ha obtenido la zeolita Ferrierita en forma de nano-agujas, con una longitud de unos 100 nm en la dirección (001) utilizando la molécula colina como agente director de estructura [10]. Si bien estos materiales presentan mayores áreas superficiales, siguen manteniendo las limitaciones

difusionales asociadas a la longitud de los canales de 10 miembros.

También se han introducido organosilanos para la generación de mesoporosidad intracristalina, obteniéndose materiales con una alta área superficial a costa de la pérdida de una parte notable del entramado microporoso, al igual que en el caso de la desilicación [11].

Por último, y más recientemente, se ha publicado un trabajo donde se ha modificado la temperatura de síntesis. En el estudio se puede observar el efecto que tiene sobre las propiedades texturales del material la disminución de la temperatura de los 150°C a los 120°C, alcanzándose los mejores resultados a la temperatura de 120°C. Con esta metodología se han llegado a obtener cristales de entre 40-60 nm, aunque sus áreas externas no superen en ningún caso los 100 m²·g⁻¹ de catalizador [12].

A continuación, se describe un nuevo método para la obtención de la zeolita ferrierita a escala nanométrica mediante la combinación de la molécula piperidina con el surfactante bromuro de hexadecilmetilpiperidinio (C₁₆MPip) [13]. Además, también se ha estudiado el efecto de la temperatura en las propiedades físico-químicas del material final.

2. Experimental

2.1 Síntesis del surfactante Bromuro de Hexadecilmetilpiperidinio (C₁₆MPip):

Para la obtención del surfactante que aparece en la Figura 1, se mezclaron en un balón de 1L 0,1 mol de 1-Bromohexadecano (Acros Organics, 97%, M_w = 305,34 g/mol) y 0,12 moles de N-Metilpiperidina (Sigma-Aldrich, 99%, M_w = 99,18 g/mol) en 400 mL de acetonitrilo. La disolución resultante se calentó a 80°C durante 24 horas. Una vez transcurrida la reacción, la disolución se concentró en el rotavapor y luego se le añadió dietiléter para precipitar el producto formado. El sólido obtenido se filtró, se lavó con más dietiléter y por último se secó a vacío y a 50°C para la eliminación completa de los disolventes. El rendimiento final fue del 92% y el M_w = 404,51 g/mol.

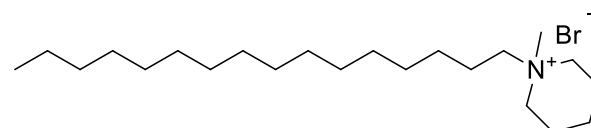


Figura 1. Bromuro de Hexadecilmetilpiperidinio (C₁₆MPip).

2.2 Síntesis de la zeolita nano-Ferrierita (N-FER):

La zeolita N-FER se preparó mediante la adición de 9,429 g de agua ultrapura a 3,200 g de una disolución de NaOH (10%, 8·10⁻³ moles) preparada

previamente. Luego, 3,005 g de sílice coloidal (Ludox AS-40, 0,02 moles, Sigma-Aldrich) fueron añadidos a la disolución bajo agitación continua, seguidos de 0,405 g del surfactante C₁₆MPip (1·10⁻³ moles). Cuando el surfactante se disolvió por completo, 0,444 g de Al₂(SO₄)₃·18H₂O (Panreac, 6,67·10⁻⁴ mol) fueron añadidos y agitados hasta su disolución. Por último, se añadieron gota a gota 0,341 g de piperidina (Sigma-Aldrich, 4·10⁻³ mol), y el gel resultante fue agitado vigorosamente durante 4 h a temperatura ambiente. El gel final, con la composición 0,2 Na₂O : 1 SiO₂ : 0,033 Al₂O₃ : 0,1 H₂SO₄ : 0,2 Piperidine : 0,05 C₁₆MPip : 40 H₂O, fue transferido a un autoclave de PTFE de 35 mL y llevado a las condiciones de tiempo y temperatura que aparecen en la Tabla 1 bajo agitación continua de 60 rpm. Una vez transcurrido el tiempo de síntesis, el sólido obtenido se filtró, se lavó con agua destilada hasta pH<9 y se secó en estufa a 100°C.

Para la obtención de la zeolita ácida, el sólido se calcinó en flujo de aire a 550°C durante 10 h y luego se intercambió con una disolución de NH₄Cl (2,5 M / 2 h / 80°C) añadiendo 10 mL de ésta por cada gramo de sólido para la completa eliminación del catión Na⁺. Después de filtrar el sólido y lavarlo hasta ausencia de cloruros, se secó a 100°C para volver a calcinarlo y así obtener la forma protonada del material.

2.3 Síntesis de la zeolita de referencia R-FER.

La zeolita de referencia R-FER se preparó siguiendo el trabajo de Mizukami et al. [14] siendo su composición de gel 0,243 Na₂O : 1 SiO₂ : 0,033 Al₂O₃ : 0,1 H₂SO₄ : 0,446 Piperidina : 40 H₂O.

Tabla 1. Condiciones de síntesis y relaciones molares de las zeolitas obtenidas.

| Zeolita | R-FER | N-FER-150 | N-FER-120 |
|--------------------|--------|-----------|-----------|
| Temp. | 150°C | 150°C | 120°C |
| tiempo | 5 días | 7 días | 17 días |
| Si/Al ^a | 8,9 | 11,9 | 10,5 |

^a relación molar de la zeolita ácida obtenida mediante ICP.

3. Resultados y discusión

La Figura 2A muestra los espectros de difracción de RX de las zeolitas obtenidas después del proceso de síntesis, donde se puede observar que todas ellas presentan los picos característicos de la zeolita ferrierita. Las muestras preparadas utilizando la mezcla piperidina/C₁₆MPip (N-FER) en el gel de síntesis, presentan unos picos menos intensos y de una anchura de pico a media altura

(FWHM) mayores que los de la zeolita de referencia (R-FER), lo cual es indicativo de un tamaño de cristal más pequeño. Tras los procesos de calcinación, intercambio y calcinación a los que son sometidas las zeolitas para la obtención de su forma ácida, éstas mantienen su cristalinidad tal y como se puede observar en la Figura 2B.

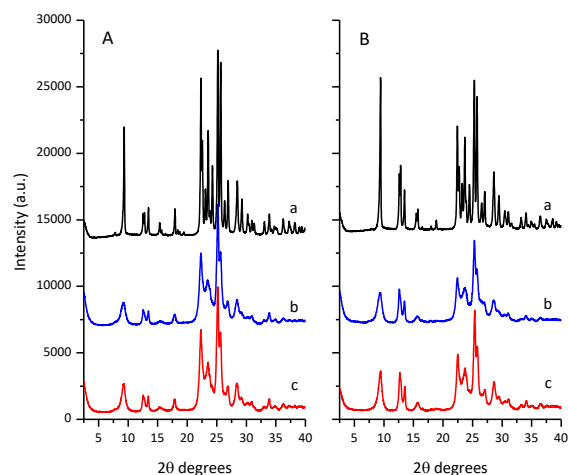


Figura 2. Espectros de RX de las muestras R-FER (a), N-FER-150 (b) y N-FER-120 (c), antes (A) y después (B) de los procesos de calcinación-intercambio-calcinación.

Se puede destacar que la incorporación del surfactante en gel de síntesis ha permitido un aumento del rendimiento del material final, obteniendo un 83% en el caso de la R-FER y más de un 90% para el caso de las dos N-FER.

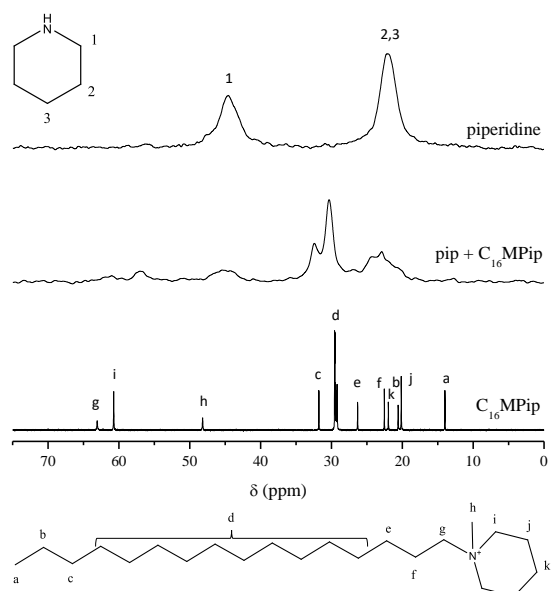


Figura 3 Espectro de RMN de ¹³C del surfactante C₁₆MPip (abajo) y espectros de MAS-RMN de ¹³C de la molécula piperidina dentro de la R-FER (arriba) y mezcla de las moléculas orgánicas en la zeolita N-FER (centro).

La estabilidad e incorporación del surfactante en el material final se estudió mediante espectroscopía de RMN de ^{13}C . En la parte inferior de la Figura 3 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del surfactante disuelto en CDCl_3 y en la parte central vemos un MAS-RMN de ^{13}C de la zeolita N-FER. En éste último se pueden ver las señales debidas a la presencia del surfactante y de la piperidina en el sólido. Esto sugiere que el surfactante tiene una interacción fuerte con la zeolita, además de presentar una gran estabilidad a las condiciones de pH, presión y temperatura a la que está sometido el material durante la síntesis.

El análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó para determinar el contenido de orgánico en las zeolitas, siendo del 15% en la R-FER, del 18% en la N-FER-150 y del 23% en la N-FER-120. En la Figura 4 se representan las primeras derivadas de las curvas obtenidas en el TGA. En ellas se puede apreciar como la presencia del surfactante en las N-FER produce una doble banda entre los 200-400°C, donde antes sólo había una. Además, la banda que aparece sobre los 650°C se va desplazando a temperaturas más bajas según vamos disminuyendo el tamaño de los cristales. Este efecto sugiere una mejor difusión de las especies orgánicas a través de los canales debido a su acortamiento.

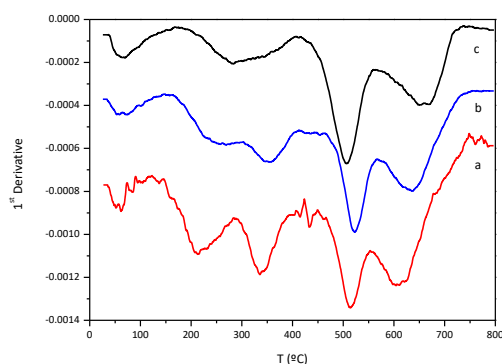


Figura 4. Primera derivada del análisis termogravimétrico (DTG) de las muestras N-FER-120 (a), N-FER-150 (b) y R-FER (c).

En la Figura 5 se representan las isoterma de adsorción de N_2 de las tres muestras en su forma ácida. La zeolita R-FER presenta una isoterma característica de los materiales microporosos, mientras que las N-FER presentan, además de microporosidad, un volumen considerable de nitrógeno adsorbido a presiones parciales altas, indicativo de la presencia de mesoporosidad intercrystalina, típica de los materiales jerarquizados [15].

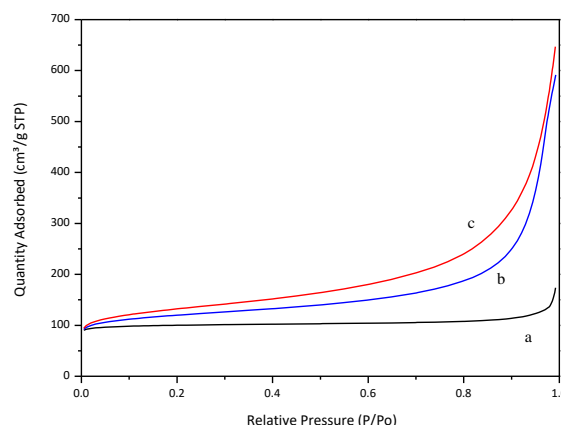


Figura 5. Isotermas de adsorción de nitrógeno de las zeolitas en su forma ácida R-FER (a), N-FER-150 (b) y N-FER-120 (c).

A partir de las isotermas de adsorción se determinaron las propiedades texturales de los materiales utilizando el criterio de Rouquerol [16] tal y como se muestra en la Tabla 2. La introducción del surfactante en el gel de síntesis tiene un notable efecto en la obtención de cristales más pequeños, pasando de los $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de área superficial de la zeolita R-FER a los $157 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de la zeolita N-FER-150. Además, al disminuir la temperatura de síntesis, alcanzamos los mayores valores de área externa, llegando a los $262 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de catalizador (N-FER-120). Los materiales nanométricos obtenidos presentan una alta relación $A_{\text{ext}}/A_{\text{BET}}$, manteniendo unos volúmenes de microporo considerables.

Tabla 2. Propiedades texturales de los materiales.

| | R-FER | N-FER-150 | N-FER-120 |
|--|-------|-----------|-----------|
| A_{BET}^a ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 400 | 444 | 478 |
| A_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 383 | 287 | 216 |
| A_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 17 | 157 | 262 |
| $\text{Vol}_{\text{Total}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 0,269 | 0,915 | 1,001 |
| $\text{Vol}_{\text{micro}}^b$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 0,149 | 0,116 | 0,085 |
| Vol_{Meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 0,030 | 0,283 | 0,427 |

^aÁrea_{BET} calculada en el rango $P/P_0=0,005-0,10$.

^bCalculado aplicando el método t-plot en el rango 5,5-8,0 Å.

Mediante la espectroscopia de MAS-RMN de ^{27}Al se ha estudiado el entorno de coordinación del aluminio en la red cristalina, así como su estabilidad después de someter las muestras a tratamientos térmicos. En todos los materiales iniciales, el aluminio presenta una coordinación

tetraédrica (Al^{IV}) del 100%, mostrando una única señal centrada en los 50 ppm. Después de los procesos de calcinación, aparece también una señal centrada en torno a 0 ppm, característica de especies de aluminio en coordinación octaédrica (Al^{VI}), lo que nos indica que parte del aluminio ha salido fuera de la red cristalina. Los valores calculados de aluminio tetraédrico en las zeolitas ácidas han sido del 84% para la R-FER y del 80% para ambas N-FER, lo cual es indicativo de una buena estabilidad térmica de los materiales nanométricos.

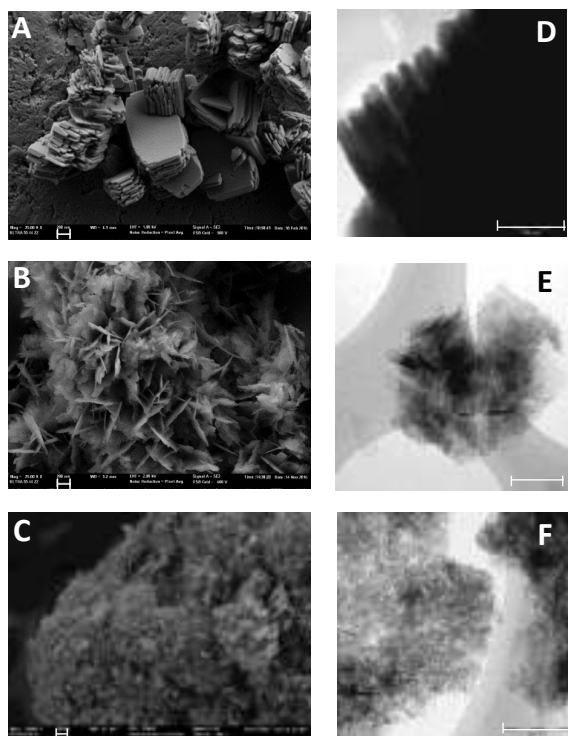


Figura 6 Imágenes de las muestras R-FER (A, D), N-FER-150 (B, D) y N-FER-120 (C, F) en FESEM (A-C) y TEM (D-F). Todas las barras de escala corresponden a 200 nm.

En las imágenes de microscopia de barrido (FESEM) y de transmisión (TEM) que aparecen en la Figura 6, se observan las diferentes morfologías de los materiales sintetizados. La muestra de referencia presenta una morfología laminar característica de la zeolita Ferrierita [17]. Cuando el surfactante es añadido al gel de síntesis (N-FER) los cristales obtenidos son más pequeños en todas sus direcciones. Además, se agregan en una especie de castillo de naipes generando mesoporosidad intercrystalina, lo que favorece la difusión de las moléculas a través del catalizador [18].

En las muestras N-FER encontramos cristales con morfología laminar, además de cristales con morfología isotrópica. Estos últimos tienen tamaños del orden de los 10 nm en las tres direcciones espaciales. La proporción entre los dos

cristales varía en función de la temperatura de síntesis, siendo la N-FER-120 la que presenta una mayor proporción de cristales isotrópicos frente a los cristales con morfología laminar.

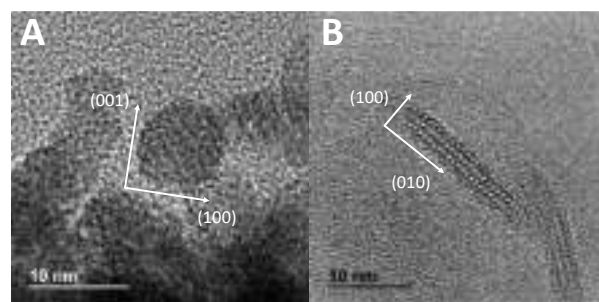


Figura 7 Fotografías HRTEM de las muestras N-FER-150 (A) y de la N-FER-120 (B).

En las imágenes que aparecen en la Figura 7, obtenidas mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), se puede ver que en las dos muestras de N-FER encontramos cristales de tamaños similares, (10-30 nm aprox.). En la imagen de la izquierda, se muestra un cristal en el plano a-c. Los canales de 10 miembros, con longitudes inferiores a los 10 nm, atraviesan el cristal paralelamente al plano. En la imagen de la derecha, observamos el plano a-b, por lo que estamos viendo las aperturas de 10 miembros. En esta ocasión los canales atraviesan el cristal perpendicularmente al plano.

Las tres muestras fueron probadas en la reacción de oligomerización del 1-penteno para la obtención de combustibles líquidos. Las reacciones se llevaron a cabo en fase líquida a 200°C, 4,0 MPa y velocidades espaciales entre 3 y 50 h⁻¹. En todos los casos las zeolitas N-FER presentan mejores conversiones y tiempos de vida más largos que la zeolita R-FER. Además, la selectividad a diésel se ve incrementada en el caso de las N-FER. A velocidades espaciales altas, se observan diferencias entre las dos zeolitas nano-cristalinas, siendo la N-FER-120 la que muestra una menor desactivación. Al probar la zeolita N-FER-120 en condiciones más próximas a las utilizadas en el proceso comercial (WHSV = 3,3 h⁻¹) se obtuvieron conversiones superiores al 95% tras 24 horas de reacción.

4. Conclusiones

La combinación de la piperidina y del surfactante C₁₆MPip ha permitido la obtención de un material con estructura Ferrierita donde se han reducido los cristales en las tres direcciones espaciales. Las nuevas nano-Ferrieritas, con áreas superficiales superiores a los 260 m²·g⁻¹ y con longitudes de canales en torno a los 10 nm presentan unas

propiedades físico-químicas excelentes para ser utilizadas como catalizadores en reacciones como por ejemplo la oligomerización de olefinas, en la que han demostrado ser más activas, más selectivas a oligómeros pertenecientes a la fracción diésel y más estables frente a la desactivación con el tiempo de reacción.

5. Agradecimientos

Este proyecto ha sido financiado por la Unión Europea a través del “European Research Council” (ERC-AdG-2014-671093, SynCatMatch), el gobierno español a través del programa “Severo Ochoa” (SEV-2016-0683) y el CTQ2015-70126-R, y por la Fundación Ramón Areces a través del proyecto “Vida y Ciencia de los Materiales”. También agradecer al Servicio de Microscopía de la Universitat Politècnica de València por su ayuda en la caracterización de las muestras.

6. Referencias

- [1] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Chem. Rev.*, 103 (2003) 663.
- [2] C. Martínez, A. Corma, *Coord. Chem. Rev.*, 255 (2011) 1558-1580.
- [3] P.J. Bereciartua, Á. Cantín, A. Corma, J.L. Jordá, M. Palomino, F. Rey, S. Valencia, E.W. Corcoran, P. Kortunov, P.I. Ravikovitch, A. Burton, C. Yoon, Y. Wang, C. Paur, J. Guzman, A.R. Bishop, G.L. Casty, *Science*, 358 (2017) 1068-1071.
- [4] E. Catizzone, A. Aloise, M. Migliori, G. Giordano, *Microporous Mesoporous Mater.*, 243 (2017) 102-111.
- [5] V.R.R. Marthala, M. Hunger, F. Kettner, H. Krautscheid, C. Chmelik, J. Kärger, J. Weitkamp, *Chem. Mater.*, 23 (2011) 2521-2528.
- [6] W.J.M. van Well, X. Cottin, J.W. de Haan, R.A. van Santen, B. Smit, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37 (1998) 1081-1083.
- [7] A. Corma, V. Fornes, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, *Nature*, 396 (1998) 353-356.
- [8] A. Corma, U. Diaz, M.E. Domine, V. Fornés, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) 1499-1501.
- [9] A. Bonilla, D. Baudouin, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.*, 265 (2009) 170-180.
- [10] Y. Lee, M.B. Park, P.S. Kim, A. Vicente, C. Fernandez, I.-S. Nam, S.B. Hong, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 617-621.
- [11] P. Wuamprakhon, C. Wattanakit, C. Warakulwit, T. Yuthalekha, W. Wannapakdee, S. Ittisanronnachai, J. Limtrakul, *Microporous Mesoporous Mater.*, 219 (2016) 1-9.
- [12] W. Chu, X. Li, X. Zhu, S. Xie, C. Guo, S. Liu, F. Chen, L. Xu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 240 (2017) 189-196.
- [13] V.J. Margarit, M.R. Díaz-Rey, M.T. Navarro, C. Martínez, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10.1002/anie.201711418.
- [14] G. Pál-Borbély, H.K. Beyer, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Microporous Mesoporous Mater.*, 22 (1998) 57-68.
- [15] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Sing Kenneth, 2015, pp. 1051.
- [16] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 2007, pp. 49-56.
- [17] J.E. Schmidt, F.C. Hendriks, M. Lutz, L.C. Post, D. Fu, B.M. Weckhuysen, *ChemPhysChem*, 19 (2018) 367-372.
- [18] P. Bai, E. Haldoupis, P.J. Dauenhauer, M. Tsapatsis, J.I. Siepmann, *ACS Nano*, 10 (2016) 7612-7618.

NUEVA CELDA DE REACCIÓN PARA CARACTERIZACIÓN XAS *OPERANDO* A ALTA TEMPERATURA: APLICACIÓN EN EL REFORMADO EN SECO DE METANO CON CATALIZADORES Ni/ZrO₂

Antonio Aguilar-Tapia^{1*}, Samy Ould-Chikh³, Eric Lahera², Alain Prat¹, William Delnet², Olivier Proux², Isabelle Kieffer², Jean-Marie Basset³, Kazuhiro Takanahe³, and Jean-Louis Hazemann¹

¹ Inst. Néel, UPR 2940 CNRS - Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France

² OSUG, UMS 832 CNRS - Univ. Grenoble Alpes, F-38041 Grenoble, France

³ King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), KAUST Catalysis Center (KCC) and Physical Sciences and Engineering Division (PSE), 4700 KAUST, Thuwal, 23955-6900, Saudi Arabia

*E-mail: antonio.aguilar-tapia@neel.cnrs.fr

Resumen

Reportamos la construcción de una nueva celda de reacción para la caracterización XAS *operando* a altas temperaturas. La celda fue diseñada para operar como un reactor tipo plug-flow usando muestras en forma de polvo que requieren flujo de gas y tratamiento térmico a altas temperaturas. La celda de reacción para caracterización XAS en condiciones *operando* fue exitosamente probada y validada en la reacción de reformado en seco de metano (DRM) usando un catalizador Ni/ZrO₂ (0.4wt% Ni) en condiciones reales de reacción (750 °C) y comparando los resultados catalíticos obtenidos usando un micro-reactor dinámico convencional bajo las mismas condiciones. EL horno de la celda de reacción es capaz de calentar hasta 1000 °C asegurando un perfil de temperatura homogéneo a lo largo del lecho catalítico, lo cual es importante para el estudio de catalizadores en condiciones *operando*. El montaje incluye un sistema de distribución de gases que puede ser operado completamente a distancia. La celda de reacción ofrece la posibilidad de trabajar en modos de detección por transmisión o fluorescencia. El montaje completo dedicado a la caracterización de catalizadores se encuentra permanentemente instalado y disponible en las líneas CRG-FAME y FAME-UHD (BM30B y BM16) en el European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) en Grenoble, Francia.

Palabras clave: Espectroscopia por absorción de rayos-X (XAS), caracterización *operando*, altas temperaturas, catálisis.

Abstract

The construction of a high-temperature reaction cell for *operando* XAS characterization is reported. A dedicated cell was designed to operate as a plug-flow reactor using powder samples, requiring gas flow and thermal treatment at high temperatures. The XAS reaction cell was successfully tested and validated in the dry reforming of methane reaction by studying a Ni/ZrO₂ (0.4 wt.% Ni) catalyst under realistic working conditions (750 °C) and comparing it with the catalytic results obtained using a conventional dynamic microreactor at the same conditions. The oven of the reaction cells is able to heat up to 1000 °C and ensures a homogeneous temperature profile along the catalytic bed which is important to the study of catalysts under *operando* conditions. The setup includes a gas distribution system that can be fully remotely operated. The reaction cell offers the possibility of transmission and fluorescence detection modes. The complete setup dedicated to the study of catalysts is permanently installed on the CRG-FAME and FAME-UHD beamlines (BM30B and BM16) at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, France.

Keywords: XAS, characterization *operando*, high temperature, catalysis.

1. Introducción

Los catalizadores heterogéneos comúnmente muestran una variedad de sitios en la superficie diferentes que son difíciles de identificar. La identificación de los sitios activos es crucial para el diseño y desarrollo de mejores materiales catalíticos. Idealmente, la caracterización de catalizadores involucra la medición de sus propiedades correspondientes durante la reacción catalítica, *i.e.*, en condiciones *operando* [1].

No obstante, realizar mediciones analíticas del proceso de reacción en condiciones reales es un gran desafío. Actualmente la espectroscopia por absorción de rayos-X es una de las técnicas más utilizadas para el análisis de catalizadores en condiciones de reacción debido a la profundidad de penetración de los rayos-X de alta energía permitiendo un adecuado análisis de las propiedades estructurales y electrónicas de catalizadores heterogéneos. Es posible obtener información sobre la coordinación local, simetría y estado de oxidación de espectros de absorción de rayos-X cerca del borde (XANES). Adicionalmente información acerca de números de coordinación, tipos de vecinos, distancias interatómicas y desorden se puede determinar usando espectroscopia de absorción de rayos-X de estructura fina (EXAFS). Sin embargo, debido a que las propiedades estructurales y electrónicas cambian debido a las condiciones de reacción, es deseable que la cinética de reacción puede ser medida simultáneamente con la espectroscopia por absorción de rayos-X (XAS) para asegurar una relación estructura-propiedades relevante [2].

La capacidad de realizar mediciones XAS precisas a altas temperaturas es de gran interés para una gran variedad de procesos de reacción; permitiendo un entendimiento más profundo del comportamiento catalítico a través de las diferentes etapas de reacción. Un ejemplo de dicho proceso es el reformado en seco de metano (DRM por sus siglas en inglés), la cual es una reacción endotérmica ($\Delta H = +247$ kJ/mol) y que por lo tanto requiere de altas temperaturas para alcanzar altas conversiones de equilibrio [3, 4]. El DRM es una reacción importante a nivel industrial pues involucra el uso de dos de los más destructivos gases responsables del efecto invernadero, metano y dióxido de carbono para producir gas de síntesis ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$).

En este trabajo, describimos el diseño de un nuevo reactor para caracterización XAS en condiciones operando a altas temperaturas, el cual permite usar los modos de detección por

fluorescencia o transmisión.

La celda de reacción incluye un reactor tipo plug-flow hecho de carbón vítreo el cual permite que casi la totalidad de rayos-X sean transmitidos a la muestra. Para validar nuestro diseño final, la celda de reacción fue utilizada en la caracterización de un catalizador en forma de polvo con baja carga de metal Ni/ZrO₂ (0.4 wt%) en la reacción de reformado en seco de metano en condiciones reales (750 °C). El sistema de reacción incluye un sistema de distribución de gases operado completamente a distancia. El desempeño de la celda de reacción fue validado comparando los resultados catalíticos obtenidos en un micro-reactor dinámico convencional (PID Eng & Tech) usando las mismas condiciones.

2. Experimental

La celda de reacción XAS fue diseñada para realizar una reacción dinámica usando muestras en polvo que requieren un flujo de gases y tratamiento térmico para reproducir condiciones reales a altas temperaturas en un micro-reactor dinámico convencional. La Figura 1 muestra un plano 3D de los componentes de la celda de reacción. El tubo de carbón vítreo se encuentra en medio de los elementos de calefacción y se utiliza una termocupla para controlar la temperatura del horno y una segunda termocupla se encuentra cerca de la muestra

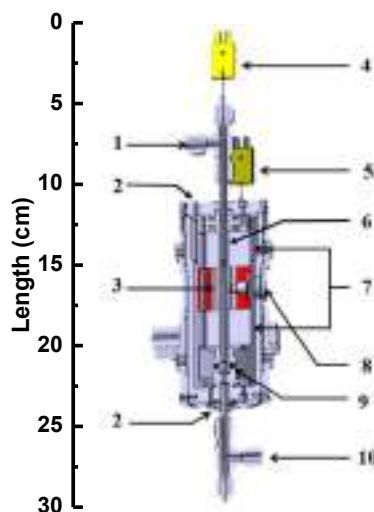


Figure 1: Plano 3D de la celda de reacción: (1) entrada de gases a la celda, (2) Conexiones de entrada de He, (3) elementos de calefacción, (4) termocupla al interior del reactor (muestra), (5) termocupla de los elementos de calefacción, (6) tubo de carbón vítreo, (7) circulación del agua de enfriamiento, (8) una de las tres ventanas de Kapton, (9) fuelle y (10) salida de gases.

Se utilizó un catalizador Ni/ZrO₂ (0.4 wt% Ni) validar el funcionamiento de la celda de reacción en el reformado en seco de metano siguiendo el protocolo siguiente: 40 mg del catalizador (tamizada entre 250-300 μm) se introdujo como un lecho compacto al interior del reactor y purgado con un flujo de 1% Ar/He a RT. Posteriormente una mezcla de 4% H₂/He se hizo fluir al interior del reactor y calentado hasta 750 °C utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min seguido de un plateau de una hora a la misma temperatura. Después del tratamiento térmico, el reactor fue purgado con un flujo de 1% Ar/He y después la mezcla de reacción CO₂:CH₄:1% Ar/He (1:1:8) (GHSV = 120 L g⁻¹ h⁻¹) se hizo fluir al interior de la celda, los productos de reacción se analizaron en línea con un espectrómetro de masas.

Se utilizó un sistema de distribución de gases completamente automatizado para enviar la mezcla de reacción hacia el reactor y el sistema de venteo. El sistema permite un completo control remoto del sistema de gases desde una PC. Cada línea de gas fue controlada por controladores de flujo másico calibrados para cada gas. La composición de los gases a la salida del reactor se controló en línea por un espectrómetro de masas (MS) portátil EcoCat-P de ESS, que puede ser controlado a distancia.

3. Resultados y discusión

La Figura 2 muestra la conversión de CH₄ con función del tiempo de reacción a 750 °C. Los resultados obtenidos usando la celda de reacción XAS en el ESRF fueron muy similares a los obtenidos en un micro-reactor convencional, es decir, la conversión de CH₄, así como la tendencia de desactivación del catalizador son muy similares. Por lo tanto, los resultados obtenidos en el laboratorio usando un micro-reactor convencional fueron reproducidos usando la nueva celda de reacción, lo que demuestra el adecuado desempeño de todos los componentes del sistema de reacción

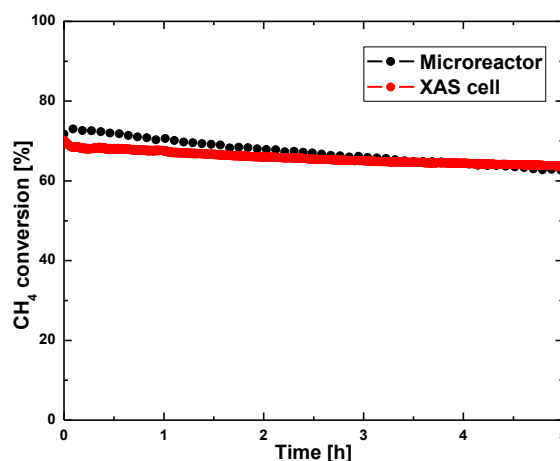


Figura 2. Comparación de la conversión de CH₄ usando un micro-reactor la celda XAS.

Después de la validación del Sistema de reacción, se realizó un estudio operando en la línea CRG-FAME (BM30B) en el European Synchrotron Radiation Facility (ESRF).

La caracterización operando XAS se realizó usando el siguiente protocolo: 50 mg de catalizador Ni/ZrO₂ (tamizado entre 250-300 μm) se introdujo como un lecho compacto al interior del reactor. Se registraron espectros XAS bajo el flujo de gas inerte a RT para caracterizar el estado inicial del catalizador. Posteriormente una mezcla de 4% H₂/He se hizo fluir al interior del reactor y calentado hasta 750 °C utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min seguido de un plateau de una hora a la misma temperatura. Se registraron espectros XANES continuamente durante el tratamiento térmico para observar el cambio en el estado de oxidación del metal. Después del tratamiento térmico, el reactor fue purgado con el gas vector a 750 °C. La mezcla de reacción CO₂:CH₄:1% Ar/He (1:1:8) fue introducida subsecuentemente con un flujo total de 100 mL/min (GHSV = 120 L g⁻¹ h⁻¹) y se observó la evolución de la concentración de los gases por 10 h.

El espectro XANES en el borde K del níquel (Figura 3) de la muestra recién preparada en un flujo de helio a RT muestra un pico poco intenso en la región de pre-borde atribuido a transiciones cuadrupolo 1s → 3d y la línea blanca intensa es característica del estado oxidado de níquel localizado en un ambiente octaédrico (NiO) [5, 6].

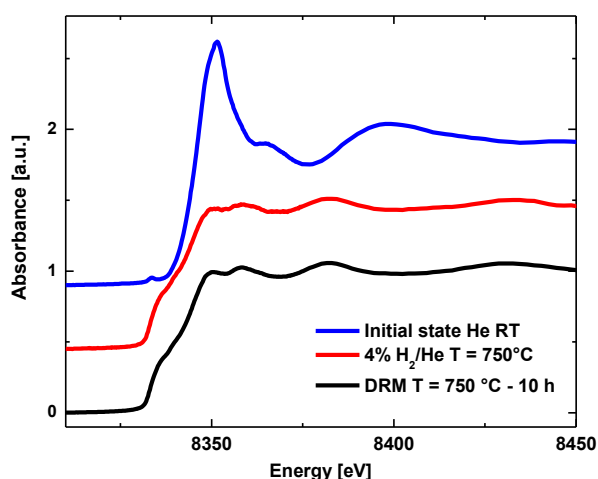


Figura 3. Comparación de los espectros por fluorescencia XANES del catalizador Ni/ZrO₂ en el estado inicial, reducido a 750 °C con un flujo de 4% H₂/He y después de 10 h de DRM.

Después de la reducción del catalizador con un flujo de 4% H₂/He, el espectro XANES presenta un aumento en la intensidad del pre-pico y la desaparición de la línea blanca observada anteriormente en el estado inicial del material indicando la reducción del níquel en el catalizador.

Después de cambiar el efluente a la mezcla de reacción espectros XAS fueron registrados regularmente durante 10 h de reacción. Una evaluación cualitativa después de 10h de reacción, el espectro XANES no muestra ningún cambio significativo en la forma del espectro.

4. Conclusiones

Describimos una nueva celda de reacción para caracterización XAS en condiciones *operando* a altas temperaturas. La celda de reacción XAS fue desarrollada para el estudio en catálisis heterogénea utilizando los modos de detección por transmisión y fluorescencia. Además, la combinación con un espectrómetro de masas para monitorear la composición de los gases en tiempo real lo hace una poderosa herramienta para la caracterización de catalizadores y la medición de la actividad catalítica de manera simultánea.

La celda de reacción XAS fue probada y validada en la reacción de reformado en seco de metano estudiando un catalizador Ni/ZrO₂ (0.4 wt. % Ni) en condiciones reales de trabajo (750 °C) y comparando con los resultados obtenido usando un micro-reactor dinámico convencional bajo las mismas condiciones. El horno de la celda es capaz de calentar hasta 1000 °C y asegura un

perfil homogéneo de temperatura a lo largo del lecho catalítico, lo cual es muy importante para el estudio de catalizadores en condiciones *operando*.

Esta demostración destaca el uso exitoso del montaje para el monitoreo en tiempo real de la evolución de catalizadores en condiciones *operando* en la reacción de reformado en seco de metano, lo cual es necesario para estudios precisos y profundos de la relación estructural-actividad de los catalizadores.

El montaje completo dedicado a la caracterización de catalizadores se encuentra permanentemente instalado y disponible en las líneas CRG-FAME y FAME-UHD (BM30B y BM16) en el European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) en Grenoble, Francia.

5. Referencias

- [1] S.R. Bare and T. Ressler, *Chapter 6 Characterization of Catalysts in Reactive Atmospheres by X-Ray Absorption Spectroscopy*, (1st ed.) Elsevier Inc., 2009.
- [2] B.R. Fingland, F.H. Ribeiro, and J.T. Miller, *Catal. Letters*, 131 (2009) 1.
- [3] S. Wang, G.Q. (Max) Lu, and G.J. Millar, *Energy & Fuels*, 10 (1996) 896.
- [4] A.J. Brungs, A.P.E. York, J.B. Claridge, M. Carlos, and M.L.H. Green, *Catal. Letters*, 70 (2000) 117.
- [5] F. de Groot, G. Vankó, and P. Glatzel, *J. Phys. Condens. Matter*, 21 (2009) 104207.
- [6] D. Cabaret, A. Bordage, A. Juhin, M. Arfaoui, and E. Gaudry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 5619.

VENTAJAS DEL USO DE CATALIZADORES *YOLK@SHELL* EN EL REFORMADO SECO DE METANO: ZnO/Ni@m-SiO₂ COMO SISTEMA MODELO

Cameron Alexander Hurd Price, Laura Pastor-Pérez*, Tomás R. Reina, Jian Liu

Department of Chemical and Process Engineering, University of Surrey, Guildford, GU2 7HX, United Kingdom

**E-mail: l.pastorperez@surrey.ac.uk*

Resumen

Es este trabajo se estudió el uso de catalizadores *yolk-shell* ZnO/Ni@m-SiO₂ en la reacción de reformado seco de metano (DRM). Partículas de ZnO/Ni encapsuladas con SiO₂ lograron una destacable resistencia a la sinterización y formación de coque debido a la protección proporcionada por la capa de SiO₂ que cubre las partículas. Además, el catalizador *yolk-shell* ZnO/Ni@m-SiO₂ fue sometido a tests de estabilidad logrando altas conversiones de CO₂ y CH₄ y alta relación H₂/CO, convirtiendo este material en un catalizador prometedor para el reciclado químico de CO₂. Este trabajo demostró la ventaja que los materiales encapsulados tienen frente a los catalizadores soportados convencionales y nos sirve como punto de partida para el estudio de diferentes materiales encapsulados que inhiban la sinterización y la formación de coque, sin perder el buen comportamiento catalítico en la reacción deseada.

Palavras chave: *yolk-shell*, SiO₂, catalizador de Ni, reformado seco de metano, reciclado de CO₂.

Abstract

This work details the use of ZnO/Ni@m-SiO₂ *yolk-shell* particles within the Dry Reforming of Methane (DRM). Our encapsulated ZnO/Ni@m-SiO₂ particles demonstrate impressive resistance to sintering and coking that is due to the protection provided by the shell. These particles also display considerable long term stability with high levels of CO₂ and CH₄ conversion and H₂/CO ratio, making this catalyst a promising material for chemical CO₂ recycling via DRM. This work demonstrates the potential that encapsulated materials have over traditional supported nanoparticulate catalysts and serves as a formative work for future materials that share the *yolk shell* morphology, with shells and cores designed to prevent sintering and coking, while displaying highly effective performance within a given reaction.

Keywords: *yolk-shell*, SiO₂, Ni catalyst, dry reforming of methane, CO₂ recycling.

1. Introducción

Hoy en día, en la mayoría de reacciones químicas, se utilizan catalizadores soportados debido al buen resultado obtenido con estos materiales [1]–[5]. Sin embargo, estos materiales presentan también numerosos inconvenientes, algunos de los cuales están asociados al uso de condiciones de reacción más hostiles, que a menudo demandan las diferentes reacciones químicas, lo que les ocasiona su desactivación con el tiempo.

Esto representa un costo significativo para todas las industrias que usan este tipo de catalizadores, por ejemplo, en paradas del reactor no planificadas y el reemplazo de los materiales cada año. Por otro lado, el período de tiempo durante el cual un catalizador permanece activo es muy variable; los catalizadores de hierro para la síntesis de amoníaco permanecen activos en el rango de 5-10 años, sin embargo, los catalizadores de craqueo a veces duran solo unos segundos.

Aunque la desactivación es inevitable para todos los materiales catalíticos, esta puede posponerse a través del diseño cuidadoso y el desarrollo de materiales más resistentes. Así la vida útil de estos catalizadores puede extenderse, mejorando así los existentes actualmente. Por ello esta área de investigación ha atraído un gran interés, siendo tema de una cantidad considerable de trabajos [6-12] y revisiones bibliográficas [13-15].

Por todo lo anterior, el objetivo de esta trabajo fue desarrollar un material económicamente viable, que idealmente no contuviera metales nobles y que fuera resistente a los diferentes procesos de desactivación, siempre manteniendo niveles altos de conversión y selectividad.

Los materiales *yolk-shell* presentados en este trabajo se diseñaron para intentar abordar dos problemas bien conocidos de desactivación catalítica: la formación de coque y la sinterización.

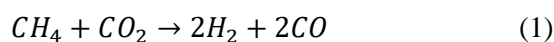
Cuando se trata de catalizadores metálicos soportados, esta descrito que la formación de coque puede ocurrir de varias maneras: adsorción en la superficie a través de un mecanismo "monocapa-multicapa" [12,16,17], encapsulación total del material [17,18] o por el llenado de micro y mesoporos que impide o limita el acceso de los reactivos a los sitios activos [17,18]. En lo que se refiere a la sinterización, esta ocurre principalmente de dos maneras: disminución de la fase activa disponible debido a su crecimiento por la temperatura o la reducción del área superficial del soporte debido al colapso de sus partículas ocasionando el colapso de los poros catalíticos.

Para evitar estos problemas, el caparazón dentro del cual se mantiene nuestro núcleo activo con las partículas de Ni/ZnO proporciona, no solo un escudo físico contra las duras temperaturas que

causarían la desactivación por sinterización, sino también actúa como un filtro para evitar el bloqueo de los sitios activos.

Nuestro material se utilizó en la reacción de reformado seco de metano (DRM). Esta reacción fue elegida por su renovado uso e interés para producir gas de síntesis y otros compuestos químicos, debido al gran interés que actualmente recibe el reciclado de CO₂ [19-23,24].

El reciclaje químico de CO₂ a través de la reacción DRM, (ecuación 1), requiere además temperaturas altas para lograr conversiones cercanas al equilibrio, desencadenando por tanto la sinterización y la formación de coque en los catalizadores empleados normalmente en esta reacción. De hecho, dadas las condiciones relativamente duras de la reacción DRM, constituye una excelente elección para comprobar si se alcanzan los objetivos previstos con el uso de estas partículas encapsuladas.



En este trabajo, nuestro objetivo fue demostrar la efectividad del m-SiO₂ como cubierta de partículas ZnO-Ni, morfología llamada "*yolk-shell*", como método para prevenir la degradación térmica de la fase activa de níquel evitando su pérdida de actividad durante la reacción DRM.

2. Experimental

Preparación del catalizador

Brevemente, la muestra está compuesta de núcleos de ZnO/Ni encapsulados con m-SiO₂. Al precursor de zinc, se le añadió acetato de níquel 0,2 M y se mantuvo en agitación. A continuación, las partículas formadas se encapsularon con ortosilicato de tetraetilo (TEOS). El polvo resultante se calcinó a 500 ° C durante 4 horas para obtener la morfología "*yolk-shell*"

Actividad catalítica

Previo a la reacción todas las muestras fueron reducidas a 850 °C. La actividad catalítica fue probada en un reactor de flujo continuo usando una relación CH₄:CO₂ de 1:1 y una velocidad espacial de 30000 mL/g.h. Primero se realizó un barrido de temperaturas entre 550 °C – 850 °C. El test de estabilidad se llevó a cabo a 850°C durante 150 horas de reacción.

3. Resultados y discusión

Las micrografías TEM y SEM (Figura 1) confirman el éxito del método de síntesis empleado para la obtención de las partículas *yolk-shell* ZnO/Ni@m-SiO₂. En la Figura 1 b) se observa más claramente el núcleo de partículas de ZnO/Ni encapsuladas por la SiO₂.

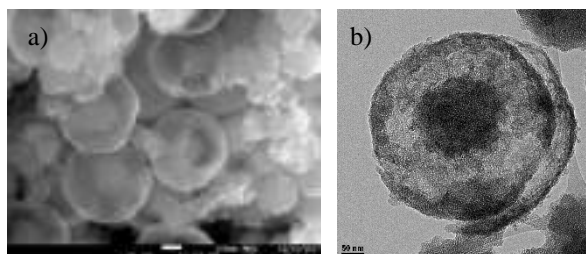


Figura 1. Micrografías a) SEM b) TEM de ZnO/Ni@m-SiO₂.

En primer lugar, nuestro material *yolk@shell* fue sometido un barrido de temperaturas en la reacción de reformado seco de metano, Figura 2 A. Como era de esperar, tratándose de una reacción endotérmica, nuestro catalizador tuvo mejor comportamiento catalítico a temperaturas altas, alcanzando una conversión de CO₂ del 98% y una conversión de CH₄ del 80% a 850 ° C. La relación H₂/CO también aumentó de 0,6 a 550 ° C a 0,97 a 850 ° C.

A continuación, la muestra ZnO/Ni@m-SiO₂ se sometió a un test de estabilidad durante más de 150 horas de reacción a 850 ° C (Figura 2 B). Las partículas *yolk@shell* fueron considerablemente estables, sufriendo una pérdida de conversión del 20% tanto para el CO₂ como para el CH₄ después de 150 horas de reacción (del 96% al 78% para CO₂, y del 89% al 61% para CH₄). A modo de comparación, muestra ZnO/Ni sin encapsular fue sometida al mismo test de estabilidad, sufriendo desactivación total después de tan solo 5 horas de reacción (gráfica no mostrada). Esta baja conversión alcanzada por las partículas sin encapsular, evidencia la estabilidad que le proporciona el SiO₂ a las partículas de ZnO/Ni evitando su desactivación. Para comprobar si sufrieron sinterización se realizó difracción de rayos X a las muestras encapsuladas. En la Figura 3 podemos ver los picos de difracción obtenidos para la muestra ZnO/Ni@m-SiO₂ (a) calcinada, (b) reducida a 850 ° C y (c) después del test de estabilidad. Se puede observar que apenas hay diferencias entre los perfiles de difracción obtenidos por la muestra reducida previa a reacción y los obtenidos para la muestra después de 150 horas de reacción.

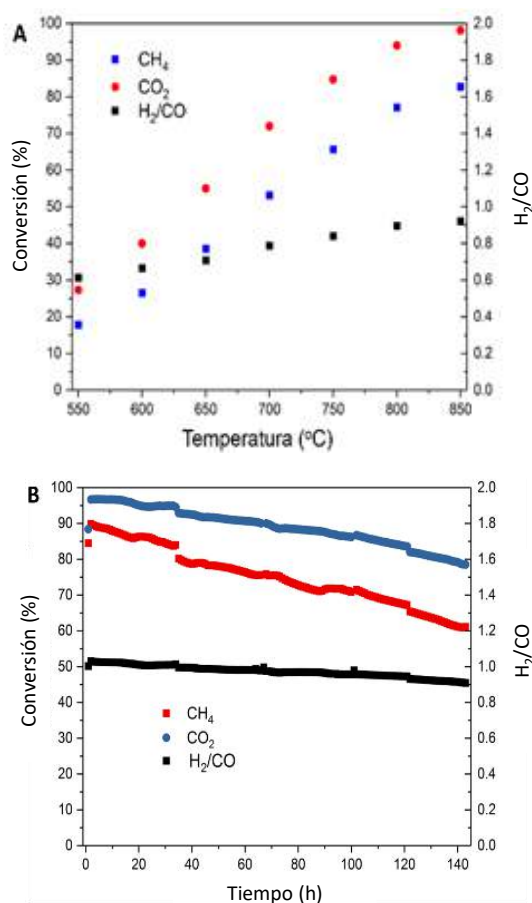


Figura 2. A) Conversión de CO₂, CH₄ y relación H₂/CO a diferentes temperaturas y B) test de estabilidad para la muestra ZnO/Ni@m-SiO₂ en la reacción DRM.

Además, se determinó el tamaño de las partículas de Ni utilizando la ecuación de Scherrer. Se encontró que el tamaño del Ni únicamente aumentó en 2 nm, de 21,5 nm para la muestra reducida a 23,5 nm para la muestra después de reacción. Por tanto, podemos afirmar que las partículas de Ni no crecieron de manera notoria (ya que estos valores están dentro del error experimental) después de la reacción de reformado de metano y que por tanto la capa de m-SiO₂ evitó con éxito que las partículas de Ni (fase activa) sinterizaran. Cabe resaltar este hecho ya que la temperatura empleada en la reacción de DRM de este estudio es significativamente superior a las temperaturas de Tamman y Hüttig para el níquel, como se muestra en el trabajo de Mouljin et al [31], lo que significa que la sinterización de las partículas de Ni debería haberse observado en la muestra después de reacción. El hecho de que las partículas de Ni no sinterizaran demuestra que la cubierta de m-SiO₂ les proporciona protección frente a las altas temperaturas.

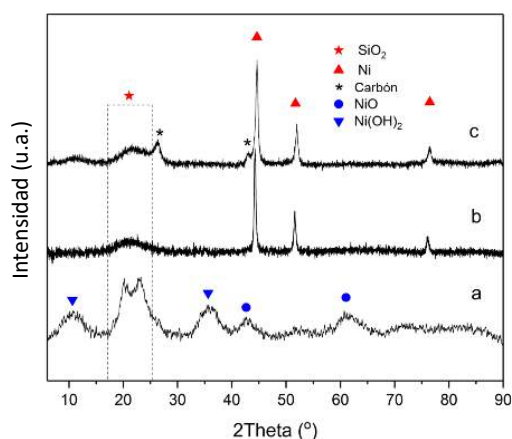


Figura 3. Patrones de DRX para la muestra ZnO/Ni@m-SiO₂ (a) calcinada, (b) reducida a 850 °C y (c) después del test de estabilidad.

Por otra parte, en las micrografías TEM (Figura 4) de la muestra ZnO/Ni@m-SiO₂ después de 150 h de reacción se observó la formación de depósitos carbonosos (además del pico obtenido en DRX). Este carbón se observa solamente fuera de las partículas encapsuladas, pudiendo deberse únicamente a las posibles partículas de Ni no encapsuladas que quedaron fuera del m-SiO₂. Además, en la misma imagen se ve como las partículas encapsuladas permanecen invariables, demostrando también la resistencia de este tipo de partículas a la desactivación por coque.

La formación de carbono por encima de los 650 °C es causada por la descomposición de metano como reacción secundaria durante la reacción de DRM. Se sabe que la formación de coque ocurre más fácilmente en catalizadores de níquel los cuales tienen poca interacción con el soporte [25-27]. Además, este hecho ha sido observado concretamente en varios trabajos donde emplearon catalizadores de Ni en la reacción de DRM [25, 28-30].

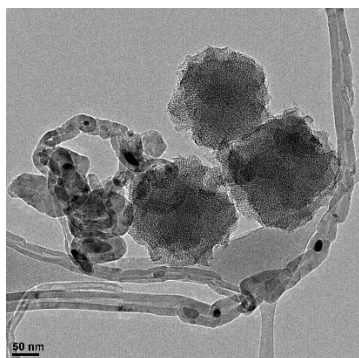


Figura 4. Imagen TEM de la muestra ZnO/Ni@m-SiO₂ después de 150 horas de reacción.

Después de un riguroso análisis de varias micrografías TEM, se observó la presencia de una pequeña cantidad de partículas ZnO/Ni sin encapsular fuera de la capa de SiO₂. La presencia de estas partículas sin encapsular y su comportamiento catalítico, podrían justificar la pequeña desactivación sufrida por el material durante las 150 horas de reacción debido a la sinterización de las partículas de Ni (observada por DRX) y la formación de carbón (observada por TEM y DRX).

4. Conclusiones

En este trabajo se propuso el uso de materiales yolk@shell ZnO/Ni@m-SiO₂ para la reacción de reformado seco de metano. Se mostraron las ventajas obtenidas al usar este tipo de materiales encapsulados en la reacción de DRM (alta temperatura) evitando con éxito la desactivación de sus centros activos. Se evitó la sinterización de las partículas de Ni y la formación de coque en las partículas de Ni encapsuladas. Con los resultados obtenidos, y viendo que tuvo lugar la formación de coque fuera de nuestras partículas yolk@shell ZnO/Ni@m-SiO₂, queda pendiente la mejora del método de síntesis de nuestro material para así intentar obtener la encapsulación completa de las partículas de Ni.

Además, este material resultaría prometedor para otras aplicaciones de conversión de CO₂ a alta temperatura, ya que el uso de m-SiO₂ proporciona una protección más que adecuada contra el calor, así como la separación exitosa de las partículas para evitar su sinterización.

5. Agradecimientos

Se agradece al “Department of Chemical and Process Engineering at the University of Surrey” y a los proyectos EPSRC EP/J020184/2 y EP/R512904/1 por la financiación de este trabajo.

6. Referencias

- [1] A. Y. Khodakov, W. Chu, and P. Fongarland, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 1692–1744.
- [2] R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, and D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 481–494.
- [3] G. Prieto, J. Zečević, H. Friedrich, K. P. De Jong, and P. E. De Jongh, *Nat. Mater.*, 12 (2013) 34–39.
- [4] G. A. Somorjai and Y. G. Borodko, *Catal. Letters*, 76 (2001) 1–5.

- [5] A. Alshammari, V. N. Kalevaru, and A. Martin, in *Green Nanotechnology - Overview and Further Prospects*, InTech, 2016.
- [6] J. C. Marek and L. F. Albright, *ACS Symp. Ser.*, 1983, 202.
- [7] P. G. Menon, *J. Mol. Catal.*, 59 (1990) 207–220.
- [8] J. Rostrup-Nielsen and D. L. Trimm, *J. Catal.*, 48 (1977) 155–165.
- [9] C. Bartholomew and R. J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Ventilation*, Second. NJ, USA: Wiley-Interscience, 2006.
- [10] J. B. Butt, *Catal. - Sci. Technol.*, 6 (1984) 1–63.
- [11] P. J. Denny and M. V Twigg, in *Catalyst Deactivation*, B. Delmon and G. F. B. T.-S. in S. S. and C. Froment (Eds.) Elsevier, 1980, 6.
- [12] J. B. Butt and E. E. Petersen, *Act. Deactiv. Poisoning Catal.*, 6 (1988) 64–119.
- [13] M. Argyle and C. Bartholomew, *Catalysts*, 5(2015) 145–269.
- [14] D. L. Trimm, *Appl. Catal.*, 5 (1983) 263–290.
- [15] Z. Bian, S. Das, M. H. Wai, P. Hongmanorom, and S. Kawi, *ChemPhysChem*, 18 (2017) 3117–3134.
- [16] S. Niknaddaf, M. Soltani, A. Farjoo, and F. Khorasheh, *Pet. Sci. Technol.*, 31 (2013) 2451–2462.
- [17] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A Gen.*, 212 (2001) 17–60.
- [18] C. Montero, B. Valle, J. Bilbao, and A. G. Gayubo, *Chem. Eng. Trans.*, 37 (2014) 481–486.
- [19] K. Mette, S. Kühl, H. Düdder, *ChemCatChem*, 6 (2014) 100–104.
- [20] G. Moradi, F. Khezeli, and H. Hemmati, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 33 (2016) 657–665.
- [21] H. Ay and D. Üner, *Appl. Catal. B Environ.*, 179 (2015) 128–138.
- [22] A. Wolfbeisser, O. Sophiphun, J. Bernardi, J. Wittayakun, K. Föttinger, and G. Rupprechter, *Catal. Today*, 277 (2016) 234–245.
- [23] Y. Lou, M. Steib, Q. Zhang, *J. Catal.*, 356 (2017) 147–156.
- [24] T. Stroud, T. Smith, E. Le Saché, *Appl. Catal. B Environ.*, 224 (2018) 125–135.
- [25] E. Lovell, J. Scott, and R. Amal, *Molecules*, 20 (2015) 4594–4609.
- [26] E. Lovell, Y. Jiang, J. Scott, *Appl. Catal. A Gen.*, 473 (2014) 51–58.
- [27] S. Wang and G. Q. M. Lu, *Appl. Catal. B Environ.*, 16 (1998) 269–277.
- [28] J. R. Rostrup-Nielsen and J. Sehested, in *Catalyst Deactivation 2001, Proceedings*, Elsevier, 2001, 139.
- [29] T. P. Braga, R. Santos, B. Sales, *Chinese J. Catal.*, 35 (2014) 514–523.
- [30] J. Zhang, H. Wang, and A. K. Dalai, *Appl. Catal. A Gen.*, 339 (2008) 121–129.
- [31] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, and F. Kapteijn, *Appl. Catal. A Gen.*, 212 (2001) 3–16.

ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE METANACIÓN DEL CO₂ EMPLEANDO CATALIZADORES SOPORTADOS DE Co Y Ni

Vigni V. González-Rangulan*, Ainara Moral, Inés Reyero, Fernando Bimbela, Luis M. Gandía

Grupo de Reactores Químicos y Procesos para la Valorización de Recursos Renovables, Institute for Advanced Materials (InaMat), Universidad Pública de Navarra (UPNA), Pamplona, España.

**E-mail: vignivirginia.gonzalez@unavarra.es*

Resumen

Este trabajo tiene por objetivo general el desarrollo de catalizadores de níquel y cobalto soportados sobre distintos óxidos con alta actividad y selectividad hacia la producción de metano a través de la reacción de hidrogenación catalítica de CO₂. El presente estudio se llevó a cabo a 400 °C y presión atmosférica en un reactor tubular de cuarzo con una configuración de lecho fijo y una alimentación compuesta por H₂ y CO₂ (relación molar H₂/CO₂ = 4). Se han preparado distintos catalizadores monometálicos de Ni y Co, cuyo contenido metálico se fijó en un 15 % (m/m), y soportados sobre Al₂O₃ y SiO₂. Entre los resultados obtenidos cabe destacar la notable actividad catalítica del catalizador Ni/Al₂O₃, con el que se lograron valores de conversión del CO₂ superiores al 70 % utilizando una velocidad espacial de 12 L N CO₂/(g_{cat}·h). En el caso de los catalizadores Co/Al₂O₃ y Ni/SiO₂, la actividad catalítica fue inferior (valores de conversión de CO₂ en torno a 50 %). En general, todos los catalizadores mostraron una elevada estabilidad y alta selectividad a metano, con la excepción del catalizador Co/SiO₂, que presentó una caída progresiva en la actividad desde el inicio la reacción.

Palabras clave: Valorización de CO₂, Cobalto, Níquel, Interacción Metal-Soporte, Metanación.

Abstract

This work has a general objective of developing highly active Ni and Co catalysts supported on different oxides with high selectivity toward methane production by means of catalytic hydrogenation of CO₂. The present study was carried out at 400 °C and atmospheric pressure in a tubular fixed-bed quartz reactor using a gas feed composed of H₂ and CO₂ (H₂/CO₂ ratio equal to 4). Different monometallic Ni and Co catalysts were prepared, having a metallic content fixed at 15 wt. % and supported on two different types of oxides: Al₂O₃ and SiO₂. Amidst the different results obtained, it can be highlighted the notable catalytic activity displayed by the Ni/Al₂O₃ catalyst, which yielded CO₂ conversions over 70 % throughout using a spatial velocity of 12 N L CO₂/(g_{cat}·h). Regarding Co/Al₂O₃ and Ni/SiO₂, their catalytic activities were inferior (CO₂ conversion values around 50 %). Overall, all the catalysts showed an elevated stability and high selectivity to CH₄, with the exception of Co/SiO₂, which presented a progressive decay in activity since the beginning of the reaction.

Keywords: CO₂ valorization, Cobalt, Nickel, Metal-Support Interaction, Methanation.

1. Introducción

Uno de los objetivos principales para limitar el calentamiento global y lograr disminuir la cantidad de emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) es la reducción drástica a corto plazo de las emisiones de CO₂ del sector energético por medio de las diversas opciones tecnológicas existentes, como pueden ser la continuación del desarrollo de las energías renovables y la captura y almacenamiento de CO₂, con vistas a su posterior transformación en productos químicos de mayor valor. Entre estos últimos cabe destacar el CH₄, dada su importancia como combustible.

Una vía para la obtención de metano es la hidrogenación del CO₂, la cual se lleva a cabo en presencia de un catalizador heterogéneo. La correcta elección del catalizador es un aspecto crucial para el proceso de metanación del CO₂, dada la alta estabilidad termodinámica de la molécula de dióxido de carbono [1,2]. Por ello, la actividad del catalizador y su selectividad hacia la producción de metano son parámetros fundamentales. En diferentes estudios [3] se ha encontrado que la actividad y selectividad de los metales varía, siendo excelente para los catalizadores basados en metales nobles como Ru, Rh y Pd. Sin embargo, su escasez y sus altos precios complican su aplicabilidad a gran escala en la industria. Es por ello que metales de transición como Ni y Co están siendo estudiados como alternativas a los metales nobles para la metanación del CO₂.

Al mismo tiempo que se tienen en cuenta las características de la fase activa del catalizador, es fundamental evaluar de igual manera las propiedades de los soportes empleados en la preparación de los catalizadores para garantizar unos buenos resultados de actividad, selectividad a metano y estabilidad. Los soportes desempeñan un papel fundamental en la correcta dispersión de la fase activa así como en lo que respecta a la reducibilidad del óxido metálico precursor de la fase activa, debido a las complejas interacciones que pueden darse entre la fase activa y el soporte [4]. Al₂O₃ y SiO₂ son dos soportes frecuentemente empleados en la hidrogenación del dióxido de carbono debido a que presentan una elevada área superficial, lo que favorece la dispersión de la fase activa del catalizador.

En este trabajo se presenta un estudio de la producción de metano por medio de la hidrogenación de CO₂ utilizando catalizadores de Ni y Co soportados sobre Al₂O₃ y SiO₂, utilizando el mismo método de preparación y evaluándolos en las mismas condiciones de reacción.

2. Experimental

Preparación de los catalizadores

Todos los catalizadores tanto de Ni como de Co se prepararon por el método de impregnación a humedad incipiente. El contenido final de Ni y Co en los distintos sólidos preparados fue de 15 % (m/m). Los óxidos que se emplearon como soporte fueron Al₂O₃ y SiO₂ (Alfa Aesar). Los soportes fueron previamente molidos y tamizados hasta obtener una distribución de tamaños de partícula comprendida entre 100 y 200 μm. Posteriormente se calcinaron en una mufla a 500 °C durante 4 h.

Como fuente del Ni y Co necesarios para la preparación de los catalizadores, se emplearon nitrato de Níquel (II) hexahidratado [Ni(NO₃)₂·6H₂O] y nitrato de Cobalto (II) hexahidratado [Co(NO₃)₂·6H₂O], (Acros Organics). Para ello, se disolvieron en agua desionizada a temperatura ambiente las cantidades necesarias de estas sales precursoras, teniendo en cuenta la medida del volumen de poro al agua de cada uno de los soportes. Inmediatamente después de la impregnación, la mezcla se secó en estufa a 110 °C por toda la noche, y posteriormente se descompuso térmicamente en un horno mufla (Nabertherm) con un flujo de aire (250 L/h) a una temperatura de 500 °C durante 4 h y con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Al finalizar la calcinación se procedió a tamizar nuevamente y se seleccionó el catalizador con la distribución de tamaños de partícula deseada.

Caracterización de los catalizadores

La caracterización textural del sólido se realizó usando la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno (fisisorción de N₂) a la temperatura de saturación de N₂ líquido a presión atmosférica (77 K). El equipo donde se llevó a cabo fue un Gemini V (Micromeritics), en el cual la muestra se desgasifica previamente durante 2 h a una temperatura de 200 °C. El área superficial fue calculada por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), mientras que el tamaño medio de poro se determinó usando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

El comportamiento de la reducción de los catalizadores metálicos soportados se evaluó a través de la técnica de Reducción en Temperatura Programada (RTP), llevada a cabo en un equipo AutoChem II (Micromeritics). La muestra se colocó en un reactor de cuarzo en forma de U situado en el interior de un horno. A través del lecho de catalizador se hizo pasar una corriente de gas de 5 % H₂/Ar. El sólido se calentó desde

temperatura ambiente hasta 930 °C con una velocidad constante de calentamiento de 5 °C/min y la cantidad de H₂ consumido se midió por medio de un detector de conductividad térmica.

La dispersión y el área superficial metálicas se evaluaron mediante quimisorción de CO por pulsos, empleando el equipo AutoChem II (Micromeritics). La muestra se redujo previamente a 500 °C durante 3 h usando un flujo de 60 mL/min de H₂, para posteriormente desarrollar la quimisorción de CO por pulsos a temperatura ambiente con una corriente de 10 % CO/He hasta la saturación.

Ensayos de Actividad Catalítica

Se evaluó la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de metanación del CO₂ utilizando una planta a escala de laboratorio (Microactivity XS-15) de la casa comercial PID Eng&Tech. Esta planta consta de un reactor tubular de lecho fijo de cuarzo con diámetro interno de 10 mm colocado en el interior de un horno. La reacción se realizó a presión atmosférica y temperatura constante. El control de la temperatura se efectuó con ayuda de un termopar de tipo K colocado al final del lecho catalítico y conectado a un controlador de tipo PID que regula la potencia del horno eléctrico, mientras que los caudales de los gases se alimentaron por medio de controladores de flujo másico de la marca Bronkhorst.

Antes de que se llevara a cabo la reacción, los catalizadores fueron reducidos *in situ* a una temperatura de 500 °C y con un flujo de 60 mL N/min de H₂. Para realizar los ensayos catalíticos se seleccionó una temperatura de 400 °C. Los lechos catalíticos se prepararon con 0.1 g de catalizador mezclados con 1 g de α-Al₂O₃ a modo de relleno inerte. Se alimentó al reactor una mezcla de gases compuesta de N₂, CO₂ e H₂ con una velocidad espacial de 12 L N CO₂/(g_{cat}·h), y con un flujo total de gas de 112 mL/min y una relación molar H₂/CO₂ = 4.

La corriente efluente de gases fue analizada 'online' con un microcromatógrafo de gases (Agilent 490 MicroGC) equipado con dos módulos de análisis cromatográfico acoplados a sendos detectores de conductividad térmica. La conversión de dióxido de carbono y el rendimiento a metano se calcularon por medio de las siguientes ecuaciones:

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{(Q_{CO_2(in)} - Q_{CO_2(out)})}{Q_{CO_2(in)}} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_{CH_4}(\%) = \frac{1}{1} \times \frac{Q_{CH_4(out)}}{Q_{CO_2(in)}} \times 100\% \quad (2)$$

Donde, X_{CO₂} es la conversión del dióxido de carbono (%), Y_{CH₄} es el rendimiento a metano (%) y Q es el caudal volumétrico tanto de CO₂ como de CH₄.

3. Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores

Los resultados de las propiedades texturales de los catalizadores de Ni y Co soportados se muestran en la Tabla 1. Los valores de superficie específica de los catalizadores soportados sobre alúmina (en torno a 190 m²/g) son más altos que los de los catalizadores soportados sobre sílice, lo que puede favorecer la dispersión del metal en el soporte, mientras el volumen de poro es similar en todos los casos, incrementándose ligeramente para la muestra de Co/SiO₂.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de Ni y Co soportados.

| Catalizador | S _{BET} (m ² /g) | V _{poro} (cm ³ /g) | d _{poro} (Å) |
|-----------------------------------|---|---|--------------------------|
| Ni/Al ₂ O ₃ | 189 | 0.545 | 94 |
| Ni/SiO ₂ | 129 | 0.503 | 147 |
| Co/Al ₂ O ₃ | 186 | 0.530 | 94 |
| Co/SiO ₂ | 132 | 0.684 | 191 |

En la Figura 1 se muestran los perfiles de RTP de los catalizadores de Ni y Co soportados sobre Al₂O₃ y SiO₂. En el caso de los catalizadores de Co se observa una pico principal de reducción a una temperatura superior a 300 °C, mientras que en el caso de los catalizadores de Ni, el mayor consumo de H₂ aparece a 350 °C para el catalizador Ni/SiO₂ y a 500 °C para el catalizador Ni/Al₂O₃. Este resultado muestra que las especies tanto de Ni como de Co pueden ser efectivamente reducidas a una temperatura de 500 °C para formar las especie metálicas activas para la hidrogenación catalítica del metano.

En el caso de los catalizadores soportados sobre Al₂O₃ se observa otra señal a mayores temperaturas (500-700 °C) que correspondería con la reducción de especies de Ni y Co con una mayor interacción con el soporte.

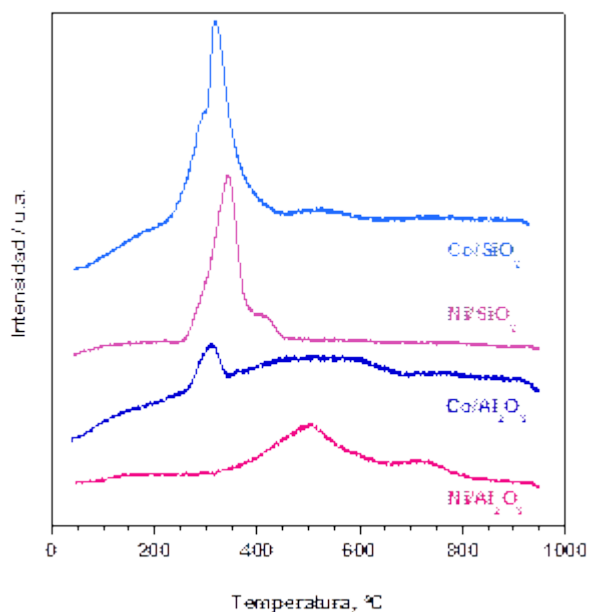


Figura 1. Perfil de reducción a temperatura programada (RTP) de cada uno de los catalizadores.

Quimisorción de CO

Los resultados de la quimisorción de CO de todos los catalizadores preparados se encuentran resumidos en la Tabla 2. Los catalizadores soportados en SiO₂ presentaron valores de dispersión y superficie metálica más bajos que los preparados con Al₂O₃.

Tabla 2. Dispersión metálica (%) y superficie metálica (m²/g) de los catalizadores preparados.

| Catalizador | Dispersión metálica (%) | Superficie metálica (m ² /g) |
|-----------------------------------|-------------------------|---|
| Ni/Al ₂ O ₃ | 4.18 | 28.27 |
| Ni/SiO ₂ | 1.25 | 8.48 |
| Co/Al ₂ O ₃ | 3.12 | 21.12 |
| Co/SiO ₂ | 1.09 | 7.38 |

Actividad Catalítica

El comportamiento de los catalizadores preparados se presenta en las Figuras 2, 3 y 4, donde se representa la evolución temporal de los distintos catalizadores en términos de conversión de CO₂, rendimiento a metano y rendimiento a CO, respectivamente. El catalizador que mostró mayor actividad catalítica fue el sólido preparado con Ni como fase activa y Al₂O₃ como soporte, manteniendo valores de conversión de CO₂ cercanos al 70 % durante todo el experimento (4 h). Se puede establecer un orden de actividad catalítica, donde la conversión del CO₂ decrece en el sentido Ni/Al₂O₃ > Co/Al₂O₃ = Ni/SiO₂ > Co/SiO₂. Este último catalizador dio lugar a los

peores resultado de actividad catalítica inicial y mostró una progresiva caída tanto en conversión de CO₂ como en rendimiento a metano. El comportamiento catalítico obtenido está en concordancia con los resultados de dispersión metálica que se muestran en la Tabla 2, donde se observa una mayor dispersión de ambos metales en los catalizadores preparados sobre Al₂O₃, siendo mayor el valor de dispersión metálica en los catalizadores de Ni/Al₂O₃.

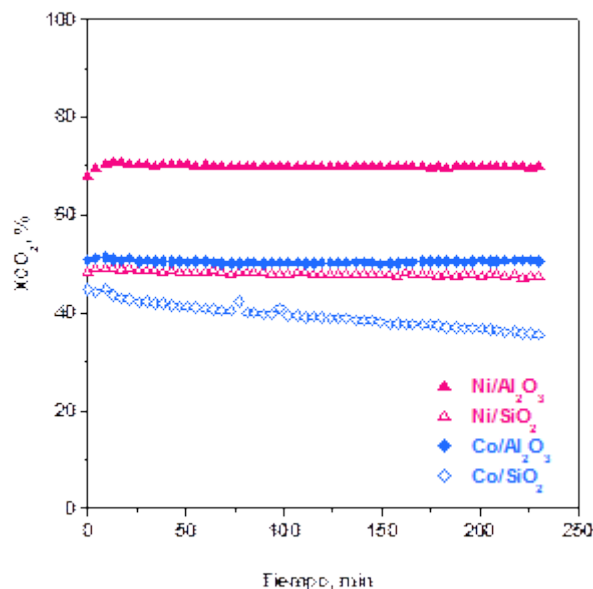


Figura 2. Conversión de CO₂ en la reacción de metanación para los catalizadores indicados a 500 °C y 12 L N CO₂/g_{cat}·h.

Asimismo, el rendimiento a CH₄ presenta valores en torno al 60 % para el catalizador Ni/Al₂O₃, y en torno al 35 % para los catalizadores Ni/SiO₂ y Co/Al₂O₃.

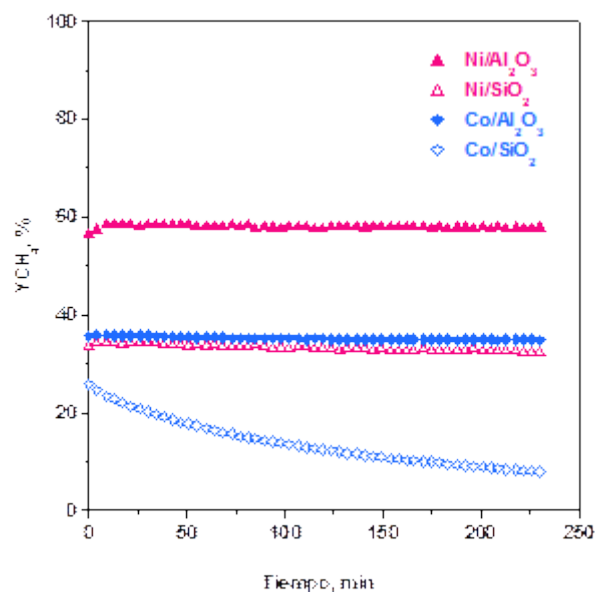


Figura 3. Evolución del rendimiento a CH₄ con el tiempo para los catalizadores ensayados.

Por otro lado, se debe destacar la caída paulatina en actividad y rendimiento a CH₄ del catalizador de Co soportado sobre sílice desde los instantes iniciales y a lo largo de toda la reacción: para este catalizador, la actividad inicial corresponde a valores de conversión de CO₂ cercanos al 45 %, si bien van disminuyendo a lo largo del tiempo hasta valores en torno a 35 % de conversión a las 4 h de experimento. Además se observa un incremento con el tiempo de reacción en el rendimiento a CO para este catalizador (Figura 4).

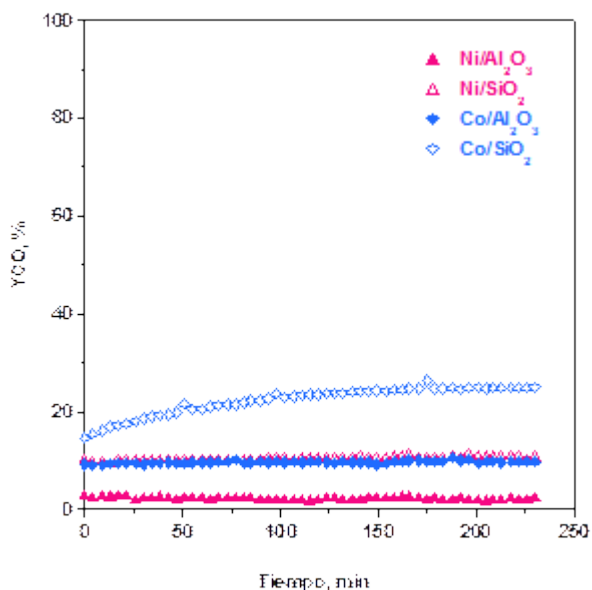


Figura 4. Evolución del rendimiento a CO con el tiempo para los catalizadores ensayados.

4. Conclusiones

El soporte juega un papel importante dentro de la actividad catalítica de los catalizadores de Co y Ni ensayados en la reacción de hidrogenación de CO₂, influyendo sobre el rendimiento de la reacción y la estabilidad del catalizador. Todos los catalizadores estudiados en este trabajo exceptuando el Co/SiO₂ demostraron tener una buena estabilidad catalítica en las condiciones de reacción estudiadas. El catalizador Ni/Al₂O₃ resultó ser el más activo y selectivo hacia la producción de metano en la reacción de hidrogenación del CO₂. Se continúa progresando en el desarrollo de nuevos catalizadores soportados de Ni y Co así como en el estudio del efecto sobre el comportamiento catalítico de las variables de proceso más relevantes.

5. Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO, proyecto ENE2015-66975-C3). Asimismo, se agradece a la Universidad Pública de Navarra por las ayudas predoctoral y posdoctoral otorgadas a V.V. González y a Inés Reyero, respectivamente.

6. Referencias

- [1] A. Alvarez, M. Borges, J. Corral-Pérez, J. Giner, L. Hu, D. Cornu, R. Huang, D. Stoian, A. Urakawa, *ChemPhysChem*, 18 (2017) 3135.
- [2] H. Liu, S. Xu, G. Zhou, K. Xiong, Z. Jiao, S. Wang, *Fuel*, 217 (2018) 570
- [3] S. RÖnsch, J. Schneider, S. Mattischkel, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajorhr, *Fuel*, (2016) 166.
- [4] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P. Antonucci, *Catalysts*, 5 (2017) 59.
- [5] S. Abate, C. Mebrahtu, E. Giglio, F. Deorsola, S. Bensaid, S. Perathoner, R. Pirone, G. Centi, *I&EC research*, (2016).

XAS STUDY: ENTENDIENDO LOS CATALIZADORES Pt-Cu PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO (PROX)

R. Castillo^{a,b}, S. Ivanova^a, F. Romero-Sarria^a, M.A. Centeno^a, M. Daturi^b, J.A. Odriozola^a

^a Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Sevilla – Instituto de Ciencia de los materiales. Sevilla, España.

^b Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, UMR6506, ENSICAEN-Université, Caen, Francia.

*E-mail: rcastillo4@us.es

Resumen

La reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de grandes proporciones de hidrógeno (Reacción de PROX) es un importante proceso para la purificación de corrientes de hidrógeno empleadas en pilas de combustibles de intercambio protónico. Los catalizadores basados en platino son unos de los más estudiados debido a su alta actividad y selectividad para la oxidación de CO. Recientemente, el número de publicaciones basadas en el uso de catalizadores para la reacción de PROX basados nanopartículas Pt-Cu ha aumentado considerablemente. Sin embargo, no existen evidencias claras sobre la naturaleza del sitio activo así como de la dinámica de los estados de oxidación de ambos metales durante la reacción.

Para entender este sistema es necesario crear un catalizador modelo que facilite el estudio. Así pues, se han sintetizado una aleación de nanopartículas PtCu (relación molar 1:3) y se ha llevado a cabo un estudio mediante espectroscopia de absorción de rayos-X (XAS) utilizando radiación sincrotrón en ALBA (Barcelona, España) el cual permite la comprensión de los cambios estructurales del sólido así como el estudio del estado de oxidación de ambos metales en condiciones de operación modelo para la reacción de PROX.

Palabras clave: Platino, Cobre, Nanopartículas, APXPS, XAS.

Abstract

Preferential oxidation of CO in excess amount of hydrogen (PROX) is an important process for obtaining CO-free hydrogen for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). Pt-Cu based catalysts are one of the most studied systems because of their high activity/selectivity balance. Recently, the use of Pt-Cu nanoparticle based catalysts with excellent activity and selectivity towards CO oxidation was reported for PROX reaction. However, there are not clear evidences for the nature of the active phases and on the oxidation state dynamic.

To understand this system it is necessary to create a model catalyst which facilitates the study. Thus, Pt-Cu bimetallic alloy nanoparticles (1:3 molar ratio) were synthesized and studied with Synchrotron illuminated X-ray absorption Spectroscopy at ALBA Synchrotron (Barcelona, Spain) allowing the comprehension of the structural changes and the oxidation states dynamic of the above mentioned model catalyst under PrOx reaction conditions.

Keywords: Platinum, Copper, nanoparticles, APXPS, XAS.

1. Introducción

Las celdas de combustibles tipo PEMFC (membrana de intercambio protónico) son un parte de la llamada “economía del hidrógeno” en la búsqueda de energías alternativas debido a su alta eficiencia, baja temperatura de operación y nula emisión de contaminantes. El hidrógeno que alimenta esas celdas suele provenir del reformado de biomasa y habitualmente contiene pequeñas cantidades de CO (<1%), cantidad suficiente para envenenar el ánodo de platino de las pilas y reducir así la eficiencia y el tiempo de vida de la misma. Para evitar este problema, la corriente de hidrógeno que llega a la pila debe ser purificada a niveles de CO por debajo de 10 ppm [1].

Uno de los procesos más desarrollados para la etapa de limpieza de CO en corrientes de hidrógeno es la reacción preferencial de CO (Reacción de PROX (1)), que disminuye la concentración de CO a valores inferiores de 10 ppm e impide así, el envenenamiento del ánodo de las celdas de combustible tipo PEMFC (membrana de intercambio protónico):



Se trata de una reacción donde el CO presente en una corriente rica de hidrógeno, y en presencia de CO₂ y H₂O, se oxida a CO₂ sin afectar a la concentración de hidrógeno [2]. Unos catalizadores muy activos y selectivos a la formación de CO₂ y que además son capaces de trabajar a altas velocidades como demandan este tipo de celdas, son los catalizadores basados en platino.

Recientemente, se ha demostrado que la adición de un segundo metal mejora notablemente el rendimiento catalítico de los sólidos. Teniendo en cuenta el alto rendimiento catalítico del cobre para esta reacción, los catalizadores Pt-Cu se presentan como una buena opción [3,4]. Esto se debe a que el cobre proporciona sitios al platino para la fijación del oxígeno, haciendo así que haya una mejora considerable de la actividad y selectiva de dichos sólidos. Un efecto de este proceso, es el aumento de la densidad electrónica del platino. La densidad electrónica generalmente depende de cambios en el estado de oxidación y en la presencia de distintos átomos vecinos [5,6].

Así pues se presenta una aleación de nanopartículas PtCu (relación molar 1:3) como un sistema modelo para estudiar estos posibles cambios de oxidación durante la etapa de acondicionamiento y reacción. Estudios anteriores

han demostrado por Ambient Pressure X-Ray Photoelectron (AP-XPS) sugieren que los metales involucrados en la fase activa presentan diversos estados de oxidación dentro de la aleación. Además, se observa como la dinámica superficial modifica la distribución atómica superficial bajo atmósfera de reacción, lo que sugiere procesos de difusión. Todos estos cambios juegan un papel muy importante en la actividad catalítica durante la reacción de PROX.

Una técnica muy utilizada para estudiar las propiedades estructurales y electrónicas del sólido bajo condiciones de reacción es X-ray Absorption Spectroscopy (XAS). En concreto, X-ray Absorption Near-edge Structure (XANES) es una técnica muy sensible a los cambios de oxidación. Por tanto, para intentar elucidar los diferentes estados de oxidación en condiciones modelo de operando, se han realizado estudios mediante X-ray Absorption Spectroscopy utilizando radiación sincrotrón, lo cual permite entender la dinámica del sistema y su relación con la actividad catalítica medida.

2. Experimental

Las nanopartículas PtCu (relación molar 1:3) se preparó utilizando soluciones equivalentes de H₂PtCl₆·6H₂O (Johnson Matthey) y CuCl₂·2H₂O como precursores, Polivinilpirrolidona (PVP) como agente estructurante y NaBH₄ como reductor.

La caracterización mediante espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) en condiciones de operando para la reacción de PROX fue realizada en la beamline BL22-CLAESS del sincrotrón ALBA (Barcelona, España). Se han recogidos espectros XANES correspondientes a Cu K-edge y Pt L₃-edge mediante los modos de transmisión y fluorescencia. La muestra es diluida con BN.

Se tomaron espectros XANES durante el proceso de activación de las nanopartículas bajo una atmósfera compuesta por un 5% de hidrógeno y 95% de gas inerte. Los espectros fueron tomados en función de la temperatura desde temperatura ambiente a 350°C. La rampa de calentamiento fue de 10°C/min. También se tomaron espectros durante la etapa de reacción a diferentes temperaturas. La composición de la mezcla de reacción fue una mezcla modelo de 50% H₂, 1% CO, 1% O₂ diluido en gas inerte.

3. Resultados y discusión

En el método de síntesis utilizado se diferencian dos etapas en la formación de las nanopartículas. Una primera etapa de reducción lenta, que comienza en el momento que se añaden los precursores de Pt y Cu y en la que el EG actúa no sólo como agente estructurante, sino como reductor. En esta etapa lenta comienza la nucleación de las nanopartículas. La segunda etapa de reducción, más rápida, se inicia tras la adición del NaBH_4 . En ella tiene lugar el crecimiento de los núcleos, y se consigue la reducción total de los precursores metálicos.

Las nanopartículas obtenidas presentan difracciones correspondientes a aleaciones bimetálicas Pt-Cu con estructura cúbica centrada en las caras. Asumiendo que se trata de una solución sólida que sigue la Ley de Vegard, la composición calculada de las nanopartículas es del 27% de platino y de un 73% de cobre (relación molar). La figura 1 muestra la morfología esférica de las nanopartículas con una distribución de tamaño gaussiana de un tamaño medio de 2.7nm. Cabe destacar que, aunque las nanopartículas han sido sintetizadas como catalizador modelo para la reacción de PROX sin soporte, para evitar aglomerados durante estudio de microscopía de transmisión, se han depositado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

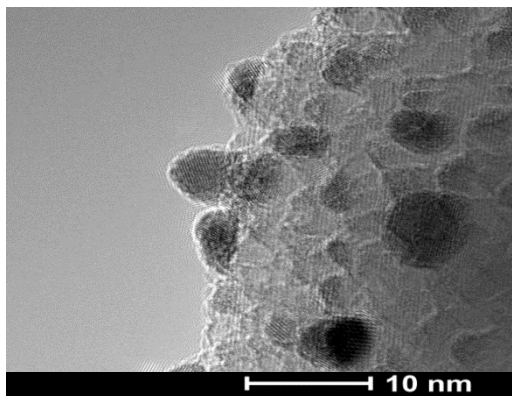


Figura 1. Imagen TEM de las nanopartículas Pt_1Cu_3 sintetizadas.

Sin embargo, durante el proceso de activación convencional de los catalizadores platino-cobre basado en una atmósfera reductora de hidrógeno, las nanopartículas PtCu sufren una variación en el parámetro de red. Esta variación supone, según la Ley de Vegard, que hay un cambio en la relación atómica de la estructura. Esto se debe a una restructuración de los átomos de la celda causada por efectos térmicos.

Por otro lado, la radiación sincrotrón permite seleccionar la energía de excitación de los átomos por lo que los fotoelectrones pueden ser estudiados desde diferentes profundidades de la muestra. La figura 2 muestra un análisis de profundidad de las nanopartículas sintetizadas que se ha llevado a cabo en la línea de fotoemisión CIRCE en el sincrotrón ALBA (Barcelona, España). Para ello, se han usado tres energías de excitación diferentes correspondientes a un camino libre de partícula (IMFP) de 0.6, 0.8 y 1.4 nm.

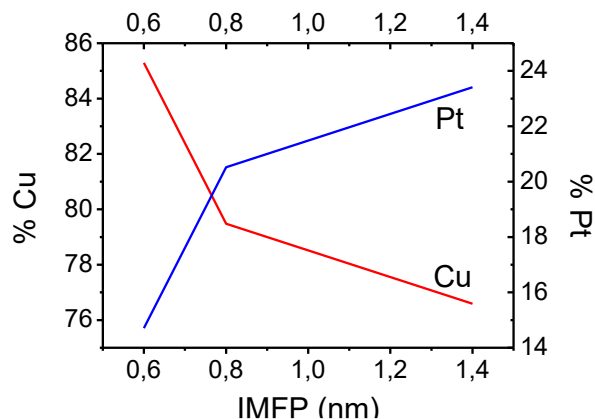


Figura 2. Análisis de profundidad de las nanopartículas Pt_1Cu_3 sintetizadas.

El análisis indica que las nanopartículas presentan una aleación PtCu con una estructura tipo core-shell. Teniendo en cuenta que las nanopartículas tienen un tamaño medio de 2.7 nm, estudiar los fotoelectrones que provienen de una profundidad de 1.3 nm supone estudiar la mitad de la nanopartícula. La figura 2 muestra como la superficie de las nanopartículas (0.6nm) está enriquecida en cobre y a medida que la profundidad aumenta, la relación cobre/platino disminuye presentando un núcleo rico en cobre.

Con el objetivo de estudiar la dinámica del estado de oxidación en las nanopartículas, se han realizado medidas de absorción de rayos X (XAS) bajo atmósfera de activación y reacción. La figura 3 muestra las diferencias en la forma de línea del edge entre los espectros XANES correspondientes al Cu K-edge recogidos durante la etapa de activación de las referencias utilizadas y de la muestra. La forma de línea de los espectros XANES Cu K-edge antes y después de la etapa de activación o acondicionamiento corresponde a especies metálicas de cobre. La energía del K-edge asignada a especies metálicas es de 8981 eV y correspondiente a transiciones $1s \rightarrow 4p$ es la misma en todos los casos. Sin embargo, la presencia del pico del pre-edge a 8969 en el

espectro de las nanopartículas significa que los orbitales 3d están parcialmente ocupados, lo cual induce a transiciones $1s \rightarrow 3d$ [7]. Teniendo en cuenta esto y el hombro que aparece a 8998 eV (misma energía a la que aparece la “White-line” de la referencia de Cu^{+1} especies), la posibilidad de que exista la presencia de especies Cu^{+1} debe ser considerada.

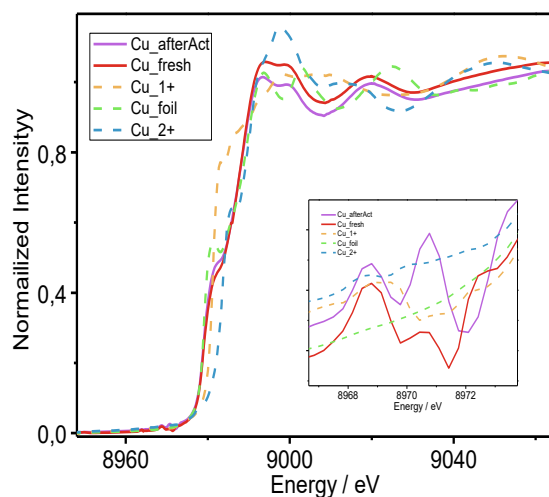


Figura 3. Espectros XANES Cu K-edge de las referencias de especies de cobre metálico, Cu^{+1} y Cu^{+2} así como de los espectros de las nanopartículas antes y después del proceso de activación.

El análisis de los espectros XANES del Pt- L_3 edge confirma que tanto antes como después del proceso de activación, los átomos de platino de la aleación PtCu se encuentran en estado metálico.

Por otro lado, durante el proceso de reacción se tomaron espectros cada 50°C y se observó que en todo el rango de temperatura hasta 350°C la forma de línea del Pt- L_3 edge de las nanopartículas correspondía a especies metálicas de platino. Tampoco se observó un desplazamiento en la energía del edge lo que significa que el estado de oxidación no varió durante la reacción. Sin embargo, se observó un aumento de la intensidad de la “White-line” a 50 y 100°C . Este aumento de intensidad significa un cambio en el número de coordinación para esas temperaturas [8]. Además, en la figura 4 puede observarse como la intensidad de las líneas del pre-edge varía, presentando diferentes formas de línea a 50 y 100°C , lo cual se relaciona con los cambios de intensidad de la “White-line” [9]. Esto ocurre porque hay un cambio de simetría en el sitio atómico de absorción.

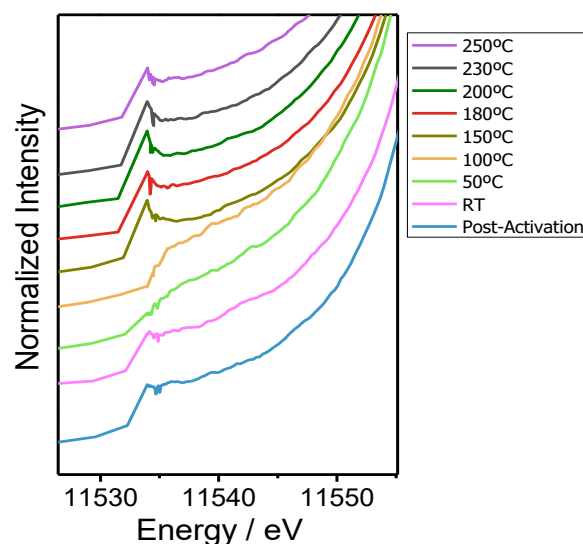


Figura 4. Pt L_3 -edge recogido en los espectros XANES de las nanopartículas Pt_1Cu_3 bajo atmósfera de reacción a distinta temperatura.

Por último, durante la etapa de reacción no se observó cambios en la forma de línea del Cu K-edge de las nanopartículas (figura 5) y, aunque el pre-edge está aún presente, ya no se observa el hombro a 8998 eV.

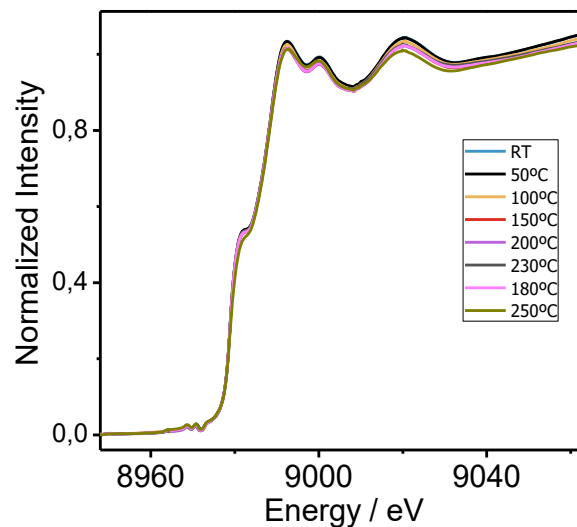


Figura 5. Espectros XANES Cu K-edge de las nanopartículas PtCu durante la etapa de reacción.

4. Conclusiones

Se ha sintetizado una aleación de nanopartículas PtCu (relación molar 1:3) como catalizador modelo para la reacción de PROX. Estas nanopartículas presentan una estructura tipo core-shell con una superficie rica en cobre y un núcleo rico en platino. Estudios de espectroscopia de absorción de Rayos X han revelado la posible presencia de especies de Cu^{+1} después del proceso de activación y como hay una variación de

densidad electrónica en la superficie pero no un cambio de oxidación durante la reacción de PROX.

5. Agradecimientos

La Universidad de Sevilla agradece a ALBA Synchrotron el tiempo otorgado para realizar medidas de fotoemisión en la beamline CIRCE y experimentos de absorción de Rayos X en la beamline CLAESS. Además, se agradece a los científicos responsables de las líneas la ayuda prestada durante el tiempo de medida.

6. Referencias

- [1] S. Alayoglu, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis, B. Eichhorn. *Nature Materials*, 7 (2008) 333-338.
- [2] T. Komatsu, M. Takasaki, K. Ozawa, S. Furukawa, A. Maramatsu. *ApJournal of Physical Chemistry C*. 117 (2013)10483-10491.
- [3] T. Reina, S. Ivanova, O.H. Laguna, M.A. Centeno, J.A. Odriozola. *Applied Catalysis B: Environmental*, 197 (2016) 62-72.
- [4] F. Romero-Sarria, S. García-Dali, S. Palma, E.M. Jimenez-Barrera, L. Oliviero, P. Bazin, J.A. Odriozola. *Surface Science*, 648 (2016) 84-91.
- [5] N. Divins, I. Angurell, C. Escudero, V. Perez-Dieste, J. LLorca. *Science*, 346 (2014) 620-623.
- [6] F. Tao, M.E. Grass, Y. Zhang, D. Butcher, J. Renzas, Z. Liu, J. Chung, B. Mun, M. Salmeron, G. Somorjai. *Science* 332 (2008) 932-934.
- [7] N.C. Tomson, K.D. Williams, X. Dai, S. Sproules, S. DeBeer, T. Warren, K. Wieghardt. *Chemical Science* 6 (2015) 2474-2487.
- [8] A. Gaur, W. Klysubun, B. Soni, B.D. Shrivastava, J. Prasad, K. Srivastava. *Journal of Molecular Structure*. 1121 (2016) 119-127.
- [9] K. Mathisen, M. Stockenhuber, D.G. Nicholson. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (2009) 5476-5488.

NANOCATALIZADORES DE Pt CON ESTRUCTURA CORE@MULTI-SHELL PARA LA HIDROGENACIÓN DE CINAMALDEHÍDO

Robinson Dinamarca^{a*}, Cristian H Campos^a, Gina Pecchi, Rodrigo Espinoza^b

^a Dpto. Fisicoquímica/Facultad de Ciencias Químicas/Universidad de Concepción, Chile.

^b Dpto. Ciencia de los Materiales/Facultad de Cs Físicas y Matemáticas/Universidad de Chile, Chile.

*E-mail: robidinamarca@udec.cl

Resumen

Catalizadores de Pt con estructura tipo core@multi-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Pt@mSiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Pt@mSiO}_2$ han sido preparados por recubrimientos sucesivos de SiO_2 y TiO_2 sobre nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . Los recubrimientos de los óxidos se realiza utilizando el método de Stöber modificado, y la porosidad del shell externo se logra por un ataque químico con NaOH. Los sistemas son caracterizados por HR-TEM, DRX, isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77K y curvas de magnetización. Los resultados muestran estructuras esféricas tipo core@multi-shell, con partículas de Pt altamente dispersas (~3 nm) entre el shell interno y el shell poroso. Los sistemas son activos en la hidrogenación de cinamaldehído, convirtiendo completamente el sustrato a las 4h de reacción. La distribución de productos muestra una alta selectividad hacia la hidrogenación completa del sustrato, detectando sólo trazas del alcohol insaturado como producto de la reacción. El estudio de la hidrogenación de los productos de reacción muestra que la constante de velocidad de la hidrogenación del alcohol insaturado es mayor que la hidrogenación del aldehído saturado, demostrando que el sistema que contiene TiO_2 y es reducido sobre 300°C , favorece la activación del grupo C=O, generando que el alcohol insaturado sea detectado sólo como un intermediario de reacción.

Palabras clave: Core@shell, Pt, cinamaldehído, hidrogenación, SMSI.

Abstract

Pt catalysts with core@multi-shell structure $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Pt@mSiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Pt@mSiO}_2$ were synthesized by coating of SiO_2 and TiO_2 on Fe_3O_4 nanoparticles. A modified Stöber method was employed to the production of both SiO_2 and TiO_2 coating on core, and the porosity of the outer shell by eating chemistry with NaOH. Systems were characterized by HR-TEM, XRD, FTIR, isotherm adsorption-desorption of N_2 at 77K, and magnetization curve. HR-TEM results show spherical, core@multi-shell-type, nanoparticles with a highly disperse active Pt nanoparticles phase between the porous and the intern shells. All systems are active in the hydrogenation reaction of cinnamaldehyde, with complete conversion within a reaction time of 4 h. Products distribution shows high selectivity toward complete hydrogenation, detecting only traces of the unsaturated alcohol. Hydrogenation of the reaction products shows that the unsaturated alcohol hydrogenation rate constant is larger than saturated aldehyde hydrogenation. This demonstrated that TiO_2 containing system and are reduced above 300°C , boost the C=O group activation, allowing the detection of the unsaturated alcohol only as reaction intermediary.

Keywords: Core@shell, Pt, cinnamaldehyde, hydrogenation, SMSI.

1. Introducción

La nanotecnología es una disciplina transversal que ha traído gran avances en diferentes áreas como la medicina, biología, electrónica y catálisis [1-3]. Dentro de los materiales nanoestructurados con gran impacto en Catálisis destacan aquellos con estructura tipo core@shell (CSNs). Las estructuras CSNs están formadas por un núcleo recubierto por una o más capas rodeando este núcleo, es decir, es un sistema multifuncional integrado en una única unidad[4]. El desempeño catalítico de estas estructuras depende en gran medida de la composición y diseño del material, ofreciendo una nano-arquitectura mejorada producto de la sinergia que es posible promover entre el core y el shell o simplemente por la combinación de las propiedades de los componentes de la estructura. Dependiendo de la naturaleza del Shell, los CSNs se pueden clasificar como hollow@shell, core@multi-shell y core@porous-shell, estos últimos poseen un shell poroso que proporciona acceso a los recubrimientos internos del material, y en algunos casos puede ser una barrera selectiva del sustrato[5].

La sinterización del metal activo usualmente ocurre cuando el catalizador es sometido a altas temperaturas, ya sea durante el proceso de preparación o por las condiciones de reacción. Contener las partículas metálicas con un shell poroso puede inhibir la sinterización, además de ayudar a disminuir la pérdida de carga metálica debido al fenómeno de lixiviación. Lee y colaboradores[6] demostraron que catalizadores en base a Pt en la arquitectura CSNs inhibe la sinterización de Pt si se compara con un sistema similar con ausencia de este recubrimiento. Este sistema fue evaluado en la reacción de hidrogenación de 2-butenos a diferentes temperaturas de calcinación, mostrando que la estructura del material se mantiene inalterada después del tratamiento térmico.

La hidrogenación catalítica de aldehídos α,β -insaturados, es una reacción importante en la producción industrial de muchos intermediarios de interés en química fina, ya que algunos de los aldehídos α,β -insaturados tales como citral, crotonaldehído y cinamaldehído son utilizados como reactantes para la producción de alcoholes insaturados que comúnmente son empleados en la producción de aromatizantes. La hidrogenación del cinamaldehído atrae interés debido a los productos que puede generar, los cuales son de importancia en la industria farmacéutica y cosmética. Estas consideraciones hacen a esta

molécula interesante para evaluar el comportamiento de un catalizador en su *performance* catalítica. El cinamaldehído posee tres centros reactivos, el anillo aromático, el grupo carbonilo y el enlace C=C, este último favorecido tanto termodinámica como cinéticamente en su hidrogenación [7]. En catalizadores metálicos soportados tradicionales la activación del enlace C=O se puede conseguir por dos mecanismos, incorporando promotores a la fase activa o la utilización de soportes con alta reducibilidad como el TiO₂ que favorece la fuerte interacción metal soporte, conocido como efecto SMSI (Strong Metal-Support interaction).

El efecto SMSI, descrito por primera vez por Tauster [8], se relaciona con la disminución de H₂ o CO quimisorbido sobre catalizadores de Pt soportados sobre TiO₂ cuando el catalizador es sometido a un tratamiento de reducción a alta temperatura. Inicialmente el efecto SMSI fue explicado como una transferencia de densidad electrónica entre soporte y el metal o por la formación de interfaces durante el tratamiento de reducción[9]. Las propiedades del metal y el soporte son afectadas fuertemente por la interacción metal-soporte, y se ve significativamente incrementado en nanomateriales, donde las propiedades cambian significativamente debido al tamaño nanométrico de los componentes [10].

En este trabajo se propone la preparación de catalizadores de Pt con nano-arquitectura tipo core@multi-shell por recubrimientos sucesivos de SiO₂ y TiO₂ sobre Fe₃O₄ NPs, para ser utilizados en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído en fase líquida.

2. Experimental

La síntesis de los materiales se realiza en etapas sucesivas de recubrimientos de óxidos de SiO₂ y TiO₂ sobre núcleos magnéticos formados por Fe₃O₄-NPs. Todos los reactivos empleados son suministrados por Sigma® o Merck®, utilizados sin un tratamiento de purificación previa. Como precursor de Fe, Si y Ti se utiliza FeCl₃, tetraetilortosilicato (TEOS) y tetrabutiltitanato (TBOT) respectivamente. El agente estabilizante de las nanopartículas empleado es polivinilpirrolidona (PVP) y como agente precursor de los grupos aminos se utiliza el aminopropiltrietoxisilano (AMPTS) y K₂PtCl₆ y NaBH₄ como precursor metálico y agente reductor respectivamente.

Nanopartículas Fe_3O_4 .

La síntesis de las nanopartículas de Fe_3O_4 fue realizada por un método solvotermal [11]. $FeCl_3$ es disuelto en una mezcla de etilenglicol y PVP, y la mezcla es transferida a un autoclave de teflón a $200^\circ C$ por una noche. El sólido obtenido es separado por imantación y lavado varias veces con etanol.

$Fe_3O_4@SiO_2$ y $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$

El recubrimiento de SiO_2 sobre los núcleos de Fe_3O_4 -NPs se llevó a cabo utilizando el método de Stöber[11]. Fe_3O_4 -NPs son dispersadas en una mezcla de etanol, agua y amoníaco y el TEOS es agregado lentamente a la dispersión con agitación por 6 h. El sólido denominado $Fe_3O_4@SiO_2$ es separado por imantación y lavado varias veces con una mezcla etanol-agua. Un segundo recubrimiento de TiO_2 es depositado sobre la superficie de $Fe_3O_4@SiO_2$ utilizando TBOT como precursor por medio del método de Stöber modificado [12].

Funcionalización de AMPTS

LA superficie de los materiales es funcionalizada con grupos AMPTS, de manera de favorecer la dispersión del precursor metálico. El proceso de funcionalización se realiza en tolueno anhidro, obtenido por un proceso de reflujo en presencia de sodio metálico. Los sólidos son dispersados en el solvente seco junto con AMPTS, y posteriormente se lleva a reflujo por 24h bajo agitación magnética. Finalmente el sólido es separado por imantación y lavado con una mezcla tolueno-acetona.

Inmovilización de Pt

El Pt es dispersado en la superficie del material previamente funcionalizado con grupos AMPTS y una disolución de K_2PtCl_6 para generar sistemas al 1% en masa en relación a $Fe_3O_4@SiO_2$ y $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ respectivamente. Los materiales son contactados con la disolución por un tiempo de 3h bajo agitación mecánica y posteriormente reducidos con $NaBH_4$.

$Fe_3O_4@SiO_2-Pt@mSiO_2$ y $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2-Pt@mSiO_2$

El segundo recubrimiento de SiO_2 sobre los sistemas con Pt se realiza utilizando el método de Stöber [11] y la porosidad en el material se logra mediante un ataque químico[13] con una disolución $NaOH$ concentrado por 60 min. Luego del ataque químico el material es lavado hasta el pH del agua desionizada y secado por una noche a $50^\circ C$. Los materiales finales obtenidos $Fe_3O_4@SiO_2-Pt@mSiO_2$ y $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2-$

$Pt@mSiO_2$ se denominan FSPtmS y FSTPtmS respectivamente.

Previo al ensayo catalítico los materiales son sometidos a un tratamiento térmico de reducción bajo un flujo de $H_2(g)$ a $200^\circ C$ y $500^\circ C$, de manera de estudiar el efecto SMSI.

Caracterización

Los sistemas obtenidos son caracterizados por HR-TEM, DRX, FTIR, ciclos de magnetización e isoterma de adsorción de N_2 a 77K.

Actividad catalítica

La actividad catalítica se evaluó en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído (Figura 1), utilizando ciclohexano como disolvente. La reacción se llevó a cabo en un reactor batch tipo Parr® a $100^\circ C$ y 10 bar H_2 . Las muestras del medio de reacción fueron tomas periódicas y posteriormente inyectadas en un cromatógrafo de gases (GC) provisto de una columna semicapilar HP-5 y un detector FID.

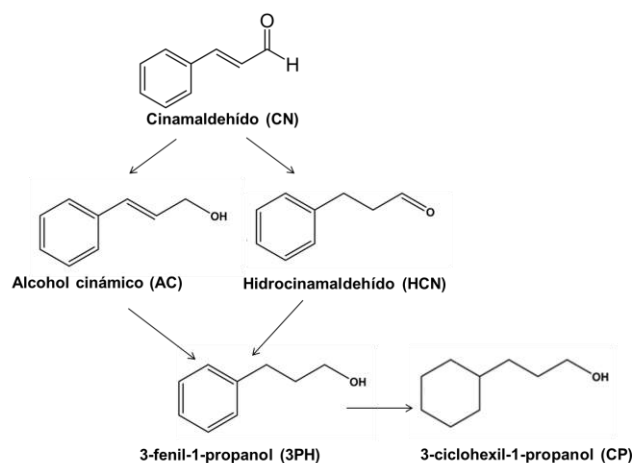


Figura 1. Hidrogenación cinamaldehído.

3. Resultados y discusión

En la Figura 2 se muestran las imágenes obtenidas por HR-TEM. En la secuencia de imágenes se muestra cada una de las etapas de la síntesis del material. En la Figura 1.a se observan microesferas de Fe_3O_4 con un diámetro promedio de 230 nm. Es posible observar que estas esferas están formadas a su vez por un aglomerado de nanopartículas (~ 20 nm) del óxido estabilizadas por el surfactante PVP. En la Figura 1.b es posible observar las estructuras core@shell, donde los núcleos magnéticos se encuentran recubiertos por una capa de sílice cercana a los 50 nm de espesor. En la Figura 1.c, se observa el segundo shell, formado por TiO_2 sobre la superficie del material, con un recubrimiento irregular y de menor espesor que la sílice. En las Figuras 1.d y 1.e se

muestran las estructuras core@shell con el Pt metálico depositado sobre la superficie modificada con los grupos aminosilanos (AMPTS). Es posible estimar que la funcionalización con AMPTS no modifica la morfología de la estructura y, al mismo tiempo, favorece la dispersión de la fase activa sobre el material. Ambos sistemas muestran un diámetro de partícula de ~3nm uniforme en la superficie del material. En la Figura 1.f se observa el segundo shell de SiO₂ poroso producto del ataque químico con NaOH.

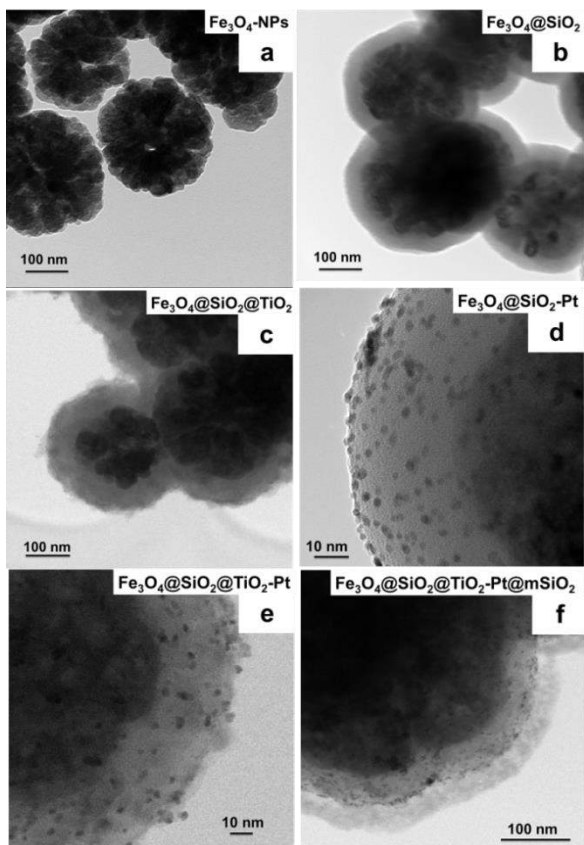


Figura 2. HR-TEM etapas de síntesis sistemas nano-estructurados.

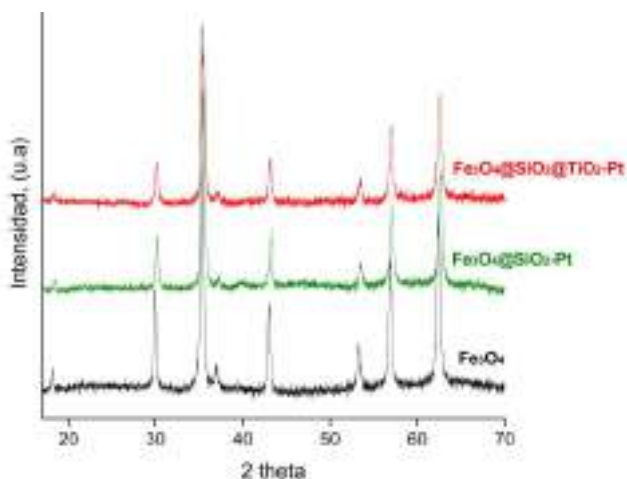


Figura 3. DRX.

En la Figura 3 se muestran los difractogramas de

los materiales sintetizados. En todos los sistemas se observan los picos de difracción característicos de la estructura cúbica centrada en la cara de Fe₃O₄ (JCPDS 19-0629). En los sistemas que contienen SiO₂, se observa una disminución en los picos de difracción, atribuidos al recubrimiento del core de Fe₃O₄. La ausencia de pico de difracción atribuible a especies de Pt se debe al pequeño tamaño de las partículas metálicas en la superficie del shell modificado con los grupos AMPTS, en línea con lo observado por HR-TEM.

Las características magnéticas de los materiales son determinadas a través de curvas de magnetización. Se encuentra que no todos los sistemas presentan ciclos de histéresis, propiedad característica de los materiales superparamagnéticos. Los núcleos de Fe₃O₄-NPs presentan una saturación magnética a los 80 emu g⁻¹ la que disminuye al generar el primer shell de sílice a 40 emu g⁻¹. Cabe destacar que el recubrimiento del shell de TiO₂ sobre la primera estructura no modifica la saturación magnética, y confirma el angosto espesor del shell TiO₂. La generación del segundo shell de SiO₂ disminuye nuevamente la saturación magnética a 24 emu g⁻¹. Este resultado indica la factibilidad de concentrar el material mediante el uso de un imán permanente y dispersarlo posteriormente al retirarlo, permitiendo separar fácilmente el sólido desde el medio de la reacción[14].

Los resultados de superficie específica S_{BET} muestran que los sistemas antes del ataque químico presentan isothermas tipo II características de los materiales no porosos (13 m²g⁻¹). Por otro lado, el área superficial de los núcleos Fe₃O₄-NPs no se modifica al incorporar los shell de sílice y titania sobre estas nanopartícula, y solamente el ataque químico con NaOH sobre el shell externo de SiO₂ genera un material poroso con un área superficial de 90 m²g⁻¹.

En la Figura 4 se presentan las curvas de conversión de los sistemas FSPtmS y FSTPtms a diferentes temperaturas de reducción. Los sistemas sin un tratamiento reductivo son menos activos que los sistemas reducidos a 200°C y 500°C. Para efecto de comparación se evaluó también el sistema FSPtmS en las mismas condiciones de reacción para evaluar el efecto de la presencia de TiO₂ en la superficie del material, y se encuentra que ambos catalizadores muestran un comportamiento similar cuando son tratados térmicamente. Se observa por otro lado que el aumento en la temperatura de reducción disminuye la conversión del sustrato. Esta tendencia puede ser explicada por una

modificación en las partículas metálicas, atribuido al crecimiento de la fase activa en el caso del sistema FSPtmS y un efecto combinado de crecimiento e interacción con el TiO₂ (efecto SMSI) en el caso de los sistemas FSTPtmS.

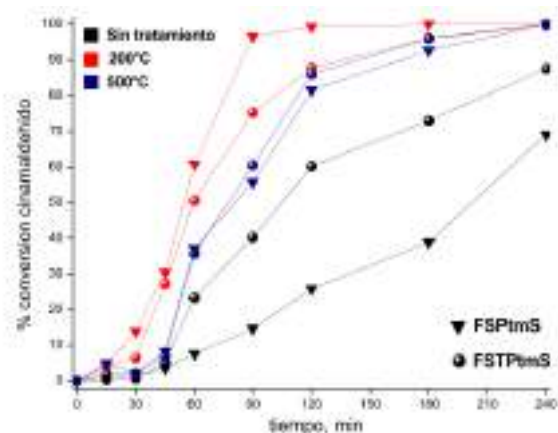


Figura 4. Curvas de actividad FSPtmS y FSTPtmS a diferentes temperatura de reducción.

Los resultados de selectividad de ambos materiales se muestran en la Tabla 1. Se observa un aumento en la selectividad hacia la formación de 3-fenil-1-propanol con el aumento del tratamiento reductor y la selectividad hacia el alcohol cinámico es menor a 4% en todos los sistemas estudiados. Este comportamiento difiere de lo reportado para catalizadores tradicionales de Pt/TiO₂ donde la selectividad al alcohol insaturado es cercana al 45% [15], y demuestra que la incorporación de TiO₂ no favorece la formación del alcohol cinámico en las condiciones de reacción estudiadas.

A partir de estos resultados se estudió el efecto de la temperatura de reducción para el sistema FSTPtmS en el rango de 200°C a 500°C para estudiar el efecto SMSI (Figura 5). Los resultados de la Tabla 1 indican que al aumentar la temperatura de reducción la actividad catalítica alcanza un máximo de conversión de cinamaldehído a los 300°C. Esto se atribuye a la limpieza superficial que sufre el catalizador debido al tratamiento térmico reductor. Cuando la temperatura de reducción supera los 300°C se observa una disminución de la actividad catalítica, atribuido al crecimiento de los clusters metálicos combinados con el efecto SMSI.

En relación a los resultados de selectividad, se observa que todos los sistemas muestran una alta selectividad al producto 3-fenil-1-propanol. Este resultado indica que en la configuración del catalizador en forma de CSNs, el tamaño de la fase activa y del soporte favorece la hidrogenación del grupo C=O a altas temperaturas

de reducción pero no se detecta la formación de alcohol cinámico. Esto puede ser explicado en términos de los efectos electrónicos producidos por el tamaño de partícula de los catalizadores. Durante la síntesis del catalizador, el tamaño de partícula obtenido es del orden de los 3 nm, y a este tamaño de fase activa se favorece la adsorción co-planar de la molécula de cinamaldehído dando acceso a la hidrogenación no selectiva del sustrato. De acuerdo a lo reportado [15], a tamaños superiores a 5 nm se favorece la adsorción lineal del grupo C=O, debido a efectos de repulsión de densidad electrónica entre el anillo aromático del CN y la partícula de Pt [10].

Tabla 1. Selectividad a 70% conversión de cinamaldehído.

| Sistema | T° red | S _{H₂CN} | S _{3PH} | S _{AC} | S _{CP} |
|---------|--------|------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| FSPtmS | - | 62.2 | 34.4 | 3.3 | 0.03 |
| | 200°C | 48.2 | 49.6 | 0.4 | 1.30 |
| | 500°C | 32.4 | 63.1 | 4.0 | 0.36 |
| FSTPtmS | - | 55.6 | 41.0 | 3.0 | 0.40 |
| | 200°C | 39.9 | 57.4 | 0.8 | 1.91 |
| | 300°C | 40.4 | 57.5 | 0.9 | 0.99 |
| | 400°C | 28.4 | 66.9 | 2.3 | 2.4 |
| | 500°C | 19.0 | 77.4 | 1.6 | 2.0 |

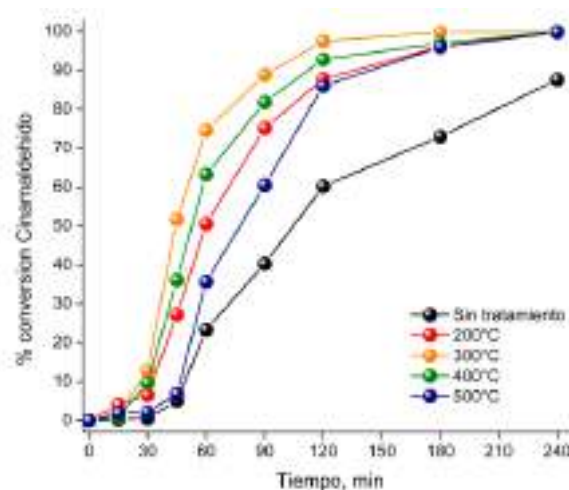


Figura 5. Curvas de actividad FSTPtmS a diferentes temperatura de reducción.

Con el objetivo de comprender el desempeño catalítico en el material FSTPtmS, se estudió la hidrogenación de los diferentes productos de reacción (Figura 5) en las mismas condiciones de reacción que la del sustrato test. Las constantes de

velocidad de pseudo primer orden para el material sin tratamiento térmico y reducido a 200°C se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Constantes de pseudo-primer orden para los productos de reacción (Figura 5).

| Tratamiento | k_{CIN} | k_{HCN} | k_{AC} | k_{3PH} |
|-----------------|-------------------------------------|------------------|-----------------|------------------|
| Reducción | $(\times 10^{-3}) \text{ min}^{-1}$ | | | |
| Sin tratamiento | 9.2 | 6.1 | 13.2 | 0.6 |
| 200°C | 19.5 | 11.5 | 23.8 | 1.2 |

La hidrogenación de los productos de reacción muestra una constante de velocidad en la hidrogenación del AC mayor que la de hidrogenación de HCN. Este resultado se atribuye a que en la hidrogenación de CIN (Tabla 1), cuando el catalizador es reducido sobre 300°C, se observa un efecto de activación del grupo C=O. Por lo tanto, si se produce AC en el medio de reacción, la mayor velocidad de hidrogenación que HCN tiene como efecto que sólo se logra detectar el AC como un intermediario de reacción.

4. Conclusiones

Catalizadores de Pt con estructura tipo core@multi-shell han sido preparados por el método de Stöber sobre nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄. El diseño del material permite obtener partículas metálicas de Pt altamente dispersas sobre un shell de SiO₂ y TiO₂, protegido además por un shell poroso de SiO₂. El Pt sobre el shell de TiO₂ de dimensiones manométricas es capaz de generar sistemas con una elevada capacidad hidrogenante frente a funciones orgánicas del tipo C=C y C=O. Se observa un efecto SMSI significativo a temperaturas de reducción superiores a 300°C favoreciendo la selectividad a la hidrogenación del grupo C=O. Debido a la configuración del nano-catalizador, en la hidrogenación de cinamaldehído sólo se detectan trazas de alcohol cinámico debido a que el sistema catalítico le confiere una alta reactividad a la molécula, hidrogenándola para dar paso a la formación de 3-fenil-1-propanol.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a proyectos FONDECYT 1170083 y 11170095 R. Dinamarca agradece Beca CONICYT 21150092.

6. Referencias

- [1] D.K. Yi, S.S. Nanda, K. Kim, S. Tamil Selvan, *Journal of Materials Chemistry B*, 5 (2017) 9429-9451.
- [2] Y.P. Pang, J. Wang, Z.G. Zhou, T. Yuan, J.H. Yang, D.L. Sun, S.Y. Zheng, *J. Alloy. Compd.*, 735 (2018) 833-839.
- [3] A.M. El-Toni, M.A. Habila, J.P. Labis, Z.A. Alothman, M. Alhoshan, A.A. Elzatahry, F. Zhang, *Nanoscale*, 8 (2016) 2510-2531.
- [4] M.B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A.V. Biradar, D.-L. Peng, R. Zboril, R.S. Varma, *Chemical Society Reviews*, 44 (2015) 7540-7590.
- [5] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, *Chemical Reviews*, 112 (2012) 2373-2433.
- [6] I. Lee, Q. Zhang, J. Ge, Y. Yin, F. Zaera, *Nano Research*, 4 (2011) 115-123.
- [7] C. Vriamont, T. Haynes, E. McCague-Murphy, F. Pennetreau, O. Riant, S. Hermans, *Journal of Catalysis*, 329 (2015) 389-400.
- [8] S.J. Tauster, S.C. Fung, *Journal of Catalysis*, 55 (1978) 29-35.
- [9] D.E. Resasco, R.S. Weber, S. Sakellson, M. McMillan, G.L. Haller, *The Journal of Physical Chemistry*, 92 (1988) 189-193.
- [10] C.-J. Pan, M.-C. Tsai, W.-N. Su, J. Rick, N.G. Akalework, A.K. Agegnehu, S.-Y. Cheng, B.-J. Hwang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74 (2017) 154-186.
- [11] Y. Long, K. Liang, J. Niu, B. Yuan, J. Ma, *Dalton Transactions*, 44 (2015) 8660-8668.
- [12] M.A. Habila, Z.A. Alothman, A.M. El-Toni, J.P. Labis, M. Soylak, *Talanta*, 154 (2016) 539-547.
- [13] Q. Zhang, J. Ge, J. Goebel, Y. Hu, Z. Lu, Y. Yin, *Nano Research*, 2 (2009) 583-591.
- [14] Z. Teng, X. Su, G. Chen, C. Tian, H. Li, L. Ai, G. Lu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 402 (2012) 60-65.
- [15] Q. Wu, C. Zhang, B. Zhang, X. Li, Z. Ying, T. Liu, W. Lin, Y. Yu, H. Cheng, F. Zhao, *Journal of Colloid and Interface Science*, 463 (2016) 75-82.

NANOPARTÍCULAS DE PtNi SUPORTADAS EM CARVÃO ATIVADO SINTETIZADAS PELO MÉTODO DO POLIOL COM AQUECIMENTO POR MICROONDAS E SUA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL EM CONDIÇÕES BRANDAS

Thalita Soares Galhardo^{a*}, Maraísa Gonçalves^b, Wagner Alves Carvalho^a

^a Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, Brasil

^b Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, Brasil

*E-mail: thalita.galhardo@ufabc.edu.br

Resumo

Nanopartículas de PtNi suportadas em carvão ativado (CA) foram sintetizadas utilizando o método do polioli com aquecimento por microondas. O material (PtNi/CA(MO))-1:1 apresentou micro e mesoporos em sua constituição, tamanho médio de partícula de 3,2 nm e quantidade de Pt e Ni de 0,17 e 0,03% em relação à massa de suporte, respectivamente. O catalisador foi ativo na reação de oxidação do glicerol em condições brandas (com ar sintético como agente oxidante e na ausência de base), levando a um TON de 25892 no tempo de 6 h de reação, com seletividade para gliceraldeído de 42%, ácido glicérico de 34% e de 23% para di-hidroxiacetona. O teste de lixiviação demonstrou que não ocorre perda da fase ativa, uma vez que não foi observado aumento nos valores de TON após a retirada do catalisador. O material mostrou atividade catalítica ao longo de cinco ciclos reacionais consecutivos, sendo observada uma diminuição nos valores de TON e aumento da seletividade a gliceraldeído. Constatou-se interessante atividade catalítica para o material PtNi/CA(MO)-1:1 na reação de oxidação do glicerol em condições reacionais brandas, o qual apresenta menor teor de metal nobre em sua constituição e foi preparado por metodologia de síntese simples e rápida (polioli com aquecimento com microondas).

Palavras chave: catalisadores bimetálicos, nanopartículas metálicas, método polioli com microondas, oxidação de glicerol, condições reacionais brandas.

Abstract

PtNi bimetallic catalysts were prepared under different synthesis conditions, using polyol method with microwave heating. The optimized synthesis condition of the material was Pt: Ni molar ratio of 1: 1, 1% metal loading (% wt, theoretical value) and activated carbon (AC) as support. The material obtained in these synthesis conditions was named PtNi/CA(MO)-1:1 and presented micro and mesopores in their constitution, mean particle size of 3.2 nm and amount of Pt and Ni of 0.17 and 0.03%, respectively. The catalyst was active in glycerol oxidation in a system with constant flow of synthetic air, leading to a TON of 25892 in the time of 6 h of reaction, with selectivity of 42% for glyceraldehyde, 34% for glyceric acid and 23% for dihydroxyacetone. The leaching test showed that there is no loss of the active phase, since no increase in TON values was observed after removal of the catalyst. The material showed to be active during five consecutive reactive cycles, with a decrease in TON values and increased selectivity to glyceraldehyde. It was found interesting catalytic activity for PtNi/CA(MO)-1:1 in glycerol oxidation reaction in presence of synthetic air, which had part of its metallic charge replaced by non-noble metal (Ni) and was prepared by the simple methodology of polyol with microwave heating.

Keywords: bimetallic catalysts, metallic nanoparticles, microwave polyol method, glycerol oxidation, mild reaction conditions.

1. Introdução

O aumento da produção de biodiesel nos últimos anos e, conseqüentemente, o excesso de glicerol no mercado, incentivou à busca por alternativas de conversão dessa molécula em outras de maior valor agregado por diferentes processos [1]. Uma das formas de converter o glicerol é sua oxidação catalítica, uma reação complexa que pode gerar diferentes produtos, como gliceraldeído, di-hidroxiacetona e ácido glicérico [2].

Os materiais utilizados como catalisadores da reação de oxidação do glicerol geralmente apresentam metal nobre em sua composição, tais como Au, Pt e Pd [3]. Com o objetivo de converter o glicerol, faz-se necessário encontrar alternativas de materiais que tenham menor custo (ou seja, que apresentem menor quantidade de metal nobre em sua composição) e que sejam preparados por metodologias de baixa complexidade em termos de uso de reagentes e tempo de síntese. Além disso, é importante que as condições reacionais para a oxidação do glicerol sejam concordantes com a química verde e, nesse sentido, o catalisador deve apresentar atividade catalítica satisfatória ao ser submetido a tais condições reacionais.

Nesse trabalho estudou-se a síntese de catalisadores bimetálicos à base de nanopartículas de PtNi suportadas em material carbonáceo utilizando o método de redução por poliol com aquecimento por microondas, buscando a produção de catalisadores ativos e seletivos na oxidação do glicerol em condições reacionais brandas.

2. Experimental

2.1. Preparo dos materiais

A síntese das nanopartículas de PtNi foi realizada com aquecimento da solução em etilenoglicol dos precursores metálicos (H_2PtCl_6 - Aldrich e NiCl_2 - Vetec) em equipamento de microondas (CEM Discover) por 6 min com potência de 300 W. As quantidades de precursores metálicos foram calculadas de forma que o material apresentasse aproximadamente 1% de carga metálica (em relação à massa do suporte) e razão molar Pt:Ni 1:1. Carvão Ativado Darco® (CA) (granulometria de 20-40 mesh, Sigma-Aldrich) foi utilizado como suporte para a síntese dos catalisadores.

A incorporação das nanopartículas metálicas no suporte foi realizada pelo método de deposição coloidal, em que a suspensão das partículas foi adicionada ao suporte e a mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente por 3 h. O sólido foi separado por filtração, lavado com água destilada até ficar livre de Cl^- (avaliado por meio de testes com AgNO_3 no decorrer da lavagem) e seco a 60 °C ao longo da noite. As amostras foram tratadas a 300 °C por 3 h em fluxo de 40 mL min^{-1}

de H_2 antes de serem testadas na reação de oxidação do glicerol.

2.2. Caracterizações

Análise de adsorção e dessorção de N_2 : Aproximadamente 300 mg do material foram pré-tratadas a 150 °C por 4 h e posteriormente a análise de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C foi realizada em equipamento de fisissorção (Quantchrome Autosorb-1MP). A área superficial dos materiais foi calculada pela equação proposta por Brunauer, Emmett e Teller (BET), o volume total de poros foi obtido a $P/P_0 = 0,99$, o volume microporoso pela equação de Dubinin Radushkevich (DR) e o volume de mesoporos pela diferença entre o volume total e volume microporoso.

Microscopia eletrônica de varredura: A análise foi realizada em microscópio JEOL JSM-6701F (Field emission scanning electron microscope) operado com 5 kV e ampliação de 650.000 vezes.

Espectroscopia de fluorescência de raios X: Previamente à realização da análise de espectroscopia de fluorescência de raios X, aproximadamente 100 mg das amostras foram digeridas em 2 mL de solução nitroperclórica ($\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ 2:1) com aquecimento em bloco digestor (ACB Labor) a 200 °C, posterior dissolução de SiO_2 presente no suporte com HF (48%, Merck) em banho de areia a 150 °C e dissolução da Pt com água-régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1) em bloco digestor (ACB Labor) a 200 °C. Ao final, foi acrescentado 1 mL de água-régia às amostras e 100 μL foram adicionados ao filtro tipo *Ultra Carry*, os quais foram secos em estufa a 40°C antes da análise. A análise foi realizada em espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (Supermini200, Rigaku) com tubo de raios X de Pd, potência de 200 W, 50 kV, 4 mA, em atmosfera inerte (He) sob vácuo e detectores tipo contador de cintilação e contador proporcional de fluxo.

2.3. Teste da atividade catalítica na reação de oxidação do glicerol

Cinética de reação: A reação de oxidação do glicerol foi realizada em sistema com balão de 25 mL de três bocas acoplado a um condensador e aquecimento em banho de óleo com temperatura controlada. As reações se processaram utilizando 50 mg de catalisador e 10 mL de solução aquosa de glicerol 0,5 mol L^{-1} , a 60 °C, com fluxo de ar sintético de aproximadamente 30 mL min^{-1} . Alíquotas foram coletadas em tempos pré-determinados durante 6h de reação, filtradas e analisadas por cromatografia líquida de alta

eficiência (CLAE) com detectores de fotodiodos (DAD) e índice de refração (RID), tendo como fase móvel solução de H_2SO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ e fluxo de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$.

A conversão do glicerol foi expressa pelo número de turnover (TON) de acordo com a Equação 1:

$$TON = \frac{\text{mol produto formado}}{\text{mol Pt}} \quad (1)$$

Em que:

mol produto formado: corresponde à soma de todos os produtos obtidos na reação.

mol Pt: corresponde à quantidade de mol de Pt obtido pela análise de fluorescência de raios X.

A seletividade aos produtos foi obtida pela Equação 2.

$$S_{\text{prod } X}(\%) = \frac{\text{mol produto } X}{\text{mol tot prod formado}} \times 100\% \quad (2)$$

Em que:

S_{prod X}(%): seletividade a um dado produto X, em porcentagem.

mol produto X: corresponde à quantidade em mol de um dado produto X formado.

mol produto formado: corresponde à soma de todos os produtos obtidos na reação

Lixiviação: O teste de lixiviação da fase ativa do catalisador foi realizado em dois estágios, conforme proposto por Sheldon e colaboradores [4]: (i) a reação foi iniciada com a presença do catalisador no meio reacional até determinado tempo de reação e (ii) o catalisador foi retirado do meio reacional na temperatura em que foi realizada a reação, a fim de minimizar a influência dos sítios ativos em função da temperatura e a reação continuou a ser processada sem o catalisador.

Reuso: O material foi submetido a consecutivas reações de oxidação do glicerol, para obter informações sobre a capacidade do mesmo de realizar o processo catalítico mais de uma vez. Entre as reações, o material foi filtrado do meio reacional, lavado com aproximadamente 500 mL de água destilada e seco em estufa a 60°C ao longo da noite. Antes da reação ser processada, o material foi reduzido em forno vertical a 400°C por 3 h, com fluxo de 40 mL min^{-1} de H_2 .

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterizações

Os perfis de isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (Figura 1(a)) obtidos são similares para o suporte CA e PtNi/CA(MO)-1:1, ambos, tipo I com histerese do tipo H4, características de materiais micro e mesoporosos [5]. Nota-se um menor volume adsorvido a baixa pressão no material

PtNi/CA(MO)-1:1 quando comparado ao suporte CA, sugerindo que parte dos microporos tenham sido bloqueados pela carga metálica incorporada.

Observou-se diminuição do volume total e do volume de microporos com consequente diminuição da área superficial do material PtNi/CA(MO)-1:1 em comparação ao suporte CA, demonstrando que a incorporação dos metais provavelmente tenha bloqueado os microporos do suporte. O volume de mesoporos não apresentou grande variação entre o suporte CA e o material PtNi/CA(MO)-1:1. A distribuição de poros é apresentada na Figura 1(b).

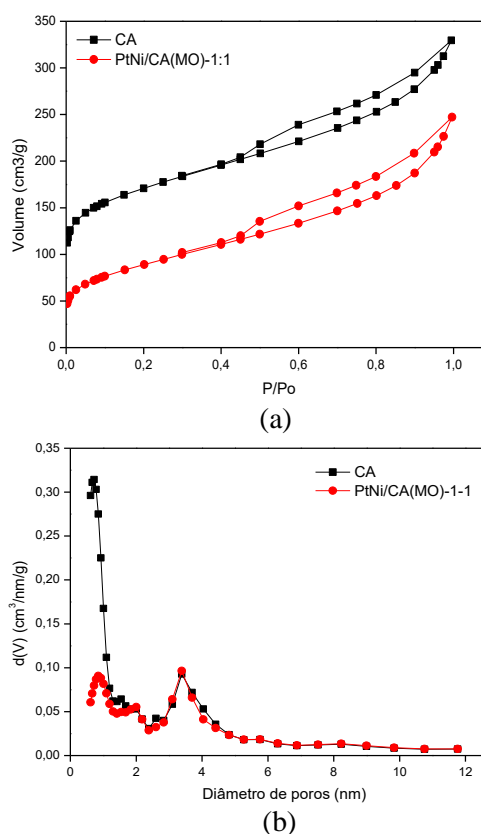


Figura 1. (a) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para CA e PtNi/CA(MO)-1:1 e (b) distribuição de poros para CA e PtNi/CA(MO)-1:1 obtida por QSDFT.

Constata-se pela distribuição de poros a presença de micro e mesoporos nos materiais, como anteriormente citado, devido ao perfil da isoterma de adsorção e dessorção obtido. Observa-se a menor quantidade de microporos de tamanho inferior a 1 nm para o material PtNi/CA(MO)-1:1 em comparação ao suporte CA, confirmando a sugestão de bloqueio dos microporos pelos metais que foram incorporados ao material.

A avaliação das propriedades morfológicas do material PtNi/CA(MO)-1:1 foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 2). As partículas apresentaram, no geral, formato esférico

e tamanho médio de 3,2 nm. O tamanho de partícula obtido pode estar relacionado a maior quantidade de Ni presente na composição desse material, visto que a tendência das partículas de Ni é de apresentar maior tamanho por provável agregação quando submetida ao tratamento térmico devido a menor estabilidade a temperaturas mais elevadas do que sua temperatura de síntese, conforme observado na literatura [6].

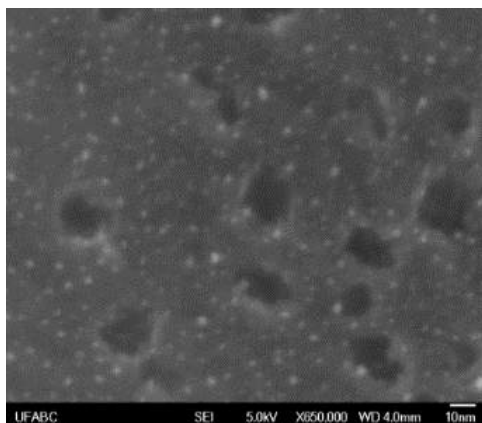


Figura 2. Micrografia obtida para o material PtNi/CA(MO)-1:1 após a etapa de redução.

A quantificação de Pt e Ni no material PtNi/CA(MO)-1:1 foi realizada pela técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF) (Figura 3).

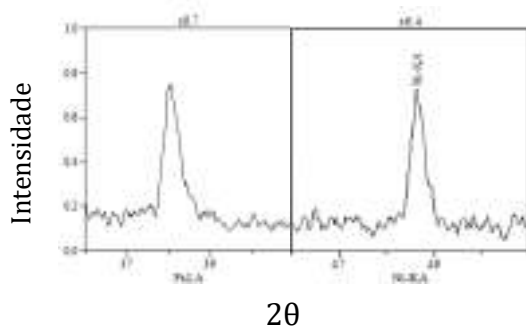


Figura 3. Espectros de Pt e Ni obtidos pela análise de XRF para o material PtNi/C(MO)-1:1.

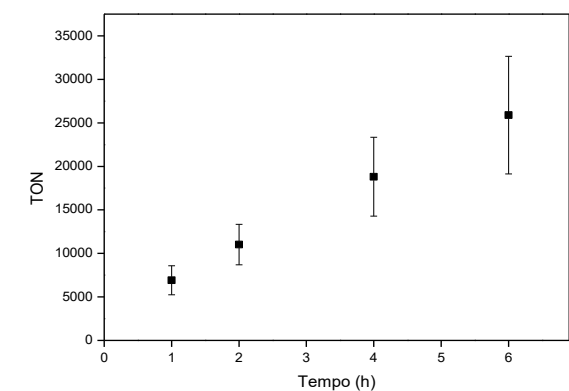
Os picos característicos de Pt ($2\theta \approx 38^\circ$) e Ni ($2\theta \approx 49^\circ$) são observados no espectro de XRF, indicando a presença de ambos os metais na composição do material. Em termos quantitativos, obteve-se porcentagem total de metal de 0,20%, sendo 0,17% correspondente a Pt e 0,03% a Ni.

3.2 Estudo da atividade catalítica na reação de oxidação do glicerol

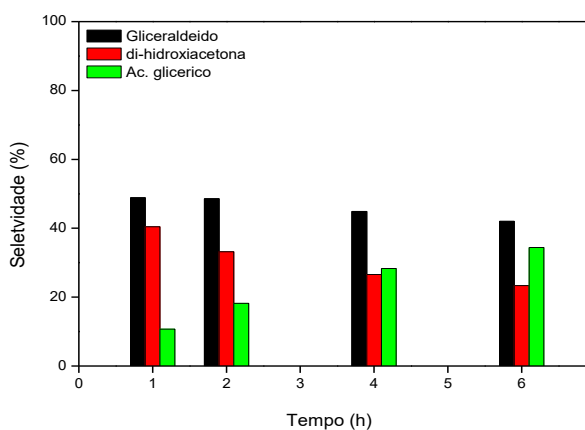
A atividade catalítica do material em termos de conversão do glicerol (expressa em TON) e seletividade aos produtos foi avaliada por meio da

cinética de reação (Figura 4). A atividade do catalisador foi estudada por 6 h, tempo no qual foi obtido TON de 25892. Pelo perfil cinético, sugere-se que o catalisador continua ativo após 6 h de reação. Observou-se maior seletividade aos produtos do tipo C3, do primeiro estágio de oxidação do glicerol (gliceraldeído e di-hidroxiacetona) ao longo do tempo de estudo (6 h de reação), sendo a seletividade a gliceraldeído a mais elevada a partir da primeira hora de reação, chegando a 42% no tempo de 6 h. Ao longo da reação, observou-se a diminuição da seletividade para gliceraldeído e di-hidroxiacetona, ao passo que ocorreu aumento na seletividade para ácido glicérico, a qual atingiu o valor de aproximadamente 34% no tempo de 6 h de reação. Os demais produtos da oxidação do glicerol (ácidos hidroxipirúvico, tartrônico, glicólico, glioxílico e oxálico) apresentaram seletividade inferior a 0,2%.

A incorporação de Ni na síntese das nanopartículas de Pt pode ter contribuído com a modificação do tamanho de partícula metálica (valores maiores quando comparado à Pt monometálica, observado em trabalhos prévios do grupo de pesquisa) e esse tamanho de partícula apresenta influência direta na seletividade aos produtos de reação. Lei e colaboradores [7] prepararam catalisadores à base de nanopartículas de Pt de diferentes tamanhos suportadas em nanotubos de carbono e testaram na reação de oxidação do glicerol em meio reacional sem base, observando que a seletividade à gliceraldeído aumenta com o aumento do tamanho de partícula. Os autores obtiveram seletividade de 43,5% para gliceraldeído no tempo de 6h de reação de oxidação de glicerol na presença de O_2 a $60^\circ C$ com o catalisador que apresentava tamanho médio de partícula de 2,9 nm, tamanho de partícula similar ao do material PtNi/CA(MO)-1:1. Os autores ainda observaram que quanto menor o tamanho de partícula de Pt, mais favorecida é a oxidação da molécula de glicerol até ácido glicérico. Assim, observou-se atividade catalítica com alta seletividade para produtos C3 da reação de oxidação do glicerol em condições brandas para o material preparado, o qual apresenta menor quantidade de metal nobre em sua constituição e foi sintetizado por metodologia de baixa complexidade (poliol com aquecimento por microondas).



(a)



(b)

Figura 4. (a) Cinética de reação para o material PtNi/CA(MO)-1:1 (conversão do glicerol expressa em TON) e (b) seletividade aos produtos da cinética de reação. Condições reacionais: 10 mL de solução glicerol 0,5 mol L⁻¹, fluxo ar sintético = 30 mL min⁻¹, massa de catalisador = 50 mg, temperatura = 60 °C, agitação magnética.

O teste de lixiviação foi realizado para testar a estabilidade do catalisador (Figura 5). Neste teste, o catalisador foi retirado do meio reacional com 1 h de reação e então a reação se processou sem o material sólido até 6 h. Observou-se que não houve aumento significativo na conversão do glicerol (expressa em TON) após a retirada do catalisador no teste de lixiviação, principalmente quando se compara aos valores de TON obtidos na cinética de reação, demonstrando que o material sólido é indispensável para que a reação se processe, configurando catálise heterogênea.

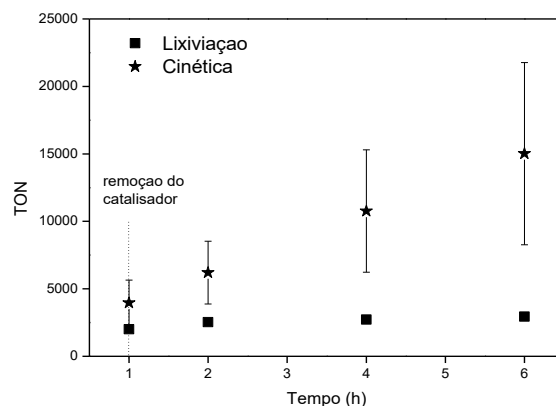


Figura 5. Teste de lixiviação para o material PtNi/CA(MO)-1:1. Condições reacionais: 10 mL de solução glicerol 0,5 mol L⁻¹, fluxo ar sintético = 30 mL min⁻¹, massa de catalisador = 50 mg, temperatura = 60 °C, agitação magnética.

A atividade do catalisador para consecutivos ciclos reacionais foi estudada por meio do teste de reuso (Figura 6). É observado um decréscimo no TON ao longo dos ciclos reacionais, bem como uma diminuição na seletividade a ácido glicérico com a realização das sucessivas reações, ao passo em que se observa aumento na seletividade a gliceraldeído e di-hidroxiacetona.

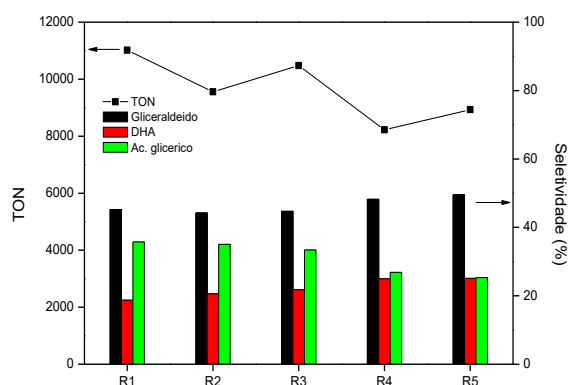


Figura 6. Teste de reuso do catalisador PtNi/CA(MO)-1:1. Condições reacionais: 10 mL de solução glicerol 0,5 mol L⁻¹, fluxo ar sintético = 30 mL min⁻¹, massa de catalisador = 50 mg, temperatura = 60 °C, agitação magnética.

Para complementar os dados obtidos no teste de reuso do catalisador, foi feita uma micrografia do material usado após o quinto ciclo catalítico (Figura 7). Os dados obtidos sugerem que o tamanho das partículas metálicas se manteve sem alterações pronunciadas. Assim, o decréscimo no TON e a mudança de seletividade aos produtos podem ser decorrentes de uma provável desativação dos sítios de Pt pela presença do agente oxidante ou por adsorção de compostos intermediários da reação [8].

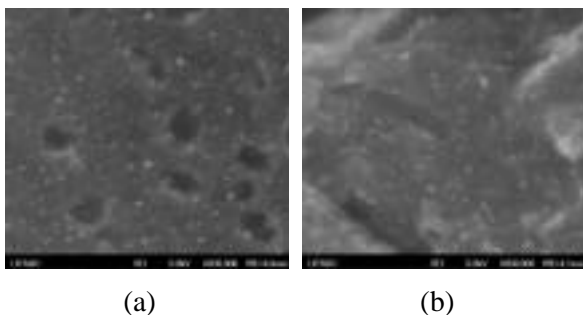


Figura 7. Micrografias do material PtNi/CA(MO)-1:1 (a) após redução, antes do teste catalítico e (b) após o quinto ciclo de reação no teste de reuso.

4. Conclusões

O material PtNi/CA(MO)-1:1 se mostrou ativo na reação de oxidação do glicerol em condições reacionais brandas, levando a um TON de 25892 no tempo de 6 h de reação. Nesse mesmo tempo de reação, a seletividade para gliceraldeído foi de 42%, para ácido glicérico foi 34% e para di-hidroxiacetona foi 23% e outros produtos da reação foram obtidos com seletividade inferior a 0,2%, demonstrando que o materiais é seletivo a produtos do tipo C3 do primeiro estágio de oxidação do glicerol. A seletividade majoritária para gliceraldeído pode ser justificado pelo tamanho de partícula do material (3,2 nm), o qual pode ter sido obtido por influência da incorporação de Ni na síntese das nanopartículas metálicas.

O teste de lixiviação demonstrou que não ocorre perda da fase ativa, uma vez que não foi observado aumento nos valores de TON após a retirada do catalisador. O material se mostrou ativo ao longo de cinco ciclos reacionais consecutivos, sendo observada uma diminuição nos valores de TON e aumento da seletividade a gliceraldeído, que podem estar relacionadas à desativação dos sítios de Pt pelo agente oxidante ou pela adsorção de intermediários da reação.

Nesse sentido, a simplicidade no preparo do material, aliada à baixa quantidade de metal presente em sua composição, faz com que o material preparado no presente trabalho tenha se mostrado interessante para a aplicação na reação de oxidação do glicerol em condições reacionais brandas (ar sintético como agente oxidante e meio reacional sem base).

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à UFABC, a Rigaku e à Fapesp (Processo 2013/15783-0, 2016/05006-5) pelo apoio financeiro.

6. Referências

- [1] P. S. Kong, M. K. Aroua, W. M. A. W. Daud, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 63 (2016) 533.
- [2] B. Katryniok, H. Kimura, E. Skrzyńska, J-S. Girardon, P. Fongarland, M. Capron, R. Ducoulombier, N. Mimura, S. Paul, F. Dumeignil, *Green Chemistry*, 13 (2011) 1960.
- [3] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (2003) 1329.
- [4] R. A. Sheldon. M. Wallau, I.W.C..E. Arends, U. Schuchardt. *Accounts of Chemical Research*, 31 (1998) 485.
- [5] K.W.S. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. *Pure Applied Chemistry*, 57 (1985) 603.
- [6] D. Li, S. Komarneni. *Journal of American Ceramic Society* 89(5) (2006) 1510.
- [7] J. Lei, X. Duan, G. Qian, X. Zhou, D. Chen. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 16309.
- [8] J. Lei, H. Dong, X. Duan, W. Chen, G. Qian, D. Chen, X. Zhou. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 420.

MICRO-REACTOR BASADO EN PELÍCULAS DE CeO₂/CuO_x NANOESTRUCTURADO PARA LA OXIDACIÓN DE CO

Ana Paula Cabello, Rocío Papurello, Claudia Neyertz, María Alicia Ulla, Juan Manuel Zamaro*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ-UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina.

**E-mail: zamaro@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

En este trabajo se plantea la conformación de un micro-reactor basado en fases catalíticas de CuO_x y de fases inversas CeO₂/CuO nanoestructuradas, que se ensayan en la oxidación de monóxido de carbono. Como sustratos se utilizaron láminas de cobre con micro-canales, sobre los que se obtuvieron por crecimiento in-situ películas nanoestructuradas de CuO_x empleando un método simple de oxidación en fase gaseosa. Por XRD y SEM se determinó que los óxidos cubrieron densa y uniformemente los micro-canales. Además, se comprobó un aumento notable de la estabilidad mecánica de las películas crecidas sobre micro-canales respecto a sustratos planos. Los ensayos catalíticos indican que las películas de CuO_x presentan actividad (T⁵⁰ = 190 °C) en la reacción de oxidación de CO. Posteriormente, los recubrimientos se modificaron con nanopartículas de CeO₂ y se comprobó la formación de una delgada capa de nanopartículas con un óptimo anclaje en las nanoestructuras de CuO_x. Este micro-reactor, basado en la fase inversa de CeO₂/CuO, demostró un notable aumento de actividad (T⁵⁰ = 125 °C) y una alta estabilidad en atmósfera de reacción a elevadas conversiones, sin desactivarse por 25 h.

Palabras clave: CuO_x nanoestructurado, películas catalíticas, CeO₂, micro-reactor, oxidación de CO.

Abstract

In this work the formation of a micro-reactor based on nanostructured catalytic phases of CuO_x and CeO₂/CuO_x are studied and then they are tested in the oxidation of carbon monoxide. As substrates copper sheets with micro-channels were used, on which nanostructured films of CuO_x were obtained using a simple method of oxidation in gas phase. By XRD and SEM it was determined that the oxides covered densely and uniformly the micro-channels. In addition, a remarkable increase in the mechanical stability of the films grown on microchannels with respect to flat substrates was observed. Catalytic tests indicate that CuO_x films exhibit activity (T⁵⁰ = 190 °C) in the CO oxidation reaction. Subsequently, the coatings were modified with CeO₂ nanoparticles and the formation of a thin layer of nanoparticles with an optimal anchoring onto CuO_x nanostructures was verified. This micro-reactor, based on the inverse phase of CeO₂/CuO, showed a remarkable increase in activity (T⁵⁰ = 125 °C) and a high stability in the reaction atmosphere at high conversions, without deactivating for 25 h.

Keywords: Nanostructured CuO_x, catalytic films; CeO₂, microreactor, CO oxidation.

1. Introducción

Los óxidos de cobre presentan actividad catalítica en numerosas reacciones de oxidación y en los últimos años se ha centrado la atención en el estudio de catalizadores basados en estas fases, debido a su menor costo respecto a otras formulaciones catalíticas con metales nobles. Además, el desempeño catalítico de dichos óxidos puede maximizarse si se disponen en forma altamente dispersa en la superficie de micro-reactores [1]. Estos últimos, son sistemas catalíticos estructurados con canales de dimensiones menores a 500 μm , que posibilitan desempeños muy eficientes gracias a las mayores velocidades de transferencia de masa y calor [2].

Por esta razón, es de interés sintetizar películas con nanoestructuras de CuO_x en sustratos que puedan ser dedicados a esta aplicación. Una alternativa, es la formación de óxidos de cobre en la superficie de sustratos de cobre, por crecimiento in-situ a partir de la propia oxidación del metal. En este sentido, en varios trabajos recientes se ha reportado el crecimiento de nanoagujas de CuO en sustratos de cobre con diferentes geometrías como mallas y alambres, por calentamiento directo en aire [3,4]. En nuestro grupo se ha optimizado dicho tratamiento para obtener arreglos de nanoagujas en la superficie de láminas de cobre planas [5]. Estas películas poseen intersticios nanométricos que posibilitarían su posterior modificación con otros óxidos promotores catalíticos, por ejemplo en forma de nanopartículas.

En este contexto, el objetivo del presente trabajo es sintetizar, mediante oxidación en fase gaseosa, películas nanoestructuradas de CuO_x sobre láminas de cobre con micro-canales y luego modificarlas con CeO_2 a modo de promotor. Posteriormente, ensayar estos sistemas mediante un micro-reactor en la oxidación de CO , utilizada como reacción test.

2. Experimental

2.1 Limpieza del sustrato y obtención de micro-canales

Se utilizaron trozos de láminas de cobre electrolítico comercial (100 μm de espesor) de 2,3 x 2,5 cm. Éstas, fueron lavadas con jabón neutro y luego puestas en ultrasonido, primero con agua deionizada y luego en acetona durante 15 min. Finalmente, se secaron en estufa (100 $^{\circ}\text{C}$, 10 min). Posteriormente, se efectuó un micro-plegado de las láminas mediante un dispositivo desarrollado en el laboratorio, que consiste en dos rodillos de metal de paso micrométrico. De esta manera, se

obtuvieron láminas con micro-canales paralelos (54 por lámina) con un diámetro hidráulico de unos 200 μm y buena uniformidad de tamaño (Figura 1). Luego, a dichos sustratos se les realizó un tratamiento con HCl al 5% por 15 min, se enjuagaron con agua deionizada en ultrasonido y finalmente, se secaron y pesaron.

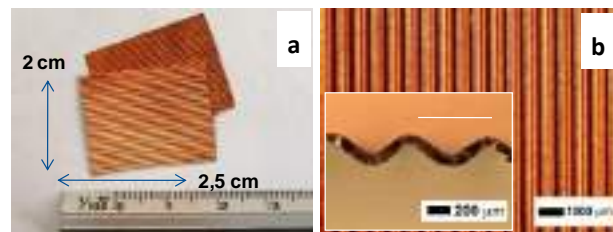


Figura 1. a) Fotografía de las láminas de cobre micro-plegadas; b) Micrografía óptica de los canales: vista frontal y transversal.

2.2 Síntesis de las películas de CuO_x

Se utilizó un método simple de oxidación en fase gaseosa, tomando condiciones que previamente se optimizaron en láminas planas [5]. El mismo consistió en un tratamiento térmico de los sustratos en mufla a 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, manteniendo a 500 $^{\circ}\text{C}$ por 8 h (CAL). Los sustratos fueron pesados antes y después de los tratamientos.

2.3 Recubrimiento de las películas de CuO_x con nanopartículas (NPs) de CeO_2

Se depositaron NPs mediante inmersión del sustrato en una suspensión coloidal de CeO_2 comercial (Nyacol, 20 nm, estabilizada con acetato), utilizando una bureta con una velocidad de goteo de 1 gota/s. Posteriormente, las muestras se llevaron a estufa (120 $^{\circ}\text{C}$, 30 min).

2.4 Caracterización de las muestras

La morfología y cubrimiento de los óxidos se estudió por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un equipo JEOL JSM-35C operado a 20 kV. Se analizaron las fases formadas mediante Difracción de Rayos X (XRD) con un instrumento Shimadzu XD-D1 (2 $^{\circ}\text{min}^{-1}$, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV, 40mA). Se evaluó la estabilidad de las películas con un tratamiento en ultrasonido. Las muestras se sumergieron en un solvente (agua o acetona) dentro de un recipiente de vidrio y luego en un baño ultrasónico (Cole-Parmer, 47 kHz y 130 W, 30 $^{\circ}\text{C}$) durante diferentes períodos. Se registró el peso antes y después del tratamiento con una microbalanza Mettler Toledo MT5 (0,001 mg de precisión). Para analizar la evolución del acetato en las muestras conteniendo CeO_2 , se

realizó un Análisis Termogravimétrico (TGA) de Nyacol en polvo con N₂ o aire (10 °C/min), en un equipo Mettler Toledo STARe con un módulo TGA/SDTA851e.

2.5 Evaluaciones catalíticas en un micro-reactor

Las muestras fueron evaluadas en un módulo micro-reactor, colocando dos unidades separadas por una placa inerte. Dicho módulo se conectó a un sistema de flujo continuo equipado con controladores de flujo másico (Brooks 4800) y se termostatóizó con cartuchos controlados con un sistema de control PID. Antes de la evaluación, el micro-reactor se calentó en flujo de He (30 ml min⁻¹) hasta 300 °C (5 °C min⁻¹), manteniendo por 30 min. Luego, se realizaron las evaluaciones catalíticas con una mezcla de composición molar 1% de CO y 2% de O₂ en balance de He (30 cm³ min⁻¹). Las mediciones se realizaron luego de la estabilización a diferentes temperaturas (tanto en programas de temperatura ascendentes como descendentes). Se analizó la estabilidad en reacción manteniendo la temperatura constante del micro-reactor en 140 °C por 25 h.

3. Resultados y discusión

3.1 Películas de CuO_x nanoestructurado

Después de someter los sustratos al tratamiento CAL se registró una ganancia de peso de unos 9 mg, que corresponde a la masa de oxígeno incorporada durante la oxidación. La superficie de estas muestras se volvió negra, lo que indica la formación de capas de óxido. Esto se confirmó por XRD (Figura 2) y se detectó la presencia de una mezcla de fases de CuO y Cu₂O. Se observaron señales intensas correspondientes a los planos (111) y (200) de Cu₂O (JCPDS 5-667), como así también las señales de los planos (110), (11-1), (111) y (20-2) de CuO (JCPDS 48-1548). Además, se observaron señales de Cu⁰ del sustrato (Figura 2), correspondientes a los planos (111) y (200) (JCPDS 4-836). En el difractograma se observa una atenuación de la señal del sustrato, sugiriendo una capa continua de óxido.

Las imágenes SEM indican que se produjo un crecimiento de óxidos en forma homogénea, cubriendo completamente la superficie del sustrato (Figura 3). Estos óxidos se desarrollan como nanoagujas que cubren densamente la

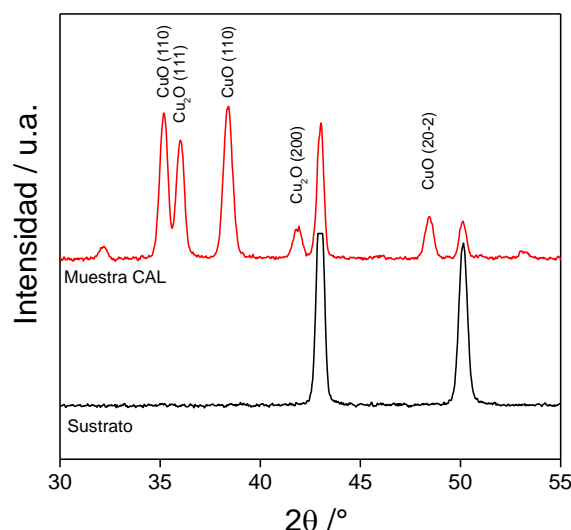


Figura 2. Difractogramas de la muestra CAL y del sustrato.

superficie de los micro-canales (Figura 3a), crecidos en forma estratificada, con una capa base de Cu₂O a partir de la cual surgen las nanoagujas de CuO (Figura 3b). Esto se condice con los resultados obtenidos por XRD. La capa base presentó un espesor de unos 4 μm y nanoagujas una longitud de unos 9 μm y un grosor de 260 nm.

3.2 Estabilidad mecánica de las películas de CuO_x

Un aspecto crucial para la aplicación real de los recubrimientos es su estabilidad mecánica. Las pruebas realizadas muestran una buena estabilidad de las películas a un tratamiento severo como es el de cavitación ultrasónica. En general, puede observarse una cierta pérdida inicial de masa que luego alcanza una estabilización en el tiempo (Figura 4). Los ensayos efectuados en condiciones más severas (agua), confirman la misma tendencia de estabilidad relativa obtenidos con acetona. Si se compara con los ensayos efectuados a crecimientos obtenidos sobre sustratos planos (pérdida de masa máxima de 31 % del recubrimiento), se puede observar que existe un notable incremento de adherencia en las películas obtenidas en micro-canales (pérdida de masa máxima de 13 % del recubrimiento). Esto, probablemente se deba a un efecto geométrico de una mejor estabilización de la película en la superficie micro-ondulada.

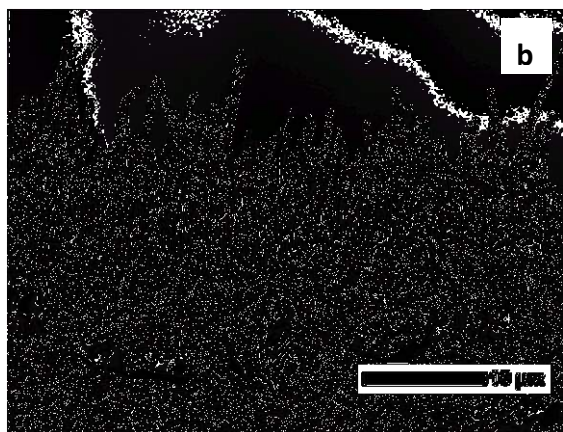
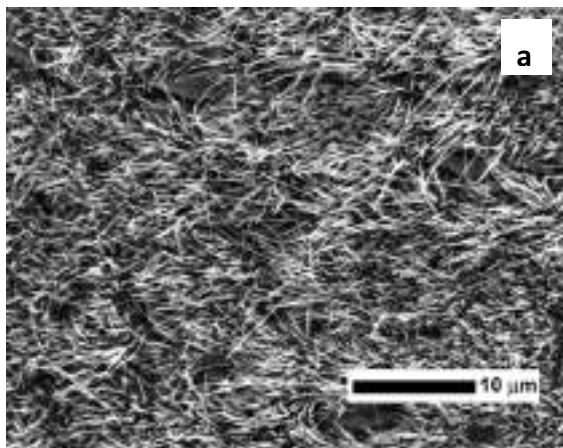


Figura 3. a) Imagen SEM del crecimiento de CuO_x en los microcanales; b) Imagen del crecimiento en un corte transversal.

Se destaca que estas pérdidas de masa del recubrimiento sólo fueron evidentes en el ensayo agresivo de ultrasonido, pero no durante los ensayos catalíticos.

3.3 Recubrimientos con nanopartículas de CeO_2

Luego de la inmersión de las muestras en la suspensión coloidal de ceria, se registró una ganancia de masa de alrededor de 2 mg, señalando el anclaje de las NPs. Mediante TGA en N_2 y en aire puede verse (Figura 5), en ambos casos, un escalón de pérdida de masa alrededor de los 100 °C, correspondiente a la eliminación del agua adsorbida en la superficie de las NPs. Posteriormente, se observó otro escalón alrededor de 250 °C, relacionado con la descomposición (N_2) o combustión (aire) del acetato de estabilización. Por SDTA en simultáneo, se observó un comportamiento endotérmico alrededor de los 100 °C y uno exotérmico alrededor de los 250 °C, en correspondencia con los procesos descritos (no mostrado). A partir de estos resultados, se determinó que la temperatura

óptima de eliminación del estabilizante en aire es 400 °C.

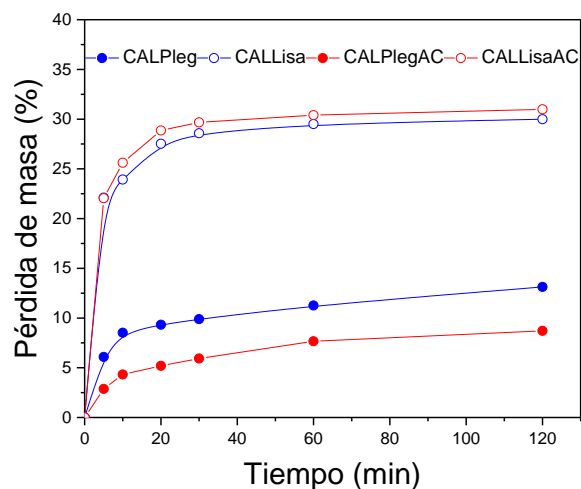


Figura 4. Estabilidad mecánica de recubrimientos CAL: en agua (azul) y en acetona (rojo). Láminas plegadas (símbolos llenos) y láminas lisas (símbolos vacíos).

Luego de la calcinación de las muestras de $\text{CeO}_2/\text{CuO}_x$ en aire a 400 °C por 1 h, se observó que la nanoagujas se cubrieron con una delgada capa de nanopartículas de CeO_2 , con un óptimo anclaje que recubrió completamente toda la superficie (Figura 6).

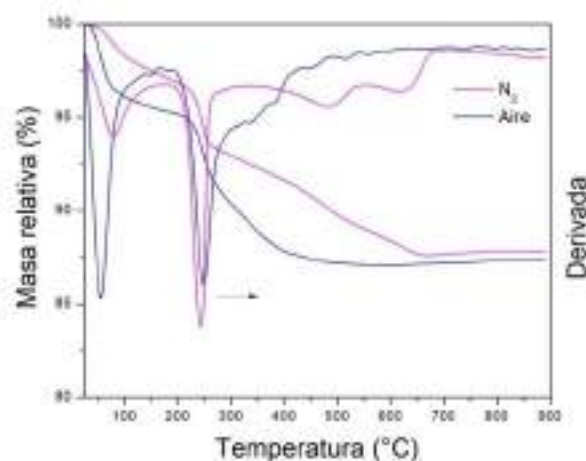


Figura 5. TGA de CeO_2 estabilizada (Nyacol) en flujo de aire y de N_2 .

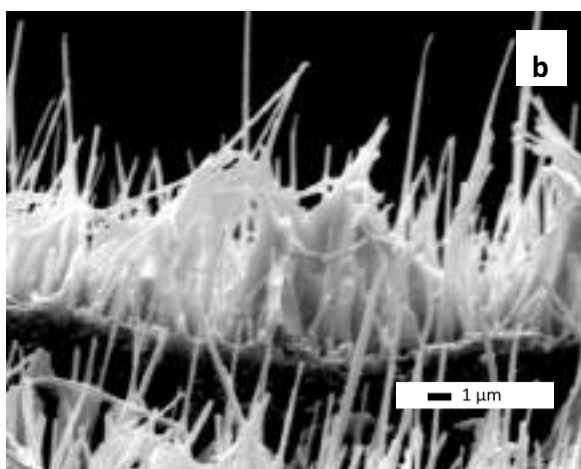
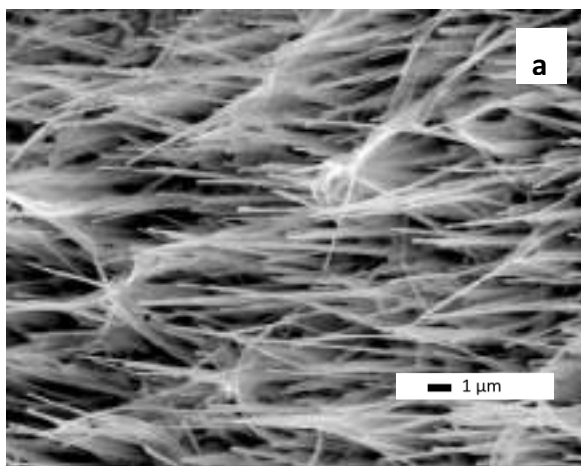


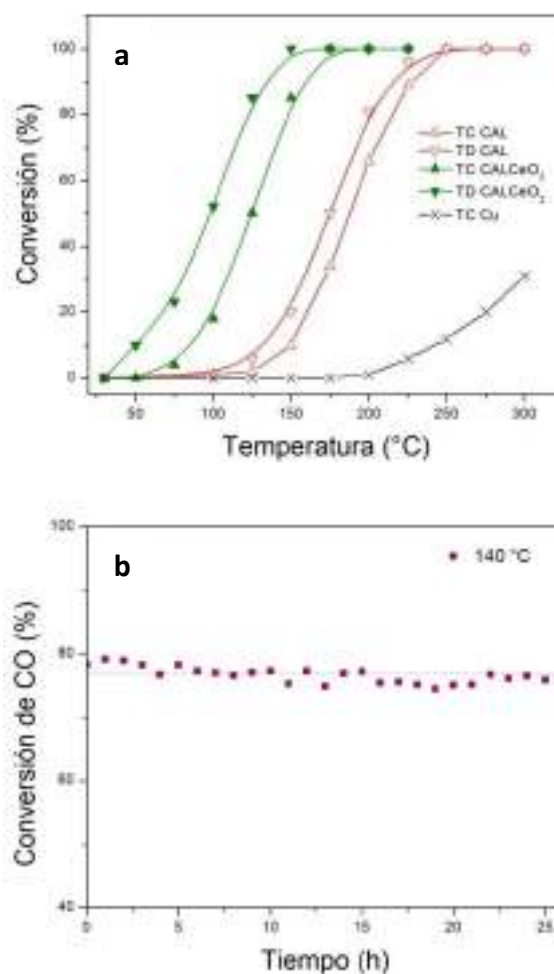
Figura 6. a) Imagen SEM de las nanoagujas de CuO recubiertas con nanopartículas de CeO₂; b) Imagen SEM de un corte transversal.

3.4 Actividad catalítica del micro-reactor basado en la fase inversa CeO₂/CuO_x.

La temperatura al 50% de conversión para las películas de CuO_x nanoestructurado obtenido por este método fue de 190 °C. Este valor es inferior al reportado al utilizar 200 mg de nanoestructuras de CuO soportadas en SiO₂-AlOOH (21% CuO) (T⁵⁰: 225 °C) [6]. Se destaca que en los ensayos sólo se utilizaron 2 unidades con microcanales que representaron alrededor de 18 mg de CuO_x. Además, dicha actividad se vio notablemente mejorada con la incorporación de las nanopartículas de CeO₂ (T⁵⁰ = 125 °C). Esto se condice con la elevada actividad en la oxidación de CO de la interfase en el catalizador CeO₂/CuO_x. En comparación, pudo observarse que la actividad del sustrato sin recubrimiento de óxidos fue muy baja (X_{CO} 31% a 300°C). Por otra parte, se observó un ciclo de histéresis entre los ensayos en temperaturas ascendentes y

descendentes (Figura 7a), que puede deberse a efectos cinéticos producto del diferente cubrimiento de CO, compatible con lo reportado en la literatura para otros sistemas [7]. Luego del ensayo catalítico, en el micro-reactor de CeO₂/CuO_x se efectuó un estudio de estabilidad en atmósfera de reacción a 140 °C durante 25 h. Pudo observarse que el catalizador no se desactivó, manteniendo una conversión entre 75 y 79% durante todo el ensayo (Figura 7b).

Actualmente se están estudiando otras proporciones de CeO₂/CuO_x que optimicen la respuesta catalítica de este sistema.



4. Conclusiones

Mediante un método simple de oxidación en fase gas pudieron obtenerse películas nanoestructuradas de óxidos de cobre, crecidas en forma homogénea sobre sustratos de cobre con micro-canales. Los recubrimientos con nanoagujas de CuO presentaron una alta adherencia y un buen desempeño catalítico para la oxidación del CO ($T^{50} = 190\text{ °C}$). Además, no se registró pérdida de material durante su operación catalítica ($T = 300\text{ °C}$). En la superficie de dichas nanoestructuras de CuO se pudieron anclar firmemente nanopartículas de ceria, observándose un notable efecto promotor catalítico en el micro-reactor con las películas inversas $\text{CeO}_2/\text{CuO}_x$ ($T^{50} = 125\text{ °C}$).

5. Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica de Argentina (ANPCyT, PICT 896), y de la Universidad Nacional del Litoral (CAI+D 0486). También se agradece el soporte institucional del CONICET.

6. Referencias

- [1] N. Pérez, E. Miró, J. Zamaro, *Appl. Catal. B Environ.*, 129 (2013) 416–425.
- [2] L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *Catal.Today*, 110 (2005) 2–14.
- [3] X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, *Nano Lett.* 2, 12 (2002) 1334–1338.
- [4] J. Liang, N. Kishi, T. Soga, T. Jimbo, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2010) 62–66.
- [5] C. Neyertz, A. Gallo, M. Ulla, J. Zamaro, *Surf. Coat. Technol.*, 285 (2016) 262–269.
- [6] Z. Yan, H. Yang, J. Ouyang, A. Tang, *Chem. Eng. J.*, 316 (2017) 1035–1046.
- [7] S. Salomons, R. Hayes, M. Votsmeier, A. Drochner, H. Vogel, S. Malmberg, J. Gieshoff, *Appl. Catal. B Environ.*, 70 (2007) 305–313.

BASES REACTIVAS DE SOPORTES CATALÍTICOS
Susana Pérez-Ferreras^{a,*}, María V. Toledo^b, Miguel A. Bañares^a
^a *Espectroscopía y Catálisis Industrial/Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC, Madrid, España*
^b *Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CCT La Plata, Buenos Aires, Argentina*

 *E-mail: spferreras@icp.csic.es
Resumen

En el campo de la catálisis, el uso de soportes catalíticos presenta numerosos beneficios, ya sea para aumentar la estabilidad y rendimiento del catalizador como para reducir la cantidad utilizada del mismo. La interacción del soporte con la fase soportada es un factor determinante en su actividad. Por este motivo, el estudio de las bases reactivas de los soportes, con el objetivo de obtener un “mapa” reactivo de sus centros superficiales es de gran interés. En este trabajo se analizan seis materiales comúnmente empleados como soportes catalíticos (SiO₂, TiO₂, nanotubos de carbono (CNT), CeO₂, arcillas (NC) y ZnO), utilizando una metodología basada en la adsorción de moléculas activas o sonda que permiten determinar la distribución y reactividad relativa de centros superficiales. Se elige el metanol como molécula sonda ya que permite identificar centros ácidos, básicos, redox y sus combinaciones. Se realiza una quimisorción de metanol para determinar el número de centros superficiales. Seguidamente, se lleva a cabo un estudio de la reactividad del metanol quimisorbido realizando una desorción a temperatura programada. La identificación de los diferentes productos permite conocer la distribución y población relativa de centros ácidos, básicos, redox y su combinación en la superficie de los soportes.

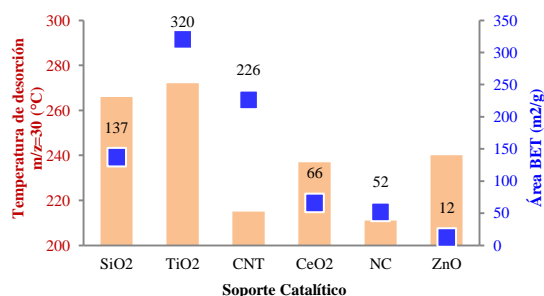


Figura 1. Representación de la temperatura de desorción de los diferentes materiales (eje izquierdo y columnas marrones) respecto del área BET (eje derecho y cuadrados azules).

La identificación de los diferentes productos permite conocer la distribución y población relativa de centros ácidos, básicos, redox y su combinación en la superficie de los soportes.

Palabras clave: Catálisis, TPSR, Metanol, Reactividad, Superficie.

Abstract

In the field of catalysis, the use of catalytic supports presents the benefits, either to increase the speed and performance of the catalyst as to reduce the amount used thereof. The interaction of the support with the supported phase is a determining factor in its activity. For this reason, the study of the reactive bases of the supports, in order to obtain a reactive "map" of their surface centers is of great interest. In this work six materials commonly used as catalytic supports (SiO₂, TiO₂, carbon nanotubes (CNT), CeO₂, nanoclays (NC) and ZnO) are analyzed, using a methodology based on the adsorption of active or probe molecules that allow determining the distribution and relative reactivity of surface centers. Methanol is chosen as a probe molecule since it allows identifying acidic, basic, redox centers and their combinations. Methanol chemisorption is performed to determine the number of surface centers. Next, a study of the reactivity of the chemisorbed methanol is carried out, using a temperature programmed desorption experiment. The identification of the different products allows knowing the distribution and relative population of acid, basic, redox centers and their combination in the surface of the supports.

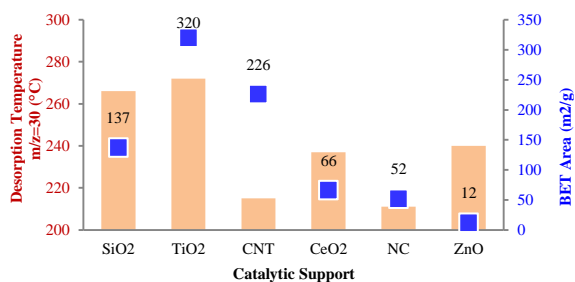


Figure 1. Desorption temperature of m/z=30 from different materials (left axis and Brown columns) vs BET area (right axis and blue squares).

of the reactivity of the chemisorbed methanol is carried out, using a temperature programmed desorption experiment. The identification of the different products allows knowing the distribution and relative population of acid, basic, redox centers and their combination in the surface of the supports.

Keywords: Catalysis, TPSR, Methanol, Reactivity, Surface.

1. Introducción

El uso de nuevos materiales de tamaños “nano” (< 100 nm) se ha extendido a lo largo de los últimos años debido a las características que presentan. Tiene aplicabilidad en áreas como la *Energía* (dispositivos de iluminación eficientes, materiales para el almacenamiento y transporte de hidrógeno, batería y células de combustible, polímeros conductores, materiales superconductores y semiconductores, diodos emisores de luz, células solares y materiales aislantes térmicos); *Tecnologías de la Información y la Comunicación* (materiales luminiscentes, conductores y semiconductores, eco-eficientes, OLEDs, electrónica molecular, materiales para almacenamiento y transporte de la información, para holografía, baterías, materiales ópticos, interruptores moleculares rápidos y dispositivos portátiles para el almacenamiento de hidrógeno); *Salud y Cuidados Personales* (terapias tumorales, liberación dirigida de fármacos, ingeniería tisular, sistemas de liberación inteligentes, dispositivos para diagnosis instantáneas, textiles funcionales, materiales para la reconstrucción ósea y dispositivos de tipo “lab-on-a-chip”); *Calidad de Vida* (sensores de entorno, materiales para potabilizar agua (membranas, sensores), materiales para aislamiento acústico y térmico, electro-crómicos inteligentes, dispositivos textiles funcionales interactivos, materiales inteligentes para empaquetamiento y sensores de calidad para alimentos); *Seguridad y Protección Ciudadana* (dispositivos para identificación biométrica, tejidos protectores, fibras textiles conductoras, ópticas y superhidrofóbicas, dispositivos de aviso, ventanas termo-crómicas y alfombras sensibles a la presión); *Transporte* (dispositivos para diagnosis instantánea, sensores de tráfico, dispositivos de seguridad, materiales reciclables y biodegradables y de rodadura [1]. Solo la producción global de nanomateriales en el área de la catálisis asciende a 38.000 toneladas métricas/año [2].

Una prueba evidente de este desarrollo es el incremento en el número de publicaciones que ha sido de más de un 1000% en los últimos 17 años.

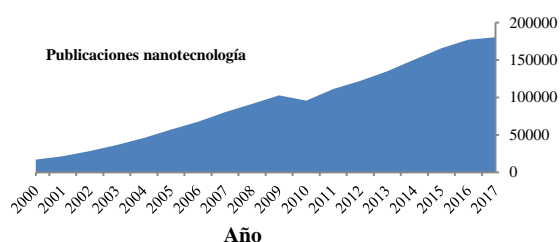


Figura 1. Evolución en el nº de artículos publicados en el área de nanotecnología [2].

Los materiales cuyo tamaño se aproxima al del átomo, presentan propiedades insólitas que no tienen cuando su tamaño es mayor. Las causas de estas diferencias de comportamiento en sus propiedades son principalmente dos:

- ✓ El gran incremento del área de la superficie de la nanopartícula.
- ✓ El confinamiento cuántico de los electrones dentro de la nanopartícula.

Profundizando en la primera, para un material de geometría cúbica con un volumen constante de 1 m³, a medida que disminuimos el tamaño del lado del cubo, el valor de su superficie se dispara.

Tabla 1. Incremento del área superficial en relación con el tamaño del lado del cubo

| Lado del cubo <i>l</i> (m) | Nº cubos | Superficie (m ²) |
|----------------------------|------------------|------------------------------|
| 1 | 1 | 6 |
| 0.1 | 10 ³ | 60 |
| 0.01 | 10 ⁶ | 600 |
| 0.001 | 10 ⁹ | 6000 |
| 10 ⁻⁹ | 10 ²⁷ | 6*10 ⁹ |

La relación superficie/volumen, denominado superficie específica, se hace extremadamente elevada, ya que es inversamente proporcional al lado (*l*) de dicho cubo (Ecuación 1):

$$\text{Superficie específica} = \frac{\text{Área Superficial}}{\text{Volumen}} = \frac{6}{l} \quad (1)$$

Donde *l* es el lado del cubo en metros.

La extraordinaria área superficial de las nanopartículas supone una redistribución de los átomos incrementándose de forma parabólica la fracción de éstos en su superficie, a medida que disminuye el tamaño de la nanopartícula, llegando a tener más del 90% de sus átomos situados en la superficie cuando trabajamos con nanopartículas de 1nm. Los átomos situados en la superficie de las nanopartículas son inestables, tienen un mayor nivel energético y las fuerzas con que son atraídos por los átomos situados en el interior de la masa son muy débiles. Esto incrementa la reactividad [3], con velocidades de reacción muy superiores implicando la formación de enlaces químicos más fuertes.

Utilizando una metodología basada en la adsorción de moléculas activas o sonda que permiten determinar la distribución y reactividad relativa de centros superficiales, se determina el mapa reactivo de los materiales lo que ayuda a entender su interacción en diferentes medios

según sus características ácido, base y redox. Se elige el metanol como molécula sonda ya que permite identificar centros reactivos. Se realiza una adsorción de metanol (TPSR-MeOH) seguido de quimisorción para determinar el número y tipo de centros superficiales realizando una desorción a temperatura programada. La temperatura de desorción y el área relativa de cada producto de desorción permite establecer un mapa reactivo completo para cada nanomaterial. También se lleva a cabo un estudio de la reactividad del metanol realizando experimentos de reacción a temperatura programada (TPSRx-MeOH) en los que se alimenta el reactor con una corriente de MeOH a la vez que se aumenta la temperatura.

El uso creciente y continuado de estos nuevos y desconocidos materiales en áreas tan diversas como cotidianas (cuidado de la salud, electrónica, cosméticos, textiles, informática y la protección medioambiental...etc.) recomiendan llevar a cabo este estudio.

2. Experimental

El estudio de la reactividad se lleva a cabo con nanomateriales (rango entre 5-150 nm) empleados habitualmente como soportes en catálisis como son: SiO₂, TiO₂, nanotubos de carbono (CNT), CeO₂, arcillas (NC) y ZnO con un tamaño de partícula en el rango 0.120-0.250 nm.

Los experimentos de Desorción a Temperatura Programada de metanol (TPR-MeOH), se llevaron a cabo empleando una masa de ~0.100g de material a analizar en un reactor de acero inoxidable de ¼" de diámetro operando con un flujo total de F=100 mL*min⁻¹ y P=115 kPa empleando Ar como gas carrier. Se alimenta el reactor con una corriente de 1000 ppm de MeOH/Ar a 30°C hasta que se alcance la saturación de MeOH. Después se procede a incrementar la temperatura desde 100°C a 450°C a una velocidad de 10°C/min. Para los experimentos de Reacción a Temperatura Programada (TPSR-MeOH) se alimenta con el mismo flujo de corriente de MeOH/Ar y se inicia una rampa de temperatura de 10°C/min desde 100°C hasta 450°C sin esperar saturación. Para analizar los productos de los procesos de desorción y reacción se emplea un espectrómetro de masas (Balzers Omnistar) que emplea un Channeltron como detector evaluando las masas H₂(2), H₂O(17), CO (28), Formaldehído (30), MeOH (31), CO₂ (44), Dimetiléter (45), Formiato de metilo (60) y Dimetoximetano (75). El porcentaje de área relativa entre los distintos productos de reacción y el mayor o menor valor de temperatura de

desorción permite establecer centros ácidos, básico, redox fuertes y débiles para cada material [4-6].

3. Resultados y discusión

Una vez realizados los TPR-MeOH se relacionan los resultados obtenidos calculando el % de área de cada producto respecto del total y correlacionándolos con la temperatura de desorción.

Tabla 2. Comportamiento ácido, básico, bifuncional redox ácido y básico en función del producto de reacción observado [4, 5].

| Tipo de sitio | Relación m/z | Producto |
|--------------------------|--------------|--------------------|
| Ácido | 45 | Dimetiléter |
| Básico | 44 | CO ₂ |
| Redox | 30 | Formaldehído |
| Bifuncional redox-ácido | 75 | Dimetoximetano |
| Bifuncional redox-básico | 60 | Formiato de metilo |

Una forma más apropiada de correlacionar resultados es estudiar el % de área química de cada material. Conociendo el flujo total de MeOH/Ar y la concentración de MeOH de la corriente de alimentación, empleando la ecuación de los gases ideales podemos calcular el n° de moles de MeOH adsorbidos hasta la saturación. Podemos relacionar estos moles con los gramos de soporte y de forma sencilla establecer el n° de moléculas de MeOH por nm² están adsorbidas al comienzo del experimento TPSR. Se define el % de área química como el tanto por ciento de área relativa de cada producto de desorción respecto del n° total de moléculas de MeOH adsorbido por nm² (Ecuación 2):

$$\% \text{ Área Química} = \frac{\% \text{ Área producto} * \frac{\text{moléculas MeOH}}{\text{nm}^2}}{100} \quad (2)$$

Se conoce que la fortaleza de las propiedades ácido, base y bifuncionales redox crece proporcionalmente con la temperatura. A la vista de los resultados experimentales (ver Figura 2) podemos determinar que las arcillas (NC), ZnO y los nanotubos de carbono (CNT) presentan un marcado carácter básico, SiO₂ marcado carácter ácido, TiO₂ un marcado carácter ácido y redox-básico, CeO₂ carácter redox [6, 7].

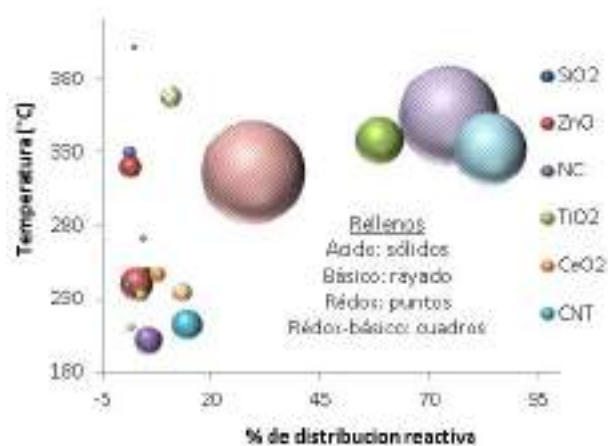


Figura 2. Centros ácidos, básicos y bifuncionales redox para los diferentes nanomateriales

4. Conclusiones

Los nanomateriales presentan características singulares por sus dimensiones próximas al átomo manifestando propiedades muy diferentes y de una gran potencialidad. Estas nuevas propiedades se derivan del muy pequeño tamaño de las nanopartículas, muy próximo al tamaño de los átomos (1 – 100 nm) y que provoca en la materia cambios sustanciales. El gran incremento del área de la superficie de la nanopartícula respecto del volumen confiere propiedades reactivas a los nanomateriales que no están siempre bien identificadas y requieren de un estudio para poder mejorar el conocimiento y aplicabilidad de los nanomateriales, además de hacer una primera valoración de los riesgos de exposición y nanotoxicidad que surjan durante su fabricación y uso posterior.

5. Agradecimientos

Se agradece a la Joint Research Centre (JRC) de la Comisión Europea por suministrar los nanomateriales empleados en este estudio. Agradecimientos al programa de Programa de Doctorado EMHE (Enhancing Mobility between Latin-American and Caribbean countries and Europe)–CSIC, Convocatoria 2016: Mejora de la movilidad en el ámbito de la salud y del medioambiente)

6. Referencias (Times New Roman, 11pt, **negrita, justificado**)

[1] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *J. Mater. Chem.*, 14, (2004), 2713.

[2] *Modelling the Toxicity of Nanoparticles*, L.

Tran, M.A. Bañares (Eds.), Springer, 2017

[3] Fuente ISI Web of Knowledge

[4] J. M. Vohs, T. Feng, G. S. Wong, *Catalysis Today*, 85(2-4), (2003), 303.

[5] J.M. Tatibouët, *Applied Catalysis A: General*, 148, (1997), 213.

[6] M.Badlani, I. E. Wachs, *Catalysis Letters*, 75, (2001), 137.

[7] I.E. Wachs, J. Jehng, W. Ueda, *J. Phys. Chem. B*, 109, (2005), 2275.

HIDROISOMERIZAÇÃO DE *n*-DECANO COM CATALISADORES À BASE DE SAPO-11 MODIFICADOS POR MOAGEM MECÂNICA

Luisa Ferreira^{a,b}, Filipa Ribeiro^b, Auguste Fernandes^b Angela Martins^{a,c,*}

^a ADEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, Rua Conselheiro Emídio Navarro, 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

^b CQE, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, P-1049-001 Lisboa, Portugal

^c Centro de Química e Bioquímica e Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal

*E-mail: amartins@deq.isel.ipl.pt

Resumo

Neste trabalho prepararam-se catalisadores Pt/SAPO-11, onde a matriz ácida, SAPO-11 foi sintetizada com aquecimento micro-ondas. Após a síntese, o material foi modificado fisicamente por moagem mecânica (moinho de bolas), com o objectivo de reduzir a dimensão dos agregados cristalinos e aumentar a difusão. A função metálica (0,5% Pt em massa) foi introduzida pela técnica de mistura mecânica com Pt/Al₂O₃. Os catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas: difracção de raios-X, adsorção de piridina seguida por FTIR, adsorção de N₂, porosimetria de Hg e microscopia electrónica de varrimento. Os resultados da caracterização mostram alterações nas propriedades estruturais e texturais das amostras de SAPO-11 resultantes do processo de moagem mecânica. O desempenho catalítico dos materiais Pt/SAPO-11 foi estudado na reacção de hidroisomerização de alcanos lineares de cadeia longa usando o *n*-decano como molécula modelo, tendo por objectivo maximizar a produção de isómeros mono-ramificados. Os resultados obtidos mostram que, nas condições optimizadas de moagem (60 min; 50 Hz), obtiveram-se catalisadores que permitiram aumentar a selectividade aos isómeros mono-ramificados em cerca de 15% relativamente ao catalisador não modificado.

Palavras chave: SAPO-11, Pt, hidroisomerização, *n*-decano, moagem mecânica.

Abstract

In this work Pt/SAPO-11 catalysts were prepared, where the acid matrix, SAPO-11 was synthesized under microwave radiation. After synthesis, the material was physically modified using a ball mill, changing the grinding time but keeping frequency constant. The metal function (0,5 wt.% Pt) was introduced through mechanic mixture with commercial Pt/Al₂O₃. The catalysts were characterized by several techniques: powder x-Ray Diffraction, pyridine adsorption followed by FTIR, low temperature N₂ adsorption, Hg intrusion porosimetry and SEM microscopy. The characterization data show some modification of structural and textural properties of the samples as the grinding time increases. The catalytic behaviour of Pt/SAPO-11 materials was studied in hydroisomerization of long chain *n*-alkanes, using *n*-decane as model molecule, aiming to increase the production of mono-branched isomers. The catalytic results show that, under optimized conditions of milling (60 min; 50 Hz) the selectivity into mono-branched isomers increased about 15% when compared with parent catalyst.

Keywords: SAPO-11, Pt, hydroisomerization, *n*-decane, milling.

1. Introdução

A transformação catalítica das parafinas lineares de cadeia longa provenientes do processo de Fischer-Tropsch visa a sua conversão nos correspondentes isómeros mono-ramificados permitindo assim melhorar as propriedades de fluidez de óleos e combustíveis [1]. Devido à sua acidez moderada e sistema poroso monodimensional, com diâmetro de poros médio, os catalisadores à base de SAPO-11 (estrutura AEL) aos quais são adicionadas pequenas quantidades de metais nobres, como Pt, são dos mais utilizados, pois apresentam uma elevada selectividade aos isómeros mono-ramificados e cracking incipiente [2]. No entanto, devido à textura exclusivamente microporosa destes materiais, é expectável a ocorrência de limitações difusionais que limitam a velocidade da reacção. Assim, a modificação textural dos materiais, por metodologias efectuadas durante ou após a síntese têm por objectivo criar estruturas hierárquicas com dois ou mais níveis de porosidade, facilitando assim a difusão molecular [3]. Neste trabalho sintetizou-se SAPO-11 com aquecimento micro-ondas. As propriedades deste material foram modificadas sujeitando-o à moagem mecânica em moinho de bolas, impondo tempos diferentes e mantendo contante a frequência. Após introdução da função metálica (0,5 % Pt em massa) por mistura mecânica com Pt/Al₂O₃ comercial, os catalisadores obtidos foram testados na reacção de hidroisomerização de *n*-decano, tendo sido avaliadas a conversão catalítica e a selectividade em isómeros mono-ramificados.

2. Experimental

A amostra SAPO-11 de partida foi sintetizada, obedecendo à composição molar seguinte: 1Al₂O₃:1P₂O₅:0,4SiO₂:1,5DPA:50H₂O. Na preparação do gel é adicionada lentamente alumina (Al₂O₃, Pural SB) a uma solução aquosa de H₃PO₄ (Merck, 85% m/m sol. aquosa) de modo a obter um gel homogéneo. De seguida é adicionada SiO₂ (Ludox AS-40) e finalmente o agente estruturante, dipropilamina, DPA (Aldrich 99% m/m sol. aquosa). Após agitação durante 2 h, o gel é transferido para autoclaves de teflon fechadas que são colocados num forno micro-ondas (CEM MARS-5), sendo sujeito a uma temperatura de cristalização de 170 °C, com um tempo de rampa para atingir a temperatura de cristalização de 2 min, mantendo-se a essa temperatura durante 40 minutos. O material obtido é lavado e recuperado por centrifugação. Finalmente é seco e calcinado a 600 °C numa mufla de modo a remover o

estruturante. A amostra assim preparada é designada por S11-SM. Esta amostra é em seguida modificada fisicamente por moagem mecânica variando o tempo de moagem de 20 a 120 min e mantendo a frequência constante de 50 Hz. As amostras obtidas passam a designar-se por S11-M, seguido do tempo de moagem (min).

As amostras foram caracterizadas por difracção de raios-X pelo método dos pó (Bruker, D8 Advance), usando uma gama angular de varrimento de 5 a 40 ° (2θ), um passo de 0.03 ° e um tempo por passo de 4 s. As propriedades texturais foram estudadas por isotérmicas de adsorção de N₂ a -196 °C (Quantachrome, Autosorb IQ), sendo as amostras sujeitas previamente a um tratamento de degaseificação sob vácuo a 350 °C durante 5 h. As propriedades texturais de amostras seleccionadas foram ainda investigadas recorrendo à porosimetria de Hg (Micromeritics Autopore IV), tendo sido realizadas leituras entre 0.5 psia e ~30000 psia. A morfologia e dimensão dos cristais foram avaliadas por microscopia electrónica de varrimento, SEM, (Hitachi-S2400). A caracterização da acidez das amostras foi feita por adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho, FTIR (Thermo Nicolet, Nexus 670). As amostras foram pastilhadas (10-20 mg cm⁻²) e sujeitas a um pré-tratamento sob vácuo a 450 °C durante 3 h. Em seguida foram então arrefecidas a 150 °C e contactaram com a piridina durante cerca de 10 min. O excesso de piridina foi removido e o espectro traçado (64 scans com resolução de 4 cm⁻¹).

Em todas as amostras preparadas e caracterizadas tal como descrito anteriormente foi introduzida a função metálica, 0,5% Pt (em massa) de modo a produzir os catalisadores bifuncionais Pt/SAPO-11. A Pt foi introduzida por mistura mecânica com Pt/Al₂O₃ (Aldrich, 1% em massa), alternando passos de moagem em almofariz de ágata com leve prensagem. Finalmente o pó foi peneirado tendo sido utilizada a fracção com tamanho de partícula compreendido entre 355 e 200 µm.

Os ensaios catalíticos de hidroisomerização de *n*-decano foram realizados a pressão atmosférica num reactor de leito fixo à temperatura de 330 °C, com uma razão de H₂/*n*-C₁₀ e uma variação da velocidade espacial de 1,9 a 7,8 h⁻¹. Os produtos de reacção foram analisados por cromatografia gasosa (HP 6890) com detector de ionização de chama e coluna capilar (CP-Sil5).

3. Resultados e discussão

Os padrões de difracção de raios-X das amostras apresentam os picos característicos da estrutura AEL. A tabela 1 mostra as percentagens de cristalinidade das amostras sujeitas a moagem mecânica tendo sido usado como material de referência a amostra S11-SM. Os resultados revelam uma ligeira perda de cristalinidade mesmo a tempos de moagem curtos (10 min) que se mantêm constantes até 30 min de moagem. As perdas de cristalinidade mais significativas apenas se observam nas amostras S11-M-60 e, mais acentuado, em S11-M-120. Na Figura 1 apresentam-se as imagens SEM da amostra de partida e das amostras obtidas após moagem.

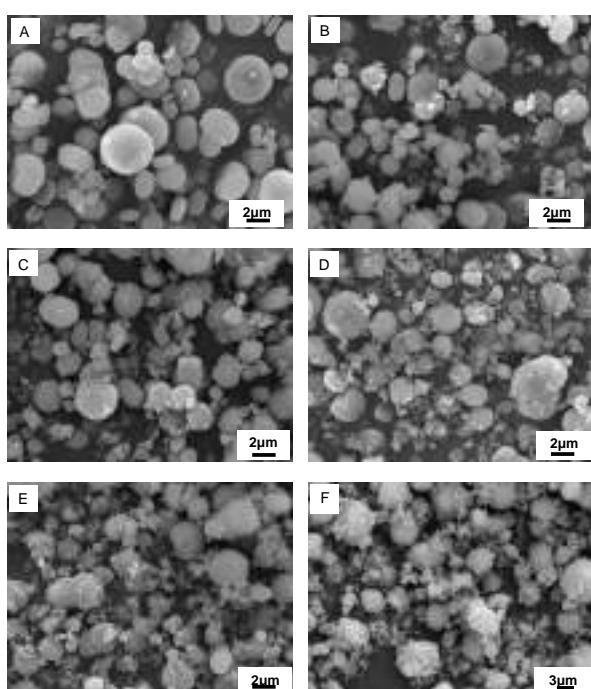


Figura 1. Imagens SEM das amostras. A: S11-SM; B: S11-M-10; C: S11-M-20; D: S11-M-30; E: S11-M-60; F: S11-M-120.

A imagem relativa à amostra S11-SM apresenta uma morfologia homogénea e uma distribuição de tamanho de agregados de cristais larga, consistente com observações anteriores de materiais sintetizados em condições idênticas [4]. Quanto às amostras submetidas a moagem observa-se que à medida que a duração dos tratamentos vai aumentando, a desagregação e destruição parcial dos agregados cristalinos vão-se tornando mais visíveis (imagens E e F), o que está de acordo com a maior perda de cristalinidade também verificada para estas duas amostras.

Tabela 1. Percentagem de cristalinidade e parâmetros texturais das amostras.

| Amostra | Crist. ^a | A _{ext} ^b | V _{micro} ^c | V _{meso} ^d |
|-----------|---------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| S11-SM | 100 | 90 | 0,07 | 0,12 |
| S11-M-10 | 88 | 83 | 0,07 | 0,12 |
| S11-M-20 | 88 | 85 | 0,07 | 0,10 |
| S11-M-30 | 90 | 85 | 0,07 | 0,12 |
| S11-M-60 | 80 | 89 | 0,06 | 0,10 |
| S11-M-120 | 75 | 89 | 0,06 | 0,10 |

^a cristalinidade relativa expressa em percentagem (%) usando as áreas integradas entre 15 e 25 ° (2θ); ^b m² g⁻¹ (método t-plot); ^c cm³g⁻¹ (método t-plot); ^d cm³g⁻¹ (V_{tot} a p/po=0,97 - V_{micro})

As isotérmicas de adsorção de N₂ apresentam para todas as amostras o mesmo tipo de comportamento, isto é, um aumento acentuado de volume de N₂ adsorvido a muito baixas pressões, típico de materiais microporosos e uma ligeira inclinação a pressões elevadas, observando-se ainda um ciclo de histerese que é atribuído à agregação de cristais. Na tabela 1 apresentam-se os parâmetros texturais característicos: área externa (A_{ext}), volume microporoso (V_{micro}) e volume mesoporoso (V_{meso}). Tal como se pode observar, apesar das diferenças no tamanho e forma dos agregados de cristais, visualizados nas imagens de SEM, os parâmetros texturais que foram determinados usando N₂ como molécula sonda não mostram diferenças significativas nos parâmetros texturais das várias amostras, contrariamente ao que se verificou pela análise das imagens SEM. Para entender melhor as alterações texturais que ocorrem durante a moagem, três amostras representativas foram caracterizadas por porosimetria de Hg. Os resultados estão apresentados na Figura 2. De facto, a amostra de partida S11-SM apresenta um máximo bem definido a 1,5 μm que corresponde naturalmente à porosidade interparticular, uma vez que esta amostra apresenta agregados com tamanho de alguns microns. Após 60 min de moagem, verifica-se um claro deslocamento deste máximo para tamanho de poros menor e alargamento da distribuição do tamanho de poros, uma vez que a moagem proporciona a desagregação dos agregados e formação de partículas isoladas menores, embora com um volume interparticular maior. Por outro lado, uma moagem mais longa (120 min) acentua a formação de partículas ainda menores; mas neste caso o tempo mais prolongado parece ser prejudicial, uma vez que o volume final é bastante reduzido. Embora curioso, este resultado pode ser explicado pela subsequente reagregação (ou deposição nos agregados não destruídos) das

partículas mais pequenas formadas, o que está de acordo com o que foi anteriormente descrito por outros autores [5] (ver Figura 1, E).

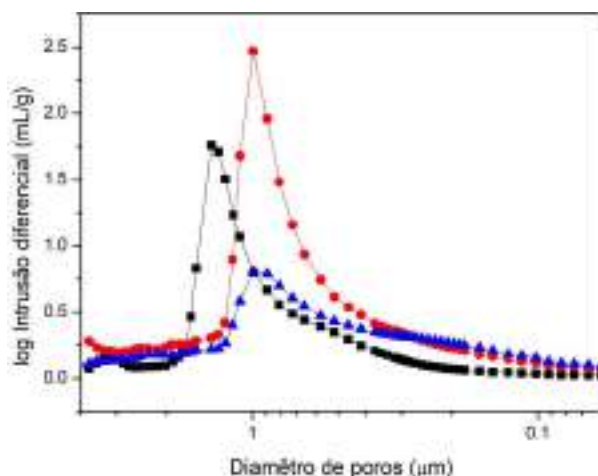


Figura 2. Distribuição do tamanho de poros (em volume) obtida por porosimetria de Hg, para as amostras S11-SM (quadrados), S11-M-60 (círculos) e S11-M-120 (triângulos).

Os espectros de infravermelho correspondentes à piridina adsorvida nos centros ácidos a 150 °C mostram as bandas características da interacção da piridina com os centros de Brönsted (1545 cm^{-1}) e de Lewis (1455 cm^{-1}). Na Tabela 2 apresentam-se as concentrações dos dois tipos de centros ácidos, obtidos por integração das bandas e aplicando os coeficientes de extinção determinados por Emeis [6].

Tabela 1. Concentração de centros ácidos de Brönsted e de Lewis

| Amostra | Brönsted ^a | Lewis ^a |
|-----------|-----------------------|--------------------|
| S11-SM | 21 | 39 |
| S11-M-10 | 18 | 48 |
| S11-M-20 | 27 | 50 |
| S11-M-30 | 23 | 44 |
| S11-M-60 | 21 | 46 |
| S11-M-120 | 13 | 37 |

^a $\mu\text{mol g}^{-1}$

Os dados da tabela anterior mostram que o tratamento de moagem não teve um efeito significativo na acidez dos materiais, com excepção da amostra S11-M-120, que foi sujeita a um tempo de moagem mais prolongado. Estes dados estão de acordo com a maior perda de cristalinidade que também foi detectada nesta

amostra. Também, a possível reagregação de partículas finas (ver discussão sobre porosimetria) poderá, de um certo modo, dificultar o acesso da piridina a alguns centros ácidos.

O comportamento catalítico dos materiais Pt/SAPO-11, contendo 0,5% (em massa) de Pt foi avaliado na reacção de hidroisomerização de alcanos lineares de cadeia longa usando *n*-decano como molécula modelo uma vez que tem um número de átomos de carbono suficiente para reproduzir à escala laboratorial as reacções que ocorrem com hidrocarbonetos de maiores dimensões.

A Figura 3 apresenta a variação da conversão catalítica em função da velocidade espacial.

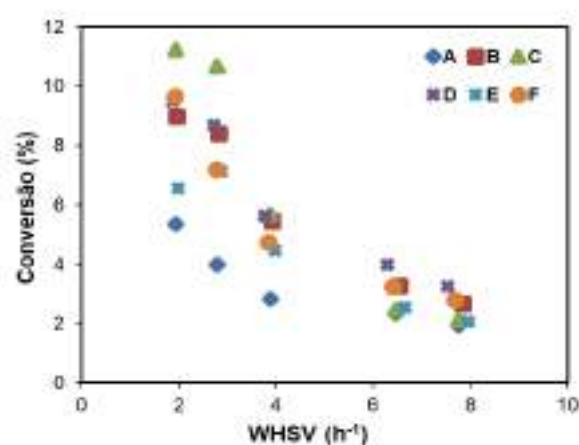


Figura 3. Conversão catalítica em função da velocidade espacial. A: S11-SM; B: S11-M-10; C: S11-M-20; D: S11-M-30; E: S11-M-60; F: S11-M-120.

Nas condições operatórias em que os ensaios catalíticos foram realizados, as amostras apresentam um intervalo de conversão compreendido entre 2 e 6% para a amostra S11-SM e entre 2 e 12% para as amostras modificadas por moagem. Apesar de as amostras modificadas por moagem apresentarem, de um modo geral, conversões superiores à da amostra S11-SM para as mesmas velocidades espaciais, não se observou nenhuma correlação entre a conversão e o tempo de moagem. Todas as amostras apresentam uma distribuição de produtos idêntica, que pode ser agrupada em três famílias: isómeros mono-ramificados (M); isómeros bi-ramificados (B) e produtos de cracking (C). A Figura 4 apresenta a selectividade às famílias de produtos para uma conversão aproximada de 5%.

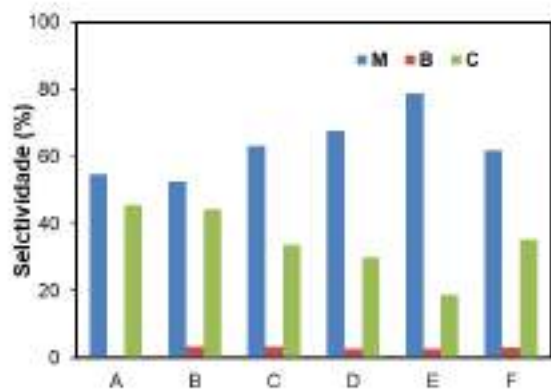


Figura 4. Selectividade às famílias de produtos mono-ramificados (M), bi-ramificados (B) e cracking (C) para uma conversão de 5%. A: S11-SM; B: S11-M-10; C: S11-M-20; D: S11-M-30; E: S11-M-60; F: S11-M-120.

Comparando a amostra inicial, S11-SM com as amostras sujeitas a moagem, observa-se um aumento na selectividade aos produtos de maior interesse – isómeros mono-ramificados (M) – a partir do tempo de moagem de 20 min, e uma consequente diminuição em produtos de cracking, mantendo-se quase incipiente a selectividade aos produtos bi-ramificados. Esta tendência mantém-se até ao tempo de moagem de 60 min (S11-M-60) onde a selectividade aos produtos M é máxima, obtendo-se nestas condições um ganho de cerca de 15% relativamente à amostra S11-SM, ocorrendo então uma inversão deste comportamento para a amostra moída durante 120 min (S11-M-120). Uma vez que não se observam alterações significativas ao nível das propriedades ácidas das amostras moídas até 60 min e a função metálica mantém-se constante em todas as amostras a explicação para o progressivo aumento de selectividade em isómeros M para o intervalo de tempo de moagem compreendido entre 20 e 60 min poderá ser atribuído às alterações texturais que ocorrem durante o processo de moagem. Apesar de os dados de adsorção de N₂, tipicamente usados para analisar as propriedades texturais de materiais microporosos, não justificarem as diferenças no comportamento catalítico distinto observado nas amostras, os dados de porosimetria de mercúrio, mais adaptados à análise de meso e macroporosidade interparticular mostram claramente que existem diferenças texturais nas amostras analisadas. Assim, com esta técnica foi possível elucidar que a progressiva destruição dos agregados de partículas, expõe um maior número de “bocas de poros” onde ocorrem preferencialmente as transformações catalíticas, aumentando assim a difusão molecular. Estes

efeitos promovem a ocorrência de apenas uma etapa de isomerização, o que se traduz na maior selectividade em isómeros mono-ramificados. Este efeito benéfico da moagem mecânica é máximo para a amostra S11-M-60. No entanto, como se verificou na porosimetria de Hg, para tempo de moagem muito superior (120 min), a reagregação das partículas mais pequenas ou até a sua deposição na superfície externa dos agregados não danificados pode induzir uma acessibilidade aos centros ácidos reduzida. Esta redução do número de centros ácidos acessíveis, juntamente com a diminuição da cristalinidade observada, poderá explicar o menor desempenho catalítico da amostra S11-M-120

4. Conclusões

Este trabalho descreve um método simples e eficiente para a preparação de materiais SAPO-11 ácidos com potencial utilização em catalisadores bifuncionais para reacções de hidroisomerização de alcanos lineares de cadeia longa. O método aqui descrito, consiste na preparação de um material de partida utilizando aquecimento micro-ondas e a sua posterior modificação através de moagem mecânica que proporciona a desagregação dos agregados cristalinos e consequente diminuição das partículas. Esta modificação pós-síntese benéfica permite a melhoria das propriedades catalíticas, nomeadamente na selectividade aos isómeros mono-ramificados, através de uma maior acessibilidade aos centros ácidos situados na boca dos poros. No entanto, um tempo de moagem demasiado prolongado favorece uma reagregação das partículas pequenas e subsequente entupimento das bocas de poros, prejudicando o comportamento catalítico final. De facto, este método simples de modificação pós-síntese apresenta a vantagem de poder ser facilmente implementada em escala industrial. Estudos complementares, como por exemplo a alteração da frequência de moagem e o uso de condições húmidas (presença de solvente) poderão ser algumas sugestões com potencial para melhor ainda mais as propriedades finais destes materiais.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o financiamento da FCT para a realização deste trabalho: UID/QUI/00100/2013, UID/MULTI/00612/2013, SFRH/BPD/91397/2012, RECI/QEQQIN/0189/2012.

6. Referências

- [1] G. Pölcsmann, Á. Szegedi, J. Valyon, A. Wollmann, J. Hancsók, *Chemical Engineering Transactions*, 21 (2010) 1315.
- [2] T. Blasco, A. Chica, A. Corma, W. Murphy, J. Agundez-Rodríguez, J. Pérez-Pariente, *Journal of Catalysis*, 242 (2006) 153.
- [3] K. Moller, T. Bein, *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 3689.
- [4] R. Bértolo, J.M. Silva, M.F. Ribeiro, A. Martins, A. Fernandes, *Applied Catalysis A, General*, 542 (2017) 28.
- [5] G. Majano, L. Borchardt, S. Mitchell, V. Valtchev, J. Pérez-Ramírez, *Microporous and Mesoporous Materials*, 194 (2014) 106.
- [6] C. A. Emeis, *Journal of Catalysis*, 141 (1993) 347.

EFEITO DO TAMANHO E COMPOSIÇÃO EM NANOPARTÍCULAS DE Ni-Pd NA REAÇÃO REVERSA DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA

Adriano H. Braga^{a,*}, Natália J. S. Costa^a, Karine Philippot^b, Renato V. Gonçalves^c, Liane M. Rossi^{a,*}

^a *Laboratório de Nanomateriais e Catálise/Departamento de Química Fundamental/Instituto de Química/Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil*

^b *Laboratoire de Chimie de Coordination/CNRS/Université de Toulouse, Toulouse, França*

^c *Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos/Departamento de Física e Ciência dos Materiais/Instituto de Física de São Carlos/Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil*

*E-mail: adrihb@iq.usp.br; lrossi@iq.usp.br

Resumo

A transformação de CO₂ em CO por meio da reação reversa de deslocamento água-gás (RWGS) é altamente sensível à estrutura eletrônica do metal catalisador e tamanho de partícula. Neste trabalho, nanopartículas de Ni, Pd e bimetalicas Ni-Pd foram investigadas na RWGS. A adição de Pd e diferentes metodologias de síntese utilizadas levaram a um controle fino do tamanho de partícula. A temperatura de conversão de CO₂ aumentou com o aumento do teor de Pd no sistema, portanto a adição de Pd levou ao aumento da barreira energética para ativação de CO₂. Nas condições testadas, o aumento do teor de Pd tendeu a diminuir a formação de metano. Entretanto, a seletividade para CH₄ tem uma forte correlação com aumento do tamanho de partícula, sendo que há um aumento linear até por volta de 5.5 nm e um aumento vertiginoso acima deste tamanho. O controle da seletividade é função de múltiplos-parâmetros, sendo que o tamanho de partículas parece ser ainda mais importante que a composição. Os catalisadores se mostraram altamente estáveis com longo tempo de reação (em torno de 15 h).

Palavras chave: CO₂, níquel, paládio, nanopartículas, tamanho de partícula.

Abstract

The transformation of CO₂ in CO by means of the reverse water-gas shift reaction (RWGS) is highly sensible to the catalyst electronic structure and particle size. Herein, Ni, Pd and bimetallic Ni-Pd nanoparticles were investigated on RWGS. A fine-tuning of the particle size was achieved by the addition of Pd and different synthesis methodologies used. The CO₂ conversion was shifted to higher temperatures by increasing the Pd loading, with an enhancement of energetic barrier for CO₂ activation. At the reaction conditions used, the increasing of Pd loading tended to decrease the methane formation. Nevertheless, the selectivity towards CH₄ correlates with an increase of particle size, with a linear increase up to around 5.5 nm and a vertiginous increase above this size. The catalysts were highly stable upon long-term reaction conditions (around 15 h).

Keywords: CO₂, nickel, palladium, nanoparticles, particle size.

1. Introdução

As estratégias para redução das emissões de CO₂ tem sido objeto de estudo, na tentativa de reduzir a sua concentração na atmosfera. Neste contexto, a reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS), Eq. 1, na qual o dióxido de carbono reage com hidrogênio produzindo água e monóxido de carbono de elevada pureza, pode ser uma interessante via para produção de gás de síntese, que é utilizado na síntese de Fischer-Tropsch (FT) [1,2]. A RWGS é uma reação em equilíbrio termodinâmico com a reação de deslocamento gás água direta (WGS), e os catalisadores típicos utilizados podem também promover a reação de Sabatier, que é a hidrogenação do CO₂ a CH₄, Eq. 2 [3,4]. Esta última, embora mais favorável termodinamicamente, possui uma barreira energética mais elevada [4]. Os parâmetros de reação e os sítios ativos do catalisador necessitam ser finamente ajustados para se alcançar elevada atividade e seletividade para CO.



O catalisador mais estudado para RWGS é o de Cu/ZnO/Al₂O₃. Embora bastante ativo e seletivo, as nanopartículas de Cu sofrem desativação por sinterização e pelo recobrimento com Zn [5]. A utilização de nanomateriais, especialmente a base de Ni, pode desempenhar um papel importante na reação de RWGS com potencial aplicação no desenvolvimento de processos de valorização de CO₂ [1]. Recentemente, nosso grupo de pesquisa reportou a preparação de nanopartículas de Ni por pulverização catódica, uma técnica utilizada para produção de filmes finos, que foi adaptada para a deposição de nanopartículas metálicas sobre suportes sólidos em pó. Foram obtidas nanopartículas com tamanho bem definido e com elevada reprodutibilidade. Os materiais demonstraram elevada atividade para RWGS, com baixa formação de metano [1].

Neste trabalho, investigamos catalisadores a base de nanopartículas de Ni e Pd, preparados por rota coloidal, para entender como a modificação da estrutura eletrônica do catalisador e do tamanho de partícula, por meio da adição de Pd, atua na conversão e seletividade do catalisador frente à RWGS.

2. Experimental

O suporte utilizado foi SiO₂ preparada por microemulsão, conforme descrito em [6]. Duas séries de catalisadores foram preparadas: 1)

Nanopartículas (NPs) foram preparados a partir da decomposição simultânea de Ni(COD)₂ e Pd₂(dba)₃; e/ou Pd₂(dba)₃ em tolueno, na presença de hexadecilamina (HDA), e reduzidos com H₂ (3 bar) a 110°C, com uma relação metal/HDA=10 (mol), como descrito na ref. [7]. As dispersões de NPs foram posteriormente incorporadas a SiO₂ [6], secas sob vácuo; 2) As NPs foram preparadas pela deposição direta dos precursores Ni(COD)₂ e Pd₂(dba)₃ sobre o suporte (descrito anteriormente) em tolueno, sob pressão de 3 bar de H₂, por 1 h. Os catalisadores foram nomeados como Ni_xPd_y_I e Ni_xPd_y_D, onde x e y indicam a relação molar de cada elemento, e I indica a série obtida por impregnação das NPs, e D indica deposição direta sobre o suporte.

O teor de metal foi avaliado por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado. Microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para determinação do tamanho médio de nanopartículas e estrutura; as imagens foram obtidas em um microscópio Jeol 2100F, com canhão FEG e voltagem de aceleração de 200 kV. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X foi realizada para investigar a composição de superfície e estado eletrônico dos metais; os espectros foram obtidos em um equipamento ScientaOmicron ESCA+, com analisador hemisférico de alta performance e utilizando radiação Al K α (h ν =1486.6 eV) monocromático como fonte de excitação. Os espectros foram obtidos a uma pressão de 10⁻⁹ mbar, com energia de passagem de 20 eV e utilizando feixe de elétrons de baixa energia para evitar efeitos de carregamento.

A reação RWGS foi realizada em um reator em fluxo com detecção por espectrometria de massas (CatLab PCS, Hiden Analytical), previamente calibrado. Uma massa de 0,5 mg de metal (~15-25 mg de catalisador para as amostras D e em torno de 30-40 mg para as amostras I) foi previamente aquecida a 400°C sob de uma mistura 5% H₂/Ar. Após, a reação foi conduzida entre 150-700°C, em intervalos de 50°C, permanecendo 40 min em cada ponto. A composição gasosa foi de 2 mL/min CO₂, 2 mL/min H₂, 96 mL/min Ar. A taxa de ativação de CO₂ foi calculada com base na Equação 3, e com base nestes dados foram obtidas as energias de ativação aparente para os catalisadores.

$$r = \frac{(X \times F_{\text{CO}_2})}{W} \quad (3)$$

onde r é a taxa de reação (mol s⁻¹ g_{metal}⁻¹), X o grau de conversão de CO₂, F_{CO₂} a vazão molar de CO₂ de entrada (mol s⁻¹) e W é a massa de metal (Ni+Pd, g).

3. Resultados e discussão

O teor metálico dos catalisadores (Tabela 1) mostrou que a série de amostras preparadas por deposição direta dos precursores sobre a SiO₂ (Ni_xPd_y_D) alcançou um teor maior de metal que as amostras preparadas pelo método de impregnação de NP coloidais (Ni_xPd_y_I). Houve uma diminuição de valores em torno de 2,5-3% de metal para em torno de 0,5-1,0 %. Essa diferença se deve à menor eficiência na imobilização de NPs coloidais e à necessidade de lavagens sucessivas para a remoção do excesso de estabilizante. A Tabela 1 também reúne as frações molares de Pd no bulk e na superfície, medidas por XPS. Os dados apontam uma discrepância que pode indicar segregação de um dos elementos para superfície das nanopartículas. Na composição Ni₉Pd₁_D, a menor fração de Pd na superfície do que no bulk indica uma segregação de Ni para superfície, que pode ser mais pronunciada na amostra correspondente Ni₉Pd₁_I, na qual Pd não foi observado por XPS. Os valores de concentração de Pd na superfície para as amostras com composição 1 Ni:1Pd e 1Ni:9Pd são relativamente próximos do observado para o bulk, indicando formação de ligas entre os dois metais. A energia de superfície e de segregação para ligas Ni-Pd mostra que neste sistema existe uma tendência à formação de estruturas *core-shell*, com enriquecimento da superfície por Ni [7], o que possivelmente ocorra nas amostras ricas em Ni (Ni₉Pd₁).

As imagens de TEM mostraram a formação de NPs bimetálicas com distribuição estreita de tamanhos de partícula, na faixa de 3-6 nm, conforme descrito na Tabela 2. A variação do método de preparação (Impregnação de NPs ou Deposição direta sobre suporte) não alterou significativamente o tamanho de partícula. Na série de NPs impregnadas, após a imobilização em SiO₂, o tamanho de partícula permaneceu inalterado. Imagens de TEM de alta resolução mostraram que as NPs estocadas em ar permanecem predominantemente no estado metálico. HR-TEM dos catalisadores mostrou que as nanopartículas de Ni puro exibiram distância interplanar de 2,03 Å, típica do plano (111) de Ni⁰ fcc; para Pd puro foram observados distâncias de 2,23 Å, típica do plano (111), e de 1,93 Å, plano (200), ambas de Pd⁰ fcc. Já para as nanopartículas bimetálicas, distâncias interplanares intermediárias foram encontradas, mas próximas ao Ni e Pd metálicos de estrutura cúbica.

Tabela 1. Composição metálica dos catalisadores de Ni-Pd e fração molar Pd bulk e Pd na superfície.

| Catalisador | Composição metálica (%) | Pd/ | Pd/ |
|-----------------------------------|-------------------------|--------------|--------------------|
| | | (Ni+Pd) bulk | (Ni+Pd) superfície |
| Ni ₁ D | Ni: 2.64 | - | - |
| Ni ₉ Pd ₁ D | Ni: 2.13 Pd: 0.75 | 26.0 | 7.9 |
| Ni ₅ Pd ₅ D | Ni: 1.33 Pd: 2.01 | 60.2 | 59.9 |
| Ni ₁ Pd ₉ D | Ni: 0.30 Pd: 3.69 | 92.5 | 95.0 |
| Pd ₁ D | Pd: 3.29 | 100 | 100 |
| Ni ₁ I | Ni: 0.64 | - | - |
| Ni ₉ Pd ₁ I | Ni: 0.36 Pd: 0.05 | 12.2 | - |
| Ni ₅ Pd ₅ I | Ni: 0.43 Pd: 0.63 | 59.4 | 61.3 |
| Ni ₁ Pd ₉ I | Ni: 0.05 Pd: 0.68 | 93.2 | 96.5 |
| Pd ₁ I | Pd: 0.80 | 100 | 100 |

Tabela 2. Tamanho de partícula (d), taxa total de formação de metano (r_{CH₄}) e energia de ativação aparente (E_a^{app}) para os catalisadores de Ni-Pd durante reação RWGS.

| Catalisador | d (nm) | r _{CH₄} (μmol g _{metal} ⁻¹) | E _a ^{app} (kJ mol ⁻¹) |
|-----------------------------------|---------|--|---|
| Ni ₁ D | 4.5±1.2 | 2.0 | 72.06 |
| Ni ₉ Pd ₁ D | 6.9±1.5 | 11.4 | 59.59 |
| Ni ₅ Pd ₅ D | 3.7±0.7 | 1.5 | 88.13 |
| Ni ₁ Pd ₉ D | 3.2±0.1 | 0.5 | 137.01 |
| Pd ₁ D | 3.5±0.8 | 0.8 | 88.89 |
| Ni ₁ I | 6.3±1.3 | 5.9 | 91.27 |
| Ni ₉ Pd ₁ I | 6.1±1.5 | 2.7 | 96.12 |
| Ni ₅ Pd ₅ I | 4.2±1.2 | 1.2 | 88.13 |
| Ni ₁ Pd ₉ I | 5.1±0.8 | 1.2 | 87.28 |
| Pd ₁ I | 5.4±1.1 | 4.0 | 105.49 |

Os catalisadores foram testados na reação reversa de deslocamento água-gás (RWGS). A conversão de CO₂ em função da temperatura é exibida na Figura 1. Conforme o teor de Pd aumenta, o início da reação se deslocou para maiores temperaturas, mostrando uma ativação mais fácil do CO₂ na superfície de Ni metálico, com exceção da amostra Ni₉Pd₁ D, na qual a conversão se iniciou em temperaturas ligeiramente abaixo da amostra Ni₁ D. Embora os catalisadores mais ricos em Ni sejam mais ativos, a seletividade para RWGS é menor nestas amostras, com uma maior formação de CH₄ nestas amostras. A Figura 2 exibe a taxa de formação de CH₄ em função da temperatura. Com a adição de Pd, embora o catalisador se torne menos ativo em baixas temperaturas, a formação de CH₄ diminui sensivelmente, um fator importante para a produção de gás de síntese. Isto se deve a dois fatores principais, i) devido à estrutura eletrônica do Ni, com centro da banda d mais próxima ao nível de Fermi, o que o torna um metal mais reativo, facilitando, portanto, a hidrogenação completa do CO₂ a CH₄; e ii) devido ao tamanho de partícula, conforme observado na Tabela 2. No geral os catalisadores com maior tamanho de partícula exibiram uma maior taxa de formação total de metano. Isto pode ser visualizado na Figura 3.

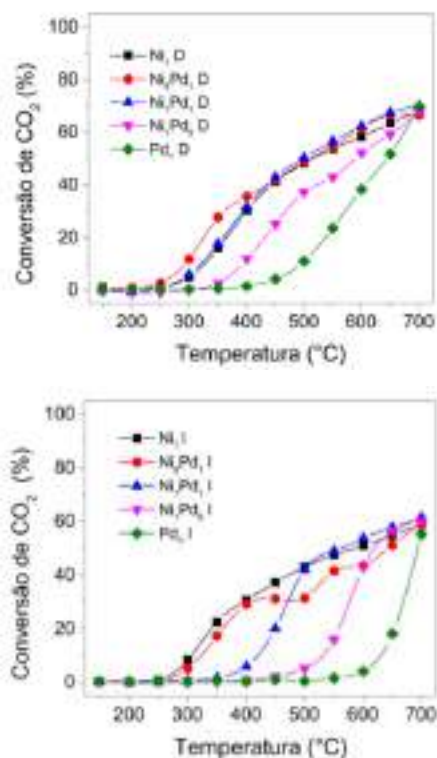


Figura 1. Conversão de CO₂ em função da temperatura para os catalisadores obtidos por (A) decomposição direta sobre SiO₂, e (B) NPs coloidais impregnadas.

A adição de Pd e os métodos de síntese permitiram a preparação de catalisadores com uma variação fina de tamanho de partícula. A taxa total de formação de metano aumenta linearmente entre por volta de 3.0 nm e 5.5 nm; em tamanhos de partícula maiores, a reação de hidrogenação do CO₂ a CH₄ é facilitada de maneira mais significativa. A alta taxa de formação de CO é geralmente relatada em catalisadores contendo pequeno tamanho de partícula, enquanto alta seletividade para CH₄ ocorre sobre NPs grandes. Segundo Wu e colaboradores [4], a alta seletividade para CO em nanopartículas de Ni se deu devido ao baixo recobrimento por H₂, sendo que o oposto ocorreu sobre NPs de em torno de 9 nm [4].

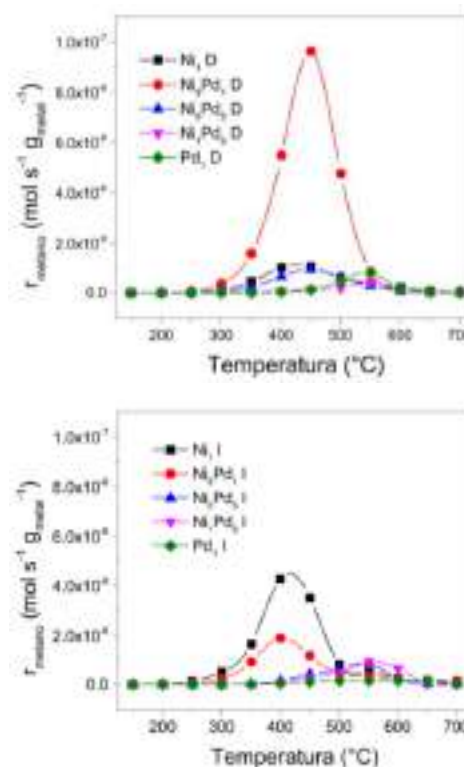


Figura 2. Taxa de formação de metano em função da temperatura para os catalisadores obtidos por (A) decomposição direta sobre SiO₂, e (B) NPs coloidais impregnadas.

A energia de ativação aparente medida no início da reação também mostra uma boa correlação com o aumento do teor de Pd e com o tamanho de partícula. Comparando-se os catalisadores de Ni e Pd puros, a energia de ativação para ativação do CO₂ foi maior nos de Pd, evidenciando a estrutura eletrônica com banda d mais longe do nível de Fermi [8]. Segundo Dietz e colaboradores, a mais alta oxofilicidade do Ni comparado ao Pd contribui para a mais baixa energia de ativação

para ativação e dissociação de CO₂ [8]. Quando o teor de Pd foi aumentado, houve uma tendência de aumento da energia de ativação para ativação de CO₂, isto pode ser devido a uma menor reatividade das nanopartículas, devido a modificação eletrônica do Ni causada pelo Pd. Com relação ao tamanho de partícula, para o conjunto de amostras impregnadas sobre sílica, nanopartículas menores no geral exibiram uma menor energia de ativação e uma seletividade mais elevada para RWGS.

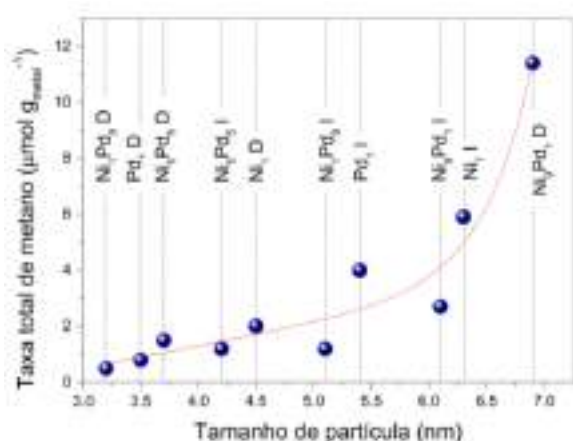


Figura 3. Taxa total de formação de metano em função do tamanho de partícula para os catalisadores de NiPd.

Testes de estabilidade foram realizados para catalisadores selecionados para investigar a conversão e seletividade em função do tempo. O grau de conversão para as amostras Ni₁D e Ni₁I foi na ordem de 35% em 400°C, e se manteve estável ao longo de 15 h de reação. Imagens de TEM para os catalisadores usados em reação não exibiram variações significativas. Estes dados mostram a elevada estabilidade dos nanocatalisadores na conversão do CO₂ em CO.

4. Conclusões

Nanopartículas de Ni-Pd foram obtidas por duas diferentes metodologias. O tamanho de partícula foi finamente variado pela alteração da relação molar Ni/Pd e do método de síntese. Os catalisadores se mostraram ativos para RWGS em uma ampla faixa de temperatura, sendo os mais ricos em Ni mais ativos. A seletividade para formação de CH₄ seguiu uma tendência linear com aumento de tamanho de partícula, e interessantemente após 5 nm a formação de CH₄ cresce significativamente. A adição de Pd teve uma importante influência na seletividade da

reação, diminuindo a formação de CH₄, porém a reação de metanação mostrou-se mais sensível ao tamanho de partícula do que à composição. Vale ressaltar que o tamanho das nanopartículas bimetalicas foi controlado pela presença do Pd, tornando difícil avaliar qual o real papel desse metal no controle geral da seletividade da reação, que pode ser função de múltiplos parâmetros. Estes resultados apontam para um importante fator na produção de CO e gás de síntese a partir do CO₂.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2016/16738-7), e ao Research Centre for Gas Innovation (RCGI) localizado na Universidade de São Paulo (USP), financiado pela FAPESP (2014/50279-4) e Shell Brasil. Agradecemos também ao LNNano - Laboratório Nacional de Nanotecnologia (proposta TEM-21182) pelas imagens de TEM; e ao CCMC/CDMF (FAPESP 2013/07296-2) pelas medidas de XPS. AHB agradece ao CNPq (153312/2016-5) pela bolsa concedida.

6. Referências

- [1] R. V. Gonçalves, L. L. R. Vono, R. Wojcieszak, C. S. B. Dias, H. Wender, E. Teixeira-Neto, L. M. Rossi, *Applied Catalysis B: Environmental*, 209 (2017) 240.
- [2] H. Yang, C. Zhang, P. Gao, H. Wang, X. Li, L. Zhong, W. Wei, Y. Sun, *Catalysis Science and Technology*, 7 (2017) 4580.
- [3] J. Artz, T. H. Müller, K. Thenert, J. Kleinekorte, R. Meys, A. Sternberg, A. Bardow, *Chemical Reviews*, 118 (2018) 434.
- [4] H. C. Wu, Y. C. Chang, J. H. Wu, J. H. Lin, I. K. Lin, C. S. Chen, *Catalysis Science and Technology*, 5 (2015) 4154.
- [5] J. Schumann, M. Eichelbaum, T. Lunkenbein, N. Thomas, M. C. M. Galván, R. Schlögl, M. Behrens, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 3260.
- [6] M. J. Jacinto, P. K. Kiyohara, S. H. Masunaga, R. F. Jardim, L. M. Rossi, *Applied Catalysis A, General*, 338 (2008) 52.
- [7] N. J. S. Costa, M. Guerrero, V. Collière, E. Teixeira-Neto, R. Landers, K. Phillipot, L. M. Rossi, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 1735.
- [8] L. Dietz, S. Piccinin, M. Maestri. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 4959.

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EMPLEANDO ACEITES ESENCIALES Y SU INMOBILIZACIÓN SOBRE MATERIALES MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS. CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

Javier Agúndez^a, Luisa Adán^a, Ana Mato^a, Cristina Ares^a, Álvaro Mayoral^b, Joaquín Pérez Pariente^a

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), Madrid, España

^b School of Physical Science and Technology ShanghaiTech University, China

*E-mail: jperez@icp.csic.es

Resumen

Se han preparado nanopartículas de oro en un sistema bifásico empleando aceite de romero y aceite de eucalipto como fase orgánica/reductor/estabilizante, de acuerdo a un procedimiento inspirado en documentos históricos del siglo XVIII. Las nanopartículas han sido inmovilizadas en materiales mesoporosos ($d_{\text{poro}} = 5$ nm) cuya estructura es SBA-15, previamente funcionalizados in-situ con diversas cantidades tanto de grupos propiltiol como propilamina. Los materiales resultantes han sido caracterizados mediante análisis químico, DRX, ATG, espectroscopia Uv-Vis, RMN, TEM e isoterma de adsorción de N₂ y se ha encontrado que mantienen sus propiedades texturales tras la inmovilización, y en ellos puede detectarse la presencia de nanopartículas y cúmulos de átomos de oro. Estos materiales catalizan la oxidación selectiva de ciclohexeno a 65 °C empleando oxígeno molecular como oxidante a presión atmosférica, y su actividad depende de las condiciones específicas de preparación y de la naturaleza del soporte. La reacción es selectiva hacia los productos de oxidación alílica, predominando el ciclohexenol y la ciclohexenona a tiempos de reacción largos.

Palabras clave: oro, nanopartículas, mesoporoso, ciclohexeno, oxidación.

Abstract

Gold nanoparticles have been synthesized in a two-liquid phase system by using rosemary oil and eucalyptus oil as oil phase and reducer, by following a procedure inspired in eighteenth century historical sources. The nanoparticles have been successfully immobilized on mesoporous SBA-15 materials functionalized with different amount of mercaptopropyl and propylamine groups. The resulting materials have been characterized by chemical analyses, XRD, TGA, Uv-Vis spectroscopy, NMR, TEM and N₂ adsorption. It has been found that the gold-containing materials preserve their textural properties, while gold nanoparticles and nanoclusters are detected. These materials catalyze the oxidation of cyclohexene with molecular oxygen at atmospheric pressure and 65 °C, and their relative activity is a function of the specific synthesis conditions and the nature of the support. The reaction is very selective towards the products of allylic oxidation, where cyclohexenol and cyclohexenone predominate at long reaction time.

Keywords: gold, nanoparticles, mesoporous, cyclohexene, oxidation.

1. Introducción

Se han descrito una gran variedad de métodos para la preparación de nanopartículas de oro [1], entre los que destaca el sistema en dos fases líquidas de Brust-Schiffrin [2], que permite la preparación in-situ de nanopartículas de oro de pequeño tamaño y una distribución estrecha de tamaños gracias a su estabilización a través de su interacción con grupos tiol. Se considera generalmente que los antecedentes de la síntesis de nanopartículas en sistemas de dos fases se encuentra en los trabajos de Michel Faraday, que empleaba fósforo disuelto en disulfuro de carbono como agente reductor de disoluciones acuosas de sales de oro [3]. Sin embargo, se ha descrito recientemente que un método en dos fases reportado en el siglo XVIII para la preparación de fármacos basados en oro [4] conduce a la formación de nanopartículas y nanoclústeres de este metal [5]. En ese procedimiento, una disolución de oro en agua regia se pone en contacto con aceites esenciales de distintas especies vegetales, y espontáneamente el oro se reduce y pasa a la fase orgánica en la que se encuentra formando distintos tipos de nanopartículas y clústeres de oro desordenados. Esas especies de oro pueden inmovilizarse sobre materiales mesoporosos ordenados funcionalizados con grupos tiol, que son catalizadores activos para la oxidación de ciclohexeno con oxígeno a temperaturas moderadas [6].

Siguiendo esa metodología, en este trabajo se muestran algunos resultados preliminares del estudio que se está realizando sobre la influencia del tipo de aceite esencial y de la naturaleza y concentración de grupos funcionales del soporte mesoporoso SBA-15 sobre las propiedades y actividad catalítica de los materiales obtenidos al inmovilizar las entidades de oro sobre los correspondientes soportes.

2. Experimental

Las nanopartículas de oro se prepararon siguiendo el procedimiento descrito en [6], empleando esencias de romero y eucalipto y una disolución de oro en agua regia, constituida por una mezcla de ácido nítrico al 65% y cloruro de amonio (4:1 en peso), en una proporción en peso Au/agua regia de 1:320. El contacto entre las esencias y la disolución de oro se prolongó hasta 8 días. A tiempos seleccionados dentro de ese intervalo, alícuotas de la esencia se disuelven en etanol y se añade a la mezcla 0.50 g del soporte SBA-15 agitando durante 3 horas, y a continuación el sólido se separa mediante

centrifugación y se lava con etanol. La síntesis de SBA-15 funcionalizada in situ con grupos mercaptopropil y aminopropil se llevó a cabo según se describe en [6] a partir de geles TEOS/R/P123/HCl/H₂O de composición molar 1/x/0,0186/6,42/180; x = 0.06, 0.11, 0.20 y R= trimetoxisilano del correspondiente grupo funcional. Los materiales sintetizados se trataron con etanol para extraer el surfactante antes de la inmovilización del oro, y se caracterizaron mediante DRX, análisis químico, ATG, espectroscopía Uv-Vis, STEM e isoterma de adsorción de N₂. La reacción de oxidación de ciclohexeno se llevó a cabo a 65 °C en un matraz de 50 ml, empleando una mezcla ciclohexeno/tolueno/TBHP/n-octano con proporciones en peso 1/0,75/0,05/0,10, a través de la que se burbujea oxígeno (2 mL/min).el procedimiento es similar al reportado en [7], aunque en nuestro caso se utiliza una cantidad mucho menor de tolueno. Se emplearon 50 mg de catalizador y 4,055 g de ciclohexeno. TBHP=hidroperóxido de terbutilo disuelto en n-decano. La mezcla de reacción se analizó mediante GC empleando una columna capilar Varian VF-1ms y n-octano como patrón interno.

3. Resultados y discusión

Todos los materiales funcionalizados presentaron el patrón de difracción característico de la estructura mesoporosa SBA-15, y un diámetro de poro de ~ 5-6 nm, que se conserva tras la inmovilización del oro, al igual que la celda unidad (Tabla 1). El ATG pone de manifiesto que el contenido de grupos funcionales disminuye en general con su concentración en el gel de síntesis, y que es menor para las muestras funcionalizadas con grupos aminopropil, para el mismo contenido en el gel. Se observa en la Tabla 1 que el contenido de oro es aproximadamente un orden de magnitud mayor en la muestra preparada con aceite esencial de eucalipto (muestra 1ES) que en la muestra preparada en las mismas condiciones pero a partir de aceite de romero (2RS). Dado que ambos soportes son muy similares en sus propiedades texturales y contenido de grupos mercaptopropil, y por lo tanto en su capacidad para capturar el oro presente en las esencias, esa diferencia hay que atribuirla a diferencias en la concentración de oro en ambas esencias, que debe ser muy superior en la de eucalipto. Ello evidencia la influencia de la composición química de los aceites en su eficiencia para reducir y transferir el oro de la fase acuosa a la orgánica. El componente principal de la esencia de eucalipto es el 1,8-cineol (55% en peso), cuya concentración en la esencia de romero es de solo 12-14% [8], de

manera que probablemente ese compuesto sea el responsable de las diferencias del contenido de oro entre ambas muestras.

Tabla 1. Propiedades de los soportes SBA-15 funcionalizados y extraídos y su contenido de oro tras su tratamiento con las esencia de 8 días de contacto con la disolución de oro.

| Muestra | a_0 | d_p | ATG (%) | Au (%) |
|------------------|-------|-------|-------------------|--------|
| 1ES ^a | 10,7 | 4,7 | 25,8 ^b | 6,6 |
| 2RS | 11,2 | 5,9 | 28,2 | 2,6 |
| 3RS ^c | 11,2 | | 20,1 | 0,58 |
| 4RS | 11,6 | | 14,9 | 1,38 |
| 5RN | 11,7 | | 15,6 | 0,20 |
| 6RN | 11,8 | | 9,7 | 0,07 |

^a E = eucalipto; R = romero; S = mercaptopropil; N = propilamina. ^b pérdida de peso a $t > 140$ °C. ^c $x = 0,11$ para las muestras 1 y 2; 0,20 para las muestras 3 y 5; 0,06 para 4 y 6.

En las imágenes de TEM (Figura 1) puede observarse la presencia de nanopartículas de oro de un tamaño inferior a 10 nm en el material preparado a partir de esencia de eucalipto.

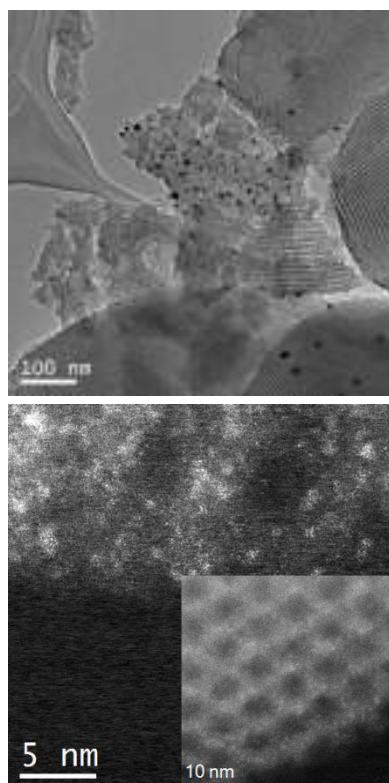


Figura 1. TEM de la muestra 1ES (arriba) y STEM de la muestra 2RS (abajo).

Sin embargo, solo se observan clústeres desordenados de átomos de oro en el derivado de romero, sin que se detecte la presencia de

nanopartículas. La ausencia de nanopartículas también se evidencia en los espectros de Uv-vis de las muestras funcionalizadas con otras cantidades de grupos tiol o amino propil, preparadas también a partir de romero (Figura 2). En ninguno de ellos se observa la banda característica del plasmón superficial a ~ 520 nm, y sin embargo se detectan bandas débiles hacia 270 y 370 nm atribuidas a clústeres de oro cargados [9] o estabilizados con grupos tiol [10]. Es posible que esas diferencias puedan estar causadas simplemente por la mayor concentración de oro en la disolución de esencia de eucalipto, lo que provocaría mayor aglomeración del metal, pero también es posible que se deba a diferencias intrínsecas en sus capacidades respectivas para estabilizar las entidades de oro.

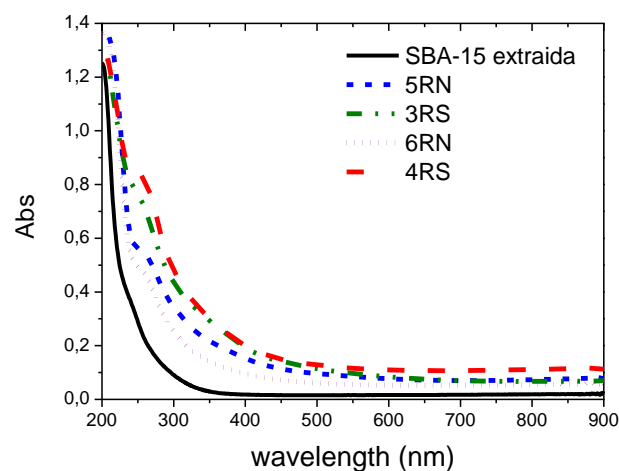


Figura 2. Espectros Uv-vis de las muestras SBA extraída e impregnadas con esencia de 8 días de contacto con disolución de oro.

La figura 3 muestra la variación de la conversión en función del tiempo de reacción para las muestras 1ES y 2RS.

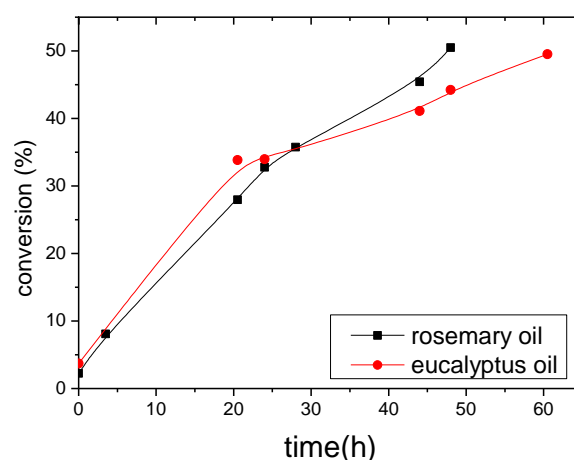


Figura 3. Conversión en función del tiempo de las muestras 1ES y 2RS.

Ambos catalizadores son activos en la reacción de oxidación, alcanzándose conversiones del 50%

al cabo de 50h, siendo la muestra preparada con esencia de romero algo más activa que la de eucalipto. Aunque el contenido de oro es mayor en la última, la dispersión del metal es inferior, ya que se detectan nanopartículas que están ausentes en el catalizador preparado a partir de romero. Sin embargo, la relación entre contenido de oro, dispersión y actividad catalítica es más complejo de lo que sugiere la comparación de los dos catalizadores anteriores, ambos preparados a partir de esencia que estuvo 8 días en contacto con la disolución de agua regia, como se explicó en la parte experimental. En la Tabla 2 se muestra la conversión de las muestras 1ES y su análoga preparada tras 1 día de contacto entre la esencia de eucalipto y la disolución de oro en agua regia. 2RS, y las correspondientes preparadas tras solo un día de contacto entre la esencia y la disolución de oro. Se observa que la actividad es inferior en el caso de la muestra de un día, a pesar de su mayor contenido de oro. En esta muestra, el espectro Uv-vis no muestra ninguna banda a ~ 520 nm, y se observan sin embargo las características de los clústeres de oro. Un fenómeno similar se observa en los catalizadores preparados a partir de esencia de romero.

Tabla 2. Conversión en función del tiempo de reacción.

| Muestra | 24h | 48h | Au(%) |
|--------------------|------|------|-------|
| 1ES | 33,8 | 44,2 | 6,6 |
| 1ES-1 ^a | 17,1 | 27,7 | 11,5 |

Ese comportamiento parece estar relacionado con los cambios que se observan en la pauta de descomposición térmica de los grupos funcionales (Figura 4) entre las muestras de 1 día y 8 días.

Las de 1 día muestran el patrón de pérdida de peso prácticamente idéntico a la de la muestra antes de ser tratada con oro, lo que indica que los grupos propiltiol siguen intactos tras la impregnación con el metal. Sin embargo, el perfil de descomposición térmica cambia claramente en la muestra de 8 días, y se asemeja al que ha sido reportado para materiales mesoporosos funcionalizados con grupos mercaptopropil después de ser oxidados con agua oxigenada [11].

La misma variación en el perfil del ATG se observa en la muestra 2RS, siendo este además prácticamente igual que el de la muestra 1ES.

Además, en este último caso se ha observado una variación en el color del catalizador a lo largo

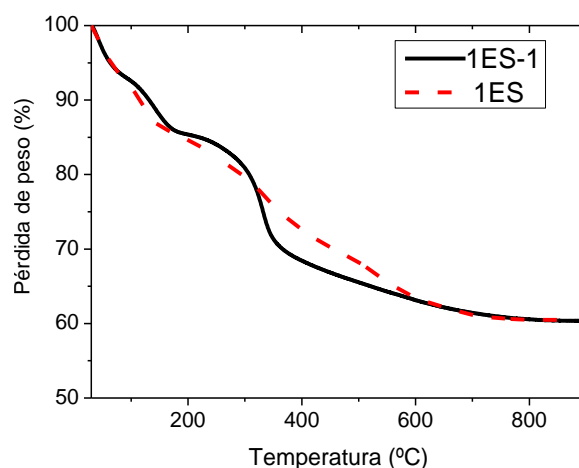


Figura 4. ATG de las muestras 1ES y 1ES-1

de la reacción, y la espectroscopía Uv-vis muestra en el catalizador recuperado tras la reacción la presencia de la banda característica a 520 nm, que estaba ausente en el catalizador fresco. Estas observaciones experimentales parecen sugerir que los clústeres de oro fuertemente unidos a los grupos tiol son muy poco activos en la reacción. Sin embargo, la oxidación espontánea de estos grupos reduce su interacción con los clústeres metálicos, permitiendo su crecimiento durante la reacción y transformándolos en entidades de oro catalíticamente activas.

Selectividad. En la tabla 3 se presentan las selectividades a los cinco productos de reacción identificados, para diferentes catalizadores y conversiones. Dos de ellos, el epóxido de ciclohexeno y el ciclohexanodiol, son el resultado de la oxidación del doble enlace del ciclohexeno, y los otros tres, ciclohexenol, ciclohexanonona e hidroperóxido de 2-ciclohexenilo, provienen de la oxidación alílica. Se observa en la tabla que predominan los productos de los productos de oxidación alílica, que alcanzan un a selectividad del 90% para conversiones > ~30%.

El CHP es el producto mayoritario a conversiones < 10%, pero su selectividad disminuye rápidamente a medida que aumenta la concentración, mientras que aumenta la de ciclohexanol y ciclohexanona, siendo esta última el producto mayoritario a conversiones > 25-30%. La relación CNA/COL es siempre > 1, y tiende a un valor de ~ 2 para conversiones > 30%.

Tabla 3. Selectividad en función de la conversión.

| 1ES | | | | | |
|-----------|------------------|------|------|-----|-----|
| Conv. (%) | CHP ^a | COL | CNA | EPX | CDL |
| 33,9 | 9,7 | 27,1 | 57,7 | 2,4 | 3,1 |

| 2RS | | | | | |
|-----------|------------------|------|------|-----|-----|
| Conv. (%) | CHP ^a | COL | CNA | EPX | CDL |
| 33,4 | 9,6 | 26,6 | 60,0 | 1,5 | 2,2 |

^a CHP = hidroperóxido de 2-cilohexenilo; COL = ciclohexenol; CNA = ciclohexenona; EPX = epóxido de ciclohexeno; CDL = ciclohexanodiol.

4. Conclusiones

Se pueden preparar nanopartículas y clústeres de átomos de oro mediante un sistema en dos fases líquidas, empleando aceites esenciales de romero y eucalipto como fases orgánicas y agentes reductores y estabilizantes. La cantidad de oro y la naturaleza de las entidades que forma este metal depende del aceite esencial empleado, siendo el de eucalipto más eficiente en el proceso de transferencia del oro desde la fase acuosa a la orgánica, conduciendo además a la formación preferente de nanopartículas, mientras que el de romero da lugar a la formación de clústeres. Esas entidades de oro pueden inmovilizarse sobre materiales mesoporosos SBA-15 funcionalizados con grupos mercaptopropil y aminopropil. Esos materiales se comportan como catalizadores activos para la oxidación de ciclohexeno en fase líquida con oxígeno, siendo su actividad dependiente del proceso seguido para inmovilizar el oro. Los clústeres de oro inmovilizados sobre grupos tiol son muy poco activos, mientras que la oxidación de esos grupos conduce a un crecimiento de los clústeres en el medio de reacción y a un aumento muy marcado de su actividad catalítica. En todos los casos prevalece la ruta de oxidación alílica sobre la de epoxidación del doble enlace, siendo los productos finales mayoritarios la ciclohexanona y el ciclohexanol, predominando la primera.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad por el proyecto MAT2016-77496-R.

6. Referencias

- [1] *Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology*. C. Louis, O. Pluchery (Eds.), 2^a ed., New Jersey, World Scientific, 2017.
- [2] M. Brust, M. Waljker, D. Bethel, D. J. Schiffrin. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1994) 801.
- [3] M. Faraday, *Philos. Trans.*, 147 (1857) 145.
- [4] N. Lemery, *Course de chymie*, Paris, 1757.
- [5] A. Mayoral, J. Agundez, I. M. Pascual-Valderrama, J. Pérez-Pariente, *Gold Bulletin*, 47, (2014) 161.
- [6] J. Agundez, L. Martin, A. Mayoral, J. Pérez-Pariente, *Cat. Today*, 304 (2018) 172.
- [7] M. D. Hughes, Y-J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D. I. Enache, A. F. Carley, G. A. Attard, G. J. Hutchings, F. King, E. H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, *Nature*, 437 (2005) 1132.
- [8] S. Salido, J. Altarejos, M. Noguera, A. Sánchez, . Luque, *J. Essent. Oil Res.* 15 (2003) 10.
- [9] N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, I. Tuzovskaya, T. A. Zepeda, M. H. Farias, H. Tiznado, O. A. Martyniuk, *Fuel* 110 (2013) 40.
- [10] G. H. Woehrlé, M. G. Warner, J. E. Hutchinson, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9979.
- [11] I. Diaz, C. Márquez-Álvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. of Catal.* 193 (2000) 283.

SÍNTESIS DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$

Katherina Changanqui Barrientos^{a*}, Roberto Candal Vasquez^b, Hugo Alarcón Caveró^a

^aLaboratorio de Investigación de materiales/Facultad de Ciencias/Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú

^bInstituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, CONICET/Universidad Nacional de San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina

*E-mail: kchanganquib@uni.pe

Resumen

En este trabajo se logra la síntesis de películas nanoestructuradas de $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ soportadas sobre FTO con un potencial uso como fotocatalizador en la degradación de la oxitetraciclina en aguas contaminadas. Este aspecto es de gran interés actual en el tratamiento de aguas. Las películas estudiadas fueron sintetizadas a partir de una plantilla de nanovarillas de ZnO, las cuales se prepararon a partir de una electrodeposición de semillas de ZnO y su posterior crecimiento mediante un tratamiento hidrotermal en solución de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.15 mol L^{-1} y NaOH 2.1 mol L^{-1} a 90°C . Estas nanovarillas de ZnO presentan un diámetro medio de 55 nm según la microscopía electrónica de barrido (SEM). Las nanovarillas fueron recubiertas con una dispersión coloidal de TiO_2 con un diámetro hidrodinámico de 21 nm, sintetizado por método sol gel, mediante un proceso de inmersión (dip-coating) controlando el número de ciclos, velocidad y tiempo de inmersión. Posteriormente se realizó la electrodeposición de selenuro de plata (Ag_2Se) sobre las nanoestructuras de TiO_2/ZnO a un pH de 3.0 a partir de una solución acuosa de AgNO_3 $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y SeO_2 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Las películas nanoestructuradas de ZnO, TiO_2/ZnO y $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ se caracterizaron por voltametría cíclica, espectroscopia Raman, difracción de rayos X y SEM.

Palabras clave: películas nanoestructuradas de $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$, electrodeposición, fotocatalizador.

Abstract

This work shows the synthesis and characterization of $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ nanostructured films supported on FTO with a potential use as a photocatalyst in the degradation of oxytetracycline in water pollution. The $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2$ film was synthesized on ZnO nanorods template. This template was prepared from an electrodeposition of ZnO seeds followed by hydro-thermal treatment in $0.15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $2.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ at 90°C . The ZnO nanorods displayed a mean diameter of 55 nm according to scanning electron microscopy (SEM). These were coated by TiO_2 colloidal dispersion, that were synthesized by the sol-gel method and with 21nm of hydrodynamic diameter, through a dip-coating where was controlled the number of cycles, the rate and time of immersion. Subsequently, silver selenide (Ag_2Se) electrodeposition was performed on TiO_2/ZnO nanorods films at pH of 3.0 from an aqueous solution of $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ and $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ SeO}_2$. Finally, ZnO, TiO_2/ZnO and $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ nanostructured films were characterized by cyclic voltammetry, Raman spectroscopy, X-ray diffraction and SEM.

Keywords: $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ nanostructured films, electrodeposition, photocatalyst.

1. Introducción

Los fotocatalizadores basados en óxidos metálicos como el óxido de titanio, TiO_2 , son buenos candidatos para el tratamiento fotocatalítico de contaminantes emergentes debido a su eficiencia en la formación de radicales hidroxilo (OH^\bullet), superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e hidroperóxido (HOO^\bullet), y también H_2O_2 , necesarios para su oxidación [1], también son inocuos y presentan gran capacidad para el transporte de carga [2]; además de exhibir una gran estabilidad química y propiedades superficiales excepcionales para fotocatalisis como película delgada [3].

La banda prohibida o energía requerida para la fotogeneración de portadores de carga sobre el semiconductor de TiO_2 (forma de anatasa) es 3,2 eV correspondiente a una longitud de onda de 388 nm [3]. Desafortunadamente, sólo el 5% del espectro solar tiene la suficiente energía para causar una fotosensibilización efectiva. Además, la pérdida de energía debida a la reflexión de la luz, la transmisión y la pérdida de energía como el calor son inevitables en el proceso [4].

En relación a lo anterior, se han investigado alternativas para extender la longitud de onda umbral de 388 nm a la región del visible [3]. Las prácticas principales implican la modificación del catalizador por dopaje, revestimiento metálico, sensibilización superficial, aumento de área superficial o por diseño y desarrollo de un fotocatalizador secundario de TiO_2 [4]. Existen pocas referencias en la sensibilización de TiO_2 con selenuros. El CdSe se ha investigado para purificación ambiental bajo irradiación de luz visible [5].

El selenuro de plata (Ag_2Se) es un semiconductor compuesto del grupo $\text{A}_2\text{B}^{\text{IV}}$ que sufre una transición de fase polimórfica a 133 °C. La fase de baja temperatura ortorrómbica $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ es un semiconductor de banda estrecha con un intervalo de energía de aproximadamente 0.07 eV, mientras que su fase cúbica de alta temperatura de $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ muestra las propiedades de un metal y es un conocido conductor superiónico [6].

En relación a lo anterior, esta investigación plantea recubrir las películas nanoestructuradas de TiO_2/ZnO con selenuro de plata Ag_2Se con la intención de sensibilizar superficialmente al TiO_2 y estudiar su comportamiento fotocatalítico en la degradación de la oxitetraciclina con luz visible.

2. Experimental

2.1 Reactivos y Equipos

Todos los reactivos fueron de grado analítico. El acetato dihidrato de zinc, nitrato de potasio y nitrato de sodio fueron suministrados por Merck. El nitrato de zinc tetrahidratado y la polivinilpirrolidona (PVP) por Sigma Aldrich. El hidróxido de sodio fue suministrado por Fermont. Para la síntesis del TiO_2 , se usó isopropóxido de titanio (Sigma Aldrich), 2-propanol (Merck) y dietanolamina (Sigma Aldrich). Para electrodeposición de Ag_2Se se usó dióxido de selenio (Sigma Aldrich), nitrato de plata (Merck) y tiocianato de potasio (Merck).

Tanto la síntesis de las semillas de ZnO como la electrodeposición de Ag_2Se , se trabajó en una celda electroquímica de tres electrodos, compuesta por un electrodo de referencia de (Ag/AgCl , 1 mol L^{-1}), uno de trabajo (vidrio FTO, 2.5 cm x 2.0 cm) y un contraelectrodo de platino (Pt) usando un Potenciostato Autolab M204.

2.2 Síntesis de nanovarillas de ZnO soportados sobre FTO (molde)

Basándose en las investigaciones de Berruet et al. [7], se electrodepositó semillas de ZnO sobre FTO. El proceso electroquímico se llevó a cabo a una temperatura de 70 °C, a un potencial constante de -1,1 V y durante 180 s. Luego se realizó un tratamiento térmico durante 2 h a 380 °C. Finalmente, se realizó el crecimiento de estas semillas conforme a lo reportado por Rodríguez et al [8].

2.3 Síntesis del coloide de TiO_2

Se modificó la ruta reportada por Qiu et al. [9], a partir del uso de isopropóxido de titanio (TTIP) y 2-propanol. La reacción, se llevó a cabo a temperatura ambiente, con una relación molar modificada de 1:26,6:1,15:4 para el isopropóxido de titanio, 2-propanol, dietanolamina y agua, respectivamente.

2.4 Recubrimiento de las nanovarillas de ZnO con el coloide de nanopartículas de TiO_2 mediante la técnica de dip-coating.

El coloide de TiO_2 se depositó sobre la película de nanovarillas de ZnO , a través de un proceso de recubrimiento por inmersión (dip-coating) a una velocidad de inmersión de 5 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ [9]. Luego, las películas fueron secadas a 100 °C por 10 min y tratadas térmicamente a 500 °C durante 1 h.

2.5 Electrodeposición de nanopartículas de Ag_2Se sobre las películas nanoestructuradas de TiO_2/ZnO

Las películas de Ag₂Se se electrodepositaron catódicamente, basándose en Chen et al. [6], a partir de soluciones que contenían KSCN 0.5 mol L⁻¹, solución de AgNO₃ 5.0 mol L⁻¹, KNO₃ 0.05 mol L⁻¹ y SeO₂, 2.5 mol L⁻¹.

Se realizó una cronoamperometría a -0.65 V vs Ag/AgCl. Las películas depositadas se lavaron con agua ultrapura y luego se secaron al aire a temperatura ambiente.

3. Resultados y discusión

Mediante voltamperometría cíclica en una ventana de potencial de -1.3V a -0.0V (Figura 1), se registró un pico de reducción a -1.1 V que corresponde a la formación de ZnO [7]. Además se observó un pequeño pico a -0.8 V, que se relaciona con la reducción de los iones nitrato NO₃⁻ [10].

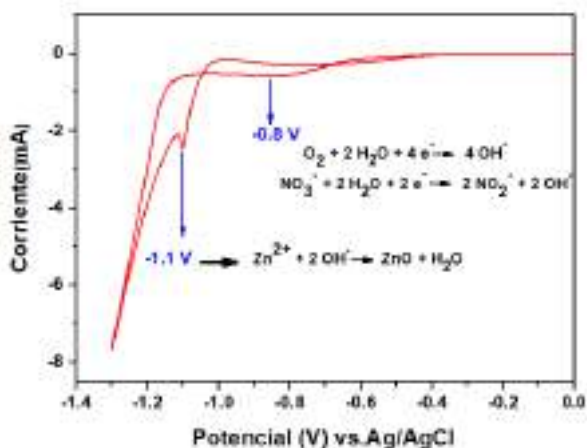


Figura 1. Voltamperograma cíclico de la electrodeposición de ZnO sobre vidrio FTO a 50 mV s⁻¹, 70 °C, electrolito soporte NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹ y ventana de potencial de -1,3V a 0 V.

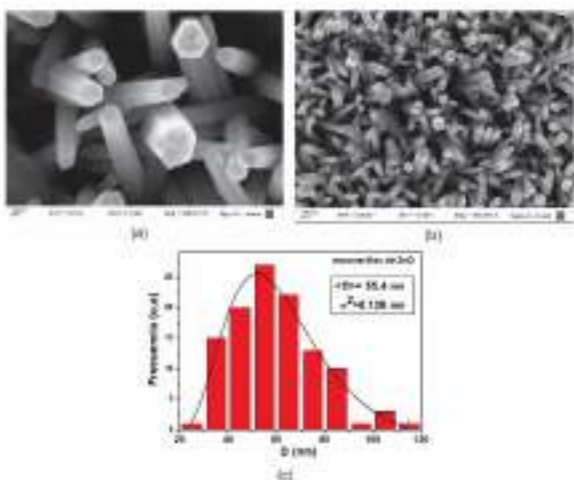


Figura 2. (a y b) Imagen SEM de las nanovarillas de ZnO y (c) Distribución de tamaño de partícula con ajuste logarítmico normal.

En la Figura 2 se observa la imagen SEM de las nanovarillas de ZnO con forma hexagonal y un diámetro medio de 55 nm.

Según el análisis por dispersión de luz dinámica, la dispersión coloidal de TiO₂ presenta un tamaño hidrodinámico de 21 nm.

La Figura 3 muestra los patrones de DRX de las nanovarillas de ZnO, TiO₂/ZnO y de Ag₂Se/TiO₂/ZnO. En los tres difractogramas se observan los picos de difracción característicos del ZnO en 31.7°, 34.3° y 36.2° correspondientes a los planos (100), (002) y (101). El pico de (002) es más intenso, confirmando la linealidad de las nanovarillas.

En la Figura 3b (ver inserto) se evidencia un pico adicional a 25.0° que corresponde al plano (101) del TiO₂ con estructura de anatasa en la película de TiO₂/ZnO obtenida después de un tratamiento térmico a 500 °C durante 1 h, indicando que la dispersión coloidal de TiO₂ recubre a la matriz de las nanovarillas de ZnO. El DRX de Ag₂Se/TiO₂/ZnO en la Figura 3c, es similar al difractograma de la Figura 3b, sin presencia de picos característicos al Ag₂Se.

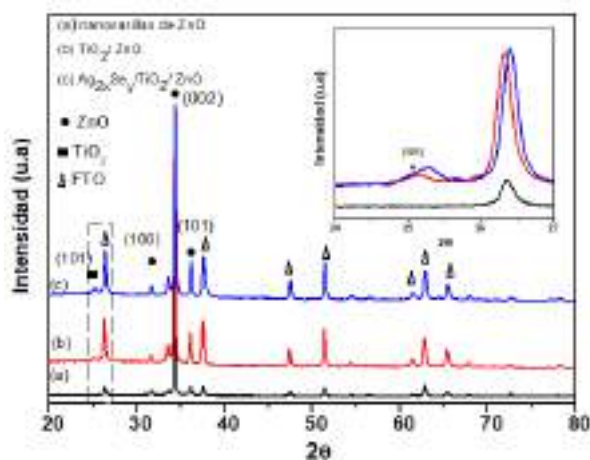


Figura 3. DRX de las películas de (a) nanovarillas de ZnO, (b) TiO₂ recubierto sobre las nanovarillas de ZnO y (c) Ag₂Se/TiO₂/nanovarillas de ZnO.

La Figura 4 presenta los espectros Raman de las diferentes muestras. En el espectro (a) de TiO₂/ZnO, se observa el pico a 438 cm⁻¹ seguido del pico 322 cm⁻¹ a menor número de onda y el pico a 587 cm⁻¹ que corresponden a la presencia de las nanovarillas de ZnO [11]. El pico a 438 cm⁻¹ está asociado al modo óptico E₂^{high} del ZnO [12]. El pico a 587 cm⁻¹ se atribuye al modo longitudinal E₁ (LO) [12]. El pico a 322 cm⁻¹ se asocia al proceso de dispersión multifotón E₂ (high)- E₂ (low) [11, 12]. Los modos E₂^{high} y E₂^{low} están asociados con la

vibración de las sub-celdas de zinc y átomos de oxígeno.

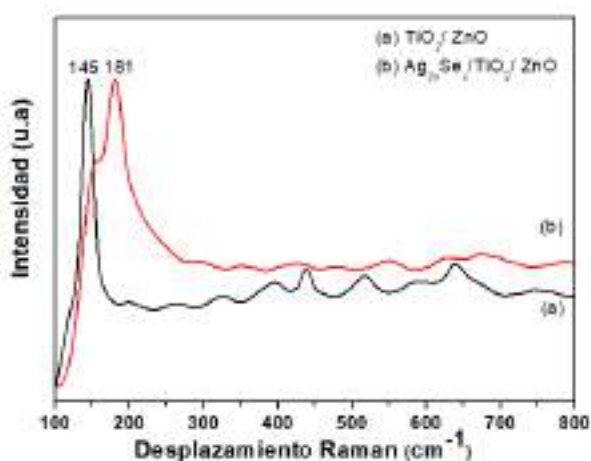


Figura 4. Raman de las películas de TiO₂/nanorods de ZnO.

El TiO₂ con estructura de anatasa tiene seis modos activos al Raman que son A_{1g}+ 2 B_{1g}+ 3 E_g y tres modos A_{2u}+ 2 E_u activos al infrarrojo. La vibración B_{2u} es inactiva al Raman e infrarrojo [12]. En la Figura 4a se observa el pico a 145 cm⁻¹ (que es el más intenso), las bandas a 198 y 639 cm⁻¹ (asignadas a los modos E_g), y la banda a 397 cm⁻¹ (asignada al modo B_{1g}). La banda a 516 cm⁻¹ es un doblete de los modos A_{1g} y B_{1g}. En el espectro (b) de Ag₂Se/TiO₂/ZnO se observa un desplazamiento de la banda preferencial del TiO₂, evidenciando un pico a 181 cm⁻¹ y un hombro a 156 cm⁻¹, probablemente a la presencia del recubrimiento de Ag₂Se sobre la película de TiO₂/ZnO, ya que la banda preferencial del Ag₂Se está a 143 cm⁻¹ [14].

La Figura 5 muestra dos ciclos de la voltametría cíclica de la solución de Ag (SCN)_n¹⁻ⁿ y el ácido selenoso. Para el primer ciclo, el pico de reducción a -0.36 V se asocia con la formación de Ag (ecuación 1) [6]. La banda de reducción con un máximo en -0.44 V corresponde a la reducción de ácido selenoso a Se (ecuación 2) y la formación del Ag₂Se está asociada a la banda por debajo de -0.60 V (ecuaciones 3 y 4) [6]. En el ciclo 2 la banda de formación del Ag₂Se se desplaza a potenciales más positivos y está acompañado de la formación de plata, la cual puede reaccionar en el electrodo y formar Ag₂Se (ecuación 5). El pico anódico a -0.01 V es producto de la oxidación de plata y la segunda banda anódica a 0.19 V corresponde a la oxidación del enlace químico Se-Se en Ag₂Se [6].

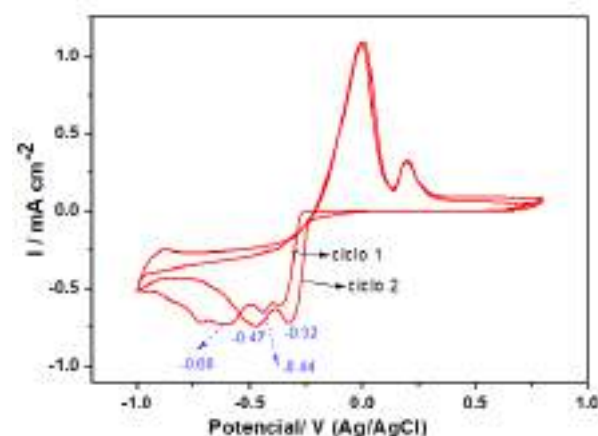
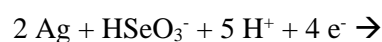
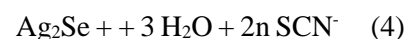
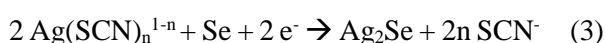
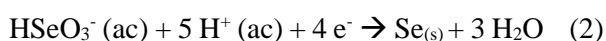
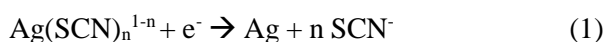


Figura 5. Voltametría cíclica para la solución de 0.5 mol L⁻¹ KSCN, 5.0 x 10⁻³ mol L⁻¹ AgNO₃, 2.5 x 10⁻³ mol L⁻¹ H₂SeO₃ y 0.05 mol L⁻¹ KNO₃, pH 3.0, la velocidad de barrido es 50 mV s⁻¹.

En la Figura 6a y b se muestran las imágenes SEM de Ag₂Se electrodepositadas a un tiempo de 300 segundos, sobre las películas nanoestructuradas de TiO₂/ZnO. El Ag₂Se tiene forma de rosetas que cubren parcialmente la superficie de las nanoestructuras de TiO₂/ZnO. En la Figura 6b y c se observa la imagen SEM de Ag₂Se electrodepositadas a un tiempo de 600 segundos, sobre las películas de TiO₂/ZnO. El Ag₂Se tiene forma de rosetas que cubren toda la superficie de las nanoestructuras de TiO₂/ZnO. Con este tiempo se observa una mayor formación de rosetas de Ag₂Se.

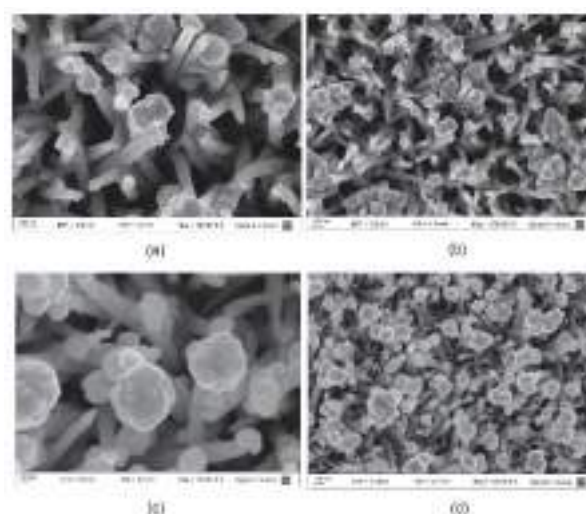


Figura 6. (a y b) Imagen SEM de Ag₂Se/TiO₂/ZnO a 300 s de electrodeposición y (c y d) Imagen SEM a 600 s de electrodeposición.

4. Conclusiones

Conforme a la microscopia SEM, se observó la formación de nanoestructuras de Ag₂Se tipo roseta a partir de la electrodeposición de los precursores de Ag(SCN)⁺ y HSeO₃⁻, cuyo crecimiento fue registrado sobre de las nanovarillas de TiO₂/ZnO principalmente en el plano de difracción (002). Este efecto es corroborado mediante la espectroscopia Raman en la cual se reportó un desplazamiento de la banda características del TiO₂/ZnO en 145 a 181 cm⁻¹ y la presencia de un hombro en 156 cm⁻¹ probablemente atribuible a las rosetas de Ag₂Se sobre el plano de difracción del TiO₂/ZnO antes mencionado. Adicionalmente, se observó que la densidad y el tamaño de las rosetas de Ag₂Se sobre las nanovarillas de TiO₂/ZnO se incrementaron con el tiempo de electrodeposición de 300 a 600 s.

5. Agradecimientos

Agradecemos al Programa de Doctorado 237-215 FONDECYT-Perú y la financiación parcial otorgado por el proyecto PICT 2014-2386, ANPCyT-Argentina.

6. Referencias

- [1] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1-12.
- [2] X. Zeng, Y. Gan, E. Clark, L. Su, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) L221-L227.
- [3] G. Varshney, S.R. Kanel, D.M. Kempisty, V. Varshney, A. Agrawal, E. Sahle-Demessie, R.S. Varma, M.N. Nadagouda, *Coordination Chemistry Reviews*, 306 (2016)43-64.
- [4] H. Kim, W. Choi, *Applied Catalysis B: Environmental*, 69 (2007) 127-132.
- [5] M. Sabet, M. Salavati-Niasari, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27 (2014) 619-633.
- [6] R. Chen, D. Xu, G. Guo, Y. Tang, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 1437-1441.
- [7] M. Berruet, M. Vásquez, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 13 (2010) 239-244.
- [8] J. Rodríguez, F. Paraguay-Delgado, A. López, J. Alarcón, W. Estrada, *Thin Solid Films*, 519 (2010) 729-735.
- [9] J. Qiu, W. Yu, X. Gao, X. Li, *Nanotechnology*,17 (2006) 4695-4698.
- [10] M. Skompska, K. Zarębska, *Electrochimica Acta*, 127 (2014) 467-488.
- [11] R.N. Gayen, R. Bhar, A.K. Pal, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 48 (2010) 385-393.
- [12] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M.J. Callahan, *Physical Review B*, 75 (2007) 165202.
- [13] U. Balachandran, N.G. Eror, *Journal of Solid State Chemistry*, 42 (1982) 276-282.
- [14] J. Ge, S. Xu, L. Liu, Y. Li, *Chemistry - A European Journal*, 12 (2006) 3672-3677

NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ MODIFICADAS CON UREA SOPORTADAS SOBRE QUITOSANO Y SU ACTIVIDAD EN EL FOTOBLANQUEAMIENTO DE MANCHAS DE VERDE DE MALAQUITA

Juliana Perez-Obando^a, Adriana Pinotti^b, Diego A. Marin^b, Luis R. Pizzio^c, Julián A. Rengifo-Herrera^c, Paula Osorio-Vargas^{a,*}

^a Grupo de investigación en Fotocatálisis y Estado Sólido, Escuela de Química, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia

^b Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), CONICET, La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 47 y 116, 1900 La Plata, Argentina

^c Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J.J. Ronco” (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No. 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

*E-mail: p.osorio@utp.edu.co

Resumen

Nanopartículas de TiO₂ modificadas con urea en diferentes concentraciones porcentuales (%p/p) (UTiO₂-10, 30 y 60%) se sintetizaron a través del método sol gel y calcinación a 400 °C durante 1h. Su caracterización reveló la presencia de nanopartículas de TiO₂ con absorción de luz visible (entre 400 y 500 nm) debido probablemente a la generación de subproductos de degradación térmica de la urea. Posteriormente, películas de quitosano conteniendo TiO₂ fueron preparadas agregando diferentes porcentajes, 30% (70Q/30UTiO₂) y 50% p/p (50Q/50UTiO₂) de UTiO₂. Se evaluó la capacidad de blanqueamiento fotoinducido de manchas de verde de malaquita (MG) bajo diferentes tipos de irradiación. Experimentos bajo irradiación visible ($\lambda > 450$ nm) mostraron que materiales conteniendo 30% de nanopartículas y 10% de urea (70Q/30UTiO₂-10%) revelaron una mayor capacidad de blanqueamiento, aunque inferior que con UV-visible. Bajo irradiación a $\lambda > 590$ nm, se observó una ligera decoloración debido probablemente a procesos de fotosensibilización del colorante. Espectros de DRS tomados a diferentes tiempos de irradiación revelaron que el MG sufrió reacciones oxidativas de N-demetilación. Por otro lado, resultados de ATR-FTIR mostraron la generación de benzofenonas bajo irradiación visible evidenciando que quizás los mecanismos de reacción son diferentes dependiendo del tipo de irradiación utilizada.

Palabras clave TiO₂: TiO₂, luz visible, fotocatálisis, urea, verde de malaquita

Abstract

Urea modified TiO₂ nanoparticles were synthesized at different TiO₂/urea ratios (%w/w) (UTiO₂-10%, 30% and 60%) by sol-gel method and annealing at 400 °C during 1h. Characterization revealed the presence of TiO₂ nanoparticles with visible light absorption (between 400 and 500 nm) probably due by the formation of thermic decomposition urea byproducts. Then, chitosan films were prepared by adding different w/w percentages 30% (70Q/30UTiO₂) y 50% (50/Q50UTiO₂) of UTiO₂. Photoinduced bleaching capacity of malachite green (MG) stains was evaluated on these films under different wavelengths. Under visible light irradiation ($\lambda > 450$ nm), films containing 30% of U-TiO₂ nanoparticles modified with 10% of urea (70Q/30UTiO₂-10%) showed the best activity, evidenced a good performance but slower than under UV-visible light irradiation. When visible light irradiation with wavelengths higher than 590 nm was used, a slight photobleaching was also observed probably due to MG photosensitized reactions. DRS spectra taken at different irradiation times showed that MG underwent N-demethylated oxidative reactions. On the other hand, ATR-FTIR results revealed the generation of benzophenones mainly upon visible light irradiation showing that perhaps reaction paths should be different depending of the kind of light irradiation used.

Keywords: TiO₂, visible light, photocatalysis, urea, malachite green

1. Introducción

El TiO_2 es el material con más potencial para ser usado como fotocatalizador en reacciones fotocatalíticas aplicadas en la degradación de compuestos orgánicos o la inactivación de microorganismos tanto en fase acuosa como gaseosa [1, 2]. Una de las aplicaciones exploradas recientemente, es su uso en superficies autolimpiantes y bactericidas [3]. Sin embargo, a pesar de sus aspectos positivos, estas superficies autolimpiantes no pueden usarse en ambientes con iluminación para interiores, pues este fotocatalizador no puede ser activado por longitudes de onda del visible. Sin embargo, diferentes estrategias han sido exploradas en aras de incrementar su espectro de absorción hacia longitudes de onda del visible [4]. Una de las más estudiadas ha sido la modificación del TiO_2 con nitrógeno. Dicha modificación puede lograrse a través del uso de técnicas físicas y químicas [4].

Dentro de estas últimas, la síntesis por sol gel utilizando diferentes tipos de precursores de nitrógeno como urea, tiourea entre otras, ha sido estudiada [4]. En esta preparación un alcóxido de titanio es sometido a hidrólisis catalizada por ácidos o por bases en presencia del precursor de nitrógeno. El gel obtenido es luego calcinado a temperaturas que oscilan entre 350 y 800 °C. Estas nanopartículas de TiO_2 presentan absorción de luz visible entre 400 y 500 nm debido a un dopaje intersticial o sustitucional con nitrógeno que crea niveles energéticos en la banda de energía prohibida [4]. Más recientemente en 2008 y luego en 2015, Mitoraj y Kisch [5] y Freitag y colaboradores [6] respectivamente, sugirieron que la absorción de luz visible puede ser generada no por un dopaje con nitrógeno sino más bien por la generación de complejos superficiales entre el TiO_2 y subproductos de degradación térmica de la urea y óxidos de nitrógeno (II) respectivamente.

En este trabajo, se reporta la síntesis por sol gel y utilizando urea como precursor de nanopartículas de TiO_2 con absorción de luz visible y su caracterización a través de diferentes técnicas como DRS, DRIFT-IR y XPS. Estas nanopartículas fueron inmovilizadas sobre quitosano y dichos filmes fueron caracterizados por SEM-EDS. Posteriormente, su capacidad para blanquear manchas de verde de malaquita fue evaluada bajo irradiación UV y visible.

2. Experimental

2.1. Síntesis y caracterización de nanopartículas de TiO_2 modificadas con urea.

La síntesis se realizó a través del método sol-gel.

Una solución etanólica de tetraisopropóxido de titanio fue hidrolizada en medio ácido (utilizando HCl). Se adicionó durante la hidrólisis, urea disuelta en etanol a diferentes concentraciones porcentuales peso a peso (10, 20 y 30% p/p) y se dejó bajo agitación vigorosa durante 2h. Una vez el gel fue obtenido, se extrajo el solvente y se secó durante 24h a 60 °C. Luego, el gel seco fue calcinado a 400 °C durante 1h. Finalmente, las nanopartículas obtenidas fueron suspendidas en agua Milli-Q y sonicadas durante 5 minutos (este procedimiento se repitió 3 veces). Se separaron del medio acuoso por centrifugación y se secaron durante 24h a 60 °C. Estos materiales fueron caracterizados a través de DRS, DRIFT-IR y XPS.

2.2. Preparación y caracterización de películas de quitosano conteniendo nanopartículas modificadas de TiO_2 .

Una determinada cantidad de quitosano fue disuelta en ácido acético glacial. Posteriormente se adicionaron nanopartículas de TiO_2 modificadas en 2 diferentes concentraciones porcentuales peso a peso: 30 y 50% (30Q/70UTiO₂-X% y 50Q/50UTiO₂-X%; X es la concentración porcentual p/p de urea). Esta solución se dejó a 38 °C en cajas de Petri hasta evaporar el solvente, obteniendo así las películas. Estas fueron caracterizadas utilizando microscopia de barrido electrónico SEM acoplada a espectroscopia de dispersión de energía-EDS.

2.3. Fotoblanqueamiento de manchas de verde de malaquita a diferentes longitudes de onda.

Se adicionaron 80 μL de una solución etanólica 1×10^{-3} M de verde de malaquita (MG) a un cuadrado de 2x2 cm de película de quitosano conteniendo nanopartículas modificadas de TiO_2 . Se dejó secar el solvente y la película manchada fue irradiada con una lámpara de arco de Xenón de 200 W de potencia (Newport USA). Esta radiación fue filtrada usando filtros (Newport, USA) que dejan pasar luz UV-A-Visible (de 320 a 800 nm) y luz visible (de 450 a 800 nm y de 590 a 800 nm). Se tomaron fotos y espectros DRS a diferentes tiempos de irradiación. Posteriormente, se evaluó a través de ATR-FTIR la degradación del colorante luego de 6 h de tratamiento.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de nanopartículas de TiO_2 modificadas con urea.

Las nanopartículas de TiO_2 modificadas con urea en diferentes proporciones peso a peso (UTiO₂-10, UTiO₂-30 y UTiO₂-60) mostraron una importante

absorción de luz visible en la región comprendida entre 400 y 500 nm (Figura 1); dicha absorción fue ligeramente superior en los materiales conteniendo 60% de urea (UTiO₂-60). Además, se observa la típica señal de absorción de luz UV correspondiente al TiO₂.

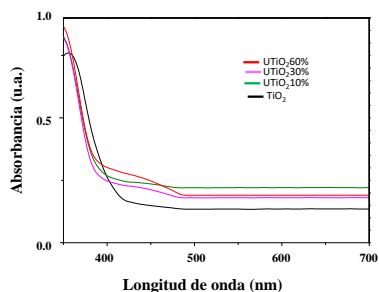


Figura 1. Espectro DRS de nanopartículas de TiO₂ modificadas con urea

Las señales XPS de N 1s (Figura 2) mostraron un importante pico a 399 eV para todos los materiales. Según la literatura, esta señal corresponde a dopaje intersticial con nitrógeno y sería el responsable de la absorción de luz visible [4].

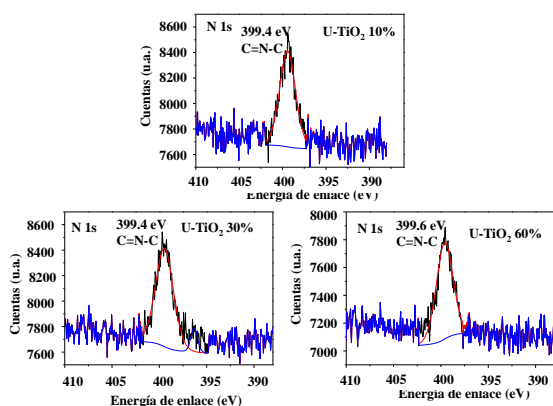


Figura 2. Señal XPS de N 1s de nanopartículas de TiO₂ modificadas con urea.

Sin embargo, los espectros DRIFT-IR (Figura 3), revelaron la presencia de diferentes señales. Se puede observar señales comprendidas entre 3200 y 3500 cm⁻¹ asignadas a grupos N-H. También fueron detectadas señales a 1589 y 1462 cm⁻¹ correspondientes a enlaces N=C, así como también señales a 1392 y 1356 que corresponderían a enlaces C-N. Esto demuestra que en la superficie del material podrían encontrarse diferentes subproductos provenientes de la termólisis de la urea, tales como la melanina, melam, melem o melón [7]. Este último tiene propiedades muy interesantes, pues ha sido recientemente explorado como fotocatalizador en la producción de H₂ bajo

irradiación visible, ya que posee una energía de banda prohibida de 2.7 eV permitiéndole fotogenerar pares e⁻/h⁺ [8]. Así que creemos que la absorción de luz por parte de estos materiales de TiO₂ modificados con urea puede ser debida a la presencia de melón.

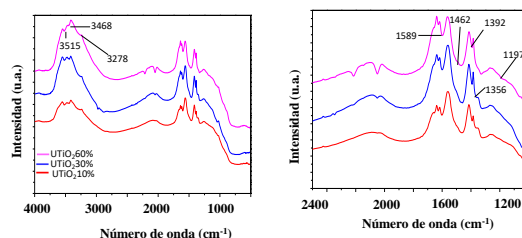


Figura 3. Espectros DRIFT-IR de nanopartículas de TiO₂ modificadas con urea.

Esta sustancia tiene un máximo de absorción a 450 nm, justo en donde nuestros materiales absorben. Además, melón presenta enlaces C-N, C=N y NH₂, los cuales se pudieron observar en los espectros DRIFT-IR. Las señales XPS de N1s mostraron un pico a 399 eV el cual concuerda perfectamente con las señales C=N-C del melón [8]. Sin embargo, no puede descartarse la presencia de otros subproductos de degradación de la urea como melanina o melem o melan.

3.2. Caracterización de películas de quitosano/UTiO₂

Se prepararon dos conjuntos de películas: uno conteniendo un porcentaje p/p de quitosano:UTiO₂ de 70:30 (70Q:30UTiO₂) y otro 50:50 (50Q/50UTiO₂). Las películas de quitosano conteniendo nanopartículas de UTiO₂ fueron caracterizados por SEM-EDS (Figura 4).

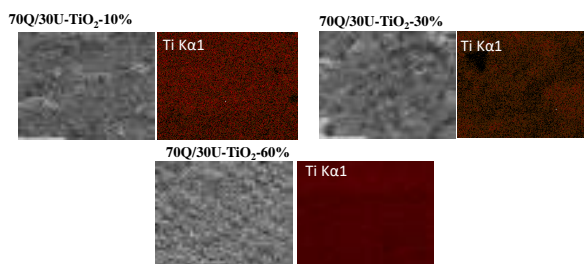


Figura 4. Micrografías SEM mostrando un mapeo EDS de la señal K α 1 del Ti de películas de quitosano conteniendo 30% (p/p) de nanopartículas de TiO₂ modificadas con urea.

Al aumentar la proporción de nanopartículas, estas pueden observarse bien dispersas sobre la superficie de la película confirmándose a través del

análisis EDS de la señal K α 1 del Ti.

3.3 Fotoblanqueamiento de manchas de verde de malaquita a diferentes longitudes de onda

Se evaluó la capacidad de fotoblanqueamiento de manchas de verde de malaquita, un colorante perteneciente a la familia de los trifenilmetanos, sobre las películas de quitosano conteniendo UTiO₂ a diferentes longitudes de onda.

La figura 5 muestra los resultados de ese fotoblanqueamiento bajo irradiación UV-visible (λ entre 320 y 800 nm). Puede observarse que aquellas películas 70Q/30UTiO₂-10% y 50Q/50UTiO₂-10% mostraron la mejor actividad fotoblanqueadora pues luego de 6h de irradiación la mancha fue eliminada completamente. Se conoce bien que al incrementar la cantidad de nitrógeno en el TiO₂, la actividad fotocatalítica decrece debido a la presencia de especies provenientes de la degradación térmica de la urea, lo cual genera trampas de recombinación afectando negativamente el proceso [9].

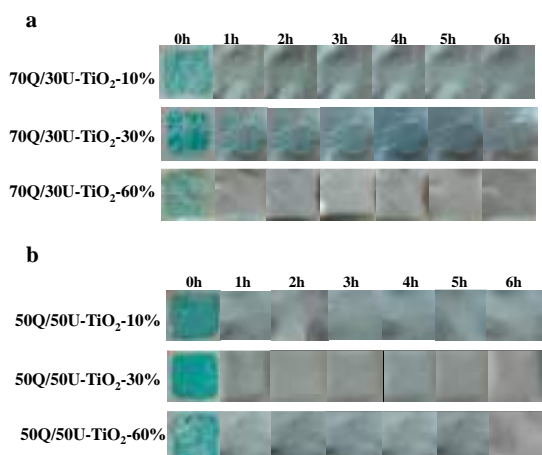


Figura 5. Fotoblanqueamiento de verde de malaquita sobre películas de quitosano conteniendo TiO₂ modificado con urea bajo irradiación UV-A y visible (320-800 nm).

Ese fotoblanqueamiento fue también seguido a través de DRS, observándose un paulatino corrimiento hipsocrómico de la principal banda de absorción del colorante. Esto se debe a la formación de un subproducto N-demetilado del MG (didemetilado MG) el cual absorbe a 594 nm [10]. Esta reacción fue también monitoreada utilizando ATR-FTIR (Figura 6). Este espectro evidenció una pérdida de la señal C-H de grupos metilo del colorante, corroborando el hecho de la N-demetilación. Estas reacciones de N-

demetilación son comunes en procesos oxidativos de MG.

Las películas 70Q/30UTiO₂-10% y 50Q/50UTiO₂-10% fueron evaluadas bajo irradiación con longitudes de onda comprendidas entre 450 y 800 nm, la cual podría solamente excitar las posibles especies provenientes de la degradación térmica de la urea y/o el colorante (Figura 7). Como puede observarse, ambos materiales presentaron una buena decoloración foto-inducida, aunque menor que aquella obtenida bajo irradiación UV y visible. El seguimiento con DRS reveló también un corrimiento hipsocrómico de la principal banda de absorción del MG.

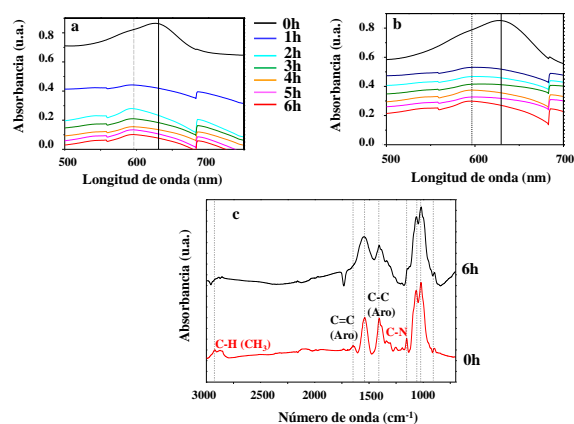


Figura 6. Degradación de MG bajo irradiación UV-A y visible (320-800 nm). (a) Degradación de MG seguida por DRS en películas 70Q/30UTiO₂-10%. (b) Degradación de MG seguida por DRS en películas 50Q/50UTiO₂-10%. (c) Degradación de MG sobre películas 70Q/30UTiO₂-10% seguida a través de ATRFT-IR.

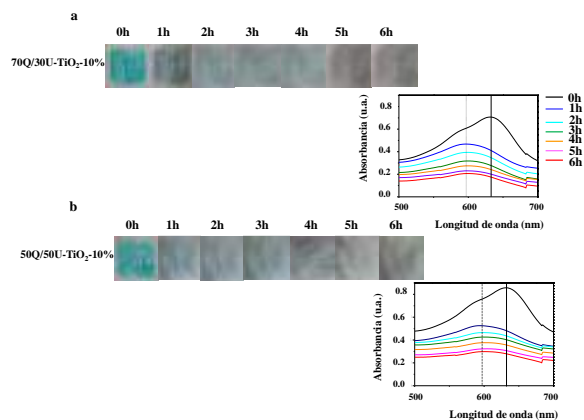


Figura 7. Fotoblanqueamiento de verde de malaquita sobre películas de quitosano conteniendo TiO₂ modificado con urea bajo irradiación visible (450-800 nm). Seguimiento de la degradación de MG a través de DRS.

Sin embargo, los espectros ATR-FTIR (Figura 8), no evidenciaron una fuerte perturbación en las señales correspondientes a los grupos metilo. Por otra parte, fue observado la aparición de una nueva banda a 1720 cm^{-1} correspondiente a grupos C=O de cetonas.

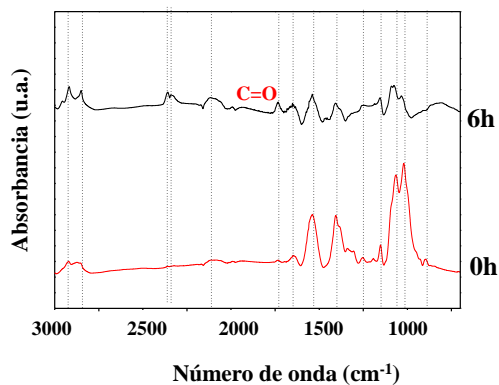


Figura 8. Seguimiento de la degradación de MG bajo irradiación visible (450-800 nm) por ATR-FTIR sobre películas 70Q/30UTiO₂-10%.

Con el fin de evaluar si la excitación del colorante podría también inducir fenómenos de decoloración, se evaluó la reacción bajo irradiación con longitudes de onda comprendidas entre 590 y 800 nm (Figura 9).

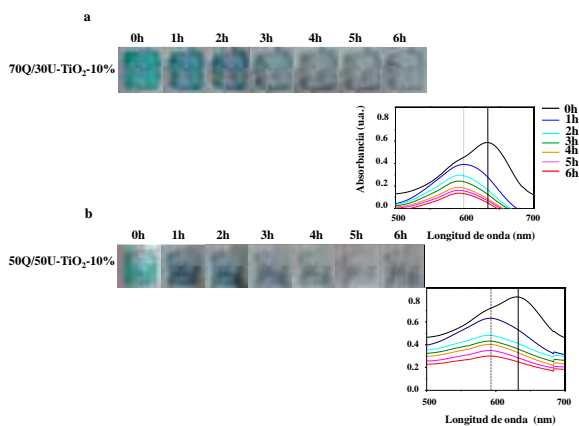


Figura 9. Fotoblanqueamiento de verde de malaquita sobre películas de quitosano conteniendo TiO₂ modificado con urea bajo irradiación visible (590-800 nm). Seguimiento de la degradación de MG a través de DRS.

Se observó una decoloración mucho menor que las obtenidas en los experimentos previos. Además, los fenómenos de N-demetilación revelados por DRS fueron aún menos importantes. Se observó de nuevo por ATR-FTIR la aparición de la señal correspondiente a grupos C=O de

cetonas (Figura 10). Al parecer podrían presentarse 2 tipos diferentes de rutas dependiendo de la longitud de onda empleada para la excitación de las nanopartículas de UTiO₂. Bajo irradiación UV y visible, el típico mecanismo fotocatalítico en donde se generan h⁺ en la banda de valencia y radicales •OH en la superficie del TiO₂ tendría lugar. Se conoce bien que el MG puede reaccionar ya sea con h⁺ o con radicales •OH fotogenerados sobre TiO₂ a través de reacciones de N-demetilación [10].

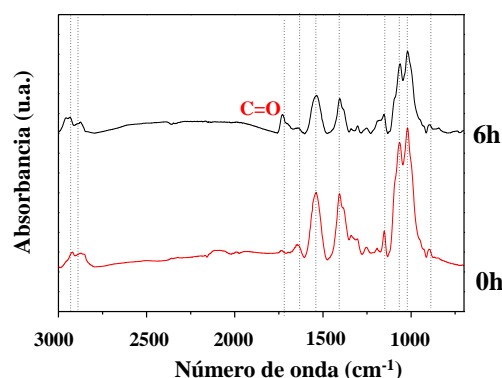


Figura 10. Seguimiento de la degradación de MG bajo irradiación visible (590-800 nm) por ATR-FTIR sobre películas 70Q/30UTiO₂-10%.

Por otro lado, es bien conocido que las nanopartículas de TiO₂ modificadas con urea o tiourea presentan una menor capacidad oxidativa bajo irradiación visible. Esto se puede deber a la formación de especies reactivas de oxígeno de menor capacidad oxidativa. Rengifo-Herrera y colaboradores [11] encontraron que los polvos de TiO₂ modificados con tiourea e irradiados con luz azul, generaron oxígeno singlete (¹O₂). También se conoce muy bien que el MG puede reaccionar con oxígeno singlete produciendo 4-dimetilaminobenzofenona o 4-aminobenzofenona [12, 13]. Se sugiere que el oxígeno singlete puede ser formado a partir del UTiO₂ o de estados excitados del MG, los cuales pueden ser desactivados por parte del oxígeno molecular a través de reacciones de transferencia de energía generando ¹O₂. Esto explicaría porque bajo radiación a longitudes de onda mayores a 450 nm se observa tanto N-demetilación como presencia de benzofenonas, el primer fenómeno causado por los radicales •OH y el segundo por el oxígeno singlete fotogenerado. Cuando se usó luz con longitudes de onda mayores a 590 nm, solo el colorante fue capaz de excitarse, generando también estados excitados que pueden desactivarse a través de procesos de transferencia de electrones, quienes generan radicales •OH y procesos de transferencia de

energía que generan oxígeno singlete.

4. Conclusiones

La presencia de especies de nitruro de carbono grafítico provenientes de la termólisis de la urea sobre la superficie del TiO₂ podrían ser las responsables de la absorción de luz visible en las nanopartículas sintetizadas.

Las películas de quitosano conteniendo nanopartículas de TiO₂ modificadas con urea fueron capaces de decolorar manchas de verde de malaquita bajo irradiación UV y visible. Al parecer, este proceso fue llevado a cabo por diferentes procesos foto-inducidos, tales como fotocatalíticos y fotosensibilizados. Los resultados apuntan a que estos materiales tienen un potencial interesante para ser aplicados como superficies autolimpiantes en espacios interiores.

5. Agradecimientos

J.A. Rengifo-Herrera and L.R. Pizzio al CONICET (Proyecto PIP 0449) y a la Universidad Nacional de La Plata (Proyectos X-773 and X-732) por el apoyo financiero otorgado a este trabajo. P. Osorio-Vargas y J. Pérez-Obando agradecen a la Universidad Tecnológica de Pereira por el apoyo económico otorgado para la estancia de investigación realizada en Argentina.

6. Referencias

- [1] J. Chen, F. Qiu, W. Xu, S. Cao, H. Zhu, *Applied Catalysis A-Gen*, 495 (2015) 131.
- [2] J.A. Byrne, P.S.M. Dunlop, J.W.J Hamilton, P. Fernández-Ibañez, I Polo-López, P. Sharma, A. Vennard, *Molecules*, 19 (2014) 1.
- [3] S. Banerjee, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, *Applied Catalysis B-Environ*, 176-177 (2015) 396.
- [4] M. Peláez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, *Applied Catalysis B-Environ*, 125 (2012) 331.
- [5] S D. Mitoraj, H. Kisch.. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47(2008) 9975.
- [6] J. Freitag, A. Dominguez, T.A. Niehaus, A. Hülsewig, R. Dillert, T. Frauenheim, D.W. Bahnemann. *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 4488.
- [7] A.M. Bernhard, D. Peitz, M. Elsener, A. Wokaun, O. Kröcher, *Applied Catalysis B-Environ*, 115-116 (2012) 129.
- [8] V.W. Lau, I. Moudrakovski, S. Weinberger, M.B. Mesch, V. Duppel, J. Senker, V. Blum, B.V.

- Lotsch, *Nature Communications*, 7 (2016) 12165.
- [9] J.A. Rengifo-Herrera, E. Mielczarski, J. Mielczarski, N.C. Castillo, J. Kiwi, C. Pulgarin, *Applied Catalysis B-Environ*, 84 (2008) 448.
- [10] J.A. Rengifo-Herrera, L.R. Pizzio, M.N. Blanco, C. Roussel, C. Pulgarin, *Photochemistry and Photobiology Sciences*, 10 (2011) 29.
- [11] J.A. Rengifo-Herrera, K. Pierzchala, A. Sienkiwicz, L. Forro, J. Kiwi, C. Pulgarin, *Applied Catalysis B-Environ*, 88 (2009) 398.
- [12] D. Duxburry, *Chemical Reviews*, 93 (1993) 381.
- [13] N. Kuramdo, T. Kitao, *Dyes and Pigments*, 3 (1982) 49.

ESTUDO DO EFEITO DA SONIFICAÇÃO POR ULTRASSOM NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE PARA A CONVERSÃO DO ISOPROPANOL

William Menezes da Silva^a, Ana Karoline Gomes de Almeida^a, Yordy Enrique Licea Fonseca^a, Clarissa Perdomo Rodrigues^{a,*}

^a Divisão de Catálise e Processos Químicos, Instituto Nacional de Tecnologia/MCTIC, Av. Venezuela 82, sala 110, 21081-312, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

*clarissa.rodrigues@int.gov.br

Resumo

Este trabalho mostra as vantagens do método de coprecipitação com sonificação por ultrassom sobre o método de impregnação seca para a preparação de catalisadores CuAl. Os catalisadores com 20% p/p de CuO foram testados para a reação modelo de desidrogenação do isopropanol e caracterizados por RTP-H₂ seguido por DRX *in situ*, espectrometria de FRX, RTP-H₂, e análise textural pelo método BET. A amostra C-CuAl, preparada pelo método de coprecipitação com sonificação por ultrassom, apresentou nanopartículas de cobre e alumina, com melhoria nas propriedades texturais, estruturais e morfológicas quando comparada ao catalisador suportado em alumina comercial. Os resultados mostraram que a alteração do método de preparação aumentou a área superficial e diminuiu o diâmetro de poro, o tamanho de grão e de cristalito do cobre, e ainda favoreceu a distribuição das partículas de cobre sobre a superfície do catalisador, aumentando a conversão para o isopropanol sem alterar a seletividade para acetona.

Palavras chave: catalisadores a base de cobre, sonificação por ultrassom, γ -alumina, dispersal.

Abstract

This work addresses the advantages of the coprecipitation assisted by ultrasound stimulation method over the dry impregnation for CuAl catalysts preparation. The catalysts with 20wt% of CuO were tested for dehydrogenation reaction of isopropanol and characterized by TPR-H₂ followed by *in-situ* XRD, XRF spectroscopy, TPR-H₂ and textural analysis by BET method. The C-CuAl sample, prepared by the coprecipitation assisted by ultrasound stimulation, presented copper and alumina nanoparticles with improvements in the structural and morphological properties when compared to commercial alumina supported catalyst. The results showed that the change in the methodology increased the surface area; decreased the pore, the grain and copper crystallite size; improved copper particles distribution over all catalyst surface and increased the isopropanol conversion to acetone.

Keywords: copper-based catalysts, ultrasound stimulation, γ -alumina, dispersal.

1. Introdução

Catalisadores de cobre suportados em alumina (Al₂O₃) tem sido amplamente utilizados na indústria para reações comerciais importantes, como por exemplo hidrogenação de óleos vegetais e ácidos graxos, e decomposição e desidratação de alcoóis [1-4]. A alumina é muito utilizada como suporte catalítico, em função de ser um material de baixo custo; possuir estabilidade térmica e alta área superficial e porosidade, permitindo uma elevada dispersão das espécies ativas. Sabe-se da literatura [5, 6] que as características químicas e estruturais do suporte, bem como a natureza e a estrutura da fase ativa nos catalisadores suportados são muito importantes, e dependem diretamente do método de preparação adotado. Os métodos mais utilizados para preparação de catalisadores são conduzidos com soluções aquosas, nos quais as partículas tendem a aglomerar e não espalham eficientemente na superfície do suporte, resultando em materiais

com baixa propriedade estrutural [5].

De acordo com Majhi *et al.* [7], existem diferentes métodos disponíveis para evitar a aglomeração das partículas, entre os quais podem ser citados a peptização, processo no qual a dispersão espontânea ocorre através da adição de ácido em alta temperatura; e a sonificação por ultrassom, criando um ambiente especial de reação para desaglomerar nanopartículas devido aos fortes efeitos químicos e mecânicos da cavitação acústica. Shamskar *et al.* [6] e Majhi *et al.* [7] citam que a síntese por sonificação possui algumas vantagens, como por exemplo, produção de nanocristais em baixa temperatura, formação de fases com alta pureza, controle de tamanho e morfologia das partículas, entre outras. No presente trabalho o método de preparação usando sonificação por ultrassom foi adotado a fim de obter um catalisador 20%p/p CuO-Al₂O₃ com tamanho de partícula pequeno, alta dispersão e bom desempenho para a reação modelo de desidrogenação do isopropanol. As amostras

foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios X, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura e redução a temperatura programada de modo a colaborar com o entendimento da correlação entre as propriedades estruturais e as propriedades catalíticas destes materiais.

2. Experimental

2.1 Preparação dos Catalisadores

Catalisadores com diferentes métodos de preparo foram sintetizados por (a) impregnação seca e (b) co-precipitação assistida por ultrassom.

a- Impregnação seca: D-Al₂O₃ (Disperal, Sasol) previamente macerada e calcinada em ar sintético por 11 horas a 600 °C (10 °C min⁻¹) foi utilizada como suporte. Cu(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich) foi utilizado para obter o catalisador denominado D-CuAl com 20% p/p de CuO.

b- Co-precipitação via sonificação por ultrassom: para o preparo de C-CuAl com 20% p/p de CuO foram utilizados os seguintes reagentes: Cu(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich) e Al(NO₃)₃ (MERCK). Os reagentes foram solubilizados em água destilada e misturados. Adicionou-se então uma solução de NaOH (Vetec) 4 M até atingir pH=10, em seguida a solução foi mantida em banho com ultrassom e envelhecida a 50 °C por 12 h. O material precipitado foi lavado com água até atingir o pH neutro e, em seguida com etanol, e seco em estufa à 100 °C.

Todas as amostras preparadas foram calcinadas por 4 horas a 500 °C com fluxo de ar sintético (50 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

2.2 Caracterizações

As amostras foram caracterizadas com relação as suas propriedades texturais, estruturais e morfológicas, através das técnicas descritas a seguir.

As medidas de área específica foram obtidas segundo o método BET através da fisissorção de N₂ a -196 °C, em um equipamento ASAP 2420 (Micromeritics). As amostras foram pré-tratadas em estufa a 100 °C por um período de 12 horas e, em seguida, foram submetidas ao tratamento *in situ* sob vácuo a 300 °C até atingir a pressão de 5 mmHg.

A identificação das fases presentes nas amostras foi feita por difração de raio X (DRX) utilizando o equipamento D8 Advance (Bruker). As análises foram realizadas usando radiação Cu K α , voltagem de 40 kVA, ângulo de varredura na faixa de $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ e tempo de aquisição de 1

s/ passo. O tamanho de cristalito das Al₂O₃ e do Cu⁰ foi calculado empregando a curva Lorentziana com largura a meia altura (FWHM) (2 θ) definida por $(180/\pi)\lambda/\cos(\theta)CS_L$ e o software TOPAS v. 4.2 (DIFFRAC-TOPAS/Bruker), no qual CS_L é um parâmetro de macro. O refinamento das estruturas convergiram considerando os seguintes fatores: Rwp <2,0 e GOF $\leq 1,5$.

Para verificar as mudanças de fases durante o processo de redução dos catalisadores foi utilizada DRX-*in situ*, no D8 Advance operando com a câmara de reação modelo XRK900 (Anton Parr). As análises foram realizadas usando radiação CuK α , voltagem de 40 kVA, ângulo de varredura na faixa de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ e tempo de aquisição de 0,05 s/ passo em quatro temperaturas diferentes, começando em 100 °C até 400 °C com um intervalo de 100 °C para cada varredura do difratograma. Em cada patamar a estabilização da temperatura durou 30 s antes da aquisição da análise. Previamente foi feita uma análise de referência a 25 °C. Todas as amostras foram analisadas sob fluxo de mistura 2% H₂/N₂ (15 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Para determinar a composição química dos catalisadores, foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X S8 Tiger (Bruker). As amostras foram analisadas em He, utilizando como fonte de raios X um tubo de Rh, operando com uma voltagem entre 30 e 60 kV, variando de acordo com as regiões medidas.

A redutibilidade dos óxidos foi analisada pela técnica de redução a temperatura programada (RTP-H₂) em um equipamento AutoChem II 2920 (Micromeritics). As amostras (30 mg) foram pré-tratadas com fluxo de ar (40 mL min⁻¹) a 150 °C por 1 h. A redução a temperatura programada foi realizada usando uma mistura 10% H₂/N₂ (50 mL min⁻¹). O consumo de H₂ durante a redução foi medido por detector de condutividade térmica (TCD). Os perfis de redução foram normalizados usando a massa das amostras.

Microscopia eletrônica de varredura em campo de emissão (FEG-SEM) foi realizada em um microscópio Quanta FED 450 (FEI) operando com voltagem máxima de 20 kV. As imagens foram adquiridas com detector BSED, HV 20.00kV, spot de 5.2, distância de trabalho (WD) de 11.1 mm, e HFW 597 μ m, com aumento de 5000x. Este microscópio é equipado com espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDXS) para as análises químicas.

2.3 Teste catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo, operando à pressão atmosférica e temperatura de 150 °C, em isoconversão (~50%). Todos os catalisadores foram primeiramente secos a 130 °C por 30 min em atmosfera de N₂ (90 mL min⁻¹). Após a secagem, os catalisadores foram reduzidos em atmosfera de 10% H₂/N₂ (100 mL min⁻¹) a 300 °C por 1 h, antes da reação. O isopropanol foi admitido no sistema a partir de um saturador mantido a 10 °C, empregando N₂ como gás de arraste (50 mL min⁻¹). A corrente de saída do reator foi analisada *on line* em um CG Agilent 6850 contendo um detector (FID) e um sistema com uma coluna Porapak-Q/60ft, a cada 20 min, durante 140 min de reação.

3. Resultados e discussão

Foram preparados catalisadores com o teor de 18 %p/p e de 17 %p/p, respectivamente D-CuAl e C-CuAl, determinado por fluorescência de raios X (semi-quantitativo), e caracterizados quanto a propriedade textural, cujo resultado é apresentado na Tabela 1. A C-Al₂O₃ apresentou maior área superficial (A_{BET}) e menor diâmetro de poro (d_{poro}) do que a alumina comercial (D-Al₂O₃). De acordo com a literatura [7], o aumento da área superficial ocorre devido aglomeração de finas partículas de bohemita.

Tabela 1. Área superficial (BET) e porosidade (BJH).

| Amostra | A_{BET} (m ² g ⁻¹) | d_{BET} (nm) | BJH _{desorção} | |
|----------------------------------|--|-------------------|--|------|
| | | | V_{poro} (cm ³ g ⁻¹) | (nm) |
| C-Al ₂ O ₃ | 294 | 5,6 | 0,44 | 4,0 |
| D-Al ₂ O ₃ | 151 | 10,9 | 1,04 | 22,1 |
| C-CuAl | 264 | 5,8 | 0,79 | 7,8 |
| D-CuAl | 102 | 14,9 | 0,64 | 19,8 |

Os catalisadores de CuAl apresentaram resultados diferentes; enquanto que o C-CuAl manteve a alta A_{BET} , a D-CuAl apresentou uma área significativamente menor do que o seu suporte. Por outro lado, o V_{poro} aumentou na amostra C-CuAl devido a coprecipitação de partículas de Cu e Al de diferentes tamanhos; e, para a D-CuAl diminuiu a metade quando comparado com o suporte. De fato, ao usar o método de impregnação seca as partículas de cobre depositadas na superfície bloqueiam os poros da alumina, diminuindo o volume dos mesmos.

As isotermas de adsorção-desorção de N₂ para os catalisadores D-CuAl e C-CuAl, e seus suportes, são apresentadas na Figura 1(a) e 1(b),

respectivamente. As isotermas das aluminas apresentam perfis bem diferentes entre si. De acordo com a literatura [8], C-Al₂O₃ apresenta o perfil de adsorção tipo IV e de dessorção tipo H2 típicas de materiais mesoporosos; já a D-Al₂O₃ apresenta o perfil de adsorção tipo III e de dessorção tipo H1 com as curvas quase verticais e paralelas em $P/P_0 \geq 0,8$ típicas de materiais adsorventes porosos. E independente do tipo de método de preparação adotado, é possível observar que as características texturais da alumina se mantêm, mesmo após a adição de cobre, em ambas as amostras.

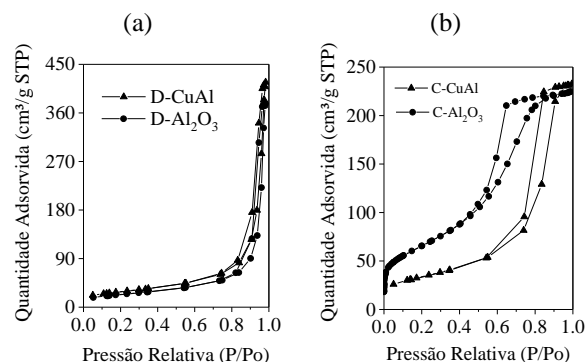


Figura 1. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras preparadas por: (a) impregnação seca e (b) coprecipitação assistida por ultrassom.

A distribuição BJH de diâmetro de poro para as aluminas e os catalisadores CuAl são apresentadas nas Figuras 2 e 3, respectivamente, nas quais os perfis confirmam que o tamanho de poros de todas as amostras estão na faixa de mesoporos ($2 \leq d_{poro} \leq 50$ nm).

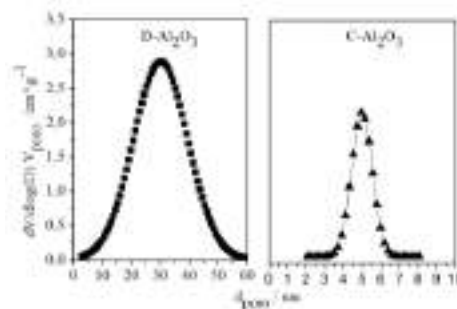


Figura 2. Distribuição BJH de tamanho de poro das amostras de Al₂O₃.

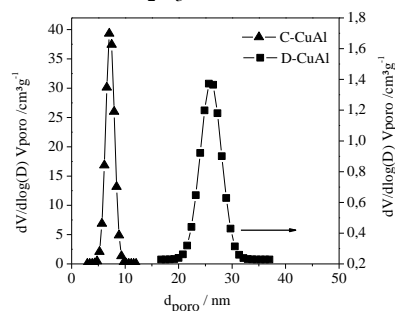


Figura 3. Distribuição BJH de tamanho de poro das amostras CuAl.

As distribuições de poros das amostras preparadas por coprecipitação com sonificação por ultrassom mostram que os poros predominantes apresentam tamanhos menores do que 6 nm. Por outro lado, as amostras preparadas por impregnação seca apresentam uma distribuição heterogênea com tamanhos variando na faixa entre 10 e 50 nm.

De acordo com Majhi *et al.* [7], o diâmetro do grão (d_{BET}) é calculado a partir da área superficial e da densidade específica da amostra, pela Equação 1. A densidade específica da γ - Al_2O_3 ($\rho_{Al_2O_3}$) é igual a $3,65 \text{ gcm}^{-3}$, e do CuO é igual a $6,31 \text{ gcm}^{-3}$. Para os catalisadores $CuAl$ a densidade da partícula (ρ) é obtida pela Equação 2, onde C é a concentração em massa (resultado FRX) e ρ é a densidade específica dos elementos presente nas amostras.

$$\rho = \frac{C \cdot \rho_{CuO} + (1 - C) \cdot \rho_{Al_2O_3}}{C + (1 - C)} \quad (1)$$

$$\rho = \frac{C \cdot \rho_{CuO} + (1 - C) \cdot \rho_{Al_2O_3}}{C + (1 - C)} \quad (2)$$

O diâmetro do grão (Tabela 1) permaneceu aproximadamente igual para todas as amostras preparadas por coprecipitação, Já o $D-CuAl$ apresentou uma pequena diferença, devido a adição de cobre sobre a superfície do suporte.

De acordo com Majhi *et al.* [7] as vantagens do método de preparação com sonificação por ultrassom em relação ao método de impregnação seca incluem melhoria da área superficial (A_{BET}), diminuição do volume de poro (V_{poro}), e menor tamanho de grão (d_{BET}). Observamos nos dados apresentados na Tabela 1 uma significativa melhoria das propriedades texturais das amostras preparadas com sonificação com ultrassom, sem modificar as características texturais da alumina.

Os perfis de DRX do suporte ($D-Al_2O_3$) e do $D-CuAl$ são apresentados na Figura 4. As fases cristalinas foram identificadas por comparação com arquivos COD (Crystallography Open Data) (CuO , tenorita, COD 1011194; Al_2O_3 , COD 1101168). O perfil da $D-Al_2O_3$ (Fig. 4a) tem característica de uma alumina de transição com uma mistura das seguintes fases: 14,4 %p/p de γ - $AlO(OH)$; 19,2 %p/p de β - $Al(OH)_3$ e 66,5 %p/p de γ - Al_2O_3 . A amostra preparada por impregnação seca (Fig. 4b) apresentou somente os picos de difração atribuídos ao CuO (*).

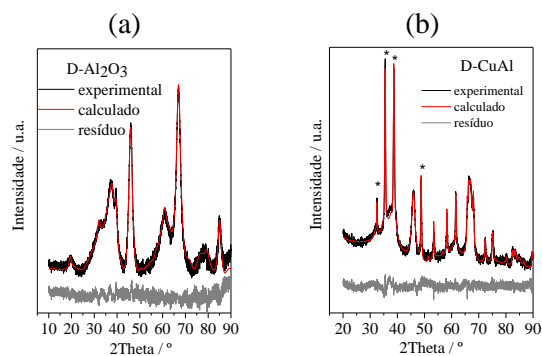


Figura 4. DRX da (a) $D-Al_2O_3$ e (b) $D-CuAl$ a temperatura ambiente: * linhas correspondentes ao CuO .

A Figura 5 mostra os perfis de difração das amostras preparadas por co-precipitação, nos quais é possível observar que ambas apresentam perfil semelhante ao da γ - Al_2O_3 . A ausência de linhas de difração do CuO no perfil da amostra preparada por co-precipitação pode indicar que as partículas do óxido podem estar altamente dispersas com tamanho de cristallitos menores do que o limite detectado pelo difratômetro ($\sim 3 \text{ nm}$). Estes resultados estão coerentes com resultados apresentados na literatura [9].

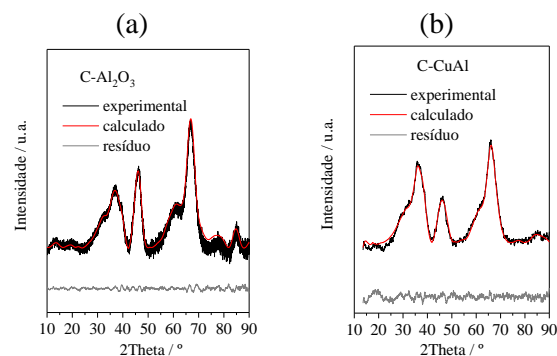


Figura 5. DRX da (a) $C-Al_2O_3$ e (b) $C-CuAl$ a temperatura ambiente.

O tamanho do cristallito das Al_2O_3 e do Cu^0 foram calculados através da Equação de Scherrer, cujos valores são apresentados na Tabela 2, bem como, as distâncias interplanares do plano 111 da Al_2O_3 ($d_{(111)}$). Os valores calculados mostram que o tamanho de cristal das amostras preparadas por coprecipitação com sonificação por ultrassom são menores do que os tamanhos das amostras com $D-Al_2O_3$, devido ao efeito da sonificação que favoreceu a formação de nanopartículas.

A distância interplanar do plano 111 ($d_{(111)}$) da $C-Al_2O_3$ apresentou o mesmo valor da distância do plano da alumina comercial, confirmando que a alumina preparada por coprecipitação possui a mesma característica estrutural da amostra comercial.

Tabela 2. Parâmetros estruturais dos catalisadores.

| Amostra | $d_{\text{cristalito Al}_2\text{O}_3}$ (nm) | $d_{(111) \text{Al}_2\text{O}_3}$ (nm) | $d_{\text{cristalito Cu}^0}$ (nm) |
|----------------------------------|---|--|-----------------------------------|
| D-Al ₂ O ₃ | 4,7 | 4,56 | --- |
| C-Al ₂ O ₃ | 3,7 | 4,59 | --- |
| D-CuAl | 4,9 | 4,55 | 57,6 |
| C-CuAl | 2,3 | 4,54 | 9,9 |

A Figura 6 apresenta o perfil de redução com H₂ das amostras de CuAl preparadas por diferentes métodos. Os perfis foram obtidos usando um fluxo com a mistura 10 %vol H₂/N₂. De acordo com a literatura [3], o perfil de redução do CuO/Al₂O₃ pode apresentar até três picos distintos (em função da T): $\alpha 1$ (230-255 °C), $\alpha 2$ (275-300 °C) e β (450-490 °C). Os quais podem ser atribuídos a redução de diferentes espécies de cobre presentes na amostra: $\alpha 1$ é a redução das espécies CuO altamente dispersas, $\alpha 2$ é a contribuição da redução das espécies CuO do bulk, e β é a redução do CuAl₂O₄. Os resultados experimentais expressam que ambas as amostras de CuAl apresentam um perfil de redução em uma única etapa na faixa $\alpha 1$, indicando apenas a presença de espécies CuO bem dispersas ao longo do suporte.

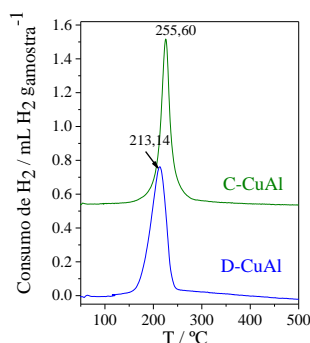


Figura 6. Perfil de redução das amostras de CuAl.

Comparando o perfil de redução da amostra de D-CuAl com C-CuAl observa-se que a temperatura de redução da primeira amostra é menor do que desta última, sugerindo que as espécies de CuO da amostra preparada por coprecipitação apresentam maior interação com o suporte ou as espécies se encontram no bulk. Os valores calculados do consumo de hidrogênio, não apresentado, pelas amostras durante a redução confirmam que na temperatura de 300 °C o CuO é praticamente todo transformado em Cu⁰ em ambos catalisadores.

As Figuras 7 e 8 apresentam os perfis de redução a temperatura programada (RTP-H₂) acompanhada por DRX *in-situ* para as amostras

CuAl em diferentes temperaturas com uma mistura 2% H₂/N₂.

O perfil da amostra D-CuAl é apresentada na Figura 7, na qual se observa que a intensidade dos picos em torno de 2Theta = 35° do CuO desaparecem do difratograma a partir de 300 °C; enquanto que o pico em 2Theta = 38,9° desloca-se para 39,2° nas temperaturas mais altas e os picos correspondentes ao Cu⁰ (COD 9011604) cristalino passam a ser observados, 2Theta = 43.31° e 50.45°.

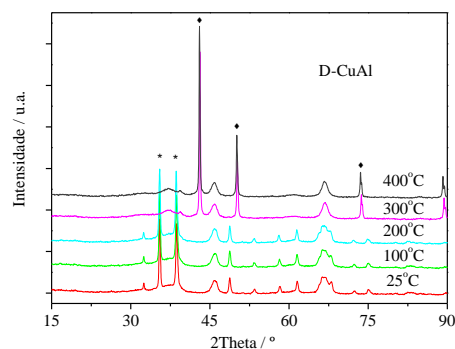


Figura 7. Perfil de redução da amostra D-CuAl acompanhado por DRX *in-situ* em diferentes temperaturas.

O perfil da amostra C-CuAl é apresentada na Figura 8, na qual se observa que, embora não seja possível identificar os picos do CuO no difratograma com o aumento da temperatura até 200 °C, os picos do Cu⁰ surgem a partir de 300 °C em 2Theta = 43,21°; 50,47° e 73,64°, e tamanho de cristalito em torno de 10 nm. Este resultado sugere que o tamanho de cristalito do CuO nesta amostra é menor do que o tamanho da sua fase reduzida, e não pode ser detectado por difração de raios X.

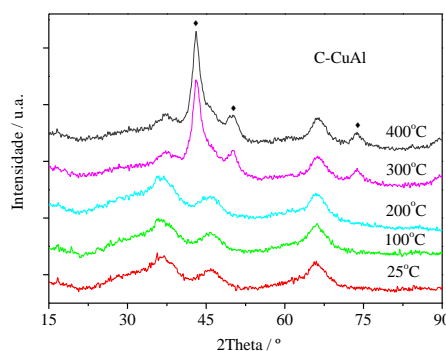


Figura 8. Perfil de redução da amostra C-CuAl acompanhado por DRX *in-situ* em diferentes temperaturas.

Imagens das amostras C-CuAl e D-CuAl foram obtidas por microscopia de varredura, FEG-MEV, e aumento de 5000x com espectroscopia de energia dispersiva de raios X para avaliar a distribuição das partículas de cobre sobre a alumina, e são apresentadas na Figura 9. Cabe ressaltar a homogeneidade da distribuição das

partículas de cobre sobre a alumina na amostra C-CuAl (Figura 9b) e, também que a composição da superfície obtida por EDXS confirmou os valores obtidos por FRX. Estes resultados sugerem que o método assistido por sonificação favoreceu a formação de nanopartículas de cobre com dispersão homogênea e forte interação com a alumina, devido ao aumento da temperatura de redução.

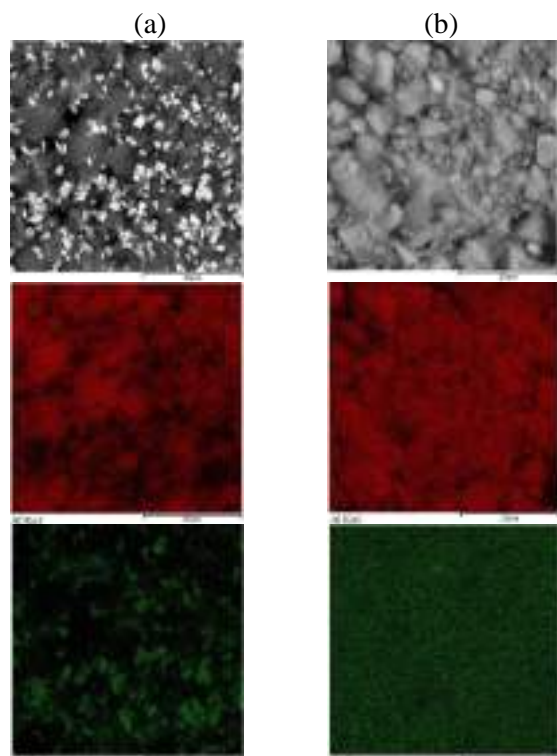


Figura 9. Mapeamento dos elementos Al e Cu nos catalisadores (a) D-CuAl e (b) C-CuAl. Imagem obtida por FEG-MEV com aumento de 5000x.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para a conversão do isopropanol, distribuição de produtos e a taxa de reação para as amostras C-CuAl e D-CuAl, na qual é possível observar um aumento na taxa de reação para o catalisador preparado por coprecipitação. Este resultado sugere que o método assistido por sonificação melhorou a dispersão das nanopartículas de cobre e a sua propriedade estrutural, aumentando a taxa de conversão do isopropanol.

Por outro lado, a distribuição dos produtos foi praticamente igual para ambas as amostras, na qual o produto predominante foi acetona. Com base nesta observação é possível sugerir que a natureza dos sítios ativos para a reação de desidrogenação não sofreu efeito do tipo de método de preparação utilizado.

Estudos anteriores [9, 10] mostram que, além da acetona, pode-se obter o metil isobutil cetona (MIBK) a partir da reação de desidrogenação do isopropanol.

Tabela 3. Conversão e distribuição de produtos para a reação de decomposição do isopropanol a 150 °C.

| Amostra | X_{isopOH} (%) | Produtos (%) | | Taxa ($\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) |
|---------|-------------------------|--------------|-------|---|
| | | Acetona | Outro | |
| D-CuAl | 53 | 70 | 30 | 0,88 |
| C-CuAl | 58 | 74 | 26 | 1,54 |

A análise por TPD de isopropanol seguida por espectrometria de massas, não apresentada, foi realizada para identificar os produtos formados durante a reação. O acompanhamento dos fragmentos $m/e = 57, 58, 85$ confirmam a formação de MIBK e acetona nestes experimentos.

4. Conclusões

A partir dos resultados experimentais apresentados é possível concluir que o método de preparação com sonificação por ultrassom melhora as propriedades texturais e estruturais do CuAl, aumentando a área superficial e diminuindo o tamanho de grão e de cristalito, através da formação de nanopartículas de cobre bem dispersas na superfície da alumina e sem modificar as características texturais da mesma. Características estas que aumentam a taxa de reação para a desidrogenação do isopropanol, sem alterar sua seletividade em relação à acetona, pois, a mesma distribuição de produtos é mantida.

5. Agradecimentos

Os autores William Menezes da Silva, Ana Karoline Gomes de Almeida e Yordy Enrique Licea Fonseca agradecem as agências de fomento CIEE, FAPERJ e CNPq, respectivamente, pelo apoio financeiro.

6. Referências

- [1] R. Rao, A. Dandekar, R. T. K. Baker, M. A. Vannice, *Journal of Catalysis* 171 (1997) 406.
- [2] A. Dandekar and M. A. Vannice, *Journal of Catalysis* 178 (1998) 621.
- [3] M-F. Luo, P. Fang, M. He, Y-L. Xie, *Journal of Molecular Catalysis A* 239 (2005) 243.
- [4] H-F. Chang, M. A. Saleque, W-S. Hsu, W-H. Lin, *Journal of Molecular Catalysis A* 109 (1996) 249.
- [5] W. Wang, Y. Yang, H. Luo, T. Hu, F. Wang, W. Liu, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 3430.
- [6] F. R. Shamskar, F. Meshkani, M. Rezaei, *Ultrasonics Sonochemistry* 34 (2017) 436.
- [7] A. Majhi, G. Pugazhenthii, A. Shukla, *Industrial Engineering Chemical Research* 49 (2010) 4710.
- [8] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol T. Siemieniewska, *Pure & Applied Chemistry* 57 (1985) 603.
- [9] S. A. El-Molla, *Applied Catalysis A* 298 (2006) 103.
- [10] J. I. Di Cosimo, G. Torres, C. R. Apesteguía, *J. Catal.* 208 (2002) 114.

SÍNTESIS DE ZEOLITAS Y AIPOs MODIFICADOS CON ZINC Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE METANOL A AROMÁTICOS LIGEROS (MTA)

Misael García Ruiz^{a*}, Dora A. Solís Casados^a, Julia Aguilar Pliego^b, Carlos Márquez Álvarez^c, Manuel Sánchez Sánchez^c, Enrique Sastre^c

^a Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Km 14.5 Carretera Toluca-Atlatomulco, Unidad San Cayetano, 50200 Toluca, Edo. de México, México

^b Área de Química Aplicada, Departamento de Ciencias Básicas, UAM-A, San pablo 180, C.P. 02200, Cd de México.

^c Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, Campus Cantoblanco, 28049 Madrid, España

*E-mail: misagr89@gmail.com

Resumen

Los compuestos aromáticos ligeros (benceno, tolueno y xileno) o fracción BTX son materias primas esenciales en la industria química orgánica y petroleoquímica. El proceso MTA resulta ser una alternativa benéfica para obtener compuestos BTX a partir de materias primas no fósiles (como el metanol), debido a que el metanol se obtiene a partir de biomasa residual, captura de CO₂, etc. En este contexto, las zeolitas son conocidas por convertir metanol en compuestos aromáticos ligeros BTX, debido sus propiedades ácidas y selectividad de forma. El rendimiento BTX se puede mejorar mediante la incorporación de especies metálicas en los materiales zeolíticos (como el Zn). El presente trabajo se sintetizó la zeolita HMCM-22 con diferentes contenidos de zinc, así como la zeolita HZSM-5 con los mismos contenidos de zinc. Las zeolitas se caracterizaron por diferentes técnicas difracción de rayos X (DRX), fisorción de N₂, análisis termogavimétrico (TGA) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Los catalizadores se evaluaron en un reactor de lecho fijo a 400 °C. La zeolita ZSM-5 con una relación Si/Al de 50 presentó mejor actividad en la reacción MTA obteniéndose altas conversiones de metanol en comparación con la zeolita MCM-22 modificada. Por otro lado, la adición de zinc en la estructura zeolítica mejora el rendimiento en la fracción BTX.

Palabras clave: zeolitas modificadas, zeotipos, proceso MTA, fracción BTX, metanol

Abstract

Light aromatic compounds (benzene, toluene and xylene) or BTX fraction are essential raw materials in the organic chemical and petrochemical industry. The MTA process turns out to be a beneficial alternative to obtain BTX compounds from non-fossil raw materials (such as methanol), because methanol is obtained from residual biomass, CO₂ capture, etc. In this context, zeolites are known to convert methanol to BTX light aromatics because of their acidic properties and form selectivity. BTX performance can be improved by incorporating metal species in zeolitic materials (such as Zn). The present work was synthesized the zeolite HMCM-22 with different zinc contents, as well as the zeolite HZSM-5 with the same zinc contents. The zeolites were characterized by different techniques; X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption, thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The catalysts were evaluated in a fixed bed reactor at 400 °C. Zeolite ZSM-5 with a Si / Al ratio 50 showed better activity in the MTA reaction, obtaining high conversions of methanol compared to the modified MCM-22 zeolite. On the other hand the addition of zinc in the zeolitic structure improves the performance in the BTX fraction.

Keywords: Modified zeolites, zeotypes, MTA process, BTX fraction, methanol

1. Introducción

Los compuestos aromáticos ligeros (benceno, tolueno y xileno) o fracción BTX son materias primas esenciales en la industria química orgánica y petroquímica. Actualmente, más del 90% de estos compuestos aromáticos se obtienen por distintos métodos que emplean petróleo crudo, como la reformación, craqueo y alquilación [1]. Una de las principales desventajas de este tipo de procesos es la amplia cantidad de productos que generan, lo que hace que sean necesarias etapas de separación o modificación de la mezcla de aromáticos para obtener los compuestos más deseados, como por ejemplo el para-xileno, lo que, evidentemente, encarece aún más el proceso.

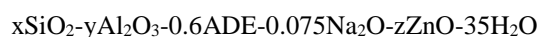
En los últimos años, la conversión de metanol en aromáticos ligeros (proceso MTA) ha generado un gran interés debido a que ofrece una alternativa para obtener estos compuestos BTX a partir de una materia prima más sostenible y renovable como el metanol [2], y plantea la posibilidad de eliminar la dependencia del petróleo teniendo en cuenta que cada vez será más escaso y de menor calidad.

En este contexto, las zeolitas y zeotipos, catalizadores bien conocidos por sus propiedades ácidas y selectividad de forma, se han estudiado para convertir metanol en compuestos aromáticos ligeros BTX [2,3]. Está descrito que el rendimiento a BTX se puede mejorar mediante la incorporación de especies metálicas (como el Zn) en estos materiales zeolíticos [4]. En este sentido, en este trabajo se han sintetizado distintas zeolitas y zeotipos modificados con zinc tales como la MCM-22 o la ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al o los aluminofosfatos (AIPO) AIPO-36 o AIPO-5 modificados tanto con Zn como, también con Si, materiales todos ellos con potencial interés en la reacción de MTA.

2. Procedimiento experimental

2.1. Síntesis de zeolita MCM-22

Las zeolitas MCM-22 se sintetizaron con relaciones Si/Al 15, 30 y 50 a partir de geles de composición molar



donde z se ha variado entre Zn 0.01 y 0.5. La síntesis se llevó a cabo disolviendo primeramente aluminato de sodio e hidróxido de sodio en agua desionizada. Tras una hora en agitación, se añadió gota a gota hexametilamina (HMI) como agente director de estructura (ADE) y se mantuvo en agitación por una hora más. Posteriormente se añadió la fuente de sílice y el gel resultante se agitó por 2 h a temperatura ambiente. El gel resultante se

pasó a varios autoclaves metálicos con funda de teflón para llevar a cabo la síntesis hidrotérmica del material (a 150 °C por 11 días) en condiciones de agitación y estáticas. El producto final se recuperó por filtración, se lavó con agua desionizada y finalmente se secó a 80 °C una noche. Los productos sintetizados se calcinaron 20 h en atmósfera de aire a 550 °C.

Las zeolitas fueron denominadas como HM22-15, HM22-30 y HM22-50 (con relaciones Si/Al 15, 30 o 50 respectivamente) seguido de la letra A o E, según la síntesis se haya llevado a cabo con agitación o en estático, respectivamente.

2.2. Síntesis de zeolita ZSM-5

Las zeolitas ZSM-5 se sintetizaron con una relación Si/Al de 50 a partir de geles de composición molar:



donde z representa la cantidad de zinc (0.01 y 0.05 moles). En una síntesis convencional se disolvió aluminato de sodio e hidróxido de sodio en agua desionizada, una vez disueltos se añadió, posteriormente bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) como agente director de estructura. El gel de síntesis se colocó en autoclaves de acero inoxidable con funda de teflón, a 150 °C en condiciones estáticas por 48 h. El sólido se recuperó por filtración, se secó a 70 °C, se molió y se calcinó a 550 °C por 8 h en atmósfera de aire. Posteriormente, las zeolitas se intercambiaron con iones amonio poniéndolas en contacto con una disolución de cloruro de amonio 0.1 M durante 2 h a temperatura ambiente. El sólido intercambiado se filtró, y se calcinó nuevamente a 550 °C 4 h en aire. Los catalizadores resultantes fueron denominados HZ5, HZ5 0.01 Zn y HZ5 0.05 Zn. Con fines comparativos, además, se evaluó una zeolita comercial con una relación Si/Al igual a 30 intercambiada, esta muestra fue denominada como HZ5-30C.

2.3. Síntesis de AIPOs doblemente sustituidos

Los materiales AIPO-5 doblemente modificados con Si y Zn, se sintetizaron a partir de la siguiente relación molar:



donde “x” e “y” son las proporciones molares de SiO₂ y ZnO, respectivamente. Así mismo, se empleó N-metildiciclohexilamina (MCHA) como ADE. Se empleó TEOS como fuente de silicio y acetato de zinc como sal precursora del metal. En primer lugar, se varió la proporción molar de zinc (y) entre 0 y 0.1, manteniendo constante la cantidad de silicio en los geles (x) siendo este de 0.05.

Complementariamente en una segunda etapa, se mantuvo constante la cantidad de zinc que se incorporó en los geles de síntesis ($y = 0.05$) y se varió el contenido de silicio (x) de los mismos entre 0 y 0.15. Los geles de síntesis se colocaron en autoclaves a 175 °C para la síntesis, que ocurre en solo 4 h. El sólido resultante se recuperó por filtración, se secó, se trituroó y se calcinó subiendo la temperatura primeramente a 300 °C por 2 h en nitrógeno a 2°C/min para después subir a 550 °C y se mantuvo 2 h más en nitrógeno y 8 h en aire.

Los materiales de tipo AIPO-36 se sintetizaron usando la siguiente relación molar:



En primer lugar, se varió la proporción molar de zinc (y) entre 0 y 0.15, manteniendo constante la cantidad de silicio en los geles (x) siendo este de 0,15. Complementariamente en una segunda etapa, se mantuvo constante la cantidad de zinc que se incorporó en los geles de síntesis ($y = 0.1$) y se varió el contenido de silicio (x) de los mismos entre 0 y 0.2. El gel de síntesis se colocó en una autoclave y se sometió a síntesis hidrotérmica a 160 °C por 15 h, el sólido resultante se filtró, se secó, se trituroó y finalmente se calcinó bajo las mismas condiciones que los materiales AIPO-5.

2.4. Caracterización y evaluación catalítica

Los catalizadores fueron caracterizados mediante diversas técnicas físico-químicas. Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un difractómetro de Rayos X de Policristal X'Pert Pro PANalytical, empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA). La caracterización textural se realizó en un equipo ASAP 2020 (Micromeritics). Los experimentos de análisis térmico gravimétrico (ATG) se llevaron a cabo en una termobalanza Perkin Elmer TGA7. Las muestras se calentaron en el rango de temperaturas entre 20 y 900°C con una rampa de calentamiento de 20°C/min bajo un flujo de aire de 40 ml/min. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizaron en un microscopio marca Carl Zeiss, modelo Supra 55VP. La evaluación catalítica de metanol a aromáticos se llevó en un reactor de vidrio de lecho fijo de flujo continuo, usando un sistema de reactor de laboratorio automatizado PID Eng & Tech Microactivity-Reference. El metanol se alimentó como líquido utilizando una bomba Gilson 307HPLC, se vaporizó y se mezcló con la corriente de nitrógeno con una relación constante de metanol / N_2 de 4/1 mol. La evaluación se llevó a cabo a 400 °C, con un flujo de metanol igual a 75 microlitros/min usando 250 mg de catalizador tamizado (tamaño de partícula: 0.84-0.59 mm).

3. Resultados y discusión

3.1. Zeolitas ZSM-5

Los patrones de DRX de las zeolitas HZSM-5 sintetizadas se muestran en la Figura 1. Las zeolitas HZ5, HZ5-0.01Zn y HZ5-0.05Zn muestran los patrones característicos de la estructura MFI [6]. Se puede observar que las intensidades de los picos de las muestras HZ5 con zinc son ligeramente inferiores a las de la zeolita sin zinc, lo que indica que la incorporación de Zn produce una mínima pérdida de cristalinidad. Además, no se observan picos de difracción de cristales de ZnO en las zeolitas con zinc, lo que indica una alta dispersión de especies de zinc en los materiales zeolíticos.

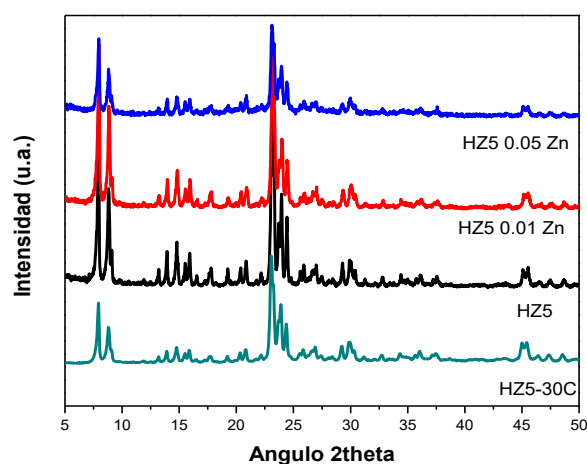


Figura 1. Difractogramas de DRX de zeolitas HZSM-5 sintetizadas con y sin Zn y la HZSM-5 comercial

En la tabla 1 se muestran las propiedades texturales de las zeolitas ZSM-5. Se observa que la incorporación de zinc produce una disminución del área superficial así como el área externa sin embargo el volumen microporoso parece aumentar muy ligeramente.

Tabla 1. Propiedades texturales de las zeolitas HZSM-5

| Material | ρ_{BET} (m^2/g) | ρ_{externa} (m^2/g) ^a | V_{micro} (cm^3/g) ^a |
|-------------|---|--|--|
| HZ5 | 373 | 156 | 0.10 |
| HZ5 0.01 Zn | 339 | 80 | 0.13 |
| HZ5 0.05 Zn | 305 | 84 | 0.12 |
| HZ5-30C | 399 | 139 | 0.11 |

^a Calculado mediante el método t-plot

Las curvas de análisis termogravimétrico (ATG) y su derivada, de la muestra HZ5 0.01 Zn, se muestran en la Figura 2. Primeramente, se observa una pérdida de peso en un intervalo de temperatura de 50-200 °C, que se atribuye a la desorción de

agua ocluida en los canales de la estructura. La pérdida de peso observada a temperaturas superiores a 300 °C se asigna a la descomposición o combustión de especies orgánicas provenientes del ADE utilizado en la síntesis de la zeolita ZSM-5, que queda ocluido dentro los canales de la estructura MFI en el tratamiento hidrotermal. Como se aprecia mejor en la derivada, la descomposición del ADE ocurre en un solo paso.

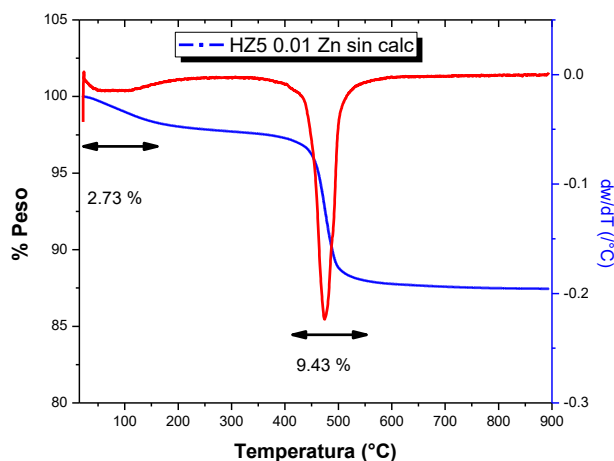


Figura 2. Curvas de ATG (azul) y DTG (roja) de la muestra HZ5 0.01 Zn sin calcinar

Los análisis térmicos de las zeolitas calcinadas demuestran la completa eliminación del ADE al no presentarse pérdidas de peso superiores a 300 °C.

3.2. Zeolitas HMCM-22

Los resultados de DRX de las muestras MCM-22 calcinadas se muestran en la Figura 3. Se puede observar que todas las muestras exhiben los patrones de difracción característicos de la estructura MWW. También se ve que las zeolitas H-MCM-22 con Si/Al = 15, 30 y 50 muestran altas intensidades con una alta cristalinidad [4]. En cuanto al producto con una relación Si/Al = 50 en condiciones estáticas, la presencia en su patrón de DRX de un pico intenso a un ángulo $2\theta = 5.4$, así como de otros picos a 22.4 y 25.7 2θ , sugiere que, además de MCM-22, se forma una fase ferrierita (marcado con una F) durante la cristalización. Se sabe que la formación de la estructura MWW se vuelve más difícil a medida que disminuye la relación Si/Al en el gel, así como la formación de trazas de fases ferrierita y mordenita en condiciones estáticas. Al igual que la HZSM-5. Además, no se observan picos de difracción de cristales de ZnO en las zeolitas con zinc.

Las imágenes SEM (Figura 4) confirman la cristalización de MCM-22, así como la influencia de la morfología según las condiciones de síntesis. En las Figuras 4A y 4B se observa que las muestras HM22-50 y HM22-15, sintetizadas con agitación, presentan una morfología en forma de plaquetas

muy finas (de 1.5 micras aprox.) formando pequeñas partículas laminares [8]. Por otro lado, en las Figuras 4C y 4D se muestran las micrográficas de las zeolitas HM22-50 y HM22-15 en condiciones estáticas. Estas muestras presentan una morfología de partículas en forma de esferas de aproximadamente 6 micras de diámetro, con un pequeño orificio en el centro formado por el ensamblaje de cristales en forma de discos de zeolita MCM-22 [9].

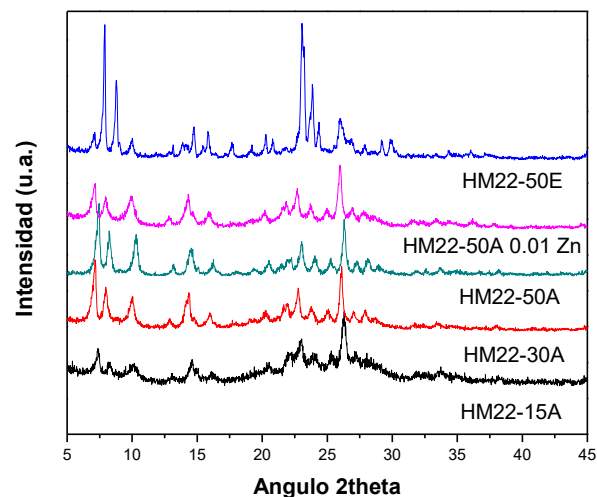


Figura 3. Difractogramas de RX de zeolitas HMCM-22 sintetizadas en diferentes condiciones

Todas las muestras calcinadas presentan altas áreas superficiales (Tabla 2), calculadas mediante la ecuación de BET. Las zeolitas sintetizadas en condiciones de agitación presentaron áreas superficiales mayores en comparación con las zeolitas preparadas en estático, probablemente debido al mayor espacio intercrystalino que poseen, como se observa en imágenes de SEM. El área superficial y el volumen microporoso disminuyen al aumentar el contenido de zinc en la estructura de la zeolita, pareciendo confirmar que el zinc se está alojando en los poros de la zeolita.

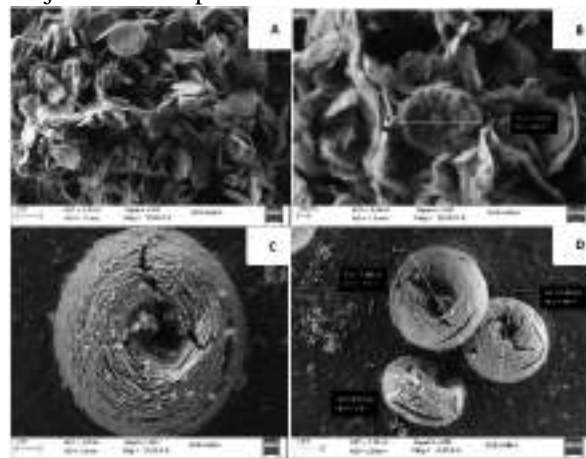


Figura 4. Imágenes de SEM de zeolitas HMCM-22 modificadas con Zn en condiciones estáticas y en agitación.

Tabla 2. Propiedades texturales de las zeolitas HMM-22 en diferentes condiciones de síntesis y contenidos de zinc.

| Material | ρ_{BET} (m ² /g) | ρ_{externa} (m ² /g) ^a | V_{micro} (cm ³ /g) ^a |
|---------------------|---|--|--|
| HM22-30A | 527 | 73 | 0.19 |
| HM22-30E | 356 | 56 | 0.13 |
| HM22-50A | 439 | 69 | 0.16 |
| HM22-50E | 324 | 56 | 0.11 |
| HM22-30E 0.01 Zn | 325 | 63 | 0.12 |
| HM22-30A 0.05 Zn | 200 | 104 | 0.041 |

^a Calculado mediante el método t-plot

3.3. Aluminofosfatos 5 y 36 modificados

Los patrones de DRX de los materiales AIPO-5 calcinados se muestran en la Figura 5. Todos los difractogramas de las muestras preparadas mediante tratamiento hidrotérmico a 175 °C usando MCHA como ADE presentan reflexiones intensas características de los materiales con estructura de AIPO-5 (AFI).

Tanto el material AIPO-5 de referencia, sin silicio o zinc, como el SAPO-5 (con sílice en la estructura) y uno de los materiales con Si y Zn (A5 0.05 Zn-0.02 Si), presentan una estructura AFI sin la detección de reflexiones correspondientes a otras estructuras cristalinas. Sin embargo, el material A5-0.05 Zn-0.15 Si presenta reflexiones de una fase densa tridimita (presentada en asteriscos) indicando que una incorporación mayor de silicio a la estructura dificulta la formación de una fase pura de AIPO-5.

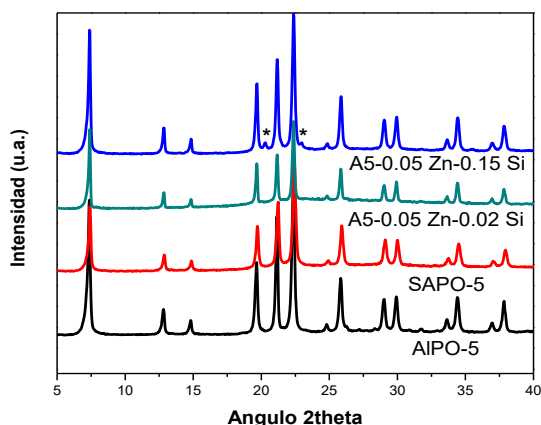


Figura 5. Difractogramas de RX de materiales AIPO-5 doblemente modificados

En la Figura 6 se muestran los patrones de DRX de los materiales A36-0.05 Zn-0.15 Si sintetizados con diferentes tiempos de cristalización. Se observa que al aumentar el tiempo de tratamiento

los picos se van afinando e incrementando su intensidad. Después de calentar el gel a 160 °C durante 24 h, se obtiene un patrón característico de un material ZAPO-36 con estructura ATS. Estos resultados, parecen indicar que, en comparación con el SAPO-5, el SAPO-36 es más afín a la incorporación de zinc.

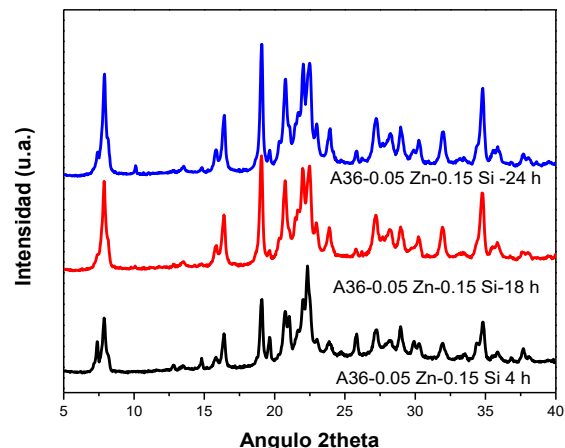


Figura 6. Difractogramas de RX del catalizador A36-0.05 Zn-0.15 Si con diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmico

En la Figura 7 se presenta el ATG y ATD del material A36-0.05 Zn-0.15 Si sin calcinar. Se observan diferentes pérdidas de peso a diferentes temperaturas. La primera pérdida de peso inferior a 100 °C se atribuye a desorción de moléculas de agua en los canales del zeotipo; la siguiente pérdida, en el intervalo de 100-200 °C puede atribuirse a moléculas de agua pero fuertemente retenidas en los poros. Finalmente, la combustión y descomposición del TPA usado como ADE en el SAPO-36, se produce entre 400 y 500°C.

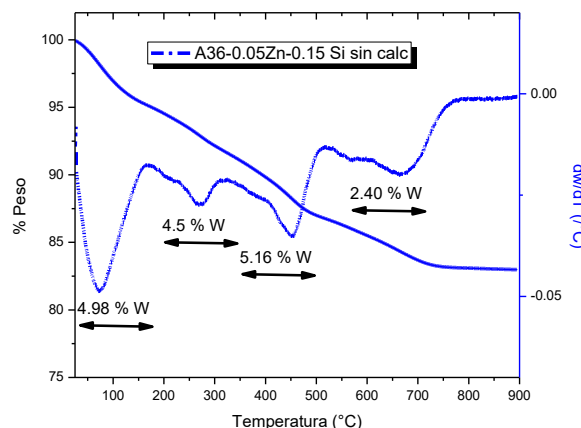


Figura 7. Curvas de ATG (azul) y DTG (roja) de la muestra A36-0.05 Zn-0.15 Si previo a la calcinación.

Al igual que se ha comentado anteriormente, los análisis de TGA de las muestras calcinadas permiten demostrar la correcta eliminación de

ADE al no observarse pérdidas de peso después de 400 °C.

3.4 Evaluación catalítica en el proceso MTA

En la Figura 8 se presentan los resultados de la actividad catalítica de algunos de los materiales seleccionados. Los catalizadores de HZSM-5 han resultado ser los más activos en la reacción MTA debido a que su mayor acidez, en comparación con la zeolita MCM-22. Se alcanzaron altos porcentajes de conversión con la zeolita ácida HZ5, así como con la zeolita comercial (Figura 8), sin embargo, la incorporación de zinc disminuye la conversión de metanol debido a la inclusión de zinc dentro de los poros de la zeolita.

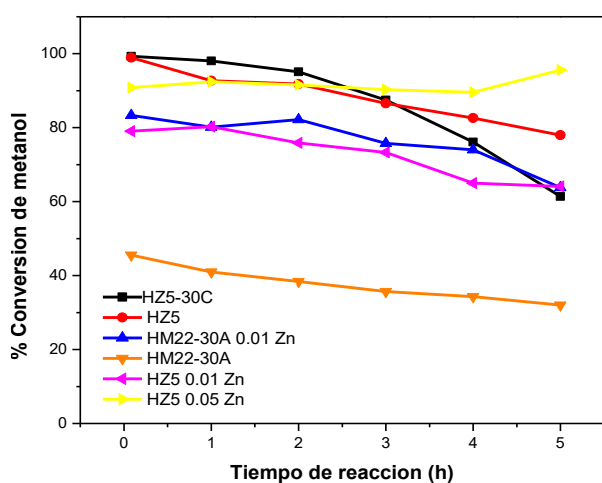


Figura 8. Conversión de metanol de algunos catalizadores seleccionados.

Por otra parte, en cuanto a la selectividad de los catalizadores, se puede observar que la presencia de zinc en los mismos, aumenta el efecto aromatizante de la zeolita como se observa en la Figura 9, donde se puede comprobar cómo se obtienen mayores porcentajes de rendimiento BTX con zeolitas de zinc en la estructura.

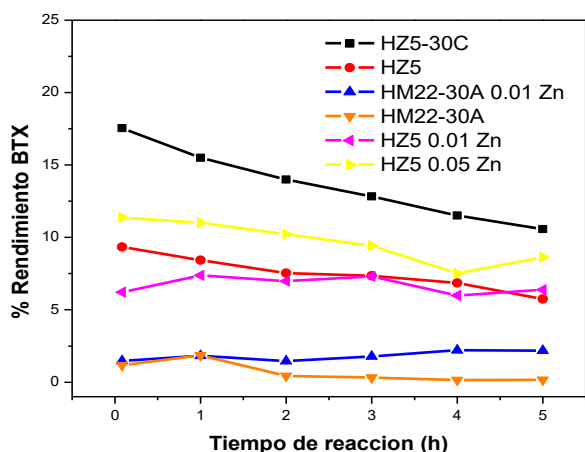


Figura 9. Rendimiento de la fracción BTX de algunos catalizadores seleccionados.

4. Conclusiones

Los catalizadores HZSM-5 y HMCM-22 modificados con Zn han exhibido un buen rendimiento catalítico en la reacción de MTA. En las condiciones de reacción probadas en este trabajo se obtuvieron conversiones casi del 100% con rendimientos a BTX del 15 % con la zeolita HZSM-5. Esta última resultó ser más activa en comparación con la zeolita MCM-22, sin embargo, la incorporación de zinc mejora la aromatización en la zeolita HMCM-22 al obtenerse mejores rendimientos BTX en comparación con la zeolita ácida sin zinc.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Agencia Española de Investigación –AEI– y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional –FEDER– la financiación de este trabajo, mediante el Proyecto MAT2016-77496-R (AEI/FEDER, UE), y a Marisol Grande la ayuda para la puesta a punto del equipo de reacción y análisis. MGR agradece al Grupo de Tamices Moleculares del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) en Madrid y a CONACyT por el apoyo otorgado para la estancia de investigación en España.

6. Referencias

- [1] M.A. Fahim, T.A. Alsahhaf, A. Elkilani, *Fundamentals of Petroleum Refining*, Elsevier, Amsterdam, (2010) 95-152.
- [2] G.Q. Zhang, T. Bai, T.F. Chen, W.T. Fan, X. Zhang, *Industrial Engineering Chemical Research*, 53 (2014) 14932
- [3] J. Zhang, W. Qian, C. Kong, F. Wei, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 2982
- [4] X. Sun, S. Mueller, Y. Liu, H. Shi, G.L. Haller, M. Sánchez-Sánchez, A.C. van Veen, J.A. Lercher, *Journal of Catalysis*, 317 (2014) 185
- [5] Y. Bi, Y. Wang, X. Chen, Z. Yu, L. Xu, *Chinese Journal of Catalysis*, 35 (2014) 1740
- [6] Y. Ni, A. Sun, X. Wua, G. Hai, J. Hua, T. Li, G. Li. *Microporous and Mesoporous Materials* 143 (2011) 435–442
- [7] L. Zhang, H. Wang, G. Liu, K. Gao, J. Wu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 411 (2016) 311.
- [8] C. Delitala, M.D. Alba, A.I. Becerro, D. Delpiano, D. Meloni, E. Musu, I. Ferino, *Microporous and Mesoporous Materials*, 118 (2009) 1.

MECANISMOS EN LA COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE CARBONILLA CON CATALIZADORES DE CERIA CON ESTRUCTURA MACROPOROSA TRIDIMENSIONALMENTE ORDENADA (3DOM)

Virginia Alcalde-Santiago, Arantxa Davó-Quñonero, Dolores Lozano-Castelló, Agustín Bueno-López*

Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante. Carretera de San Vicente s/n. E03080, Alicante, España

**E-mail: agus@ua.es*

Resumen

Catalizadores de CeO₂ con estructura macroporosa tridimensionalmente ordenada (3DOM), y análogos preparados con estructura convencional (Ref) han sido preparados, y se ha analizado el efecto de sus propiedades en los mecanismos de combustión catalítica de carbonilla. Esta estructura macroporosa favorece el buen contacto sólido-sólido, dotando al catalizador CeO₂-3DOM con la capacidad de transferir de forma muy eficiente el oxígeno activo a las partículas de carbonilla, y mejorando así sus propiedades catalíticas con respecto al catalizador CeO₂-Ref. Experimentos de intercambio isotópico de O₂ confirman además que este oxígeno activo es producido intrínsecamente en mayor medida en el catalizador 3DOM. Al incluir NO en el reactor, se acelera en ambos casos la reacción catalizada, por medio del mecanismo de oxidación de carbonilla asistida por NO₂, especie altamente oxidante que es producida por oxidación de NO en la superficie de los catalizadores. No obstante, la utilización de NO₂ es más eficiente para el catalizador CeO₂-3DOM, ya que además de oxidar por vía directa a la carbonilla en un mecanismo complementario al de oxígeno activo, contribuye a la creación de nuevos sitios de oxígeno activo fácilmente transferibles con la estructura 3DOM.

Palabras clave: carbonilla, ceria, 3DOM, oxígeno activo, NO_x, diésel.

Abstract

CeO₂ catalysts have been prepared with conventional (Ref) and three dimensionally ordered macroporous (3DOM) structures, and the effect of the structure on the soot combustion mechanisms has been studied in detail. Isotopic exchange experiments showed that the CeO₂-3DOM catalyst produces more active oxygen upon O₂ chemisorption than the counterpart CeO₂-Ref catalyst, and this active oxygen is transferred more efficiently to soot due to the macroporous structure. CeO₂-3DOM and CeO₂-Ref also accelerate the oxidation of NO to NO₂, and their activity is equal. However, CeO₂-3DOM utilizes NO₂ more efficiently than CeO₂-Ref for soot combustion. NO₂ has two roles in the soot combustion mechanism: i) reacts with soot, and ii) is chemisorbed on ceria and produces active oxygen, which is more oxidizing than NO₂. In ceria catalysts with a conventional structure, the main role of NO₂ is the direct oxidation of soot, because active oxygen has restrictions to be transferred from catalyst to soot due to the poor soot-catalyst solid-solid contact. However, the 3DOM structure improves the transfer of active oxygen, and therefore, an additional benefit is obtained from NO₂, that is, NO₂ contributes to active oxygen production and the 3DOM structure allows its efficient transference to soot.

Keywords: soot; ceria; 3DOM; active oxygen; NO_x; Diesel

1. Introducción

Los óxidos de cerio son materiales ampliamente utilizados en aplicaciones catalíticas. Entre otras, han sido tradicionalmente empleados en los catalizadores de 3 vías (TWC) en vehículos propulsados por motores de gasolina, así como por sus sobresalientes propiedades catalíticas en el control de las emisiones contaminantes de vehículos diésel, como la combustión de carbonilla [1]. Dado que la presencia de carbonilla en la atmósfera se asocia a graves enfermedades, el desarrollo de estrategias catalíticas mejoradas hacia la eficiencia en su eliminación es esencial.

En cuanto a los óxidos de cerio, sus aptitudes catalíticas están relacionadas con la propiedad de modular la relación oxígeno/cerio estructural según la atmósfera envolvente, lo que se conoce como capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno (OSC). Esta movilidad del oxígeno de red genera especies transitorias con alta reactividad, denominadas comúnmente como "oxígeno activo", que pueden ser transferidas a sustratos susceptibles de oxidarse.

Para la eficiente utilización de dicho oxígeno activo, la interacción física entre catalizador y sustrato ha de ser adecuada, algo que es trivial en el caso de interfases sólido-gas, pero no en las de sólido-sólido, donde el contacto ha de ser lo más íntimo posible. Así pues, se ha postulado que el nanodiseño de catalizadores con alto desarrollo de porosidad intrapartícula grande y abierta beneficiaría en las propiedades catalíticas de estos materiales, por ejemplo, en la combustión catalizada de carbonilla. Es por ello que resulta prometedora la utilización de materiales con estructura 3DOM (3-Dimensionally Ordered Macroporous), con porosidad altamente accesible para mejorar el contacto íntimo de la mezcla catalizador-carbonilla [2]

En el presente trabajo, se han preparado catalizadores CeO_2 con estructura 3DOM utilizando cristales coloidales de polímero como sólido plantilla para la infiltración de los precursores inorgánicos. La posterior eliminación de la plantilla y descomposición térmica de los precursores conduce a la obtención de óxidos de cerio con estructura tridimensional opuesta a la de las esferas coloidales del polímero, dando lugar a poros esféricos, interconectados y uniformes en el rango de los macro (> 50 nm). A efectos de comparar su actividad y propiedades, un catalizador de referencia (Ref) fue preparado en análogas condiciones evitando la infiltración en la plantilla.

Por otra parte, la reactividad en presencia de NO

en el medio de reacción también fue evaluada para ambos catalizadores, ya que se conoce que este gas está presente en las emisiones producidas por los motores diésel. En estas condiciones, los catalizadores de ceria son capaces de acelerar la oxidación de NO a NO_2 , que es una especie fuertemente oxidante capaz de asistir en la combustión de carbonilla mediante un mecanismo complementario de oxidación directa [3].

Así pues, ambos mecanismos pueden coexistir en el entorno de reacción ($\text{NO}_x + \text{O}_2$), estando el de oxígeno activo, aunque más reactivo, limitado por la interacción sólido-sólido y la transferencia de oxígeno en los puntos de contacto. Por el contrario, NO_2 como molécula estable, puede circular a través de la fase gaseosa directamente hacia la carbonilla, acelerando dicho proceso. La contribución relativa de cada mecanismo depende de las condiciones particulares de la reacción, siendo más interesante fomentar el mecanismo de oxígeno activo por involucrar las especies más reactivas.

Por lo tanto, en este trabajo se han marcado como objetivos: (i) el diseño y preparación de catalizadores CeO_2 nanoestructurados (3DOM) con el fin de maximizar la contribución del mecanismo basado en oxígeno activo en la combustión de carbonilla, así como un catalizador de referencia (Ref); (ii) el estudio de las propiedades y actividad de ambos catalizadores en la reacción de combustión de carbonilla en condiciones: (a) libres de NO (O_2/N_2), y (b) con presencia de NO ($\text{NO}_x + \text{O}_2/\text{N}_2$); (iii) el análisis detallado de la participación de cada uno de los mecanismos en la actividad global en función del catalizador empleado.

2. Experimental

2.1. Preparación de catalizadores

Se han preparado cuatro catalizadores: CeO_2 -Ref, CeO_2 -3DOM Cu/ CeO_2 -Ref and Cu/ CeO_2 -3DOM, donde la terminación 3DOM discrimina a los catalizadores estructurados, de los no estructurados (Ref).

La preparación de CeO_2 -3DOM se realizó mediante la infiltración de una plantilla orgánica consistente en un cristal coloidal de polimetilmetacrilato (PMMA) empaquetado en esferas monodispersas. Esta plantilla se preparó por polimerización de metacrilato de metilo, utilizando la ruta de emulsión libre de surfactantes [4]. Tras el proceso químico, los cristales son empaquetados por centrifugación controlada.

Como precursor de CeO_2 se empleó citrato de cerio, preparado *in situ* en la disolución etanólica a impregnar por mezcla equimolar de ácido cítrico y

nitrate de cerio(III). Esta disolución, se adicionó gota a gota sobre la plantilla, y la infiltración a través de los cristales fue asistida por vacío suave. Finalmente, se trató térmicamente en horno de mufla hasta 600°C para eliminar por combustión la plantilla de PMMA y obtener el óxido de cerio con estructura 3DOM. Por otro lado, CeO₂-Ref fue preparado calcinando directamente citrato de cerio sin infiltrar siguiendo el mismo tratamiento térmico.

Los catalizadores de cobre se prepararon por impregnación con exceso de volumen de los soportes con una disolución etanólica de nitrato de cobre(II) para una composición objetivo de 2 % en peso de Cu. Tras un secado, las muestras fueron calcinadas a 500°C obteniendo los catalizadores Cu/CeO₂-3DOM y Cu/CeO₂-Ref.

2.2. Caracterización de los catalizadores

La morfología de las muestras se analizó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) empleando un microscopio Merlin VP Compact de Zeiss.

La caracterización textural de las muestras se llevó a cabo mediante adsorción de N₂ a -196 °C (Autosorb-6 de Quantachrome), porosimetría de mercurio (Poremaster 60 GT de Quantachrome) y densidad de He (MicroUltrapyc 1200e de Quantachrome). Para la obtención de las isotermas de adsorción-desorción de N₂, las muestras fueron previamente desgasificadas a vacío a 150 °C durante 2h y para la porosimetría a 50 °C durante 12 horas.

La caracterización química se realizó mediante XPS (K-ALPHA de Thermo Scientific). A su vez, los ensayos de reducción a temperatura programada en atmósfera de H₂ (H₂-TPR) se realizaron empleando una termobalanza (Mettler Toledo; TGA/SDTA851) acoplada a un espectrómetro de masas (Pfeiffer Vacuum; Thermostar GSD301T). La composición de los catalizadores se determinó por microfluorescencia de rayos X en un analizador Obis Micro-XRF de EDAX. La caracterización de vacantes de red y defectos cristalinos se realizó por medio de espectroscopia Raman usando un espectrómetro dispersivo Raman Jasco NRS-5100 con irradiación de láser He:Ne (632.8 nm). La estructura cristalina se analizó por difracción de rayos X en un difractorímetro Rigaku Miniflex II. Los difractogramas se registraron en un intervalo de 2θ desde 10° hasta 90°, con un paso de 0,025°. La longitud de onda utilizada fue de $\lambda = 0,15418$ nm correspondiente a la radiación CuK α . El tamaño de cristal (D) se determinó empleando las ecuaciones de Debye-Scherrer y Williamson-Hall, así como se

determinó la cantidad de iones Cu incorporados en la red cristalina de ceria usando la ecuación de Kim.

2.3. Ensayos catalíticos

Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo empleando 20 mg de negro de carbono (Printex U), 80 mg de catalizador y 300 g de SiC y calentando hasta 700 °C a 10 °C/min. La combustión de carbonilla se realizó tanto en ausencia como en presencia de NO, de modo que se emplearon 500 mL/min de una mezcla de gases de 5% O₂/N₂ ó 500 ppm NO/5% O₂/N₂, respectivamente. La composición de los gases de salida fue controlada mediante un analizador de gases de NDIR-UV específico para CO, CO₂, NO, NO₂ y O₂ (Fisher-Rosemount, modelos BINOS 100, 1001 y 1004).

2.4. Experimentos de intercambio isotópico

Estos experimentos fueron llevados a cabo con ¹⁸O₂ (Isotec, 99%; 100 μ L and 9 psi), introducido a través de una válvula de inyección específica con loop de 100 μ L y dos transductores de presión de alta sensibilidad para evitar pérdidas de presión en el sistema durante las inyecciones. La composición de gases de salida fue monitorizada con un espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum (modelo OmniStar), utilizando un reactor de lecho fijo con 80 mg de catalizador y 300 g de SiC, mezcla tratada a 450°C previamente a los experimentos.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización textural y cristalina

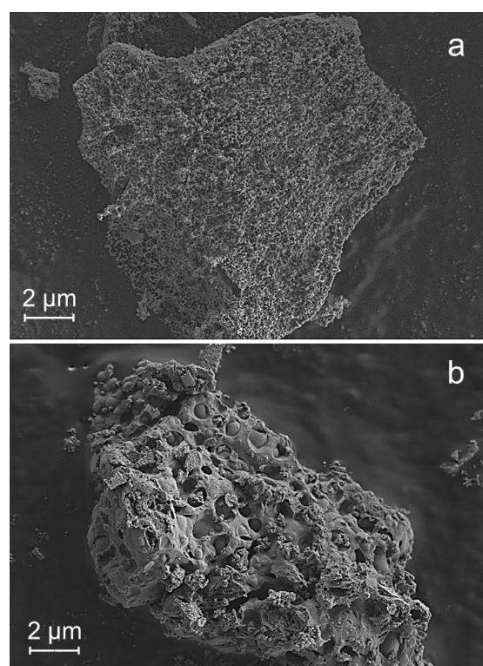


Figura 1. Imágenes FE-SEM de representativas de: a) CeO₂-3DOM y b) CeO₂-Ref.

Las diferencias morfológicas entre ambas muestras son claramente visibles mediante las imágenes FE-SEM, donde se observa una porosidad intrapartícula muy desarrollada en el caso del catalizador 3DOM y una estructura tipo esponja característicos tras la eliminación del PMMA, mientras que para el catalizador de referencia se aprecia un cristal sin morfología definida.

Las diferencias morfológicas afectan profundamente a la textura porosa de los catalizadores, lo que se refleja en las isothermas de adsorción de N₂ (Fig. 2a), observando para los catalizadores 3DOM una histéresis de rango estrecho característica de la presencia mayoritaria de macroporos. Por otra parte, en el caso de las referencias, estas presentan histéresis muy ancha, denotando la existencia de poros de diverso rango. Los valores obtenidos por análisis BET de la superficie específica mostrados en la Tabla 1 son moderados para todas las muestras, lo que era esperable debido a las limitaciones de esta técnica para la cuantificación de la macroporosidad. En relación a las diferencias encontradas, destaca la apertura parcial de porosidad cerrada en el catalizador 3DOM por efecto de la impregnación con la disolución precursora de Cu. Dicho fenómeno viene confirmado por el mayor aumento en la densidad de He del catalizador Cu/CeO₂-3DOM para con el CeO₂-3DOM, y es atribuible a la disolución parcial de carbonatos y especies básicas presentes en superficie que bloquean la micro y meso porosidad de interconexión en el catalizador de partida.

Los perfiles de intrusión de Hg (Fig. 2b) muestran claras discrepancias entre los diferentes catalizadores 3DOM y Ref, siendo el rango de porosidad de interés a desarrollar con la utilización de la plantilla polimérica el comprendido entre 30 y 60 nm de radio. Como consecuencia de la apertura de porosidad cerrada, tras la impregnación con cobre, la distribución de la población de poros en este rango crece de forma importante en Cu/CeO₂-3DOM con respecto de CeO₂-3DOM. Por otra parte, la cuantificación de Cu por XRF, la caracterización cristalina por DRX y el análisis por espectroscopia Raman revelan que no existen diferencias significativas de composición y cristalinidad entre los conjuntos de muestras Ref y 3DOM.

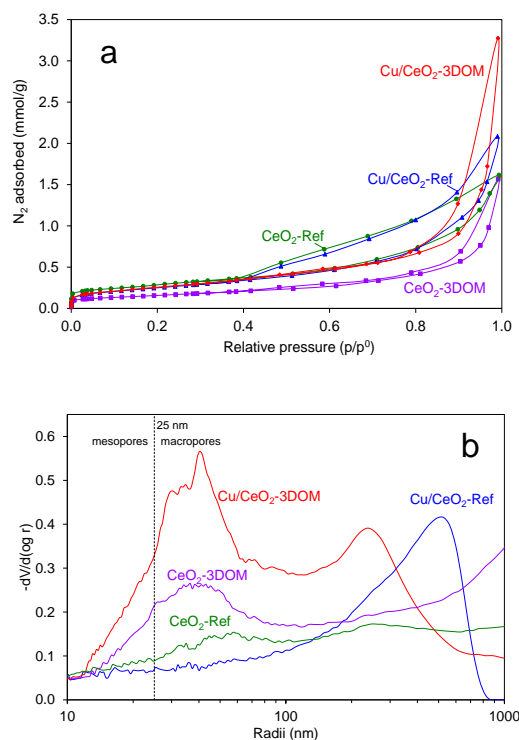


Figura 2. a) Isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C; b) Distribución de tamaño de poro por porosimetría de intrusión de Hg.

Tabla 1. Datos de la caracterización de las muestras.

| Muestra | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | ρ _{He} (gcm ⁻³) | Cu (%) | Cu* (%) | D _s (nm) | a (nm) |
|--------------------------|---|---|-----------|------------|------------------------|-----------|
| Cu/CeO ₂ -Ref | 21 | 7.1 | 1.7 | 0.5 | 23 | 0.5415 |
| Cu/CeO ₂ -DOM | 21 | 7.2 | 2.2 | 0.5 | 25 | 0.5415 |
| CeO ₂ -Ref | 23 | 6.9 | - | - | 21 | 0.5420 |
| CeO ₂ -3DOM | 12 | 6.9 | - | - | 26 | 0.5420 |

S_{BET}: superficie específica BET, ρ_{He}: densidad de He, Cu: contenido real de Cu por XRF; Cu*: Cu (%) incorporado a la red de fluorita de ceria; D_s: tamaño medio de cristal por Scherrer; a: parámetro de red.

3.2. Estudio de la reducibilidad (H₂-TPR) y química superficial (XPS) de los catalizadores.

Los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores evidencian los procesos redox en los que tanto la superficie como el “bulk” del catalizador está sometido a la reducción del Ce⁴⁺ presente hacia Ce³⁺. Para los óxidos de cerio puros, la reducción en superficie tiene lugar a unos 500°C, proceso que solo es observado en el catalizador 3DOM; mientras que la reducción del “bulk” tiene lugar a temperaturas cercanas a unos 800°C. Este primer análisis indica que la superficie en el catalizador 3DOM es más reactiva por su mayor reducibilidad, comparada con la del catalizador de referencia.

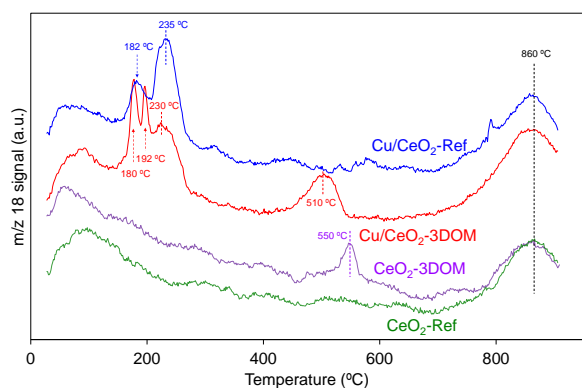


Figura 3. Perfiles de H₂-RTP.

En cuanto a los catalizadores con Cu, ambos presentan procesos de reducción en un rango muy bajo de temperaturas (180-240°C), que están asociados típicamente con la reducción de las partículas de CuO, tanto dispersas como en sus diferentes entornos químicos; así como la reducción de Ce⁴⁺ en contacto íntimo con las fases enriquecidas en cobre. El análisis de los perfiles en este rango revela una pobre interacción Cu-Ce en el caso del catalizador 3DOM, al ser discernibles los procesos de reducción de CuO, que anticipa su reducción con respecto a la de la interfase Cu-Ce (230-235°C).

La caracterización por XPS de Cu en la región 2p revela los picos satélite característicos de la presencia de Cu²⁺ en ambos catalizadores Cu/CeO₂. La forma asimétrica del pico Cu 2p_{3/2} indica la existencia de cobre con distinto entorno electrónico, siendo el de más baja BE el asociado con un Cu en alta interacción con Ce, que es más significativo en Cu/CeO₂-Ref. De forma complementaria, el análisis de la transición Auger CuLMM (Fig. 4b) revela la presencia de una única especie de Cu oxidada mediante la aparición de un solo pico. Por lo tanto, con estos análisis se concluye que en ambos catalizadores el cobre está presente como Cu²⁺, y se confirma la mayor interacción Cu-Ce en el catalizador Cu/CeO₂-Ref, debido probablemente a una impregnación poco eficiente con la metodología empleada sobre el sustrato 3DOM.

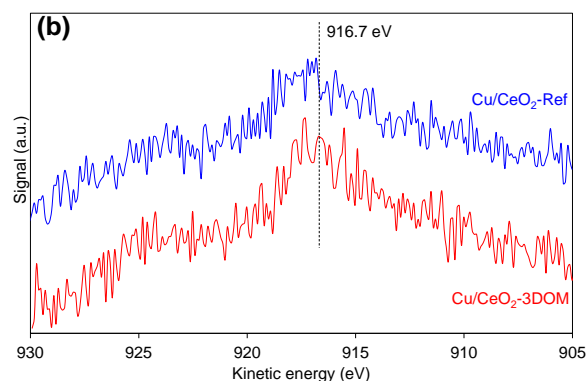
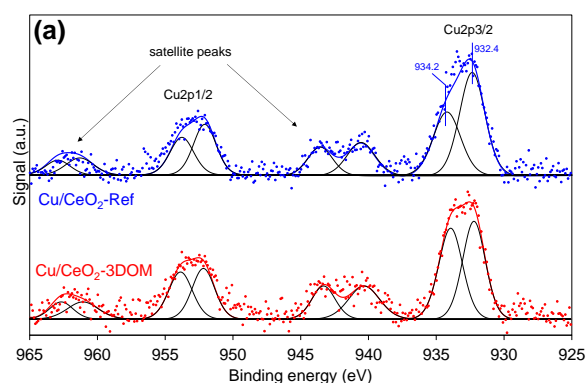


Figura 4. Caracterización por XPS (a) región Cu 2p; (b) transición Auger Cu LMM.

3.5. Combustión catalítica de carbonilla con O₂ en presencia o ausencia de NO_x

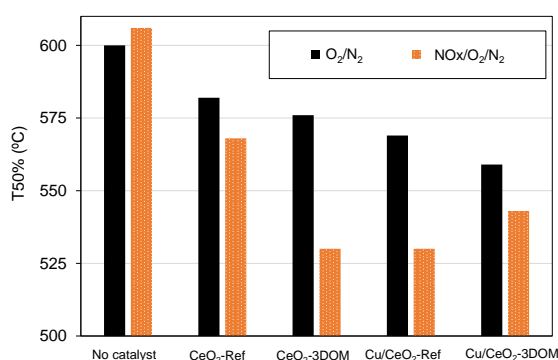


Figura 5. Temperatura para el 50% de combustión de carbonilla en condiciones (a) O₂/N₂; y (b) NO_x + O₂/N₂.

Los resultados de los experimentos catalíticos de realizados muestran diferentes tendencias en la actividad según las condiciones de reacción testadas. Así pues, en el caso libre de NO_x (Fig. 5a, negro), la actividad sigue: Cu/CeO₂-3DOM > Cu/CeO₂-Ref > CeO₂-3DOM > CeO₂-Ref. En estas condiciones, la reacción transcurre solamente a través del mecanismo de oxígeno activo, y la actividad es dependiente de las propiedades físico-químicas de los catalizadores. La mejora en el caso de los catalizadores 3DOM y Ref con Cu con respecto de sus análogos se debe a que con el depósito de cobre se incrementa en gran medida la cantidad de oxígeno disponible bajo la generación de defectos de red y reducción parcial de Ce⁴⁺ con la inserción de Cu²⁺. Comparando los catalizadores 3DOM y Ref entre sí, se evidencia la mejora en la utilización de estructuras 3DOM, al fomentar el contacto sólido-sólido y la transferencia de oxígeno.

Con el fin de estudiar la capacidad de intercambio de oxígeno de los catalizadores preparados, los experimentos con O₂ isotópicos se llevaron a cabo (Fig. 6). Se puede comprobar cómo la estructura

3DOM favorece el intercambio doble de átomos de oxígeno (26 % $^{16}\text{O}_2$ vs 14 % $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$), mientras que el catalizador CeO_2 -Ref prevalece la molécula que intercambia un solo átomo de O^{18} (15 % $^{16}\text{O}_2$ vs 19 % $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$). Así pues, la estructura 3DOM no solo beneficia en términos de contacto físico sólido-sólido, sino que intrínsecamente también favorece el intercambio de oxígeno, y por lo tanto, la transferencia de oxígeno activo. El efecto del cobre es diferente en función del tipo de catalizador, siendo este muy beneficioso en el caso del Cu/CeO_2 -Ref, ya que con el buen contacto con la ceria, se incrementa notablemente la capacidad de intercambio, como igualmente se observa en la mejora en su actividad catalítica. Sin embargo, la presencia de cobre tiene un efecto prácticamente despreciable para el catalizador con estructura 3DOM, debido al pobre contacto Cu-Ce y su débil interacción.

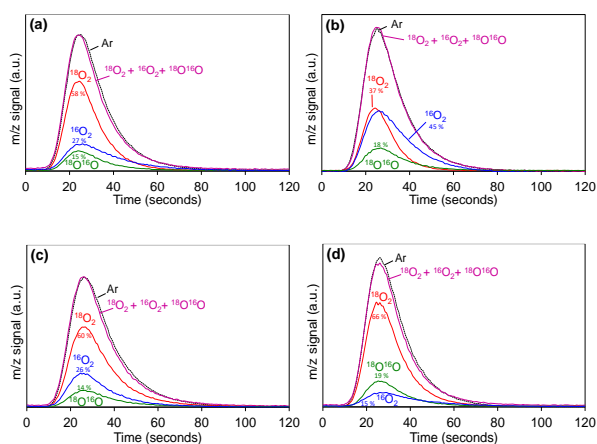


Figura 6. Perfiles de O_2 y Ar en los experimentos de intercambio de oxígeno a 450°C . (a) Cu/CeO_2 -3DOM, (b) Cu/CeO_2 -Ref, (c) CeO_2 -3DOM y (d) CeO_2 -Ref

Finalmente, la actividad en condiciones $\text{NO}_x + \text{O}_2/\text{N}_2$ se muestra en la Fig. 5b (naranja), presentando una tendencia más compleja, aun siendo positiva la entrada de NO en cualquiera de los casos testados. La adición de NO genera en el medio de reacción NO_2 , molécula con poder oxidante capaz de vencer las limitaciones difusionales del oxígeno activo. En estos casos, la interpretación de los resultados ha de realizarse considerando que la especie de NO_2 , puede tener un doble rol: (i) la oxidación directa de las partículas de carbonilla, produciendo N_2 como producto de la reacción, y (ii) la promoción del oxígeno activo con la generación de vacantes de oxígeno en la red de la ceria tras esta oxidación a NO_2 . La eficiencia en el intercambio y regeneración de dichas vacantes con el O_2 gaseoso, determina la eficiencia de esta contribución a la velocidad de reacción. Es por ello que, para los catalizadores sin Cu, el efecto de NO_x es muy

distinto, siendo muy positivo para el catalizador CeO_2 -3DOM (con alta capacidad de intercambio) y moderado para el catalizador CeO_2 -Ref.

En el caso de los catalizadores con Cu, dopante que promueve la oxidación catalítica de NO, debido al diferente grado de interacción sinérgica Cu-Ce, la tendencia es contraria para con los catalizadores sin cobre. Esto es, mientras que para Cu/CeO_2 -3DOM, con su baja sinergia Cu-Ce, la asistencia por el mecanismo de NO_2 es muy limitada, en Cu/CeO_2 -Ref, con buena interacción Cu-Ce este efecto es muy positivo, debido a la activa participación de NO_2 en el mecanismo de combustión de carbonilla.

4. Conclusiones

La participación de los mecanismos de oxígeno activo y asistidos por NO_2 en la combustión catalítica de carbonilla ha sido estudiada para catalizadores ceria con estructura 3DOM (con y sin Cu) y análogas referencias. Para los catalizadores 3DOM, el oxígeno activo toma parte de forma muy eficiente, debido no solo al mejor contacto íntimo de la mezcla carbonilla-catalizador, sino también al rápido intercambio de oxígeno de red con el O_2 del medio. Con NO_2 , esta generación de oxígeno activo está favorecida en el catalizador 3DOM, lo que beneficia en gran medida la actividad catalítica, doblemente por el mecanismo asistido por NO_2 , y la mejora en el oxígeno activo. Con Cu, no obstante, la pobre interacción Cu-Ce en Cu/CeO_2 -3DOM limita la asistencia por NO_2 y el efecto beneficioso de las condiciones $\text{NO}_x + \text{O}_2/\text{N}_2$ es muy moderado.

5. Agradecimientos

Generalitat Valenciana (PROMETEOII/2014/010), Ministerio de Economía y competitividad (CTQ2015-67597-C2-2-R), Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (FPU14/01178) y UE (FEDER).

6. Referencias

- [1] A. Bueno-López, *Appl. Catal. B Environ.*, 146 (2014) 1.
- [2] G. Zhang, *Appl. Catal. B Environ.*, 107 (2011) 302.
- [3] A. Setiabudi, *Appl. Catal. B Environ.*, 50 (2004) 185.
- [4] Z. Gu, *Colloids Surf., A*, 302 (2007) 302.

EFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS EMPLEADO EN LA OBTENCIÓN DE PEROVSKITAS DE LaCoO_3 SUSTITUIDAS CON Ce.

Acosta P. Héctor*, López Carlos A., Cadus Luis E., Agüero N. Fabiola

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química- INTEQUI/Universidad Nacional de San Luis-UNSL, San Luis, Argentina

**E-mail: hector.acosta.cub@gmail.com*

Resumen

El sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5$) se sintetizó por el Método del Citrato (MC) y por el Método de Molienda Reactiva (MR) haciendo una comparación en cuanto a características de la perovskita obtenida. La perovskita se logró sintetizar en 8 horas con el método de molienda. Se concluyó a partir de los análisis de superficie BET y refinamiento Rietveld, que la síntesis por MR garantiza la obtención de un material con mayores superficies específicas y mayor pureza de la fase perovskita respecto a la síntesis por MC, así como también que sintetizando por MR, la estructura admite mayor inserción de sustituyente en la posición A.

Palabras clave: Molienda Reactiva, Perovskita, Rietveld, Superficie BET.

Abstract

The system $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$) was synthesized by the Citrate Method (MC) and the Reactive Grinding Method (MR) making a comparison in terms of characteristics of the perovskite obtained. It was possible to synthesize the perovskite in 8 hours of milling. It was concluded from the analysis of BET surface and Rietveld refinement, that the synthesis by MR guarantees the obtaining of a material with greater specific surfaces and greater purity of the perovskites phase, as well as that synthesizing by this method, the structure admits higher insertion of the substituent in position A.

Keywords: Reactive grinding, perovskite, Rietveld, BET surfaces.

1. Introducción

La síntesis de materiales tipo perovskita (ABO_3) ha ampliado su campo de estudio en los últimos años debido a las potenciales características de estos compuestos en diferentes aplicaciones [1][2]. Estas están estrechamente relacionadas con el método por el cual se sintetizan [3]. La capacidad reductora, la movilidad de oxígenos y los defectos estructurales, son características que se deben tener en cuenta de acuerdo con la aplicación que tendrá el producto final de síntesis [4][5]. Como ya es conocido en la literatura, la alta estabilidad de las mezclas de óxidos en estructuras tipo perovskita es la fuerza motora fundamental en la ampliación del estudio de estos materiales [6][7][8].

Específicamente la perovskita $LaCoO_3$ ha sido motivo de estudio en varias publicaciones [2][3][4] y una de las razones se debe a que el Co como catión B en la perovskita posibilita flexibilidad estructural por la variedad de números de oxidación que puede tener el Co de acuerdo a las condiciones en que se sintetiza la estructura. Este sistema también se ha estudiado con sustituyentes tipo lantánidos en la posición A, lo cual posibilita cambios en la superficie, como puede ser la acidez, porosidad y conductividad resultando de interés para aplicaciones medioambientales como catalizador o en celdas de combustibles. [5][9][10]

Las síntesis por métodos convencionales como lo son el método del citrato, microondas y sol-gel han sido las más utilizadas para la obtención de estas fases con estructura perovskita.

En el presente trabajo se propone analizar el efecto del método de síntesis en las características fisicoquímicas de los sólidos para posteriores aplicaciones catalíticas. Se comparó la síntesis por activación mecánica, o mayormente conocido como Molienda Reactiva (MR) frente a la síntesis por el Método del Citrato (MC).[1] Se eligió la perovskita $LaCoO_3$ sustituida en la posición A por Ce en diferentes porcentajes (5%, 10%, 20% y 50%) debido a la posible aplicación como catalizador para la combustión de compuestos orgánicos volátiles clorados debido a las características anteriormente mencionadas que hacen a este compuesto un blanco perfecto en el estudio de este tipo de aplicaciones. También por la posibilidad de comparación de datos ya reportados en la literatura sobre este sistema.[3]

2. Experimental

La serie $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5$) fue sintetizada mediante el Método del Citrato partiendo de cantidades estequiométricas de $La(NO_3)_3$; $Co(NO_3)_2$; $Ce(NO_3)_3$ y un exceso del 10% de ácido cítrico como aglutinante. Se disolvieron los nitratos por separado en la menor cantidad de agua destilada posible manteniendo en agitación aproximadamente 5 minutos, una vez obtenida una disolución bien traslúcida y sin restos de sólido, se mezclaron con una disolución de ácido cítrico, esta mezcla se mantuvo en agitación durante 10 min. Luego de esto, la disolución resultante se concentró, evaporando el agua a vacío en un rotavapor a una temperatura de $75\text{ }^\circ\text{C}$ hasta que se obtuvo un gel traslúcido y viscoso, este gel se trasvasó a un cristallizador para secar en estufa a vacío a una temperatura inicial de $75\text{ }^\circ\text{C}$, la temperatura se fue subiendo poco a poco hasta alcanzar los $100\text{ }^\circ\text{C}$; temperatura en la cual se mantuvo secando entre 12-15 h, con el objetivo de obtener un precursor sólido amorfo. El sólido resultante se molió hasta dejar un polvo bien fino que luego se colocó en la mufla para calcinar en atmósfera de aire con una rampa de temperatura de $2,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de $30\text{ }^\circ\text{C}$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ donde se mantuvo media hora para luego llevar hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ permaneciendo a esta temperatura 2 h.

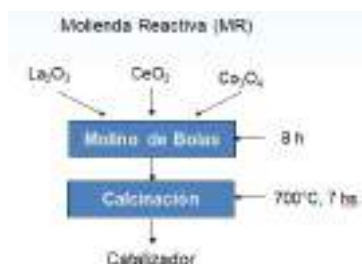
En todos los casos las cantidades estequiométricas usadas fueron calculadas para obtener 3 g de catalizador en cada una de las síntesis realizadas por este método (esquema 1).



Esquema 1. Diagrama de Flujo simplificado del Método del Citrato.

La síntesis por Molienda Reactiva se realizó en un Molino de Bolas Planetario de la marca Fritsch Pulverisette 6, con bolas de carburo de tungsteno de 15 mm de diámetro y densidad $14,7\text{ g/ml}$. Se utilizó una relación masa de las bolas/masa del polvo de 10:1 y se fijó una velocidad de rotación de 500 rpm, variándose solamente los tiempos de molienda entre 15 min - 8 h. Los compuestos de partida utilizados fueron los respectivos óxidos de

Lantano y Cerio de la marca Sigma Aldrich puro para análisis, y en el caso el óxido de Cobalto utilizado se obtuvo de la calcinación de Acetato de Cobalto (II), reactivo también de la marca Sigma Aldrich. Como se muestra en el esquema 2, los óxidos se mezclaron en un recipiente cilíndrico de 80 cm³ de capacidad y se colocaron en el molino siguiendo las normativas de seguridad y posteriormente se realizó el estudio de la molienda en el tiempo seguida por DRX



Esquema 2. Diagrama de Flujo simplificado del Método de Molienda Reactiva.

Se realizó Difracción de Rayos X (DRX) en continuo con ángulos 2θ entre 10 y 80° a razón de 3 °/min en un paso de 0,02, análisis que se realizó en un equipo marca Rigaku modelo Ultima IV con una lámpara de Cu ($\lambda_{CuK\alpha1} = 1.54056 \text{ \AA}$, $\lambda_{CuK\alpha2} = 1.54440 \text{ \AA}$). Los patrones obtenidos se refinaron aplicando el método Rietveld [11] haciendo uso del programa Fullprof[12].

La superficie específica (S_{BET}) de los catalizadores sintetizados se analizó en un equipo GEMINI V2.00 Micrometrics Instrument, a partir de la isotrema de adsorción con Nitrógeno a 77 K, inicialmente se desgasaron las muestras durante 12 h a 250 °C, utilizándose en todos los casos masas del catalizador entre 500mg y 1g.

3. Resultados y discusión

Los resultados de DRX de MR se muestran en la figura 1.

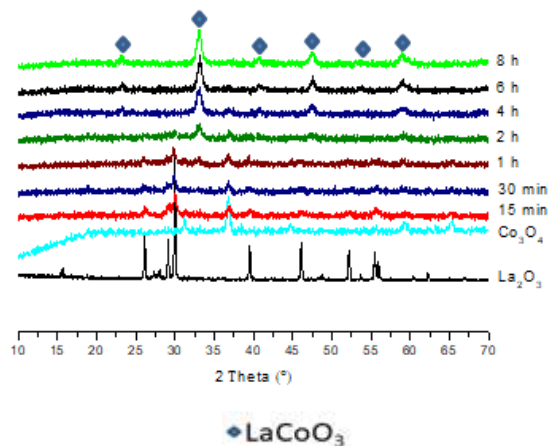


Figura 1. Difractogramas de la Molienda Reactiva seguida por tiempo.

El estudio de la molienda en el tiempo se siguió por DRX. En la figura 1 se observa que este estudio se siguió comparando los difractogramas con los de los óxidos precursores, observándose como poco a poco fueron desapareciendo los picos principales de los óxidos. A los 30 min de molienda el pico a los 30° correspondiente al óxido de lantano (III) va perdiendo intensidad al igual que el pico principal del óxido de cobalto (III) en los 34° aproximadamente. Se observa que a partir de las 2 h de molienda los picos principales de los óxidos precursores son casi imperceptibles ante la formación de un nuevo pico entre los 32-33° coincidente con $LaCoO_3$ (PDF 00-048-0123). Se determinó que en las condiciones de velocidad, relación masa/bolas y tiempo, analizadas durante la molienda, la formación incipiente de la perovskita es a las 2 h de molienda, y el tiempo óptimo para la obtención de la fase perovskita pura fue de 8 h. Este tiempo es superior respecto a lo reportado previamente [13], donde el mismo compuesto fue obtenido en 16 h

Estas condiciones fueron utilizadas en las síntesis de las fases sustituidas con Ce, obteniéndose los resultados que se muestran en la figura 2

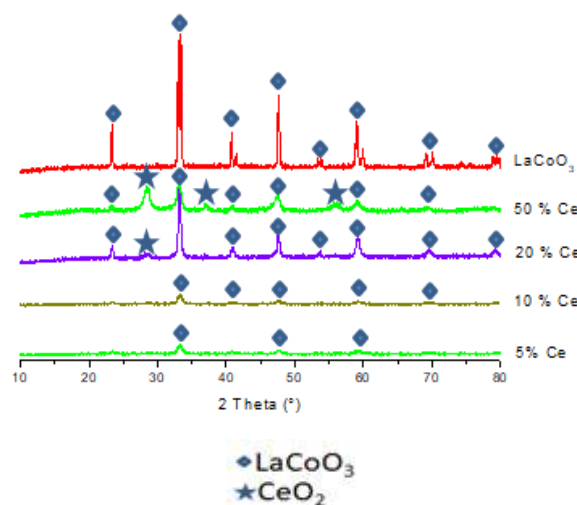


Figura 2. Difractogramas de la síntesis por Molienda Reactiva de los catalizadores con Ce.

En el caso de la síntesis por MC, los patrones de DRX mostraron líneas coincidentes con la fase perovskita; (PDF 00-048-0123) difractograma en rojo de la figura 3, observándose impurezas de CeO_2 a partir del 20% de Ce sustituido.

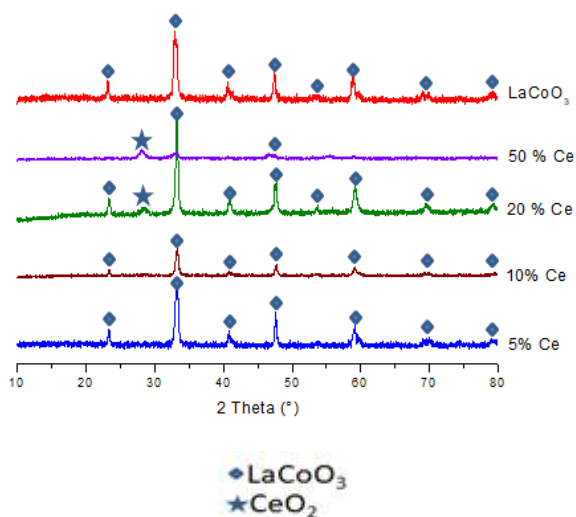


Figura 3. Difractogramas de los catalizadores sintetizados por el Método del Citrato.

Comparando ambos métodos (figuras 2 y 3) se puede observar que en el caso de MR, las líneas de las fases son más finas e intensas, dando indicios de que el tamaño de cristallita es mayor por este método. Posteriormente se realizó refinamiento Rietveld para cuantificar posibles impurezas, como lo pueden ser excesos de CeO₂ o de otros óxidos que quedaron fuera de la estructura. El refinamiento se realizó partiendo de la ficha PDF 00-048-0123 que se presenta en el sistema romboédrico, con grupo espacial *R*3̄c (167). Por este método se refinaron parámetros de celda, posiciones atómicas y los factores de escala tanto de la fase principal como de las impurezas, a partir de los cuales se estiman las cantidades porcentuales de cada una de las fases. La estructura obtenida se ilustra en la figura 4.

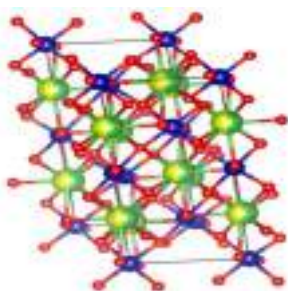


Figura 4. Estructura romboédrica de la perovskita LaCoO₃

En las tablas 1 y 2 se muestran los principales parámetros obtenidos de los refinamientos para el método MR y MC respectivamente. Se puede observar que no hay variaciones significativas en cuanto a tamaño de celda, apreciándose un aumento en el volumen de celda a medida que aumenta la cantidad de Ce, tanto para MC como para MR. En ambos casos también se observa que, a partir de 20 % de Ce ya se identifican

líneas correspondientes al CeO₂, lo que nos indica que la sustitución con Ce no es completa a partir de estas concentraciones como bien se refleja en las tablas. A pesar de ello claramente se aprecia que por MR la incorporación de Ce es mayor.

Tabla 1. Parámetros de Celda obtenidos del Refinamiento Rietveld para la síntesis por MR

| Parámetros de Celda | LaCoO ₃ (MR) | La _{0,95} Co _{0,95} O ₃ (MR) | La _{0,9} Co _{0,9} O ₃ (MR) | La _{0,8} Co _{0,8} O ₃ (MR) | La _{0,7} Co _{0,7} O ₃ (MR) |
|---------------------|---------------------------|---|---|---|---|
| a | 5,4365 (7) Å | 5,4361 (8) Å | 5,4361 (6) Å | 5,4269 (4) Å | 5,4315 (2) Å |
| b | 5,4365 (7) Å | 5,4361 (8) Å | 5,4361 (6) Å | 5,4268 (4) Å | 5,4315 (2) Å |
| c | 13,1298 (2) Å | 13,1428 (7) Å | 13,1428 (2) Å | 13,1318 (2) Å | 13,1318 (2) Å |
| Volumen | 336,05 (8) Å ³ | 338,3120 (2) Å ³ | 338,2130 (2) Å ³ | 336,9170 (2) Å ³ | 336,2860 (2) Å ³ |
| % de Impurezas | 0 | 0 | 0 | 1,7 | 32,8 |

Tabla 2. Parámetros de Celda obtenidos del Refinamiento Rietveld para la síntesis por MC

| Parámetros de Celda | LaCoO ₃ (MC) | La _{0,95} Co _{0,95} O ₃ (MC) | La _{0,9} Co _{0,9} O ₃ (MC) | La _{0,8} Co _{0,8} O ₃ (MC) | La _{0,7} Co _{0,7} O ₃ (MC) |
|---------------------|---------------------------|---|---|---|---|
| a | 5,4385 (2) Å | 5,4387 (2) Å | 5,4295 (2) Å | 5,4219 (4) Å | 5,4378 (2) Å |
| b | 5,4381 (2) Å | 5,4387 (2) Å | 5,4289 (2) Å | 5,4219 (4) Å | 5,4378 (2) Å |
| c | 13,120 (2) Å | 13,1244 (2) Å | 13,1428 (2) Å | 13,1310 (2) Å | 13,1318 (2) Å |
| Volumen | 336,29 (2) Å ³ | 335,2180 (2) Å ³ | 336,1480 (2) Å ³ | 336,2120 (2) Å ³ | 336,2860 (2) Å ³ |
| % de Impurezas | 0 | 0 | 5,6 | 4,0 | 49,1 |

A modo de ejemplo vemos que, en el caso de 10% de Ce se observa que la fase perovskita está en 96,37%, siendo el resto de impurezas, mientras que en el caso de MR se observa un 100% de formación de la perovskita. Este comportamiento se repite en la medida que adicionamos Ce, y en el caso de la adición de 50% de Ce se observa que por MR se obtiene un 67,23% de la fase perovskita y por MC se obtiene solo un 50,93%, lo que nos corrobora que a partir de la síntesis por MR es posible dopar la estructura obteniéndose mayores porcentajes de la fase perovskita. Estos resultados nos indican que a partir de la síntesis por MR la estructura perovskita se logra formar de acuerdo con la energía acumulada durante el proceso de síntesis admitiendo mayor cantidad de Ce que en el caso de la síntesis por MC.

Debido a que la catálisis es un fenómeno preferencialmente superficial, y estos catalizadores podrían ser utilizados para la eliminación de compuestos orgánicos clorados, es importante tener conocimiento de las superficies de estos, así como obtener una buena superficie específica. Por todo esto, se analizaron las isotermas obtenidas para el análisis de las superficies BET de los catalizadores, clasificándose las mismas de acuerdo a la IUPAC como tipo 3 a bajas presiones y tipo 5 a altas presiones, tratándose en todos los casos de materiales mesoporosos pues todas las isotermas presentan histéresis tipo H3 (figuras 5 y 6). Las áreas superficiales variaron entre 15 y 4 m²/g, valores semejantes a los descritos por Quian y

colab. y Kaliaguine y colab.[3][14] determinándose irregularidades en el aumento y disminución de las mismas de acuerdo con las cantidades de Ce que se fueron adicionando a la estructura (tabla 3).

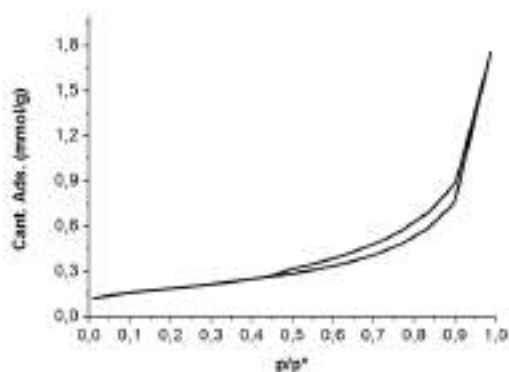


Figura 5. Isotherma de adsorción de N₂ del catalizador LaCoO₃ sintetizado por MR (área superficial: 15 m²/g)

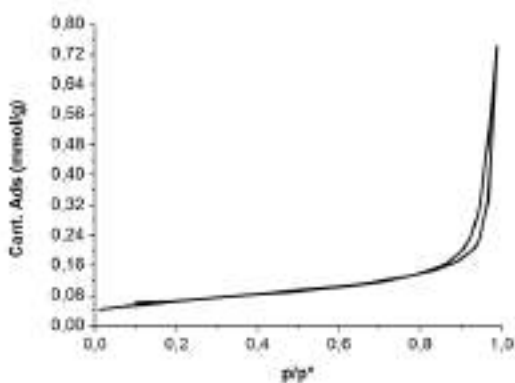


Figura 6. Isotherma de adsorción de N₂ del catalizador LaCoO₃ sintetizado por MC (área superficial: 11 m²/g)

Tabla 3. Superficie BET de los catalizadores sintetizados

| | | | | | |
|------------------------------------|----------------------------|--|--|--|--|
| Catalizadores | LaCoO ₃ (MR) | La _{0,98} Co _{0,02} O ₃ (MR) | La _{0,97} Co _{0,03} O ₃ (MR) | La _{0,96} Co _{0,04} O ₃ (MR) | La _{0,95} Co _{0,05} O ₃ (MR) |
| Superficie BET (m ² /g) | 15 | 7 | 8 | 7 | 6 |
| Catalizadores | LaCoO ₃ (MC) | La _{0,98} Co _{0,02} O ₃ (MC) | La _{0,97} Co _{0,03} O ₃ (MC) | La _{0,96} Co _{0,04} O ₃ (MC) | La _{0,95} Co _{0,05} O ₃ (MC) |
| Superficie BET (m ² /g) | 11 | 4 | 5 | 4 | 6 |

Las irregularidades pueden justificarse por el cubrimiento de los mesoporos por el exceso de óxido precursor, pero en general se observa que los catalizadores sintetizados por MR presentan mayores áreas superficiales, hecho que, reafirma el empleo de esta técnica de síntesis debido a que una mayor área garantizaría una mayor actividad catalítica.

La técnica de Reducción a temperatura programada (RTP) puede proporcionar también

mucha información acerca de las fases presente y del estado de oxidación de los cationes que se reducen.

En la figura 7 y 8 se muestran las curvas de RTP de las perovskitas sintetizadas por MR y por MC respectivamente

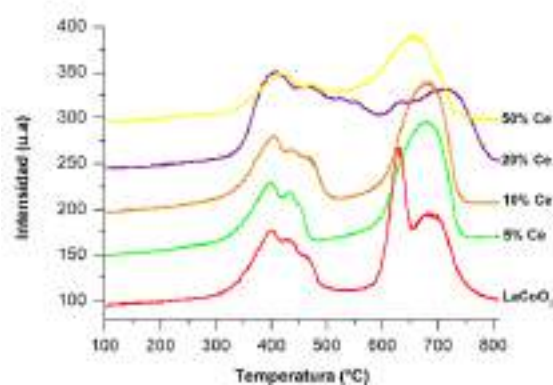


Figura 7. Curvas de RTP de las perovskitas sintetizadas por MR

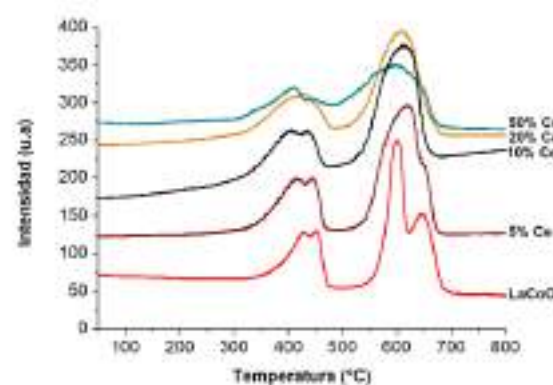


Figura 8. Curvas de RTP de las perovskitas sintetizadas por MC

En general, en los gráficos se observan 2 etapas de reducción, aunque en cada una de ellas pudieran reflejarse más de una etapa. La primera etapa de reducción se observa entre los 350 °C y 500 °C y la segunda etapa entre 600 °C y 750 °C. De acuerdo con la literatura [15][16] una primera etapa se corresponde con la formación del óxido del catión B, en este caso, óxido de cobalto (III), que estaría reduciéndose a Co²⁺ para en una segunda etapa reducirse a Co⁰ y La₂O₃. Debido a que el Ce se reduce a muy altas temperaturas, no se perciben en estos análisis efectos en la reducibilidad de la perovskita, al adicionar Ce a la estructura. Por lo que las curvas se mantienen prácticamente invariables con la aparición de ligeros ensanchamientos en los picos que se deben al aumento de energía en el sistema produciendo resistencia a la reducción debido a que con la inserción de Ce aumentan las características REDOX de la estructura por los variables estados

de oxidación en que pueden coexistir tanto el Co_3O_4 como el CeO_2 .

4. Conclusiones

Se sintetizó la serie de perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5$) por MR y MC y en el proceso de caracterización se compararon ambos métodos de síntesis, concluyéndose que aquellos sintetizados por MR resultaron más interesantes considerando una futura aplicación como catalizadores dado que se obtienen estructuras de mayor área superficial y mayor cristalinidad. Se consiguió obtener la estructura perovskita en la mitad del tiempo de molienda que el descrito en la literatura, optimizando así el tiempo de síntesis y otros parámetros que tiene en cuenta este método. Los resultados de refinamiento arrojaron que la estructura perovskita admite mayor cantidad de sustituyente en la posición A, lo que será de gran importancia a la hora de sintetizar un material con fines medioambientales, específicamente catalíticos, pues en estos casos se busca estabilidad y capacidad redox, colocando sustituyentes en la estructura original del tipo ABO_3 .

5. Agradecimientos

La realización de este trabajo fue posible gracias al soporte financiero del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (ANPC y T) San Luis, Argentina.

6. Referencias

- [1] María M. Barroso Quiroga, Bibiana P Barbero, Luis E. Cadus, *Applied Catalysis A: General*, 474 (2014) 26-33.
- [2] Matteo Guiotto, Michael Pacella, Giovanni Perin, Alessandro Iovino, Nicola Michelon, Marta Maria Natile, Antonella Glisenti, Paolo Canu, *Applied Catalysis A: General*, 499 (2015) 146-157.
- [3] Yongjin Luo, Kuncan Wang, Qinghua Chen, Yuxian Xu, Hun Xue, Qingrong Qian, *Journal of Hazardous Materials*, 296 (2015) 17-22.
- [4] G. Sinquin, J. P Hindermann, C. Petit, A. Kiennemann, *Catalysis Today*, 54 (1999) 107-118.
- [5] Gang Liu, Jiaqi Li, Kun Yang, Wenxiang Tang, Haidi Liu, Jun Yang, Renliang Yue, Yunfa Chen, *Particuology*, 19 (2015) 60-68.
- [6] L. Simonot, F Garin, G. Marie, *Applied*

Catalysis B: General, 11 (1997) 167.

- [7] S. Irusta, M. R. Pina, M. Menéndez, J. Santamaría, *Journal of Catalysis*, 179 (1998) 400.
- [8] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rosi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, *Applied Catalysis B: General*, 29 (2001) 239.
- [9] M. Gallastegi-Villa, A. Aranzaval, M. Romero-Sáez, J. A. González-Marcos, J. R González-Velasco, *Chemical Engineering Journal*, 241 (2014) 200-206.
- [10] *Revista de la Facultad de Ingeniería*. Leidy Marcela Martínez, Consuelo Montes, 31 (2014) 49-64.
- [11] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 65.
- [12] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B*, 192 (1993) 55
- [13] *Energética*. Gómez - Cuaspud, Jairo A.; Valencia - Ríos, Jesús S, 41 (2009) 5-12.
- [14] S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J. E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, 2019 (2001) 345-358.
- [15] T. Nakamura, G. Petzow, L. J. Gauckler, *Mater Res. Bull.*, 14 (1979) 649.
- [16] L. Wachowski, S. Zielinski, A. Burewicz, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 3 (1981) 217.

SÍNTESE DE CARBETO DE SILÍCIO DE ELEVADA ÁREA ESPECÍFICA E SUA APLICAÇÃO COMO SUPORTE EM CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH

Gisele Westphalen^{a,*}, Maria A. S. Baldanza^b, Antônio José de Almeida^b, Mônica A. P. da Silva^a, Victor Teixeira da Silva^b

^a LDPC/EPQB/EQ/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

^b NUCAT/PEQ/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

*E-mail: westphalen@eq.ufrj.br

Resumo

Pelo fato da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) ser uma reação extremamente exotérmica, há a necessidade de um controle fino da temperatura de reação para evitar a sinterização do catalisador. Uma alternativa que vem sendo explorada na literatura é a utilização de carbeto de silício (SiC) como suporte devido à sua elevada condutividade térmica que facilita a transferência de calor e preservação do tamanho de partícula da fase ativa. Dentre as principais metodologias de síntese do SiC destaca-se a reação de redução magnésio térmica (MRR) que utiliza baixas temperaturas (600 – 700 °C) favorecendo a formação de materiais com elevados valores de área específica. O objetivo deste trabalho foi o de sintetizar SiC via MRR modificado e avaliá-lo como suporte na SFT, utilizando cobalto como fase ativa. A modificação do método MRR consistiu no uso de sacarose como fonte de carbono ao invés do carvão ativo tradicionalmente empregado e conduziu à obtenção de SiC com área específica de 337 m² g⁻¹. O catalisador Co/SiC foi estável (X_{CO} ~ 16 %) nas condições de reação empregadas (210 °C, 2,0 MPa, H₂/CO = 2/1) e apresentou seletividade a compostos C₅₊ acima de 50 %.

Palavras chave: Carbeto de silício, Síntese de Fischer-Tropsch, catalisadores de cobalto.

Abstract

Due to extremely exothermic nature of Fischer-Tropsch Synthesis (FTS), there is a need for fine control of the reaction temperature to avoid catalyst sintering. An alternative that has been explored in the literature is the use of silicon carbide (SiC) as support because of its high thermal conductivity that facilitates heat transfer and preservation of the particle size of the active phase. The Magnesiothermic Reduction Reaction (MRR) has stands out among the main SiC methodologies and it uses low temperatures (600-700 °C) favoring the formation of materials with high specific area. The aim of this work was to synthesize SiC by modified MRR and to evaluate its use as support in FTS using cobalt as active phase. The modification of the MRR method consisted of the use of sucrose as carbon source instead of activated charcoal and led to the obtaining of the SiC specific surface area of 337 m² g⁻¹. The Co/SiC catalyst was stable (X_{CO} ~ 16 %) under reaction conditions employed (210 °C, 2.0 MPa, H₂/CO = 2/1) and it showed selectivity above 50% to C₅₊ compounds.

Keywords: Silicon carbide, Fischer-Tropsch Synthesis, cobalt catalysts.

1. Introdução

Recentemente, carbeto de silício (SiC) foi proposto como sendo um suporte eficiente para catalisadores de Síntese de Fischer-Tropsch (SFT), por favorecer elevadas conversões e seletividades de CO e C₅₊, respectivamente [1, 2]. Segundo De La Osa *et al.* [3], o SiC desloca a distribuição de hidrocarbonetos na faixa da gasolina (C₅-C₁₂) para a faixa de querosene (C₁₁-C₁₃), em comparação com suportes tradicionais como alumina.

Uma das principais desvantagens do SiC comercial está relacionada à sua baixa área específica (S_g) [4] o que limita a sua aplicação à catálise. De modo a contornar essa limitação, nos últimos anos vários estudos foram realizados visando o desenvolvimento de metodologias de síntese que permitam a obtenção de SiC com elevados valores de área específica e, portanto, que permitam a sua aplicação como suporte de catalisadores [5]. SiC com elevados valores S_g é produzido em baixa escala e com um elevado custo.

As metodologias mais utilizadas para síntese do SiC com elevada S_g são: sol-gel [6], redução carbotérmica [7], combustão direta [8] e a reação de redução magnésio térmica (MRR) [9]. A principal desvantagem dos primeiros métodos mencionados é a elevada temperatura empregada na síntese, o que limita sua aplicação para produção em larga escala, além de conduzir à obtenção de SiC com baixos valores de S_g [10]. Por outro lado, no MRR utiliza-se magnésio que atua como redutor de temperatura, o que permite a obtenção de materiais com elevados valores de S_g [11].

A síntese MRR consiste, sucintamente, na mistura em proporções adequadas de uma fonte de silício (em geral SiO₂), de um fonte de carbono (em geral carvão ativado) e magnésio metálico, a qual é aquecida entre 600 – 700 °C em atmosfera inerte. Por se tratar de uma reação de estado sólido, a mistura dos sólidos é fundamental na obtenção do produto final. Se não há um contato íntimo entre as partículas dos sólidos, fases outras que não o SiC são obtidas. Assim, para contornar este problema, o principal objetivo deste trabalho consistiu na substituição de carvão ativado por uma solução de sacarose como fonte de carbono, de modo a promover o contato íntimo com o SiO₂ e, assim, conduzir à formação de SiC de elevada pureza.

O SiC sintetizado via MRR-modificado apresentou S_g de 377 m² g⁻¹ e foi utilizado como suporte de Co. O catalisador Co/SiC foi usado na SFT tendo apresentado estabilidade e elevada seletividade a produtos C₅₊.

2. Experimental

A síntese do SiC foi realizada via MRR utilizando-se duas fontes de carbono, carvão ativado e sacarose. A metodologia utilizando carvão ativado foi baseada no trabalho de Dasog *et al.* [9]. Sílica, magnésio e carvão ativado foram misturados manualmente nas proporções adequadas e transferidos para uma barquinha de porcelana a qual foi inserida em reator tubular horizontal (Figura 1).

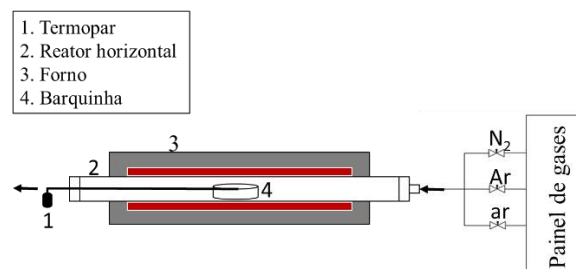


Figura 1. Representação do reator horizontal utilizado na síntese de SiC.

As reações foram realizadas sob vazão de argônio (25 mL min⁻¹) a 600 °C por 15 h. Após ser resfriada até temperatura ambiente, a mistura foi aquecida sob vazão de oxigênio a 500 °C, permanecendo na temperatura final por 30 min. Em seguida, o sólido resultante foi submetido a tratamento ácido com uma solução 5 M de HCl durante 1 h a temperatura ambiente. Foram realizados 14 experimentos variando condições operacionais como mostrado na Tabela 1, na tentativa da reprodução da síntese proposta por Dasog *et al.* [9].

A reação usando sacarose como fonte de carbono foi realizada em duas etapas, conforme proposto por Zhao *et al.* [11]. A primeira consistiu na mistura física de SiO₂, sacarose (C₁₂H₂₂O₁₁), H₂SO₄ e água destilada. A mistura foi colocada em estufa a 100 °C por 6 h e em seguida a temperatura foi aumentada para 160 °C, permanecendo o sistema nessa condição por 6 h. Após esse tratamento, a mistura foi transferida para a barquinha de cerâmica e feita a carbonização em nitrogênio em reator horizontal a 700 °C. Na segunda etapa misturou-se pó de magnésio ao composto SiO₂-C e o conjunto foi aquecido a 650 °C por 6 h em atmosfera de Ar. Finalmente, a amostra resultante foi submetida a um tratamento ácido empregando uma solução com 10 % (m/m) de ácido fluorídrico e 4 M de HNO₃ por 5 h

Tabela 1. Experimentos realizados utilizando carvão ativado.

| Exp. | Condições da síntese |
|-----------------|---|
| 1 | Vazão de gás= 25 mL min ⁻¹ N° de etapas= 1 T _{reação} = 600 °C t _{reação} = 15 h dp ^a = 190 μm T _{ácido} ^b = 25 °C Reator= tubular vertical |
| Variação | |
| 2 | Vazão de gás= 50 mL min ⁻¹ |
| 3 | Reator= tubular horizontal |
| 4 | dp ^a = 111 μm Reator= tubular horizontal |
| 5 | SiO ₂ cabosil; dp ^a = 111 μm Reator= tubular horizontal |
| 6 | T _{reação} =650 °C; dp ^a = 111 μm; t _{reação} = 6 h Reator= tubular horizontal |
| 7 | dp ^a = 111 μm; t _{reação} = 5 h Reator= tubular horizontal |
| 8 | dp ^a = 111 μm; T _{ácido} ^b = 70 °C Reator= tubular horizontal |
| 9 | N° de etapas= 2; dp ^a = 111 μm Reator= tubular horizontal |
| 10 | N° de etapas= 2; dp ^a = 43 μm Reator= tubular horizontal |
| 11 | dp ^a = 43 μm Reator= tubular horizontal |
| 12 | dp ^a = 43 μm Reator= tubular vertical |
| 13 | dp ^a = 43 μm pastilha dos reagentes |
| 14 | dp ^a = 43 μm |

^a diâmetro de partícula do magnésio.

^b temperatura do tratamento ácido.

A identificação das fases cristalinas foi efetuada empregando-se difração de raios X (DRX) em um equipamento Rigaku, modelo Miniflex, operado a 30 kV e 15 mA com radiação de CuKα ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos na faixa de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ e identificados de acordo com fichas cristalográficas do banco de dados ICDD. Assim, foi possível a determinação do tamanho de cristalito do óxido Co₃O₄ pela equação de Scherrer [12]. O tamanho do cristalito de Co⁰ foi estimado a partir do tamanho do óxido Co₃O₄ empregando-se a Eq. (1) [2, 13]:

$$d(\text{Co}^0) = 0,75 d(\text{Co}_3\text{O}_4) \quad (1)$$

A morfologia das partículas foi analisada por

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento MEV/Inspect S/FEI com filamento de tungstênio, a 20 kV de tensão. As amostras de sílica (cabosil) e de SiC foram fixadas em fita condutora dupla face e antes da análise foram metalizadas com platina, a fim de torná-las condutoras.

O SiC sintetizado via MRR-modificado foi impregnado com solução de Co(NO₃)₂.6H₂O utilizando-se o método de impregnação ao ponto úmido. Ao final da impregnação foi realizada secagem em estufa a 110 °C por 24 h e calcinação em mufla a 400 °C por 3 h. Quantidades adequadas de suporte e de sal de cobalto foram utilizadas de modo a se obter, após a etapa de redução, um catalisador contendo 10 % em massa de cobalto (10 % Co/SiC).

A determinação das propriedades texturais do suporte (SiC) e do catalisador (10 % Co/SiC) foi efetuada por fisissorção de N₂ à temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C) empregando um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2020 da Micromeritics®. As amostras foram pré-tratadas a 200 °C à vácuo com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ durante 16 h.

Anteriormente ao teste de avaliação catalítica em reator tubular, a amostra (0,300 g) foi reduzida em corrente de H₂ puro (50 mL min⁻¹) a 365 °C. Após a redução, o sistema foi resfriado até a temperatura de reação (210 °C), sob atmosfera de H₂. A reação de FT foi realizada a 2,0 MPa de pressão, razão H₂/CO = 2 e vazão de CO/H₂/N₂ de 30 mL min⁻¹. A análise da distribuição de produtos bem como a conversão de CO foram efetuadas utilizando-se cromatografia gasosa em linha durante o decorrer da reação.

3. Resultados e discussão

Dasog *et al.* [9] propuseram uma metodologia para a síntese do SiC a baixas temperaturas. O primeiro experimento efetuado procurou reproduzir o método de Dasog mas, de forma contrária ao afirmado por esse autores, não houve a formação de SiC puro tendo-se, ao invés, obtido uma mistura composta por SiC e Mg₂SiO₄. Treze experimentos adicionais foram realizados mudando-se diversos parâmetros de síntese tais como a granulometria do magnésio, temperatura do tratamento ácido, vazão de argônio, posição da barquinha no reator tubular horizontal, temperatura final de síntese e o tempo de síntese não tendo sido possível, em nenhum deles, obter-se SiC puro como atestado pelos autores.

Na Tabela 2 são apresentadas as fases cristalinas

presentes no DRX das amostras sintetizadas segundo a metodologia proposta por Dasog *et al.* [9], antes e após tratamento com ácido. O primeiro experimento (Exp. 1) é a reprodução fiel da síntese proposta Dasog *et al.* [9] e o resultado obtido difere significativamente do reportado pelos autores que só observaram a presença de SiC. Por esta razão foram avaliados os efeitos do tempo de reação (Exp. 6 e 7) e da temperatura (Exp. 7), baseados nas condições reportadas por Zhao *et al.* [11]. A diminuição do tempo de reação reduziu a intensidade das linhas de difração características de SiC bem como dos picos de difração de Mg_2SiO_4 (Exp. 6 e 7). A elevação da temperatura para 650 °C favoreceu a formação de SiC e de fases indesejadas (Si e Mg_2SiO_4) em relação à síntese realizada a 600 °C por 5 h (Exp. 5).

Tabela 2. Fases encontradas nas sínteses, antes e após tratamento ácido, utilizando carvão ativado.

| Fases encontradas | | |
|-------------------|----------------------------|---------------------------|
| Exp. | Antes do tratamento | Após tratamento |
| 1 | n.a | SiC, Mg_2SiO_4 e Si |
| 2 | SiC, Si, MgO e Mg_2Si | SiC, Mg_2SiO_4 e Si |
| 3 | n.a | SiC, Mg_2SiO_4 e Si |
| 4 | SiC, Si, Mg_2SiO_4 e MgO | SiC, Mg_2SiO_4 , Si e C |
| 5 | n.a | SiC, Mg_2SiO_4 e Si |
| 6 | SiC, Si, Mg_2SiO_4 e MgO | SiC, Mg_2SiO_4 e Si |
| 7 | SiC, Si, Mg_2SiO_4 e MgO | SiC, Mg_2SiO_4 e Si |
| 8 | SiC, Si, Mg_2SiO_4 e MgO | SiC, Mg_2SiO_4 e Si |
| 9 | MgO | n.a |
| 10 | n.a | SiO_2 |
| 11 | n.a | SiO_2 |
| 12 | n.a | Si |
| 13 | n.a | Mg_2SiO_4 , Si e MgO |
| 14 | n.a | Si e SiC |

n.a - não avaliado.

Percebe-se que em quase todos os experimentos houve, após o tratamento com ácido, a formação da fase Mg_2SiO_4 que não foi reportada por Dasog *et al.* [9]. Nota-se, também, que em diversos experimentos houve, antes do tratamento com ácido, a formação da fase cristalina Mg_2Si , a qual é eliminada após o tratamento. A formação da fase

Mg_2Si está relacionada, segundo Saedifar *et al.* [14] à mistura dos sólidos reagentes numa proporção diferente da estequiométrica. Como no presente trabalho os sólidos foram cuidadosamente pesados, então a formação do Mg_2Si só pode ser explicada por um fraco contato entre os reagentes, o que provavelmente é resultante de uma má mistura.

Como não foi possível reproduzir a metodologia proposta por Dasog *et al.* [9] mudou-se a fonte de carbono de carvão ativo para sacarose e adotou-se a metodologia de mistura reportada na seção experimental (Exp. 15). Esta metodologia conduziu à observação por DRX, após o tratamento ácido, de uma fase cristalina correspondente ao SiC, conforme apresentado na Figura 2.

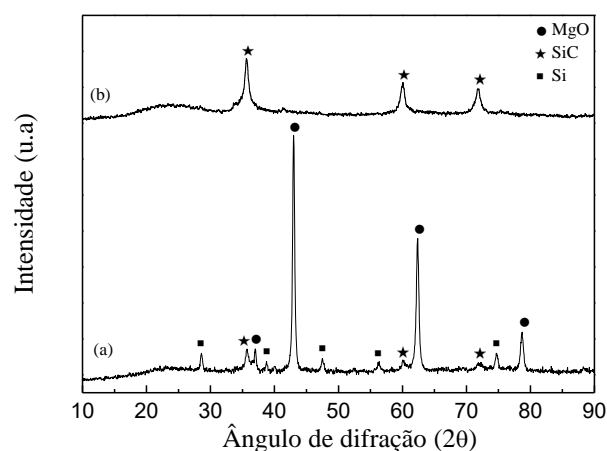


Figura 2. Difratomogramas do produto do experimento 15: antes (a) e após (b) tratamento ácido.

A Figura 3 mostra que a morfologia das partículas de sílica não é preservada, já que de esferas (SiO_2) chega-se a aglomerados de partículas que não apresentam uma geometria definida.

A área específica do SiC sintetizado via MRR-modificado foi de 337 $m^2 g^{-1}$, valor semelhante ao reportado por Zhao *et al.* [11]. Após a etapa de impregnação houve uma diminuição significativa do valor de S_g para 191 $m^2 g^{-1}$ o que pode estar associado ao entupimento e/ou bloqueio dos poros. Surpreendentemente, após a etapa de impregnação houve, além da diminuição do valor de S_g , uma perda da cristalinidade do SiC, conforme mostrado na Figura 4.

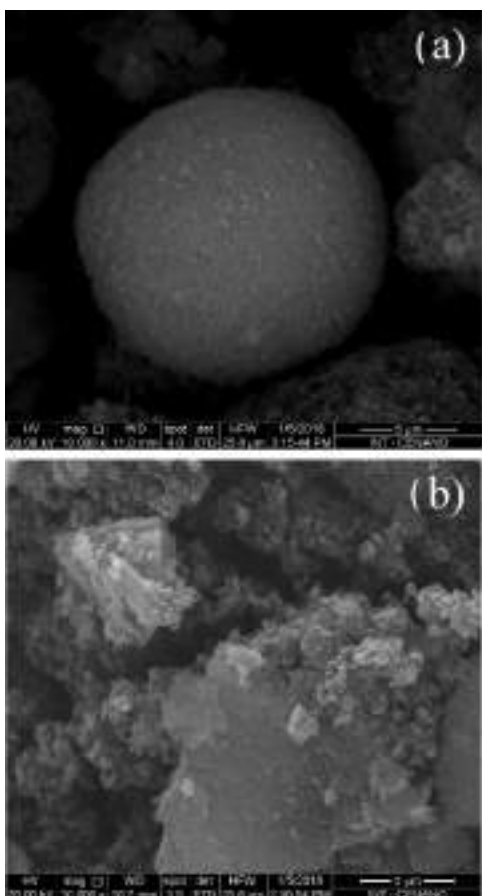


Figura 3. Micrografias de microscopia de varredura da (a) sílica cabosil e (b) SiC.

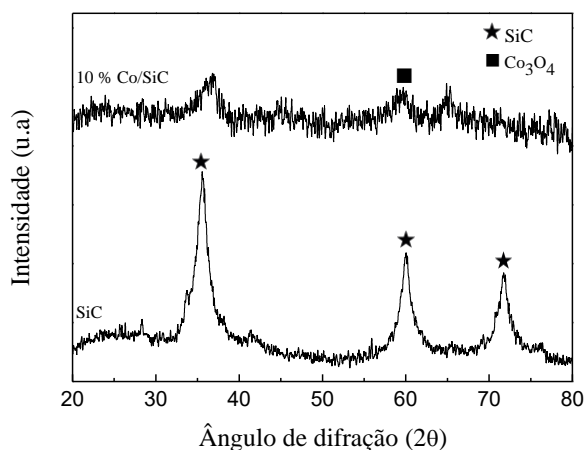


Figura 4. Difratoograma do SiC e da amostra 10% Co/SiC na forma óxido.

Ao se comparar os difratogramas do suporte com o catalisador, na Figura 4, percebe-se que além dos picos característicos do SiC existem picos de difração em $2\theta = 31,2^\circ$, $36,8^\circ$, $44,8^\circ$ e $65,2^\circ$ que são característicos do Co_3O_4 , de acordo com a ficha do banco de dados ICDD 42-1467. Pela Equação de Scherrer e utilizando o ângulo de difração mais intenso $36,8^\circ$ foi possível determinar

o diâmetro médio do cristalito de Co_3O_4 como sendo de 9,8 nm. Desta maneira, foi possível estimar o tamanho do cristalito de Co (Equação 1) como sendo de 7,3 nm.

Na Figura 5 são apresentados o perfil de conversão de CO bem como a distribuição de produtos ao longo do tempo de reação. A distribuição de produtos é apresentada por faixas, leves compõem-se de $\text{C}_2\text{-C}_4$, gasolina em $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, diesel em $\text{C}_{13}\text{-C}_{18}$ e, ceras em C_{19+} .

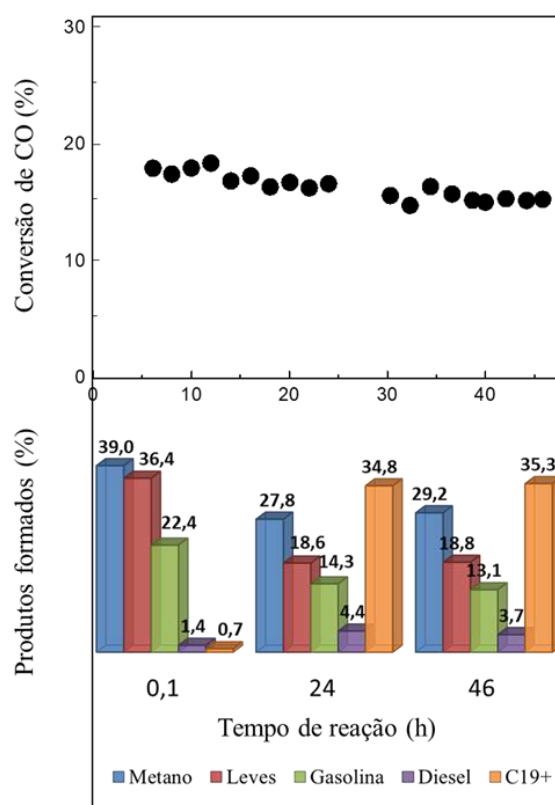


Figura 5. Conversão de CO e distribuição de produtos ao longo da reação.

Conforme pode ser visto na Figura 5, a conversão de CO se manteve estável em torno de 16 % ao longo das 46 horas de reação. A partir das análises de 0,1 h e 24 h observa-se uma redução na formação dos produtos mais leves e aumento na formação de C_{19+} . No entanto, a distribuição de produtos foi praticamente constante após 24 h de reação. Esta estabilidade pode estar relacionada à elevada condutividade térmica do SiC usado como suporte, que promove uma maior dissipação de calor no leito catalítico, conforme reportado na literatura [2, 15, 16].

4. Conclusões

A síntese do SiC via MRR utilizando carvão ativado como fonte de carbono não foi realizada

com sucesso, indicando que a metodologia reportada na literatura não é reprodutível. Todavia, SiC puro com área específica de 337 m² g⁻¹ foi obtido via MRR modificado empregando sacarose como fonte de carbono.

O emprego do SiC sintetizado como suporte em catalisador de Fischer-Tropsch se mostrou eficaz. Nas condições de reação empregadas (210 °C, 2,0 MPa, H₂/CO = 2/1) o catalisador 10 % Co/SiC sintetizado foi estável (X_{CO} ~ 16 %) e apresentou seletividade a compostos C₅₊ acima de 50 %.

5. Agradecimentos

Gisele Westphalen agradece à CAPES pela bolsa de estudos.

6. Referências

- [1] Y. Liu, B. De Tymowski, F. Vigneron, I. Florea, O. Ersen, C. Meny, P. Nguyen, C. Pham, F. Luck, C. Pham-Huu, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 393.
- [2] M. Lacroix, L. Dreibine, B. De Tymowski, F. Vigneron, D. Edouard, D. Bégin, P. Nguyen, C. Pham, S. Savin-Poncet, F. Luck, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Applied Catalysis A: General*, 397 (2011) 62.
- [3] A.R. De La Osa, A. De Lucas, A. Romero, J.L. Valverde, P. Sánchez, *Catalysis Today*, 176 (2011) 298.
- [4] J.A. Díaz, M. Calvo-Serrano, A.R. De La Osa, A.M. García-Minguillán, A. Romero, A. Giroir-Fendler, J.L. Valverde, *Applied Catalysis A: General*, 475 (2014) 82.
- [5] J.Y. Hao, Y.Y. Wang, C.W. Gong, Y.M. Tian, L.P. Liang, *Materials Research Innovations*, 19 (2015) 155.
- [6] A. Najafi, F. Golestani-Fard, H.R. Rezaie, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 75 (2015) 255.
- [7] C. Duong-Viet, H. Ba, Z. El-Berrichi, J.-M. Nhut, M.J. Ledoux, Y. Liu, C. Pham-Huu, *New Journal of Chemistry*, 40 (2016) 4285.
- [8] C. Hoffmann, P. Plate, A. Steinbrück, S. Kaskel, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 4174.
- [9] M. Dasog, L.F. Smith, T.K. Purkait, J.G.C. Veinot, *Chemical Communications*, 49 (2013) 7004.
- [10] A.S. Mukasyan, Y.C. Lin, A.S. Rogachev, D.O. Moskovskikh, *Journal of the American Ceramic Society*, 96 (2013) 111.
- [11] B. Zhao, H. Zhang, H. Tao, Z. Tan, Z. Jiao, M. Wu, *Materials Letters*, 65 (2011) 1552.
- [12] *Elements of X-Ray Diffraction*, B. D. Cullity, Addison-Wesley, Massachusetts, 1956.
- [13] A.R. de la Osa, A. Romero, F. Dorado, J.L. Valverde, P. Sánchez, *Catalysts*, 6 (2016) 98.
- [14] Z. Saedifar, A.A. Nourbakhsh, R.J. Kalbasi, E. Karamian, *Journal of Materials Science Technology*, 29 (2013) 255.
- [15] R. Philippe, M. Lacroix, L. Dreibine, C. Pham-Huu, D. Edouard, S. Savin, F. Luck, D. Schweich, *Catalysis Today*, 147 (2009) 305.
- [16] B. De Tymowski, Y. Liu, C. Meny, C. Lefèvre, D. Bégin, P. Nguyen, C. Pham, D. Edouard, F. Luck, C. Pham-Huu, *Applied Catalysis A: General*, 419 (2012) 31.

HIDROGENÓLISE DO GLICEROL EM ETILENOGLICOL E 1,2 PROPANODIOL COM CATALISADORES Ru/C: EFEITO DO PRECURSOR E DE CARVÕES DE BIOMASSA**Felipe J. L. Silveira^a, Izabela D. B. Greyc^a, João Carlos S. Soares^{a,b}, Alexandre B. Gaspar^{a,*}**^a LACAT/DICAP, Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasil^b PPGEQ, Instituto de Química, UERJ (Universidade do Estado do Rio de Janeiro), Rio de Janeiro, Brasil

*E-mail: alexandre.gaspar@int.gov.br

Resumo

Catalisadores de rutênio suportados em carvão comercial de madeira (CA) e carvão sintetizado de palha de cana de açúcar (CP), foram preparados a partir de impregnação seca utilizando RuCl₃ (C) e Ru(NO)(NO₃)₃ (N) como precursores. Essas matérias foram caracterizadas por análise textural, FRX, FTIR de piridina, TPD com He e TPR e tiveram seu desempenho testado na hidrogenólise do glicerol em reator batelada em diferentes condições de temperatura, pressão e concentração de glicerol. Na condição padrão, 200 °C, 50 bar e 10 % (v/v) glicerol, foi observado que o suporte e o sal precursor influenciam na seletividade de produtos de hidrogenólise e na taxa de reação, sendo o cloreto de rutênio e o carvão de palha de cana de açúcar os mais destacados. A atividade catalítica foi fortemente influenciada pela disponibilidade de sítios de rutênio na superfície dos catalisadores, sendo encontrada a ordem RuCAC > RuCPN > RuCAN. Os catalisadores preparados com carvão ativado comercial CA (RuCAC e RuCAN) com menos grupos carboxílicos apresentaram maior seletividade a etilenoglicol. O predomínio de sítios de Lewis em relação aos de Brønsted acarretou a formação de 1,2-propanodiol em detrimento do 1,3-propanodiol.

Palavras chave : biomassa, glicerol, carvão, hidrogenólise, rutênio**Abstract**

Ruthenium catalysts supported on commercial wood activated carbon (CA) and sugarcane straw synthesized activated carbon (CP) were prepared from dry impregnation using RuCl₃ (C) and Ru(NO)(NO₃)₃ (N) as precursors. These materials were characterized by textural analysis, FRX, pyridine FTIR, TPD with He and TPR and had their performance tested in the hydrogenolysis of glycerol in batch reactor under different conditions of temperature, pressure and glycerol concentration. In the standard condition, 200 °C, 50 bar and 10 % (v/v) glycerol, it was observed that the carrier and the precursor salt influence the selectivity of hydrogenolysis products and the reaction rate, ruthenium chloride and sugarcane the most outstanding. The catalytic activity was strongly influenced by the availability of ruthenium sites on the surface of the catalysts, and the order RuCAC > RuCPN > RuCAN was found. Catalysts prepared with commercial activated carbon CA (RuCAC and RuCAN) with fewer carboxyl groups showed higher selectivity to ethylene glycol. The predominance of Lewis sites in relation to Brønsted led to the formation of 1,2-propanediol over 1,3-propanediol.

Keywords: biomass, glycerol, carbon, hydrogenolysis, ruthenium

1. Introdução

Em vista do eventual esgotamento de combustíveis fósseis e preocupação ambiental, a necessidade de encontrar fontes de energias renováveis torna-se mais importante em todo o mundo. Biodiesel, um combustível renovável recebeu atenção considerável nos últimos anos como combustível substituto para motores a diesel, pois possui características similares ao diesel derivado do petróleo. No entanto, um dos principais problemas na produção do biodiesel é a formação de uma quantidade considerável de glicerol como subproduto [1].

Como consequência, alternativas para a transformação de glicerol em outros produtos químicos têm sido intensamente estudadas nos últimos anos. A hidrogenólise de glicerol é um desses processos para obtenção de 1,2 e 1,3-propanodiol e etilenoglicol, principalmente. Para esta reação, vários catalisadores metálicos foram explorados, incluindo Ru, Rh, Pt, Pd, Ir, Ni, Co, Cu e Ag. Especificamente, os metais nobres, isto é, Ru, Rh, Pt e Pd receberam grande atenção por causa de sua atividade catalítica superior e estabilidade hidrotérmica na hidrogenólise de glicerol [2].

Além dos suportes tradicionais (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , etc), carvão também tem sido empregado como suporte de catalisadores nesta reação [3,4]. Mais recentemente, catalisadores de Ru suportados em carvão ativado obtido de biomassa também tem apresentado atividade nesta reação [5-7].

O objetivo do trabalho foi a preparação, caracterização de catalisadores de rutênio suportados em carvão comercial e de palha de cana de açúcar e sua avaliação do desempenho deles na reação de hidrogenólise do glicerol.

2. Experimental

Suportes e preparo dos catalisadores.

Como suporte, foi empregado o carvão comercial ativado Alphacarbo G830 Super, obtido de madeira (CA), tratado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h sob fluxo de N_2 puro. Também foi utilizado o carvão ativado obtido da palha de cana-de-açúcar, fornecida pela Bioenergy Complexo Itarumã SA, Brasil. A palha moída e peneirada foi impregnada com uma solução a 85 % (p/p) de H_3PO_4 a $250\text{ }^\circ\text{C}$ (razão de H_3PO_4 /palha = 3). Depois permaneceu em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 72 h. A ativação foi realizada num reator tubular, sob fluxo de N_2 (60 ml min^{-1}) até $500\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) durante 2 h. A amostra foi lavada com água destilada e filtrada a $60\text{ }^\circ\text{C}$, até pH neutro (CP).

Catalisadores de Ru, suportados em carvão comercial (CA) e carvão a partir da palha da cana-de-açúcar (CP), foram preparados por impregnação ao ponto úmido utilizando soluções de RuCl_3 (Alfa Aesar) e $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ (Sigma Aldrich). Após impregnação, os catalisadores foram armazenados em estufa durante 24 h. Em seguida, foram reduzidos com H_2 puro (50 ml min^{-1}) a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h e armazenados. As amostras receberam a nomenclatura de acordo com a Tabela 1.

Caracterização dos suportes e catalisadores

As características texturais dos suportes dos catalisadores foram obtidas num equipamento ASAP 2020 Micromeritics a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ com as amostras previamente degaseificadas a $350\text{ }^\circ\text{C}$. A superfície específica foi obtida por BET e volume de poros por BJH. A acidez dos carvões foi determinada pela titulação de Boehm, feita por retrotitulação dos grupos ácidos presentes nos suportes. Foi utilizado 1 g de cada carvão ativado e colocou-se em contato com 25 ml de soluções NaOH $0,1\text{ Eq L}^{-1}$, Na_2CO_3 , $0,05\text{ Eq L}^{-1}$ ou NaHCO_3 $0,05\text{ Eq L}^{-1}$ sob agitação magnética por 24 h. Após este período, as soluções foram filtradas e tituladas em duplicata com solução de HCl $0,1\text{ Eq L}^{-1}$ e indicador alaranjado de metila. Assim, foram avaliados os grupos funcionais presentes nos carvões ativados: carboxílicos, lactônicos e fenólicos. A composição química dos catalisadores preparados foi determinada por fluorescência de raios x conduzida em equipamento Bruker modelo S8 Tiger dotado de tubo gerador de raios X de ródio (voltagem: 50 kV e corrente: 80 mA). A sondagem dos sítios ácidos por adsorção de piridina foi realizada nos catalisadores seguindo procedimento reportado por Pribylová e Dvorák [8]. As amostras foram secas em estufa a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e transferidas para um dessecador contendo um becher com piridina. O dessecador foi mantido a temperatura ambiente e fechado por duas semanas antes da análise. Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho modelo Nicolet IS 50 com uma resolução de 4 cm^{-1} , 32 scans e pastilha de 3% KBr com diluição de (500:1). Os perfis de dessorção à temperatura programada foram obtidos em um equipamento com detector de condutividade térmica modelo Autochem modelo 2920. Amostras de 0,1 g foram aquecidas de $35\text{ }^\circ\text{C}$ até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sob o fluxo de He (50 mL min^{-1}). O CO_2 dessorvido foi monitorado através de um espectrômetro de massas ($m/e=44$). As análises de redução a temperatura programada (TPR) foram realizadas num equipamento com detector de condutividade térmica. Após o

tratamento a 150 °C sob fluxo de N₂ (50 ml min⁻¹) por 30 min e resfriamento até temperatura ambiente, os catalisadores foram submetidos à redução sob fluxo de 10 % H₂/N₂ (50 ml min⁻¹) até 150 °C, mantido nesta temperatura por 30 min.

Hidrogenólise do glicerol

A hidrogenólise do glicerol foi conduzida em um reator PARR Instruments com capacidade de 300 mL. Em cada reação foi utilizado 0,5 g de catalisador, que foi previamente reduzido in situ à 150 °C por 30 min. sob o fluxo de 50 mL min⁻¹ de H₂. Após a redução, o sistema for resfriado sob o fluxo de N₂ até temperatura ambiente. Em seguida foram introduzidos 100 mL de uma solução aquosa 10 % (vol.) de glicerol (Sigma Aldrich). A reação foi realizada a 200 °C sob pressão de 50 bar de H₂ e agitação de 600 rpm durante 6 h. Alíquotas foram retiradas em intervalos regulares de 1 h e analisadas em cromatógrafo a gás com detectores FID e TCD e espectrômetro de massas 5975C Agilent acoplado. O catalisador RuCPN também teve a sua performance avaliada sob as seguintes condições: uma reação reutilizando o catalisador, com as mesmas condições padrão e a outra conduzida à 40 bar e 250 °C. A conversão (C(%)) e a seletividade (S(%)) foram calculadas conforme as equações:

$$C(\%) = \frac{(\text{mols de todos os produtos}) \times 100}{(\text{mols de reagente e produtos})}$$

$$S(\%) = \frac{(\text{mols de um produto}) \times 100}{(\text{mols de reagente e produtos})}$$

3. Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta as razões atômicas globais da análise de FRX dos catalisadores preparados e reduzidos. O teor de fósforo proveniente do agente de ativação química H₃PO₄ é maior no carvão a base de palha de cana (CP) do que no de madeira (CA). Os catalisadores apresentaram teores de rutênio próximos a 1% (p/p), com exceção do RuCAC em função do caráter higroscópico do reagente RuCl₃.

Tabela 1 - Catalisadores e composição química.

| Cat. | Sup. | Sal | Ru ^a | P ^a | Cl ^a |
|-------|------|---------------------------------------|-----------------|----------------|-----------------|
| RuCAC | CA | RuCl ₃ | 0,6 | 1,7 | 0,6 |
| RuCAN | CA | Ru(NO)(NO ₃) ₃ | 0,9 | 1,6 | - |
| RuCPN | CP | Ru(NO)(NO ₃) ₃ | 0,8 | 2,8 | - |

^a% p/p.

O catalisador RuCAC, preparado com RuCl₃ apresentou cloro residual mesmo após redução. Embora a literatura reporte queda do teor de cloro em tratamento com H₂ [9, 10], nosso grupo de

pesquisa já havia observado resultado contrário em catalisadores Ru/ZnO/Al₂O₃ [11].

A Tabela 2 apresenta os resultados da titulação de Boehm dos carvões. Esses valores representam os grupos ácidos carboxílicos, fenólicos e lactônicos na sua superfície. Os resultados mostram que o carvão (CP) apresentou uma concentração mais elevada (três vezes) de grupos carboxílicos, que são sítios ácidos mais fortes, enquanto que a amostra de carvão (CA) exibe a acidez mais fraca (predominantemente grupos fenólicos). No entanto, os números totais de sítios ácidos são comparáveis.

Tabela 2 ó Acidez (Boehm) e análise textural.

| Sup. | Grupos Ácidos (mEq g ⁻¹) ^a | | | S _{BET} (m ² g ⁻¹) |
|------|--|------|------|--|
| | Ph | L | C | |
| CA | 0,80 | 0,14 | 0,36 | 1222 (1,0) |
| CP | 0,19 | 0,15 | 0,97 | 1279 (1,6) |

^aPh=fenólicos, L=lactônicos e C=carboxílicos.

A Tabela 2 também apresenta as superfícies específicas dos suportes CA e CP. Os números em parênteses se referem aos volumes de poros dos suportes em cm³ g⁻¹. Ambos os valores são compatíveis com a literatura para carvões ativados quimicamente. Foram observadas isotermas modificadas do tipo IV com loop de histerese iniciando na pressão relativa de 0,4 indicando larga distribuição de tamanho de poros.

Na análise de FTIR de carvão ativado, segundo a literatura [12], na região situada entre 16656 1760 cm⁻¹, é observada a presença de grupos carboxílicos ou lactonas. A Figura 1 apresenta a análise de FTIR dos catalisadores reduzidos.

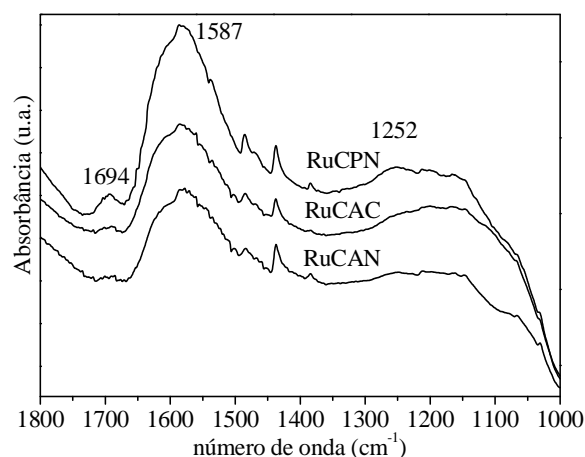


Figura 1 ó Espectros de infravermelho para os catalisadores RuCPN, RuCAC e RuCAN.

Como pode ser observado, o catalisador RuCPN apresenta uma elevação nesta região, em

1694 cm^{-1} , resultado de acordo com a titulação de Boehm, onde o carvão CP (suporte para o catalisador RuCPN) possui quase três vezes mais grupos carboxílicos do que o carvão CA. Também são observadas para ambas amostras, bandas a 1587 e 1252 cm^{-1} atribuídas a quinonas e lactonas, éteres, fenóis e anidridos carboxílicos, respectivamente. De acordo com a literatura [12], o carvão ao ser aquecido por uma atmosfera inerte pode liberar CO e CO_2 por decomposição de grupos oxigenados na superfície do carvão que conferem características ácidas ao material.

Segundo o perfil de CO_2 para o catalisador RuCPN (preparado a partir do carvão CP), apresentado na Figura 2, há um pequeno pico entre 100 e 150 $^\circ\text{C}$ onde há a liberação do CO_2 proveniente de grupos carboxílicos [12]. Este resultado está de acordo com a titulação de Boehm e a análise de FTIR. Além disso, para os três catalisadores existem dois picos significativos, o primeiro entre 250 e 400 $^\circ\text{C}$ e o segundo entre 600 e 850 $^\circ\text{C}$ resultantes da liberação de CO_2 provenientes de grupos lactônicos, e assim também de acordo com a titulação de Boehm.

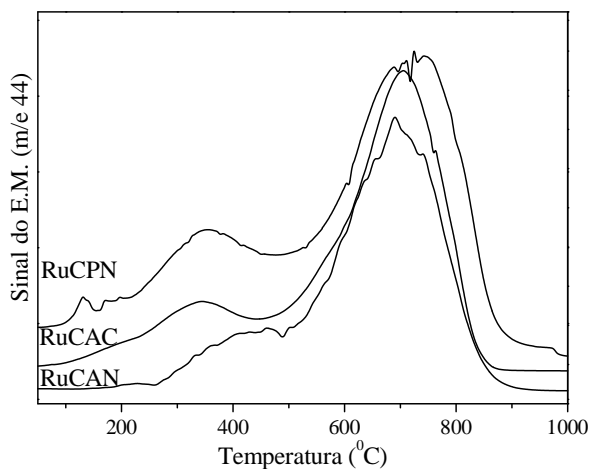


Figura 2 - TPD de He: fragmento CO_2 .

Foram realizadas análises de FTIR de piridina adsorvida em pastilha de KBr. A Figura 3 mostra quatro bandas a 1440, 1490, 1540 e 1790 cm^{-1} . Segundo a literatura [13], esses picos correspondem aos sítios ácidos de Lewis, o somatório de sítios de Lewis mais Brønsted, sítios ácidos de Brønsted e à presença de grupos carbonílicos superficiais respectivamente. A análise mostra maior intensidade da banda a 1490 cm^{-1} referente à somatória dos sítios ácidos no catalisador RuCPN.

Os perfis de TPR para os três catalisadores estão exibidos na Figura 4. O TPR foi realizado de 35 $^\circ\text{C}$ até 150 $^\circ\text{C}$, permanecendo neste patamar

por 30 minutos num equipamento com detector TCD. Esta temperatura foi escolhida por ter sido a temperatura do pré-tratamento de redução ao final do preparo dos catalisadores. Em análises anteriores de TPR com espectrometria de massas, verificou-se que não há gaseificação destes carvões formando metano (CH_4) até esta temperatura [7]. Como as amostras foram previamente reduzidas e armazenadas, é possível alguma oxidação de espécies de rutênio superficial que precisa ser reduzido novamente in situ no reator Parr a 150 $^\circ\text{C}$.

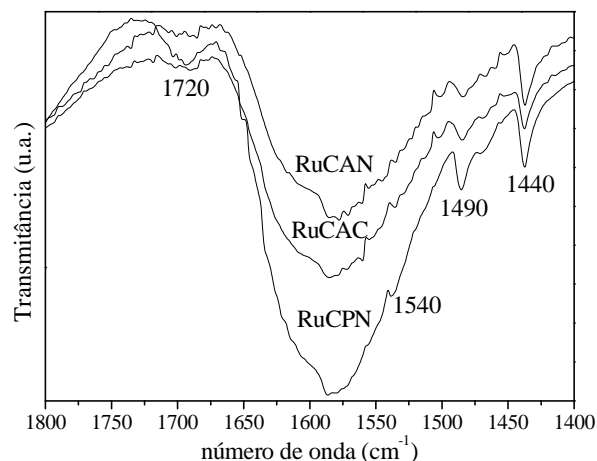


Figura 3 ó Espectros de infravermelho após contato dos catalisadores com piridina.

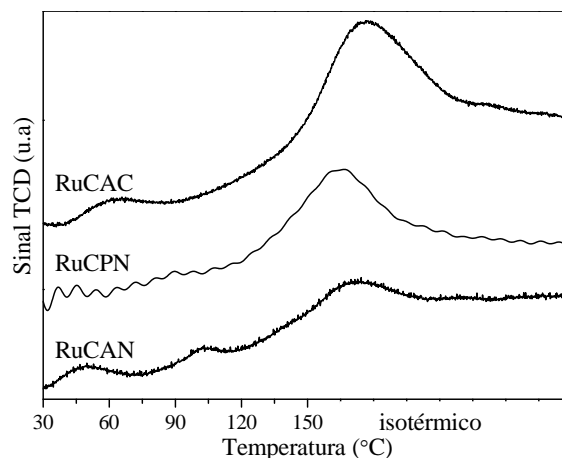


Figura 4 ó Perfis de TPR para os três catalisadores.

No intervalo de 100 a 125 $^\circ\text{C}$ e avançando para a região isotérmica a 150 $^\circ\text{C}$, é verificado a presença de um pico referente à redução do RuO_2 a Ru^0 . O catalisador RuCAC mostra um pico maior de consumo de H_2 que pode ter contribuição da eliminação de espécies de cloreto não removidas durante o preparo do catalisador. Também foi constatada a presença de cloreto por FRX mesmo após o preparo e redução prévia do catalisador (Tabela 1). Entretanto, como foi usado um detector de condutividade térmica, não é

possível atribuir corretamente a origem do maior consumo de H₂ no perfil do catalisador RuCAC. Os valores de consumo de H₂ e grau de redução considerando a reação de RuO₂ são apresentados na Tabela 3. De acordo com esses dados de redução de partículas de Ru oxidadas após o preparo dos catalisadores e levando em conta que esse fenômeno deve ser mais favorável na superfície, os resultados sugerem a seguinte ordem de dispersão metálica nas amostras: RuCAC > RuCPN > RuCAN.

Tabela 3 Consumo de H₂ no TPR e % de Redução (R) para os três catalisadores.

| Cat. | H ₂ (mmols H ₂ gRu ⁻¹) | R ^a |
|-------|--|----------------|
| RuCAC | 16,1 | 81,5 |
| RuCAN | 3,4 | 17,0 |
| RuCPN | 7,1 | 35,7 |

^aR=% de redução, considerando a reação:
RuO₂+4H₂ → Ru+2H₂O 19,8 mmols H₂ gRu⁻¹.

Os resultados da taxa inicial de reação, seletividade em etilenoglicol (EG), 1,2 propanodiol (1,2P) e outros produtos de hidrogenólise, principalmente 1-propanol (1PO) e 2-propanol (2PO) são mostrados na Tabela 4 após 6 h. O catalisador mais ativo foi o RuCAC, seguido do RuCPN e RuCAN. Para a reação de hidrogenólise, contribuem sítios metálicos e ácidos. Assim, os dados de atividade estão de acordo com os dados de disponibilidade de sítios metálicos (dispersão) da Tabela 3. Observa-se assim, tanto na dispersão metálica quanto na atividade catalítica a influência do precursor e do carvão, sendo o cloreto e o carvão da palha de cana os mais destacados.

Tabela 4 - Taxa de reação e seletividades.

| Cat. | Taxa de reação ^a | Seletividade (%) | | |
|-------|-----------------------------|------------------|------|--------|
| | | EG | 1,2P | Outros |
| RuCAC | 1222 | 41 | 41 | 18 |
| RuCAN | 676 | 43 | 35 | 22 |
| RuCPN | 959 | 38 | 35 | 27 |

^a(mmols glicerol gRu⁻¹ h⁻¹).

A comparação da taxa de reação com dados da literatura é difícil pelas diferentes condições empregadas. Gallegos-Suarez e col. [5] encontraram taxas de reação menores (100 mmols glicerol convertidos gRu⁻¹ h⁻¹) para catalisadores Ru/C com 4% Ru, 80 bar e após 24 h.

Os resultados de maior dispersão de rutênio e atividade na hidrogenólise de glicerol para catalisadores a base de cloreto também são reportados por outros autores em suportes óxidos

[14]. No entanto, o mesmo comportamento não é exibido quando o suporte é um carvão ativado. Gallegos-Suarez e col. [5] observaram que a dispersão não se altera em função do sal precursor (nitrato ou cloreto), mas é afetada negativamente pela quantidade de grupos carboxílicos no carvão. Assim, a maior quantidade de grupos carboxílicos do catalisador RuCPN afetaria negativamente tanto a dispersão quanto a atividade.

Com relação à distribuição de produtos, a maior seletividade para a formação do etilenoglicol dos catalisadores preparados usando suporte CA está relacionada à menor população de grupos carboxílicos e maior dispersão de sítios metálicos. O aumento da seletividade a outros produtos no catalisador RuCPN está associada à maior porção de grupos carboxílicos no suporte CP [6].

Considerando a distribuição de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, segundo Oh e col. [15], a presença de sítios de Brønsted promove a remoção da hidroxila secundária do glicerol gerando 1,3-propanodiol. Conforme a Figura 3, os carvões ativados deste estudo apresentam maior contribuição de sítios de Lewis, levando à formação de 1,2-propanodiol.

O catalisador RuCPN recuperado da reação anterior foi reutilizado nas mesmas condições de temperatura, pressão e razão volume de glicerol/massa de catalisador. O resultado mostrou que o catalisador reutilizado apresentou o mesmo desempenho do catalisador fresco.

Também foi investigado o efeito da concentração de glicerol em água na reação de hidrogenólise. Na Figura 5 é observada diminuição da conversão de glicerol quando há um aumento na sua concentração. A diminuição substancial na conversão de glicerol pode ser devida ao número limitante de sítios catalíticos em concentrações mais elevadas de glicerol [16].

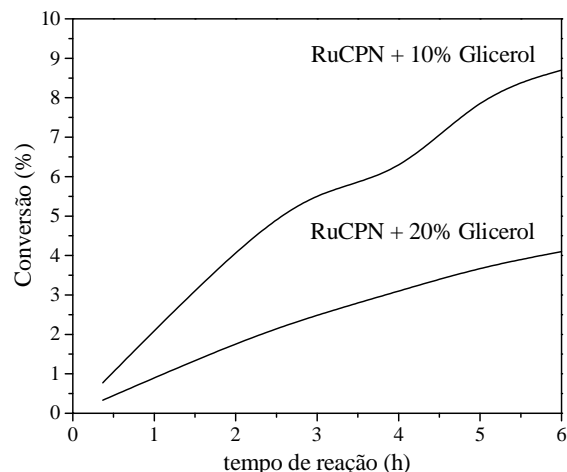


Figura 5 - Conversão de glicerol x tempo para o catalisador RuCPN variando a concentração.

Foi realizado um ensaio a 40 bar e 250 °C com o catalisador RuCPN. Comparando com o ensaio a 50 bar e 200 °C, o primeiro mostrou preferencialmente a formação de produtos relativos a quebra de ligação C-O em relação a quebra de ligações C-C como pode ser observado para as Figuras 6 e 7. A variação simultânea na pressão e temperatura conduziu a formação de acetona e propanal, e ao aumento na seletividade do 1,2 propanodiol (1,2PD). Também foi observada queda na seletividade do etilenoglicol.

O aumento da pressão de H₂ de 40 para 50 bar provoca diminuição na conversão, 42 e 9 %, respectivamente. Isso indica que na maior pressão o H₂ compete com a reabsorção do intermediário acetol nos sítios ativos do catalisador diminuindo a conversão, conforme Rode e col. [16].

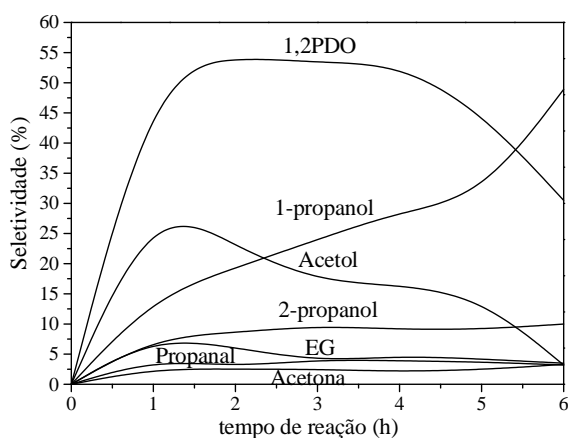


Figura 6 - Seletividade dos produtos de hidrogenólise do glicerol (40 bar e 250 °C).

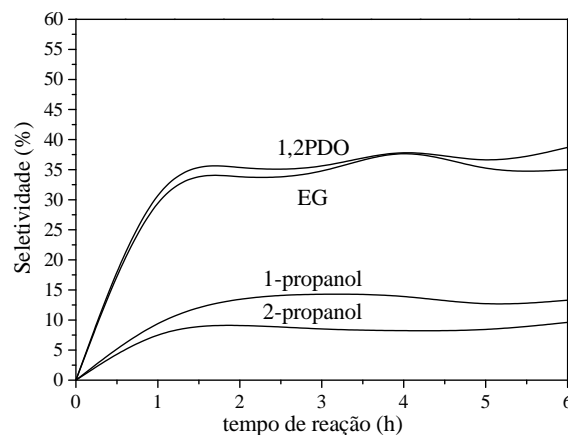


Figura 7 - Seletividade dos produtos de hidrogenólise do glicerol (50 bar e 200 °C).

4. Conclusões

Um carvão ativado preparado a partir de palha de cana de açúcar utilizado como suporte resultou num catalisador Ru/C de performance superior a outro comercial de madeira. A influência do sal de rutênio assim como o suporte foi verificada na hidrogenólise do glicerol. Os resultados mostraram que enquanto a dispersão do rutênio é

predominante para a atividade catalítica, a acidez superficial sejam grupos de ácidos carboxílicos do carvão ou sítios ácidos de Lewis afetam a distribuição de produtos. O catalisador com mais grupos carboxílicos apresentou menos EG e mais 1PO e 2PO enquanto a acidez de Lewis levou à formação de 1,2PD em detrimento de 1,3PD.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e CAPES pelas bolsas concedidas e à Profa. Fátima M.Z. Zotin (UERJ) pelas análises de TPD.

6. Referências

- [1] M.M. Gui, K.T.Lee, S. Bhatia, *Energy*, 33 (2008) 1646.
- [2] S. Wang, K. Yin, Y. Zhang, H. Liu, *ACS Catal.*, 3 (2013) 2112.
- [3] E. van Ryneveld, A.S. Mahomed, P.S. van Heerden, M.J.Green, H.B.Friedrich, *Green Chem.*, 13 (2011) 1819.
- [4] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *J. Catal.*, 240 (2006) 213.
- [5] E. Gallegos-Suarez; M. Pérez-Cadenas; A. Guerrero Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, A. Arcoya, *Appl. Surf. Sci.*, 287 (2013) 108.
- [6] E. Gallegos-Suarez, A. Guerrero-Ruiz, I.R. Ramos, A. Arcoya, *Chem. Eng. J.*, 262 (2015) 326.
- [7] I. D. B. Greyc, J.C.S. Soares, F.P. Silva, T.R.S. Bittencourt, L.R. Meneghel, R. Santos, L. Travalloni, A.B.Gaspar, *Anais do 18º Congresso Brasileiro de Catálise*, Arraial d'Ajuda, Brasil, 2015, 1.
- [8] L. Pribylová, B. Dvorák, *J. Chromatography A*, 1216 (2009) 4046.
- [9] Z.H. Sheng, I. Koji, A. Ken-Ichi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 219 (2001) 235.
- [10] E. David, M. Juan, R. Gloria, R Luis, *Appl. Catal. A:Gen.*, 366 (2009) 342.
- [11] A.H.A. Gonçalves, J.C.S. Soares, L.R.R. Araújo, F.M.Z. Zotin, F.M.T. Mendes, A.B. Gaspar, *Anais do 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise*, Ouro Preto, Brasil, 2018, 1.
- [12] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Carbon*, 37 (2007) 1379.
- [13] Xin Q, Liang C H., *Petrochemical Technology*, 30(2) (2001) 157.
- [14] E.S. Vasiliadou, E. Heracleous, I.A. Vasalos, A.A. Lemonidou, *Applied Catalysis B: Environmental*, 92 (2009) 90.
- [15] J. Oh, S. Dash, H. Lee, *Green Chem.*, 13 (2011) 2004.
- [16] C.V. Rode, A.A. Ghalwadkar, R.B. Mane, A.M. Hengne, S.T. Jadkar, N.S. Biradar, *Organic Proc. Res. & Dev.*, 14 (2010) 1385.

ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO- SULFONADO COMO CATALIZADOR EN LA ETERIFICACIÓN DEL GLICEROL CON *TERT*-BUTANOL

Cristian Miranda^{ac}, Julian Urresta^{a*}, Alfonso Ramírez^b, Alexander Sasche^c Ludovic Pinard^c, Yannick Pouilloux^c

^a *Laboratorio de Investigación en Catálisis y Procesos (LICAP), Universidad del Valle, Cali, Colombia*

^b *Grupo de Investigación en Catálisis, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia*

^c *Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (ICM2P), Poitiers Cedex – France*

*E-mail: julian.urresta@correounivalle.edu.co

Resumen

Se sintetizó óxido de grafeno (OG) a partir de la oxidación de grafito por dos rutas diferentes: un método que emplea ultrasonido para promover la exfoliación, A, y el otro por medio del método de Hummers modificado realizando una preoxidación del grafito, B; posteriormente, se evaluó la influencia del proceso de sulfonación del OG en la eterificación del glicerol con *tert*-butanol, previa reducción química, donde los resultados muestran un favorecimiento en la generación de grupos -SO₃ en la superficie utilizando ácido sulfanílico (formación de una sal de diazonio *in situ*) por encima de una sulfonación directa con ácido sulfúrico y por tanto, una mejor conversión del glicerol (hasta 77%) con selectividades de 27% en la obtención de *di-tert*-butil éter de glicerol (DTBG) y *tri-tert*-butil éter de glicerol (TTBG).

Palabras clave: óxido de grafeno, óxido de grafeno sulfonado, eterificación de glicerol, *tert*-butanol.

Abstract

Graphene oxide (OG) was obtained from the oxidation of graphite by two different routes: one method that uses ultrasound to promote exfoliation, A, and the other using the modified Hummers method that performs a preoxidation of graphite, B; Subsequently, the influence of the OG sulfonation process on glycerol etherification with *tert*-butanol was evaluated (after the chemical reduction) where the results show a favoring in the generation of -SO₃ groups on the surface using sulfanilic acid (formation of a diazonium salt *in situ*) above direct sulfonation with sulfuric acid and, therefore, a better conversion of glycerol (up to 77%) with selectivities of 27% in the production of *di-tert*-butyl ether of glycerol (DTBG) and *tri-tert*-butyl glycerol ether (TTBG).

Keywords: graphene oxide, sulfonated graphene oxide, glycerol etherification, *tert*-butanol.

1. Introducción

La cantidad de glicerol usada en alrededor 1500 aplicaciones es de aproximadamente 160000 toneladas al año en todo el mundo. De acuerdo a algunas estimaciones, la producción del glicerol en el año 2020 será seis veces más alta que la demanda global [1, 2]. La transformación del glicerol en productos de valor agregado, podrían minimizar este problema. Una ruta para valorizar este poliol, es mediante la conversión a éteres de glicerol, los cuales pueden ser usados como aditivos para combustible, intermediarios en la industria farmacéutica y surfactantes no iónicos [3-5]. Mediante la eterificación con *tert*-butanol, es posible obtener *mono-tert*-butil éter de glicerol (MTEG), *di-tert*-butil éter de glicerol (DTEG) y *tri-tert*-butil éter de glicerol (TTEG), donde los dos últimos son los más deseados para obtener aditivos por ejemplo.

La eterificación entre dos alcoholes es una reacción catalizada por ácidos. El uso de catalizadores homogéneos fuertes como el ácido sulfúrico [6] causa corrosión y problemas ambientales. Esto podría ser solucionado utilizando un catalizador sólido ácido como las resinas de intercambio iónico, pero esta presenta dos grandes inconvenientes: una baja área superficial y una pobre estabilidad térmica [7]. En este sentido, se han empleado otros catalizadores como las zeolitas [8, 9], tratando de minimizar estos inconvenientes. Un inconveniente propio de la reacción es la generación de agua como subproducto, razón por la cual se deben emplear sólidos ácidos capaces de tolerar la presencia de agua. En este sentido, Ji, J. y colaboradores [10], mostraron que el grafeno sulfonado podría ser catalogado como un catalizador que tolera el agua, exhibiendo además una alta actividad catalítica en reacciones que requieren catálisis ácida como la hidrólisis del acetato de etilo.

En este sentido, el presente estudio tiene como objetivo la obtención de óxido de grafeno y la posterior comparación en la funcionalización con grupos $-SO_3$ que sean capaces de ofrecer grupos ácidos y evaluarlos en la eterificación del glicerol con *tert*-butanol.

2. Experimental

2.1.1 Síntesis del óxido de grafeno A

La síntesis del OGA se realizó mediante la combinación de los métodos empleados por Marcano et al. [11] y ultrasonido. Inicialmente se tomó 3 g de grafito y se agregó 9 g de $KMnO_4$, posteriormente se adicionó lentamente y en baño

de hielo 100 mL de una solución 9:1 de $H_2SO_4:H_3PO_4$ y se dejó bajo agitación constante, a continuación la solución resultante se llevó a ultrasonido por 3 h a 50 °C, luego se retiró del ultrasonido y se dejó bajo agitación en baño de agua, para agregar nuevamente 9 g de $KMnO_4$ lentamente. Se dispuso nuevamente en ultrasonido por 3 h a 50 °C, en donde pasado este tiempo se agregan 3 mL de H_2O_2 en 100 mL de agua desionizada (DI). Los productos de la reacción se centrifugan durante 15 minutos a 4000 rpm y el sólido obtenido se lava con 250 mL de una solución (1:10) de HCl en agua DI, luego se lava con agua DI hasta pH 6 para posteriormente lavar con etanol. El óxido de grafeno obtenido (OGA) de color marrón se secó a 80 °C en un horno de convección hasta sequedad.

2.1.2. Síntesis del óxido de grafeno B

2 g de grafito fueron mezclados con 5 mL de H_2SO_4 , 1 g de $K_2S_2O_8$ y 1 g de P_2O_5 . La mezcla resultante fue calentada a 80 °C por 2 h. Luego, el sólido fue filtrado y lavado con suficiente agua DI, 100 mL de metanol y 200 mL de acetona. El sólido fue secado a 60 °C durante toda la noche. Posteriormente, se tomó 2.15 g de este sólido y se mezcló con 55 mL de H_2SO_4 a 0 °C y se añadió muy lentamente 7.46 g de $KMnO_4$. Se continuó con la agitación a 35 °C y transcurridas 2 h, la mezcla fue enfriada nuevamente a 0 °C, seguido de la adición de 5.9 mL de H_2O_2 en 80 mL de agua DI. El óxido de grafeno (OGB) de color marrón fue finalmente centrifugado y lavado con suficiente agua DI. Se dejó en un horno a 80 °C hasta sequedad.

2.2 Reducción del OG

La reducción de OGA y OGB fue realizada químicamente empleando hidracina; para ello, 500 mg de OGA fue dispersado con la ayuda de ultrasonido en 500 mL de agua DI durante 2 h. 12 mL de una solución de Na_2CO_3 al 5% fue añadida para alcanzar un pH de 9, luego se agregó cloruro de hidracina (41.2 del peso total) y se dejó la mezcla en reflujo por 24 h. Pasado este tiempo, el sólido resultante fue filtrado y lavado con suficiente agua DI, 200 mL de metanol y 200 mL de acetona. El sólido de color negro fue secado a 80 °C durante toda la noche. El mismo procedimiento fue repetido para el OGB, obteniendo los sólidos denotados como OGAh y OGBh respectivamente.

El OGB fue reducido empleando otros dos métodos: ácido acórbico y Zn en HCl. Para el primer caso, 500 mg de OGB fueron dispersados

en 500 mL agua DI durante 2 h en ultrasonido. Posteriormente, 8 g de ácido ascórbico fueron adicionados lentamente a 80 °C y dejado en agitación durante 1 hora. Para la segunda reducción, se repitió el proceso de dispersión de 500 mg de OGB en 500 mL de agua DI, pero esta vez se añadió Zn en polvo (1 g) y 5 mL de HCl concentrado. La mezcla se mantuvo en agitación durante 1 hora. Luego el sólido fue filtrado, lavado con agua DI suficiente y puesto en un horno convencional a 80 °C hasta la sequedad. Los sólidos obtenidos se denotan como OGBa y OGBz respectivamente.

2.3 Sulfonación del OGA y OGB

Para la sulfonación del OGA, se emplearon dos métodos diferentes: sulfonación directa con H₂SO₄ y por medio de la generación de una sal de diazonio. En la sulfonación con el ácido sulfúrico, a 1 g de OGA se añadió 20 mL de H₂SO₄ concentrado, y esta mezcla fue calentada a 180 °C durante 16 h bajo atmósfera de N₂, obteniendo el OGAs1. En el segundo método, 546 mg de OGA fueron sonicados en 40 mL de agua DI por 2 h, luego 947 mg de NaNO₂ y 789 mg de ácido sulfanílico fueron agregados y se dejó la mezcla bajo agitación constante y a temperatura ambiente durante 24. Una vez transcurrido este periodo, el sólido fue lavado con HCl 1 M, suficiente agua DI y 200 mL de acetona. El sólido fue secado a 60 °C durante toda la noche. De este proceso se obtuvo OGAs2. El último método se empleó en la sulfonación del OGB reducido por todos los métodos descritos en el literal 1.2 obteniendo OGBhS2, OGBaS2 y OGBzS2.

2.4. Caracterización de los catalizadores

Por medio de la Espectroscopía de Raman, se comprueba la eficiencia en la obtención del OGA y el GOB. La fisisorción de N₂ ayudará a estudiar el área superficial de los catalizadores por el método BET. La morfología de los sólidos es estudiada por microscopía electrónica de transmisión (MET). La acidez resultante será estudiada por medio de la adsorción-desorción de amoníaco (TPD-NH₃), apoyados en el respectivo análisis elemental. Finalmente la estabilidad térmica será determinada por análisis termogravimétrico (ATG).

2.5. Reacción de eterificación de glicerol con *tert*-butanol

La reacción de eterificación fueron llevada a cabo

en un autoclave de vidrio con agitador (15 mL) equipado con un controlador de temperatura y presión. La velocidad de agitación fue fijada en 1200 rpm para prevenir limitaciones difusionales. 2.79 g de glicerol y 9.00 g de *tert*-butanol (relación glicerol/*tert*-butanol de 0.25) y una carga de 7.5% de catalizador (referido al peso total del glicerol), fueron utilizados en cada reacción. La temperatura de reacción establecida fue de 90 °C y varias alícuotas fueron tomadas en el transcurso de 10 h. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases empleando un Agilent 6890, una columna DB-WAX y un detector FID. Butanol fue empleado como estándar interno. Los factores de respuesta del glicerol, MTEG (3-*tert*-butoxi-1,2 propanodiol y 2-*tert*-butoxi-1,3 propanodiol), DTEG (2,3-di-*tert*-butoxi-1-propanol y 1,3-di-*tert*-butoxi-2-propanol) fueron determinados por calibración con los estándares. MTEG y DTEG, los cuales no son disponibles comercialmente, fueron separados de los productos de eterificación por cromatografía en columna (1:9 acetato de etilo/éter de petróleo) e identificados por ¹H RMN.

3. Resultados y discusión

La Figura 1, muestra los espectros Raman del grafito, óxido de grafeno obtenido por el método A y por el método B, así como también los procesos de reducción efectuados sobre estos materiales; Tanto el método A y el método B, conducen a la formación de óxido de grafeno al evidenciarse la aparición del pico a 1354 cm⁻¹, correspondiente a la morfología desordenada (defectos) en las hojas producida por el proceso de oxidación del grafito.

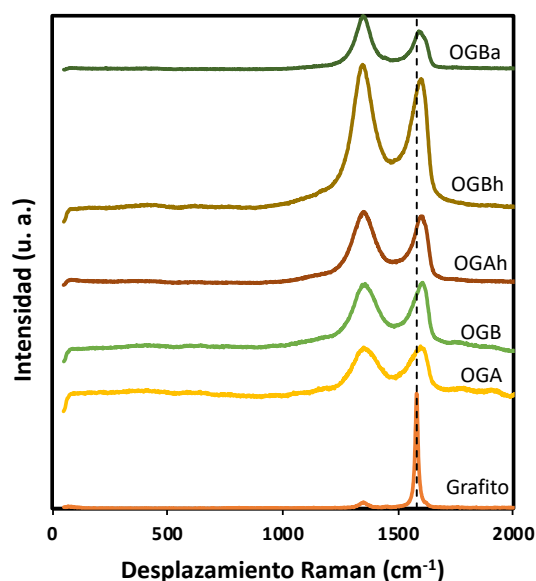


Figura 1. Espectros Raman de los sólidos obtenidos.

En la Figura 2 se observan las micrografías MET del grafito, OGA y OGB ; Los resultados muestran láminas delgadas en el óxido de grafeno, mientras que en el material de partida existe aglomeración de láminas.



Figura 2. Micrografías MET de grafito, a); OGA, b); OGB, c).

El área superficial de estos materiales, resultó ser muy baja ($<5 \text{ m}^2/\text{g}$), sugiriendo la ausencia de porosidad.

La estabilidad térmica de OGBas2 fue comparada con el OGBa y el Amberlyst 15, sugiriendo una mejor estabilidad de los grupos $-\text{SO}_3$ en el óxido de grafeno reducido (con ácido ascórbico)- sulfonado que el Amberlyst 15.

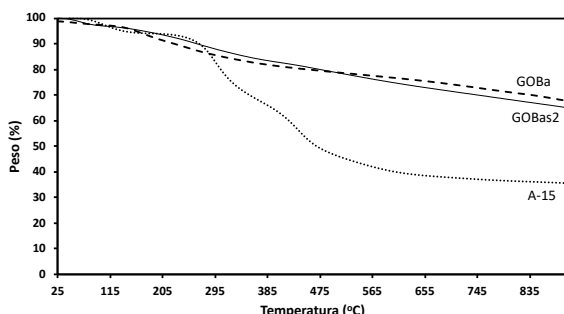


Figura 3. Análisis termogravimétrico de Amberlyst 15, GOBa y GOBas2.

Los resultados de la evaluación catalítica, evidencian en primer lugar diferencias en el proceso de sulfatación del OGA, los cuales se pueden observar en la Tabla 1. Así mismo se presentan los resultados obtenidos con el Amberlyst 15 (A15), el cuál fue empleado como catalizador referencia en la eterificación del glicerol con *tert*-butanol. En la selectividad, el valor entre paréntesis muestra la cantidad de TTEG obtenido.

La sulfonación por el método 2, conduce a una mayor conversión de glicerol, así como de selectividad hacia DTEG. A continuación, se

presenta la influencia del proceso de reducción, previa sulfonación por el método 2.

Tabla 1. Eterificación de glicerol empleando OGA sulfonado por método 1 y 2.

| Catalizador | %X ^a | %S ^b |
|-------------|-----------------|-----------------|
| A15 | 63 | 25 (0.3) |
| OGA | 0 | 0 |
| OGAs1 | 8 | 3 |
| OGAs2 | 24 | 15 |

^a Conversión de glicerol

^b Selectividad hacia DTEG

Tabla 2. Eterificación de glicerol empleando OGA sulfonado por método 2, previa reducción con hidracina.

| Catalizador | %X ^a | %S ^b |
|-------------|-----------------|-----------------|
| OGAs2 | 24 | 15 |
| OGAhs2 | 63 | 30 (0.8) |

^a Conversión de glicerol

^b Selectividad hacia DTEG

La Tabla 2 muestra el aumento en la conversión y selectividad realizando una reducción de los grupos oxigenados presentes en el óxido de grafeno, antes de realizar el proceso de sulfonación por el método 2. A continuación se comparan los métodos de obtención del OG (A y B) con reducción con hidracina y posterior sulfonación.

Tabla 3. Eterificación de glicerol empleando OGA y OGB reducidos con hidracina y sulfonados por método 2.

| Catalizador | %X ^a | %S ^b |
|-------------|-----------------|-----------------|
| OGAhs2 | 63 | 30 (0.8) |
| OGBhs2 | 73 | 29 (0.7) |

^a Conversión de glicerol

^b Selectividad hacia DTEG

En este caso, empleando el método B para la obtención del OG, reducción con hidracina y posterior sulfonación 2, es posible aumentar hasta en 10 unidades la conversión del glicerol, por tanto se varía el método de reducción sobre este OG para evaluar el efecto después del procesos de la funcionalización.

Tabla 4. Eterificación de glicerol empleando OGB reducidos con hidracina, ácido ascórbico y Zn/HCl.

| Catalizador | %X ^a | %S ^b |
|-------------|-----------------|-----------------|
| OGBhs2 | 73 | 29 (0.7) |
| OGBas2 | 77 | 27 (0.5) |
| OGBzs2 | 75 | 12 (0.1) |

^a Conversión de glicerol

^b Selectividad hacia DTEG

La tabla 4, muestra que es posible efectuar un proceso de reducción con agentes reductores menos tóxicos que la hidracina, como por ejemplo el ácido ascórbico, el cuál se realiza en un menor tiempo de síntesis y además mejora la conversión del glicerol. Existe una influencia directa también en el agente reductor empleado: en el caso del zinc a pesar de generar una alta conversión de glicerol, la selectividad decrece, sugiriendo cambios de tipo estructural que serán determinados por medio de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores.

4. Conclusiones

Es posible obtener catalizadores ácidos estables y activos en la eterificación de glicerol con *tert*-butanol a base de óxido de grafeno reducido-sulfonado mediante una síntesis corta que consta de una preoxidación del grafito y el método de Hummers modificado. El proceso de reducción puede ser llevado con agentes reductores que no son tóxicos como el ácido ascórbico y que lo hacen en un menor tiempo comparado con la hidracina que es el agente reductor químico convencional para estos sistemas. La conversión y selectividad empleando este tipo de catalizadores es más alta que el catalizador referencia, el Amberlyst 15. Nuestros estudios preliminares muestran una estabilidad térmica que también supera la del A15, convirtiendo a estos sólidos en un catalizador muy promisorio para este tipo de reacciones.

5. Agradecimientos

El primer autor agradece a la Universidad del Valle por la ayuda de movilidad brindada a través de la convocatoria CIAM 2017.

6. Referencias

- [1] M. Pagliaro *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) 4434.
- [2] C. Len, R. Luque. *Sustainable Chemical Processes*, 2 (2014) 1.
- [3] J. Izquierdo, *et al.* *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 6717.
- [4] M. Sutter, *et al.* *Chemical Reviews*, 115 (2015) 8609.
- [5] C. Cannilla, *et al.* *Chemical Engineering Journal*, 282 (2015) 187.
- [6] E. Theodore, K. Edlund. *Process and product relating to tertiary ethers*. 1934.
- [7] K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus. *Applied Catalysis A: General*, 294 (2005) 141.
- [8] M. González, *et al.* *Applied Catalysis A: General*, 473 (2014) 75.
- [9] N. Simone, *et al.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 422 (2016) 115.
- [10] J. Ji, *et al.* *Chemical Science*, 2 (2011) 484.
- [11] D. Marcano, *et al.* *ACS Nano*, 4 (2010) 4(8) 4806.

EVIDENCIA DE DIFUSIÓN SUPERFICIAL EN MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS PARA LA HIDROCONVERSIÓN DE N-HEXADECANO

Douglas Romero^{a,*}, Marcello Rigutto^b, Emiel J.M. Hensen^a

^a *Universidad de Tecnología de Eindhoven, Eindhoven, 5612 AP, Países Bajos*

^b *Shell Global Solutions International B.V., Ámsterdam, 1030 CM, Países Bajos*

*E-mail: d.e.romero@tue.nl

Resumen

Se estudió la hidroconversión de n-hexadecano (n-C₁₆) sobre catalizadores bifuncionales utilizando Pd y SBA-15 como componentes de (des)hidrogenación y acidez, respectivamente. Para ello, se preparó una serie de catalizadores con relaciones Si/Al decrecientes, controladas mediante el pH de la solución inicial. Los resultados de DRX revelaron que los sólidos con bajo contenido de Al (0-0.8% masa) presentan la mesoestructura hexagonal típica del SBA-15. Por el contrario, los materiales con alto contenido mostraron una pérdida de la estructura. Aunque una fracción importante de los átomos de Al fueron incorporados en la estructura de los materiales, de acuerdo con los resultados de ²⁷Al-RMN, la caracterización de acidez mostró una baja densidad de sitios de Brønsted fuertemente ácidos. La evaluación catalítica evidenció que el ordenamiento definido del soporte y la concentración de sitios ácidos son determinantes en la selectividad hacia productos de craqueo. La distribución de productos por número de átomos de carbono presentó una distribución con forma de “M” con alta selectividad a especies C₄-C₆, sugiriendo que la presencia de difusión superficial promueve el craqueo secundario de la alimentación, debido a mayores tiempos de residencia de los hidrocarburos.

Palabras clave: Hidroconversión, Difusión superficial, SBA-15.

Abstract

n-hexadecane (n-C₁₆) hydroconversion was studied over bifunctional catalysts employing Pd and SBA-15 as (de)hydrogenation and acid components. A series of catalysts were prepared with decreasing Si/Al ratios, controlled by the pH of the starting solution. XRD results revealed that solids with low Al content (0-0.8 % wt) presented the typical SBA-15 hexagonal mesostructure. Materials with high Al content showed instead that the ordering was lost upon alumination. Although an important fraction of Al atoms were introduced in the framework of the materials according to ²⁷Al MAS NMR, acidity characterization evidenced low density of strong Brønsted acid sites. The selectivity to cracked products was shown to be determined by the defined ordering of the support and the concentration of acid sites. The carbon number distribution of SBA-15 supported catalysts displayed a “M” shape distribution with high C₄-C₆ selectivity, suggesting that surface diffusion leads to significant over-cracking due to longer residence times of the hydrocarbons.

Keywords: Hydroconversion, Surface diffusion, SBA-15.

1. Introducción

La hidroconversión de n-parafinas a isoparafinas de menor punto de ebullición involucra el uso de un catalizador bifuncional, el cual contiene funciones de deshidrogenación/hidrogenación (sitios metálicos) y de isomerización/craqueo (sitios ácidos de Brønsted). En general, se utilizan como soportes sólidos ácidos como zeolitas, SAPO, zirconio azufrado y silica-alumina amorfa (ASA). También se han empleado en menor grado los materiales mesoporosos, principalmente porque estos poseen menor acidez y resistencia térmica.

Uno de los materiales mesoporosos más estudiados es la sílice SBA-15, la cual posee una estructura ordenada, alta área superficial, gran distribución de tamaño de poro, acidez ajustable y una mayor estabilidad térmica en comparación con otros tipos de materiales mesoporosos con estructura SiO_2 , estabilidad que proviene del excepcional grosor (3-7 nm) de la pared de su estructura cilíndrica [1]. En esta investigación se estudió la hidroconversión de n-hexadecano ($n\text{-C}_{16}$) en un reactor de lecho percolador (trickle-bed), utilizando catalizadores soportados en SBA-15 con un contenido variable de Al y usando 1% Pd como el componente de (des)hidrogenación.

2. Experimental

Diversas muestras de sílice SBA-15 se sintetizaron bajo condiciones ácidas, agregando la cantidad de aluminio necesaria para obtener una relación molar Si/Al de 20, utilizando soluciones de HCl con pH de 1.0, 1.5, 1.6, 1.7, 2.0 y 2.5. Para la síntesis [2], se preparó una primera solución (denominada A) disolviendo 2 g de Pluronic P123 en 70 ml de solución ácida, la cual se agitó por 6 h a 313 K. Una segunda solución (denominada B), se preparó disolviendo 0.22 g de Isopropóxido de aluminio y 3.2 ml de Tetrametoxisilano en 5 ml de solución ácida, agitando por 2 h a temperatura ambiente. La solución B se añadió a la A y la mezcla fue agitada por 20 h a 313 K. La suspensión fue transvasada a un autoclave para su calentamiento a 373 K durante 48 h. Pasado este periodo, se recuperó el sólido por filtración y se lavó con abundante agua desmineralizada. Posteriormente, se llevaron a cabo tratamientos de secado a 373 K durante la noche, seguido de su calcinación a 773 K por 10 h.

Se determinó la composición elemental de los sólidos mediante ICP-OES “*Spectro CirosCCD ICP optical emission spectrometer*”. Se midieron patrones de difracción de rayos X (DRX) en un

difractómetro Bruker D4 Endeavor empleando radiación Cu K α con una velocidad de barrido de $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$ en el rango 2θ entre 0 y 10° . Se determinaron espectros FTIR en un rango de 4000-400 cm^{-1} utilizando un instrumento Bruker Vertex V70v. Para el FTIR de CO, se enfrió la muestra a 77 K y el CO fue introducido en la celda mediante una válvula de 6-vías, obteniendo un espectro después de cada dosificación. En el caso de FTIR de piridina, ésta se introdujo desde una ampolla a su presión de vapor a temperatura ambiente, con un tiempo de exposición de 10 min. Posteriormente, se evacuó la celda y se tomó un espectro. Se tomaron espectros adicionales después de evacuar la celda durante 1 h a 423, 573 y 773 K. Se midieron espectros de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al (RMN) en un espectrómetro 11.7 T Bruker DMX500 NMR operando a 132 MHz.

Se prepararon catalizadores con 1% en masa de Pd por impregnación a humedad incipiente a partir de una solución acuosa de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. Los catalizadores fueron calcinados a 723 K bajo flujo de aire durante 4 h. Previo a las pruebas de hidroconversión de $n\text{-C}_{16}$, se llevó a cabo el secado del catalizador *in situ* a 1 bar y 473 K durante 1 h en flujo de He. Posteriormente, el catalizador fue reducido a 60 bar en flujo de H_2 , incrementando la temperatura a una velocidad de 3 K/min hasta 673 K, seguido de un periodo isotérmico de 1 h. Finalizado este periodo, se disminuyó la temperatura del lecho catalítico hasta 473 K y el lecho empacado fue humedecido manteniendo un flujo de $n\text{-C}_{16}$ de 1 mL/min durante 10 min. El reactor operó bajo una relación molar $\text{H}_2/n\text{-C}_{16}$ de 20 y una velocidad espacial horaria másica (WHSV en inglés) de 10 h^{-1} . La temperatura de reacción fue incrementada en etapas, manteniéndose constante durante 3 h en cada etapa antes del muestreo del producto. Se monitorearon los productos utilizando un cromatógrafo de gases equipado con una columna RTX-1 y un detector de ionización a la llama (FID).

3. Resultados y discusión

El análisis composicional de los materiales calcinados determinado por ICP se presenta en la Tabla 1. Se obtuvieron relaciones de Si/Al decrecientes con el incremento del pH de la solución ácida empleada en la síntesis. A bajos pH la incorporación de aluminio en el material se ve limitada debido a la fácil disociación del enlace Al-O-Si y a la diferencia en la velocidad de hidrólisis entre los alcóxidos de Al y Si [3]. Los patrones de difracción a bajo ángulo (Figura 1) revelan que las muestras con bajo contenido de aluminio exhiben

tres señales definidas y relacionadas con los planos 100, 110 y 200, los cuales son característicos de una simetría hexagonal $p6mm$, típica de la estructura mesoporosa del SBA-15 [4]. Se determinó que el espesor de la pared esta entre 2.4 y 4 nm, calculado a partir de un valor para a_0 de alrededor de 12 nm [5]. Por el contrario, los patrones de difracción para las muestras P2.0 y P2.5 indican la perdida total de la estructura ordenada con la incorporación de aluminio.

Tabla 1. Composición de las muestras de SBA-15 determinadas por ICP-OES.

| Muestra | pH de la solución | Al (% masa) ^a | Si/Al ^a |
|---------|-------------------|--------------------------|--------------------|
| P1.0 | 1.0 | 0 | ∞ |
| P1.5 | 1.5 | 0.25 | 193 |
| P1.6 | 1.6 | 0.48 | 97 |
| P1.7 | 1.7 | 0.80 | 60 |
| P2.0 | 2.0 | 1.23 | 39 |
| P2.5 | 2.5 | 1.70 | 20 |

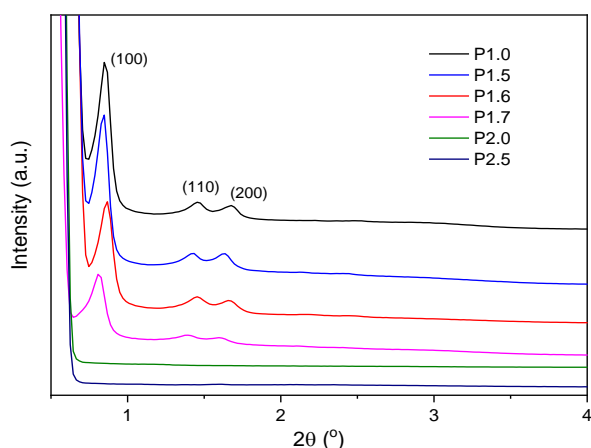


Figura 1. Patrones DRX de los materiales calcinados.

La densidad y fuerza de los sitios ácidos de Brønsted (BAS) fueron determinadas mediante FTIR de CO adsorbido a 77 K. En la Figura 2 se presenta la región de estiramiento del grupo carbonilo relacionada con el espectro FTIR para la muestra P1.7. La señal a 2318 cm^{-1} corresponde con CO fisisorbido y la presente a 2158 cm^{-1} a CO coordinado a grupos silanoles. El pequeño hombro que se observa a 2190 cm^{-1} se debe a la presencia de sitios ácidos débiles de Lewis. La deconvolución de la señal relacionada con la presencia de BAS en la muestra revela la contribución de dos bandas a 2172 y 2177 cm^{-1} , atribuidas a la adsorción de CO a sitios BAS débiles y fuertes, respectivamente [6,7]. En la

Tabla 2 se enlistan los valores de concentración de BAS fuertes, calculados a partir de la señal a 2177 cm^{-1} , los cuales incrementan claramente con el contenido de aluminio. Ninguna de las muestras exhibió la señal de estiramiento presente a 3300 cm^{-1} , la cual es característica de grupos OH fuertemente ácidos y que está normalmente presente en la región de estiramiento del grupo hidroxilo después de la adsorción de CO sobre la muestra.

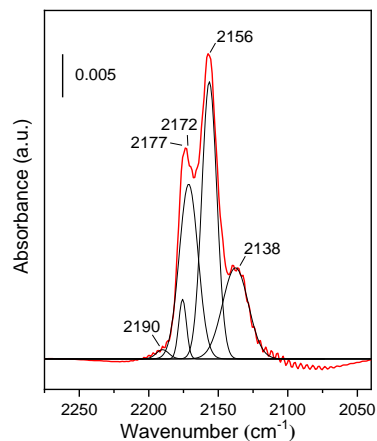


Figura 2. Deconvolución del espectro FTIR de CO adsorbido en P1.7, en la región de estiramiento del grupo carbonilo.

Los valores de concentración de BAS correspondientes con los espectros FTIR de piridina adsorbida (señal a 1545 cm^{-1}) después de un procedimiento de evacuación a 423, 573 y 773 K se enlistan en la Tabla 2 [8]. En general las muestras exhiben bajas densidades de BAS, en concordancia con los resultados obtenidos para el análisis FTIR de CO adsorbido. Los valores disminuyen con el incremento de la temperatura de evacuación, con la ausencia de BAS fuertes después de la evacuación a 773 K.

Tabla 2. Concentración de sitios ácidos de Brønsted (BAS) determinados por FTIR de CO y piridina.

| Muestra | BAS, CO FTIR ($\mu\text{mol/g}$) ^a | BAS, piridina FTIR ($\mu\text{mol/g}$) ^b | | |
|---------|---|---|-------|-------|
| | | 423 K | 573 K | 773 K |
| P1.0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| P1.5 | 2 | 22 | 9 | 0 |
| P1.6 | 4 | 55 | 17 | 0 |
| P1.7 | 3 | 72 | 16 | 0 |
| P2.0 | 5 | 87 | 19 | 0 |
| P2.5 | 6 | 89 | 30 | 0 |

^a Calculado a partir de la señal a 2177 cm^{-1} .

^b Calculado a partir de la señal a 1545 cm^{-1} .

Se investigó el estado del aluminio en los materiales utilizando ^{27}Al -RMN (Figura 3). Los espectros se caracterizaron por la presencia de una fuerte señal de resonancia a 55 ppm, que se debe a iones de aluminio coordinados en un entorno tetraédrico tipo $\text{Al}(\text{OSi})_4$, lo que indica que la mayoría de los átomos de Al se encuentran incorporados en la estructura de los materiales mesoporosos. La presencia de una débil señal adicional a 0 ppm se asocia con especies de Al coordinados en un entorno octaédrico [9].

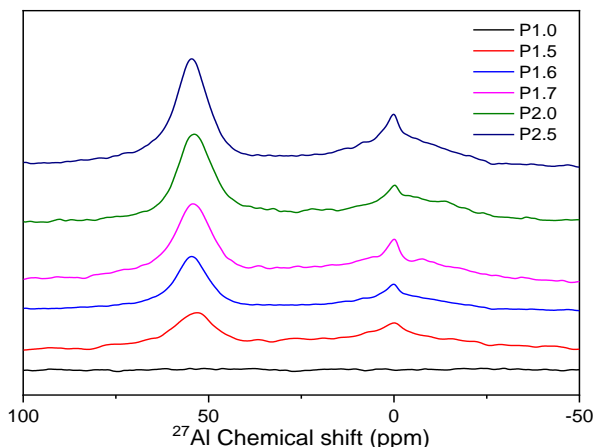


Figura 3. Espectros ^{27}Al -RMN de los materiales mesoporosos.

La conversión de $n\text{-C}_{16}$ como función de la temperatura se muestra en la Figura 4. Para todos los catalizadores la actividad aumenta inequívocamente con el contenido de aluminio. Los valores de la energía de activación aparente se encuentran en el rango de 130-143 kJ/mol, que son comparables con los valores reportados en la literatura para catalizadores que emplean ASA como soporte [10].

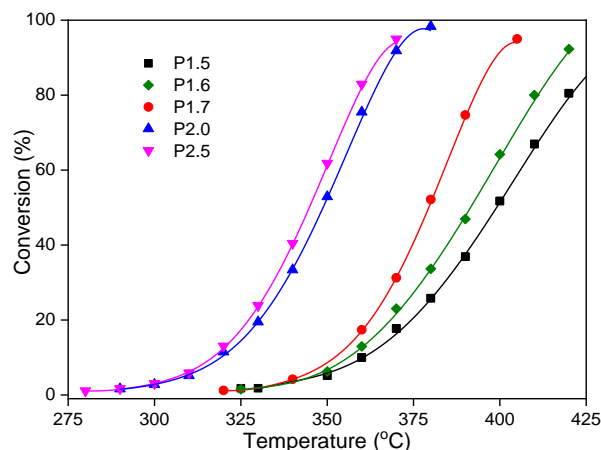


Figura 4. Conversión de $n\text{-C}_{16}$ como función de la temperatura de reacción.

La relación molar entre los productos de craqueo y el total de productos (C/T) [11], estimada a conversión cero y graficada con respecto al contenido de aluminio (Figura 5), revela una fuerte dependencia de la formación de productos de craqueo con respecto a la estructura de los materiales. Los valores de C/T disminuyen de manera casi lineal con el incremento en el contenido de Al y por lo tanto con el grado de ordenamiento de las muestras, como se observa en los patrones de DRX. Por el contrario, las muestras con una estructura desordenada (P2.0 y P2.5) exhibieron valores de C/T más bajos.

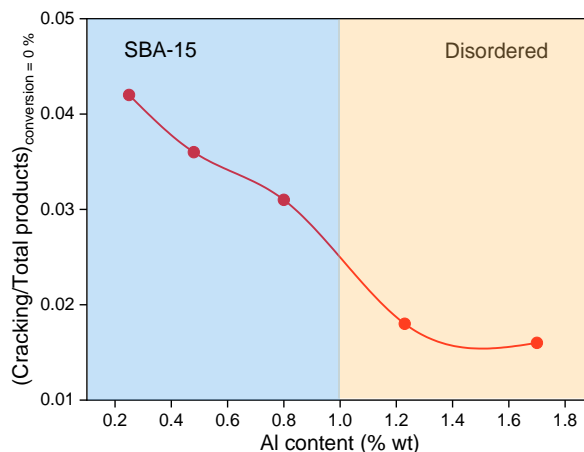


Figura 5. Relación molar entre los productos de craqueo y el total de productos, estimada por extrapolación a conversión cero.

La distribución de productos de craqueo respecto al número de átomos de carbono de los productos se presenta en la Figura 6. Los catalizadores soportados en materiales con una estructura definida y ordenada exhiben mayores selectividades hacia productos de craqueo en comparación con las muestras P2.0 y P2.5. En especial, las muestras P1.6 y P1.7 presentan una

distribución con forma de “M”, con alta selectividad hacia C₄-C₆ para el catalizador que contiene la mayor cantidad de aluminio. Esta distribución es producto del mecanismo de craqueo secundario, asociado a tiempos de residencias más largos de los intermediarios en estos materiales [12].

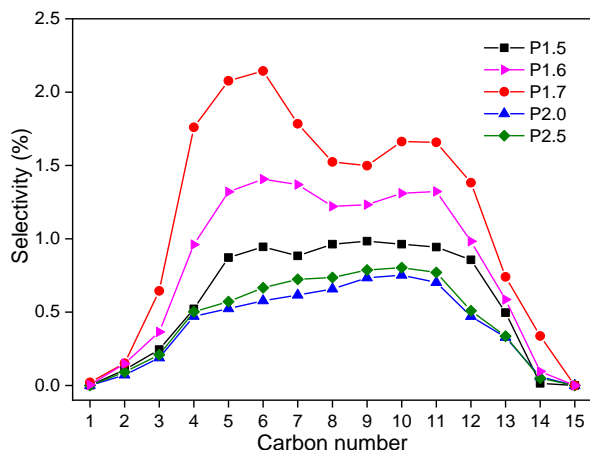


Figura 6. Selectividad de productos de craqueo estimada a 50 % de conversión de n-C₁₆.

Por el contrario, los catalizadores que poseen una estructura mesoporosa desordenada presentan una distribución de productos de craqueo típica del régimen de hidrocrqueo ideal. Estos resultados evidencian que la distribución está influenciada no solo por el grado de ordenamiento de la estructura del soporte, sino también por la concentración de sitios ácidos; la presencia de craqueo secundario sugiere que existe un régimen de difusión superficial que juega un papel importante en el mecanismo de transporte de los hidrocarburos dentro de los poros de los catalizadores con estructura semejante al material SBA-15 [13]. Este régimen de difusión ocurre en materiales mesoporosos principalmente a alta presión en el sistema, e involucra la difusión de los reactantes y especies intermediarias principalmente sobre la superficie de las paredes del soporte y no en la parte central del poro, aumentando el tiempo de residencia y el contacto entre los hidrocarburos y sitios ácidos, y promoviendo reacciones de craqueo secundario de productos primarios.

4. Conclusiones

Dos mecanismos diferentes de hidroconversión de n-C₁₆ se observaron en base al grado de ordenamiento y acidez del soporte. Pruebas realizadas en catalizadores que contienen SBA-15 ordenada como soporte, mostraron que el craqueo secundario es predominante en la formación de productos, probablemente debido a efectos de

difusión superficial. Las muestras que presentan una mesoestructura desordenada exhibieron un comportamiento relacionado con el régimen de hidrocrqueo ideal.

5. Referencias

- [1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, *Science*, 279 (1998) 548.
- [2] Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, Q. Yang, Z. Wei, Z. Feng, C. Li, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2018) 9739.
- [3] C. Hernatedez, A. Pierre, *Langmuir*, 16 (2000) 530.
- [4] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society*, 120 (1998) 6024.
- [5] W. Li, S. Huang, S. Liu, M. Coppens, *Langmuir*, 21 (2005) 2078.
- [6] O. Cairon, T. Chevreau, J. Lavalley, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94 (1998) 3039.
- [7] W. Daniel, N. Topsøe, H. Knozinger, *Langmuir* 17 (2001) 6233.
- [8] C.A. Emeis, *Journal of Catalysis* 141 (1993) 347.
- [9] Z. Luan, C. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *The Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 1018.
- [10] I. Rossetti, C. Gambaro, V. Calemma, *Chemical Engineering Journal* 154 (2009) 295.
- [11] N. Batalha, L. Pinard, C. Bouchy, E. Guillon, M. Guisnet, *Journal of Catalysis* 307 (2013) 122.
- [12] J. Weitkamp, *Applied Catalysis* 8 (1983) 123.
- [13] R. Krishna, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 19756.

COMPUESTOS DE HIERRO CON LIGANDOS CARBENO FUNCIONALIZADOS: CATALIZADORES PARA LA REDUCCIÓN DE CETONAS POR TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO

Rita Lopes^a, Sónia Barroso^b, Maria J. Romão^b, Paula Robalo^c, Mariette M. Pereira^d, Beatriz Royo^{a,*}

^a ITQB NOVA, Instituto de Tecnologia Química e Biologia António Xavier da Universidade Nova de Lisboa, Av. da República, EAN, 2780-157 Oeiras, Lisboa, Portugal

^b UCIBIO, Requimte, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

^c CQE, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 1049-001 Lisboa, Portugal e Instituto de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, 1959-007 Lisboa, Portugal.

^d CQC, Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Rua Larga, 3004-535 Coimbra, Portugal

*E-mail: broyo@itqb.unl.pt

Resumen

En el presente trabajo se ha desarrollado una nueva familia de compuestos de hierro conteniendo ligandos carbeno N-heterocíclicos (NHC) con grupos funcionales hidroxilo, amina y acetamida, con la finalidad de estudiar el efecto de cooperatividad metal-ligando. El compuesto de hierro con ligando NHC funcionalizado con el grupo acetamida resultó ser el más activo, permitiendo la reducción de cetonas a los correspondientes alcoholes de manera eficiente y selectiva. Las reacciones se llevaron a cabo usando glicerol como fuente de hidrógeno en microondas, obteniéndose en 15 minutos altos rendimientos de los alcoholes. Usando estas condiciones de reacción se consiguió reducir con altos rendimientos una serie de cetonas de interés biológico.

Palabras clave: Hierro, Carbenos N-heterocíclicos, Reducción de cetonas, Transferencia de hidrógeno, Microondas.

Abstract

We have developed a new family of iron compounds bearing N-heterocyclic carbene (NHC) ligands functionalised with hydroxyl, amino and acetamide groups, and explored the beneficial effect of metal-ligand cooperation in transfer hydrogenation processes for the reduction of ketones. In comparison to complexes with amine and hydroxyl moieties, the acetamide-functionalised iron catalyst showed superior activity, affording efficient and selective reduction of ketones to alcohols through hydrogen transfer reactions. The acetamide-functionalised iron complex displayed excellent catalytic activity using glycerol as a hydrogen source under microwave irradiation, yielding high yields of the corresponding alcohols in 15 minutes of reaction. Notable, under those conditions, the iron-based catalytic system allowed the synthesis of several bioactive alcohols in high yields.

Keywords: Iron, N-Heterocyclic carbenes, Reduction of ketones, Transfer hydrogenation, Microwave.

1. Introducción

La reducción de cetonas mediante reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) usando alcoholes como fuente de hidrógeno constituye un método alternativo a la hidrogenación con hidrógeno molecular que ofrece ventajas interesantes porque evita la utilización de hidrógeno gas, que es un gas peligroso y evita el uso de equipamientos especiales de alta presión.[1] Las fuentes de hidrógeno en TH generalmente usadas son usadas isopropanol o ácido fórmico, que son sustancias no tóxicas, fáciles de manipular, estables y baratas. Estas reducciones son generalmente catalizadas por complejos metálicos de metales preciosos (Rh, Ir, Ru) que además de ser caros son tóxicos.[1] El desarrollo de catalizadores para estas reacciones basados en hierro ha recibido mucha atención en los últimos años. Resultados muy interesantes en el desarrollo de nuevos catalizadores de Fe han sido descritos por Beller, Casey, Guan, Morris, Chirik entre otros.[2-4] En los últimos años se ha mostrado la ventaja de incorporar centros básicos en la estructura del ligando, lo que permite la participación activa del ligando en los procesos catalíticos actuando en cooperación con el centro metálico. Los grupos de Martín-Matute [5] y Jiménez y Oro [6] entre otros, han demostrado que la introducción de ligandos hemilábiles con grupos hidroxilo y amino mejoran en algunos casos la capacidad catalítica de los complejos metálicos.

En nuestro grupo de investigación estamos interesados en desarrollar nuevos catalizadores para reacciones de reducción basados en el diseño de complejos de Fe con ligandos NHC funcionalizados. En particular, estamos interesados en investigar la capacidad de diferentes funcionalidades O- y N- en promover procesos de protonación/desprotonación, y estudiar su impacto en la actividad catalítica.

2. Experimental

Todas las reacciones para la preparación de los complejos de hierro se han realizado en atmósfera inerte usando técnicas de Schlenk. Los ensayos catalíticos se han efectuado en viales al aire. Los disolventes usados en las reacciones se secaron mediante los métodos habituales y se purificaron por destilación. El resto de los reactivos se usaron sin efectuar purificaciones adicionales.

Método general para los ensayos catalíticos de TH en 2-propanol. Se preparó una mezcla de acetofenona (2 mmol), complejo de hierro (0.5 mol%), Li^tOBu (0.4 mmol) y 2-propanol (4 mL) y

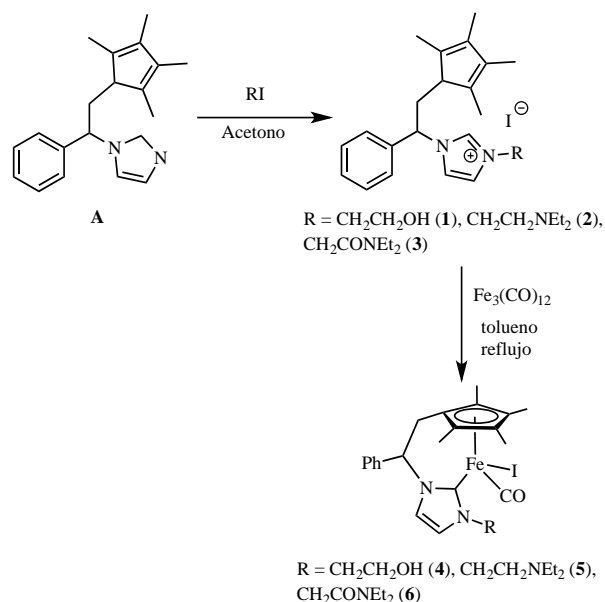
se introdujo en un vial sellado. La mezcla se calentó a 80 °C. La reacción se monitorizó por cromatografía de gases (GC). La identidad del producto de reacción se estableció por comparación con una muestra pura obtenida comercialmente.

Método general para los ensayos catalíticos de TH en glicerol. Se preparó una mezcla del correspondiente sustrato (1 mmol), complejo de hierro **6** (0.5 mol%), KOH (0.5 mmol) y glicerol (0.8 mL) y se calentó a 80 °C en microondas durante 15 min. El producto se aisló por extracción de la fase orgánica en diclorometano y se secó a vacío. Las muestras de los productos se caracterizaron por RMN de ¹H y ¹³C.

Método general para la preparación de los complejos de hierro 4-6. Se preparó una mezcla del correspondiente ligando (Cp*-NHC)I (1.38 mmol) y Fe₃(CO)₁₂ (0.46 mmol) y se calentó a reflujo en tolueno durante 16 h. Pasado este tiempo, se filtró la disolución y se evaporó el tolueno obteniéndose un sólido verde cristalino que fue caracterizado por RMN y análisis elemental para determinar la composición y pureza de la muestra.

3. Resultados y discusión

Las sales de Cp*-imidazol **1-3** se sintetizaron usando el método desarrollado en nuestro grupo de investigación, tal como se muestra en el Esquema 1.[7,8] La reacción del compuesto **A** con el correspondiente bromuro de alquilo permitió obtener las sales de imidazol **1-3** deseadas en buen rendimiento. La coordinación de los precursores de ligandos NHC a hierro se efectuó por reacción directa de Fe₃(CO)₁₂ con las correspondientes sales **1-3** en tolueno a reflujo sin necesidad de adicionar base, generando los complejos **4-6** del Esquema 1.



Esquema 1. Síntesis de las sales de imidazol **1-3** y los compuestos de Fe **4-6**.

Los compuestos de hierro **4-6** son sólidos cristalinos diamagnéticos de color verde, solubles en tolueno y en disolventes polares tales como diclorometano, acetonitrilo y tetrahidrofurano. Todos ellos muestran en sus espectros por ^1H NMR las señales esperadas. Los espectros de RMN ^{13}C muestran la señal del $\text{C}_{\text{carbena}}$ a 194-198 ppm, confirmando que ha tenido lugar la coordinación del ligando carbeno al centro metálico. Los espectros de IR de los compuestos **4** y **5** muestran una banda intensa correspondiente a la vibración del grupo carbonilo a 1900 y 1901 cm^{-1} , respectivamente. Estos valores son comparables con los obtenidos para los compuestos de hierro **7** y **8** conteniendo grupos alifáticos en el ligando NHC [9] indicando que la introducción de los grupos hidroxilo y amina no produce ningún efecto apreciable en las propiedades electrónicas de los ligandos NHCs. Sin embargo, el complejo **6** conteniendo el grupo acetamida muestra la banda correspondiente al grupo CO a 1924 cm^{-1} , reflejando el carácter menos dador del ligando acetamida-NHC. La situación electrónica del centro metálico en los compuestos **4-6** se corrobora con los valores de sus potenciales de oxidación determinados por voltametría cíclica, en los que se observa que el compuesto de hierro **6** que contiene el ligando NHC menos dador de electrones presenta el potencial de oxidación más alto (1.28 V).

La estructura molecular del compuesto **6** se determinó por estudios de difracción de Rayos X de monocristal. La Figura 1 muestra una perspectiva ORTEP del compuesto **6**. La

estructura molecular del compuesto **6** presenta un entorno de taburete de piano, con una distancia entre el átomo de Fe e el grupo Cp de 1.720(1) Å. La distancia Fe- $\text{C}_{\text{carbena}}$ (1.953(4), Å), Fe-I (2.626(1) Å) y Fe-CO (1.747(5) Å) es comparable a las distancias observadas en compuestos similares de Fe-NHC.

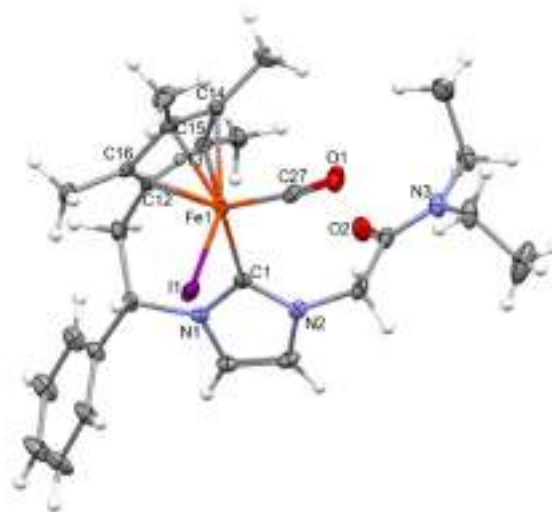
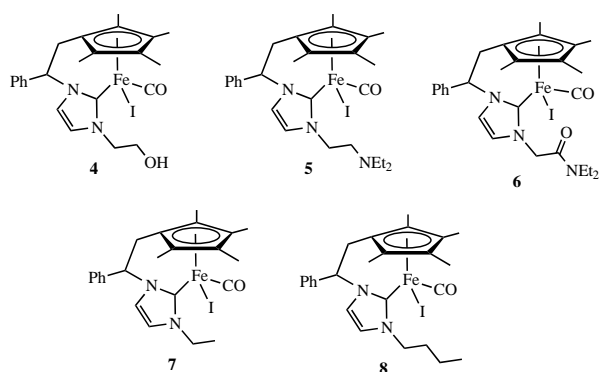


Figura 1. Perspectiva ORTEP del complejo **6**. Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados: Fe(1)-I(1) 2.626 (1), Fe(1)-C(27) 1.747 (5), Fe(1)-C(1) 1.953 (4), Fe-Cp(centroid) 1.720(1), C(27)-Fe(1)-C(1) 102.1 (2), C(27)-Fe(1)-C(13) 114.5 (2), C(1)-Fe(1)-I(1) 89.7 (1), C(27)-Fe(1)-I(1) 89.1 (2).

Las propiedades catalíticas de los compuestos **4-8** (Esquema 2) en transferencia de hidrógeno se evaluaron inicialmente usando como modelo de reacción la reducción de acetofenona y usando 2-propanol como fuente de hidrógeno en presencia de base (LiO^tBu , en relación base/catalizador de 20/1). En la Figura 2 se muestran los perfiles cinéticos de las reacciones catalíticas en transferencia de hidrógeno. Es interesante observar que el compuesto **6** presenta la actividad catalítica más elevada, alcanzando un rendimiento del 80% en 5 h de reacción. Los complejos **5**, **7** y **8** muestran prácticamente la misma reactividad, indicando que la introducción del grupo amina no afecta la actividad del centro metálico.



Esquema 2. Complejos de Fe **4-8** investigados como catalizadores en TH usando acetofenona como modelo de reacción.

El complejo **4** presenta la actividad mas baja (20% rendimiento de alcohol en 5 h). La baja actividad catalítica del compuesto **4** podría deberse a la baja estabilidad de las especies activas en el medio de reacción. Estos resultados demuestran que la presencia del grupo CO del grupo acetamida juega un papel crucial en la reacción de transferencia de hidrógeno. La mayor actividad catalítica del complejo **6** puede ser el resultado de la situación electrónica del metal, facilitando la interacción con isopropanol o puede reflejar la existencia de un carácter bifuncional metal-ligando debida a la presencia del grupo acetamida.

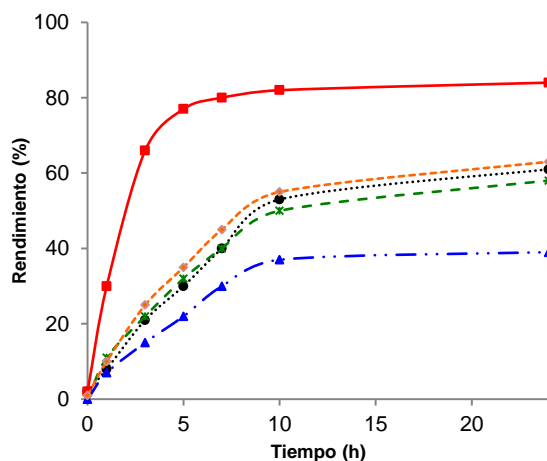
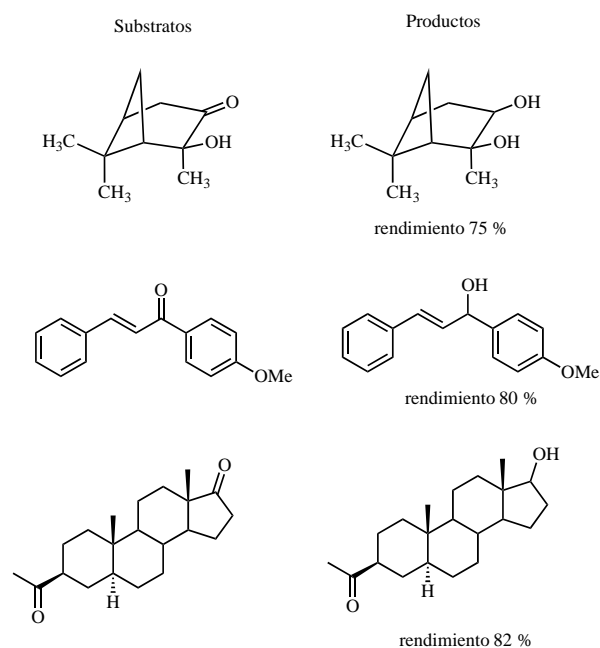


Figura 2. Perfiles cinéticos para la reacción de transferencia de hidrógeno de acetofenona con 2-propanol, rendimiento de alcohol (%) vs tiempo (h). Compuesto **6** (rojo), **4** (azul), **5** (naranja), **7** (verde), **8** (negro).

Con el fin de desarrollar un proceso mas amigable con el ambiente se decidió estudiar la actividad catalítica de los complejos de Fe usando glicerol como fuente dadora de hidrógeno y calentando en microondas (en la presencia de cantidad catalíticas de KOH). Los resultados obtenidos en este estudio muestran que en 15 minutos, la conversión de acetofenona es cuantitativa en la presencia del catalizador **6**. El método permitió reducir una variedad interesante de alcoholes, incluyendo los substratos con interés biológico detallados en el Esquema 3.



Esquema 3. Reducción de cetonas usando catalizador **6** y glicerol en microwondas. Condiciones de reacción: substrato (1 mmol), **6** (0.5 mol%), KOH (0.5 mmol), glicerol (0.8 mL) a 80 °C en microondas, 15 minutos. Rendimiento aislado.

4. Conclusiones

En este trabajo se ha sintetizado una nueva familia de catalizadores de Fe conteniendo ligandos NHC funcionalizados. Hemos demostrado que la introducción de un grupo acetamida en el fragmento del ligando NHC permite la obtención de un compuesto de hierro con propiedades catalíticas muy interesantes en la reducción de grupos carbonilo mediante procesos de transferencia de hidrógeno, usando glicerol como fuente barata y no tóxica de hidrógeno. Es importante destacar que el uso de microondas nos ha permitido reducir los tiempos de reacción obteniendo reducciones cuantitativas de cetonas en 15 minutos.

5. Agradecimientos

Agradecemos FCT (Fundação para a Ciência e Tecnologia) por la financiación através de los proyectos UDI/QUI/00100/2013 y (RECI/BBB-BQB/0230/2012)-red de NMR, la beca SFRH/BD/52373/2013 y contrato IF/00346/2013.

6. Referencias

- [1] D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.*, 115 (2015) 6621.
- [2] W. W. Zuo, A. J. Lough, Y. F. Li, R. H. Morris, *Science*, 342 (2013) 1080.
- [3] Y. Y. Li, S. L. Yu, W. Y. Shen, J. X. Gao, *Acc. Chem. Res.*, 48 (2015) 2587.
- [4] S. Zhou, S. Fleischer, K. Junge, S. Das, D. Addis, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 8121.
- [5] G. G. Miera, E. Martínez-Castro, B. Martín-Matute, *Organometallics*, (2018) DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00220.
- [6] M. V. Jiménez, J. Fernández-Rornos, J. J. Pérez-Torrente, F. J. Modrego, S. Winterle, C. Cunchillos, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics*, 30 (2011) 5493.
- [7] A. P. Da Costa, M. Viciano, M. Sanaú, S. Merino, J. Tejada, E. Peris, B. Royo, *Organometallics*, 27 (2008) 1305.
- [8] J. M. S. Cardoso, B. Royo, *Chem Commun.*, 48 (2012) 4944.
- [9] J. M. S. Cardoso, R. Lopes, B. Royo, *J-Organomet. Chem.*, 775 (2015) 173.



**CONCEÇÃO, PREPARAÇÃO
E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES**

ORAIS CURTAS



SÍNTESE FOTOCATALÍTICA DE ANISALDEÍDO UTILIZANDO CATALISADORES ESTRUTURADOS DE g-C₃N₄

Raquel A. Fernandes*, Maria J. Sampaio, Joaquim L. Faria, Cláudia G. Silva

Laboratório de Processos de Separação e Reação – Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

**E-mail: raquel.fernandes@fe.up.pt*

Resumo

A oxidação seletiva de álcoois aromáticos a aldeídos é um processo com elevada relevância a nível industrial. Contudo, os métodos convencionais atualmente aplicados na síntese destes compostos envolvem condições ambientalmente insustentáveis. Deste modo, a fotocatalise heterogénea surge como uma alternativa mais ecológica, usando temperaturas e pressões ambiente e água como solvente. O nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) é um material polimérico semicondutor, sem metais na sua constituição que tem ganho relevância enquanto fotocatalisador.

No presente trabalho, materiais estruturados à base de g-C₃N₄ foram utilizados na síntese fotocatalítica de anisaldeído (AAD) através da oxidação do álcool anísico (AA) em meio aquoso, sob condições de temperatura e pressão ambiente, utilizando LEDs UV como fonte de radiação.

As modificações estruturais nos materiais de g-C₃N₄ resultaram num melhor desempenho fotocatalítico. O catalisador de g-C₃N₄ com morfologia análoga à de ouriços (UL-g-C₃N₄) foi o catalisador que apresentou melhor eficiência, com 54% de conversão de AA, 89% de seletividade e 48% de rendimento em relação ao AAD ao fim de 4 horas de irradiação. As alterações morfológicas dos catalisadores e o aumento da eficiência de excitação dos materiais modificados podem explicar os resultados obtidos.

Palavras chave: anisaldeído, fotocatalise, nitreto de carbono, síntese

Abstract

Selective oxidation of aromatic alcohols into aldehydes is one of the processes in organic synthesis with high industrial relevance. However, conventional methods usually applied in the production of this type of molecules adopt harsh and not environmentally sustainable conditions. Thus, heterogeneous photocatalysis appears as a more ecofriendly route, using mild conditions of temperature and pressure and water as solvent. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) is a semiconductor polymeric material without metals in its composition that has been gaining ground as photocatalyst.

In the present work, structured g-C₃N₄ materials were applied in the photocatalytic synthesis of anisaldehyde (AAD) through the oxidation of anisyl alcohol (AA) aqueous solution under mild conditions of temperature and pressure, using UV-LEDs as irradiation source.

The structural modification of the g-C₃N₄ based materials resulted in a better photocatalytic performance. Among all the catalysts, the UL-g-C₃N₄, with urchin analogous morphology, showed the best result with 54% of AA conversion, 89% of selectivity and 48% of yield towards AAD at the end of 4 hours of irradiation. The morphological modifications of catalysts and the increase in the excitation efficiency may explain the electronic nature of these results.

Keywords: anisaldehyde, photocatalysis, carbon nitride, synthesis

1. Introdução

A síntese orgânica é a base dos processos desenvolvidos pela indústria química para a obtenção dos mais variados compostos. O anisaldeído, assim com outros aldeídos aromáticos, possui um espectro de aplicações bastante alargado, desde a indústria alimentar, no qual é utilizado como agente aromatizante, até à indústria farmacêutica, onde se destaca por ser intermediário na síntese de anti-histamínicos [1]. A produção industrial de anisaldeído exige habitualmente condições severa de pressão e temperatura, o uso de solventes orgânicos e de catalisadores metálicos para obtenção de rendimentos satisfatórios, o que acentua o carácter não-ecológico destes processos [1]. Desta forma, o desenvolvimento de processos mais sustentáveis, quer a nível económico como ambiental, torna-se um desafio.

A fotocatalise heterogénea surge como uma alternativa promissora aos métodos convencionais, uma vez que requer condições de pressão e temperatura amenas, possibilita a utilização de água como solvente e de fontes de radiação altamente eficientes, como o caso de LEDs. Estes fatores conferem-lhe o carácter ecológico que se ambiciona [2]. Neste trabalho o nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) foi utilizado como base para os catalisadores desenvolvidos. O $g-C_3N_4$ apresenta propriedades importantes, nomeadamente o facto de não conter metais na sua composição e ser um material de fácil obtenção e de baixo custo relativo. Além disso, absorve radiação na zona do visível, o que possibilita a sua excitação através de luz solar [3].

Este trabalho tem como objetivos a preparação de materiais estruturados de $g-C_3N_4$ com desempenho fotocatalítico superior e sua utilização na síntese de anisaldeído.

2. Experimental

O $g-C_3N_4$ foi preparado por decomposição térmica da dicianodiamida. A preparação dos catalisadores estruturados envolveu a síntese prévia de diferentes moldes de sílica (SiO_2). Os fotocatalisadores estruturados de $g-C_3N_4$ foram obtidos através de um processo de decomposição térmica da mistura da dicianodiamida com os moldes preparados. Posteriormente, o sólido amarelo obtido foi sujeito a tratamento ácido, para remoção dos moldes e obtenção do material pretendido. Os fotocatalisadores foram denotados por UL- (Ouriços), MP- (Mesoporoso) e 3D (tri-Dimensionais) $g-C_3N_4$ de acordo com o tipo de morfologia. Todos os materiais produzidos foram caracterizados recorrendo a técnicas de microscopia eletrónica, espectroscopia de ultravioleta-visível, de

fotoluminescência e de infravermelho, análise elementar e adsorção de azoto a 77K.

A síntese fotocatalítica do anisaldeído (AAD) foi estudada através da oxidação seletiva do álcool anísico (AA) em solução aquosa, utilizando os catalisadores previamente sintetizados. As reações decorreram durante 4 horas, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, sob irradiação de um sistema de LEDs ($\lambda=370nm$) e saturação de argón. As concentrações de AA e AAD foram determinadas por HPLC-DAD, a 226nm e 282nm respetivamente. A eficiência dos catalisadores foi avaliada, determinando os parâmetros de conversão (C), seletividade (S) e rendimento (Y).

3. Resultados e discussão

A eficiência relativa dos materiais preparados foi avaliada tendo em conta a produção de AAD por via fotocatalítica. Para efeitos de comparação foi também testado o dióxido de titânio Evonik P25 (TiO_2), uma vez que é considerado o catalisador padrão em aplicações fotocatalíticas.

Os parâmetros C , S e Y foram determinados e os resultados encontram-se apresentados na Figura 1.

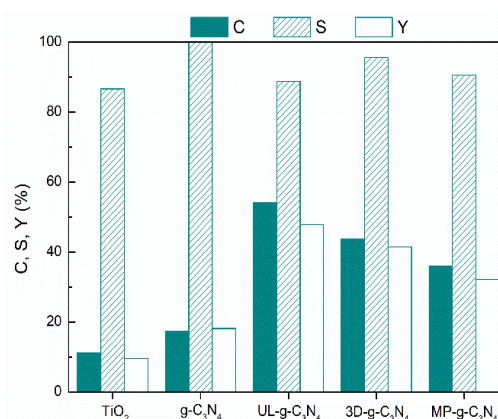


Figura 1. C , S e Y obtidos utilizando $g-C_3N_4$, UL-, MP- e 3D $g-C_3N_4$.

O $g-C_3N_4$ revelou ser mais eficiente do que o TiO_2 , aumentando não só o rendimento da reação como também a seletividade. Os catalisadores estruturados de $g-C_3N_4$ promoveram um aumento do rendimento em AAD.

O catalisador UL- $g-C_3N_4$ apresenta o melhor desempenho, atingindo 55% de C de AA, 90% de S e 48% de Y face ao AAD. Estes resultados traduzem-se num aumento de 28% no Y e de 37% na C , face aos resultados obtidos para o $g-C_3N_4$. Já no que diz respeito à comparação com o TiO_2 , verifica-se um aumento de 43% e 38% em Y e C , respetivamente.

A caracterização dos materiais desenvolvidos permitiu relacionar as propriedades morfológicas

e eletrônicas dos mesmos com o seu desempenho no processo fotocatalítico. Na Figura 2 são apresentadas imagens de SEM do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e dos materiais estruturados (UL-, MP- e 3D $g\text{-C}_3\text{N}_4$).

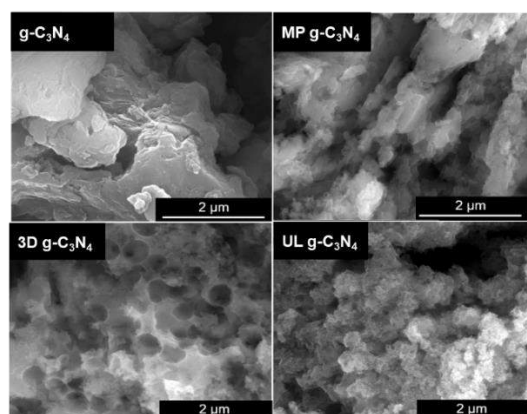


Figura 2. Imagens de SEM de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, UL-, MP- e 3D $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

A introdução dos moldes de sílica durante a síntese dos materiais de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ resultou em alterações morfológicas muito distintas. O $g\text{-C}_3\text{N}_4$ original apresentava uma estrutura compacta de folhas aglomeradas. A introdução de moldes na síntese de MP $g\text{-C}_3\text{N}_4$ promoveu a criação de interstícios na estrutura compacta do material base. Em relação ao 3D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e UL $g\text{-C}_3\text{N}_4$, é possível observar a indução de cavidades esféricas na superfície e a diminuição do tamanho de partícula, respetivamente.

Na Figura 3 encontram-se os espectros de fotoluminescência dos materiais desenvolvidos.

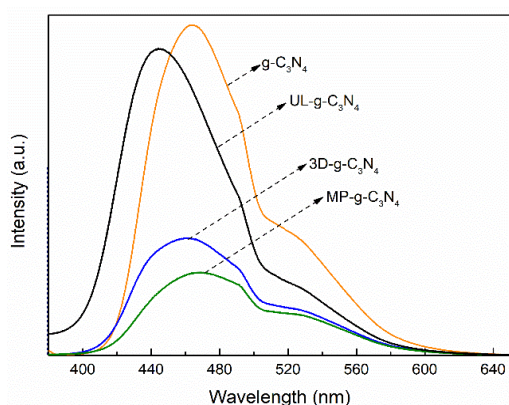


Figura 3. Espectros de fotoluminescência de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, UL-, MP- e 3D $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Com a modificação estrutural do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ verificou-se a diminuição da intensidade de luminescência, o que sugere uma diminuição da recombinação entre elétrons e buracos, aumentando desta forma a eficiência dos fotocatalisadores [4].

4. Conclusões

A introdução de moldes de SiO_2 na preparação de

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ permitiu obter materiais com diferentes morfologias.

Os materiais estruturados provaram ser mais eficientes na síntese fotocatalítica de anisaldeído do que o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ original e o catalisador padrão TiO_2 . O UL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ destacou-se como catalisador mais eficiente, com um aumento acima de 30% em C e Y, em relação ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e ao TiO_2 , mantendo uma elevada seletividade.

As alterações morfológicas induzidas nos materiais promoveram defeitos na superfície do mesmo, que podem funcionar como locais ativos potenciadores do processo de oxidação. Além disso, a diminuição da luminescência verificada nos catalisadores estruturados, sugere uma diminuição na recombinação entre elétrons e buracos e, conseqüentemente, uma eficiência de irradiação superior.

5. Agradecimentos

Este trabalho é resultado do projeto AIProcMat@N2020 (NORTE-01-0145- FEDER-000006), financiado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), sob o acordo de parceria PORTUGAL 2020, através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) e pelo Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 – Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo FEDER através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT). C.G.S. agradece ao Programa Investigador FCT (IF/00514/2014) com financiamento do Fundo Europeu Social (FSE) e do Programa Operacional Potencial Humano. R.A.F. agradece a bolsa de PhD concedida através do Projeto NORTE-08-5369-FSE-000028, financiado pelo NORTE 2020, sob o acordo de parceria PORTUGAL 2020, do FSE.

6. Referências

- [1] G. Palmisano, S. Yurdakal, V. Augugliaro, L. Vittorio, L. Palmisano, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 349 (2007) 964.
- [2] D. Friedmann, A. Hakki, H. Kim, W. Choi, D. Bahnemann, *Green Chemistry*, 18 (2016) 5391.
- [3] W-J. Ong, L-L. Tang, Y-H. Ng, S-T. Yong, S-P. Chai, *Chemical Reviews*, 116 (2016) 7159.
- [4] M. J. Lima, A. M. T. Silva, C. G. Silva, J. L. Faria, *Journal of Catalysis*, 353 (2017) 44.

INFLUÊNCIA DO TEOR DE COBALTO NA PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO USANDO CATALISADORES Co/NTC

Laura M. Esteves^{a*}, Yutao Xing^b, Hugo A. Oliveira^a, Fabio B. Passos^a

^a *Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise/Departamento de Engenharia Química e de Petróleo/Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil.*

^b *Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil.*

*E-mail: lauraesteves@id.uff.br

Resumo

Neste trabalho, estudou-se a influência do teor de cobalto em catalisadores suportados em nanotubos de carbono (NTC) na reação de deposição química de metano a 600 °C para a produção de novos NTC. Catalisadores com 5, 10 e 20 % de cobalto foram preparados pelo método de impregnação seca e foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), fisissorção de N₂ e redução à temperatura programada (TPR). Os NTC produzidos foram caracterizados por DRX, termogravimetria (TG), espectroscopia Raman e pelas microscopias de varredura (MEV) e transmissão (MET). De acordo com os resultados de TG o catalisador com 10% de cobalto que apresentou uma maior área específica permitiu obter uma produção de carbono maior (60 %) e com um melhor grau de grafitação ($I_D/I_G=0,82$). Com o aumento do teor de cobalto de 10 para 20 % houve uma diminuição da produção de NTC, possivelmente devido à sinterização do cobalto durante a etapa de redução ou à maior quantidade de partículas de Co no interior dos tubos no catalisador 20CoNTC.

Palavras chave: nanotubos de carbono, suporte, cobalto, deposição química de vapor.

Abstract

Herein, the influence of cobalt content on carbon nanotubes (CNT) supported catalysts for methane chemical vapor deposition reaction towards carbon nanotubes at 600 °C was studied. Catalysts containing 5, 10 and 20 wt % of Co were prepared by incipient wetness impregnation and were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption and temperature programmed reduction (TPR). The carbon nanotubes were characterized using XRD, thermogravimetry (TG), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). TG results showed that the carbon yield (60%) and the degree of graphitization ($I_D/I_G=0,82$) were higher with catalyst containing 10% Co which presented the highest specific area. With increasing cobalt content from 10 to 20% there was a decrease in NTC production, possibly due to the sintering of cobalt during the reduction step or the larger amount of Co particles inside the tubes in the 20CoNTC catalyst.

Keywords: carbon nanotubes, support, cobalt, chemical vapor deposition.

1. Introdução

As propriedades físico-químicas dos nanotubos de carbono (NTC) permitem que sejam aplicados em diversas áreas. Em catálise heterogênea, os NTC podem ser usados como suporte de catalisadores em diversos tipos de reações.

A aplicação de compostos de carbono como suporte de catalisador vem sendo estudada desde os anos 90. Com a descoberta dos NTC e o aumento do interesse em nanofibras de carbono (GNF) muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos neste tema. Os NTC enquanto suporte apresentam vantagens em relação ao carvão ativado e ao grafite, que foram os compostos de carbono primeiramente usados como suporte de catalisadores. A principal vantagem de se utilizar os NTC deve-se ao fato destes possuírem uma alta área específica e uma boa condutividade elétrica, o que faz com que tenham maior habilidade para dispersar partículas metálicas [1]. Além disso, a ausência de microporosidade dos NTC diminui as limitações à transferência de massa, observadas, por exemplo, no carvão ativado. Compostos de carbono são já muito utilizados como suporte de catalisadores em reações de hidrogenação e de Fischer-Tropsch, apresentando, na maioria dos casos, melhores resultados de atividade e seletividade em relação aos catalisadores com suportes convencionais, como a alumina [1, 2].

Na reação de deposição química de vapor (CVD) de hidrocarbonetos a utilização deste tipo de catalisadores é um tema pouco abordado na literatura [2]. Os objetivos dos trabalhos onde são usados catalisadores metálicos suportados em NTC para a reação de CVD, centram-se no crescimento de NTC para a formação de materiais híbridos com elevada resistência, para posteriormente serem utilizados em materiais eletrônicos, ou então mostrar que é possível o crescimento de estruturas de carbono bem definidas neste tipo de catalisador independentemente do estado final do composto de carbono usado como suporte, ou seja, se a sua estrutura é ou não danificada. Parte destes trabalhos não apresenta técnicas de caracterização adequadas para analisar os catalisadores e o material carbonáceo produzido e, portanto, tornam-se pouco conclusivos [1, 2-5]. O interesse da utilização de NTC como suporte de catalisadores para serem testados em reação de CVD com o intuito de produzir novos NTC deve-se ao fato de se poderem eliminar etapas de purificação após a etapa de CVD [1,2]. Estas etapas são realizadas para a remoção do catalisador e de outros compostos de carbono que

comprometem a aplicação dos NTC uma vez que na sua maioria exigem elevados níveis de pureza. Na etapa de purificação, além dos custos associados, há ainda a possibilidade de danificar a estrutura dos tubos e conseqüentemente perder parte das características deste material.

Assim, neste trabalho, será discutida a influência do teor de cobalto em catalisadores suportados em nanotubos de carbono purificados na reação de CVD de metano a 600 °C para a produção de novos NTC.

2. Experimental

2.1 Catalisadores

Os NTC de carbono usados como suporte foram produzidos na reação de deposição química de metano a 800 °C usando o catalisador 5%Co10%Mo/MgO. Depois desta etapa foram purificados usando um tratamento ácido com HCl (0,3M). Os catalisadores Co/NTC foram preparados pelo método de impregnação seca usando nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, VETEC) como precursor. Foi usada uma massa de precursor necessária para a obtenção de catalisadores com 5, 10 e 20 % (em massa). Depois da impregnação, os catalisadores foram secos, a 120°C, por 12 h e depois calcinados a 300 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min por 2 h. Os catalisadores 5Co e NTCp_10e20Co.

2.2 Produção de NTC

A produção de NTC pelo método de deposição química de metano foi realizada numa unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas. Em cada teste catalítico, usaram-se 100 mg de catalisador. Inicialmente reduziu-se o catalisador com 5% H_2 /Ar (30 mL/min) desde a temperatura ambiente até 400 °C permanecendo nesta temperatura por 1h. Esfriou-se o reator com He (30 mL/min) até à temperatura ambiente. Depois se aqueceu até 600 °C com vazão de 30 mL/min de He e em 600 °C, iniciou-se a passagem de uma mistura de 10% H_2 /90% CH_4 (30 mL/min) por 30 min. Esfriou-se com He (30 mL/min).

2.3 Caracterização dos catalisadores e dos depósitos de carbono produzidos

A fissiorção de nitrogênio foi realizada num equipamento ASAP 2020 seguindo o método BET para a determinação da área específica e o método BJH para a determinação do volume e diâmetro dos poros.

As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas num equipamento Rigaku Miniflex II pelo método dos pó com 2θ entre 10 e 100°. O

diâmetro médio dos cristalitos foi determinado a partir da equação de Scherrer,

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Com K igual a 0,89 e λ igual 1,540 Å.

As medidas de TPR e de TPO foram efetuadas em uma unidade multipropósito Para as análises de TPR dos catalisadores e do suporte foi realizada uma etapa de secagem a 250 °C sob fluxo de uma corrente de He a uma vazão de 30 mL/min. A etapa de redução foi realizada com uma mistura gasosa de 5% H₂/Ar com uma vazão de 30 mL/min desde a temperatura ambiente até 1000 °C. O consumo de H₂ foi acompanhado no espectrômetro de massas (*Hidden HPR20*). Nas análises de TPO as amostras foram secas com He (30 mL/min) a 200 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, por 30 min e depois resfriadas até à temperatura ambiente. Por fim, foram aquecidas até 1000 °C com uma mistura gasosa de 5% O₂/He (30 mL/min) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O consumo de oxigênio foi acompanhado em um espectrômetro de massas (Pfeiffer, modelo Prisma). A massa total média de amostra utilizada foi 20 mg.

As análises de TG foram realizadas em um analisador térmico diferencial e termogravimétrico Shimadzu modelo DTG-60H. As análises foram realizadas em atmosfera de 5% O₂/He com uma vazão de 30 mL/min desde a temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A produção de carbono foi calculada pela Equação 2.

$$P_{\text{carbono}}(\%) = (m_{\text{Total}} - m_{\text{cat}}) \times \frac{100}{m_{\text{cat}}} \quad (2)$$

onde m_{Total} é a massa da amostra após a reação de produção de nanotubos de carbono e m_{cat} é a massa do catalisador após a oxidação dos depósitos de carbono.

A espectroscopia Raman foi efetuada em um equipamento Confocal Raman Microscope alpha 300 Witec, usando uma lente objetiva de 50x e o laser de 532 nm. O tempo de integração foi de 1 s e 200 scans em média. As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio JSM-7100 F e as imagens de MET em um equipamento JEOL JEM-7100. As últimas três análises foram realizadas no laboratório LaMAR/CAIPE da UFF.

3. Resultados e discussão

Na Tabela 1 encontram-se os resultados da área específica, do volume dos poros e do diâmetro médio dos poros dos suportes e dos catalisadores Co/NTC obtidos por fisissorção de N₂.

Tabela 1. Resultados de análise textural.

| Amostra | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _p (cm ³ g ⁻¹) | D _p (nm) |
|--------------|---|--|------------------------|
| NTCp_5Co | 227 | 1,2 | 18 |
| 5CoNTC | 242 | 0,9 | 14 |
| NTCp_10e20Co | 333 | 1,9 | 24 |
| 10CoNTC | 335 | 1,8 | 22 |
| 20CoNTC | 239 | 1,4 | 24 |

Analisando a Tabela 1, percebe-se que após a impregnação o volume dos poros do catalisador 20CoNTC diminui possivelmente como consequência do bloqueio dos poros pelo Co. A área específica também diminuiu sendo esta diminuição mais acentuada no catalisador 20CoNTC. Assim, supõe-se que neste catalisador haja mais partículas de cobalto no interior dos tubos. Por exemplo, no catalisador 10CoNTC, 1g de amostra possui uma área específica de 334,8 m²/g, onde 90 % deste valor corresponde à área específica dos NTC. Assim, 1g de NTC teria uma área específica de 372 m²/g maior que o valor obtido, considerando que a área do cobalto é desprezível, o que confirma que há bloqueio dos poros. Na Figura 1 encontram-se os espectros de Raman dos suportes e dos catalisadores. Os suportes apresentam um I_D/I_G atribuído a diferentes danos causados na etapa de purificação.

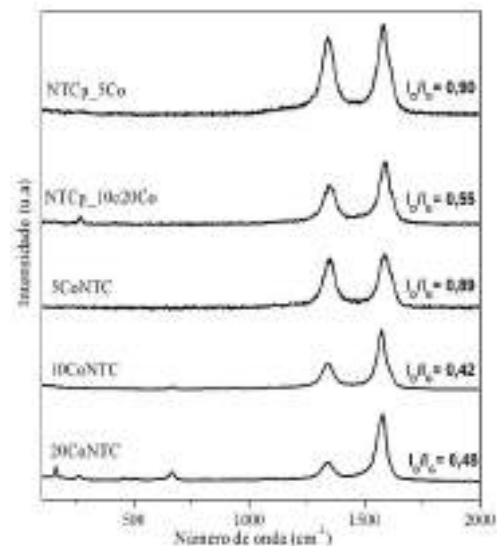


Figura 1. Espectros de Raman dos suportes e dos catalisadores CoNTC.

Comparando as razões I_D/I_G dos suportes e dos respectivos catalisadores, verifica-se que não houve uma alteração significativa das razões I_D/I_G dado que estas se mantêm numa faixa de 0,4 -1. Assim, considera-se que após a preparação dos catalisadores os níveis de grafitação dos suportes foram preservados. Na Figura 2 encontram-se os perfis de TPR dos catalisadores Co/NTC.

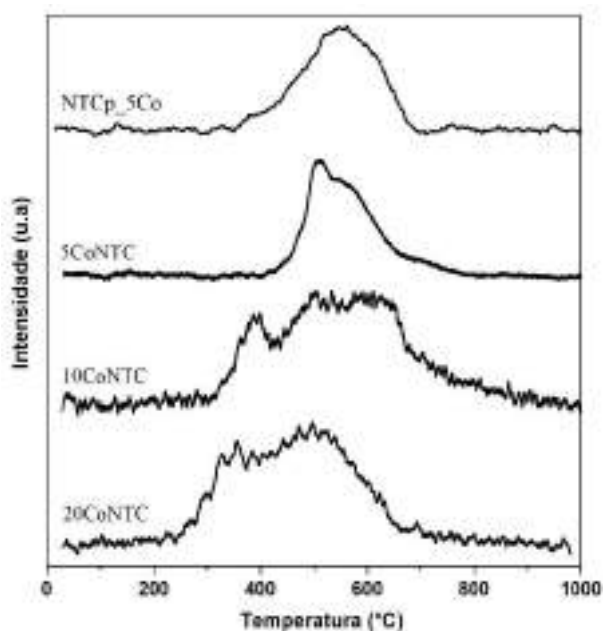


Figura 2. Perfis de TPR do suporte e dos catalisadores Co/NTC.

O perfil do suporte é constituído por um único pico largo e que corresponde à gaseificação do suporte devido à detecção de CH_4 na mesma faixa de temperatura. Nos perfis dos catalisadores, o primeiro pico de consumo de H_2 refere-se à redução dos óxidos de cobalto juntamente com o início e continuação da gaseificação do suporte com o aumento da temperatura, que pôde ser observado pela evolução de H_2O e CH_4 , respectivamente. Apesar de nos perfis de TPR dos catalisadores, o pico correspondente à gaseificação do suporte se sobrepõe ao pico de redução do óxido de cobalto e dificultar a identificação do pico de redução, determinou-se o consumo total de hidrogênio durante o TPR bem como grau de redução, e os resultados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Consumo de H_2 obtido no TPR e grau de redução através dos resultados de TPR.

| Amostra | Consumo de H_2 ($\text{mol/g}_{\text{amostra}}$) | Grau de redução (%) |
|---------|--|------------------------|
| 5CoNTC | $4,80 \times 10^{-5}$ | 18 |
| 10CoNTC | $4,98 \times 10^{-4}$ | 22 |
| 20CoNTC | $8,95 \times 10^{-4}$ | 20 |

Verifica-se que o consumo de H_2 aumentou com o aumento do teor de Co nos catalisadores e que o grau de redução dos catalisadores é semelhante entre eles e na faixa dos 20 %.

As imagens de MEV do catalisador 10CoNTC indicam que a amostra é altamente filamentosa, constituída por nanotubos de carbono e os pontos

brancos presentes na imagem (b) podem corresponder ao Co.

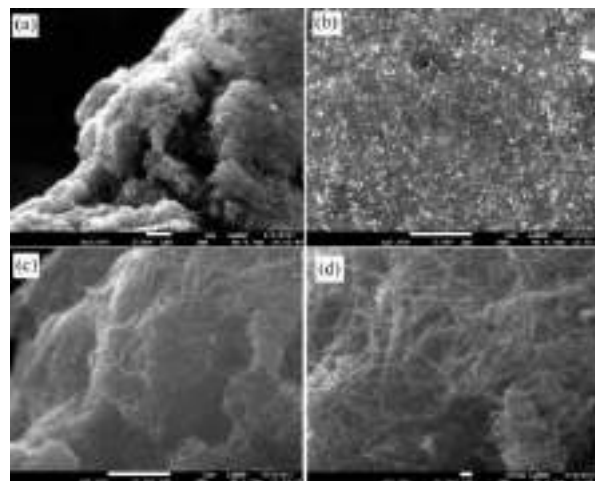


Figure 3. Imagens de MEV do catalisador 10CoNTC.

A partir dos resultados de termogravimetria e pela Equação 2, determinou-se a produção de carbono em cada teste catalítico. Os resultados obtidos bem como a razão I_D/I_G obtidas por espectroscopia de Raman encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Produção de C (%) para cada teste catalítico e respetivo I_D/I_G .

| Teste | Produção de C (%) | I_D/I_G |
|-----------|-------------------|-----------|
| R_5CoNTC | 19 | 1,10 |
| R_10CoNTC | 60 | 0,82 |
| R_20CoNTC | 35 | 0,90 |

Pelos resultados da Tabela 3, verifica-se que o catalisador 10CoNTC foi o catalisador mais ativo e que permitiu obter depósitos de carbono com melhores níveis de grafitação, dada a menor razão I_D/I_G . Note que houve um ligeiro aumento das razões I_D/I_G em comparação com as apresentadas na Figura 1 e este resultado pode ser devido à menor temperatura de CVD usada nos testes catalíticos (600 °C) com os catalisadores CoNTC em relação à usada para a síntese dos suportes (800 °C). Os dados da Tabela 3 indicam aumento do teor de cobalto de 5% para 10 % foi favorável mas, em contrapartida, o aumento de 10 para 20 % foi desfavorável já que houve uma diminuição da produção para um valor que corresponde a metade do obtido na reação com o catalisador 10CoNTC. Possivelmente houve sinterização do cobalto nos catalisadores com 20 % durante a etapa de redução, levando a um aumento do diâmetro de partícula. Normalmente partículas maiores têm maior tendência a formar coque. Outra possibilidade para explicar a diminuição da produção nos catalisadores com 20% de cobalto está em sua preparação onde uma

maior fração das partículas de Co podem ter migrado para o interior dos tubos. Assim, na etapa de CVD, não há espaço para o crescimento de novos NTC. Como demonstrado pelos resultados de BET, foi observado que há um possível bloqueio de poros por partículas metálicas, evidenciado pela diminuição da área específica. Na Figura 4 mostra-se um exemplo onde é possível observar três partículas no interior de um MWNT.

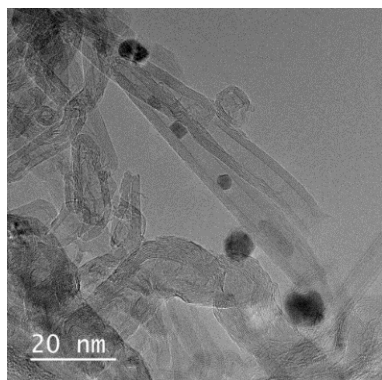


Figure 4. Imagem de MET da amostra produzida em R_10CoNTC.

Percebeu-se ainda que apesar de o grau de redução dos catalisadores ser semelhante (Tabela 2), o catalisador com maior grau de redução (10CoNTC), foi o que permitiu obter uma produção de carbono maior.

Na Figura 5 encontram-se os resultados de DTG do catalisador 10CoNTC e da amostra R_10CoNTC. Quando comparados os perfis de DTG do catalisador e do produto da reação verifica-se que há diferenças entre eles sendo que no perfil R_10CoNTC se observam dois picos. Estas diferenças são atribuídas à formação dos novos NTC. No entanto, o início e o fim da oxidação de ambos os perfis coincidem e correspondem à faixa de oxidação dos NTC [6].

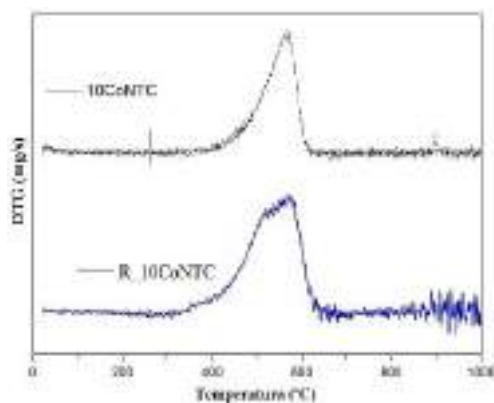


Figure 5. Curvas de TG e DTG do catalisador 10CoNTC e da amostra R_10CoNTC.

Na Figura 6 encontram-se os difratogramas dos catalisadores e dos NTC após cada etapa de CVD

juntamente com as fichas padrão do Co_3O_4 , do Co^0 e dos MWNT [7]. Nos difratogramas dos catalisadores e produtos de reação foi possível identificar os picos respectivos aos MWNT e verifica-se que a intensidade do principal pico dos MWNT, em 2θ aproximadamente 26° , diminui com o aumento do teor de Co mas é acompanhada com o aumento da linha de difração do Co_3O_4 . Apenas nos catalisadores com um teor de Co a partir de 10% é que foi possível observar-se as respectivas linhas de difração do óxido de cobalto. Possivelmente nos catalisadores com um teor de 5%, o Co se encontra bem disperso, não sendo possível observar picos de difração das espécies de Co, como o Co_3O_4 e o CoO . Este comportamento pode ser devido ao baixo teor de cobalto bem como ao fato das partículas de CoO poderem ser amorfas [8]. O tamanho dos cristalitos de Co_3O_4 foi calculado a partir da equação de Scherrer baseada no pico de difração em $36,9^\circ$ apenas para os catalisadores com 10 e 20% de Co. Os diâmetros obtidos foram 10,7 e 12,5 nm, respectivamente, mostrando que à medida que o teor de cobalto aumenta o diâmetro dos cristalitos também. Após as reações há uma diminuição dos picos característicos do Co_3O_4 que foi possivelmente reduzido ou houve a formação de carvão. Note que um menor diâmetro de cristalito se refletiu numa maior produção de nanotubos de carbono.

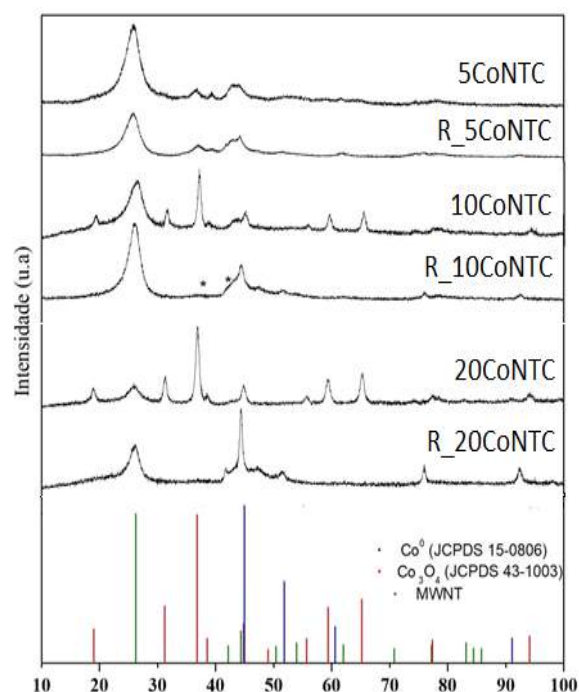


Figure 6. Difratogramas normalizados dos catalisadores e dos depósitos de carbono.

Observou-se ainda um pequeno ombro a $42,5^\circ$ e também em aproximadamente $37,7^\circ$, marcados

com um asterisco, que podem ser atribuídos à presença de carbeto de cobalto (Co_2C) [9].

Na Figura 7 encontram-se imagens de MEV da amostra produzida com o catalisador 10CoNTC, ou seja, R_10CoNTC.

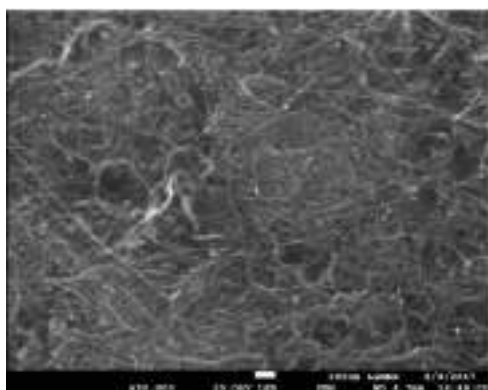


Figura 7. Imagem de MEV da amostra produzida com o catalisador 10CoNTC.

Observa-se a presença de um material filamentososo com características semelhantes às do catalisador 10CoNTC, observadas na Figura 3. Na Figura 8 apresenta-se uma imagem de MET dos NTC produzidos com o catalisador 10CoNTC e a distribuição do diâmetro externo dos NTC da amostra R_10CoNTC.

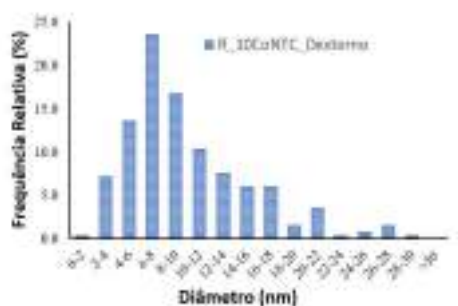
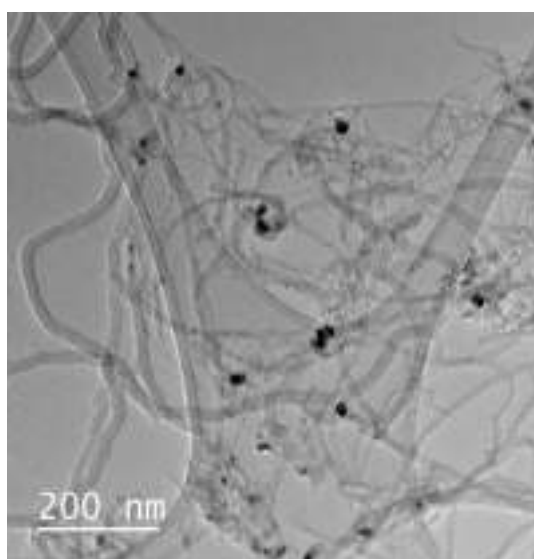


Figura 8. Imagem de MET e distribuição do diâmetro externo dos tubos da amostra

R_10CoNTC. Número de medidas para a distribuição: 250.

A análise da distribuição dos diâmetros da amostra R_10CoNTC mostra uma frequência mais elevada de diâmetros na faixa dos 6-8 nm e 10-12 nm. De acordo com estes resultados sugere-se que os NTC possuem características semelhantes aos NTC do suporte, ou seja, amostras ricas em MWNT.

A semelhança dos perfis de DTG corrobora os resultados de MET que mostraram a produção de NTC com características semelhantes.

4. Conclusões

Com este trabalho mostrou-se que é possível produzir NTC usando catalisadores suportados em nanotubos de carbono e, deste modo, evitar etapas de purificação para atingir os requerimentos do produto final e conseqüentemente uma diminuição dos custos do processo.

Um aumento do teor metálico de 10 para 20% levou a uma diminuição da produção de carbono possivelmente devido à sinterização das partículas metálicas ou à maior quantidade de partículas no interior do suporte neste catalisador.

5. Agradecimentos

À CAPES pelo apoio financeiro.

6. Referências

- [1] P. Serp, B. Machado, in *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis*, The Royal Society of Chemistry, 2015.
- [2] Esteves, L.M, Oliveira, H.A., Passos, F.B., *J. Ind. Eng. Chem.* xxx (2018) xxx.
- [3] K. Hernadi, L. Thiên-Nga, E. Ljubović, L. Forró, *Chem. Phys. Lett.* 367 (2003) 475.
- [4] W. Qian, T. Liu, F. Wei, Z. Wang, H. Yu, *Carbon* 41 (2003) 846.
- [5] C. Li, K. Yao, J. Liang, *Carbon*. 41 (2003) 858–860.
- [6] I. Abdullahi, N. Sakulchaicharoen, J.E. Herrera, *Diam. Relat. Mater.* 38 (2013) 1.
- [7] T. Belin, F. Epron, *Mater. Sci. Eng. B.* 119 (2005) 105–118.
- [8] H.A. Oliveira, D.F. Franceschini, F.B. Passos, *J. Braz. Chem. Soc.* 00 (2014) 1.
- [9] Z. Zhong, B. Liu, L. Sun, J. Ding, J. Lin, K.L. Tan, *Chem. Phys. Lett.* 362 (2002) 135.

INFLUENCIA DE LA DISPERSIÓN DEL PRECURSOR DE Mo EN LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES Mo₂C/CNF ALTAMENTE ACTIVOS EN LA HDO DE GUAYACOL

Elba Ochoa*, Daniel Torres, Elvira Aylón, José Luis Pinilla, Isabel Suelves

Instituto de Carboquímica-CSIC, Zaragoza, España

**E-mail: eochoa@icb.csic.es*

Resumen

Se han preparado catalizadores basados en carburo de molibdeno (Mo₂C) soportado en nanofibras de carbono (CNF) mediante impregnación vía seca (DI), síntesis hidrotermal (HT) y síntesis hidrotermal con etilenglicol (HT/EG), y posterior etapa de carburización con H₂ a 750 °C. El objetivo de dicha síntesis consiste en alcanzar sobre el soporte carbonoso una alta dispersión de la fase MoO₂, la fase intermedia que da lugar a la formación de la fase carburo, manteniendo su naturaleza nanométrica durante el proceso de carburización. Los catalizadores así obtenidos presentaron diferentes morfologías en función del método de síntesis, tal y como revela la caracterización mediante XRD, XPS, TGA-MS, ICP-OES y STEM. La actividad catalítica de dichos catalizadores se evaluó en la hidrodeshidrogenación (HDO) de guayacol en un reactor autoclave a 300 °C y 20 bares de H₂. El catalizador preparado por DI muestra una conversión de 59% y fenol como producto mayoritario. Por otra parte, los catalizadores preparados por las rutas HT y HT/EG lograron una mayor conversión (97 y 76 %, respectivamente), y los compuestos mayoritarios consisten en productos totalmente desoxigenados como ciclohexano y benceno. Destaca además el comportamiento del catalizador preparado por HT, que presenta una excelente ratio de HDO del 83,2%.

Palabras clave: hidrodeshidrogenación, carburo de molibdeno, nanofibras de carbono, carburización, síntesis hidrotermal.

Abstract

Catalysts based on molybdenum carbide (Mo₂C) supported on carbon nanofibers (CNF) have been prepared by dry impregnation (DI), hydrothermal synthesis (HT) and hydrothermal synthesis with ethylene glycol (HT/EG), and subsequent carburization stage with H₂ at 750 °C. The objective of this synthesis is to reach over the carbonaceous support a high dispersion of the MoO₂ phase, the intermediate phase that gives rise to the formation of the carbide phase, maintaining its nanometric nature during the carburization process. The catalysts thus obtained presented different morphologies depending on the synthesis method, as revealed by the characterization by XRD, XPS, TGA-MS, ICP-OES and STEM. The catalytic activity of said catalysts was evaluated in the hydrodeoxygenation (HDO) of guaiacol in an autoclave reactor at 300 °C and 20 bars of H₂. The catalyst prepared by DI shows a conversion of 59% and phenol as the main reaction product. On the other hand, the catalysts prepared by the HT and HT/EG routes showed a higher conversion (97 and 76%, respectively), and the main reaction products consisted of totally deoxygenated products such as cyclohexane and benzene. It should be noted the excellent behavior of the catalyst prepared by HT, which has an HDO ratio of 83.2%.

Keywords: hydrodeoxygenation, molybdenum carbide, carbon nanofibers, carburization, hydrothermal synthesis.

1. Introducción

El desarrollo en tecnologías de procesado y transformación de bio-oil de segunda generación puede permitir a la sociedad afrontar los numerosos cambios que se presentan en el sistema energético actual. Más concretamente, los bio-oils provenientes de biomasa lignocelulósica obtenidos mediante pirolisis *flash* exhiben una serie de inconvenientes a solucionar como su bajo poder calorífico, su alta viscosidad o su inmiscibilidad con los combustibles convencionales, entre otros. En general, dichas estas características negativas se asocian a los compuestos oxigenados presentes en dichos bio-oils (el contenido en oxígeno de un bio-oil lignocelulósico varía entre el 30-40% dependiendo de la biomasa empleada en su obtención [1, 2]), por lo que la reducción en el contenido en oxígeno permite mejorar sus propiedades, equiparándolos a un combustible convencional [3, 4]. La hidrodeshoxigenación (HDO) catalítica es uno de los procesos de mejora de biocombustible más prometedores, a partir del cual se elimina el contenido en oxígeno del mismo en forma de agua, siendo necesario trabajar a altas presiones de H₂. Sin embargo, los catalizadores convencionales para HDO, basados en CoMo y NiMo sulfidados o en metales nobles, todavía presentan ciertas desventajas. Pese a su alta actividad, los catalizadores sulfidados se desactivan progresivamente debido a la oxidación de la fase sulfidada además de promover la contaminación por azufre de los productos finales [5, 6]. Los metales nobles (Ru, Rh y Pd, principalmente) mejoran el comportamiento de los catalizadores sulfidados, si bien su alto precio y escasez suponen una gran limitación [7].

Por ello, el desarrollo de catalizadores económicos que presenten alta resistencia a la desactivación y alta actividad catalítica es uno de los principales objetivos de este campo de investigación. Los catalizadores basados en carburos y nitruros de metales de transición mejoran las propiedades de sus metales precursores evitando su alto precio de producción: la permeación del carbono en la red cristalina del metal incrementa la distancia del enlace metal-metal aumentando la densidad de electrones en la banda d del nivel de Fermi, lo que equipara su poder hidrogenante y actividad a la de los metales nobles [6, 8, 9].

Asimismo, la accesibilidad a los centros activos de los carburos metálicos se puede incrementar de forma significativa cuando se soportan en materiales porosos. Los materiales de carbono

presentan propiedades físico-químicas que los hacen idóneos para ser utilizados como soporte catalítico en reacciones de HDO de bio-oil. En concreto, las nanofibras de carbono (CNF) presentan una combinación única de características que les confiere una gran versatilidad en muy diversas aplicaciones en las áreas de energía y materiales: buena conductividad eléctrica, alta área superficial específica, buena resistencia a la corrosión, elevada estabilidad química en medios no-oxidantes y excelentes propiedades mecánicas [10]. Además, las CNF han sido extensamente aplicadas como soporte de catalizadores [11] para reacciones en fase líquida debido a sus excelentes propiedades texturales, así como a su estabilidad en presencia de agua sobrecalentada.

En este trabajo se han preparado catalizadores basados en carburo de molibdeno (Mo₂C) soportados en CNF sujetas a distintos tratamientos de funcionalización, mediante diferentes rutas de impregnación (en vía seca o hidrotermal) del precursor de Mo y posterior etapa de carburización. El objetivo de la ruta hidrotermal es lograr una alta dispersión de MoO₂ sobre el soporte carbonoso y mantener su tamaño nanométrico durante el proceso de carburización, donde el MoO₂ da lugar a la formación de la fase carburo. Los catalizadores desarrollados han sido analizados mediante diferentes técnicas de caracterización de sólidos con el fin de determinar la dispersión y grado de cristalinidad de la fase carburo. Dichos catalizadores han sido probados en la reacción de HDO de guayacol, compuesto modelo que representa los compuestos oxigenados presentes en el bio-oil, en un reactor autoclave a 300 °C y 20 bar de H₂.

2. Experimental

Las CNF utilizadas como soporte fueron preparadas por descomposición catalítica de biogás sobre un catalizador masivo basado en Ni:Co:Al (33.5:33.5:33, wt. %) [12].

Posteriormente, dichas CNF fueron sometidas a tres tratamientos con diferentes objetivos: i) eliminar las partículas metálicas del catalizador usado en su crecimiento: HCl (50 ml/g) a 60 °C durante 4 h en ultrasonidos (CNF-HCl); ii) crear grupos oxigenados superficiales: partiendo de CNF-HCl, HNO₃ (25 ml/g) a temperatura de ebullición durante 1 h (CNF-ox); y iii) eliminar los grupos oxigenados menos estables, partiendo de CNF-ox, 650 °C en reactor tubular de lecho fijo y flujo de N₂ (150 ml/min) durante 2 h (CNF-N₂).

Los catalizadores fueron preparados usando $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AHM) como precursor de Mo y a partir de diferentes métodos de impregnación: vía seca (DI), síntesis hidrotermal (HT) y síntesis hidrotermal utilizando etilenglicol como agente surfactante (HT-EG). La síntesis HT se realizó a 180 °C durante 24 h bajo agitación en un reactor autoclave. Tras la impregnación, la carburización del AHM, o del MoO_2 en el caso de impregnación HT, se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo con corriente de H_2 (100 ml/min) y 750 °C de temperatura. En ésta etapa las CNF actúan como fuente de carbono en la formación de la fase carburo.

Por último, se evaluó el comportamiento de los catalizadores en la HDO de guayacol, para lo cual se partió de una carga de 0.2 g de catalizador y 40 ml de disolución de guayacol en n-decano (3 % v/v). La reacción se realizó en un reactor autoclave de acero a 300 °C de temperatura y 2 h de duración, bajo una presión inicial (a temperatura ambiente) de 20 bar de H_2 . Los productos de reacción se cuantificaron mediante cromatografía de gases (CG). La conversión de guayacol, rendimiento a productos y la ratio de la HDO se calcularon de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\text{Conversión (\%)} = (\text{moles iniciales de guayacol} - \text{moles finales de guayacol}) / \text{moles iniciales de guayacol} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Rendimiento (\%)} = \text{moles de producto} / \text{moles iniciales de guayacol} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{HDO ratio (\%)} = (\text{moles iniciales de oxígeno} - \text{moles de oxígeno finales}) / \text{moles de oxígeno iniciales} \times 100 \quad (3)$$

Finalmente, las CNF así como los catalizadores preparados se caracterizaron mediante desorción a temperatura programada (TPD), espectrofotometría de emisión atómica (ICP-OES), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), termogravimetría en atmósfera de H_2 acoplada a un espectrómetro de masas (TGA-MS). La morfología de los catalizadores fue observada mediante microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM).

3. Resultados y discusión

Se evaluó la influencia de la química superficial en la impregnación de la sal de Mo durante la síntesis HT. En la Tabla 1 se muestran la cantidad de grupos oxigenados superficiales (GOS) desorbidos en forma de CO y CO_2 (determinado

mediante TPD) así como el contenido en metales usados para el crecimiento de las CNF (determinado mediante TGA) de las muestras que se utilizaron como soporte en la preparación de los catalizadores. Los resultados de TPD mostraron la ausencia de GOS en la CNF-HCl, mientras que el tratamiento HCl + HNO_3 en la muestra CNF-ox generó una gran cantidad de GOS, tanto de naturaleza ácida como básica. Por otra parte, el posterior tratamiento con N_2 de la muestra CNF-ox reveló la completa eliminación de los grupos oxigenados superficiales de tipo ácido, los cuales se desorben como CO_2 (tales como ácidos y anhídridos carboxílicos, y lactonas), mientras que los GOS más estables, de naturaleza básica o neutra, los cuales se desorben como CO (fenoles, carbonilos y pironas), permanecen en la estructura de las CNF tras el tratamiento. En lo que se refiere a la reducción en el contenido en metales tras los tratamientos, el tratamiento con HCl es menos efectivo que cuando se usa HNO_3 .

Tabla 1. Caracterización de las CNF tras distintos tratamientos de funcionalización y contenido en Mo del catalizador previo a la carburación preparado mediante HT.

| Soportes | CO (10^{-4} mmol/g) | CO_2 (10^{-4} mmol/g) | Cenizas (%) | Mo (%) |
|-------------------|------------------------|-----------------------------------|-------------|--------|
| CNF-HCl | 0.0 | 0.0 | 5.0 | 5.06 |
| CNF-ox | 2.9 | 3.1 | 2.4 | 0.97 |
| CNF- N_2 | 1.2 | 0.2 | 3.1 | 1.01 |

La completa ausencia de GOS (CNF-HCl) favorece la interacción AHM/soporte consiguiendo impregnar 5 veces más cantidad que con los soportes con grupos oxigenados (CNF-ox y CNF- N_2). Durante la impregnación, el AHM se descompone a $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ en medio acuoso [13], existiendo repulsiones entre éste y los grupos oxigenados que existen en las CNF tratadas con HNO_3 . Por ello, se seleccionó la CNF-HCl como soporte idóneo en la síntesis hidrotermal. Hay que destacar que cuando los catalizadores se prepararon mediante la ruta DI, la química superficial no afectó al contenido en Mo impregnado, siendo en todos los casos del 10% (cantidad teórica esperada). Sin embargo, los mejores resultados entre los catalizadores preparados mediante DI se obtuvieron con el soporte CNF- N_2 , por lo que se ha elegido este material como referencia.

En cuanto a los catalizadores preparados mediante las diferentes rutas de síntesis estudiadas, la Fig. 1 muestra los difractogramas de

los mismos, donde se observa la presencia de tres fases cristalinas: carbono grafitico, proveniente del soporte; Mo₂C, formado en la carburización; y Ni_{0.5}Co_{0.5}, proveniente del catalizador empleado en la producción de las CNF. La ausencia de reflexiones de MoO₂ evidencia la completa carburización del AHM en Mo₂C. En los difractogramas obtenidos con los catalizadores preparados por síntesis hidrotérmal (HT y HT/EG) se aprecia una menor intensidad de la reflexión característica del carbono grafitico (002) a 26°, así como una mayor intensidad en la señal de la fase Ni_{0.5}Co_{0.5}, en comparación con el catalizador preparado por DI. Esto último se confirmó mediante ICP-OES (Tabla 2), donde se observa un mayor contenido en Ni y Co cuando los catalizadores se preparan mediante síntesis hidrotérmal, debido al mayor contenido en estos metales en las CNF de partida.

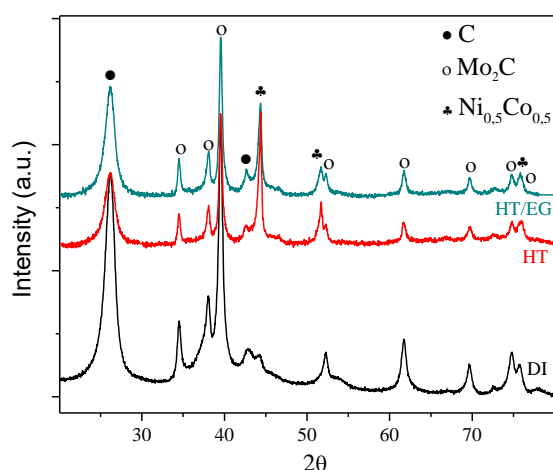


Figura 1. Difractogramas de los catalizadores impregnados por diferentes rutas.

Tabla 2. Tamaño cristalino de Mo₂C y composición metálica de los catalizadores impregnados por diferentes rutas.

| Ruta de impregnación | Mo ₂ C (nm) (XRD) | Mo (%) (ICP-OES) | Ni+Co (%) (ICP-OES) |
|----------------------|------------------------------|------------------|---------------------|
| DI | 10.4 | 15.2 | 1.2 |
| HT | 14.2 | 14.5 | 9.4 |
| HT/EG | 14.1 | 14.0 | 13.6 |

El tamaño del dominio cristalino de Mo₂C en los catalizadores se calculó mediante la ecuación de Scherrer (Tabla 2). Los catalizadores impregnados por síntesis hidrotérmal presentaron tamaños de cristal mayores (en torno a 14.1-14.2 nm) que los obtenidos por DI (10.4 nm). En cuanto a la concentración de Mo en los catalizadores, ésta fue determinada por ICP-OES y fue similar en todos casos, obteniéndose contenidos del 14-15.2 % en

peso. Teniendo en cuenta que la cantidad de Mo impregnada en los catalizadores preparados mediante DI es el doble que en las síntesis por ruta HT, puede determinarse que parte del carbono del soporte se ha gasificado durante el proceso de carburización.

Con el fin de identificar el intervalo de temperaturas en el que tiene lugar la formación de la fase carburo, se siguió la carburización de los soportes impregnados mediante TGA-MS (Fig. 2). Mediante el seguimiento de la señal de CO es posible identificar el intervalo de temperaturas en el que tiene lugar la formación de la fase carburo, ya que ésta ocurre de acuerdo con la siguiente ecuación:

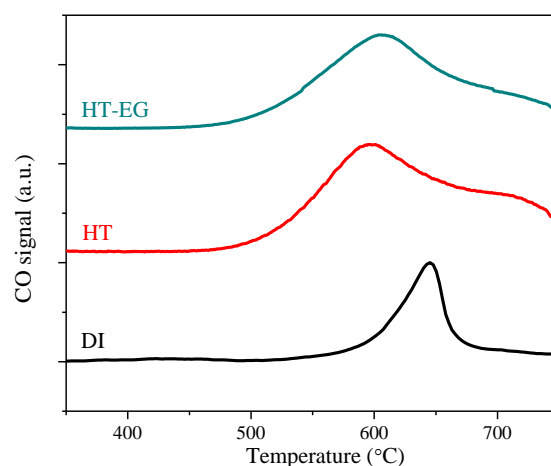
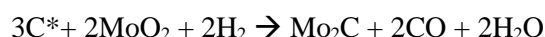


Figura 2. Señal CO medido mediante MS durante el proceso de carburización en TGA con H₂.

En la Fig. 2 se observa como el máximo de formación de CO se desplaza a menores temperaturas en el caso de las síntesis realizadas por ruta HT. Es decir, la fase Mo₂C se forma a menores temperaturas cuando el AHM se impregna hidrotérmicamente, lo que puede ser debido a un menor tamaño y una mejor dispersión de las partículas de MoO₂ formadas durante el proceso hidrotérmal, que se refleja en una mejor dispersión de la fase carburo, tal y como muestra el estudio XPS. Esto a su vez explicaría la mayor gasificación del soporte en los catalizadores preparados mediante síntesis HT.

La composición atómica superficial de los catalizadores se determinó mediante XPS (Tabla 3). El contenido en Mo es prácticamente el doble en los catalizadores sintetizados hidrotérmicamente en comparación con la síntesis DI. Además, la síntesis hidrotérmal también permite obtener una mejor dispersión del Mo, tal y como revela la ratio Mo/C. Por otra parte, el contenido metálico en Ni y Co en los catalizadores HT y HT/EG es

menor al 1 % at., lo que indicaría que dichas partículas se encuentran mayoritariamente embebidas en el interior de las nanofibras.

Tabla 3. Composición superficial atómica de los catalizadores sintetizados mediante distintas vías medida por XPS.

| Ruta de impregnación | C (%) | Mo (%) | Ni+Co (%) | Mo/C |
|----------------------|-------|--------|-----------|------|
| DI | 91.3 | 3.3 | - | 0.04 |
| HT | 79.1 | 6.6 | 0.5 | 0.08 |
| HT/EG | 76.5 | 5.4 | 0.7 | 0.07 |

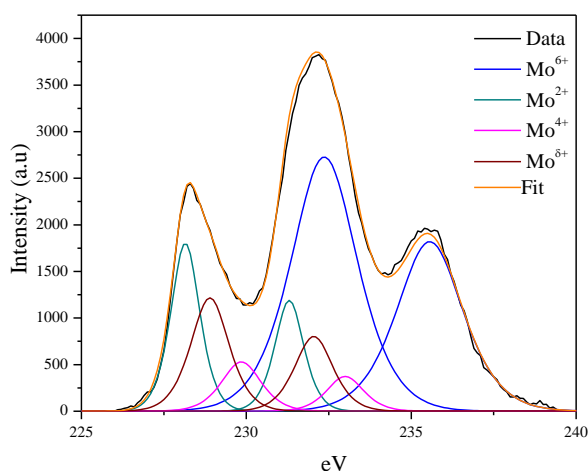


Figura 3. Deconvolución de la región Mo3d del espectro de XPS del catalizador impregnado por vía DI.

Tabla 4. Porcentajes atómicos de los componentes de la deconvolución de la región Mo3d.

| Ruta de impregnación | Mo ²⁺ | Mo ^{δ+} | Mo ⁴⁺ | Mo ⁶⁺ |
|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| DI | 17.3 | 15.4 | 6.9 | 60.3 |
| HT | 17.8 | 5.6 | 2.9 | 73.7 |
| HT/EG | 6.4 | 4.3 | 6.1 | 83.2 |

La Fig. 3 muestra un ejemplo de la deconvolución de la región Mo3d en cuatro estados de oxidación diferentes: Mo⁶⁺, Mo⁴⁺, Mo^{δ+} y Mo²⁺ [14]. Mo⁶⁺ y Mo⁴⁺ se identifican como óxidos de molibdeno que se generan en la pasivación del catalizador. El estado de oxidación Mo^{δ+} corresponde a una especie intermedia de oxidación entre Mo⁴⁺ y Mo²⁺ que se relaciona con la presencia de oxicarburos de molibdeno [15].

Los porcentajes atómicos de los componentes del Mo se presentan en la Tabla 4. El contenido en Mo²⁺ (fase carburo) sigue el orden en los

catalizadores: HT>DI>HT/EG, indicando que la presencia de etilenglicol durante el proceso de carboreducción tiene un efecto negativo en la formación de la fase carburo.

Los catalizadores fueron visualizados mediante STEM (Fig. 4), observándose diferencias en la morfología y distribución de las partículas de molibdeno formadas sobre las CNF. Los catalizadores sintetizados hidrotérmicamente (HT y HT/EG) presentan partículas definidas de Mo de entre 5 y 20 nm, mientras que el catalizador sintetizado por DI muestra partículas de Mo de apariencia laminar recubriendo la superficie de las nanofibras. Esta diferencia morfológica puede ser debida a la diferente dispersión del precursor de Mo sobre la CNF. Una mala dispersión del precursor de Mo puede provocar la sinterización de dicha fase durante el proceso de carburización, dando lugar a cristales de Mo₂C laminares (Fig. 4.a). En la imagen del catalizador HT se aprecia cómo las partículas de Mo han consumido el carbono próximo para la formación de la fase carburo, lo que también implica una mayor interacción entre la fase carburo y el soporte (Fig. 4.b). Por último, cabe destacar la presencia de partículas de Ni_{0.5}Co_{0.5} identificadas por EDX, tanto en la superficie como embebidas en las CNF. Éstas se diferencian de las partículas de Mo₂C debido a su gran tamaño y luminosidad (Fig. 4 c).

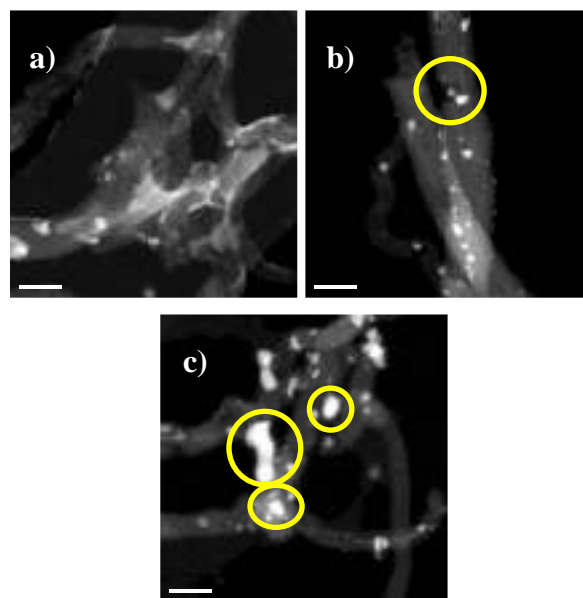


Figura 4. Imágenes STEM de los catalizadores preparador por las rutas: a) DI, b) HT y c) HT/EG.

La distribución de productos, la conversión (como sumatorio de rendimientos) y la ratio HDO obtenidos en los ensayos de HDO de guayacol se muestran en la Fig. 5. Se observa que el método de preparación afecta no sólo a la conversión sino

también a la distribución de los productos de reacción. Así, el catalizador preparado por DI muestra una conversión de 59 % y la formación de fenol como producto de reacción mayoritario. Por otra parte, los catalizadores preparados mediante síntesis HT y HT/EG muestran una mayor conversión (97 y 76 %, respectivamente), y los compuestos mayoritarios consisten en productos totalmente desoxigenados tales como ciclohexano y benceno, destacando la alta selectividad obtenida con el catalizador preparado por HT. El mejor comportamiento del catalizador preparado por HT/EG con respecto al DI, a pesar de mostrar una menor cantidad de Mo²⁺ medido por XPS, puede ser debido al efecto dopante del Ni/Co.

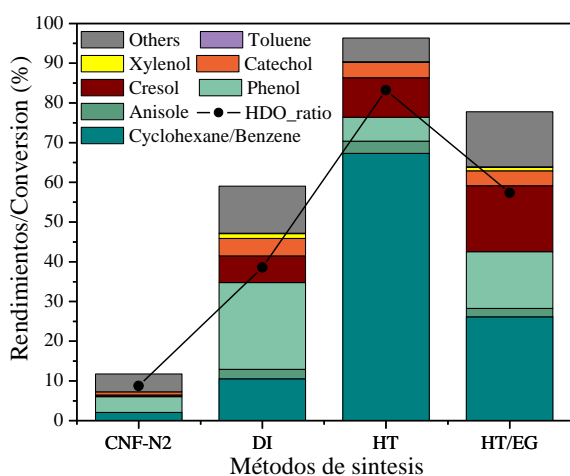


Figura 5. Rendimientos, conversión y ratios HDO de las CNF y los catalizadores sintetizados.

4. Conclusiones

Se han preparado catalizadores basados en Mo₂C sobre CNF sometidas a distintos tratamientos de funcionalización y diferentes rutas de síntesis. La química superficial del soporte influye determinantemente en la adsorción de la sal de Mo, estando favorecida cuando los GOS no están presentes. El catalizador impregnado por DI presenta una mala dispersión de Mo sobre el soporte, influyendo negativamente en su carburización con la sinterización de la fase Mo₂C. Esto reduce su actividad catalítica en la HDO de guayacol. Los catalizadores sintetizados mediante impregnación hidrotermal mejoran la dispersión del precursor de Mo sobre la CNF, lo que provoca una disminución de la temperatura a la que tiene lugar su carburización posterior. Dichos catalizadores presentan una alta actividad catalítica y altos rendimientos a productos de HDO, debido a la formación de cristales de Mo₂C de en torno a 14 nm y al efecto dopante del Ni/Co.

5. Agradecimientos

Este trabajo está financiado por la fundación FEDER y el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) ENE2014-52189-C2-1-R. Elba Ochoa agradece la adjudicación de su doctorado bajo dicho proyecto. José Luis Pinilla agradece al MINECO la adjudicación de su contrato Ramón y Cajal (RYC-2013-12494).

6. Referencias

- [1] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 848.
- [2] N. Arun, R.V. Sharma, A.K. Dalai, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48 (2015) 240.
- [3] M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard, T. Nimmanwudipong, B.C. Gates, M.R. Rahimpour, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 103.
- [4] P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, *Applied Catalysis A: General*, 407 (2011) 1.
- [5] S. Mukundan, M. Konarova, L. Atanda, Q. Ma, J. Beltramini, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 4422.
- [6] J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 3552.
- [7] J. Wildschut, F.H. Mahfud, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 10324.
- [8] Z. He, X. Wang, in: *Catalysis for Sustainable Energy*, 2012, pp. 28.
- [9] S. Ramanathan, S.T. Oyama, *The Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 16365.
- [10] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 337.
- [11] F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, in: P. Serp, J.L. Figueiredo (Eds.) *Carbon Materials for Catalysis*, 2008, pp. 131.
- [12] J.L. Pinilla, S. de Llobet, R. Moliner, I. Suelves, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200 (2017) 255.
- [13] Y. Li, Y. Xu, X.-y. Chen, F. Ge, R.-l. Zhu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 160-161 (2014) 115.
- [14] Y. Qin, L. He, J. Duan, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, H. Hong, *ChemCatChem*, 6 (2014) 2698.
- [15] H. Wang, S. Liu, K.J. Smith, *Energy & Fuels*, 30 (2016) 6039.

MONOLITOS METÁLICOS COMO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO MEDIANTE LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO

Paula Brussino^a, Juan P. Bortolozzi^a, Oihane Sanz^b, Mario Montes^b, María A. Ulla^a, Ezequiel D. Banús^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina.

^b Departamento de Química Aplicada UFI 11/56, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 20018 San Sebastián, España.

*E-mail: edbanus@fiq.unl.edu.ar

Resumen

En este trabajo se estudió el efecto del tamaño de canal (superficie geométrica) de los monolitos de FeCrAlloy[®] tanto en el proceso de recubrimiento con catalizadores de Ni/Al₂O₃ como en su desempeño catalítico en la deshidrogenación oxidativa de etano (DOE). Mediante las diferentes técnicas de caracterización se observó que en el monolito de menor tamaño de canal (mayor superficie geométrica) se vio favorecida la formación de aglomeraciones de la alúmina depositada y, por ende, de fase activa con propiedades muy similares a las del NiO “masivo”. Como consecuencia, se obtuvo una disminución en la selectividad a la olefina con respecto a los otros sistemas. Asimismo, se investigó la influencia de la estructura en la formulación catalítica comparando su estabilidad en reacción con la correspondiente al catalizador en polvo, observándose una marcada mejora al utilizar el catalizador estructurado.

Palabras clave: deshidrogenación oxidativa de etano (DOE), etileno, Monolitos de FeCrAlloy[®], NiO, Ni/Al₂O₃.

Abstract

In this work the effect of the channel size (geometric area) on the distribution of Ni/Al₂O₃ catalytic films deposited onto FeCrAlloy[®] monoliths as on their catalytic behavior in the oxidative dehydrogenation of ethane (ODE) reaction was studied. Different characterization techniques showed that the generation of Ni-enriched islands with similar properties to those of “bulk” NiO were favored in the monolith with the lowest channel size. As a consequence, this system presented the lowest selectivity to the olefin. Furthermore, the influence of the structure where the catalytic films were deposited was investigated by comparing its stability in reaction with the powder equivalent formulation. A marked enhancement in the stability was observed with the structured catalyst.

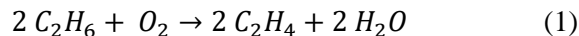
Keywords: oxidative dehydrogenation of ethane (ODE), ethylene, FeCrAlloy[®] monoliths, NiO, Ni/Al₂O₃.

1. Introducción

El etileno es uno de los productos más importantes a nivel global en la industria química. Su demanda mundial ha ido aumentando con el correr de los años, siendo ésta de 170 millones de toneladas métricas en 2015 [1].

Este compuesto se produce a través del craqueo con vapor de naftas o etano. En este proceso, se convierten los hidrocarburos diluidos en vapor a altas temperaturas (aproximadamente 800 °C). Para poder llevar a cabo esto, se requiere de consumos muy elevados de energía, ubicándose este proceso en el de mayor consumo energético en la industria química. Además, se generan grandes cantidades de CO₂ y NO_x [2] lo cual, adicionado a lo anterior, genera un impacto ambiental negativo.

Todo esto ha despertado el interés en estudiar rutas alternativas para la producción de etileno. Una de ellas es la deshidrogenación oxidativa de etano (DOE), (1), a temperaturas relativamente bajas (< 500°C). Esta reacción no está limitada por el equilibrio termodinámico, es exotérmica y presenta elevada conversión de etano, pero no ha sido industrializada debido a que no se han alcanzado rendimientos comparables al craqueo con vapor.



Desafortunadamente, durante la reacción DOE pueden ocurrir dos reacciones paralelas: la oxidación tanto de etano y del etileno que se va generando para dar CO₂.

El óxido de níquel es un compuesto que presenta elevada conversión en esta reacción. Sin embargo, es muy poco selectivo a etileno (produce mayoritariamente CO₂). Una vía para aumentar este parámetro es dispersar este óxido sobre un material de elevada superficie específica, como la γ -Al₂O₃. Por otra parte, si se considera la posible futura aplicación industrial de un catalizador, se requiere que el mismo sea depositado sobre un sustrato estructurado ya que éstos presentan grandes ventajas sobre los de lecho fijo convencionales como la baja pérdida de carga. Además, en esta reacción, que es exotérmica, resultan particularmente interesantes los monolitos metálicos debido a éstos proveen un control óptimo de la transferencia de calor, evitándose la formación de puntos calientes que influyen negativamente en la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador.

El objetivo de este trabajo es depositar una capa catalítica formada por NiO dispersado en γ -Al₂O₃ sobre los canales de monolitos de FeCrAlloy®.

Particularmente, estudiar la influencia del tamaño de canal de los monolitos sobre la distribución de estos films catalíticos y su efecto en la actividad catalítica en la reacción DOE.

2. Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores estructurados

Los sustratos utilizados en este trabajo consisten en monolitos de FeCrAlloy® constituidos por una lámina lisa y una corrugada enroscadas. Se estudiaron tres tamaños de canal y estos sistemas se denominaron M1, M2 y M3 en orden ascendente de tamaño de canal (**Figura 1**). Adicionalmente, también se preparó un sistema M3 que posee una lámina lisa externa, el cual se denominó M3C.

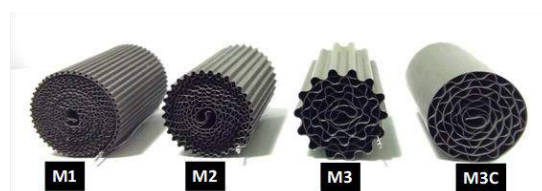


Figura 1. Monolitos de FeCrAlloy® utilizados como sustratos.

La superficie de estos materiales no posee la rugosidad necesaria para el anclaje de los films catalíticos, por lo que en primer lugar estos sustratos fueron calcinados en mufla a 900 °C durante 22 h. Este tratamiento genera una capa rugosa de α -Al₂O₃ en la superficie del metal.

La preparación de los catalizadores estructurados se llevó a cabo en dos etapas. Primero se depositó una capa de γ -Al₂O₃ sobre las paredes de los canales de los monolitos metálicos mediante recubrimiento por inmersión. Se aplicaron ciclos de inmersión (1 min) – centrifugación – secado (1 h – 130 °C) hasta alcanzar aproximadamente 300 mg de alúmina depositada. La suspensión de alúmina fue de composición molar H₂O: PVA: Al₂O₃ (NYACOL®): Al₂O₃ Puralox® SBa 230 de 3,15: 0,09: 1,12: 1. La centrifugación se aplicó utilizando 400 rpm por 1 min a excepción de M1, cuyas condiciones fueron 2000 rpm durante 5 min. Finalmente, los soportes estructurados (γ -Al₂O₃ + monolito metálico) se calcinaron en mufla a 550 °C durante 2 h.

La incorporación del níquel se realizó aplicando la misma metodología pero cada dos ciclos se aplicó una calcinación en mufla a 550 °C por 2 h. Las inmersiones se llevaron a cabo en una solución de Ni(NO₃)₂·6H₂O (0,43 M). En este caso las condiciones de centrifugación fueron 400 rpm por 15 s para M2, M3 y M3C, y 2000 rpm

por 1 min para M1. Una vez alcanzada la carga deseada, se aplicó una calcinación final en mufla a 550 °C por 2 h. Todos los sistemas catalíticos se prepararon conteniendo un 25% p. Ni con respecto a la masa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ agregada.

Los sistemas catalíticos finales mantuvieron la nomenclatura asignada: M1, M2, M3 y M3C.

2.2. Caracterización

Microscopia estereoscópica. Se utilizó un microscopio marca Leica S8 APO.

Ensayos de adherencia. Se utilizó un ultrasonido Testlab TB04 para estudiar la pérdida de masa catalítica por un periodo de tiempo. Los monolitos se colocaron en acetona en un baño ultrasónico a temperatura ambiente.

Microscopia electrónica de barrido (SEM) – microanálisis químico semicuantitativo (EDX). Se empleó un microscopio SEM Phenom World ProX en modo electrones retrodispersados. Asimismo, se estudió la composición química elemental a lo largo de un canal de cada monolito utilizando un sistema dispersivo en energía.

Reducción a temperatura programada (TPR). Se empleó un equipo Micromeritics AutoChem II utilizando una mezcla H_2/Ar (5%). Se desarmaron los sistemas catalíticos y se cortaron tiras consistentes en un canal. Las mismas se enrosaron y se adaptaron al reactor. Previamente, estas muestras fueron sometidas a una atmósfera de oxígeno a 350 °C por 10 min.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Se utilizó un espectrómetro SPECS con un analizador hemisférico PHOIBOS 150 en modo FAT. La energía de paso fue de 30 eV y la fuente de Mg $\text{K}\alpha$ de 200 W. Las muestras se evacuaron por 2 h en ultra alto vacío. El software utilizado fue CASAXPS empleando el C 1s a 284,6 eV como referencia. Se obtuvieron piezas de la lámina plana del interior de los monolitos para el análisis.

2.3. Evaluación catalítica en la reacción DOE

Las evaluaciones catalíticas se realizaron en un equipo de flujo acoplado a un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC® 2014, columna empacada Hayesep D®). La composición de los gases fue 6% C_2H_6 , 6% O_2 y balance con He.







3. Resultados y discusión

3.1. Preparación de los catalizadores estructurados

La **Tabla 1** muestra algunos resultados del depósito externo de la capa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en estos

sustratos. Puede verse que las distribuciones más uniformes (sección lateral) corresponden a los monolitos de mayor tamaño de canal, M2 y M3. Por otro lado, el sistema M1 presentó una distribución no uniforme de la capa de alúmina. Este monolito requirió de condiciones más severas de centrifugación, necesarias para la correcta eliminación del exceso de suspensión en los canales (2000 rpm). Las imágenes correspondientes a M3C no se presentan ya que la sección frontal fue la misma que para M3 y la sección lateral no posee capa catalítica.

Tabla 1. Resultados del depósito de la capa de alúmina.

| | Sección frontal | Sección lateral | S_g | Carga de Al_2O_3^* |
|-----|---|--|-------|------------------------------------|
| M1 |  |  | 521 | 0,56 |
| M2 |  |  | 420 | 0,85 |
| M3 |  |  | 207 | 1,87 |
| M3C | - | - | ~207 | 1,68 |

* en mg/cm^2 , S_g = superficie geométrica, en cm^2 .

En cuanto a la cantidad de ciclos requeridos para depositar la misma cantidad de alúmina, M3 y M3C necesitaron 4 y 5 ciclos, mientras que M2 y M1 sólo 2. Esto es debido a la superficie geométrica de cada uno de ellos, la cual es mayor cuanto menor es el tamaño de canal. Esto también está relacionado con la carga de alúmina por cm^2 , disminuyendo este valor con el aumento de la superficie geométrica. Es esperable que las capas depositadas en los monolitos de mayor superficie geométrica posean un espesor menor, ya que la misma cantidad de alúmina se estaría distribuyendo en una mayor superficie.

Un parámetro importante a estudiar en catalizadores estructurados es el anclaje de las películas catalíticas a sus respectivos sustratos. La **Figura 2** muestra los porcentajes de adherencia obtenidos para cada sistema cada 30 minutos en ultrasonido por un período total de 150 minutos. Puede observarse que la pérdida de masa catalítica es mayor cuanto mayor es el tamaño de canal $\text{M3} < \text{M2} < \text{M1}$, es decir cuanto mayor es el diámetro hidráulico. Esto se condice con lo reportado por Montes y colaboradores [3] y se debe a las restricciones geométricas. Por otra

parte, M3C presentó mayor adherencia que M3, lo que indica que el agregado de una lámina externa a estos monolitos podría ejercer un efecto protector en estos sistemas.

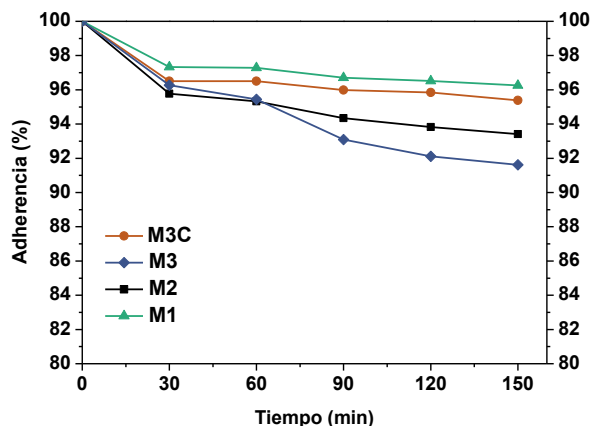


Figura 2. Ensayos de resistencia mecánica.

3.2. Caracterización de los catalizadores estructurados

En la **Figura 3** se pueden observar las micrografías de SEM de la parte central de un canal interno de cada sistema estructurado y del FeCrAlloy® calcinado a 900 °C.

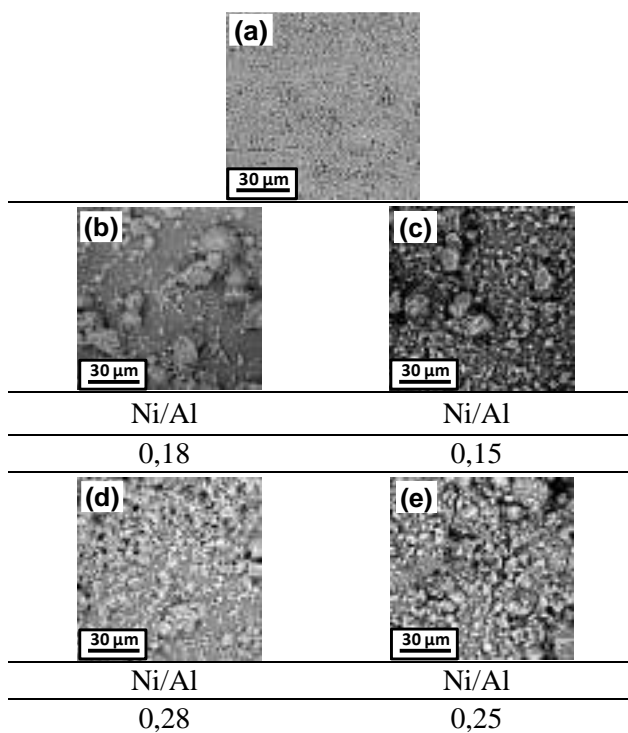


Figura 3. Datos obtenidos por SEM-EDX. (a) Chapa de FeCrAlloy calcinada, (b) M1, (c) M2, (d) M3 y (e) M3C.

En la **Figura 3 (a)** se muestra una imagen de la superficie del sustrato metálico tras ser calcinado a 900 °C. Luego del proceso de recubrimiento puede verse que la capa de α -Al₂O₃ del sustrato se encuentra cubierta por las películas catalíticas. Asimismo, en los monolitos metálicos de mayor

tamaño de canal los films catalíticos se encuentran más homogéneamente distribuidos, debido a mayor espesor de catalizador.

Las relaciones molares Ni/Al de los elementos presentes se muestran en la **Figura 3**. En todos los sistemas éstas resultaron cercanas a la nominal (Ni/Al= 0,2), siendo las correspondientes a M1 (a) y M2 (b) menores a las de M3 (c) y M3C (d). En estas zonas también se realizaron EDX puntuales (no se muestran) y se pudo observar que en el catalizador M1(a) las partículas más grandes presentaron una mayor cantidad de níquel en comparación con las zonas más planas. Este efecto se vio también en M2 (b) pero no tan marcado. Finalmente, los sistemas M3 (c) y M3C (d) presentaron las distribuciones más homogéneas de níquel.

Estos catalizadores siguen un mecanismo de reacción redox, por lo tanto es de interés estudiar sus perfiles de reducción (**Figura 4**). A modo de asegurar que no provengan señales de algún componente del sustrato, el perfil de reducción correspondiente al FeCrAlloy® calcinado también se obtuvo (FeCrAlloy-900).

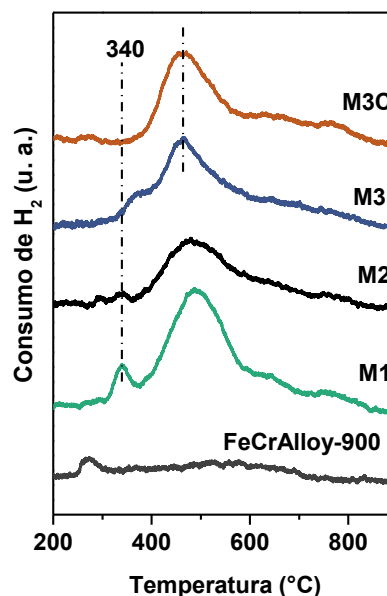


Figura 4. TPR de los sistemas catalíticos estructurados y un monolito calcinado.

Todos los perfiles de los catalizadores estructurados indican que en estos sistemas se encuentran presentes especies de níquel con distinta fuerza de interacción con el soporte (γ -Al₂O₃). Aquellas señales que aparecen a temperaturas relativamente bajas (300-500 °C) corresponden a especies de Ni con baja interacción con el soporte, es decir especies más reducibles. Por otra parte, las que aparecen a temperaturas entre 500-700 °C presentan una interacción más fuerte. Finalmente, las señales de

700-900 °C indican especies volumétricas de tipo aluminato de níquel.

Al comparar los perfiles obtenidos, puede verse que el sistema M1 presenta una señal marcada en 340 °C, la cual corresponde a NiO volumétrico. La misma, mucho menos intensa, también aparece en M2. Esto es consistente con lo observado por SEM-EDX, donde pudo verse que en M1 se generaron acumulaciones de níquel en los aglomerados de catalizador y en menor medida en M2, mientras que en los otros dos catalizadores estructurados el níquel se distribuyó más homogéneamente. Como era de esperarse, los dos monolitos con igual tamaño de canal (M3 y M3C) presentaron el máximo a la misma temperatura, 460 °C. Por otro lado, en los otros dos catalizadores, M2 y M1, las temperaturas máximas fueron 480 y 490 °C, lo que sugiere estos sistemas poseen algunas partículas de níquel similares al NiO “libre” y otras con elevada interacción con la alúmina.

Con el fin de estudiar el ambiente químico a nivel superficial, se obtuvieron los espectros XPS para estos sistemas. La **Tabla 2** muestra los resultados para la región Ni 2p_{3/2}.

Tabla 2. Energías de enlace de la señal principal de níquel para los catalizadores estructurados.

| Catalizador estructurado | EE Ni 2p _{3/2} principal, eV (FWHM) |
|--------------------------|--|
| M1 | 854,8 (3,3) |
| | 856,6 (3,3) |
| M2 | 856 (3,9) |
| M3 | 855,5 (3,5) |
| M3C | 855,7 (3,6) |

Nuevamente, los resultados son muy similares para M3 y M3C, lo que indica que el agregado de una chapa externa al monolito no modifica sus propiedades fisicoquímicas. Las energías de enlace (EE) obtenidas para ellos corresponden a especies Ni²⁺ con una fuerte interacción con el soporte.

Por otra parte, para el sistema M2 se encontró una energía de enlace muy similar a las correspondientes a M3 y M3C. En cuanto a M1, se encontraron dos componentes para esta señal, las cuales representan dos especies de Ni²⁺, a 856,6 y 854,8 eV. La primera de ellas se encuentra a mayor EE lo cual indica que estas especies presentan una elevada interacción con el soporte. La otra componente posee una EE muy similar a la del NiO volumétrico. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por TPR y SEM-EDX, observándose dos especies con diferente interacción con alúmina para el

catalizador M1. Por SEM-EDX se observaron aglomeraciones de níquel en este catalizador, mientras que en su perfil de TPR se visualizó la señal correspondiente al NiO volumétrico.

3.3. Evaluación catalítica en la reacción DOE

La primera parte de las evaluaciones catalíticas consistió en evaluar la conversión de etano con la temperatura a un W/F fijo de 0,48 g.s/cm³ (**Tabla 3**). Todos los sistemas catalíticos presentaron un comportamiento similar de la conversión con la temperatura, siendo los valores a 450 °C alrededor de 14 – 16%. Estos resultados son coherentes ya que todos los sistemas catalíticos poseen una carga similar de níquel, cercana a un 25% p. Por su parte, el catalizador en polvo exhibió valores en el orden de los estructurados.

Tabla 3. Datos de conversión y selectividad a T=450°C y W/F= 0,48 g.s/cm³.

| Catalizador | Conversión de etano (%) | Selectividad a etileno (%) |
|-------------|-------------------------|----------------------------|
| Polvo | 12,7 | 80,1 |
| M1 | 14,8 | 70,8 |
| M2 | 15,9 | 78,3 |
| M3 | 15,6 | 78,2 |
| M3C | 13,7 | 82,0 |

La segunda parte de las evaluaciones se llevó a cabo fijando la temperatura en 450 °C y variando el W/F para estudiar el comportamiento de la selectividad a etileno con la conversión de etano (**Figura 6**). Se puede observar que todos los catalizadores poseen un comportamiento muy similar de la selectividad con la conversión con una pendiente negativa. Esta pendiente está relacionada con la oxidación del etileno a CO₂, cuanto más marcada es ésta más tiende el etileno a oxidarse. Este resultado también resulta lógico, ya que todos los catalizadores están conformados por la formulación Ni/Al₂O₃ sobre monolitos metálicos y ya se ha visto en un trabajo previo [5] que la acidez de la alúmina favorece esta oxidación. Sin embargo, puede observarse una diferencia marcada entre los valores de selectividad de M2, M3, y M3C comparados con los correspondientes a M1. Para este último sistema la selectividad rondó en 70 – 80%, mientras que para los demás fue de 80 – 90%. Es decir que el sistema M1 resultó menos selectivo. Retomando lo mencionado en la introducción, el NiO “libre” posee baja selectividad a etileno [4] y recordando las caracterizaciones realizadas, el catalizador estructurado M1 presentó aglomeraciones marcadas de níquel (SEM-EDX) las cuales corresponden a NiO con muy baja interacción con la alúmina (TPR y XPS). Estas

especies son responsables de la menor selectividad obtenida en este sistema.

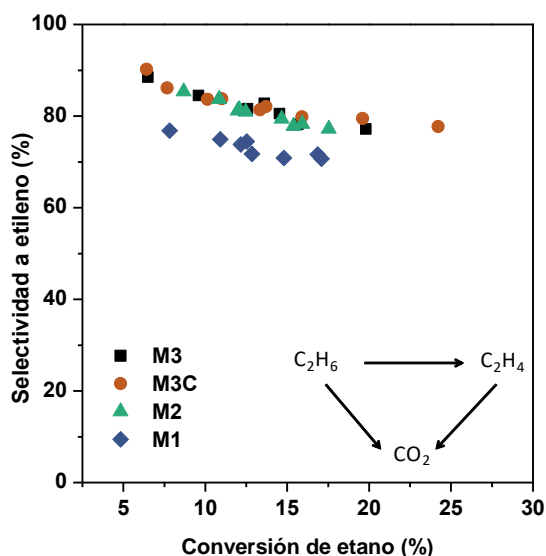


Figura 6. Selectividad vs. Conversión – T= 450°C, W/F variable.

La última parte del análisis del desempeño catalítico se basó en estudiar la estabilidad en reacción de uno de los catalizadores estructurados y compararla con el correspondiente catalizador en polvo (Figura 7). Esto se realizó con el fin de determinar si efectivamente el catalizador estructurado es más eficiente que el catalizador en polvo. Para la selección del monolito se tuvo en cuenta la adherencia y la selectividad.

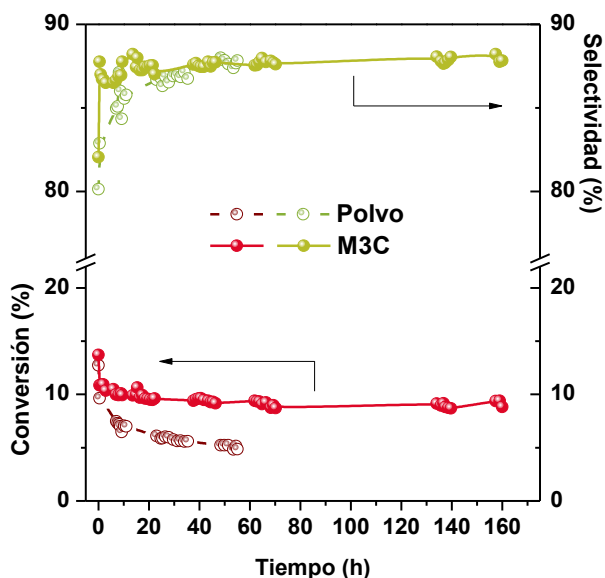


Figura 7. Estudio de la estabilidad de uno de los catalizadores estructurados comparado con el correspondiente catalizador en polvo.

Cuando se sometieron estos catalizadores al test de estabilidad durante un poco más de 160 h pudo verse que tanto en el estructurado como en el polvo hubo una caída de la conversión en las primeras horas de reacción. Sin embargo, la

pérdida en actividad fue mucho más marcada en el polvo que en el estructurado. A las 8 h de reacción, el catalizador estructurado perdió el 27% de su actividad inicial, mientras que para el polvo este valor fue de 45%; cerca de la mitad. Además, luego de esta pérdida inicial en el catalizador estructurado, la conversión se mantuvo estable durante las restantes 152 h estudiadas. Por su parte, la selectividad a la olefina aumentó con el tiempo en ambos casos como consecuencia de la disminución de la conversión, y en el estructurado se mantuvo en un valor elevado, 88%.

4. Conclusiones

Los catalizadores estructurados preparados en este trabajo son activos y altamente selectivos en la reacción DOE, con excelente adherencia de las capas catalíticas a los sustratos. La elevada selectividad de estos sistemas se debe a la distribución homogénea de las especies de níquel sobre la alúmina. Particularmente en el caso de M1, la selectividad resultó un poco menor por la presencia de aglomeraciones de níquel con carácter similar al del NiO volumétrico. Además, se demostró la mayor efectividad de los sistemas catalíticos estructurados sobre la formulación en polvo Ni/Al₂O₃, resultando éstos estables durante más de 160 h en reacción.

5. Agradecimientos

Se agradecen el financiamiento recibido de la ANPCyT (Grant PME-87 PAE 36985) para la compra del equipo Láser RAMAN y el apoyo económico del CONICET, la Universidad Nacional del Litoral, el Gobierno Vasco (IT1069-16) y el MINECO/FEDER (ENE2015-66975-C3-3-R y CTQ2015-73901-JIN).

6. Referencias

- [1] M. Eramo, Ethylene Forum, Ethyl. Mark. Outlook. (2013).
- [2] *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed. Wiley – VCH, 2005, 40.
- [3] L. C. Almeida, F. J. Echave, O. Sanz, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, M. Montes in *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, E.M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P. Jacobs, J. Martens and P. Ruiz, Elsevier B. V., Louvain-la-Neuve, 2010.
- [4] Z. Skoufa, G. Xantri, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *Appl. Catal. A*. 471 (2014) 107 – 117.
- [5] P. Brussino, J. P. Bortolozzi, V. G. Milt, E. D. Banús, M. A. Ulla, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 1503 – 1512.

PRODUÇÃO DE INSUMOS QUÍMICOS A PARTIR DA CONVERSÃO DA GLICOSE SOBRE WO₃-TiO₂

Marcos Antônio Costa Júnior, Mayara Pereira Figueiredo, Victoria Costa*, Rusiene Monteiro de Almeida*, Simoni Margareti Plentz Meneghetti

Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR) /PPGQB/UFAL, Maceió, Brasil

**E-mail: rusiene.almeida@iqb.ufal.br*

Resumo

Muitos insumos químicos podem ser obtidos através das reações catalisadas por sólidos ácidos em meio aquoso. Neste trabalho foram sintetizados catalisadores de WO₃-TiO₂ com diferentes concentrações de óxido de tungstênio e testados na reação de conversão da glicose a 190 °C por 30, 60 e 120 min. Os catalisadores foram caracterizados por Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K e TPD-NH₃. As análises de Adsorção-dessorção de N₂ a 77K mostraram materiais com características mesoporosas, com poros entre 20 a 60 Å. As análises de dessorção de amônia a temperatura programada mostraram que o catalisador com 47% apresentou maior acidez relativa quando comparado ao catalisador com 38%. Os testes catalíticos mostraram que a reação de conversão da glicose se processa de forma rápida tendo atingido 90% de conversão a 190°C/30 min. Glicolaldeído, Frutose e HMF foram os produtos formados em maior quantidade em todos os tempos analisados, o que demonstra a viabilidade deste catalisador nas reações propostas.

Palavras chave: Glicose, sólidos ácidos, WO₃-TiO₂.

Abstract

Many chemical inputs can be obtained by reactions catalyzed by acidic solids in aqueous medium. The adsorption-desorption analyzes of N₂ at 77K showed materials with mesoporous characteristics, with pores between 20 and 60 Å, associated with a decrease in this volume of pores with the concentration of tungsten oxide. The ammonia desorption analyzes at the programmed temperature showed that the catalyst with 47% had a higher relative acidity when compared to the catalysts with 38%. The catalytic factors showed that the glucose conversion reaction proceeds rapidly and reached 90% conversion at 190°C / 30min. Glycoaldehyde, Fructose and HMF were the most formed products at all analyzed times, which demonstrates the viability of this catalyst in the proposed reactions.

Keywords: Glucose, acid solids, WO₃-TiO₂

1. Introdução

A diminuição da dependência dos combustíveis fósseis na matriz energética mundial aliado aos 12 princípios da química verde levou a catálise, em especial a catálise heterogênea, a um patamar de destaque no desenvolvimento de processos mais eficientes. Uma das mais importantes e estudadas vias para a obtenção de insumos químicos via rotas ditas alternativas envolve a utilização de açúcares provenientes da biomassa [1,2].

A glicose serve de base para a produção de inúmeros outros compostos, como o HMF, ácido levulínico, ácido láctico, ácido fórmico, entre outros. Os processos tradicionais de conversão de biomassa utilizam ácidos e bases fortes, tais como H_2SO_4 e $NaOH$, o que acarreta problemas com corrosão das tubulações e dificuldades de neutralização, estes problemas podem ser minimizados com a utilização de catalisadores heterogêneos [3].

Muitos estudos têm reportado resultados promissores dos sólidos ácidos, TiO_2 , ZrO_2 , SO_4-ZrO_2 , Al_2O_3 e as zeólitas estão entre os mais estudados, onde muito se tem discutido como as rotas de obtenção afeta as características destes materiais, temperatura de calcinação, tipos de precursores e quantidade de dos óxidos na mistura afetam a acidez e conseqüentemente a atividade catalítica [4]. Diversos autores têm estudado a influência dos materiais com presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted e como a dinâmica na relação entre estes caracteres afeta a seletividade dos produtos obtidos [5].

A fase anatase do TiO_2 , por exemplo, mostrou-se como promotor da formação de HMF a partir da glicose com rendimento de cerca de 16 % em 10 h, enquanto que o ZrO_2 é um catalisador ácido que promove a isomerização da glicose em frutose [4]. Dentre as reações envolvidas, a isomerização da glicose à frutose é uma das principais, o que juntamente com os processos subsequentes, como oxidações e hidrogenações, são capazes de produzir produtos químicos com valor agregado, a exemplo dos derivados do furano e combustíveis líquidos provenientes do HMF, isto se deve ao fato de a frutose ser mais fácil, rápida e efetivamente convertida nestes compostos furânicos [6].

Neste trabalho propõe-se a síntese, caracterização e utilização de catalisadores sólidos a base de TiO_2/WO_3 , com diferentes proporções mássicas dos óxidos, avaliação catalítica frente a conversão da glicose.

2. Experimental

2.1 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram sintetizados adaptado da metodologia sol-gel proposta por Almeida et al [7]. Os sistemas WO_x/TiO_2 foram obtidos a partir do método de impregnação úmida. Uma quantidade desejada de metatungstato de amônio foi dissolvido em água deionizada e em seguida adicionou-se ao gel seco (xerogel) obtido na etapa anterior. Os catalisadores foram calcinados a $350^\circ C/4$ h. Foram preparados catalisadores com duas diferentes porcentagens mássicas de WO_x , a saber 38% e 47%, de forma que foram denominados WT38 e WT47, respectivamente.

2.2 Caracterização dos catalisadores

Foram realizadas análises de fisissorção com o objetivo de obter isotermas de adsorção/dessorção das amostras, área superficial específica, o volume total e diâmetro de poros, através do instrumento da marca Quantachrome modelo Nova 2200, onde os catalisadores foram previamente ativados à $200^\circ C$ sob vácuo durante 4 h, em seguida foram submetidos às análises de adsorção/dessorção física de N_2 a $77K$. A área superficial específica foi determinada pelo método de BET. O diâmetro e a distribuição de poros foram mensurados pelo método de BJH.

2.3 Conversão da glicose

Nos testes catalíticos foram empregados 0,48 g de glicose (> 99 % Vetec) e 60 ml de água deionizada na presença ou não de catalisador. Nas reações com catalisador foi utilizada uma quantidade de 2 % (m/m). As reações foram realizadas em diferentes tempos reacionais (30, 60 e 120 min) a $190^\circ C$. As reações foram realizadas em batelada, num reator de aço inoxidável de 200 ml. O reator foi instalado em um sistema com agitação magnética e o aquecimento foi conduzido por um sistema com controlador da marca Novus. A mistura líquida após o término da reação foi analisada através de HPLC. Os produtos foram quantificados e os resultados analisados de acordo com a conversão para glicose, e rendimento e seletividade para os produtos solúveis quantificáveis.

3 Resultados e discussão

As análises de Isotermas de Adsorção de N_2 a $77 K$, mostram um material com isotermas características de materiais mesoporosos, conforme apresentando na Figura 1 [8].

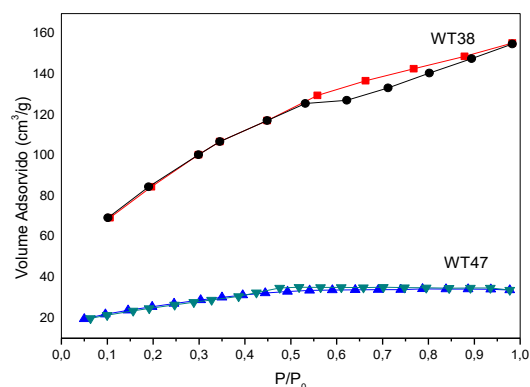


Figura 1. Isotermas de Adsorção de N₂ a 77K dos catalisadores.

O catalisador WT38 apresentou área superficial 95 m²/g e o catalisador WT47 área de 60 m²/g, esta diminuição está relacionada a deposição do óxido de tungstênio na superfície do TiO₂. A distribuição média de poros dos catalisadores se encontram entre 15-60 Å para o catalisador WT38 e 20-50 para o WT47, conforme Figura 2, é interessante notar que o catalisador WT38 apresentou poros, em menor volume e quantidade na faixa de 60-200 Å. A diminuição do diâmetro médio de poros também esta relacionada a deposição do óxido de tungstênio ocupando os poros já existentes, como comparação o TiO₂ puro apresenta uma área superficial de 120 m²/g.

Catalisadores com características mesoporosas são favoráveis nas reações envolvendo açúcares, pois os canais destes materiais são capazes de acomodar as moléculas dos açúcares, inclusive a glicose, além de suas características como a alta concentração de sítios ativos, alta estabilidade térmica e alta seletividade [9].

Tabela 1. Área superficial (BET) e volume do poros e diâmetro médio dos catalisadores (BJH).

| Catalisador | Área Superficial (m ² /g) | Vol. de Poros (cm ³ /g) | Diâmetro médio (Å) |
|-------------|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| WT38 | 95 | 0,016 | 15-60 |
| WT47 | 60 | 0,125 | 20-50 |

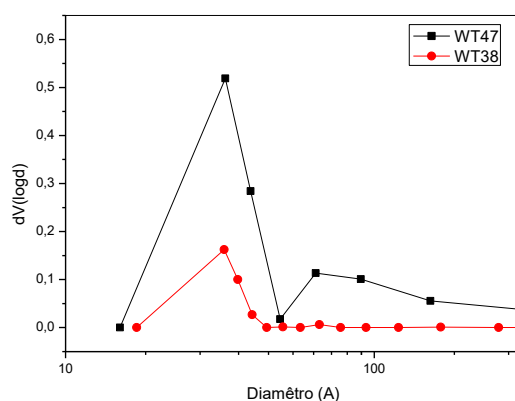


Figura 2. Distribuição de volume de poros pela metodologia BJH.

Análises de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃) foram realizadas para estudar a acidez dos materiais sintetizados. Estudos anteriores mostraram que tanto o TiO₂ quanto o WO₃ quando analisados individualmente não apresentam acidez relativa total apreciáveis, quando comparados aos materiais mistos [10]. Ao analisar a acidez dos materiais produzidos viu-se que há modificação significativas, de forma que o catalisador WT47 apresentou maior quantidade de amônia dessorvida, com ao menos duas regiões distintas, o que pode ser indicativo da presença de sítios ácidos fracos a moderados, em temperaturas menores e sítios ácidos fortes, em temperaturas maiores.

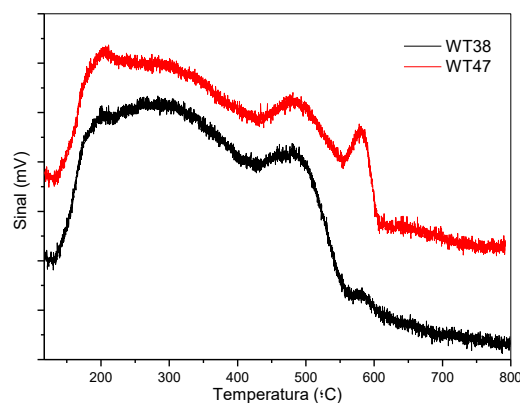


Figura 3. Perfis de Dessorção de Amônia Temperatura Programada (TPD-NH₃).

Os testes catalíticos mostraram que a reação promovida com estes materiais apresentaram elevada conversão mesmo nos menores tempos analisados. Em 30 minutos percebeu-se valores de 87% e 93%, para o WT38 e WT47, respectivamente. Em termos energéticos esta

verificação é vantajosa, pois representa economia de energia térmica empregada para condução das reações. É importante frisar que nestas reações existe a formação de substâncias poliméricas chamadas húmicas, trabalhos reportados demonstram que condições mais severas de temperatura e tempo induzem à formação de maiores quantidades destas substâncias, o que leva a diminuição na quantidade de produtos solúveis, e a consequente diminuição dos rendimentos calculados.

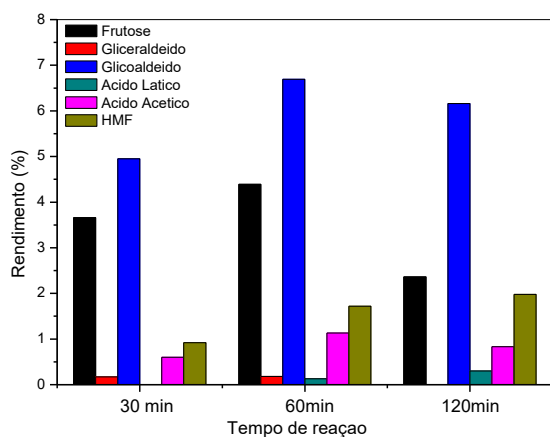


Figura 4. Rendimentos observados a 190°C, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos para o catalisador WT 38

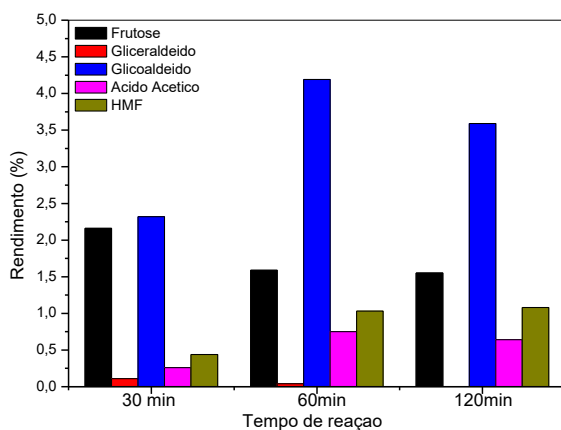


Figura 5. Rendimentos observados a 190°C, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos para o catalisador WT 47

Em termos do cálculo dos rendimentos dos produtos solúveis via HPLC, seis produtos foram quantificados, Frutose (FRU), Gliceraldeído (GLC), Glicolaldeído (GLA), Ácido Láctico(LAC), Ácido Acético(ACA) e HMF. Em todos os tempos analisados, 30, 60 e 120 minutos, os produtos formados majoritariamente seguiram o mesmo

padrão, Glicolaldeído, Frutose e HFM, resultados apresentados na Figura 4 e Figura 5.

A reação de isomerização da frutose a partir da glicose é a primeira rota de reação a ser observada. Nos resultados obtidos a 30 min obteve-se 35% e 40% de seletividade a xxxxx, utilizando os os catalisadores WT38 e WT47, respectivamente. Assim, estes catalisadores apresentaram acidez necessária para a reação de isomerização e condensação retro-aldol para formação do glicolaldeído, com valores de seletividade consistentes e próximos de 50% em todos os tempos reacionais estudados, corroborando com o observado em termos dos rendimentos em produtos, a reação é rápida.

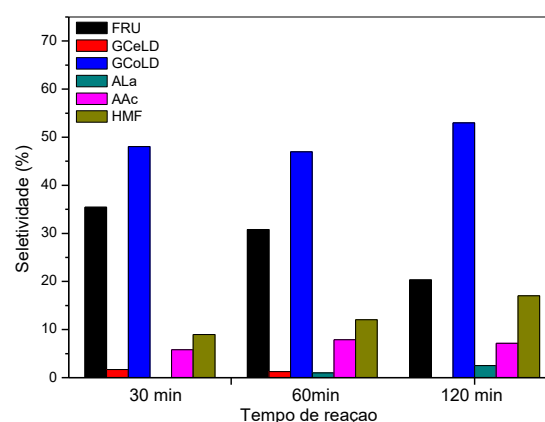


Figura 6. Seletividades dos produtos solúveis, observados a 190°C, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos para o catalisador WT 38

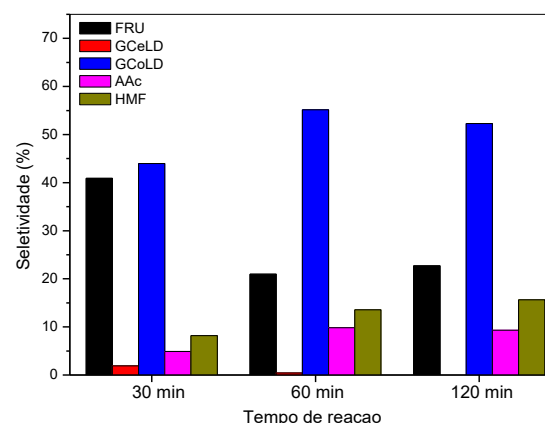


Figura 7. Seletividades dos produtos solúveis, observados a 190°C, nos tempos de 30, 60 e 120 minutos para o catalisador WT 47

4 Conclusões

Os catalisadores sintetizados WT38 e WT47 foram ativos na reação de conversão da glicose, os produtos formados foram: Frutose, Gliceraldeído, Glicolaldeído, Ácido Lático, Ácido Acético e HMF. Glicolaldeído, Frutose e HMF foram os observados em todas as condições de tempo chegando a 40% e 50% de seletividade em frutose e glicolaldeído, respectivamente, em 190°C/30min, o que demonstra que as duas principais rotas de reação promovidas por estes catalisadores é a isomerização e a reação retro-aldol. Os catalisadores apresentaram valores de área de 95 e 60 m²/g, para o WT38 e WT47, respectivamente.

5 Agradecimentos

CAPES, CNPq, Fapeal, UFAL, PPGQB.

6 Referências

- [1] X. Gao, H. Zhong, G. Yao, F. Jin, *Catalysis Today*, 274 (2016) 49.
- [2] H. Kitajima, Y. Higashino, S. Matsuda, H. Zhong, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith Jr., *Catalysis Today*, 274 (2016) 67.
- [3] P. A. Son, S. Nishimura, K. Ebitani, *Reac Kinet Mech Cat*, 11 (2014) 183.
- [4] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, T. M. Aida, C. Levy, K. Sue, H. Inomata, *Carbohydr. Res.*, 340 (2005) 1925.
- [5] P. Zhou, Z. Zhang, *Catal. Sci. Technol.*, 6 (2016) 3694.
- [6] H. Li, S. Yang, A. Riisager, A. Pandey, R. S. Sangwan, S. Saravanamurugan, R. Luque, *Green Chemistry*, 18 (2016) 5701.
- [7] R. M. Almeida, L. K. Noda, N. S. Gonçalves, S.M. P. Meneghetti, M. R. Meneghetti, *Applied Catalysis A: General*, 347 (2008) 100.
- [8] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 87, (2015) 1051.
- [9] C. Perego, A. Bosetti, *Microporous and Mesoporous Materials*, 144 (2011) 28.
- [10] V. C. dos Santos, K. Wilson, A. F. Lee, S. Nakagaki, *Applied Catalysis B: Environmental*, 162 (2015) 75.

EFFECTO EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LA REHIDRATACIÓN DE HDL FLUORADOS CON Ga COMO CATION TRIVALENTE

Enrique Lima, Mariana Díaz*

Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México

*E-mail: lizeth.mldr@comunidad.unam.mx

Resumen

En este trabajo se sintetizaron hidróxidos dobles laminares (HDL) fluorados y usando galio y aluminio como cationes trivalentes con el fin de modular sus propiedades básicas. Estos sólidos se usaron calcinados o bien activados como catalizadores en la reacción de cianoetilación de acrilonitrilo con metanol. La activación de los materiales se realizó con un tratamiento térmico seguido de la rehidratación de los sólidos a temperatura ambiente. Se evaluó el efecto de la cantidad de flúor y del tiempo de rehidratación en la actividad catalítica. Se alcanzaron altas conversiones de acrilonitrilo.

Palabras clave: cianoetilación, hidróxidos dobles laminares, flúor, galio.

Abstract

In this work, fluorinated layered double hydroxides (LDH) were synthesized using gallium and aluminum as a trivalent cation in order to modulate its basic properties. These solids were used calcined or activated as catalysts in the reaction of cyanoethylation of acrylonitrile with methanol. Activation of the materials was carried out with a thermal treatment followed by the rehydration of the solids at room temperature. The effect of the amount of fluorine and the rehydration time on the catalytic activity was evaluated. High conversions of acrylonitrile were achieved.

Keywords: layered double hydroxides, fluorine, gallium, cyanoethylation

1. Introducción

Los hidróxidos dobles laminares (HDL), también conocidos como compuestos tipo hidrotalcita o arcillas aniónicas, son un grupo de materiales naturales y sintéticos. Estos materiales están formados por láminas de hidróxidos de dos diferentes metales, la mayoría de las veces uno en estado de oxidación +2 y otro +3. Estas láminas tienen una carga total positiva que se compensa con la presencia de aniones entre ellas. Además de los aniones, en el espacio interlamilar también se encuentran moléculas de agua unidas por puentes de hidrógenos a las láminas de hidróxido y a los aniones. En general los cationes metálicos están coordinados octaédricamente con grupos hidroxilo [1].

Estos materiales pueden usarse como precursores de óxidos mixtos, sin embargo sus capacidades potenciales como catalizadores no se limitan a esto. Los HDL pueden aplicarse a un amplio espectro de reacciones orgánicas con las ventajas de un catalizador heterogéneo, es decir, reducción de la generación de desechos y facilidad de recuperar los catalizadores, así como actividades y selectividades mejoradas. Los HDL pueden utilizarse frescos o después de diferentes tratamientos. Los HDL son como tal un sólido básico o, dependiendo de la composición de las láminas de hidróxido puede presentar propiedades redox. Una ventaja particular de estos materiales es que pueden modularse fácilmente el número y la fuerza de los sitios básicos ya sea cambiando la relación M^{2+}/M^{3+} , cambiando la naturaleza de los cationes M^{2+} , M^{3+} o cambiando los aniones en la región interlamilar.

Las aplicaciones potenciales de los HDL pueden ir desde la producción a gran escala de productos químicos a la síntesis a pequeña escala de compuestos de química fina, entre ellas, la cianoetilación de alcoholes.

La cianoetilación de alcoholes es una reacción ampliamente usada para la síntesis de intermediarios químicos y compuestos orgánicos de interés industrial. Los nitrilos resultantes pueden convertirse en diferentes tipos de aminas a través de una hidrogenación o pueden formar también el ácido carboxílico correspondiente. Usualmente, la cianoetilación de alcoholes se cataliza en la presencia de una base, la cual es típicamente un hidróxido o alcóxido de algún metal alcalino o bien algún hidróxido de amonio cuaternario. Sin embargo, el uso de este tipo de catalizadores requiere algunos pasos adicionales antes de la purificación del producto ocasionando la

generación de desechos, la pérdida de catalizador y reduciendo el rendimiento de la reacción [2].

Se ha propuesto el uso de diferentes materiales como catalizadores heterogéneos para esta reacción, los cuales incluyen resinas de intercambio iónico, óxido de magnesio y, en estudios recientes, HDL modificados, los cuales han mostrado alta actividad catalítica.

Además, en un trabajo reciente se encontró que la sustitución estructural de iones OH^- por iones F^- en los HDL dio como resultado el mejoramiento del carácter aceptor de puentes de hidrógeno y la modificación de las propiedades ácido-base del material [3].

El objetivo de este trabajo es evaluar la actividad catalítica de hidróxidos dobles laminares fluorados usando galio como catión trivalente.

2. Experimental

Los HDL se prepararon por el método de coprecipitación reportado con anterioridad [4]. Una solución con las cantidades necesarias de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}[\text{AlF}_6]$ se goteó con ayuda de una bomba peristáltica a una cama de agua. Una solución de NaOH y Na_2CO_3 se alimentó simultáneamente. El pH se mantuvo constante a 10 controlando la adición de la solución alcalina usando un aparato pH-STAT Titrand (Metrohm). La suspensión formada se añejó a 60 °C y posteriormente el sólido obtenido se filtró y se lavó con abundante agua.

Para todas las muestras preparadas para este trabajo se mantuvo la relación $\frac{M^{2+}}{M^{3+}} = 3$.

El proceso de activación se llevó a cabo con un tratamiento térmico a 400 °C durante 6 h y posteriormente la rehidratación a temperatura ambiente, durante 5 o 24 h.

Para la caracterización estructural de los materiales estudiados se emplearon las siguientes técnicas de caracterización: difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de absorción de infrarrojo (FT-IR) y resonancia magnética nuclear en estado sólido (RMN MAS) de ^{19}F y ^{27}Al .

La evaluación catalítica se llevó a cabo la reacción de cianoetilación de alcoholes con acrilonitrilo, utilizando condiciones de reacción similares a las reportadas en la literatura [5].

Se mezclaron metanol y acrilonitrilo en un matraz, con agitación constante. Una vez alcanzada la temperatura de reacción (60 °C), se agregó rápidamente el catalizador, procurando una exposición mínima a las condiciones ambientales para evitar la adsorción de CO_2 . Se tomaron

muestras periódicamente durante el transcurso de la reacción. La reacción se siguió por cromatografía de gases.

3. Resultados y discusión

Los difractogramas mostrados en la Figura 1 confirman que los sólidos frescos y también los rehidratados tienen la estructura de la hidrotalcita para todas las muestras y que no hay fases cristalinas de compuestos de flúor segregadas en la superficie de ningún material.

La incorporación de los iones F⁻ a la estructura se confirmó por espectroscopía de resonancia magnética nuclear en estado sólido.

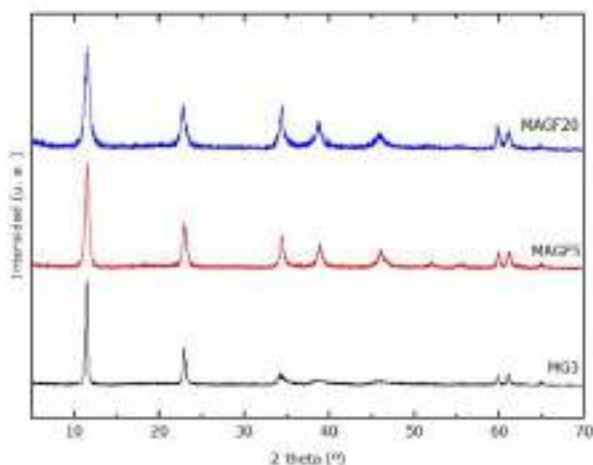


Figura 1. Difractogramas de HDL fluorados

En la Tabla 1 se compara las conversiones de acrilonitrilo utilizando diferentes catalizadores y condiciones de activación. Puede verse que las muestras calcinadas presentan actividad catalítica limitada y usando estos materiales se alcanza a lo más cerca del 26 % de conversión de acrilonitrilo después de tres horas usando el sólido MAGF5.

Los sólidos que presentan mayor actividad catalítica son los rehidratados. Se observa que el tiempo de rehidratación tiene mayor efecto en la muestra que no tiene flúor y que a mayor tiempo de rehidratación, mejor actividad catalítica, alcanzando un 97 % de conversión. Sin embargo para los sólidos fluorados un tiempo de rehidratación mayor a 5 h no afecta la actividad catalítica, es decir que para 5 horas se ha alcanzado un equilibrio en el proceso de rehidratación. También se observa que para mejorar conversión de acrilonitrilo solamente es necesario un poco de F en la estructura y que un exceso tiene, de hecho, efectos ligeramente negativos en la actividad catalítica de los sólidos.

La presencia de flúor mejora la actividad de los catalizadores, sin embargo, el proceso de rehidratación tiene un efecto más importante en la

conversión de acrilonitrilo. Naturalmente, la rehidratación está acompañada de una redistribución de flúor en la estructura y tiene como consecuencia un cambio en la fuerza y el número de pares ácido-base en el material.

Tabla 1. Conversión (%) de acrilonitrilo después de 3 h de reacción

| Muestra | Calcinado | R5 | R48 |
|---------|-----------|------|-----|
| MG3 | 13 | 70.3 | 97 |
| MAGF5 | 26 | 100 | 99 |
| MAGF20 | 6 | 92 | 92 |

Es importante resaltar que aunque las muestras calcinadas tienen una basicidad de Lewis alta, su actividad catalítica es baja. Esto muestra que los sitios básicos de Brönsted (sitios OH⁻) tienen un papel fundamental en esta reacción. La presencia de flúor en la estructura de la hidrotalcita influye tanto la cantidad como la fuerza de los sitios básicos de Brönsted.

4. Conclusiones

La actividad catalítica de los compuestos tipo hidrotalcita se ve mejorada gracias a una pequeña parte de iones fluoruro reemplazando iones hidroxilo en la lámina de hidrotalcita. Si, además de contener flúor, los sólidos se someten a un proceso de rehidratación entonces la actividad mejora significativamente alcanzando el 100 % de conversión de acrilonitrilo después de tres horas de reacción.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACyT por la beca doctoral y al programa PAPIIT (DGAPAUNAM) (IN106517).

6. Referencias

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
- [2] H. Kabashima and H. Hattori, *Catal. Today*, 44 (1998) 277.
- [3] E. Lima, H. Pfeiffer, and J. Flores, *Appl. Clay Sci.*, 88 (2014) 26.
- [4] E. López-Salinas, M. Garcia-Sánchez, M. L. Ramón-García, and I. Schifter, *J. Porous Mater.*, 3 (1996) 169.
- [5] P. S. Kumbhar, J. Sanchez-Valente, and F. Figueras, "Modified Mg–Al hydrotalcite: a highly active heterogeneous base catalyst for cyanoethylation of alcohols," *Chem. Commun.*, no. 10, pp. 1091–1092, 1998.

EFEITO DO TRATAMENTO ÁCIDO DO SUPORTE DO CATALISADOR Co-Ru/SiO₂ APLICADO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

André T. S. Ribeiro^{a,*}, Rayana L. Silva^a, Victor V. L. Bezerra^a, Laisse C. A. Maranhão^a, Antônio O. S. Silva^b, Giovanna Machado^c, Luciano C. Almeida^a

^a *Laboratório de Processos Catalíticos / Dpto. de Engenharia Química / Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil*

^b *Laboratório de Síntese de Catalisadores / Dpto. de Engenharia Química / Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Brasil*

^c *Laboratório de Microscopia e Microanálise / Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, Recife, Brasil*

*E-mail: andreteodosio@hotmail.com

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do tratamento ácido sobre o suporte SiO₂ para a síntese de catalisadores aplicados a reação de Fischer-Tropsch. Os catalisadores foram caracterizados via análise termogravimétrica (TG), difração de raios-X (DRX), adsorção-dessorção de N₂ e redução à temperatura programada (RTP). Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular de leito fixo, com relação H₂/CO=2, a 20 bar de pressão e nas temperaturas de 260, 230, 215, 200 e 185°C. O tratamento ácido de menor tempo proporcionou uma diminuição do tamanho da partícula de Co, ao passo que o tratamento de 4 horas acarretou em cristais de Co de maior tamanho, conforme mostrado nos resultados de DRX. Também foi possível observar diminuição da temperatura de redução do catalisador tratado por menos tempo. Uma quantidade elevada de metano foi verificada a maiores temperaturas, decorrente, provavelmente, do aumento da atividade da reação de *Water-Gas-Shift* (WGS). Constatou-se que o catalisador Co-Ru/SiO₂-2 apresentou maior atividade para SFT, menor atividade para WGS e maior seletividade para C₅₊ quando comparado aos demais catalisadores.

Palavras chave: Síntese de Fischer-Tropsch, catalisador à base de Co, tratamento ácido.

Abstract

This work aimed at evaluating the effect of acid treatment time over Co-based Ru promoted SiO₂ supported catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. The catalysts were characterized via TG analysis, XRD, N₂ adsorption-desorption and TPR. The catalytic tests were performed in a fixed-bed tubular reactor, at H₂/CO ratio of 2, at 20 bar and at five different temperatures (260, 230, 215, 200 and 185°C). The 2 h acid treatment decreased the Co particle size, while the 4 h treatment increased Co crystal size, according to XRD results. It was also observed a decrease in reduction temperature of the catalyst treated for 2 h. High level of methane was verified at high temperatures probably due to high Water-Gas-Shift (WGS) reaction activity. It was found that the Co-Ru /SiO₂ catalyst showed the greater FTS activity and selectivity towards long chain hydrocarbons, and the lowest WGS activity than the other catalysts.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, Co-based catalyst, acid treatment time.

1. Introdução

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) constitui uma maneira alternativa de se obter os derivados do petróleo, com destaque para o óleo diesel, combustível de maior demanda nacional. Esse processo é caracterizado pela transformação de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), mistura denominada gás de síntese, em hidrocarbonetos, que pode ser obtida através de três tipos de tecnologias diferentes: *coal-to-liquid* (CTL), *gas-to-liquid* (GTL) e *biomass-to-liquid* (BTL) [1-3]. O elevado número de cetano, assim como o baixo teor de contaminantes que o óleo diesel produzido pela síntese de Fischer-Tropsch apresenta, consiste nas principais vantagens desse combustível em comparação ao derivado obtido nas refinarias [4].

Entretanto, a SFT necessita de catalisadores eficientes, por ser um processo catalítico, apresentando elevadas atividade e seletividade, por exemplo, de modo que possa se tornar um processo economicamente viável. Os metais de transição mais utilizados em catalisadores para a SFT são o ferro (Fe), o rutênio (Ru) e o cobalto (Co). Os catalisadores à base de Fe apresentam menor atividade e maior seletividade para a reação de *Water-Gas-Shift* (WGS), prejudicando o desempenho do processo de Fischer-Tropsch, além de necessitar de uma temperatura de reação mais elevada. Com relação ao Ru, este metal apresenta o melhor desempenho, porém seu elevado custo dificulta a sua utilização. Portanto, o Co é o metal mais empregado na SFT, além de apresentar elevada atividade para esse processo, ter alta seletividade para hidrocarbonetos líquidos e ser mais resistente à desativação [4,5].

Os catalisadores podem ser submetidos a algumas modificações com o intuito de melhorar suas propriedades e desempenho, como dispersão, atividade e seletividade. Dentre estas modificações, estão a utilização de um determinado suporte, a adição de um promotor, ou até mesmo a aplicação de tratamentos sobre o suporte ou catalisador. O tratamento ácido é um dos métodos utilizados para verificar a acidez dos suportes, dentre os ácidos mais utilizados destacam-se o nítrico e o cítrico [6-8].

No trabalho realizado por Trépanier *et al.* [6], foi investigada a influência do tratamento ácido nos catalisadores de Co suportados em nanotubos de carbono (CNTs) na síntese de Fischer-Tropsch em um reator de leito fixo. Foi possível observar através deste estudo que este tipo de tratamento pode aumentar a dispersão da fase ativa, provocar um aumento na conversão, na atividade catalítica e

na seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa. Também notou-se alterações na redutibilidade e no número de sítios ativos. Através disto, pode-se verificar que diversas propriedades do catalisador são influenciadas através das características ácidas dos suportes para a SFT.

Com base nisto, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a influência da acidez do suporte, através do tratamento ácido da sílica, no desempenho do catalisador de Co promovido por Ru.

2. Experimental

A metodologia teve como objetivo principal investigar a influência do tempo de tratamento ácido sobre o suporte no desempenho e nas propriedades do catalisador à base de cobalto. Foram preparados três catalisadores diferentes suportados em SiO₂, sendo denominados Co-Ru/SiO₂-t, onde t significa o tempo de tratamento ácido.

2.1. Preparação dos catalisadores

Primeiramente, foram realizados os tratamentos ácidos em dois dos três catalisadores a serem avaliados. O suporte catalítico foi submetido a tratamento com HNO₃ por 2 e 4 h, à temperatura de 80°C e concentração de 60% v/v, segundo metodologia adaptada de outros autores [6,8,9].

Após o tratamento prévio do suporte, os catalisadores foram preparados via co-impregnação à umidade incipiente, a partir de uma solução de nitrato de Co hexahidratado e de uma solução de nitrato de Ru II, obtendo catalisadores com 20% m/m de Co metálico e 0,5% m/m de Ru metálico. Realizada a impregnação dos metais, os catalisadores foram secos a 120°C por 6 h e, em seguida, calcinados a 350°C por 6 h.

2.2. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados via Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raio-X (DRX), adsorção-dessorção de N₂ e Redução à Temperatura Programada (RTP). Os resultados obtidos foram confrontados com os testes catalíticos da reação de Fischer-Tropsch para avaliar o efeito do tempo de tratamento ácido sobre a atividade e seletividade dos catalisadores.

2.3. Avaliação catalítica

A reação de Fischer-Tropsch foi executada em um reator tubular de leito fixo em escala laboratorial com catalisadores de cobalto suportados em sílica. Além do reator, a unidade dispunha de um forno com controlador PID,

reguladores de vazão volumétrica dos gases, um condensador quente e um frio, um resfriador tipo chiller e um cromatógrafo gasoso conectado para a análise online dos gases produzidos na reação. O esquema da unidade está representado na Figura 1.

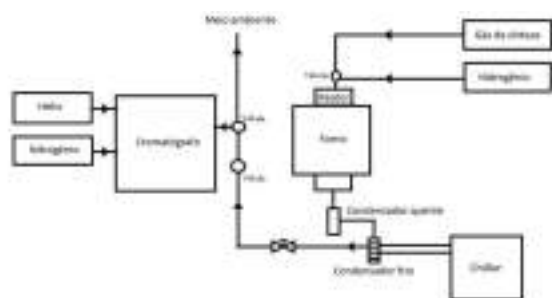


Figura 1. Esquema da unidade de Fischer-Tropsch

Inicialmente, misturou-se 125 mg de catalisador com 625 mg de SiC, a fim de minimizar a formação de pontos quentes. A redução *in situ* do catalisador foi realizada utilizando uma corrente de 15 mL.min⁻¹ de H₂ puro a 2 bar, com rampa de aquecimento de 1°C.min⁻¹ até 350°C, permanecendo nessa temperatura por 10 horas. Em seguida, a temperatura do reator foi reduzida para a temperatura de reação, e neste momento, o reator passou a ser alimentado com uma mistura de gases contendo gás de síntese na relação de H₂/CO=2. A composição dessa mistura consistia de em 1% N₂, 10% CO, 20% H₂ e He como balanço. A pressão e a temperatura do reator foram alteradas para 20 bar e 260°C, respectivamente. A velocidade espacial empregada foi de 120 mL.min⁻¹.g_{cat}⁻¹.

O sistema de avaliação catalítica possui na saída do reator dois condensadores em série, o primeiro operando a 110°C e 20 bar, para reter os hidrocarbonetos pesados, e o segundo operando a 10°C e 20 bar, para condensar água e hidrocarbonetos intermediários. A saída do condensador frio está conectada ao cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N Series com linha aquecida a 160°C para hidrocarbonetos leves serem analisados. Após o estado estacionário da reação ser atingido, os HCs dos condensadores foram coletados e uma nova temperatura de reação foi estabelecida com taxa de 1°C.min⁻¹. As temperaturas abordadas foram 260, 230, 215, 200 e 185°C.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos catalisadores

A Figura 2 mostra a decomposição dos sais precursores da fase ativa, cuja investigação foi realizada pela análise termogravimétrica em

atmosfera de ar.

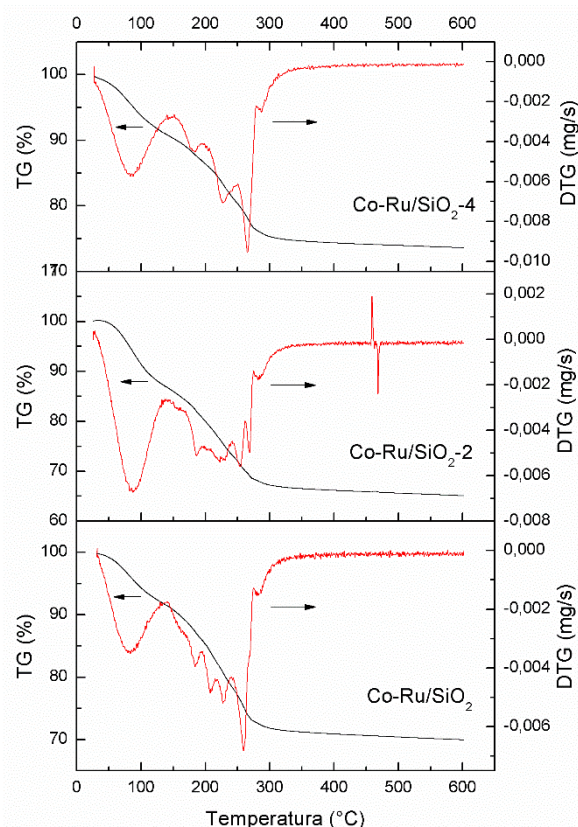


Figura 2. Análise de TG e DTG dos precursores dos catalisadores

Observando as curvas de DTG, percebe-se a ocorrência de um evento térmico a 100°C, referente à eliminação de água. A decomposição dos nitratos, bem como da sacarose, está representada nos eventos que sucedem até atingir a temperatura de 270°C, aproximadamente. Corroborando estes resultados, as curvas de TG demonstraram uma perda de massa até 300°C para os precursores dos catalisadores. É possível observar que o tratamento ácido não afetou a temperatura de decomposição dos sais precursores da fase ativa do catalisador, assim como da sacarose.

Os espectros de DRX dos catalisadores são mostrados na Figura 3. A interpretação qualitativa dos compostos presentes nos catalisadores foi realizada a partir da carta cristalográfica *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD): 88-0322; 78-1969; 73-1048; 72-1508.

Pode-se observar que os catalisadores apresentaram a mesma estrutura cristalina, evidenciando que esta não foi modificada pelo tratamento ácido. O óxido misto formado por Co e Ru, Co₂RuO₄, está representado no pico de 2θ igual a 18,8°. Como o óxido de Ru, RuO₂, está presente em pequena quantidade nos catalisadores (0,5%

m/m), não foi possível identificar seus planos cristalinos. Já o pico que aparece em 28,06°, é referente ao silicato de cobalto, CoSiO_3 . Os demais planos cristalinos, representados em 31,1°, 36,8° e 44,6°, referem-se ao óxido de cobalto, Co_3O_4 .

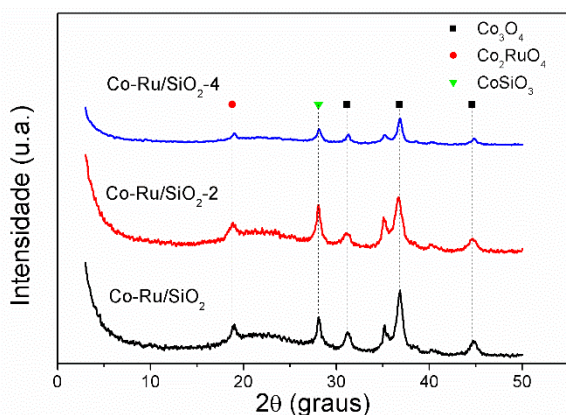


Figura 3. Espectros de DRX dos catalisadores

Através da equação de Scherrer e dos picos de DRX para Co_3O_4 em 36,8°, calculou-se o diâmetro médio dos cristais de Co_3O_4 , de Co^0 e a dispersão dos catalisadores, que estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados do DRX

| Catalisadores | $d(\text{Co}_3\text{O}_4)^a$ (nm) | $d(\text{Co}^0)^b$ (nm) | D^c (%) |
|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------|--------------|
| Co-Ru/SiO ₂ | 10,8 | 8,1 | 11,9 |
| Co-Ru/SiO ₂ -2 | 8,6 | 6,5 | 14,8 |
| Co-Ru/SiO ₂ -4 | 15,5 | 11,6 | 8,3 |

^aCalculado pela equação de Scherrer.

^bCalculado por $d(\text{Co}^0) = 0,75 \times d(\text{Co}_3\text{O}_4)$.

^cCalculado por $D = 96 / d(\text{Co}^0)$.

Observa-se que o catalisador Co-Ru/SiO₂-2 apresentou o menor tamanho médio de cristal de óxido de cobalto e, conseqüentemente, menor tamanho médio de cristal de cobalto metálico. Isto proporcionou ao catalisador maior dispersão, diminuindo a formação de *clusters*. Por outro lado, nota-se que o tratamento de maior tempo proporcionou diâmetro de cristal mais elevado ao catalisador, que pode estar relacionado à interação metal-suporte mais forte, acarretando no bloqueio dos poros da sílica [10]. Já no trabalho de Fu *et al.* [8], foi observado que o aumento do tempo de tratamento ácido provocou a diminuição do diâmetro de cristal de Co e, conseqüentemente, incrementou a dispersão do catalisador.

A área superficial, o volume e o diâmetro de poros foram obtidos através da adsorção-dessorção

de N_2 e os resultados estão representados na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades texturais

| Amostra | S_{BET} (m ² /g) | V_p (cm ³ /g) | D_p^a (nm) |
|---------------------------|---|-------------------------------|--------------|
| SiO ₂ | 253 | 0,77 | 12,2 |
| SiO ₂ -2 | 277 | 0,85 | 12,3 |
| SiO ₂ -4 | 272 | 0,89 | 13,1 |
| Co-Ru/SiO ₂ | 182 | 0,49 | 10,8 |
| Co-Ru/SiO ₂ -2 | 195 | 0,50 | 10,2 |
| Co-Ru/SiO ₂ -4 | 165 | 0,46 | 11,2 |

^a $d_p = 4 \cdot V_p / S_{\text{BET}}$

Pode-se notar que o tratamento ácido afetou as propriedades texturais dos suportes e seus respectivos catalisadores. Porém, o tempo de tratamento não apresentou modificação significativa sobre a área superficial e a porosidade do suporte. Todavia, o catalisador Co-Ru/SiO₂-4 apresentou a menor área superficial. Isto pode estar relacionado com o maior diâmetro de poros apresentado pelo suporte antes da impregnação da fase ativa, proporcionando maior formação de aglomerados de cristais de Co, conforme mostrado nos resultados de DRX (Tabela 1), provavelmente devido ao bloqueio parcial dos poros.

A temperatura de redução da fase ativa dos catalisadores foram investigadas através da técnica de redução à temperatura programada de H_2 , conforme mostrada na Figura 4.

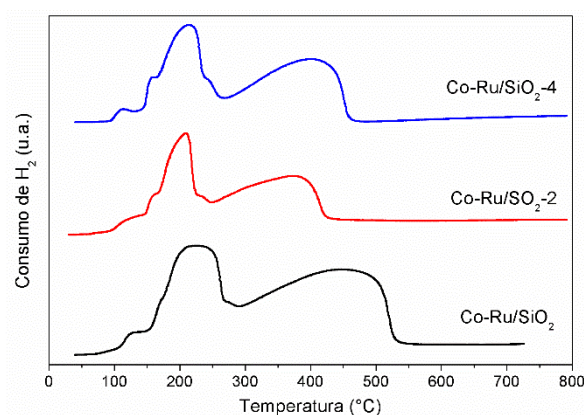


Figura 4. Espectros de TPR dos catalisadores

É possível observar a presença de três picos nos espectros obtidos para os catalisadores. O pico abaixo de 180°C, provavelmente, refere-se à decomposição/redução de nitratos remanecentes [11,12]. Os dois picos subsequentes representam a redução do óxido de Co, Co_3O_4 , em duas etapas, segundo mostrado por diversos autores [6,7,13]. O primeiro pico se refere à redução de $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$,

enquanto que o segundo é referente à etapa $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$. O tratamento ácido mais rápido diminuiu a temperatura de redução do catalisador, no entanto, diminuiu a redutibilidade do mesmo, já que quanto menor o tamanho de cristal de Co, menor o grau de redutibilidade (Tabela 1) [14]. Por outro lado, o tratamento mais longo aumentou a redutibilidade do catalisador, entretanto, a redução ocorreu a temperaturas mais elevadas.

3.2 Síntese de Fischer-Tropsch

Na síntese de Fischer-Tropsch, os principais produtos formados, além da água, são o metano, o gás carbônico e os hidrocarbonetos que possuem mais de cinco carbonos, com destaque para a faixa do diesel. Os combustíveis obtidos nesse processo apresentam elevada qualidade e, por esse motivo, investigações têm sido realizadas com o intuito de aprimorá-lo. Estudos verificaram que estas modificações podem ocorrer através de variações da acidez do catalisador. Portanto, este trabalho avaliou o efeito do tempo de tratamento ácido sobre o catalisador à base de Co, suportado em sílica e promovido por Ru.

Os resultados das reações no estado estacionário (alcançados por volta de 12h) estão representados na Tabela 3, e foram calculados através da média das 12h posteriores ao estado estacionário.

Pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram conversão próxima a 100% para a temperatura de 260°C, evidenciando que para temperaturas mais elevadas o tratamento ácido não influenciou seu desempenho catalítico. Também é possível observar uma evolução da conversão à medida que se aumentou a temperatura de reação dos catalisadores. O tratamento ácido mais rápido apresentou valores maiores para conversão de CO do que os demais catalisadores, corroborando os dados obtidos pelas caracterizações, que mostraram menor diâmetro de cristal e maior dispersão para o catalisador tratado por 2 horas. Entretanto, o tratamento ácido mais prolongado pode ter proporcionado a sinterização e aglomeração dos cristais de Co, mostrados na Tabela 1, diminuindo a atividade do catalisador. Segundo Khabaji *et al.* [15], eles observaram que a aglomeração das partículas de Co foi incrementada com o aumento do diâmetro de poro da sílica, provocando a sinterização da fase ativa e diminuindo a conversão de CO.

Verifica-se também que a seletividade para CO_2 e CH_4 aumenta com a elevação da temperatura. Isto ocorre devido ao aumento da atividade da reação de *Water-Gas-Shift* (WGS), pois conforme a conversão de CO é incrementada, a formação de

água segue o mesmo comportamento, aumentando assim a formação de gás carbônico e hidrogênio, produtos da reação de WGS. Com o aumento de H_2 no meio reacional, a relação H_2/CO é incrementada, favorecendo a produção de hidrocarbonetos mais leves, principalmente o metano [16]. Por outro lado, a seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa (C_{5+}) aumentou com o decaimento da temperatura, estando em concordância com a termodinâmica da reação.

Tabela 3. Resultados dos testes catalíticos

| Catal. | Temp. (°C) | X_{CO}^* (%) | Seletividade | | | |
|---------------------------|------------|-----------------------|---------------|---------------|-------------------------|-----------------|
| | | | CO_2 | CH_4 | $\text{C}_2\text{-C}_4$ | C_{5+} |
| Co-Ru/SiO ₂ | 260,0 | 97,9 | 28,7 | 67,5 | 3,8 | 0,0 |
| | 230,0 | 74,4 | 7,2 | 23,6 | 4,4 | 64,8 |
| | 215,0 | 63,3 | 2,0 | 10,8 | 2,0 | 85,2 |
| | 200,0 | 41,3 | 1,7 | 7,4 | 1,6 | 89,3 |
| | 185,0 | 19,6 | 0,8 | 7,6 | 1,7 | 89,9 |
| Co-Ru/SiO ₂ -2 | 260,0 | 98,2 | 26,1 | 69,6 | 4,3 | 0,0 |
| | 230,0 | 82,8 | 4,7 | 18,1 | 3,2 | 74,0 |
| | 215,0 | 73,2 | 1,6 | 7,4 | 1,8 | 89,2 |
| | 200,0 | 48,6 | 0,5 | 6,5 | 1,6 | 91,5 |
| | 185,0 | 23,1 | 0,5 | 6,6 | 1,7 | 91,2 |
| Co-Ru/SiO ₂ -4 | 260,0 | 98,5 | 27,2 | 68,4 | 4,4 | 0,0 |
| | 230,0 | 65,4 | 2,2 | 24,1 | 4,9 | 68,8 |
| | 215,0 | 52,6 | 0,7 | 13,8 | 2,9 | 82,6 |
| | 200,0 | 34,8 | 0,4 | 9,0 | 2,0 | 88,6 |
| | 185,0 | 17,9 | 0,8 | 10,4 | 2,7 | 86,1 |

* X_{CO} é a conversão de CO

É possível observar que o catalisador tratado por 2 horas apresentou maior seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa, apesar de apresentar conversão de CO superior aos demais catalisadores. Porém, segundo a literatura [17], partículas de Co com diâmetro médio entre 6-8 nm resultam em baixa seletividade para C_{5+} e elevada seletividade para o metano. Os resultados observados contradizem o que consta na literatura. Isto pode ser justificado pelo fato do diâmetro do poro do catalisador ser superior a 10 nm, apresentando valor adequado para diminuir a formação de metano [15,18]. Shinoda *et al.* [19] observaram que o aumento do diâmetro de poros do suporte pode diminuir a resistência à difusão,

favorecendo o crescimento da cadeia de hidrocarbonetos.

4. Conclusões

Este trabalho investigou a influência do tratamento ácido sobre catalisadores aplicados na síntese de Fischer-Tropsch. Verificou-se que o tratamento ácido afetou as propriedades do catalisador, modificando a atividade e a seletividade da reação estudada. O tratamento de maior tempo incrementou o diâmetro de poros do suporte, proporcionando cristais de Co de maior tamanho e catalisador com menor dispersão, prejudicando o desempenho do catalisador. Por outro lado, o menor tempo de tratamento ácido proporcionou maior dispersão ao catalisador devido à diminuição do tamanho do cristal de Co, aumentando a atividade catalítica em 10% e a seletividade para C₅₊ em 6 %. Apesar disto, o catalisador tratado por 2 horas apresentou maior seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa do que o catalisador tratado por 4 horas. Portanto, o tratamento ácido que proporcionou as melhores propriedades ao catalisador, melhorando assim o seu desempenho catalítico, foi o tratamento de 2 horas.

5. Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao Laboratório de Processos Catalíticos da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), ao Laboratório de Síntese de Catalisadores da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) pelas caracterizações realizadas e ao CAPES e CNPq pelos recursos disponíveis para execução do projeto.

6. Referências

[1] G. Jacobs, K. Chaudhari, D. Sparks, Y. Zhang, B. Shi, R. Spicer, T.K. Das, J. Li, B.H. Davis, *Fuel*. 82 (2003) 1251-1260.
[2] G.P. Huffman, *Fuel*. 90 (2011) 2671-2676.
[3] J. Yang, W. Ma, D. Chen, A. Holmen, B.H. Davis, *Applied Catalysis A: General*. 470 (2014) 250-260.
[4] M.J. Parnian, A.T. Najafabadi, Y. Mortazavi, A.A. Khodabadi, I. Nazzari, *Applied Surface Science*. 313 (2014) 183-195.
[5] T. Fu, Z. Li, *Chemical Engineering Science*. 2015.

[6] M. Trépanier, A. Tavasoli, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, *Fuel Process Technol* 90 (2009) 367-374.
[7] L. Shi, C. Zeng, Q. Lin, P. Lu, W. Niu, N. Tsubaki, *Catal Today* 228 (2014) 206-211.
[8] T. Fu, R. Liu, J. Lv, Z. Li, *Fuel Processing Technology*. 122 (2014) 49-57.
[9] Z. Li, R. Liu, Y. Xu, X. Ma, *Applied Surface Science*. 347 (2015) 643-650.
[10] H. Li, J. Li, H. Ni, D. Song, *Catalysis Letters*. 110 (2006) 71-76.
[11] J. Hong, E. Marceau, A.Y. Khodakov, A.G. Constant, C.L. Fontaine, F. Villain, V. Briois, P.A. Chernavskii, *Catalysis Today*. 175 (2011) 528-533.
[12] O. Borg, E.A. Blekkan, S. Eri, D. Akporiaye, B. Vigerust, E. Rytter, A. Holmen, *Top Catal* 45 (2007) 39-43.
[13] L. He, B. Teng, Y. Zhang, M. Fan, *Appl Catal A* 505 (2015) 276-283.
[14] J.A. Díaz, M.C. Serrano, A.R. Osa, A.M.G. Minguillán, A. Romero, A.G. Fendler, J.L. Valverde, *Applied Catalysis A: General*. 475 (2014) 82-89.
[15] A.H. Kababji, B. Joseph, J.T. Wolan, *Catal Lett* 130 (2009) 72-78.
[16] M.C. Marion, F. Hugues, *Studies in Surface Science and Catalysis*. 167 (2007) 91-96.
[17] A.Y. Khodakov, *Catal Today* 251 (2009) 251-257.
[18] S. Intarasiri, T. Ratana, T. Sornchamni, M. Phongakorn, S. Tungkamani, *Energy Procedia* 138 (2017) 1035-1040.
[19] M. Shinoda, Y. Zhang, Y. Yoneyama, K. Hasegawa, N. Tsubaki, *Fuel Process Technol* 86 (2004) 73-85.

CARACTERIZAÇÃO FINA DE CATALISADORES Pt/ALUMINA-Cl UTILIZADOS EM REFORMING CATALÍTICO

Ana T. F. Batista^a, Anne-Lise Taleb^a, Ovidiu Ersen^b, Dorothea Wisser^c, David Gajan^c, Anne Lesage^c, Fabrice Diehl^a, Céline Chizallet^a, Anne-Sophie Gay^a, Mickael Rivallan^a, Pascal Raybaud^{a,*}

^a IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3-69360 Solaize (France)

^b Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, CNRS-Université de Strasbourg, Strasbourg, France

^c Institut de Sciences Analytiques, Centre de RMN À Très Hauts Champs, Université de Lyon, CNRS/ENS Lyon/UCB Lyon1, Villeurbanne, France

*E-mail: pascal.raybaud@ifpen.fr

Resumo

Desde os anos 50 que o reforming catalítico é um processo central nas refinarias, permitindo a produção de gasolina de alta qualidade, hidrogénio e aromáticos que podem alimentar unidades BTX. No centro deste processo está um catalisador heterogéneo bi-funcional, tradicionalmente composto por uma fase metálica de platina suportada em alumina- γ dopada com cloro. O cloro aumenta a acidez dos grupos hidroxilos à superfície da alumina (ácidos de Brønsted). Neste trabalho, uma série de catalisadores deste tipo foram caracterizados por STEM-HAADF e ^1H RMN de estado sólido com o objetivo de aferir a localização dos centros activos metálicos e ácidos à superfície da alumina. Os materiais estudados foram preparados de forma a representarem os catalisadores comerciais. Imagens STEM sugerem a existência de centros específicos para a adsorção de Pt à superfície da alumina, que vão sendo ocupados progressivamente com o aumento do conteúdo em Pt. ^1H RMN mostra que a acidificação do suporte é conseguida através da substituição dos hidroxilos mais básicos localizados nas superfícies (110) e (100) da alumina pelo cloro.

Palavras chave: reforming, alumina, platina, espectroscopia, microscopia

Abstract

Catalytic refining has been a central process in refineries since the 50's, enabling the production of high quality gasoline, hydrogen and aromatics that can be fed to BTX units. This process relies on a bifunctional catalyst traditionally composed of a metallic phase, platinum, supported on chlorine doped γ -alumina. Chlorination of the support enhances its Brønsted acidity. A series of such catalysts was characterized in this work by HAADF-STEM and ^1H SS NMR, with the objective of finding the location of the metallic and of the acidic active sites on the surface of the support. The samples were prepared so as to be representative of commercial catalysts. STEM imaging suggests the existence of specific Pt anchoring sites on the surface of alumina that are progressively occupied with increase in Pt loading. ^1H SS NMR showed that support chlorination is achieved by exchange of the most basic OH groups with Cl. These hydroxyls are expected to be located on the (110) and on the (100) surfaces of alumina.

Keywords: reforming, alumina, platinum, spectroscopy, microscopy

1. Introdução

Catalisadores heterogêneos bifuncionais, com centros activos metálicos (função de (de)hidrogenação) e centros activos ácidos (funções de isomerização e cracking) são utilizados em vários processos industriais, particularmente nas refinarias de petróleo. Um desses processos é o reforming catalítico, que tem como objetivo a conversão de naftas pesadas em produtos de mais alto índice de octano para a produção de gasolinas. Para esse fim são utilizados catalisadores bifuncionais que são tradicionalmente constituídos por platina altamente dispersa, na forma de nanopartículas, num suporte de alumina- γ dopado com cloro (aumento da acidez de Brønsted).

Devido à sua importância, este tipo de sistema (metais nobres dispersos num óxido como suporte) já foi estudado na literatura. Imagens obtidas por STEM-HAADF[1] e cálculos de *Density Functional Theory* (DFT) [2] indicam que, para catalisadores reduzidos, as nanopartículas de platina apresentam principalmente uma morfologia achatada biplanar e um tamanho de cerca de 1nm. O impacto da interação com o suporte e da quimisorção de hidrogénio nas propriedades eletrónicas do metal são também tópicos bastante investigados, uma vez que podem influenciar a catalise de reações pelo metal. As consequências da adição de cloro à superfície da alumina foi também o objeto de vários trabalhos [3,4], que demonstram que a reacção de HCl com os grupos hidroxilos de superfície consiste na substituição dos hidroxilos mais básicos, tipo μ_1 e principalmente nas superfícies tipo (110) e (100), por um átomo de Cl, aumentando a acidez dos restantes grupos OH [5]. Sabe-se que a introdução de cloro não só aumenta a acidez do suporte como também estabiliza as nanopartículas de platina [6]. No entanto, o sistema Pt/alumina-Cl continua relativamente pouco estudado assim como a caracterização de catalisadores semelhantes aos industriais (baixo conteúdo de Pt e de Cl, aluminas com elevada área de superfície, etc.), especialmente no que toca à distância entre os dois tipos de sitios activos. Este é um tema de investigação recorrente para os catalisadores baseados em zeólitos, desde o estabelecimento do “intimacy requirement” por Weisz [8] devido à influência deste fator nos mecanismos de reacção bifuncionais. O primeiro passo para estudar essa distância é encontrar a localização dos centros activos.

Este trabalho tem como objetivo esclarecer 1)

qual é a localização preferencial da platina nas cristalites de alumina- γ , 2) qual é a localização dos centros ácidos (ou Cl) nas cristalites do suporte, através da caracterização fina de uma série de catalisadores tipo Pt/ γ -alumina-Cl representativos dos industrialmente utilizados.

2. Experimental

Uma série de catalisadores com diferentes quantidades de platina e de cloro foram preparados da seguinte forma: 1) impregnação de uma alumina- γ comercial na forma de extrudidos (PuralSB3 da Sasol, com $S_{BET}=183\text{m}^2/\text{g}$) com uma solução de HCl (acidificação do suporte) e depois com uma solução de ácido hexacloroplatinico; 2) secagem do catalisador numa estufa a 120°C durante a noite; 3) calcinação do catalisador a 520°C durante 2h sob fluxo de ar seco; 4) afinação do conteúdo em cloro por oxidação-cloração com 1,2-dicloropropano (aumento da quantidade de cloro) ou por de-cloração (remoção de cloro) com ar húmido; 5) redução dos catalisadores sob hidrogénio a 500°C durante 2h.

O conteúdo em Pt e Cl foi medido por fluorescência de raios-X (FX) (análise realizada antes da redução) utilizando um equipamento de dispersão de comprimento de onda da Thermo scientific, ARL Perform'X. A dispersão da platina foi medida por titulação H_2 / O_2 seguindo o seguinte programa: a) calcinação sob ar seco a 530°C (2h); b) 1ª redução sob H_2 a 450°C (2h); c) 1ª titulação com pulsos de O_2 a 30°C ; d) 2ª redução sob H_2 a 30°C (1h); e) 2ª titulação com pulsos de O_2 a 30°C (purgas de He são efetuadas entre cada etapa). O equipamento usado foi desenvolvido no IFPEN.

Duas amostras de alumina acidificada com HCl foram preparadas de forma equivalente ao método descrito acima e tratadas a 500°C sob H_2 , de forma a obter $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1.4\%\text{Cl}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.5\%\text{Cl}$ (percentagem mássica).

As imagens de STEM foram adquiridas num microscópio JEM 2100F da Jeol em modo DF com um detetor HAADF Jeol. Os catalisadores reduzidos estiveram expostos ao ar durante a preparação e inserção do porta-amostras no microscópio. Outros catalisadores semelhantes (mesmo método de síntese e tratamentos térmicos) estudados no IFPEN foram passivados com oxigénio após redução e depois analisados por STEM. Estes revelaram o mesmo tamanho médio de nanopartículas de Pt que as amostras aqui estudadas. Considerou-se portanto que uma breve exposição ao ar das amostras antes da sua

introdução no microscópio STEM não altera o tamanho das nanopartículas, dentro da incerteza da técnica.

Os espectros ^1H RMN de estado sólido foram obtidos num espectrómetro Bruker Avance 800MHz a 30KHz MAS com um rotor de 2.5mm preparado numa caixa de luvas.

3. Resultados e discussão

Os catalisadores preparados, o seu conteúdo em Pt e Cl, medido por fluorescência de raios-X (FX) (análise realizada antes da redução), e a dispersão da platina, medida por titulação H_2 / O_2 , encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Lista de catalisadores preparados, os seus conteúdos em Pt e Cl medidos for FX e dispersão da fase metálica.

| Catalisador | % _(m/m) Pt | % _(m/m) Cl | Disp.(%) |
|---|-----------------------|-----------------------|----------|
| 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ -0.1%Cl | 0.31 | 0.11 | 87 |
| 0.3%Pt/Al ₂ O ₃ -1.4%Cl | 0.31 | 1.50 | 87 |
| 1%Pt/Al ₂ O ₃ -0.1%Cl | 1.04 | 0,16 | 84 |
| 1%Pt/Al ₂ O ₃ -1.4%Cl | 1.04 | 1.51 | 84 |

As amostras foram estudadas por HAADF-STEM, permitindo avaliar as características da fase metálica, em particular o tamanho médio das nanopartículas de Pt. Verificou-se que, para a mesma quantidade de cloro mas conteúdos de platina diferentes, as nanopartículas de Pt apresentam o mesmo tamanho médio de 0,9 nm. No entanto, o número de partículas visíveis na superfície do suporte é inferior para um menor conteúdo em platina (0.3% vs. 1%Pt), conforme ilustrado na Figura 1. Esta observação mostra por um lado que o protocolo de preparação utilizado resulta consistentemente em nanopartículas metálicas do mesmo tamanho, e por outro sugere a existência de sítios de adsorção que são progressivamente ocupados pela platina. Pode-se então dizer que a distancia média entre as nanopartículas de Pt é controlada pela quantidade de metal impregnado.

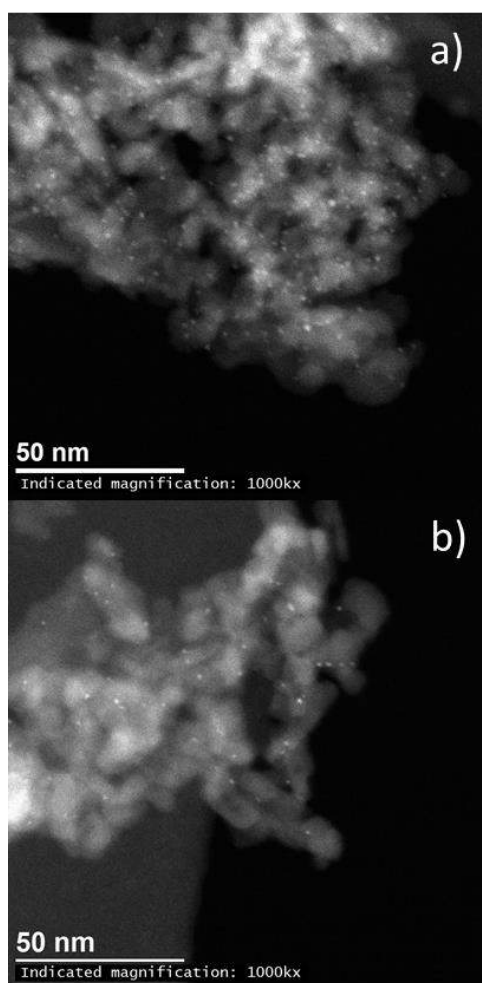


Figura 1. Imagens HAADF-STEM de a) 1%Pt/Al₂O₃-1.4%Cl; b) 0.3%Pt/Al₂O₃-1.4%Cl, ambos reduzidos.

A caracterização do suporte de alumina, em modo TEM, mostrou que as cristalites de alumina têm dimensões médias de 12x6x5 nm, uma forma arredondada e são difíceis de identificar individualmente. A forma arredondada e o facto de que as imagens em modo STEM serem formadas a partir do feixe de eletrões que atravessou a amostra dificulta a aferição de uma localização preferencial da platina nas cristalites do suporte (ex. superfície (110) ou (100), arestas, etc.).

Ao nível dos hidroxilos de superfície, espectros ^1H MAS RMN de estado sólido (Figura 2) das amostras de alumina progressivamente acidificadas mostram que o cloro substitui de forma seletiva os grupos hidroxilos a $\delta = -0.2$ ppm, considerados mais básicos, uma vez que esse sinal desaparece gradualmente com o aumento do conteúdo em Cl. Os sinais ^1H RMN da alumina são em geral atribuídos da seguinte forma: ≈ 0 ppm – μ_1 -OH; 0-2.5 ppm – μ_2 -OH; 3-4 ppm – μ_3 -OH. [7]. Os hidroxilos substituídos serão do tipo μ_1

localizados nas superfícies (110) e (100) [5].

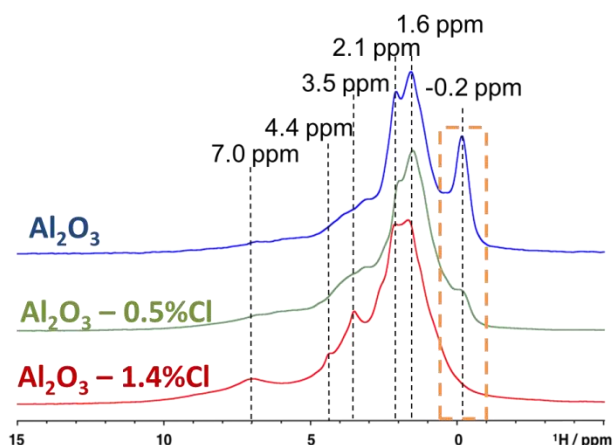


Figura 2. Espectros ¹H MAS RMN de, de cima para baixo, Al₂O₃; Al₂O₃-0.5%Cl e Al₂O₃-1.4%Cl.

Uma consequência mais discreta da adição de cloro é o aumento da contribuição do sinal a 3,5 ppm para o espectro, indicando o aumento de acidez de Brønsted causado pelo cloro.

Uma atribuição dos picos ¹H RMN mais detalhada, que leve à identificação das superfícies da alumina onde cada OH se encontra, permitiria a aferição da localização do cloro (e eventualmente da platina) na superfície da alumina.

De forma a poder avaliar com maior precisão a localização da platina e do cloro nas cristalites de alumina outras técnicas estão actualmente em fase de desenvolvimento, como a obtenção de modelos 3D do catalisador por tomografia eletrónica e a simulação do desvio químico de grupos hidroxilo por DFT a partir de modelos de superfícies hidratadas e cloradas de alumina previamente desenvolvidos [5,8,9].

4. Conclusões

No caso dos catalisadores de reforming catalítico, a aferição da localização dos centros activos é dificultada pelo baixo conteúdo em platina e cloro dos catalisadores industriais. Há, portanto, um vazio de informação relativo a catalisadores suportados em alumina impregnados com platina e cloro, e na fracção respetiva em que estes se encontram nos catalisadores industriais.

Este trabalho procura colmatar esse vazio através da utilização de métodos de caracterização de alta gama com o objetivo de esclarecer qual é a localização dos centros activos na superfície do suporte, estudando catalisadores Pt/Al₂O₃-Cl representativos dos materiais utilizados na

industria.

Imagens STEM em modo HAADF confirmam o elevado grau de dispersão da platina e sugerem uma ocupação progressiva de centros de adsorção preferenciais. ¹H RMN de estado sólido mostrou que os hidroxilos mais básicos são substituídos pelo cloro durante a acidificação da alumina. Estes estarão localizados nas superfícies (110) e (100), de acordo com trabalhos teóricos [5].

Conclui-se que a utilização de métodos de caracterização de alta gama permite estudar, à escala atómica, catalisadores complexos de reforming representativos dos utilizados comercialmente.

5. Referências

- [1] W. Sinkler, S. Sanchez, S. Bradley, J. Wen, B. Mishra, S. Kelly, S. Bare, *ChemCatChem*, 7 (2015) 3779.
- [2] C. Hu, C. Chizallet, C. Mager-Maury, M. Corral-Valero, P. Sautet, H. Toulhoat, P. Raybaud, *Journal of Catalysis*, 274 (2010) 99.
- [3] M. Tanaka, S. Ogasawara, *Journal of Catalysis*, 16 (1970) 157.
- [4] A. Kytokivi, M. Lindblad, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91 (1995) 941.
- [5] M. Digne, P. Raybaud, P. Sautet, D. Guillaume, H. Toulhoat, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 11030.
- [6] J. Lynch, *Oil&Gas Science and Technology*, 57 (2002) 281.
- [7] M. Taoufik, K. Szeto, N. Merle, I. Del Rosal, L. Maron, J. Trebosc, G. Tricot, R. Gauvin, L. Delevoye, *Chemistry A European Journal*, 20 (2014) 4038.
- [8] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen; H. Toulhoat, *Journal of Catalysis*, 2011 (2002) 1.
- [9] C. Mager-Maury, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *ACS Catalysis*, 2 (2012) 1346.
- [10] P. Weisz, *Advances in Catalysis*, 13 (1962) 137.

ADSORCIÓN ELECTROSTÁTICA DE PLATINO SOBRE ÓXIDOS COMPUESTOS PARA LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO

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

^a *Laboratorio de Catálisis/Dpto. de Ingeniería Química/FCFM/Universidad de Chile, Santiago, Chile*

^b *Department of Chemical Engineering/University of Notre Dame, Notre Dame, USA*

^c *Department of Physics/Faculty of Physical Sciences and Mathematics/University of Concepción, Concepción, Chile*

*E-mail: fgracia@ing.uchile.cl

Resumen

En este trabajo se estudió la actividad de catalizadores soportados de Pt, preparados mediante el método de síntesis por adsorción electrostática selectiva, durante la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ (reacción PROX). Se llevó a cabo la optimización del método de síntesis para alcanzar el mayor aprovechamiento del metal noble en relación con la dispersión de Pt. Además, se estudió la influencia de las condiciones de pretratamiento en el comportamiento catalítico de cada sistema para la reacción PROX. Mediante la caracterización de los catalizadores a través de las técnicas XPS y TPR, fue posible identificar que el mejoramiento de la actividad catalítica de los sistemas Pt/MO_x/TiO₂ está relacionado con el efecto sinérgico generado por la presencia de interfases Pt-MO_x (M= Fe, Co) con alta interacción. Así, se logró determinar que el catalizador Pt/CoO_x/TiO₂ calcinado a 300 °C y reducido a 100 °C posee la mayor actividad catalítica en relación con los sistemas Pt/FeO_x/TiO₂ y Pt/TiO₂ estudiados en la reacción PROX.

Palabras clave: adsorción electrostática selectiva, reacción PROX, catalizador de platino, óxido de cobalto, óxido de hierro

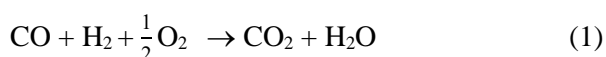
Abstract

The catalytic properties of Pt-supported catalysts, prepared by selective electrostatic adsorption method, were investigated for the preferential oxidation (PROX) of CO in H₂. The synthesis method was optimized to improve the use of noble metal in terms of increased Pt dispersion. The catalyst pretreatment conditions were also studied to evaluate the catalytic behavior during the PROX reaction. XPS and TPR analysis showed that the improvement of the catalytic activity of Pt/MO_x/TiO₂ is related to the synergetic effect generated by the presence of Pt-MO_x (M= Fe, Co) interfaces with high interaction. The results presented here clearly show that platinum supported on CoO_x/TiO₂ calcined at 300 °C and then reduced at 100 °C exhibit the highest activity among the Pt/FeO_x/TiO₂ and Pt/TiO₂ catalysts, during the PROX reaction.

Keywords: selective electrostatic adsorption, PROX reaction, Pt catalyst, cobalt oxide, iron oxide.

1. Introducción

El problema global de abastecimiento energético ha llevado a la búsqueda de nuevas fuentes de energías limpias, como la aplicación de celdas combustibles de membrana de intercambio protónico (PEMFC). La PEMFC utiliza hidrógeno (H_2) como combustible y posee un ánodo de Pt, que es susceptible al envenenamiento por CO. Por este motivo, se han desarrollado distintas alternativas de purificación del H_2 bajo condiciones que no alteren el rendimiento de la PEMFC. Entre estas, se ha considerado que la oxidación de CO en presencia de H_2 (reacción PROX, Ecuación 1) es la alternativa más eficiente y menos costosa para la purificación de H_2 [1].



Dentro de los sistemas catalíticos más investigados en la reacción PROX, se tienen los catalizadores basados en metales nobles y los basados en ciertos metales de transición, como el cobre (Cu) y cobalto (Co). Sin embargo, se ha determinado que los catalizadores de Pt y de oro (Au) presentan mayor actividad catalítica [2].

Para la reacción PROX, el uso de catalizadores con soportes inertes como sílica (SiO_2) o alúmina (Al_2O_3) es ineficiente, debido a que existe una fuerte competencia entre la adsorción y la activación de CO y O_2 en los mismos sitios activos [3].

Por otra parte, el empleo de óxidos reducibles como soportes de catalizadores de Pt, mejora la actividad catalítica y la selectividad hacia CO_2 en la reacción PROX. Para el caso particular del catalizador Pt/ TiO_2 , el soporte genera un efecto electrónico en el sistema, que induce a disminuir la energía de adsorción de CO en el catalizador. Además, la presencia de especies formadas por la reducción del catalizador, promueven la formación de vacancias de oxígeno y distintas interacciones metal-soporte que crean sitios para la activación de O_2 [4].

El método de síntesis puede influir directamente en la estructura de un catalizador, modificando así su actividad y estabilidad catalítica para una reacción determinada. Entre los métodos de síntesis de catalizadores se tiene la adsorción electrostática, que es una variación del método de impregnación. Este método considera la transferencia de especies iónicas desde la solución precursora del metal hacia la superficie del soporte, para alcanzar una alta interacción entre cada una de las fases. Asimismo, está relacionado directamente con la carga de la superficie del soporte, la cual está determinada por su punto de carga cero (PZC) y

por el pH de la solución precursora en donde se encuentre inmerso. El PZC es el pH en el cual los grupos hidroxilo de la superficie de un óxido se encuentran neutralizados. Por lo tanto, al trabajar a valores de pH inferiores al PZC, los grupos hidroxilo de la superficie del soporte se protonan y la superficie del óxido se carga positivamente, permitiendo la adsorción de complejos metálicos de carácter aniónico. Del mismo modo, al trabajar a valores de pH superiores al PZC del soporte, los grupos hidroxilo de su superficie se deprotonan y la superficie del óxido se carga negativamente, lo que conlleva entonces a la adsorción de complejos metálicos catiónicos [5,6].

Recientemente, Cho et al. [7], se basaron en la síntesis por adsorción electrostática para desarrollar una alternativa al método descrito, que consiste en depositar un precursor metálico sobre un soporte conformado por dos óxidos de distintos PZC en un rango de pH determinado. Este método de síntesis, denominado adsorción electrostática selectiva (SEA), ha permitido controlar la deposición del metal sobre uno de los materiales que conforman el soporte para alcanzar altos valores de dispersión. Particularmente, se desarrolló un soporte conformado por Co_3O_4 (PZC=7.0) y SiO_2 (PZC=4.0), con el fin de depositar Pt de manera selectiva sobre uno de los componentes del soporte; sin embargo, no se estudió su aplicación en una reacción catalítica.

De este modo, en este trabajo se sintetizaron catalizadores de Pt soportado en FeO_x/TiO_2 y CoO_x/TiO_2 mediante SEA, en condiciones en las que el metal noble se adsorba en la superficie del óxido del metal de transición para alcanzar una mayor dispersión. Además, se estudiaron las condiciones de los procesos de pretratamiento del catalizador y su influencia en el desempeño catalítico de cada material en la reacción PROX.

2. Experimental

2.1 Síntesis y caracterización de los soportes

Se prepararon dos tipos de soportes compuestos conformados por 10% Co/TiO_2 y 10% Fe/TiO_2 por el método de impregnación por humedad incipiente, seguido de los procesos de secado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h y calcinación a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Como soporte base se utilizó TiO_2 (Evonik, Degussa, P25) y como sales precursoras $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Aldrich). Posteriormente, se determinó el área específica de los soportes en un sorptómetro Micromeritics ASAP 2010 y su PZC mediante la técnica de potencial de flujo, utilizando un medidor STABINO® and Nano-flex.

2.2 Síntesis y caracterización de los catalizadores

Una vez obtenidos los soportes compuestos, se sintetizaron los catalizadores Pt/FeO_x/TiO₂ y Pt/CoO_x/TiO₂ mediante el método SEA [6,7]. Para esto, se añadió una cantidad determinada del soporte (500 m² L⁻¹) a una solución de ácido hexacloroplatínico (CPA) con agitación constante por 1 h. Se trabajó a distintos valores de pH (entre 3.0 y 9.0) para determinar la influencia de esta condición con respecto a la adsorción de Pt en el soporte. En cada caso, se determinó la cantidad de Pt adsorbido en el soporte mediante espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

Posteriormente, se filtraron las muestras y se secaron a 40 °C durante 12 h en una estufa a presión de vacío. A continuación, se llevaron a cabo los procesos de calcinación (200 y 300 °C) y reducción (100 °C) de los catalizadores con una velocidad de calentamiento de 1 °C min⁻¹.

Para la caracterización de los catalizadores, se utilizaron diferentes técnicas tales como espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), reducción a temperatura programada (TPR), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y determinación de la dispersión de Pt por titulación H₂-O₂.

2.3 Actividad catalítica

El estudio de la actividad catalítica en la reacción PROX se desarrolló en un reactor de cuarzo de lecho fijo, a presión atmosférica, con un valor de GHSV de 60.000 mL·h⁻¹·g_{cat}⁻¹. Se realizó un proceso previo de reducción con H₂ durante 1 h, y la reacción se llevó a cabo con una mezcla comprendida por 1% CO, 1% O₂ y 60% H₂ balanceada en He, en un rango de temperatura comprendido entre 25 y 200 °C. La composición de los gases fue analizada en un cromatógrafo de gases equipado con un detector TCD.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los soportes TiO₂, FeO_x/TiO₂ y CoO_x/TiO₂

Con el fin de determinar la naturaleza del precursor metálico de Pt a depositar, se midieron los PZC de cada uno de los soportes, cuyos resultados se muestran en la Tabla 1.

Los valores de PZC de cada material son similares; sin embargo, se evidencia un leve incremento al depositar el óxido del metal de transición sobre el soporte base debido a que el PZC de los óxidos de hierro y de cobalto se encuentran en un intervalo entre 7.0 y 9.0 [5]. Por lo tanto, al tener distinto PZC que TiO₂, es posible

utilizar un precursor metálico de Pt de carácter aniónico (CPA) para depositar selectivamente el metal noble sobre el segundo óxido. Por otra parte, existe una disminución del área específica de los soportes al depositar FeO_x y CoO_x sobre TiO₂, debido a la formación de cristalitas de MO_x de 10 nm, que podrían obstruir los poros de TiO₂ cuyo tamaño de partícula es 25 nm.

Tabla 1. Propiedades físicoquímicas de los soportes TiO₂, FeO_x/TiO₂ y CoO_x/TiO₂

| Muestra | Área específica (m ² /g) | PZC | Tamaño de cristallito (nm) |
|------------------------------------|-------------------------------------|-----|----------------------------|
| TiO ₂ | 55.5 | 5.2 | - |
| FeO _x /TiO ₂ | 44.5 | 5.4 | 10.0 |
| CoO _x /TiO ₂ | 47.6 | 5.4 | 9.0 |

3.2 Estudio del efecto de pH en la adsorción electrostática de Pt

Una vez determinado el valor del PZC de cada soporte y la naturaleza de la sal precursora a utilizarse (CPA), se llevó a cabo el estudio de la influencia del pH con respecto a la adsorción electrostática de Pt en cada material (en términos de densidad superficial, Γ_{Pt}), que se representa en la Figura 1.

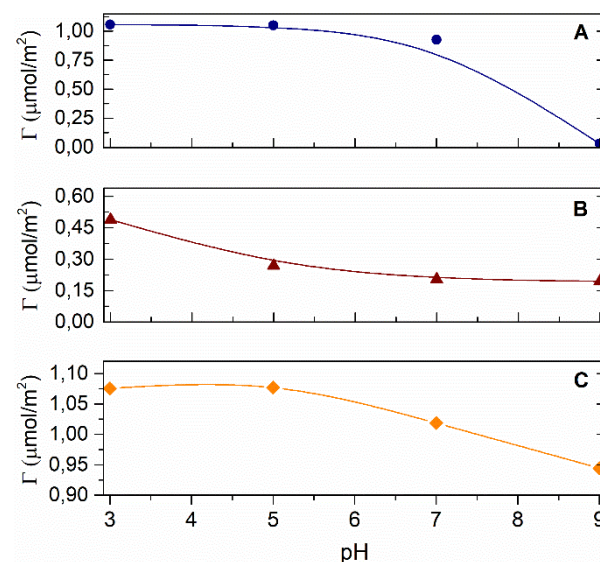


Figura 1. Densidad superficial de Pt en función del pH en A) TiO₂, B) CoO_x/TiO₂; y C) FeO_x/TiO₂

Como se muestra en la Figura 1, la mayor adsorción de Pt ocurre a valores de pH inferiores al PZC de los soportes TiO₂ (pH=3.0), CoO_x/TiO₂ (pH=3.0) y FeO_x/TiO₂ (pH=4.0). Bajo estas condiciones, los dos componentes de los soportes poseen carga positiva; sin embargo, existe el predominio de carga del co-soporte al encontrarse a un pH más alejado de su PZC. Por esta razón,

podría favorecerse la adsorción de aniones de Pt sobre las zonas superficiales del co-soporte, debido al mayor grado de atracción electrostática que posee este componente. Este, es el caso estudiado por Feltes y colaboradores, quienes han reportado que puede existir la preferencia para la adsorción del metal sobre dos óxidos dependiendo de su carga [8].

3.3 Caracterización de los catalizadores

Los perfiles de reducción de los catalizadores Pt/FeO_x/TiO₂ previamente calcinados a 200 y 300 °C, junto con los de sus soportes, se indican en la Figura 2. En los catalizadores, se evidencia una zona de reducción (Figura 2b) comprendida por dos regiones; la primera (con un máximo a 85°C) atribuida a la reducción de especies de Pt hacia su estado metálico; y la segunda zona con un máximo en 105°C, correspondiente a la reducción parcial de especies oxidadas de Fe que se encuentran en íntimo contacto con Pt a través de enlaces Pt-O-Fe [3,9]. Además, a partir de los 150 °C, existe una segunda zona de consumo de H₂, correspondiente a la reducción de las especies oxidadas de Fe hacia su estado metálico (Fe⁰). Al comparar esta zona con la reducción del soporte FeO_x/TiO₂, se tiene la variación del pico hacia una menor temperatura. Esto permite indicar que la presencia del metal noble acelera la reducción de las especies oxidadas del soporte mediante la migración de H₂ (efecto spillover), además de ser un indicativo de la deposición preferencial de Pt sobre las especies FeO_x.

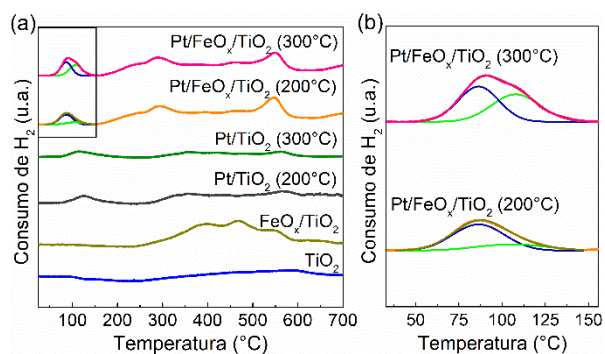


Figura 2. TPR de los catalizadores Pt/FeO_x/TiO₂ calcinados a 200 y 300 °C

Asimismo, en la Figura 3 se indican los TPR de los catalizadores Pt/CoO_x/TiO₂ y sus soportes. En los catalizadores Pt/CoO_x/TiO₂ previamente calcinados a 200 °C y 300 °C, se tiene una primera zona de reducción comprendida entre 60 y 200 °C. En este intervalo de temperatura, que se muestra con mayor claridad en la Figura 3b, es posible identificar la presencia de tres picos de reducción a través de la descomposición de la curva del consumo de H₂. El primer pico, con un máximo a

100 °C, corresponde a la reducción de especies oxidadas de Pt. El segundo pico a 145°C se atribuye a la reducción especies Pt-Co presentes en el catalizador para la formación de una fase bimetalica Pt-Co. Mientras que el tercer pico de la primera zona de reducción, posee un máximo a 160 °C y corresponde a la reducción de iones Co³⁺ a Co²⁺ depositados sobre el soporte base (Co₃O₄ → CoO) [10].

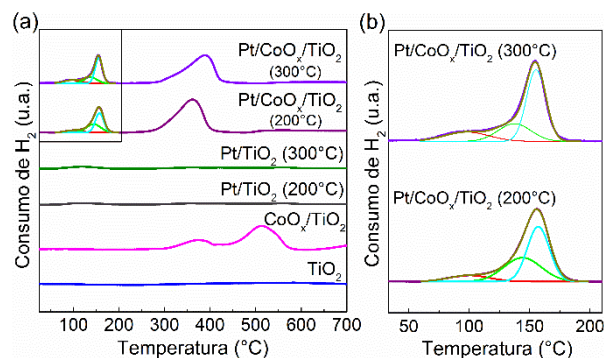


Figura 3. TPR de los catalizadores Pt/CoO_x/TiO₂ calcinados a 200 y 300 °C

Adicionalmente, a partir de los 250 °C existe una segunda zona de consumo de H₂, que se atribuye a la reducción de las especies oxidadas de Co hacia su estado metálico (CoO → Co). Al comparar estos resultados con el perfil de TPR del soporte CoO_x/TiO₂, se evidencia un desplazamiento de los picos de reducción de las especies de Co hacia una menor temperatura. Esta alteración en el sistema permite señalar la existencia de un contacto cercano entre Pt y Co a través de la generación de especies Pt-Co en la superficie del catalizador [10]. Por último, se evidencia una zona de reducción de menor magnitud a partir de 500 °C, que es atribuida a la reducción de las partículas de TiO₂ que conforman el soporte base.

Además, se utilizó la técnica de XPS para determinar los estados químicos de los elementos Co 2p y Fe 2p de los catalizadores previamente calcinados a 200 °C y 300 °C y reducidos a 100 °C, que se muestran en las Figuras 4 y 5. Al analizar los espectros XPS de Fe 2p del soporte compuesto FeO_x/TiO₂ y del catalizador Pt/FeO_x/TiO₂, se observa la presencia de los estados de oxidación: Fe²⁺ a 709.4 eV, Fe³⁺ a 713.1 eV y Fe^{x+} a 711.1 eV relacionado con la presencia de enlaces Fe-Ti [9]. Adicionalmente, en los catalizadores Pt/FeO_x/TiO₂ se tiene la presencia de una cuarta contribución en un valor de energía de ligadura de 715.5 eV, que correspondería a la interacción Pt-Fe generada por la presencia del metal noble y por las condiciones del pretratamiento. Así, al calcar a 300 °C fue posible determinar que el 8.5% del Fe presente en la muestra, se encuentra enlazado con el Pt, valor que fue mayor al 4.5% obtenido en la muestra

calcinada a 200 °C. A su vez, estos valores guardan estrecha relación con los resultados de los perfiles TPR de cada una de las muestras (Figura 2).

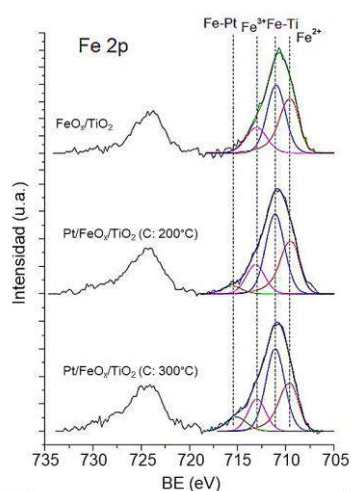


Figura 4. Espectro XPS del elemento Fe 2p en Pt/FeO_x/TiO₂ calcinados a 200 y 300 °C

En la Figura 5 se evidencia que la muestra CoO_x/TiO₂ presenta un único estado de oxidación a 780.1 eV relacionado a la presencia de Co₃O₄. Al depositar Pt sobre el soporte compuesto, aparece una nueva contribución en el espectro a 782 eV junto con su satélite a 787 eV, que está relacionado con la presencia de enlaces Co-Pt en la superficie del catalizador [11]. Este resultado confirma lo indicado en la Figura 3, en la que se explica que bajo condiciones de calcinación a 200 °C y reducción con H₂ a 100 °C, se obtiene una fase Co-Pt; o bien, que las partículas de Pt se encuentran en estrecho contacto con las especies oxidadas de Co de la superficie del soporte compuesto.

De manera similar que en los catalizadores Pt/FeO_x/TiO₂, es posible observar la existencia de una relación entre la concentración de la zona de interacción Pt-Co con respecto a las condiciones de pretratamiento. Para este caso particular, se evidenció una disminución en la concentración del estado de oxidación de Co correspondiente a la interacción Pt-Co, al elevar la temperatura de calcinación de 200 a 300 °C; obteniéndose resultados opuestos al catalizador Pt/FeO_x/TiO₂.

Por otra parte, se obtuvieron los resultados de dispersión de Pt mediante la técnica de titulación H₂-O₂. De este modo, para los catalizadores Pt/TiO₂ se determinó una dispersión del metal noble cercana al 90%. Mientras que para los catalizadores Pt/MO_x/TiO₂, la dispersión alcanzada para cada uno de los casos fue superior al 95%. Por lo tanto, se podría concluir que mediante el empleo del método de síntesis por adsorción electrostática es posible obtener catalizadores con alta dispersión de Pt, lo cual permite a su vez alcanzar un mejor

aprovechamiento del metal noble depositado en la superficie del soporte, a través de condiciones de síntesis fácilmente controlables [2,6].

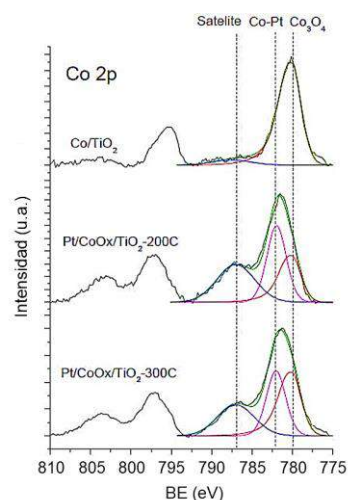


Figura 5. Espectro XPS del elemento Co 2p en Pt/CoO_x/TiO₂ calcinados a 200 y 300 °C.

Los resultados de dispersión obtenidos han sido verificados mediante las imágenes de TEM de los catalizadores Pt/MO_x/TiO₂ calcinados a 200 °C, que se muestran en la Figura 6. En las micrografías de los catalizadores Pt/MO_x/TiO₂, se observan partículas menores a 3 nm, que podrían corresponder a Pt depositado en los soportes compuestos, debido a los cambios de contraste y la distribución de las zonas encontradas sobre toda superficie.

En el caso del catalizador Pt/FeO_x/TiO₂ (Figura 6A), se puede observar que no se generó una selectividad para la adsorción de Pt sobre sólo uno de los dos óxidos del soporte. El caso contrario se obtuvo con el catalizador Pt/CoO_x/TiO₂, en donde se evidencia una zona en la que la forma de la partícula y su contraste es distinta a la del soporte base. Esta zona posee dos dominios distintos, que correspondería al anclaje del CoO_x sobre TiO₂, y sobre esta, la generación de una alta interacción Pt-Co. Esta interacción ha resultado mayor que en el sistema Pt-Fe, y eso se refleja en parte en los porcentajes obtenidos por XPS y la deconvolución de los perfiles TPR de cada una de las muestras.

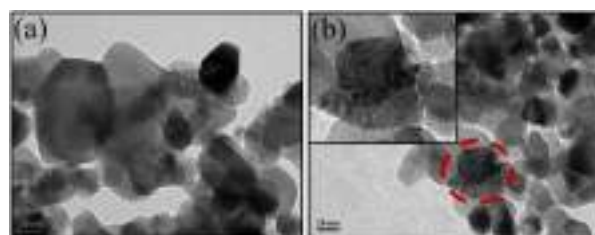


Figura 6. Imagen TEM del catalizador a) Pt/FeO_x/TiO₂ y b) Pt/CoO_x/TiO₂ (T_{Calc.}: 200 °C; T_{Reducción}: 100 °C)

3.4 Actividad catalítica

Las curvas de ignición de los catalizadores que se muestran en la Figura 7, indican que la presencia del óxido de cobalto o el óxido de hierro puede generar un efecto promotor en el catalizador, permitiendo alcanzar una mayor conversión de CO con respecto al catalizador Pt/TiO₂. De acuerdo con estudios reportados previamente, el efecto promotor se debe a que la presencia de un óxido de un metal de transición (MO_x) favorece a la generación de sitios activos para la disociación de la molécula de oxígeno; que, a su vez, puede reaccionar con una molécula de CO adsorbida en los sitios activos de Pt presentes en la superficie del catalizador [2,4].

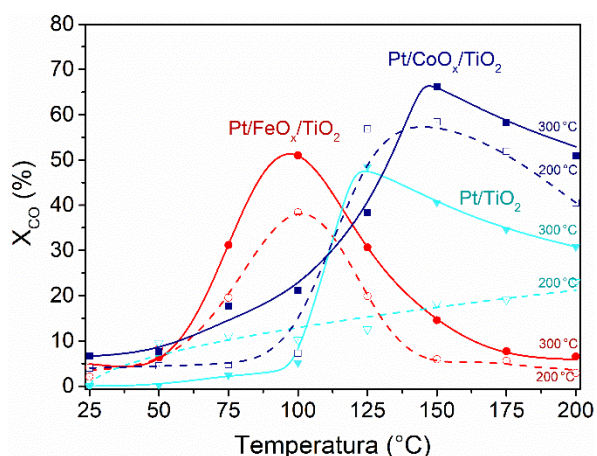


Figura 7. Conversión de CO en función de la temperatura de los catalizadores Pt/FeO_x/TiO₂ calcinados a 200 °C y 300 °C

Por otra parte, al analizar las condiciones de pretratamiento, es posible observar una mayor actividad en los catalizadores calcinados a 300 °C en relación con los calcinados a 200 °C. De este modo, se alcanzó un valor máximo de conversión de CO a 100 °C, 125 °C y 150 °C para los catalizadores Pt/FeO_x/TiO₂, Pt/TiO₂ y Pt/CoO_x/TiO₂, respectivamente. En cada uno de estos casos, la disminución de la conversión de CO puede explicarse por la competencia generada entre las reacciones de oxidación de CO e H₂; provocando a su vez, la competencia por los mismos sitios activos para los reactantes antes mencionados [1,9].

Finalmente, de acuerdo con los resultados alcanzados se evidencia una mayor actividad en los catalizadores Pt/CoO_x/TiO₂, debido probablemente a la mayor zona de interacción Pt-Co, que se refleja en los resultados obtenidos por TPR y XPS. De este modo, al generarse fuertes interacciones Pt-Metal de transición, pueden desarrollarse distintos sitios activos que pueden favorecer el rendimiento del catalizador en la reacción PROX.

4. Conclusiones

Mediante el empleo de la síntesis por adsorción electrostática se obtuvieron catalizadores con alta dispersión metálica y distintos grados de interacción entre cada componente del material. A su vez, los resultados obtenidos en los análisis TPR y XPS permitieron dilucidar las interacciones metálicas Pt-Co y Pt-Fe generadas en los catalizadores Pt/CoO_x/TiO₂ y Pt/FeO_x/TiO₂, respectivamente. De este modo, se comprobó que el efecto sinérgico de los óxidos de cobalto y de hierro en los catalizadores de Pt, permite alcanzar una mayor conversión de CO en la reacción PROX en relación con el catalizador Pt/TiO₂, obteniendo la mayor actividad catalítica para el sistema Pt/CoO_x/TiO₂. Asimismo, fue posible comprobar que la temperatura de calcinación afecta la interacción Pt-MO_x. Así, para los catalizadores Pt/FeO_x/TiO₂ una temperatura de calcinación de 300 °C condujo al incremento de la zona de interacción Pt-FeO_x alcanzando una conversión de CO superior al 50% a 100°C.

5. Agradecimientos

CONICYT (Becas de Doctorado Nacional 2015, Folio 21150520).

6. Referencias

- [1] S. Huang, K. Hara, A. Fukuoka, *Energy Environmental Science*, 2 (2009) 1060.
- [2] K. Liu, A. Wang, T. Zhang, *ACS Catalysis*, 2 (2012) 1165.
- [3] J.A.H. Dreyer, H.K. Grossmann, J. Chen, T. Grieb, B.B. Gong, P.H. Sit, L. Mädler, W. Yang, *Journal of Catalysis*, 329 (2015) 248.
- [4] B. Qiao, A. Wang, L. Li, Q. Lin, H. Wei, J. Liu, T. Zhang, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 2113
- [5] J.P. Brunelle, *Pure and Applied Chemistry*, 50 (1978) 1211.
- [6] Catalyst preparation: Science and Engineering. J.R. Regalbuto, Boca Raton, CRC Press, 2016
- [7] H.R. Cho, J.R. Regalbuto, *Catalysis Today*, 246 (2015) 143.
- [8] T.E. Feltes, L. Espinosa-Alonso, E. de Smit, L. D'Souza, R.J. Meyer, B.M. Weckhuysen, J.R. Regalbuto, *Journal of Catalysis*, 270, 1 (2010) 95.
- [9] H. Einaga, N. Urahama, *Catalysis Letters*, 144 (2014) 1653.
- [10] K. Kim, S. Woo, J. Han, S. Pil, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14 (2008) 853.
- [11] Z. Zsoldos, H. Tamas, L. Guzzi, *Journal of Physical Chemistry*, 95 (1991) 798.

SÍLICA MESOPOROSA FUNCIONALIZADA COMO SUPORTE PARA ENTREGA-SEQUESTRO DE COBRE NA REAÇÃO DE ACOPLAMENTO A³

Júlio C. S. Terra^{a,b,*}, Audrey H. Moores^a, Flávia C. C. Moura^b

¹Centre for Green Chemistry and Catalysis, Department of Chemistry, McGill University, 801 Sherbrooke Street West, Montreal, QC, H3A 0B8, Canadá

²Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil

*juliocterra@gmail.com

Resumo

A sílica mesoporosa MCM-41 foi funcionalizada com grupos aminopropil e utilizada para imobilização de cobre. Esse material foi extensivamente caracterizado (RMN de estado sólido, XPS, ICP-OES, sorção de N₂ e TG) e utilizado na reação de acoplamento A³ para síntese de propargilaminas. A sílica mesoporosa não apenas entregou as espécies metálicas para catalisar a reação, mas também as confinou dentro dos seus poros, gerando nanoambientes de alta concentração de cobre, o que possibilitou o uso de apenas 0,02 mol% de catalisador, a menor quantidade de catalisador já reportada para esse processo. Também, a reação atinge rendimento de 95% em 2 horas a 100°C, condições competitivas com a literatura. Parte do cobre é lixiviado para o produto, mas gera uma contaminação final de apenas 30 ppm, uma ordem de magnitude abaixo dos limites estabelecidos por agência reguladoras.

Palavras chave: sílica mesoporosa, acoplamento A³, propargilaminas, efeito de confinamento

Abstract

Mesoporous silica MCM-41 was functionalized with aminopropyl groups and used for the immobilization of copper species. The material was extensively characterized (solid state NMR, XPS, N₂ sorption and TGA) and used in the A³-coupling reaction for the synthesis of propargylamines. Mesoporous silica did not only deliver metal species to catalyze the reaction, but also confined them inside its pores, generating nanoenvironments with high copper concentration, enabling the use of a catalyst load as low as 0.02 mol%, the lowest ever reported for this process. In addition, the reaction achieves 95% yield within 2 hours at 100°C, conditions that are competitive with current literature. Part of the copper is leached into the product, but generates a final contamination of only 30 ppm, one order of magnitude lower than the limits established by regulating agencies.

Keywords: mesoporous silica, A³-coupling, propargylamines, confinement effect

1. Introdução

Propargilaminas são compostos extremamente versáteis para construção de moléculas orgânicas e são também usadas como princípios ativos em medicamentos para desordens do sistema nervoso. A síntese desses compostos, que tradicionalmente envolve duas etapas e o uso de quantidades estequiométricas de metais para formação de reagentes do tipo Grignard, tem sido substituída pelo chamado processo de acoplamento A³, que é uma reação em uma única etapa entre um aldeído, uma amina e um alquino, sendo os intermediários formados *in situ* e um metal utilizado como catalisador para ativar a ligação C-H terminal do alquino, sendo mais interessante ambiental e economicamente [1]. Os mais diversos catalisadores têm sido utilizados para o processo, tanto homogêneos quanto heterogêneos. Os catalisadores homogêneos, apesar da alta eficiência, formam produtos contaminados e os heterogêneos, muitas vezes complexos e com eficiência diminuída, comumente sofrem de problemas de lixiviação, podendo formar produtos com alta contaminação [2], que é estritamente controlada por agências reguladoras [3], criando a necessidade de etapas extras de purificação dos produtos. Dessa forma, este trabalho objetiva o desenvolvimento de um sistema catalítico de Cu (I) heterogeneizado em sílica funcionalizada com grupos aminopropil. Cobre é imobilizado nos grupos orgânicos por meio de interações ácido-base e, havendo alta disponibilidade de sítios de ancoramento, espera-se que tais espécies sejam liberadas e também sequestradas pelo suporte.

2. Experimental

Síntese e caracterização do catalisador suportado

A sílica foi preparada por uma síntese sol-gel de acordo com procedimento previamente reportado na literatura (4). A funcionalização foi feita usando uma suspensão de MCM-41 em tolueno seco com a quantidade pretendida de APTES [(3-aminopropil)triétoxissilano], que foi agitada por 24h a 30°C. O material funcionalizado foi lavado com tolueno em Soxhlet por 3h, e então com etanol e secado em estufa a 110°C. Os materiais foram nomeados N1.5, N3.0, N4.5 e N6.0 de acordo com a quantidade de APTES (em mmol/g). O material N1.5 foi selecionado para imobilização de Cu (I), tendo sido suspenso em uma solução de CuI em acetonitrila e agitado por 24h, então lavado com acetonitrila e secado em estufa a 110°C. Os materiais foram caracterizados por RMN de estado sólido, análise termogravimétrica, XPS, ICP-OES e sorção de N₂.

Testes catalíticos

Os testes de acoplamento A³ foram feitos em batelada a 100°C em micro-ondas, entre ciclohexanocarboxaldeído, piperidina e fenilacetileno na proporção 1:1:1,2. Os produtos foram analisados por RMN e ICFOES.

3. Resultados e discussão

Os resultados de RMN de ²⁹Si mostram sinais nos materiais funcionalizados que não estavam presentes na sílica pura, indicando o aparecimento de novos ambientes químicos para os átomos de silício, que correspondem aos átomos de silício ligados a grupos aminopropil. Esses sinais evidenciam, portanto, a efetiva ancoragem dos grupos por meio de ligações covalentes.

Os espectros de RMN de ¹³C são apresentados na Figura 1. Os materiais apresentam três sinais principais cada, que foram atribuídos aos três átomos de carbono do grupo aminopropil. Os sinais em torno de 16 ppm em N1.5 e N3.0 não condizem com a literatura e não foram consistentes em diferentes bateladas, tendo sido considerados resquícios do material de partida que persistiram aos processos de lavagem do material. Os sinais do carbono número 2 são mais largos e apresentam um ombro, o que é esperado devido à posição central desse átomo, tornando-o suscetível a variações conformacionais.

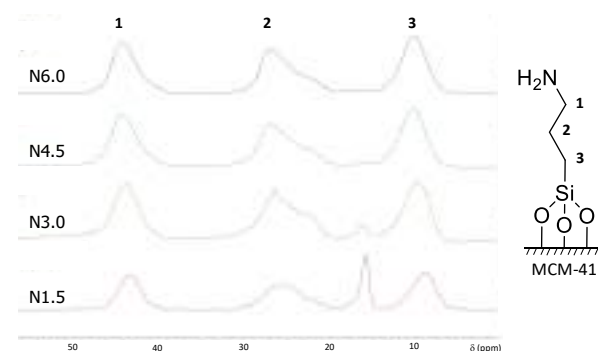


Figura 1. RMN de estado sólido de ¹³C da sílica pura e dos materiais funcionalizados.

Os dados de TG (Tabela 1) mostram que a funcionalização dos materiais atingiu a ordem de magnitude pretendida e que os materiais N4.5 e N6.0 possuem graus de funcionalização efetiva muito próximos, o que pode indicar que eles tenham atingido a saturação da superfície da sílica. As áreas superficiais (Tabela 1) decrescem sistematicamente com o aumento da funcionalização do material, o que pode ser atribuído à obstrução de parte dos poros. Os materiais de maior funcionalização (N4.5 e N6.0) apresentam uma diminuição de mais de 90% de área em relação a MCM-41, corroborando com a

hipótese de saturação da superfície. A inversão no grau de funcionalização efetiva em N4.5 e N6.0 também pode ser observada na inversão da tendência de área superficial, podendo indicar, por exemplo, que na síntese de N6.0, moléculas de APTES tenham reagido entre si devido à alta concentração.

Tabela 1. Funcionalização efetiva dos materiais calculados por TG e área superficial BET.

| Material | Funcionalização (mmol g^{-1}) | Área BET (m $^2g^{-1}$) |
|----------|----------------------------------|--------------------------|
| MCM-41 | - | 1271 |
| N1.5 | 1,72 ₉ | 865 |
| N3.0 | 2,46 ₆ | 469 |
| N4.5 | 3,33 ₇ | 66 |

O material N1.5 foi selecionado para ser usado como suporte de Cu (I) e renomeado Cu-NH-MCM-41. Este material foi utilizado como catalisador no processo de acoplamento A³. Estudos de lixiviamento também foram feitos em diferentes tempos de reação e os resultados estão combinados com o estudo cinético no rendimento da reação na Figura 2, que compara as atividades do catalisador imobilizado e do CuI, a fonte de cobre utilizada.

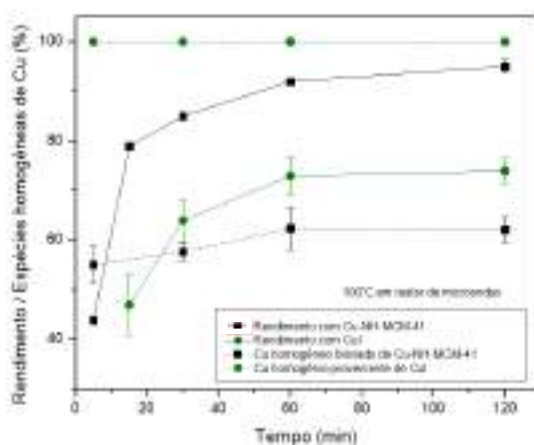


Figura 2. Estudo cinético do processo de acoplamento A³ catalisado por Cu-NH-MCM-41 em comparação com o processo homogêneo catalisado por CuI (linhas sólidas) e estudo cinético da liberação de espécies de cobre em solução (linhas pontilhadas).

O sistema catalisado pelo material suportado atingiu 95% de rendimento em duas horas de reação utilizando apenas 0,02 mol% de catalisador, a quantidade mais baixa já reportada na literatura até então. Para nossa surpresa, o sistema heterogeneizado se mostrou mais eficiente que o próprio catalisador homogêneo CuI. A maior

atividade de Cu-NH-MCM-41 pode ser associada a efeitos de confinamento, uma vez que materiais porosos podem confinar espécies no interior dos poros, gerando nanoambientes de concentração de catalisador mais alta que o restante do meio reacional, o que possibilita o uso de uma quantidade tão baixa de catalisador. Análise do produto por ICP-OES mostrou lixiviamento de 62% do cobre imobilizado. Como um dos reagentes é uma amina secundária, mais básica que a amina primária ligada ao suporte, é provável que aquela se coordene aos cátions metálicos, impedindo que eles sejam sequestrados pelo suporte. Contudo, devido ao nível extremamente baixo de catalisador utilizado, tal lixiviamento é uma contaminação de apenas 30 ppm de cobre no produto final, que é um décimo do limite de contaminação oral por cobre em medicamentos estabelecido pela legislação americana (3).

4. Conclusões

O sistema desenvolvido com cobre suportado tem alto rendimento reacional e utiliza a quantidade de catalisador mais baixa já reportada na literatura para a reação de acoplamento A³, levando a um produto com contaminação final de 30 ppm, que é mínima de acordo com limites estabelecidos por agências reguladoras. Tais resultados só são possíveis devido ao suporte que entrega espécies ativas e as confina dentro dos seus poros, gerando áreas de alta concentração e, portanto, permitindo o uso de pequena quantidade de catalisador.

5. Agradecimentos

McGill University, Global Affairs Canada, UFMG, CNPq.

6. Referências

As referências bibliográficas incluídas no texto serão numeradas por ordem de entrada. O formato das referências é Times New Roman, 11pt, justificado e com espaçamento simples.

- [1] Peshkov, V. a.; Pereshivko, O. P.; Van der Eycken, E. V. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41 (10), 3790.
- [2] Eremin, D. B.; Ananikov, V. P. *Coord. Chem. Rev.* 2017.
- [3] *International Conference on Harmonisation (ICH)*. 2014.
- [4] Martins, A. R.; Salviano, A. B.; Oliveira, A. A. S.; Mambrini, R. V.; Moura, F. C. C. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016, 1–11.

ESTUDIO DE LA PREPARACION DE CARBUROS DE MOLIBDENO Y SU USO EN LA REACCION INVERSA DE DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA

Xianyun Liu^{a,b}, Arturo Pajares^{a,b}, DJ Donn Calinao Matienzo^a, Pilar Ramírez de la Piscina^a, Narcís Homs^{a,b,*}

^a *Departament de Química Inorgànica i Orgànica, secció de Química Inorgànica & Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN2UB), Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain.*

^b *Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Jardins de les Dones de Negre 1, 08930 Barcelona, Spain.*

*E-mail: narcis.homs@qi.ub.edu.

Resumen

En este trabajo se ha estudiado diferentes rutas de preparación de carburos de molibdeno mediante métodos sol-gel, modificando diferentes parámetros como son: el precursor de molibdeno, la fuente de carbono, la relación Mo/C y el uso de diferentes tratamientos térmicos. Los materiales se han caracterizado detalladamente mediante distintas técnicas como adsorción/desorción de N₂, DRX, espectroscopia Raman, H₂-TPR, SEM y XPS. Los resultados indicaron la presencia de diferentes estructuras cristalinas de Mo_xC, MoC y/o Mo₂C cúbicas y/o hexagonales. Se ha estudiado el comportamiento catalítico de los materiales en la conversión de CO₂ a CO mediante la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS) utilizando una mezcla de reacción CO₂/H₂=1/3 (relación molar) a 0.1 MPa y bajo una velocidad espacial (GHSV) de 3000h⁻¹. La conversión de CO₂ alcanzó valores del 19% a 25% con una selectividad hacia CO de casi el 100% en función de la temperatura de reacción y del catalizador usado.

Palabras clave: CO₂, CO, RWGS, carburos de molibdeno, método sol-gel.

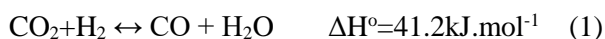
Abstract

In this work, different routes for the preparation of molybdenum carbides through sol-gel methods were studied; several parameters such as molybdenum precursor, carbon source, Mo/C ratios and thermal treatments were refined. The materials were deeply characterized using different techniques, such as adsorption/desorption of N₂, XRD, Raman spectroscopy, H₂-TPR, SEM and XPS. Depending on the preparation method used, the presence of different Mo_xC crystalline phases, Mo₂C and/or MoC cubic and/or hexagonal, were determined. The catalytic behavior in CO₂ conversion for CO production through the reverse water gas shift reaction (RWGS) was tested using a reactant mixture CO₂/H₂=1/3 (molar ratio) at 0.1 MPa and a gas hourly space velocity (GHSV) of 3000h⁻¹. Values of CO₂ conversion ranging from 19% to 25%, with nearly 100% selectivity to CO were achieved as a function of the reaction temperature and the catalyst used.

Keywords: CO₂, CO, RWGS, molybdenum carbides, sol-gel method.

1. Introducción

El dióxido de carbono se considera actualmente como el principal gas de efecto invernadero. Las emisiones de este gas han ido aumentando en las últimas décadas de forma importante debido al uso creciente de combustibles fósiles. En los últimos años se han dedicado grandes esfuerzos en el desarrollo de métodos para mejorar la captura y separación de CO₂ desde efluentes de diferentes procesos. A día de hoy se podría considerar el CO₂ como un reactivo de partida de potencial utilidad en diversos procesos químicos. En esta situación, el CO₂ podría no ser solo considerado como un producto final sin uso, sino como una fuente alternativa de C1 para determinadas transformaciones, con su consiguiente reciclaje y reutilización [1, 2]. Sin embargo, la molécula de CO₂ es relativamente estable y para su activación resulta muy adecuado la actuación de un catalizador. De los diversos procesos que podemos considerar, la activación de CO₂ por H₂ en presencia de un catalizador adecuado, presenta diversos atractivos para su desarrollo. La activación catalítica de CO₂ mediante la reducción con hidrógeno incluye procesos como por ejemplo la metanación. Uno de estos procesos es también la simple reducción con H₂ de CO₂ a CO (ecuación 1) mediante la reacción inversa de desplazamiento de gas agua (RWGS, de sus siglas en inglés):



Este proceso es clave puesto que, a partir de las mezclas que se pueden obtener de gas de síntesis (CO₂/CO/H₂), después de la separación de agua, se podrían llevar a cabo procesos industriales bien conocidos como la síntesis de metanol y la de Fischer-Tropsch; procesos que permiten en definitiva la obtención de productos químicos de base y combustibles. La reacción RWGS está catalizada por diversos metales como el Cu, que acostumbra a sufrir problemas importantes de desactivación bajo las condiciones de reacción necesarias para alcanzar conversiones de CO₂ elevadas, y por metales nobles como el Pt, que evidentemente resultan demasiado costosos para esta aplicación. En los últimos años, se ha propuesto el uso de carburos de metales de transición (TMCs, de sus siglas en inglés) como catalizadores en distintas reacciones, dadas sus características semejantes en algunos aspectos a las de los metales nobles. En este sentido, los TMCs se pueden considerar materiales con potencial uso como catalizadores en la activación de CO₂, y diversos grupos han abordado mediante estudios teóricos y catalizadores modelo la activación de CO₂ e H₂ en diferentes sistemas [3-5]. Entre ellos, los carburos de molibdeno poseen una alta

capacidad para la activación de CO₂ [6, 7]. Los carburos de molibdeno, Mo₂C y MoC, presentan diferentes estructuras polimórficas y los métodos de síntesis normalmente utilizados se basan en proceso térmicos a alta temperatura bajo atmósferas de H₂ y/o hidrocarburos (CH₄). Aunque la síntesis de carburos y nitruros de Mo y W mediante rutas basadas en métodos sol-gel se había reportado hace unos años [8, 9], recientemente en nuestro grupo hemos iniciado un estudio sistemático relativo a la síntesis de TMCs mediante diferentes rutas y métodos. Así, hemos reportado la obtención de un material policristalino de α -Mo₂C, altamente efectivo bajo condiciones de reacción RWGS moderadas [10]. El objetivo de este trabajo es presentar el desarrollo de nuevas rutas de preparación de nuevos catalizadores basados en Mo_xC, analizar sus características y en función de las mismas, sus propiedades catalíticas en la RWGS. A tales efectos, se ha estudiado la preparación de catalizadores basados en Mo_xC mediante métodos sol-gel. Los materiales se han caracterizado mediante diferentes técnicas como, adsorción/desorción de N₂, difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido (SEM), reducción a temperatura programada (H₂-TPR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Finalmente, se analiza el comportamiento catalítico de los materiales preparados en la reacción de RWGS en un reactor de lecho fijo, utilizando una mezcla de reacción CO₂/H₂=1/3, a 0.1 MPa y en el rango de temperatura de 548 K-673 K.

2. Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores.

En este trabajo se han preparado diversos catalizadores basados en Mo_xC, mediante diferentes métodos sol-gel de síntesis utilizando distintos precursores de Mo y fuentes de carbono. El catalizador *Mo_xC-A* se ha preparado a partir de una disolución etanólica de MoCl₅ y utilizando urea como fuente de carbono. En la preparación de *Mo_xC-B* se utiliza (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, urea, etilenglicol y ácido cítrico. Para preparar *Mo_xC-C* se usa una disolución acuosa de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, ácido etilendiamino-tetraacético (EDTA) y etilendiamina (ED). Las soluciones viscosas que se obtienen en cada caso se tratan a 333 K. Posteriormente los geles se tratan térmicamente en horno tubular bajo corriente de Ar hasta 1073 K. Finalmente, en este trabajo se prepararon las muestras *Mo_xC-D*, *Mo_xC-D1* y *Mo_xC-D2* utilizando (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O como

precursor de molibdeno y sacarosa como fuente de carbono; los tres catalizadores se diferenciaron en la relación Mo/sacarosa utilizada. Las muestras Mo_xC-D y Mo_xC-D2 se trataron térmicamente de forma similar a la descrita anteriormente hasta 1073 K; la muestra Mo_xC-D1 hasta 923 K.

2.2. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron mediante análisis químico, adsorción-desorción de N_2 , XRD en polvo, espectroscopia Raman, H_2 -TPR, SEM y XPS.

2.3. Ensayos catalíticos.

Los ensayos catalíticos en la reacción RWGS se realizaron en una unidad Microactivity (PID Eng&Tech). Los catalizadores, aproximadamente 150 mg, se diluyeron con SiC hasta un volumen de lecho catalítico de 1 mL. Se utilizó un reactor tubular de lecho fijo, provisto de un termopar en contacto con el catalizador. Las muestras se trataron previamente bajo flujo de N_2 desde temperatura ambiente hasta 548 K. A continuación, se introdujo la mezcla de reactivos $CO_2/H_2/N_2=1/3/1$ a una velocidad espacial (GHSV) de 3000 h^{-1} . La reacción se siguió entre 548 K y 673 K a 0.1 MPa, tomando datos a diferentes temperaturas intermedias y realizando previamente los correspondientes ensayos en blanco del reactor y con SiC. Los productos se analizaron en línea mediante un cromatógrafo de gases, Varian 450-GC, equipado con un metanizador y TCD y FID.

3. Resultados y discusión

El análisis mediante XRD (Figura 1) de los catalizadores preparados, indica la presencia de diferentes fases cristalinas de Mo_xC , dependiendo del método de preparación utilizado. Para Mo_xC-A , se puede proponer la presencia única de la fase hexagonal Mo_2C con alta cristalinidad. En las otras muestras, excepto en Mo_xC-D1 , también es posible proponer la presencia de Mo_2C hexagonal, dada la observación de un pico de difracción a $2\theta=39.3^\circ$, que es la posición del pico más intenso para esta fase. Sin embargo la cristalinidad de la mencionada fase sería menor. Por otra parte, el pico ancho localizado a $2\theta=36-39^\circ$ puede ser asignado a la existencia de una fase cúbica de Mo_2C o MoC. El análisis más detallado de los picos correspondientes, parece indicar que existe una mayor presencia de fase cúbica Mo_2C en la muestra Mo_xC-B , mientras que la fase cúbica MoC predomina en las muestras Mo_xC-C , Mo_xC-D , Mo_xC-D1 y Mo_xC-D2 . A partir de los difractogramas registrados y mediante la ecuación de Debye-Scherrer, se calcularon los tamaños de

los cristalitas de las diferentes fases de Mo_xC , resultando los valores de 35.2 nm, 12.2 nm, 4.6 nm, 3.3 nm, 1.9 nm y 20.6 nm, para los catalizadores Mo_xC-A , Mo_xC-B , Mo_xC-C , Mo_xC-D , Mo_xC-D1 y Mo_xC-D2 respectivamente.

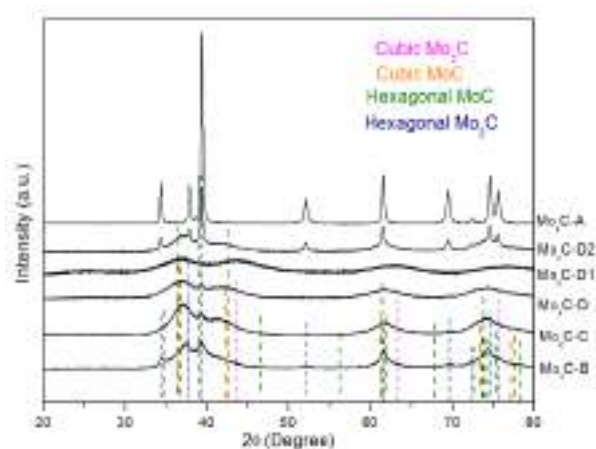


Figura 1. Difractogramas de rayos-X de los catalizadores Mo_xC .

Como era de esperar, todos los catalizadores presentaron valores de área superficial B.E.T. relativamente bajas, Mo_xC-A ($7.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), Mo_xC-B ($14.5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), Mo_xC-C ($8.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), Mo_xC-D ($<5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), Mo_xC-D1 ($<5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y Mo_xC-D2 ($5.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

La espectroscopia Raman es una técnica que puede proporcionar información muy útil en el análisis de estos materiales, al revelar la posible presencia de óxidos y de depósitos carbonosos. Excepto para el catalizador Mo_xC-A , en los espectros Raman de los catalizadores (Figura 2), se pueden ver claramente las bandas asociadas a la presencia de depósitos carbonosos con diferente ordenación, bandas características D y G. Por otra parte, las bandas Raman que aparecen por debajo de los 1000 cm^{-1} principalmente en los espectros de los catalizadores Mo_xC-A y Mo_xC-C pueden ser indicativas de la existencia de diferentes especies de óxido de molibdeno. Las bandas a 990, 819, 663, 337, 382 y 240 cm^{-1} pueden ser asignados a las vibraciones del enlace Mo=O, de especies tales como MoO_3 y otros óxidos intermedios MoO_{3-x} presentes en la superficie del catalizador [10]. La aparición de especies óxido en los catalizadores se relaciona con la oxidación superficial de los catalizadores al exponer los mismos al aire al final de la etapa de preparación. Mediante XPS se confirma la presencia de especies carburo así como de especies óxido en la superficie de los catalizadores.

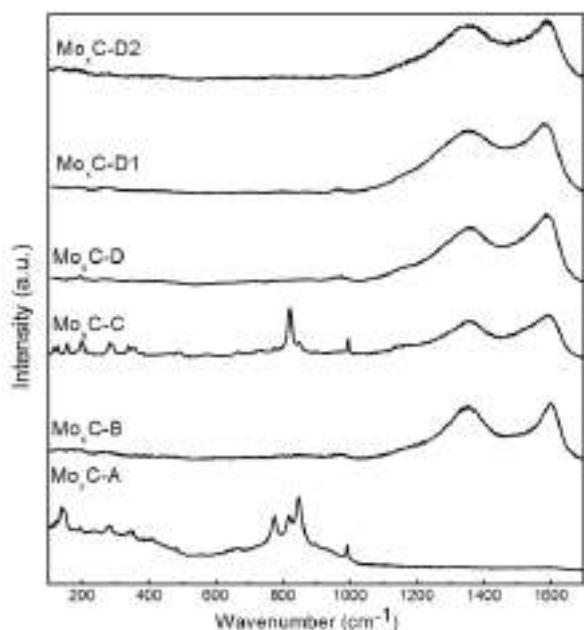


Figura 2. Espectros Raman de los catalizadores Mo_xC .

Los perfiles de H_2 -TPR de las muestras de Mo_xC (Figura 3) muestran tres zonas diferentes de posible consumo de H_2 . Una a baja temperatura (por debajo de 600 K), una zona intermedia (600 K-800 K) y otra a temperatura alta (por encima de 900 K). Los picos a baja temperatura pueden ser asignados a la reducción de especies de oxocarburos de molibdeno, $\text{Mo}_x\text{C}_y\text{O}_z$. Estas especies pueden estar también presentes en la superficie de los catalizadores como resultado de su oxidación durante la etapa de preparación [10].

Los picos registrados en la zona de temperatura intermedia se pueden asignar a la reducción de especies de molibdeno en diversos estados de oxidación como Mo^{6+} y Mo^{5+} en los diferentes óxidos comentados anteriormente. El consumo de hidrógeno que da lugar a los picos registrados por encima de los 900 K se puede relacionar con la reducción de MoO_2 en la superficie de los catalizadores. Sin embargo, no se puede descartar la posible formación de CH_4 a partir del C residual en las muestras que contribuiría a la señal TCD.

El mayor consumo de hidrógeno que presenta la muestra $\text{Mo}_x\text{C-D1}$, se relaciona con una mayor presencia en la misma de especies óxido, este hecho se podría justificar por la menor temperatura de calcinación utilizada en su preparación (923 K) con respecto a la utilizada para las restantes muestras (1073 K).

Todos los catalizadores preparados en este trabajo resultaron activos en la reacción RWGS en el rango de temperatura de 548 K-673 K (ecuación 1)

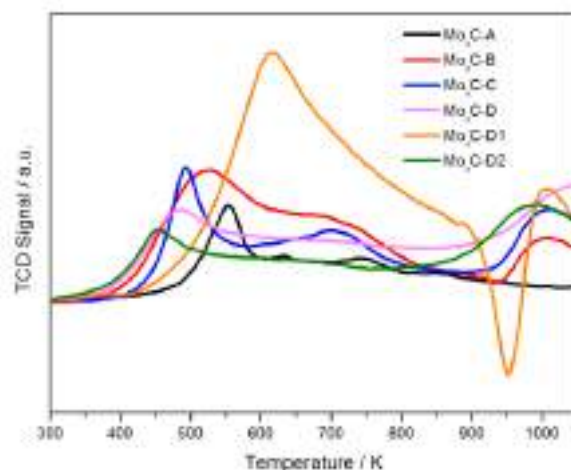


Figura 3: Perfiles de H_2 -TPR de los catalizadores Mo_xC .

La Figura 4 muestra la variación de la conversión de CO_2 bajo las condiciones estudiadas. En estas condiciones la conversión de CO_2 en el equilibrio está alrededor del 37% a 673 K. Como era de esperar, la conversión aumenta con la temperatura de reacción. Para verificar la estabilidad de los catalizadores, como se muestra en la Figura 4, se siguieron diversos ciclos de temperatura. En todos los casos se obtuvieron valores de conversión de CO_2 similares después de los mismos, indicando que los sistemas, dentro del rango de temperaturas utilizado resultaron relativamente estables.

En todos los casos los principales productos que se obtuvieron son CO y CH_4 ; con algún catalizador se detectó la formación de etileno y propileno en cantidades muy pequeñas. Consecuentemente, las selectividades hacia la producción de CO obtenidas con todos los catalizadores resultó muy elevada (> 91%) en todo el rango de temperatura analizado (Figura 5). Durante el ciclo de temperatura analizado se observa un cierto aumento en la selectividad a CO . Aunque es difícil determinar inequívocamente la causa de este cambio de selectividad, éste podría estar relacionado con una reestructuración superficial durante el ciclo de temperaturas realizado en presencia de la mezcla de reacción (CO_2/H_2).

Los catalizadores post-reacción se caracterizaron mediante S_{BET} , XRD y espectroscopia Raman. Los valores de S_{BET} y los difractogramas de las muestras después de reacción resultaron totalmente similares a los de los catalizadores frescos. Sin embargo, en general, los espectros Raman de las muestras post-reacción indicaron una ligera disminución de la presencia de especies óxido, que son inactivas en el proceso estudiado [10].

La muestra Mo_xC-B posee la mayor actividad catalítica, alcanzando una conversión de CO_2 de 25.9% a 673 K. Este catalizador es el que tiene una mayor superficie específica BET. Además, tal como se ha indicado anteriormente, en Mo_xC-B están presentes Mo_2C hexagonal y cúbica con una menor presencia de MoC. La relación C/M en los TMC se ha propuesto como un buen descriptor para la conversión de CO_2 ; la facilidad de rotura de los enlaces C=O en TMC con $C/M < 1$ se relaciona con su mayor actividad en reacciones de conversión de CO_2 [11].

La menor actividad que presenta el catalizador Mo_xC-DI se puede relacionar con la presencia en la misma de fases óxido que son inactivas en el proceso estudiado [10]; además en Mo_xC-DI , aparte de la presencia de Mo_2C hexagonal, se determinó la presencia de MoC cúbico.

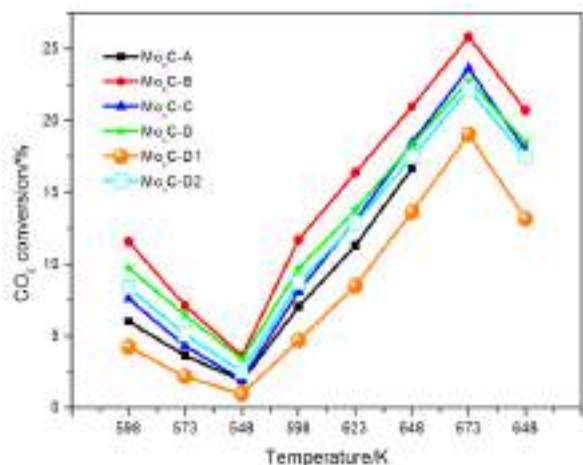


Figura 4. Conversión de CO_2 de los catalizadores Mo_xC . Condiciones de reacción: $CO_2/H_2/N_2=1/3/1$, $GHSV=3000\text{ h}^{-1}$, $P=0.1\text{ MPa}$, $T=548-673\text{ K}$.

La Figura 6 muestra los diagramas de Arrhenius obtenidos para los diferentes catalizadores en el rango de temperatura de 548 K-673K. A partir de los mismos, se determinó la energía de activación aparente (E_a) de los diferentes catalizadores, obteniendo valores entre $49\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $80\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura 6).

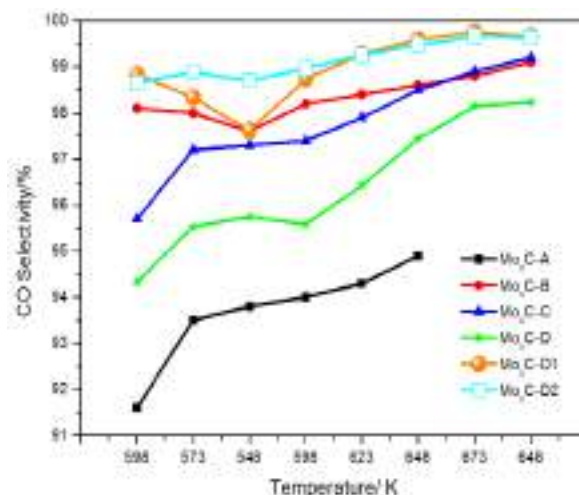


Figura 5: Selectividad hacia CO de los catalizadores Mo_xC en la reacción RWGS. Condiciones de reacción: $CO_2/H_2/N_2=1/3/1$, $GHSV=3000\text{ h}^{-1}$, $P=0.1\text{ MPa}$, $T=548-673\text{ K}$.

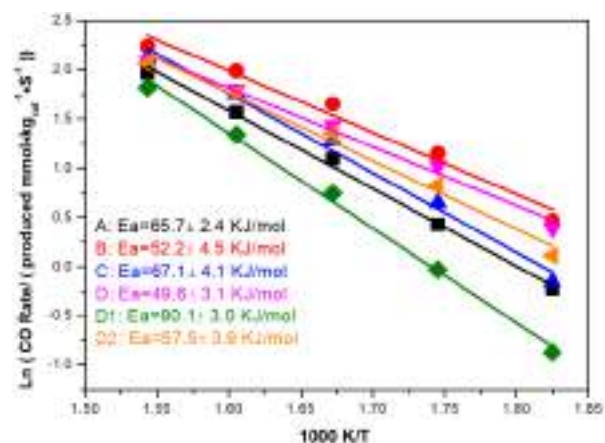


Figura 6. Diagrama de Arrhenius para los catalizadores Mo_xC . Condiciones de reacción: $CO_2/H_2/N_2=1/3/1$, $GHSV=3000\text{ h}^{-1}$, $P=0.1\text{ MPa}$, $T=548-673\text{ K}$.

4. Conclusiones

Se ha estudiado la preparación de catalizadores Mo_xC utilizando métodos sol-gel, y evitando el uso de agentes reductores como H_2 o hidrocarburos como CH_4 . La variación de diversos parámetros de síntesis, como la cantidad y el tipo de fuente de carbono añadido y la temperatura utilizada ha permitido la obtención de diversos catalizadores Mo_xC . En los catalizadores preparados se ha determinado la presencia de diferentes fases de MoC y Mo_2C (cúbicas y hexagonales) con tamaños de cristalitas que van desde 1.9 nm a 35.2 nm. Los resultados de la caracterización mediante espectroscopia Raman, y análisis H_2 -TPR confirmaron la presencia de diferentes óxidos de

molibdeno y especies oxocarburo de molibdeno en la superficie de los catalizadores.

Los catalizadores preparados se han ensayado en la reacción de reducción de CO₂ vía la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS) entre 548 K y 673 K. La conversión de CO₂ alcanzó valores de 20.3%, 25.9%, 22.9%, 22.7%, 19.1% y 22.4% para los catalizadores Mo_xC-A, Mo_xC-B, Mo_xC-C, Mo_xC-D, Mo_xC-D1 y Mo_xC-D2, respectivamente. El catalizador Mo_xC-B, preparado utilizando (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O como precursor de molibdeno, y urea, etilenglicol y ácido cítrico como fuentes de carbono, presentó el mayor valor de área B.E.T. (alrededor de 15 m².g⁻¹). Mo_xC-B fue también el catalizador más activo y en él se determinó la coexistencia de Mo₂C cúbico y hexagonal, con tamaño de cristalito de 12.2 nm.

En general, los valores de selectividad hacia CO que presentaron los catalizadores Mo_xC son muy altos, en todos los casos superiores al 91% en todo el rango de temperatura estudiado. Los catalizadores Mo_xC-D1 y Mo_xC-D2 presentaron valores de selectividad cercanos al 100% a 673 K.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte económico de los proyectos MAT2014-52416-P y MAT2017-87500-P. Arturo Pajares agradece a MINECO por su beca predoctoral BES-C-2015-074574 y Xianyun Liu al gobierno chino (CSC) y a la Universidad de Barcelona (IN2UB) por su beca predoctoral.

6. Referencias

- [1] N. Homs, J. Toyir, P. Ramírez de la Piscina, in *Catalytic processes for activation of CO₂ (Chapter 1)*, *New and future developments in catalysis: Activation of carbon dioxide*, S.L. Suib Ed., 1st ed. Elsevier, Amsterdam, (2013) 1.
- [2] Y.H. Choi, Y.J. Jang, H. Park, W.Y. Kim, Y.H. Lee, S.H. Choi, J.S. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental*, 202 (2017) 605.
- [3] C. Kunkel, F. Viñes, F. Illas, *Energy & Environmental Science*, 9 (2016) 141.
- [4] A.B. Vidal, L. Feria, J. Evans, Y. Takahashi, P. Liu, K. Nakamura, F. Illas, J.A. Rodríguez, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3 (2012) 2275.
- [5] J.A. Rodríguez, P. Liu, D.J. Stacchiola, S.D. Senanayake, M.G. White, J.G. Chen, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 6696.
- [6] M.D. Porosoff, S. Kattel, W. Li, P. Liu, J.G. Chen, *Chemical Communications*, 51 (2015) 6988.

[7] M.D. Porosoff, X. Yang, J.A. Boscoboinik, J.G. Chen, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 6705.

[8] C. Giordano, C. Erpen, W. Yao, M. Antonietti, *Nano Letters*, 8 (2008) 4659.

[9] M. Patel, J. Subrahmanyam, *Materials Research Bulletin*, 43 (2008) 2036.

[10] X. Liu, C.R. Kunkel, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, F. Viñes, F. Illas, *ACS Catalysis*, 7 (2017) 4323.

[11] J.A. Rodríguez, J. Evans, L. Feria, A.B. Vidal, P. Liu, K. Nakamura, F. Illas, *Journal of Catalysis*, 307 (2013) 162.

EFFECTO DE LAS FASES ACTIVAS Mo O W, Y PROMOTORES Co-Ni, SOPORTADOS EN VERMICULITA DELAMINADA EN LA HIDROCONVERSIÓN DE DECANO.**Jahaziel Amaya Bayona^a, Sonia Moreno^a y Rafael Molina^{a*}.**

^a *Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA) Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Kra 30 N°45-03. Bogotá, Colombia.*

*E-mail: ramolinag@unal.edu.co

Resumen

En este trabajo se sintetizó, caracterizó y evaluó el desempeño catalítico de ocho catalizadores NiMo, CoMo, NiW, CoW soportados sobre vermiculita. El soporte fue previamente modificado mediante tratamiento hidrotérmico para su delaminación y luego sometido a la potencialización de su acidez con la incorporación de especies Al-Zr. La fase metálica se incorporó siguiendo un proceso de impregnación húmeda. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados utilizando difracción de rayos X (DRX), sortometría de N₂, temperatura programada de reducción (TPR), temperatura de desorción programada de amoníaco (TPD-NH₃), y espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS-NH₃). El desempeño catalítico fue evaluado en la hidroconversión de decano. Todos los catalizadores presentaron un aumento en las propiedades texturales, estructurales y ácidas comparados con la vermiculita natural, obteniendo así catalizadores con la ausencia del plano $d_{(001)}$, área entre 80-110 m²/g, mayor acidez y alta conversión. La relación 2% promotor 5% fase metálica presentó el mejor desempeño catalítico. Por otro lado, los catalizadores con Mo fueron los más activos en la hidroconversión del decano, lo cual se atribuye a su mayor acidez y especies reducibles a menor temperatura comparados con los catalizadores de W.

Palabras clave: catalizadores bifuncionales, vermiculita delaminada, hidroconversión de decano, acidez, fase metálica.

Abstract

In this work, the synthesized and catalytic performance of eight NiMo, CoMo, NiW, CoW supported vermiculite catalysts were studied. The support was previously modified by hydrothermal treatment for delamination and then subjected to the potentiation of its acidity with the incorporation of Al-Zr species. The metallic phase was incorporated following a wet impregnation process. The obtained catalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), textural analysis by N₂ physisorption, temperature programmed reduction (TPR), temperature programmed ammonia desorption (TPD-NH₃), and diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFTS-NH₃). The catalytic performance was evaluated in the decane hydroconversion. All the catalysts showed an increase in the textural, structural and acidic properties compared to the natural vermiculite, thus obtaining catalysts with the absence of the $d_{(001)}$ plane, area between 80-110 m²/g, higher acidity and conversion, the ratio 2 % promoter 5 % metallic phase presented the best catalytic performance. On the other hand, the catalysts with Mo were the most active in the hydroconversion of decane, which is attributed to their greater acidity and reducible species at lower temperatures compared to the W catalysts.

Keywords: bifunctional catalysts, delaminated vermiculite, hydroconversion of decane, acidity, metallic phase.

1.Introducción

La catálisis ácida es una de las áreas más empleadas dentro de los sectores industriales relacionados con la síntesis o transformación de sustancias. El uso de ácidos en la industria petroquímica, y en catálisis en particular, hacen parte de procesos claves como: isomerización de olefinas, deshidratación de alcoholes, transposiciones de beckmann, isomerización de parafinas, alquilación, craqueo, deshidratación, isomerización y alquilación¹, entre muchas otras.

Durante las últimas dos décadas varios estudios se han enfocado en la modificación estructural y química de las arcillas naturales debido a sus propiedades promisorias, ya que permite la modulación de sus propiedades ácidas, texturales y estructurales, y ventajas como su fácil separación en procesos industriales y su consecuente contribución con la química verde², por lo cual han ganado notable interés en catálisis ácida³.

En efecto, una de las características más llamativas de las arcillas es su naturaleza ácida intrínseca que las postula como catalizadores ácidos. Desafortunadamente, cuando se encuentran a temperaturas superiores a 200°C la pérdida de moléculas de agua ocasiona la adhesión de las láminas, lo que lleva inevitablemente a la destrucción de la estructura y a una disminución casi total de la actividad catalítica. Sin embargo, su naturaleza ácida y la manera como dicha propiedad puede ser modulada en función de variables tales como la naturaleza del mineral arcilloso, técnicas como la pilarización (ordenamiento laminar regular tipo cara-cara donde la microporosidad es predominante), delaminación (agregados tipo borde-borde o borde-cara y exhiben predominantemente una estructura macro y mesoporosa, con elevada área superficial⁴), lo cual permite además la inserción de especies químicas con propiedades catalíticas predeterminadas.

Por otro lado, la hidroconversión de decano es una reacción de interés industrial ya que transforma hidrocarburos con bajo octanaje en isómeros ramificados con mejores propiedades como combustible. El decano se emplea como molécula modelo en una reacción que requiere de catalizadores bifuncionales para, entre otras cosas, elucidar información valiosa sobre la acidez y la porosidad del material⁵

En este sentido, la vermiculita, modificada con especies Zr y Ti mediante un método de sulfatación, y pilarizada con Al-Zr, Al-Ce y Al-

Hf, ha sido reportada evaluando su potencial en la reacción de *n*-decano, obteniendo resultados comparables a catalizadores comerciales tipo Zeolitas^{3,6}

El presente trabajo expone los resultados de la síntesis, caracterización y evaluación catalítica en la hidroisomerización e hidrocrqueo de decano de catalizadores bifuncionales tipo NiMo, CoMo, NiW y CoW soportados sobre una vermiculita delaminada y modificada con Al-Zr. El efecto de la acidez y la porosidad de los catalizadores son analizados teniendo en cuenta la conversión de decano y la selectividad a productos de isomerización o craqueo.

2.Experimental

2.1.1.Modificación de la Vermiculita

El mineral seleccionado en el presente trabajo fue una Vermiculita proveniente de la región de Santa Martha (Colombia) la cual se denominará (V). El mineral arcilloso fue tamizado por malla ASTM 100-125, posteriormente, se sometió a un tratamiento hidrotérmico (THT)⁶. La vermiculita hidrotatada fue tratada con ácido, (10% de vermiculita en agua destilada, en contacto con una solución de ácido nítrico al 2M relación 10mL de ácido/g de vermiculita), durante 4 h en agitación constante a 92°C. Luego fue lavada por centrifugación con agua destilada⁷, secada a 60°C, y calcinada a 400°C durante 4h, incrementando la temperatura a una velocidad de 10°C/min⁷.

2.1.2.Incorporación de la fase Al-Zr.

Se preparó el polihidroxidación manejando una relación 90:10 de AlZr⁶, en una solución 0,1 molar la cual posteriormente fue hidrolizada con NaOH, en una relación de OH/metal = 2⁸; esta solución se dejó en agitación durante 1 h a 300 rpm, posteriormente el pH de la solución se llevó hasta 9 utilizando hidróxido de amonio 1M y generando la formación de un sólido el cual se lavó hasta conductividad cercana a la del agua desionizada. Este sólido se disolvió en ácido con una relación H⁺/metal= 0,27 y se llevó al ultrasonido durante 10 min. El sólido disuelto se adicionó lentamente a una suspensión de la arcilla delamianda al 30%, y se dejó en agitación durante 2 h. pFinalmente, la arcilla es secada y calcinada a 400°C durante 4 h con una rampa de temperatura de 10°C/min.

2.1.3. Impregnación de la fase activa y promotores (Mo, W, Co y Ni).

Los catalizadores CoMo, NiMo, CoW y NiW se sintetizaron por co-impregnación húmeda de la vermiculita delaminada. Los precursores utilizados fueron: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, los catalizadores fueron secados a 60°C y calcinados durante 4 h a 400°C ⁹. La tabla 1 registra la nomenclatura y el contenido de metal utilizado en cada catalizador.

Tabla 1. Catalizadores empleados en el estudio

| Sólido | Características |
|------------------|---------------------------------|
| V | Vermiculita Natural |
| VD | Vermiculita delaminada |
| VD-AlZr | Vermiculita delaminada con AlZr |
| V-AlZr-Co2%Mo5% | VD-AlZr con Co2%-Mo5% |
| V-AlZr-Co2%Mo10% | VD-AlZr con Co2%-Mo10% |
| V-AlZr-Co2%W5% | VD-AlZr con Co2%-W5% |
| V-AlZr-Co2%W10% | VD-AlZr con Co2%-W10% |
| V-AlZr-Ni2%Mo5% | VD-AlZr con Ni2%-Mo5% |
| V-AlZr-Ni2%Mo10% | VD-AlZr con Ni2%-Mo10% |
| V-AlZr-Ni2%W5% | VD-AlZr con Ni2%-W5% |
| V-AlZr-Ni2%W10% | VD-AlZr con Ni2%-W10% |

2.2. Técnicas de caracterización

Los patrones de difracción de rayos-X fueron realizados en un equipo PANalytical X'PertPRO MPD con ánodo de cobre Cu ($\lambda=1,54056\text{\AA}$), utilizando una velocidad de 0.02θ con 2s.

El área superficial fue obtenida de la isoterma de adsorción de nitrógeno a -196°C con un instrumento Micrometrics ASAP 2020.

Los perfiles de temperatura programada de reducción (TPR- H_2) se tomaron en un equipo CHEBET 3000 QUANTACHROME con un detector de conductividad térmica.

Los análisis de acidez total se realizaron en un equipo micromeritics AutoChem 2920 con TCD como detector. Se realizó una desgasificación en helio por 30 min a 350°C , en una rampa de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y un flujo de $30\text{mL}/\text{min}$. Posteriormente se dejó enfriar a 50°C y se adsorbió amoniaco durante 30min en una mezcla al 5% NH_3/He . Luego se purgo el montaje con helio por 1 hora y por último se llevó hasta 700°C en una rampa de 10°C por minuto y se observó la desorción.

El procedimiento utilizado para la determinación de la acidez fue el siguiente: i) Pre-tratamiento del sólido a 400°C con un flujo de N_2 de $30\text{ml}/\text{min}$ durante 1h, ii) Adsorción de NH_3 (g) durante 15min a temperatura ambiente a $30\text{ml}/\text{min}$, iii) Desorción durante 30min con un flujo de N_2 de $30\text{ml}/\text{min}$ a temperatura ambiente¹⁰.

2.3. Test Catalítico

El desempeño catalítico de los catalizadores sintetizados se evaluó en la reacción de hidroconversión de n-decano, utilizando 300 mg de catalizador en un reactor en U de lecho fijo el cual se ubica dentro de un horno tubular vertical a presión atmosférica bajo condiciones previamente reportadas¹⁰.

3. Resultados y discusión

3.1.1. Difracción de rayos X

La figura 1 registra los difractogramas de la vermiculita natural, la vermiculita delaminada y la de los diferentes catalizadores sintetizados. Para el mineral delaminado se evidencia la ausencia de la señal del plano $d_{(001)}$ en $6,4^\circ 2\theta$, lo cual indica una delaminación de la estructura. Las señales a $19^\circ 2\theta$ y $24^\circ 2\theta$, son atribuidas al cuarzo, el cual se presenta en este material como impurezas⁸.

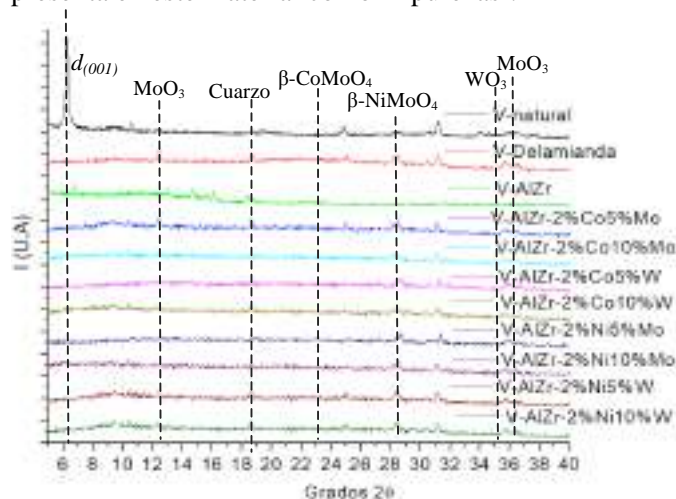


Figura 1: difractogramas de la vermiculita natural, delaminada y de los diferentes catalizadores.

De otro lado, las señales características para el MoO_3 son: $12,16^\circ 2\theta$, $22,7^\circ 2\theta$, $26,60^\circ 2\theta$, $37,16^\circ 2\theta$ mientras que para el WO_3 son $26,60^\circ 2\theta$, $29,16^\circ 2\theta$, $35,10^\circ 2\theta$. En los catalizadores sintetizados no se evidenciaron señales asociadas a NiO ni al CoO . La mayoría de los metales utilizados en la síntesis se encuentre formando la fase $\beta\text{-NiMoO}_4$ ($28^\circ 2\theta$), o $\beta\text{-CoMoO}_4$ ($23,9^\circ 2\theta$) cuyo perfil de difracción si se observa. Estas fases son favorecidas mediante la síntesis por co-impregnación o impregnación sucesiva y un proceso de calcinación¹¹, fases que son particularmente activas para reacciones de hidrotratamiento¹².

3.1.2. Sortometría de N_2 líquido

La figura 2 registra las isothermas de adsorción de nitrógeno del mineral de arcilla y de los sólidos modificados. La vermiculita natural corresponde al tipo II de la clasificación de la IUPAC¹³, en las que hay adsorción en monocapa y multicapa, propias de texturas poco homogéneas, cuyo comportamiento es típico para sólidos no porosos.

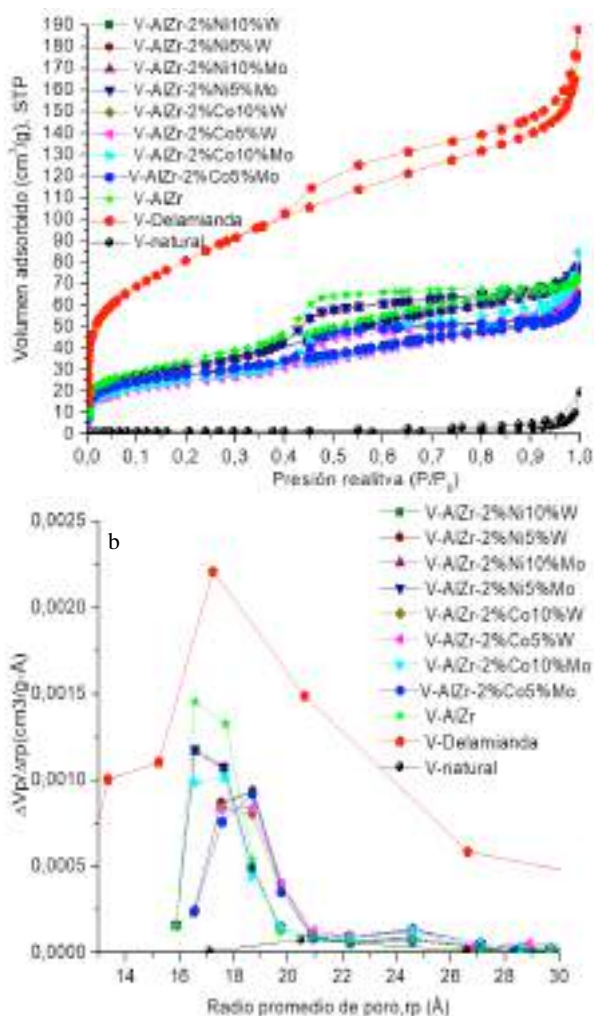


Figura 2: isothermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro (b), para la vermiculita natural, delaminada, y los sólidos sintetizados.

Sin embargo, simultáneamente dichas isoterma presenta histéresis tipo H4, frecuente en agregados de partículas laminares que contiene poros en forma de rendijas entre láminas paralelas. Los sólidos modificados exhiben una isoterma tipo IV con una histéresis H4. La distribución de tamaño de poro indica la creación de mesoporos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm), confirmando la generación de la estructura y la pérdida del ordenamiento laminar. La tabla 2 evidencia una disminución significativa del área superficial de la vermiculita delaminada con la incorporación del AlZr, el cual es incorporado como polihidroxidaciones, lo que acompañado con el elevado porcentaje incorporado (14%), ocasiona una disminución significativa en el área, (+/- 100m²/g) como se registra en la tabla 2. Por último, la incorporación de los óxidos metálicos no representa una pérdida significativa del área superficial.

Tabla 2. Propiedades texturales de los sólidos sintetizados.

| Sólido | Área superficial específica (m ² g ⁻¹) | | |
|------------------|---|------------|-----------|
| | BET* | Microporos | Mesoporos |
| V | 3 | 3 | -- |
| VD | 204 | 19 | 185 |
| V-AlZr | 119 | 7 | 112 |
| V-AlZr-Co2%Mo5% | 94 | 10 | 84 |
| V-AlZr-Co2%Mo10% | 86 | 9 | 77 |
| V-AlZr-Co2%W5% | 82 | 10 | 72 |
| V-AlZr-Co2%W10% | 91 | 13 | 78 |
| V-AlZr-Ni2%Mo5% | 109 | 13 | 96 |
| V-AlZr-Ni2%Mo10% | 98 | 12 | 86 |
| V-AlZr-Ni2%W5% | 101 | 15 | 86 |
| V-AlZr-Ni2%W10% | 92 | 14 | 78 |

*Sensibilidad de la técnica +/- 10m²/g

3.1.3.Reducción a temperatura programada TPR-H₂

Los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H₂) de los sólidos sintetizados se ilustran en la figura 3, donde se observan dos zonas de reducción, una de baja temperatura, entre 480 °C y 600 °C, y otra a altas temperaturas, entre 800 y 900 °C.

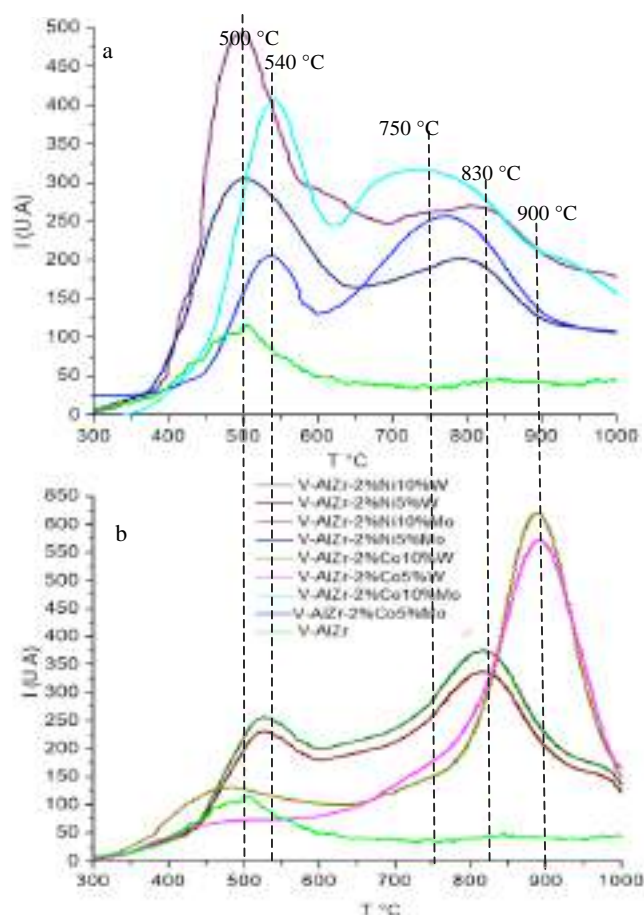


Figura 3: Perfiles de temperatura programada de reducción (TPR-H₂), para la vermiculita delaminada y los catalizadores (a) como Mo, y (b) con W.

Los picos de reducción observados se pueden atribuir de la siguiente manera: i) una zona de baja temperatura (480°C-600°C) la cual está asociada a

la reducción del Ni ($\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^0$) y del Co ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$, $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$)¹⁴, así como a la reducción de polimolibdatos coordinados octaédricos que empiezan a formar multicapas de MoO_3 (490-500°C)¹⁵; éstas multicapas son más pronunciadas cuando los grupos hidroxilo superficiales están cubiertos por MoO_3 tetraédrico, y ii) una zona de alta temperatura asociadas a especies de Mo en mono capa, tetraédricamente coordinadas, y una fuerte interacción con el soporte por lo cual se reduce a mayores temperaturas (650-750°C.)¹⁵, y especies poliméricas octaédricas de W ($\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{4+}$) seguido de una reducción de $\text{W}^{4+} \rightarrow \text{W}^{3+}$ (900°C)¹⁶. Por último, especies de Ni octaédrico interactúan con el WO_3 generando, NiWO_4 , esta fase presenta picos de reducción a más baja de temperatura, (540-830°C.)¹⁶, que los obtenidos solo para el WO_3 . Finalmente, la formación de esta fase no se observó en el caso del Co.

3.2. Caracterización de la acidez

Como se puede observar en la tabla 2, los resultados de la evaluación de los sólidos por TPD- NH_3 , indican un marcado incremento en el contenido ácido en las vermiculitas delaminadas respecto al material de partida, ocasionado por la generación de nuevos centros ácidos tanto Lewis como Brönsted.

Tabla 2. Acidez determinada para los sólidos sintetizados

| Sólido | TM °C* | $\mu\text{mol/g}^{**}$ |
|-----------------|--------|------------------------|
| V-N | 106,9 | 3 |
| VD | 123,0 | 374 |
| V-AlZr | 137,6 | 371 |
| V-AlZr-2%Co5%Mo | 125,4 | 604 |
| V-AlZr-2%Ni5%Mo | 124,2 | 569 |
| V-AlZr-2%Co5%W | 123,4 | 240 |

* TM °C: Temperatura a la cual se obtuvo el máximo de desorción de NH_3

** $\mu\text{mol/g}$: acidez total determinada.

La incorporación del CoMo genera los sólidos con la mayor acidez. Dada la limitante de esta técnica para discriminar entre sitios ácidos tipo Brönsted o Lewis, se hizo uso de la técnica TPD-DRIFTS- NH_3 para la diferenciación de los respectivos sitios ácidos.

La figura 4 describe las tendencias de desorción de esta molécula básica a medida que se incrementa la temperatura entre 25 °C y 400 °C para el mineral de partida y los sólidos sintetizados. Como se puede observar, la vermiculita natural no adsorbe amoníaco, lo cual podría ser incoherente con la alta densidad de carga interlamilar que caracteriza a este material y le genera sitios potencialmente ácidos¹⁷. No obstante, la nula adsorción de amoníaco en el

mineral natural se puede atribuir a dos razones: i) la vermiculita interactúa débilmente con el amoníaco y ii) se tiene un difícil acceso de la molécula sonda. Luego del proceso de delaminación, efectivamente se observa un aumento en los sitios ácidos correspondientes a la vermiculita, a los cuales no se tuvo acceso en el mineral natural.

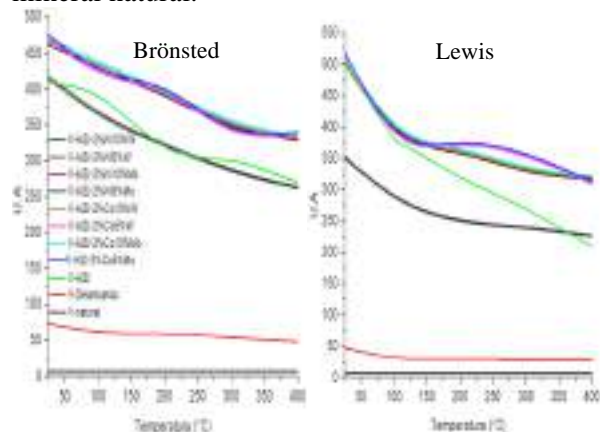


Figura 4: Curvas tendencias de acides Brönsted y Lewis determinadas por la desorción de NH_3

Por otro lado, la incursión del Al-Zr y de las fases activas generan un incremento en los valores de acidez, siendo el sólido V-AlZr-2%Co5%Mo el que presenta una mayor acidez. Esta información es corroborada con los datos obtenidos en el TPD- NH_3 , y tienen una correlación directa con los resultados obtenidos para el test catalítico, como se discutirá más adelante.

3.2. Test Catalítico

Los perfiles de hidroconversión de n-decano se reportan en la figura 5.

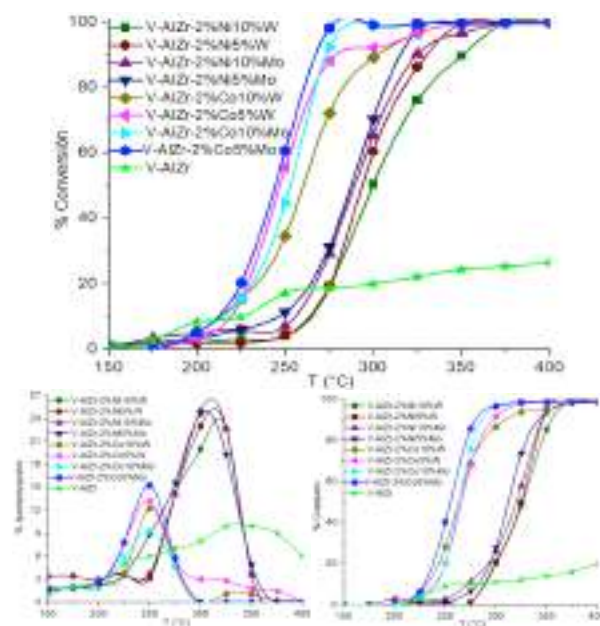


Figura 5: (a) Conversión de n-decano en función de la temperatura de reacción, (b) isomerización y (c) craqueo.

Teniendo en cuenta las propiedades texturales, estos materiales se plantean como adecuados para las reacciones de hidroconversión de decano, debido a que facilitan el transporte de especies reactantes a los sitios activos del sólido, lo que puede conllevar a una alta actividad.

Por otro lado, las propiedades ácidas, anteriormente descritas, correlacionan con el mejor comportamiento en el test catalítico, en donde tanto las propiedades texturales, pero principalmente las propiedades ácidas, tienen un rol determinante. En este sentido, se puede observar una clara influencia del metal promotor para el caso del Co. Se obtienen menores temperaturas para la conversión máxima, así como menores productos de isomerización, dirigiendo la reacción principalmente hacia productos de craqueo comparado con el Ni; estas diferencias se pueden explicar principalmente por las propiedades ácidas de los catalizadores, observadas por el TPD-NH₃ y el IR, de donde se resalta que los catalizadores con Co presentan mejores propiedades ácidas que los catalizadores con presencia de Ni.

Por otro lado, aunque se ha reportado que el Co y Ni son metales pocos activos en los procesos de hidrotratamiento¹⁸, estos actúan como promotores dado que incrementan la actividad catalítica de los metales de transición como por ejemplo el Mo y el W¹⁹. No obstante, la comprensión de la sinergia entre el Mo o el W con el Co o el Ni ha tenido mucha controversia²⁰. Sin embargo, hay fuerte tendencia a asumir que esta podría resultar de la formación de una fase CoMo o NiMo la cual se observó mediante DRX, que es particularmente activa para reacciones de hidrotratamiento¹².

Se resalta que principalmente los catalizadores con Mo, independiente del metal promotor, presentan mejores conversiones que los de W. Esto se puede asociar directamente con las propiedades reductivas de los catalizadores. En particular, los TPR-H₂ revelan que los catalizadores que comprenden Mo como fase activa, generan un mayor número de especies reducibles a menores temperaturas, hecho que se traduce a mayores conversiones a bajas temperaturas.

Por último, los resultados del test catalítico evidenciaron que una adecuada relación promotor-metal de 0,4 es más activa catalíticamente que una relación de 0,2. Nuestros resultados son comparables con lo reportado en la literatura, en donde el sistema Co/Mo es comúnmente utilizado para este tipo de reacciones (favoreciendo reacciones de craqueo), y se han

evaluado diferentes relaciones, las cuales variaban entre 0,2-0,7, siendo la relación más adecuada 0,36²¹.

4. Conclusiones

Los catalizadores sintetizados, soportados sobre la vermiculita delaminada, permitieron evaluar el desempeño catalítico en función del metal incorporado, así como la relación promotor-metal. Los catalizadores con Mo registraron un mejor desempeño catalítico comparados con los de W, lo cual se atribuyó al mayor número de especies reducibles a menores temperaturas presentes en el Mo. Por otro lado, se evidenció el efecto promotor del Co, dirigiendo la reacción principalmente a productos de craqueo comparado con el Ni, lo cual se relacionó con las propiedades ácidas determinadas. Por último, se determinó que la mejor relación promotor-metal, corresponde a 0,4, siendo el catalizador más activo: V-AlZr-2%Co5%Mo.

5. Agradecimientos

Esta investigación se llevó a cabo gracias al apoyo financiero de Ecopetrol-Colciencias-Universidad de Antioquia-Universidad Nacional de Colombia, Contrato 0405-2013.

6. Referencias

1. Moreno, et al. *Quim. Nov.* **32**, 538–542 (2009).
2. Pérez, A., et al. *Catal. Today* **133–135**, 526–529 (2008).
3. Hernández, W. et al. *Mater. Res. Bull.* **43**, 1630–1640 (2008).
4. Oliveira, L. et al. *Appl. Clay Sci.* **39**, 218–222 (2008).
5. Verheyen, et al. *J. Catal.* **300**, 70–80 (2013).
6. Campos, et al. *Appl. Catal. A Gen.* **345**, 112–118 (2008).
7. Cristiano, D. et al. *Phys. Chem. B* **109**, 19026–19033 (2005).
8. Carriazo, et al. *Appl. Catal. A Gen.* **317**, 120–128 (2007).
9. Francis, et al. *Appl. Catal. A Gen.* **409–410**, 140–147 (2011).
10. Cortés, J. et al. *Catal. Today* **296**, 205–213 (2017).
11. González-Cortés, et al. *Appl. Catal. A Gen.* **270**, 209–222 (2004).
12. Nørskov, et al. *Catal. Letters* **13**, 1–8 (1992).
13. Sing, K. et al. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603–619 (1985).
14. Chica, A. et al. *Catal. Today* **146**, 37–43 (2009).
15. Maity, S. et al. *Appl. Catal. A Gen.* **253**, 125–134 (2003).
16. Zhang, et al. *Catal. Today* (2018).
17. Okada, K., et al. *Appl. Clay Sci.* **31**, 185–193 (2006).
18. Sukkathanyawat, et al. *Energy Procedia* **79**, 372–377 (2015).
19. Rad, M. R., et al. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 4298–4303 (2014).
20. Oviedo-Roa, et al. *J. Phys. Chem. B* **110**, 7951–7966 (2006).
21. Li, C., et al. *J. Fuel Chem. Technol.* **35**, 407–411 (2007).



**CONCEÇÃO, PREPARAÇÃO
E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES**

POSTERS



CATALIZADORES Ni/CeO₂-Al₂O₃ ALTAMENTE EFICIENTES PARA LA VALORIZACION DE CO₂ VIA “REVERSE WATER-GAS SHIFT”: EFECTO DE LOS METALES DE TRANSICIÓN SELECCIONADOS COMO PROMOTORES

L. Yang^a, L. Pastor-Pérez^{a,b,*}, S. Gu^a, A. Sepúlveda-Escribano^b, T. R. Reina^a

^a *Department of Chemical and Process Engineering, University of Surrey, Guildford, GU2 7XH, United Kingdom*

^b *Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica - Instituto Universitario de Materiales de Alicante Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080 Alicante, Spain*

*E-mail: laura.pastor@ua.es

Resumen

La reducción de CO₂ a CO mediante la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua, rWGS, es una nueva ruta muy interesante para dar valor añadido al CO₂ dentro del marco CCU (de sus siglas en inglés “Carbon Capture and Utilisation”). En consecuencia, en este trabajo hemos desarrollado catalizadores basados en Ni altamente efectivos en esta reacción. Nuestro estudio revela que la combinación CeO₂-Al₂O₃ es un soporte excelente para esta reacción, que ayuda a alcanzar conversiones altas de CO₂. Por otro lado, FeO_x y CrO_x, óxidos bien conocidos por su buena actividad en la reacción WGS, mostraron efectos opuestos como promotores en la reacción de RWGS. El uso de Fe como promotor aumentó de manera notable la actividad, la selectividad hacia CO y la estabilidad de los catalizadores, mientras que la adición de cromo resultó perjudicial para el rendimiento catalítico en general. De hecho, el material dopado con Fe se probó bajo condiciones de reacción extremas (en términos de velocidad espacial), obteniéndose buenos resultados de actividad/estabilidad. Se concluyó que este tipo de materiales podrían ser utilizados en reactores más compactos y versátiles en unidades de conversión de CO₂.

Palabras clave: Reverse water-gas shift, catalizador de Ni, CeO₂ como soporte, promotor de Fe.

Abstract

In the context of Carbon Capture and Utilisation (CCU), the catalytic reduction of CO₂ to CO via reverse water-gas shift (RWGS) reaction is a desirable route for CO₂ valorisation. Herein, we have developed highly effective Ni-based catalysts for this reaction. Our study reveals that CeO₂-Al₂O₃ is an excellent support for this process helping to achieve high degrees of CO₂ conversions. Interestingly, FeO_x and CrO_x, which are well-known active components for the forward shift reaction, have opposite effects when used as promoters in the RWGS reaction. The use of iron remarkably boosts the activity, selectivity and stability of the Ni-based catalysts, while adding chromium results detrimental for the overall catalytic performance. In fact, the iron-doped material was tested under extreme conditions (in terms of space velocity), displaying fairly good activity/stability results. This indicates that this sort of catalysts could be potentially used to design compact RWGS reactors for flexible CO₂ utilisation units.

Keywords: Reverse water-gas shift, Ni catalyst, Ceria support, Fe promoter.

1. Introducción

El dióxido de carbono, CO₂, es el gas de efecto invernadero más conocido, cuya liberación a la atmósfera conduce a una serie de problemas como son el calentamiento global y el cambio climático. El incremento de las emisiones de carbono a la atmósfera se hace inevitable debido al consumo masivo de los combustibles fósiles convencionales. Por ello, la comunidad científica ha centrado sus intereses en el uso del CO₂ como fuente de carbono, además de ser una molécula barata y no tóxica, proponiendo como solución a este problema la producción de productos químicos con alto valor energético [1].

Actualmente la reducción catalítica de CO₂ a CO, conocida como la reacción de “reverse water-gas shift (rWGS)”, se propone como el paso clave intermedio para muchos de los procesos de hidrogenación de CO₂, tal como la reacción de Sabatier [2] y la síntesis de metanol [3]. Sin embargo, el consumo de CO₂ en 2016 por conversión catalítica fue de 2017 millones de toneladas, lo que equivale a solo el 5% del total de las emisiones antropogénicas de CO₂ [4]. Por tanto, el impulso al empleo de CO₂, como materia prima de carbono para la valorización del CO₂, de una manera eficiente y económicamente viable, merece una mayor atención.

En cuanto a condiciones experimentales, la rWGS es una reacción endotérmica, por lo que son necesarias altas temperaturas para conseguir altos valores de conversión. Sin embargo, el uso de temperaturas de reacción intermedias facilitaría el acople de esta reacción, en procesos tándem, a otras reacciones que pudieran utilizar el CO obtenido, como Fischer-Tropsch [5]. También hay que tener en cuenta la posibilidad de que se produzca la reacción de metanación de CO₂, proceso secundario, favorecido a bajas temperaturas, que conviene evitar. Así, resulta interesante encontrar catalizadores que sean suficientemente activos a temperaturas intermedias y sean selectivos a CO en esas condiciones de reacción.

Con respecto a los catalizadores a emplear en la rWGS, no solo debe considerarse su actividad catalítica sino también su estabilidad bajo condiciones de reacción. Recientemente, varios grupos de investigación han centrado sus estudios en el uso del Ni como fase activa, debido a su relativamente alta actividad y su viabilidad económica en comparación con los metales nobles [6]. Además, se ha demostrado que el uso de Al₂O₃ como soporte favorece la dispersión del Ni debido a su alta área superficial [7]. Sin embargo, la acidez inherente de la alúmina promueve la formación de

coque y la sinterización del metal durante la reacción, lo que puede provocar su desactivación [8]. Por ello, se ha propuesto el uso de CeO₂ para evitar estos inconvenientes, mostrando con su adición un mejor comportamiento catalítico. De acuerdo con Yue *et al.*, el CeO₂ puede aumentar las propiedades redox del catalizador soportado en Al-Ce-O cuando el Ni se introduce en la red del CeO₂ [9]. Por tanto, el uso de un soporte combinado Al₂O₃-CeO₂, con alta estabilidad térmica y relativamente alta área superficial para una óptima dispersión de la fase activa, generará la formación de vacantes de oxígeno en la superficie, mejorando el rendimiento catalítico [10].

En base a otros estudios, la adición de un segundo metal también puede usarse para promover la fase activa. De hecho, las combinaciones bimetalicas han demostrado en muchos casos un mejor comportamiento catalítico comparado con sus componentes usados individualmente [11].

Empleando materiales de Ni-Fe, se obtuvo una mejora en la actividad catalítica en la reacción de reformado seco de metano en comparación con el catalizador monometálico de Ni, debido a la mejor dispersión obtenida con el bimetalico [11]. Además, se inhibió la formación de carburo de níquel (precursor de coque) debido a las interacciones electrónicas creadas entre ambos metales [12].

Desde el punto de vista estructural, el Cr₂O₃ actúa como un promotor eficiente en muchas formulaciones catalíticas para diferentes reacciones, tales como Fischer-Tropsch [13], WGS [14] y la oxidación parcial de metano [15], ya que el Cr₂O₃ puede actuar como promotor textural evitando la pérdida rápida de superficie específica del soporte debido a la sinterización térmica en las condiciones de reacción empleadas. Además, se encontró que la alta movilidad de oxígeno en la red cristalina del Cr₂O₃ es crucial para inhibir la formación de coque en los catalizadores basados en Ni [16].

Teniendo en cuenta estas consideraciones, en este trabajo se propone la síntesis de una nueva familia de catalizadores multicomponentes (Ni-Fe₂O₃/CeO₂-Al₂O₃ y Ni-Cr₂O₃/CeO₂-Al₂O₃) para su uso en la valorización de CO₂ a través de la reacción rWGS. Se discutirá tanto su actividad catalítica como la influencia de sus propiedades fisicoquímicas en esta reacción. Con el objetivo de discernir el papel de cada uno de los promotores, también se compararon estos catalizadores con sistemas de referencia Ni/Al₂O₃ y Ni/CeO₂-Al₂O₃.

2. Experimental

El soporte de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20% p/p de CeO_2) fue preparado mediante impregnación en exceso de disolvente. Tanto el precursor de Ni (10% p/p) como los precursores de los promotores (Fe o Cr, 5% p/p) fueron añadidos por impregnación secuencial al soporte. De esta manera se obtuvieron cuatro muestras: Ni/Al, Ni/Ce-Al, NiCr/Ce-Al y NiFe/Ce-Al.

Previo a la reacción, los catalizadores fueron reducidos a 750 °C. Los test catalíticos se llevaron a cabo entre 400 y 750 °C, con una velocidad espacial de 30000 $\text{mL g}^{-1} \text{h}^{-1}$ y una relación H_2/CO_2 de 4:1. El primer test de estabilidad se llevó a cabo en las mismas condiciones, a 750 °C durante 50 h. En el estudio final de estabilidad (750 °C, H_2/CO_2 de 4:1) se emplearon condiciones más severas de reacción en términos de velocidad espacial: 800000 $\text{mL g}^{-1} \text{h}^{-1}$ durante las primeras 24 h y 400000 $\text{mL g}^{-1} \text{h}^{-1}$ en las siguientes 24 h.

3. Resultados y discusión

Mediante la RTP- H_2 estudiamos las diferentes interacciones entre el soporte, el Ni y los promotores, así como las propiedades redox de los diferentes sistemas (Figura 1). Todos los perfiles obtenidos muestran un pico amplio de reducción en torno a 600 °C, atribuido a la reducción de especies de Ni con fuerte interacción con la alúmina [17].

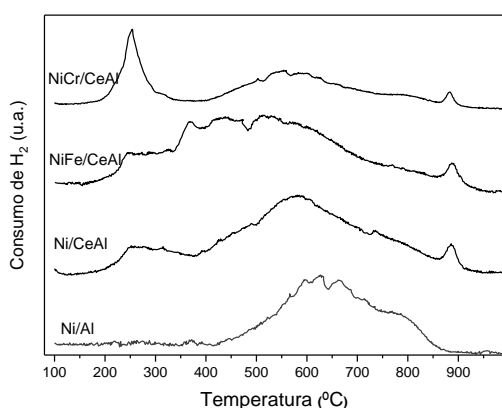


Figura 1. Perfiles de RTP- H_2 .

Con la presencia de CeO_2 en las muestras aparece un pico a menor temperaturas, 250 °C, debido a la interacción Ni-Ce, ya que el CeO_2 mejora la reducibilidad del Ni en estas muestras por sus excelentes propiedades redox. Además, el pico formado a altas temperaturas (875 °C) se atribuye a la reducción de CeO_2 másico [18]. Por otro lado, cabe destacar que la presencia de Cr y Fe en las muestras afecta de forma importante la reducibilidad de los catalizadores de Ni. Para la

muestra NiCr/CeAl se observó la aparición de un pico más marcado alrededor de 250 °C, atribuido a la reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} , así como a la reducción simultánea de parte de las especies de Ni interactuando con el cromo [19]. En el caso de la muestra NiFe/CeAl, apareció una zona de reducción a temperaturas intermedias, superponiéndose al resto de picos mencionados anteriormente, la cual se atribuye a la reducción de óxidos de Ni y de Fe dispersos, con diferente interacción. Además, cabe destacar que la adición de Fe (con la formación de más vacantes de oxígeno) desplazó ligeramente la reducción del Ni (con interacción con la Al_2O_3) hacia menores temperaturas, mejorando la reducibilidad del Ni en esta muestra [20].

En la Figura 2 se representan los espectros XPS del nivel Ni $2p_{3/2}$ para todas las muestras reducidas previamente a 750 °C. Como puede apreciarse, solo una parte del Ni se redujo (851-853 eV, Ni^0) después de llevar a cabo el tratamiento de reducción, por lo que puede concluirse que diferentes especies de Ni co-existen en estos materiales. Las bandas en torno a 854 y 857 eV se atribuyen a diferentes especies de Ni^{2+} dependiendo de las diferentes interacciones con la Al_2O_3 y/o el CeO_2 [21].

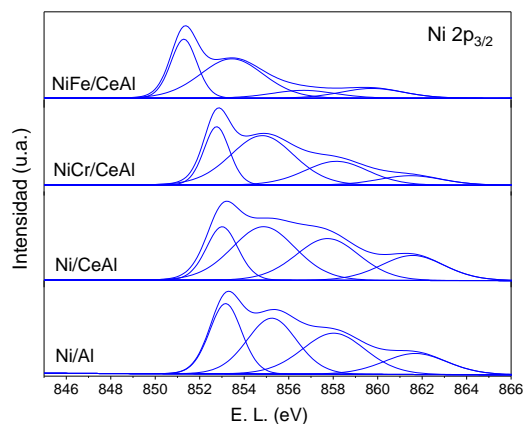


Figura 2. Espectros XPS de la región Ni $2p_{3/2}$.

Para la muestra Ni/Al la E.L. del Ni aparece a valores mucho mayores comparada con las muestras que contienen Ce y los promotores, Cr y Fe, indicando la fuerte interacción Ni-Al, como se vio en los experimentos de RTP- H_2 . Por el contrario, este valor es mucho menor para las muestras que contienen CeO_2 , debido al incremento de la reducibilidad del Ni en estas muestras. Aun es más notorio este desplazamiento a menores E.L. para las muestras promovidas con Fe y Cr, lo que indica que la presencia de estos promotores inhibe en cierta medida la fuerte interacción Ni-Al, como también la interacción Ni-

Ce, favoreciendo la presencia de mayor cantidad de Ni reducido en estas muestras [22]. Este hecho fue más notorio en la muestra NiFe/CeAl, en la que el Ni está enriquecido electrónicamente (851.3 eV), hecho que podría afectar a la actividad catalítica de este catalizador.

Una vez entendidas las propiedades químicas superficiales de nuestros materiales, éstos se probaron en la reacción rWGS. Podemos observar un mejor comportamiento catalítico para la muestra Ni/CeAl y, sobre todo, para la muestra NiFe/CeAl (Figura 3). El excelente comportamiento de la muestra promovida con Fe puede ser atribuido a la transferencia electrónica desde el FeOx hacia el Ni (como hemos visto en la RTP y el XPS), haciéndolo más reactivo al facilitar facilitando la activación del CO₂. Cabe destacar también las altas conversiones de CO₂ alcanzadas a bajas temperaturas, aunque siempre teniendo en cuenta que la selectividad sea al producto deseado. Esta alta actividad, junto con una buena selectividad a CO favorecería y lograría la integración de calor entre la unidad de rWGS con la unidad de F-T.

En la Figura 3 b) y c) se observa claramente la competición entre la reacción rWGS y la metanación de CO₂.

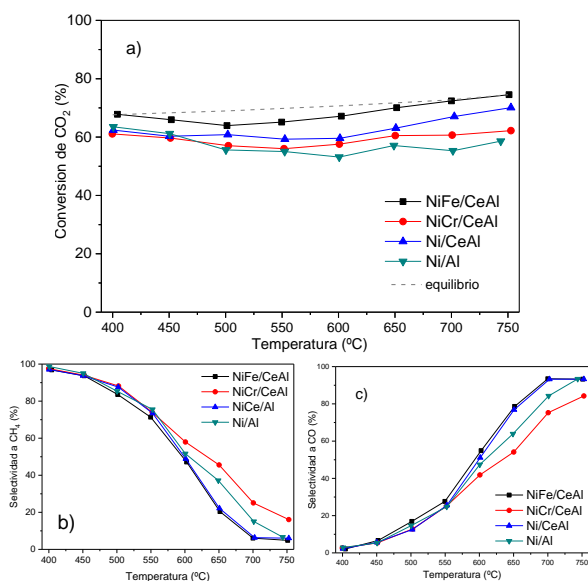


Figura 3. a) Conversión de CO₂, b) selectividad a CH₄ y c) selectividad a CO para todas las muestras.

La metanación está favorecida a bajas temperaturas mientras que la reacción rWGS empieza a ser predominante por encima de 600 °C. Sorprendentemente, fue la muestra dopada con Cr la que presentó menor selectividad a CO en todo el rango de temperatura (favoreciendo la metanación). Por otro lado, la muestra Ni/Al mostró peor selectividad a CO que los

catalizadores NiFe/CeAl y Ni/CeAl, confirmando la idoneidad del uso del CeO₂ en esta reacción. Para poder hacer más notorias las diferencias de comportamiento entre los catalizadores NiFe/CeAl y Ni/CeAl, se llevó a cabo un test de estabilidad a 30000 mL g⁻¹ h⁻¹, relación H₂/CO₂ 4:1 a 750 °C durante 50 h. Las conversiones de CO₂ alcanzadas fueron de 65 % y 70 % para Ni/CeAl y NiFe/CeAl, respectivamente, y selectividad a CO del 98%, que fue constante durante las 50 h de reacción (gráfica no mostrada). Debido a que este test no fue suficiente para determinar diferencias entre estos dos catalizadores, se llevó a cabo una segunda prueba de estabilidad con condiciones mucho más severas para ambos catalizadores, y así forzar su desactivación.

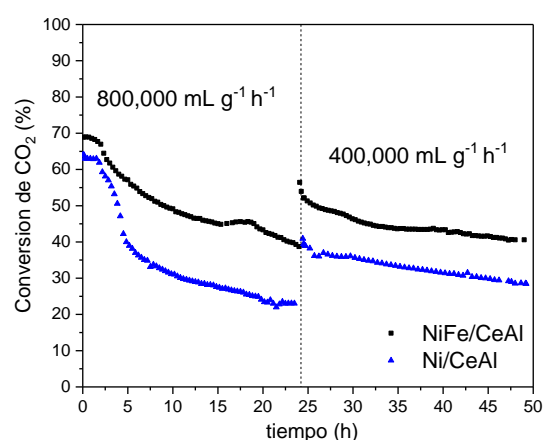


Figura 4. Test de estabilidad, H₂/CO₂ 4:1, 750 °C a dos velocidades espaciales.

En la Figura 4 podemos observar que se produjo una clara desactivación de ambos catalizadores durante las primeras 24 horas de reacción empleando una velocidad espacial de 800000 mL g⁻¹ h⁻¹. Esta desactivación fue más pronunciada para el catalizador Ni/CeAl, cuya actividad cayó de un 64% a un 23% en 24 horas, mientras que para la muestra con Fe la actividad descendió de un 70% a un 40%. Después de estas primeras 24 horas de reacción, la velocidad espacial se disminuyó a 400000 mL g⁻¹ h⁻¹. El catalizador NiFe/CeAl recuperó gran parte de la conversión de CO₂ (±10%), mejorando su actividad. Esta mejora también se produjo para el Ni/CeAl, pero el comportamiento catalítico no fue tan satisfactorio. Con este test si se pudo concluir que empleando condiciones extremas, la muestra promovida con Fe exhibió mejor actividad catalítica y estabilidad que la muestra únicamente basada en Ni

De hecho, desde la perspectiva de la ingeniería de reactores, debe destacarse el buen rendimiento obtenido por el catalizador NiFe/CeAl bajo estos regímenes tan severos de velocidades espaciales. Teniendo en cuenta la posible aplicación de estos

materiales en una unidad de conversión de CO₂ (por ejemplo, en una planta típica de cemento o acero) el rendimiento estable a velocidades espaciales tan altas daría como resultado un diseño de reactor compacto (típicamente el volumen del reactor tiene una relación inversa con la velocidad espacial) y, por tanto, esto podría reducir significativamente los costes de la unidad.

4. Conclusiones

La conversión de CO₂ en CO (y gas de síntesis) fue viable a través de la reacción rWGS empleando catalizadores basados en Ni. Este estudio reveló que un catalizador referencia como es el Ni/Al₂O₃ puede ser promovido por la adición de diferentes componentes como el CeO₂ y FeO_x. En particular, el catalizador Ni-FeO_x/CeO₂-Al₂O₃ alcanzó altas conversiones de CO₂, alta selectividad a CO y elevada estabilidad convirtiéndolo un excelente catalizador para esta reacción. El destacado balance entre actividad y estabilidad alcanzado por este material fue atribuido al enriquecimiento electrónico de los átomos de Ni por parte del promotor de Fe. Probablemente la mayor densidad electrónica de este material facilitó la adsorción de CO₂, considerado el paso limitante en esta reacción. Por el contrario el uso de CrO_x como promotor, no solo no ayudó a mejorar el comportamiento catalítico sino que favoreció la reacción competitiva (metanación de CO₂).

Por último, destacar que el catalizador multicomponente promovido con Fe, mostró alta estabilidad y buen comportamiento catalítico cuando fue usado en condiciones extremas de velocidad espacial. Esto último facilitaría la utilización de este catalizador al diseñar unidades compactas de conversión de CO₂ para aplicaciones más flexibles en el procesado de gases de combustión.

5. Agradecimientos

Se agradece al “Department of Chemical and Process Engineering at the University of Surrey” y a los proyectos EPSRC EP/J020184/2 y EP/R512904/1 por la financiación de este trabajo. El grupo español también agradece al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (MAT2013-45008-P) por su ayuda en la financiación de este trabajo. Finalmente, LPP agradece a la Comunidad Valenciana por su beca posdoctoral (APOSTD2017).

6. Referencias

- [1] X. Sun, X. L. Yang, B. Zhao, J. Energy Chem. 000 (2017) 1-14.
- [2] J. H. Xu, X. Su, H. M. Duan, et al, J. Catal. 333 (2016) 227–237.
- [3] X. D. Xu, J. A. Moujin, Energy Fuels. 10 (2) (1996) 305-325.
- [4] A. Shima, M. Sakurai, Y. Sone, M. Ohnishi, T. Abe, in: Forty-Second International Conference on Environmental Systems, AIAA, San Diego, California, 2012, 2012–3552.
- [5] P. M. Maitlis, A. Klerk, Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks, John Wiley and Sons, 2013.
- [6] L. H. Wang, H. Liu, Y. Liu, Y. Chen, S. Q. Yang. Rare Earth. 31 (2013) 559-564.
- [7] D. Pakhare, J. Spivey, Chem Soc Rev. 43 (2014) 7813-7837.
- [8] J. R. Rostrupnielsen, J. H. B. Hansen, J Catal. 144 (1993) 38-49.
- [9] L. Yue, F. Qi, F. S. Maria. Appl. Catal. B: Env. 27 (2000) 179- 191.
- [10] F. Rahmani, M. Haghghi, P. Estifae, Microporous Mesoporous Mater. 185 (2014) 213–223.
- [11] K. Ray, S. Sengupta, G. Deo. Fuel Process. Technol. 156 (2017) 195-203.
- [12] S. A. Theofanidis, V. V. Galvita, H. Poelman, G. B. Marin, ACS Catal. 5 (2015) 3028–3039.
- [13] N. Lohitharn, J. Games. Goodwin Jr., J. Catal. 257 (2008) 142–151.
- [14] J. Dufour, C. Martos, A. Ruiz, F.J. Ayuela, Int. J. Hydrog. Energy 38. (2013) 7647–7653.
- [15] N. M. Popova, R.-K. Salakhova, K. Dosumov, et al. Catal. 50 (2009) 567–576.
- [16] Q. Liu, Z. Y. Zhong, et al, J Catal. 337 (2016) 221-232.
- [17] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, Appl. Surf. Scie. 233 (2004) 58-68.
- [18] T. Stroud, T. Smith, E. Le Saché, J. L. Santos, M. A. Centeno, H. A. Garcia, J. A. Odriozola, T. R. Reina Appl. Catal. B: Env. 224 (2018) 125-135.
- [19] Q. Liu, Z. Y. Zhong, F. N. Gu, et al. J. Catal. 337 (2016) 221-232.
- [20] M. Liang, W. Kang, K. Xie, Natural Gas Chemistry. 18 (2009) 110–113.
- [21] J. P. Bortolozzi, T. Weiss, L. B. Gutierrez, M. A. Ulla, J. Energy Chem. 246 (2014) 343-352.
- [22] S. D. Senanayake, J. A. Rodriguez, D. Stacchiola. Appl. Catal. A: Gen. 329 (2007) 68-78.

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA ZEOLITA ZSM-5 POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Joaquín Martínez-Ortigosa^{a,*}, Jorge Simancas^a, Alejandro Vidal-Moya^a, Fernando Rey^a, Teresa Blasco^a, Bruno Alonso^b

^a *Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas - Univesitat Politècnica de València, Valencia, España*

^b *Institute Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS/UM/ENSCM, Montpellier Cedex 5, France*

*E-mail: joamaro2@itq.upv.es

Resumen

Se han preparado zeolitas con estructura tipo MFI (ZSM-5) variando las condiciones de síntesis, utilizando tetraetilamonio (TEA) y tetraetilfosfonio (TEP) como Agentes Directores de Estructura (ADE), así como mezcla de ambos. La caracterización estructural de las zeolitas sintetizadas se llevó a cabo por diferentes técnicas como DRX y RAMAN, pero especialmente por Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Los resultados indican que los ADEs se han incorporado en los cristales de la zeolita y que TEP y TEA coexisten conjuntamente en los cristales de MFI mostrando sólo una de las dos conformaciones existentes para el TEA. Se han realizado experimentos 2D de RMN, ²⁷Al MQ para la identificación de las diferentes especies de ²⁷Al presentes en los aluminosilicatos y para obtener información de las correlaciones heteronucleares, como ¹H – ³¹P y ¹H – ¹³C, con experimentos de tipo HETCOR.

Palabras clave: ZSM-5, NMR, 2D NMR, TEA, TEP

Abstract

The synthesis MFI-type zeolite (ZSM-5) was carried out varying the synthesis conditions, using tetraethylammonium (TEA), tetraethylphosphonium (TEP) and a mix of both of them as a Structure Directing Agents (SDA). The characterization of these materials was done by different techniques such as DRX and RAMAN, but especially by Nuclear Magnetic Resonance (NMR). The results confirm the co-existence of both SDAs in the ZSM-5 crystals with one of the two conformations known for the TEA. Moreover, the 2D NMR experiments allow to establish the different Al species present in the aluminosilicates (²⁷Al MQ) and heteronuclear correlations as ¹H – ³¹P y ¹H – ¹³C by using HETCOR experiments.

Keywords: ZSM-5, NMR, 2D NMR, TEA, TEP

1. Introducción

Generalmente la síntesis de zeolitas se realiza empleando agentes directores de estructura (ADE) y su función radica en dirigir la cristalización hacia una estructura determinada. Tradicionalmente los ADEs utilizados en la síntesis de zeolitas son cationes orgánicos, normalmente aminas cuaternarias. Sin embargo desde hace unos años se están empezando a utilizar moléculas con fósforo de tipo alquilfosfonio, aminofosfonios o fosfacenos que han conducido a la obtención de diversas estructuras nuevas como: ITQ-46, ITQ-27, ITQ-34, ITQ-49 e ITQ-47, entre otras. [1] La utilización de agentes orgánicos tipo tetraalquilfosfonio como ADE en la síntesis en medio fluoruro de RTH favorece la cristalización de estructuras más ordenadas por la mayor interacción de tipo electrostática con el ión flúor, de carácter más acusado que con las aminas cuaternarias. [2]

Trabajos recientemente publicados indican que los defectos estructurales en las zeolitas dependen del ADE utilizado y de las condiciones de síntesis. Mediante la utilización de experimentos 2D de RMN es posible la localización o correlación de dichos defectos con el ADE utilizado. [3-4]

En este trabajo, se han sintetizado zeolitas con estructura tipo MFI utilizando tetraetilfosfonio (TEP) y tetraetilamonio (TEA) como ADEs. El objetivo es la caracterización de los materiales obtenidos utilizando, especialmente la RMN. Se estudiara el efecto del ADE y las condiciones de síntesis en la incorporación de ^{19}F y la presencia de defectos estructurales en la zeolita.

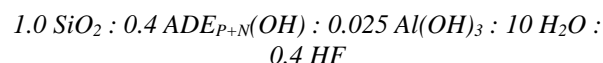
2. Experimental

La síntesis de las zeolitas ZSM-5 pura sílice se llevó a cabo preparando un gel de síntesis conteniendo 50 mmol de tetraetilortosilicato (TEOS) y 20 mmol de ADE. En el caso de las mezclas de los dos ADEs utilizados, los moles de ADE se mantenían constantes. Además, se introdujeron 20 mmol de HF, de manera que la síntesis de los materiales se realiza a pH neutro o ligeramente básico. Los ADEs empleados para la síntesis de estos materiales fueron el tetraetilamonio (TEA) y el tetraetilfosfonio (TEP). La composición final del gel de síntesis de todas las zeolitas pura sílice sintetizadas fue la siguiente:



Paralelamente, se prepararon zeolitas ZSM-5 con mezclas de ADEs como en las pura sílice pero introduciendo aluminio en el gel de síntesis. La

composición del gel de síntesis fue la que se muestra a continuación:



Los geles de síntesis se introdujeron en una estufa a 175 °C y se dejaron agitando hasta la obtención de una única fase cristalina.

Las zeolitas obtenidas se caracterizaron por ICP, análisis elemental (AE), DRX, FE-SEM, RAMAN y especialmente por RMN en estado sólido.

Los espectros de RMN de ^{19}F , ^{13}C -CP, ^1H , ^{31}P , ^{29}Si , ^{27}Al y ^{14}N en estado sólido se registraron con un espectrómetro Bruker Avance III HD 400 MHz, utilizando las sondas adecuadas para cada núcleo y girando a una velocidad entre 1 - 20 kHz según la sonda y el núcleo estudiado.

Las muestras se nombrarán como ZSM-5 precedido por Al, en el caso de muestras que lo contengan, y seguido de un subíndice que indica el ADE utilizado: A (TEA), P (TEP) o X (mezcla de ambos).

3. Resultados y discusión

La **Tabla 1** muestra la composición química de las zeolitas sintetizadas:

Tabla 1. Composición química de las diferentes ZSM-5 sintetizadas^a.

| Muestra | Si/Al | ADE _F /ADE _{P+N} | Si/SDA |
|-----------------------|-------|--------------------------------------|--------|
| ZSM-5 _A | | 0.0 | 22 |
| ZSM-5 _X | ∞ | 0.4 | 24 |
| ZSM-5 _P | | 1.0 | 23 |
| Al-ZSM-5 _A | 35 | 0.0 | 20 |
| Al-ZSM-5 _X | 31 | 0.4 | 22 |
| Al-ZSM-5 _P | 24 | 1.0 | 23 |

^a Relaciones molares.

Los diagramas de DRX obtenidos para las seis zeolitas muestran el patrón típico de la estructura MFI, no apareciendo en ningún caso picos adicionales que indiquen la formación de otro tipo de fase.

Los espectros de ^1H y $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -CP de las zeolitas pura sílice sintetizadas, dado que los resultados en los aluminosilicatos son exactamente los mismos, se muestran en la **Figura 1**.

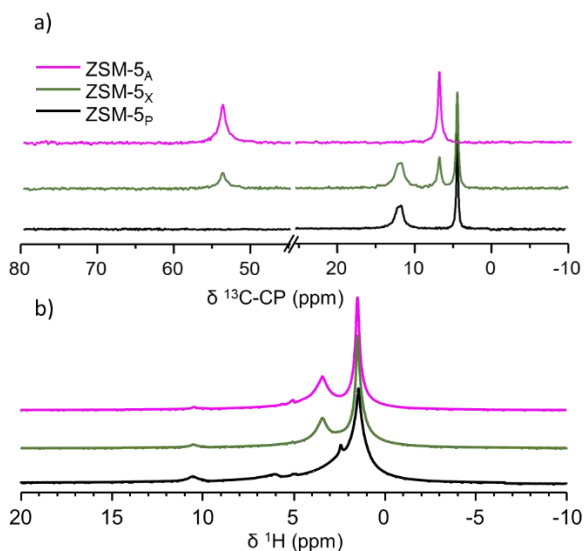


Figura 1. Espectros de RMN de las zeolitas sintetizadas, a) $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -CP y b) ^1H .

Como se puede observar, el espectro de ^{13}C de la zeolita ZSM-5_A (**Figura 1a**), y también el resultado obtenido para Al-ZSM-5_A, muestra dos señales a $\delta^{13}\text{C} = 6$ y 54 ppm. Las muestras sintetizadas con TEP también muestran dos señales, pero a $\delta^{13}\text{C} = 4$ y 12 ppm. Las señales que aparecen a campo alto, $\delta^{13}\text{C} = 4$ y 6 ppm corresponden a los grupos $-\text{CH}_3$ del TEP y TEA, respectivamente. La señal de $\delta^{13}\text{C} = 12$ ppm corresponde al grupo $-\text{CH}_2-$ del TEP, y la señal que aparece a $\delta^{13}\text{C} = 54$ ppm es el grupo metileno del TEA. Además cabe destacar que en los espectros de las zeolitas que contienen TEP es posible observar el doblete en la señal de $\delta^{13}\text{C} = 12$ ppm debido al acoplamiento del enlace C-P con un valor de $J_{\text{C-P}} = \sim 37$ Hz.

La **Figura 1b** muestra los espectros de ^1H de las zeolitas, que presentan señales anchas debido, en parte, al solapamiento de varios picos. En general, se diferencian 3 zonas donde aparecen los diferentes protones: 1) la zona de 0 – 4 ppm que se corresponde con los protones del ADE, 2) la zona de 4 – 7 ppm correspondiente a las señales del ^1H del agua adsorbida en el material y 3) valores superiores a 7 ppm donde aparecen los protones atribuidos a defectos estructurales. Las zeolitas sintetizadas con TEP dan lugar a dos señales $\delta^1\text{H} = 1.4$ y 2.4 ppm que son los hidrógenos de los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$ respectivamente, también se observan señales poco intensas debidas al agua adsorbida y una señal a $\delta^1\text{H} = 10.5$ ppm, atribuida a la formación de defectos estructurales zeolíticos por vacancia de Si, conocidos como “NEST”. [3] Por otro lado, en la muestra ZSM-5_A y Al-ZSM-5_A se pueden diferenciar los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$ con $\delta^1\text{H} = 1.5$ y 3.4 ppm respectivamente, y las

señales débiles por parte del agua adsorbida y la señal de NEST. El RMN ^1H de las muestras sintetizadas con TEP y TEA es muy similar a los descritos anteriormente pero no es posible diferenciar las señales de los metilos dado que están solapadas. Atendiendo a la zona donde aparecen los protones tipo NEST para las 6 zeolitas, hay que destacar que la incorporación de Al en el material conduce a una disminución de la señal de 10.5 ppm, es decir, la presencia de Al en posiciones de red minimiza la señal de defectos tipo NEST.

En la **Figura 2** se muestran los espectros de RMN de ^{31}P y ^{14}N para la serie de zeolitas pura sílice dado que los resultados obtenidos para la serie de aluminio son muy similares.

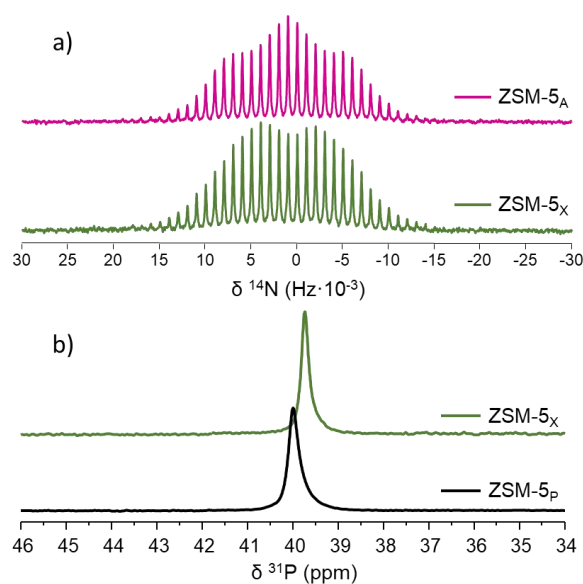


Figura 2. Espectros de RMN de las zeolitas sintetizadas, a) ^{14}N y b) ^{31}P .

En los espectros presentados en la **Figura 2a** se observa como el patrón de bandas de rotación es diferente cuando la síntesis de zeolitas se realiza presencia de ambos ADEs. Además, los valores obtenidos de constante cuadrupolar de ^{14}N , revelan un ordenamiento del ADE en el interior de la zeolita. Atendiendo a los resultados obtenidos a partir de los espectros de RMN de ^{31}P y presentados en la **Figura 2b**, se puede observar la presencia de una única banda en torno a los $\delta^{31}\text{P} = 40$ ppm y que existe un ligero desplazamiento químico cuando se realiza la síntesis en presencia de ambos ADEs.

Estos resultados apuntarían a que podría existir una interacción entre los ADEs o que la presencia del TEP repercute en la ordenación del TEA y viceversa, es decir, los ADEs co-existen en los cristales zeolíticos, no existen diferentes cristales conteniendo TEP o TEA. Este resultado se apoyó

mediante el estudio cuantitativo de P por EDX, que reveló la existencia de un %P constante en diferentes cristales individuales analizados. Por ello, estos resultados conducen a la conclusión de que ambos ADEs se incorporan en los cristales de ZSM-5 y que estos se encuentran intactos dentro de la estructura zeolítica.

Existen dos conformaciones del TEA en el interior de zeolitas, conocidas como tg.tg o tt.tt cuyas señales en el espectro de raman aparecen a 662 y 672 cm^{-1} . Por tanto es posible distinguirlas por esta técnica. La **Figura 3** recoge los espectros RAMAN para las zeolitas pura sílice. Los espectros de las muestras ZSM-5_A y ZSM-5_X muestran la banda a 662 cm^{-1} que corresponde al conformero tg.tg del TEA. En el espectro de la muestra ZSM-5_P y ZSM-5_X aparece una banda a 584 cm^{-1} , que en la muestra ZSM-5_A no existe, por lo que se atribuye al enlace C-P. Análogamente a lo que sucede con el TEA, sugerimos que debería ser posible distinguir ambos conformeros de TEP. Esto se apoya en el resultado obtenido para el TEP⁺I cristalino por RAMAN, donde se observa que la señal del enlace C-P aparece en 613 cm^{-1} y que por ello, tentativamente el conformero que se presente podría ser el tg.tg del TEP. Es decir, para los dos ADEs incorporados en la estructura, todo apuntaría a que sólo una conformación del mismo está presente.

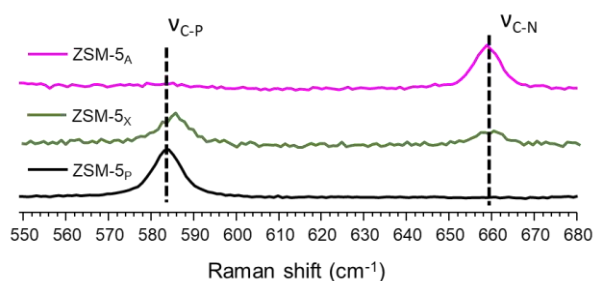


Figura 3. Espectros RAMAN de las zeolitas pura sílice sintetizadas.

Los espectros de RMN ^{27}Al se muestran en **Figura 4**. Además se presenta un ejemplo de un experimento de ^{27}Al MQ que permite discernir entre los diferentes tipos de Al existentes en la zeolita. Se puede observar una diferencia significativa entre las muestras sintetizadas con TEP o TEA, ya que la muestra ZSM-5_X presenta un espectro de ^{27}Al muy similar al de la muestra ZSM-5_A. En la **Figura 4b** está representado el resultado obtenido para el experimento de ^{27}Al MQ de la muestra ZSM-5_P, en la que mediante su análisis, es posible diferenciar cuatro tipos de aluminio diferentes.

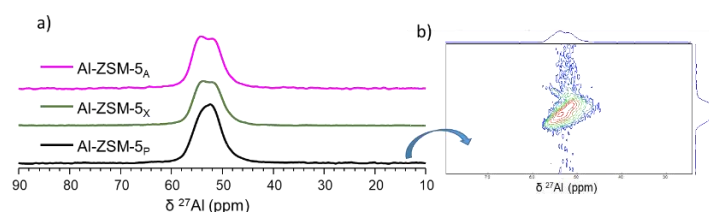


Figura 4. Espectros RMN de a) ^{27}Al de las zeolitas preparadas. y b) ^{27}Al MQ de la muestra ZSM-5_P.

Se hizo un estudio cuantitativo de ^{19}F mediante RMN. En la **Figura 5** se muestran los espectros de RMN obtenidos para las 6 muestras sintetizadas.

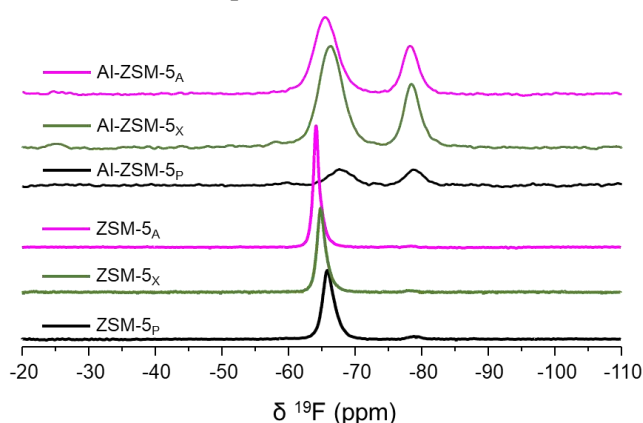


Figura 5. Espectros ^{19}F de las ZSM-5 sintetizadas.

En las muestras pura sílice se observa una única señal ligeramente asimétrica en torno a los -67 ppm. Si se analizan los resultados obtenidos referentes a las muestras que contienen Al, se observan claramente dos señales, una que aparece al mismo desplazamiento que en las pura sílice y otra señal que aparece en alrededor de -80 ppm. Bibliográficamente, la señal de -67 ppm sí que está atribuida al flúor en el interior de las cajas $[4^{15}2^6]$ de la ZSM-5. Sin embargo, la señal de ^{19}F que aparece a -80 ppm no está claramente asignada y se propone que esté relacionada con los defectos estructurales del material. Un fenómeno peculiar que se observa en el ^{19}F de las muestras es que existe un desplazamiento de la señal de -67 ppm hacía desplazamientos más negativos con la incorporación de P, y esto se observa tanto para las muestras pura sílice como para las que contienen Al.

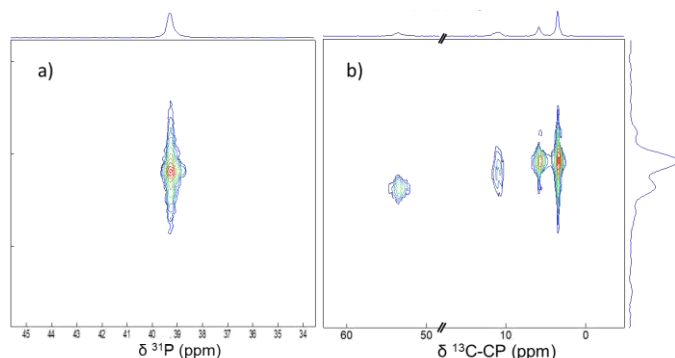
Adicionalmente, en la **Tabla 2** se muestran los resultados cuantitativos del flúor contenido en las síntesis realizadas.

Tabla 2. Estudio cuantitativo de ^{19}F por RMN.

| Muestra | Si/Al | ADE _P /ADE _{P+N} | %wt F |
|-----------------------|-------|--------------------------------------|-------|
| ZSM-5 _A | | 0.0 | 0.94 |
| ZSM-5 _X | ∞ | 0.4 | 1.03 |
| ZSM-5 _P | | 1.0 | 0.81 |
| Al-ZSM-5 _A | 35 | 0.0 | 0.37 |
| Al-ZSM-5 _X | 31 | 0.4 | 0.30 |
| Al-ZSM-5 _P | 24 | 1.0 | 0.08 |

Como es posible observar en los resultados mostrados en la **Tabla 2**, la incorporación de ^{19}F en las zeolitas sintetizadas está totalmente ligada a la presencia de Al en la estructura, dado que ambos átomos aportan la carga negativa con la que se verán compensados los ADEs, y, la presencia de Al en la estructura zeolítica, minimiza la cantidad de ^{19}F que habrá en el material final. Por este motivo, cuando existe la posibilidad de incorporar flúor o aluminio en la zeolita, la incorporación de Al está más favorecida.

Por último, en la **Figura 6** se muestran los experimentos de correlación heteronuclear por RMN de $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ y $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ obtenidos haciendo uso de secuencias 2D tipo HETCOR para la muestra ZSM-5_X.

**Figura 6.** Experimentos HETCOR de RMN para la muestra ZSM-5_X, a) $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ y b) $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$.

Analizando los resultados obtenidos para la correlación $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ (**Figura 6a**), se observa una señal ancha centrada en el desplazamiento químico del P que correlaciona principalmente con la zona de 0 – 4 ppm con el espectro de ^1H y no existe una correlación clara con el grupo metileno del TEA. En las condiciones de medida, no es posible observar una correlación de los ^1H de defectos estructurales con el P del TEP. Sin embargo, tras la adquisición del experimento HETCOR $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ es posible la asignación y correlación de las diferentes señales observadas en protón, con las diferentes

señales que tenemos en ^{13}C . Sin embargo, la síntesis de ZSM-5 con los cationes utilizados en este trabajo, dado que la cantidad de defectos estructurales (RMN de ^1H) no es muy acusada, no es posible observar una correlación de los alguno de los metilos de los ADEs con dicha señal de 10.5 ppm como sucede en un trabajo recientemente reportado para la síntesis de dicha estructura zeolítica con tetrapropilamonio en medio OH⁻. [4]

4. Conclusiones

La síntesis de zeolitas utilizando la metodología de co-templates es posible y además con la consecución de una única fase cristalina y totalmente pura como la ZSM-5, evidenciado por DRX.

El estudio de ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{14}N RMN y RAMAN contrasta la presencia de los ADEs intactos y con una sola conformación en el interior de las zeolitas. Además los estudios por EDX-SEM revelan que ambos ADEs coexisten en el mismo cristal de ZSM-5.

En el caso de estudiar aluminosilicatos, los experimentos de ^{27}Al MQ revelan información acerca de las diferentes especies de Al presentes en las zeolitas.

Es posible la síntesis de zeolitas con menos defectos estructurales (señal a 10.5 ppm en ^1H RMN) al introducir flúor en los geles de síntesis. Por otro lado, la presencia de ^{19}F y ^{27}Al en los geles de síntesis, conduce a una incorporación preferencial del Al en la estructura zeolítica. También cabe destacar la variación del $\delta^{19}\text{F}$ de la señal de -67 ppm con la incorporación de ADE fosforado en el material final, tanto en los materiales pura sílice como en los aluminosilicatos.

La realización de experimentos de 2D-RMN de tipo HETCOR permite establecer correlaciones entre diferentes átomos presentes en las zeolitas.

5. Agradecimientos

Se agradece la financiación del MINECO España a través de los proyectos: Severo Ochoa (SEV-2016-0683), MAT2015-71842-P, CTQ2015-68951C3-1-R. Los autores agradecen al servicio de microscopía de la Universitat Politècnica de València por la ayuda prestada. J. Martínez-Ortigosa agradece la financiación recibida, a través de SEV-2012-0267-02, para realizar la etapa de formación pre-doctoral.

6. Referencias

- [1] R. Simancas, J.L. Jordá, F. Rey, A. Corma, A. Cantín, I. Peral y C. Popescu, *JACS*, 136 (2014) 3342.
- [2] T. Lemishko, J. Simancas, M. Hernandez-Rodriguez, M. Jimenez-Ruiz, G. Sastre, F. Rey, *PCCP*, 18 (2016) 17244.
- [3] G. Brunklaus, H. Koller, S.I. Zones, *Angew. Chem Int. Ed.*, 55 (2016) 14459.
- [4] E. Dib, J. Grand, S. Mintova, C. Fernandez, *Chem. Mater.*, 27 (2015) 7577.

TRANSFORMAÇÃO 2D-3D-3D, PARTINDO DO MATERIAL LAMELAR Na-RUB-18, PARA OBTENÇÃO DE FERRIERITA E OMEGA E SUA AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Heloise O. Pastore*, Victor Abrao, Ramon K. S. Almeida

Micro and Mesoporous Molecular Sieves Group, Institute of Chemistry, University of Campinas, 270, Monteiro Lobato St, Cidade Universitária Zeferino Vaz, CEP 13083-861, Campinas, Brazil

**E-mail: gpmmm@iqm.unicamp.br*

Resumo

Tendo em vista que os zeólitos sintéticos são preferidos para fins comerciais, este trabalho tem como objetivo a exploração de uma rota de síntese de zeólitos original do grupo de pesquisa para produção de ferrierita, partindo do precursor lamelar Na-RUB-18, com o auxílio de pirrolidina como direcionador de estrutura e razão molar Si/Al 7,5. Em tempos mais longos de tratamento hidrotérmico foi possível obter o zeólito ômega, a partir de conversão interzeolítica, sem contaminação com a ferrierita. Essa nova rota de síntese permitiu o estudo de propriedades importantes para a aplicação na reação de desidratação de etanol, com destaque para o rendimento e tempo da síntese, pureza de fase do produto e a concentração e força dos sítios ácidos. Para avaliar tais propriedades, os materiais foram caracterizados com as seguintes técnicas: difratometria de raios-X, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e reação catalítica de desidratação de etanol.

Keywords: Na-RUB-18, ferrierita, omega, catálise.

Abstract

Since synthetic zeolites are preferred for commercial purposes, this work has the objective of exploring an original zeolite synthesis route of the research group for ferrierite production, starting from the lamellar precursor Na-RUB-18, with the aid of pyrrolidine as a structure leader and Si / Al molar ratio 7.5. In longer hydrothermal treatments it was possible to obtain omega zeolite from interzeolitic conversion, without contamination with ferrierite. This new route of synthesis allowed the study of important properties for the application in the dehydration reaction of ethanol, with emphasis on the yield and time of the synthesis, phase purity of the product and the concentration and strength of the acid sites. To evaluate these properties, the materials were characterized with the following techniques: X-ray diffractometry, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and catalytic reaction of ethanol dehydration.

Keywords: NA-RUB-18, ferrierite, omega, catalysis.

1. Introdução

Os silicatos lamelares são materiais com uma estrutura orientada em duas dimensões (2D). Esses silicatos podem ser encontrados tanto na natureza, em sistemas sedimentares, quanto podem ser sintetizados em laboratório, tendo uma ampla aplicação industrial, como por exemplo, na produção de tintas e de sabão em pó, de catalisadores e suportes etc[1]. Além das aplicações já citadas, os silicatos lamelares podem ser considerados blocos de construção versáteis como precursores na síntese de zeólitos através de condensação topotática e transformação hidrotérmica[2], [3]. Essa aplicação dos lamelares já foi estudada em nosso grupo de pesquisa na transformação do octosilicato lamelar Na-RUB-18 para o zeólito mordenita, a partir de transformação hidrotérmica[4].

Neste trabalho foram realizados estudos das transformações do precursor lamelar Na-RUB-18 para a obtenção do zeólito ferrierita e da transformação interzeolítica da ferrierita assim produzida para a estrutura mazita, com a utilização de direcionadores orgânicos de estrutura, visando a aplicação desses zeólitos na reação catalítica de desidratação de etanol.

2. Experimental

O precursor lamelar, Na-RUB-18, foi preparado com a composição da mistura reacional $0.05\text{Na}_2\text{SiO}_3$: 0.16SiO_2 : $1.1\text{H}_2\text{O}$ utilizando sílica Aerosil (Evonik), água destilada e NaOH (Merck). O gel reacional recebe um tratamento hidrotérmico durante 7 dias a 100°C , em autoclaves de Teflon totalmente preenchidas pelo gel.

Após os 7 dias de síntese do RUB-18, a autoclave é aberta e é adicionado isopropóxido de alumínio (Alfa Aesar), na razão molar Si/Al 7,5, e em seguida o direcionador pirrolidina (Sigma Aldrich). Essa mistura reacional é levada novamente ao tratamento hidrotérmico a 100°C para a transformação do material lamelar RUB-18 no zeólito.

As amostras foram caracterizadas por ressonância magnética nuclear, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios-X.

As reações catalíticas foram realizadas em um reator catalítico Microactivity-Effi, PID Eng&Tech, Modelo MAEPGLIM3, acoplado em um CGMS-QP2010 Ultra da Shimadzu. Na reação foi utilizado um tubo de quartzo com aproximadamente 100 mg de amostra; fluxo do etanol de $0,88 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$; com os testes sendo

realizados a 300 e 400°C e fluxo de gás de arraste He $20 \text{ mL}/\text{min}$.

3. Resultados e discussão

Os difratogramas das sínteses realizadas com o direcionador de estrutura pirrolidina são apresentados na Figura 1. A síntese do zeólito ferrierita a partir do precursor lamelar Na-RUB-18 foi possível em 24 h de tratamento hidrotérmico, sem nenhuma contaminação com outra fase zeolítica. A partir de 36 h de reação é possível perceber o início da transformação interzeolítica FER-MAZ, na qual se pode obter o zeólito omega cristalino após 166 h, sem contaminação com a ferrierita.

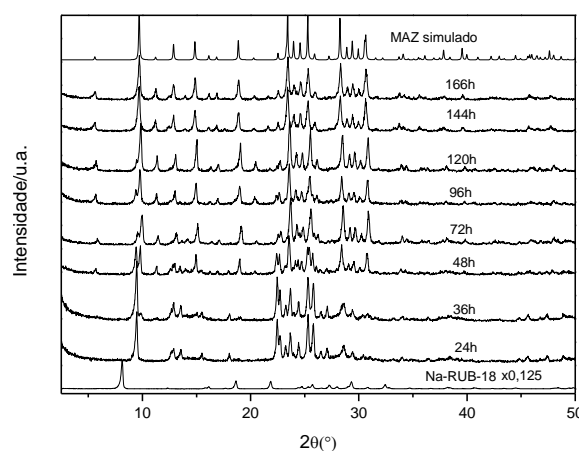


Figura 1. Difratograma de raios-X das amostras sintetizadas com pirrolidina e razão molar Si/Al=7,5.

O processo de transformação 3D-3D também pode ser observado pelo conjunto de espectros de ressonância magnética de ^{27}Al (Figura 2), no qual gradativamente o sinal referente ao alumínio octaédrico (9,17 ppm) diminui com o aumento dos sinais em 56,6 e 62,6 ppm, característicos dos sítios T2 e T1 do zeólito omega. Pode-se supor também, que parte do sinal referente ao alumínio hexacoordenado é da rede cristalina da ferrierita por coordenação com 2 moléculas de água.

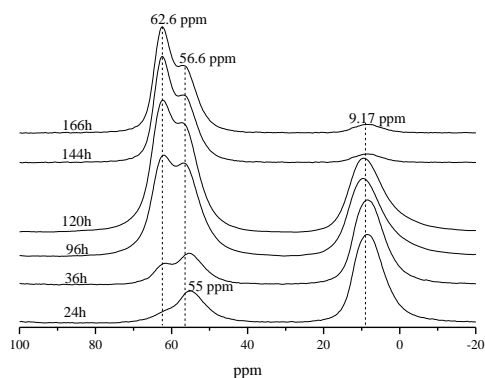


Figura 2. Espectro de ressonância magnética no estado sólido de ^{27}Al .

Na Figura 3 são apresentadas as imagens realizadas por microscopia eletrônica de varredura dos materiais mais cristalinos e com apenas uma fase zeolítica, referentes a 24 e 166 h de síntese. O zeólito ferrierita, em A e B (Figura 3), possui o hábito de placas com dimensão aproximada de 2 μm , com os cristais organizados aleatoriamente em aglomerados. Em C e D (Figura 3), pode-se ver cristais com hábito de bastões, típicos do zeólito omega, com tamanho longitudinal de aproximadamente 5 μm e latitudinal de 1 μm .

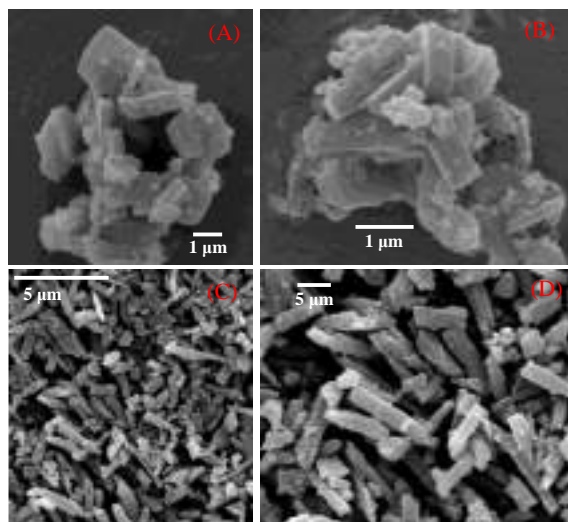


Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica por varredura do zeólito ferrierita (A) e (B); e do zeólito omega (C) e (D).

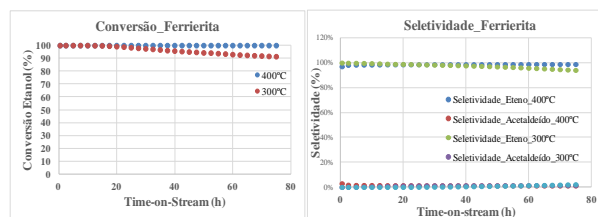


Figura 4. Conversão e seletividade das reações de desidratação de etanol realizadas com o zeólito ferrierita.

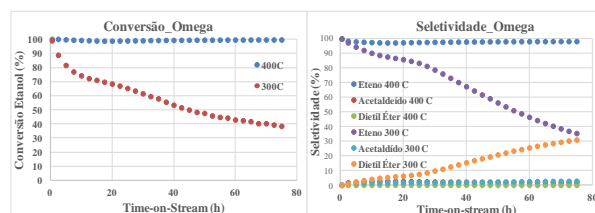


Figura 5. Conversão e seletividade das reações de desidratação de etanol realizadas com o zeólito omega.

As reações catalíticas de desidratação de etanol foram realizadas com os mesmos materiais apresentados na Figura 3, nas temperaturas de 300 e 400 $^{\circ}\text{C}$. Os resultados de conversão e seletividade da ferrierita e da omega são apresentados nas Figuras 4 e 5 respectivamente. Em 400 $^{\circ}\text{C}$, ambos os zeólitos mantiveram uma conversão de 100% e seletividade de 100 % para eteno. Ao final do processo a 300 $^{\circ}\text{C}$, a ferrierita, apresentou conversão de 91 % e 100 % de seletividade para eteno, enquanto que o zeólito ômega se mostrou menos ativo e seletivo nessa condição, chegando ao final de 75 h de reação a 38 % de conversão e 35 % de seletividade para eteno.

A queda na conversão do zeólito ômega a 300 $^{\circ}\text{C}$ pode estar relacionada à desativação de um dos sítios de alumínio com acessibilidade mais restrita, causada pelo acúmulo de coque.

4. Conclusões

A transformação 2D-3D Na-RUB-18-Ferrierita produziu o zeólito sem contaminação com outra fase zeolítica ou com material de partida, com um rendimento 20% superior ao obtido pela síntese convencional.

O material lamelar, Na-RUB-18, possui grande atividade na transformação para o zeólito ferrierita, já que quando utilizado permite condições mais brandas de síntese, como tempo e temperatura do tratamento hidrotérmico.

A transformação interzeolítica produziu o zeólito ômega cristalino e sem contaminação com ferrierita ou outra fase zeolítica.

Apesar de uma conversão e seletividade de 100% para eteno da omega a 400 $^{\circ}\text{C}$, o material perde sua atividade rapidamente em temperaturas mais baixas, chegando a 74% de conversão nas primeiras 10 h de reação a 300 $^{\circ}\text{C}$.

A ferrierita apresentou bons resultados para conversão catalítica de etanol a eteno, 91,4% de conversão e 100% de seletividade para eteno a 300 $^{\circ}\text{C}$, comparável aos materiais mais utilizados na indústria atualmente, como o zeólito ZSM-5 (Zeolyst), com 92,1% de conversão e 97,1% de

seletividade para eteno a 280 °C, e a Al₂O₃ (BASF), com 100% de conversão e seletividade para eteno a 350 °C[5].

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), projeto 14/06942-0, pelo apoio financeiro à realização deste trabalho

6. Referências

- [1] M. Borowski, O. Kovalev, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 107, no. 1–2, pp. 71–80, Jan. 2008.
- [2] B. Marler, Y. Wang, J. Song, H. Gies, *Dalton Trans.*, vol. 43, no. 27, pp. 10396–416, 2014.
- [3] T. De Baerdemaeker *et al.*, “*Chem. Mater.*”, vol. 27, no. 1, pp. 316–326, 2015.
- [4] F. S. O. Ramos, E. C. O. Munsignatti, H. O. Pastore, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 177, pp. 143–150, 2013.
- [5] C. Wu, H. Wu, “Ethylene Formation from Ethanol Dehydration Using ZSM-5 Catalyst,” 2017.

EFEITO DAS ÁGUAS MÃE NA SÍNTESE DO PRECURSOR ZEOLÍTICO (P)MCM-22

Paloma Vinaches^a, Mariele Iara Soares de Mello^a, Florian Meneau^b, Edson Morgado Jr^c,
Sibele B.C.Pergher^{a*}.

^aLaboratório de Peneiras Moleculares – LABPEMOL. Instituto de Química. Universidade Federal de Rio Grande do Norte (UFRN). Campus de Lagoa Nova, 59078-970, Natal – RN, Brasil.

^bLaboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, CNPEM). 13083-970, Campinas – SP, Brasil.

^cPetrobras/CENPES, 21941-915, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

*E-mail: sibelegergher@gmail.com

Resumo

O estudo da adição da água-mãe na síntese do precursor zeolítico (P)MCM-22 foi realizado. O líquido resultante da filtração do produto da síntese de uma zeólita MCM-22, foi reutilizado na síntese à uma proporção de 50% em relação à quantidade de água empregada na síntese padrão IZA para uma razão Si/Al=15. Os materiais foram retirados da estufa em diferentes intervalos de tempo, filtradas, lavadas e secas. Os produtos obtidos foram caracterizados por DRX e SAXS. Este estudo foi realizado com o intuito de observar a influência da água-mãe na etapa de nucleação, sendo um acelerador que permite obter (P)MCM-22 em tempos de síntese menores. O material foi então obtido cristalino em 24h quando adicionada água mãe, e comprovado através da análise de SAXS que a água mãe possui nano-núcleos que aceleram a cristalização do material.

Palavras chave: Zeólita (P)MCM-22, aluminossilicato, nucleação, águas mãe, SAXS.

Abstract

The study of the mother liquors addition in the synthesis of the zeolitic precursor (P)MCM-22 was carried out. The filtering liquid resulting when obtaining (P)MCM -22 zeolite was reused in the zeolite synthesis, substituting 50% of the amount of water employed in the IZA standard synthesis with a Si/Al ratio of 15. The materials were removed from the oven at different time intervals, filtered, washed and dried. The resulting products were characterized by XRD and SAXS. This study was carried out with the purpose of describing the influence of the mother liquor at the nucleation stage, observing that (P)MCM-22 was obtained in a shorter time period. The material was crystalline after 24h when added the mother liquor and it was verified by SAXS analysis that the mother liquor had nano-nucleii that accelerate the crystallization of the material.

Keywords: Zeolite (P)MCM-22, aluminosilicate, nucleation, mother liquors, SAXS.

1. Introdução

As zeólitas são tectosilicatos cristalinos formados por tetraedros TO_4 . O “T” podem ser átomos de silício e/ou alumínio entre outros, que organizam-se formando cavidades e poros. Estas cavidades ou poros podem abrigar cátions, moléculas de água ou outros compostos pequenos [1].

A zeólita MCM-22, de topologia MWW, é uma zeólita formada a partir de um precursor lamelar, (P)MCM-22 [2]. Este aluminosilicato é fundamentalmente usado em catálise [3-5]. Para que se torne aplicada industrialmente, a sua síntese deve ser otimizada com o intuito de minimizar o tempo de preparo e a quantidade de reativos usados. Entre as estratégias possíveis para esta finalidade, destaca-se a síntese usando sementes e/ou uso das águas mãe [6].

De acordo com o exposto, o objetivo deste trabalho foi o estudo da influência das águas mãe na nucleação e crescimento da zeólita (P)MCM-22 (Si/Al = 15).

2. Experimental

Os reagentes empregados nas sínteses foram sílica (Aerosil 200, Degussa, Evonik), aluminato de sódio (50-56% Al_2O_3 , 40-45% Na_2O , Riedel), hidróxido de sódio (97%, Sigma), hexametileimina (HMI, $C_6H_{13}N$, 99%, Aldrich) e água destilada.

Na síntese padrão dissolveu-se 0,60 g de hidróxido de sódio em 124,20 g de água destilada, e adicionou-se 0,92 g de aluminato de sódio. Após 30 minutos de agitação, pesou-se 7,61 g de HMI para uma adição lenta na solução previa. Por fim, acrescentou-se 9,23 g sílica e agitou-se a mistura mecanicamente a 300 rpm por 1 hora. O gel resultante, de composição 1 SiO_2 : 0,075 $NaAlO_2$: 0,096 $NaOH$: 0,5 HMI: 46 H_2O , foi dividido entre várias autoclaves de Teflon, que a sua vez foram introduzidas em autoclaves de aço. Estas autoclaves foram mantidas em aquecimento na estufa giratória a 150°C durante 4 dias, retirando amostras a cada 24 horas. Os produtos resultantes filtraram-se a vácuo e lavaram-se com água destilada até pH 8. Finalmente, secaram-se em estufa a 60°C. O sobrenadante obtido previamente à filtração da amostra resultante a 4 dias, a água mãe, decantou-se e armazenou-se em refrigerador para posterior uso e análise.

Na síntese utilizando água mãe seguiu-se o mesmo procedimento experimental descrito anteriormente, mas substituiu-se 50% de água destilada por água mãe em quantidade equivalente,

isto é, se empregaram 62,11 g de água destilada e 62,11 g de água mãe. O tempo máximo de síntese foi de 4 dias.

Para algumas caracterizações foi preciso calcinar as amostras, processo feito a 580°C por 3 horas a 3°C/min.

Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X em um aparelho Bruker D2 Phaser utilizando radiação $CuK\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), com um filtro de Ni, passo de 0,02°, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV, utilizando um detector Lynxeye.

As medidas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) foram realizadas na linha de luz síncrotron SAXS-1 do LNLS-CNPEM, que opera com uma energia de 8 keV, precisando de uma área de amostra de 1 mm^2 e empregando um detector Pilatus 300K. Os números das propostas aprovadas foram 20160104 e 20170061. As amostras sólidas eram prensadas entre duas fitas de kapton coladas a ambos os lados dos anéis metálicos. Em relação às amostras líquidas, as mesmas foram injetadas com uma seringa no momento da medição dentro do porta amostra adequado e equipado com duas janelas de mica que permitiam o passo da radiação. Os perfis de SAXS são representados mediante $\log(\text{Intensidade})$ frente a q [7], tendo um limite de resolução inferior determinado pelo menor valor de q ($0,04 \text{ nm}^{-1}$).

3. Resultados e discussão

Os produtos obtidos nas sínteses com e sem adição de água mãe foram analisados por difração de raios-X (Figuras 1 e 2) [2]. Na síntese padrão, as primeiras reflexões começam a aparecer no segundo dia de síntese. Ao adicionar água mãe na síntese, obteve-se produtos nos quais a nucleação aparentemente foi acelerada, observando-se reflexões ao transcorrer 1 dia na estufa.

A respeito dos resultados das medidas de SAXS, mediu-se a água mãe para conhecer a relação desta com a aceleração do processo de síntese do (P)MCM-22. Observou-se a presença de nanonúcleos (Figura 3) e de duas reflexões correspondentes ao precursor do material zeolítico, a valores de q de $2,12 \text{ nm}^{-1}$ ($d_{BRAGG} = 2,96 \text{ nm}$) e $4,60 \text{ nm}^{-1}$ ($d_{BRAGG} = 1,37 \text{ nm}$) [7].

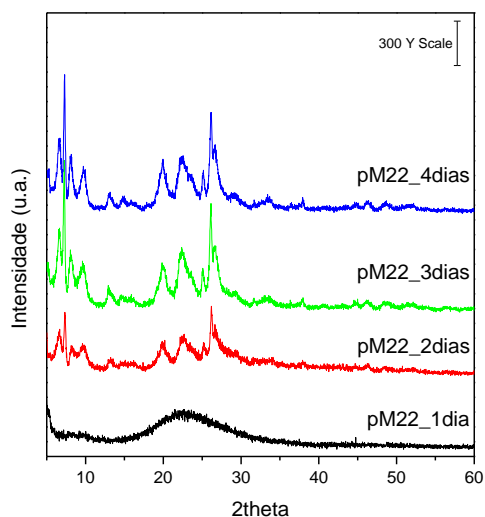


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos produtos da síntese padrão obtidos a 1-4 dias.

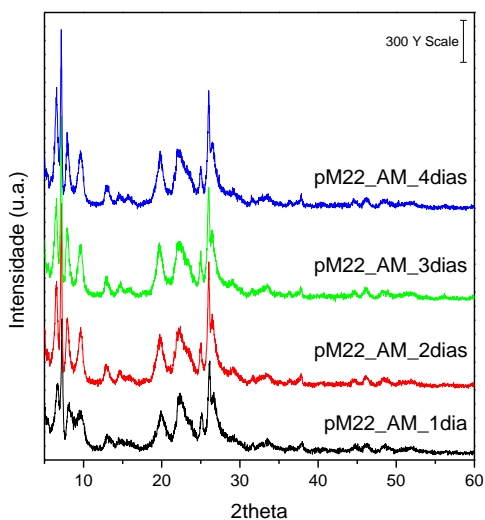


Figura 2. Difratogramas de raios-X dos produtos da síntese empregando água mãe obtidos a 1-4 dias.

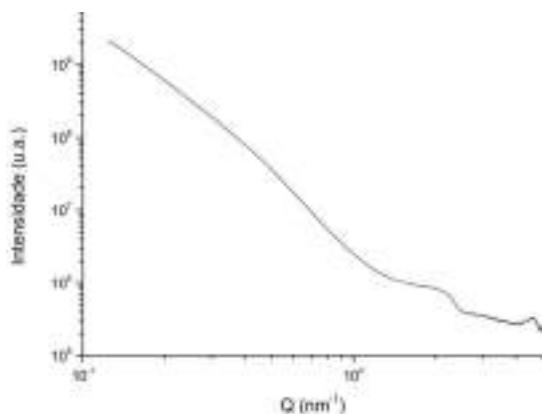


Figura 3. Curva de SAXS da água mãe.

Posteriormente, foram medidas as amostras zeolíticas. A amostra obtida a 1 dia de síntese pela metodologia padrão, apresenta nanopartículas observadas pela presença da zona de Guinier (Figura 4). O raio de giro (R_g) nesta amostra foi de $15,9 \text{ nm}^{-1}$. A partir da amostra obtida a 2 dias, observou-se as três reflexões próprias do precursor da zeólita MCM-22 (Tabela 1).

Tabela 1. Reflexões encontradas nas amostras obtidas empregando a síntese padrão a 1-4 dias.

| Reflexão | 1 dia | | 2 dias | | 3 dias | | 4 dias | |
|----------|------------------------|--------|------------------------|--------|------------------------|--------|------------------------|--------|
| | q (nm^{-1}) | d (nm) | q (nm^{-1}) | d (nm) | q (nm^{-1}) | d (nm) | q (nm^{-1}) | d (nm) |
| 1 | - | - | 2,3 | 2,8 | 2,3 | 2,8 | 2,3 | 2,8 |
| 2 | 2,8 | 2,2 | 2,8 | 2,2 | 2,8 | 2,2 | 2,8 | 2,2 |
| 3 | - | - | 4,6 | 1,4 | 4,6 | 1,4 | 4,6 | 1,4 |

Nas amostras obtidas da síntese agregando águas mãe, comprovou-se que a nucleação e crescimento estão mais avançados (Figura 5), aparecendo reflexões de Bragg desde a amostra sintetizada a 1 dia (Tabela 2).

Tabela 2. Reflexões encontradas nas amostras obtidas empregando a síntese com água mãe a 1-4 dias.

| Reflexão | 1 dia | | 2 dias | | 3 dias | | 4 dias | |
|----------|------------------------|--------|------------------------|--------|------------------------|--------|------------------------|--------|
| | q (nm^{-1}) | d (nm) | q (nm^{-1}) | d (nm) | q (nm^{-1}) | d (nm) | q (nm^{-1}) | d (nm) |
| 1 | 2,3 | 2,8 | 2,3 | 2,8 | 2,3 | 2,8 | 2,3 | 2,8 |
| 2 | 2,8 | 2,2 | 2,8 | 2,2 | 2,8 | 2,2 | 2,8 | 2,2 |
| 3 | 4,7 | 1,4 | 4,7 | 1,4 | 4,7 | 1,4 | 4,7 | 1,4 |

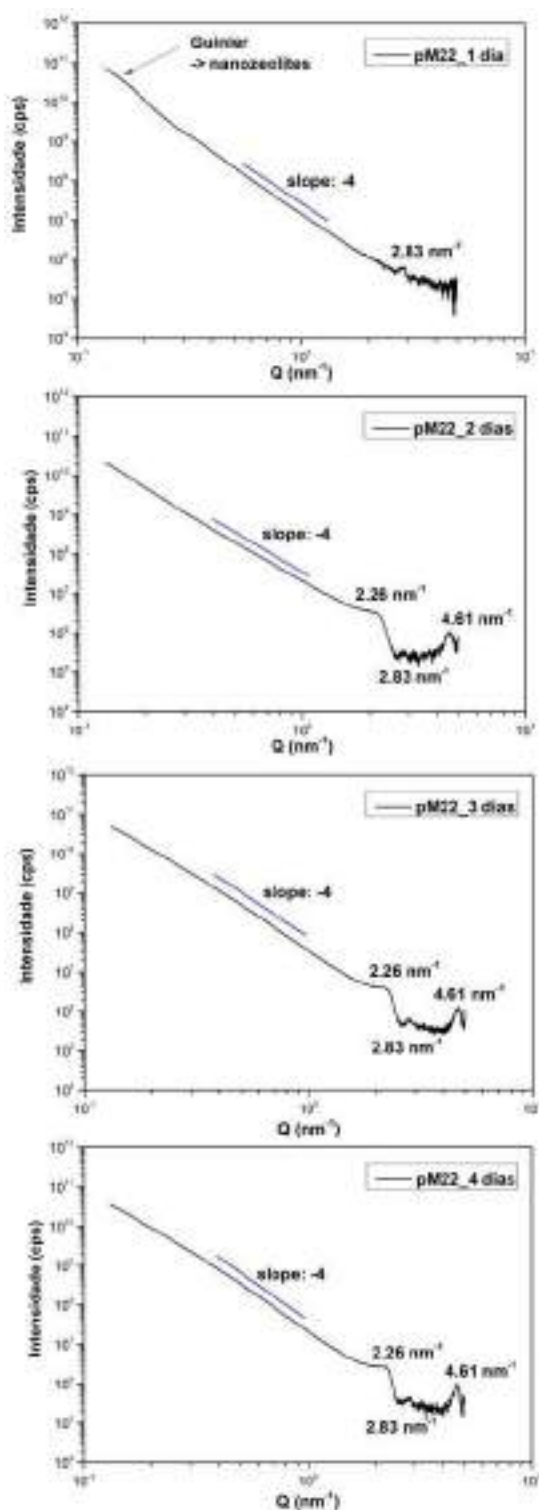


Figura 4. Curva de SAXS das amostras obtidas mediante a metodologia da síntese padrão a 1-4 dias.

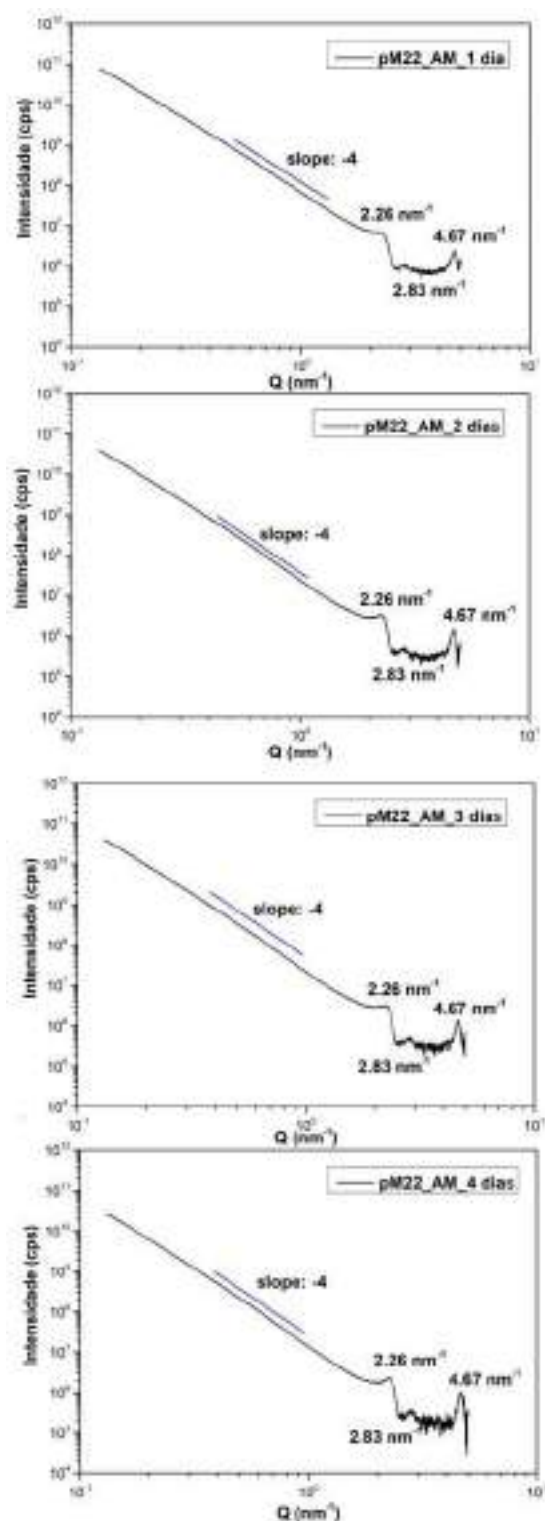


Figura 5. Curva de SAXS das amostras obtidas mediante a metodologia da síntese com água mãe a 1-4 dias.

4. Conclusões

Neste trabalho foi estudada a nucleação e crescimento cristalino do precursor lamelar (P)MCM-22 avaliando a adição de água mãe na síntese. Os resultados de difração de raios-X (DRX) indicam a aparição da fase zeolítica cristalina no segundo dia de cristalização na síntese tradicional e no primeiro dia de síntese quando é adicionada água mãe na síntese.

Os resultados de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) confirmaram a existência de nanopartículas zeolíticas na água mãe da zeólita. Também foi possível identificar uma única população de partículas em todas as amostras medidas. Observou-se que nas amostras cristalinas por DRX apareceram as reflexões próprias nos resultados de SAXS.

Finalmente, foi demonstrado e explicado o efeito de aceleração da nucleação do material (P)MCM-22 mediante o emprego de água mãe na síntese deste.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, PPGCEM, LABPEMOL e UFRN pelo apoio financeiro e infraestrutura e à PETROBRAS pelo suporte ao projeto.

Agradecemos ao LNLS/CNPEM pelas análises de SAXS realizadas dentro das propostas números 20160104e 20170061.

6. Referências

- [1] G. Giannetto P.; A. Montes R.; G. Rodríguez F. *Zeolitas. Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. Caracas: Edit. Innovación Tecnológica, 2000.
- [2] C. Baerlocher; L. B. McCusker; D. H. Olson. *Atlas of zeolite framework types*. 6. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [3] S.B.C. Pergher, A. Corma, V. Fornés. *Química Nova*, 26 (2003) 795.
- [4] S.B.C. Pergher, A. Corma, V. Fornés. *Química Nova*, 26 (2003) 828.
- [5] A. Corma, V. Fornes, S.B.C. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass. *Nature*, 396 (1998) 353.
- [6] S. Mintova, E. Barrier, *Verified synthesis of zeolitic materials*. Synthesis Commission of the IZA, 2016.
- [7] H. Schnablegger and Y. Singh, *The SAXS Guide*. Anton Paar GmbH, 2013.

PROPRIEDADES DA ZEÓLITA Y CONTENDO MESOPOROS FORMADOS POR AÇÃO DO SURFACTANTE CTA⁺

Juliana F. da Silva, Edilene D. Ferracine, Iago M. Zapelini, Dilson Cardoso*

Laboratório de Catálise - LabCat, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, CEP 13.565-905, São Carlos-SP, Brasil

**E-mail: dilson@ufscar.br*

Resumo

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos contendo microporos em sua estrutura que possuem inúmeras vantagens graças às suas propriedades intrínsecas como: acidez, estabilidade hidrotérmica e seletividade de forma. No entanto, a presença exclusiva de microporos causa limitações ao transporte difusivo de massa e diminui a acessibilidade das moléculas aos sítios ativos. Por este motivo, mesoporos são gerados na estrutura zeolítica, combinando as características dos materiais microporosos com mesoporosos. No presente trabalho, investigou-se a influência do tratamento alcalino e concentração de surfactante nas características estruturais, texturais e químicas das zeólitas modificadas nessas condições. As amostras modificadas foram caracterizadas por difratometria de raios-X, fisissorção de nitrogênio, dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH₃), ressonância magnética nuclear no estado sólido de ²⁷Al e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os resultados indicaram que para a formação de mesoporos na zeólita USY é necessária a presença simultânea do meio básico e do surfactante, além do fato que a presença do cátion CTA⁺ na modificação evita a dissolução dos cristais da zeólita.

Palavras chave: Zeólitas, difusão, mesoporos e surfactante.

Abstract

Zeolites are crystalline aluminosilicates containing micropores in their structure which have several advantages because of their intrinsic properties like: acidity, hydrothermal stability and shape selectivity (sifting). However, the presence of micropores causes limitations to diffusive mass transport and reduces the accessibility of the molecules to the active sites. Therefore, mesopores are generated in the zeolitic structure, combining the characteristics of microporous materials with mesoporous materials. In the present work, we investigated the influence of alkaline treatment and surfactant concentration on the structural, texture and chemical characteristics of zeolites modified under these conditions. The modified samples were characterized by X-ray diffractometry, nitrogen adsorption, temperature-programmed desorption of ammonia (TPD-NH₃), ²⁷Al Nuclear magnetic resonance and dispersive energy spectroscopy (EDS). The results indicated that for the formation of mesopores in USY zeolite, the presence of the basic medium and the surfactant is necessary, besides the fact that the presence of the CTA⁺ cation in the modification avoids the dissolution of the zeolite crystals.

Keywords: zeolites, diffusion, mesopores and surfactant.

1. Introdução

O termo zeólita designa uma classe de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns: são constituídos por uma combinação tridimensional de tetraedros (TO_4) unidos entre si através de átomos de oxigênio. Nas zeólitas mais comuns, T representa os elementos de silício e alumínio [1].

A estrutura microporosa das zeólitas é responsável pela acidez, estabilidade hidrotérmica e seletividade de forma [2]. No entanto, a presença exclusiva de microporos causa limitações ao transporte de massa difusivo e reduz a acessibilidade das moléculas aos sítios ativos [3,4]. Para solucionar esse problema, são gerados mesoporos na estrutura zeolítica, combinando as propriedades dos materiais microporosos com mesoporosos.

Os materiais micro e mesoporosos em comparação às zeólitas proporcionam maior acessibilidade das moléculas volumosas aos sítios ativos. Também possuem menor tempo de retenção dos produtos nos microporos, evitando reações secundárias e, portanto, melhorando a seletividade aos produtos primários [5]. Com relação aos materiais mesoporos, são vantajosos devido a maior estabilidade hidrotérmica e alta acidez [5].

Existem várias estratégias para a preparação de zeólitas contendo mesoporos, as quais tipicamente são divididas em duas categorias: construtivas (*top-down*), nas quais a formação de mesoporos ocorre durante a síntese e destrutivas (*bottom-up*), nas quais a mesoporosidade é formada após a síntese [6,7].

A modificação da zeólita utilizando surfactantes como molde de mesoporosidade é uma rota destrutiva muito interessante. Existem duas abordagens na literatura dessa rota de preparação. Uma delas, conhecida como recristalização, envolve a dissolução da zeólita por meio de tratamento básico severo, seguida da adição de surfactante e do ajuste do pH [8].

A outra conhecida como molde-surfactante envolve somente uma etapa antes do tratamento hidrotérmico, na qual a zeólita é tratada com uma solução de surfactante em condições básicas brandas.

A vantagem da técnica molde-surfactante em relação à recristalização consiste em evitar a completa amorfização da zeólita pela presença do surfactante durante o tratamento alcalino [8].

A técnica mencionada como recristalização foi abordada por Ivanova et al. [9]. Na pesquisa em

questão, a modificação da zeólita Mordenita ($Si/Al=49$) foi avaliada por meio do tratamento com NaOH, seguida do tratamento hidrotérmico na presença do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Segundo os autores, foram obtidos materiais formados por composto micro e mesoporoso, os quais foram testados na reação de transalquilação de bifenilo (BP) com paradiisopropilbenzeno (P-DIPB) e na reação de craqueamento do 1,3,5 triisopropilbenzeno (TIPB). Concluiu-se que o grau ótimo de recristalização dependeu da reação catalítica selecionada.

A técnica molde-surfactante foi primeiramente relatada numa patente em 2005 [10] e passou a ser pesquisada diante da dificuldade para se preparar zeólitas com mesoporos ao invés de materiais formados por duas fases: uma amorfa organizada e outra zeolítica.

Desse modo, no presente trabalho busca-se investigar o efeito da variação da concentração do tratamento alcalino e de surfactante na formação da zeólita USY com mesoporos por meio da técnica molde-surfactante.

2. Experimental

2.1 Modificação USY

A zeólita USY com razão $Si/Al=15$, foi utilizada como material de partida.

A razão molar da mistura reacional utilizada na modificação da zeólita foi 0,0052 HY: x Na_2O : 100 H_2O : y CTAB, na qual os valores das razões de base (x) e surfactante (y) estão apresentados na Tabela 1. O volume da mistura reacional foi mantido constante e igual a 40 ml, para seu preparo uma quantidade requerida de surfactante (CTAB) foi dissolvida numa solução de hidróxido de sódio e logo após adicionou-se a zeólita USY.

Tabela 1. Condições de modificações

| Amostra | Razão molar base (x) | Razão molar CTAB (y) |
|--------------|----------------------|----------------------|
| YB0-S0,1 | 0 | 0,1 |
| YB0,02-S0,1 | 0,02 | 0,1 |
| YB0,04-S0,1 | 0,04 | 0,1 |
| YB0,06-S0,1 | 0,06 | 0,1 |
| YB0,08-S0,1 | 0,08 | 0,1 |
| YB0,08-S0 | 0,08 | 0,0 |
| YB0,08-S0,04 | 0,08 | 0,04 |
| YB0,08-S0,06 | 0,08 | 0,06 |
| YB0,08-S0,08 | 0,08 | 0,08 |

A mistura reacional foi mantida sob agitação por 20 minutos e depois submetida a tratamento hidrotérmico por 20 horas na temperatura de 150 °C em autoclave. Posteriormente, a suspensão

obtida foi filtrada e o sólido resultante foi lavado até pH=7 e seco a 80 °C. A calcinação foi realizada a 550 °C por 8 horas com taxa de aquecimento de 2 °C /min.

2.2 Caracterização

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos em um difratômetro MiniFlex 600 da Rigaku equipado com radiação CuK α (comprimento de onda de $\lambda=0,15418$ nm). A intensidade relativa (IR) das amostras foi determinada por meio da razão da soma das áreas dos picos em 23,3; 26,6 e 30,9 °2 θ das amostras obtidas em relação a amostra de partida, como recomendado pela ASTM. A zeólita de partida foi considerada padrão e por isso sua IR foi igual a 100%. O diâmetro médio de cristalito (Dc) foi determinado pela equação de Scherrer.

As propriedades texturais das zeólitas foram avaliadas pelas isotermas de fisissorção de nitrogênio realizadas em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. A distribuição de diâmetro de mesoporos foi determinada pelo método de Barret-Joiner-Halenda (BJH) no ramo da dessorção.

Na determinação da quantidade total de sítios ácidos dos materiais obtidos, utilizou-se a técnica de DTP-NH $_3$ realizada em um equipamento Micromeritics AutoChem II 2920 Chemisorption Analyzer.

A razão silício/alumínio global das amostras foi determinada por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As análises foram realizadas a 2kV no microscópio eletrônico FEG e as amostras foram dispersas em fitas duplas de carbono.

A análise de RMN 27 Al das zeólitas foi realizada num equipamento Bruker Avance III-400, operando em um campo magnético de 9.4 T. As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia com diâmetro externo de 4 mm. As análises foram feitas em uma temperatura de 23°C.

3. Resultados e discussão

3.1 Variação da concentração de surfactante

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas das zeólitas modificadas, é possível notar que apenas a amostra modificada sem a adição do surfactante (YB0,08-S0) não apresentou os picos de difração referentes à estrutura FAU. Tal fato deixa claro o importante papel do CTAB na modificação das amostras, pois impede a dissolução total estrutura.

Os resultados obtidos dos cálculos de IR e Dc das zeólitas estão apresentados na Tabela 2. As amostras modificadas apresentam uma redução de aproximadamente 63 % na IR, em relação à zeólita comercial (USY) de partida. O diâmetro de cristalito foi reduzido cerca de 20%.

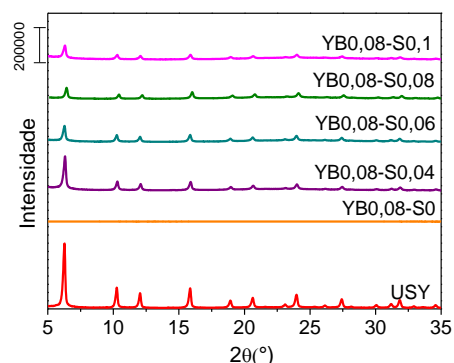


Figura 1. Difratogramas de raios X para variação da concentração do CTAB.

Tabela 2. Intensidade Relativa e diâmetro de cristalito para variação de CTAB.

| Amostras | IR(%) | Dc (nm) |
|--------------|-------|---------|
| USY | 100 | 57 |
| YB0,08-S0 | 0 | 0 |
| YB0,08-S0,04 | 39 | 46 |
| YB0,08-S0,06 | 38 | 47 |
| YB0,08-S0,08 | 38 | 44 |
| YB0,08-S0,1 | 33 | 46 |

Comparando-se as amostras modificadas com menor e maior concentração de surfactante, nota-se que a IR diminui apenas 6%, ou seja, a variação do surfactante não influenciou significativamente neste parâmetro. Na Figura 2 as zeólitas modificadas apresentam um pico próximo a 2°2 θ referente à repetição de planos, que podem ser decorrentes do ordenamento de poros maiores que 2 nm.

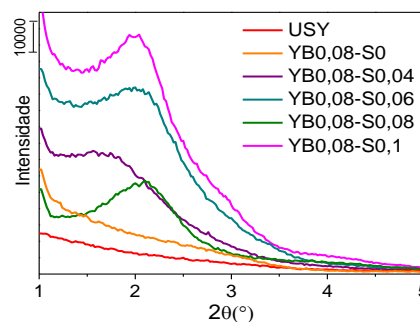


Figura 2. DRX a ângulos pequenos.

Pela análise das isotermas apresentadas na Figura 3, nota-se que a zeólita USY de partida apresenta

isoterma classificada segundo a IUPAC (1985), como do tipo I, ou seja, trata-se de um material com predominância de microporos em sua estrutura. As demais amostras modificadas apresentam uma combinação das isotermas do tipo I e tipo IV, tratando-se de materiais que apresentam micro e mesoporos. Verifica-se que a amostra YB0,08-S0, teve sua estrutura porosa completamente destruída pela ausência do CTAB na modificação, conforme comentado anteriormente pela análise de DRX.

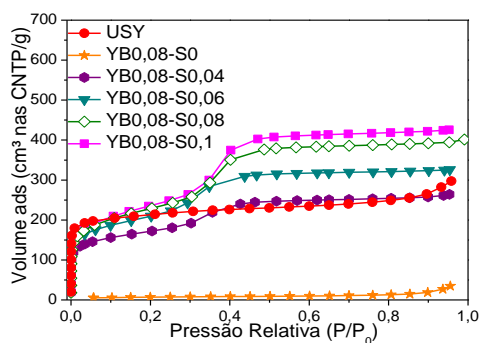


Figura 3. Isotermas de fisissorção.

Pela análise da Figura 4, é possível notar que a distribuição de diâmetro de mesoporos é estreita e em torno de 3 nm, isso possivelmente está relacionado à atuação do surfactante como um molde na formação de mesoporos.

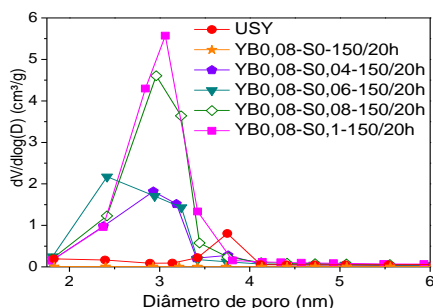


Figura 4. Distribuição de diâmetro de poros (BJH) para variação da concentração de CTAB.

Tabela 3. Propriedades texturais das zeólitas.

| Amostra | V_{total}^1 | V_{micro}^2 | V_{meso}^3 | S_{ext}^2 |
|--------------|---------------|---------------|--------------|-------------|
| USY | 0.395 | 0.239 | 0.156 | 208 |
| YB0,08-S0 | 0.023 | 0.002 | 0.021 | 20 |
| YB0,08-S0,04 | 0.395 | 0.107 | 0.288 | 364 |
| YB0,08-S0,06 | 0.498 | 0.091 | 0.407 | 536 |
| YB0,08-S0,08 | 0.603 | 0.092 | 0.511 | 597 |
| YB0,08-S0,1 | 0.649 | 0.077 | 0.572 | 635 |

¹p/p₀=0,85 ²t-plot ³V_{meso}= V_{total} - V_{micro}

As propriedades texturais das amostras são apresentadas na Tabela 3. Nota-se que o volume de mesoporos tende a ser maior em amostras modificadas com razão de surfactante mais elevadas, provavelmente pela formação de maior número de micelas, responsáveis pela formação dos mesoporos.

3.2 Variação da concentração de base

Por meio da Figura 5, nota-se que os difratogramas das amostras modificadas com variação da alcalinidade na mistura reacional apresentaram os picos de difração característicos da estrutura da faujasita, porém com menor intensidade comparada ao difratograma da zeólita USY (amostra comercial).

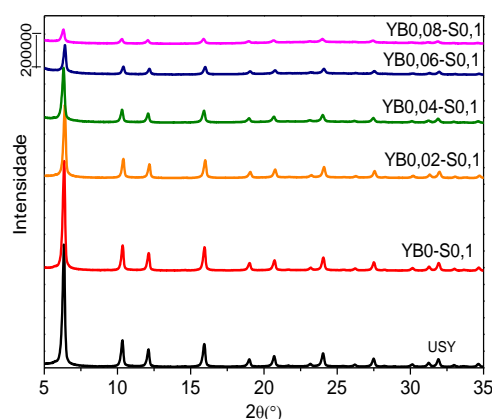


Figura 5. Difratogramas de raios X das zeólitas modificadas com variação da razão de base.

Por meio da Tabela 4, nota-se que a intensidade relativa das amostras analisadas diminui conforme se aumenta a concentração do meio alcalino e que o diâmetro médio do cristalito da zeólita original foi reduzido em torno de 20% quando comparado com o tratamento alcalino mais severo (YB0,08-S0,1) e cerca de 5% com o tratamento mais brando (YB0,02-S0,1) possivelmente ocasionado pela amorfização do material pela quebra das ligações Si-O-Si estruturais.

Tabela 4. Intensidade Relativa e diâmetro de cristalito para variação da concentração de base.

| Amostra | IR (%) | D Cristalito (nm) |
|-------------|--------|-------------------|
| USY | 100 | 57 |
| YB0-S0,1 | 96 | 57 |
| YB0,02-S0,1 | 80 | 54 |
| YB0,04-S0,1 | 52 | 50 |
| YB0,06-S0,1 | 38 | 47 |
| YB0,08-S0,1 | 33 | 46 |

A Figura 6 exibe os difratogramas de raios X a ângulos pequenos das amostras com variação da

concentração da base durante a modificação. As amostras YB0-S0,1, YB0,02-S0,1 e USY não apresentam pico de difração em $2^\circ 2\theta$ referente a repetição de planos com distância interplanar em torno de 4nm.

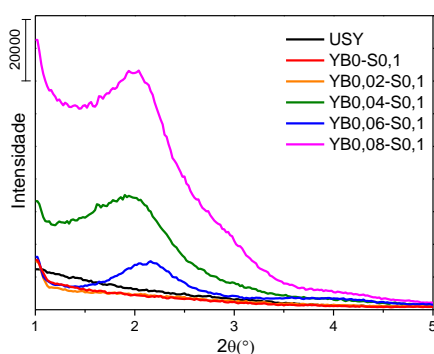


Figura 6. Difratogramas de raios X a ângulos pequenos para variação de base.

Pela análise da Figura 7 a isoterma da amostra YB0,02-S0,1 apresenta uma adsorção de nitrogênio menos acentuada na pressão relativa 0,4, possível indicação de uma menor geração de mesoporos devido ao tratamento alcalino mais brando. Enquanto que as amostras modificadas com maior concentração de base apresentam maior formação de mesoporos.

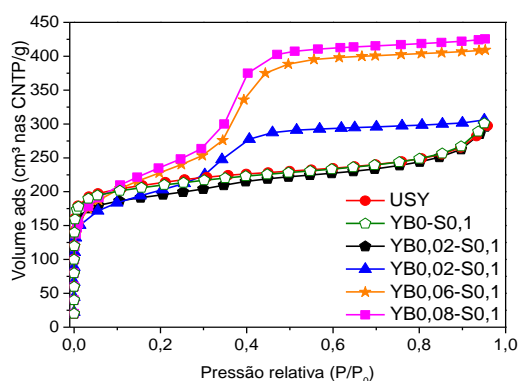


Figura 7. Isotermas de fisissorção de nitrogênio.

Tabela 5. Propriedades texturais das amostras modificadas variando a concentração de base.

| Amostra | V_{total}^1 | V_{micro}^2 | V_{meso}^3 | S_{ext}^2 |
|------------|---------------|---------------|--------------|-------------|
| USY | 0,395 | 0,239 | 0,156 | 208 |
| YB0,0-S0,1 | 0,396 | 0,242 | 0,154 | 186 |
| YB0,02- | 0,367 | 0,199 | 0,168 | 209 |
| YB0,04- | 0,464 | 0,129 | 0,334 | 420 |
| YB0,06- | 0,627 | 0,095 | 0,532 | 591 |
| YB0,08- | 0,649 | 0,077 | 0,572 | 661 |

$$^1p/p_0=0,85 \quad ^2t\text{-plot} \quad ^3V_{meso}=V_{total}-V_{micro}$$

Pela análise da Tabela 5 e Figura 7 observa-se que quando a modificação foi conduzida sem a presença da base, verificou-se que não ocorreu

formação de mesoporosidade. Isto indica que a formação de espécies SiO^- por meio da quebra das ligações Si-O-Si pela ação de uma base é fundamental para a formação de mesoporos.

Pode-se correlacionar que quanto maior a concentração de NaOH utilizada no tratamento, maior a quantidade de mesoporos no material. Além disso, nota-se que o aumento do volume de mesoporos foi acompanhado pela diminuição do volume de microporos (Tabela 5).

Por meio da análise da distribuição de diâmetro de mesoporos apresentadas na Figura 8, nota-se uma distribuição estreita centrada em torno de 3 nm para as amostras modificadas. Conforme se aumentou a concentração do tratamento alcalino durante a modificação, maior foi o volume de mesoporos gerados.

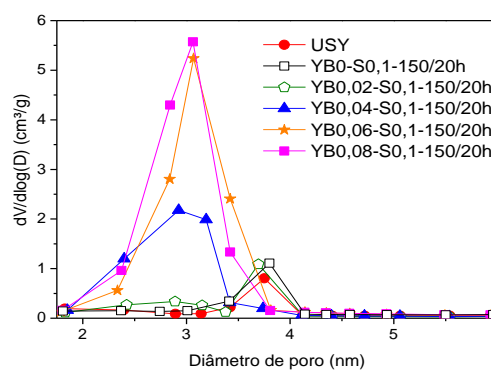


Figura 8. Distribuição de tamanho de mesoporos pelo método BJH no ramo da dessorção.

Os perfis de DTP-NH₃ (Figura 9) possuem dois picos, o primeiro centrado em torno de 208-217°C e o segundo localizado em torno de 325-360°C. O pico em temperaturas menores é referente a espécies de NH₃ adsorvido em NH₄⁺, o pico a temperaturas maiores é atribuído aos locais ácidos.

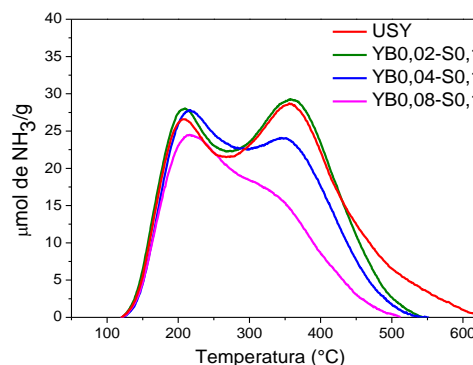


Figura 9. DTP-NH₃.

Pela análise da quantidade dessorvida de amônia em temperaturas mais elevadas, representada na Tabela 6, nota-se que a amostra comercial (USY) apresenta maior quantidade de sítios ácidos em relação às amostras modificadas, portanto o processo de modificação na presença de

surfactantes diminui a quantidade de sítios, conforme verificado por Chal et al. (2010) [2] e Sachse et al. (2015) [8].

Tabela 6. Quantificação acidez total

| Amostra | T (°C) | NH ₃ ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$) | NH ₃ Total (μmol) | Si/Al |
|-------------|--------|--|---|-------|
| USY | 209 | 101 | 547 | 14 |
| | 358 | 446 | | |
| YB0,02-S0,1 | 208 | 144 | 535 | 15 |
| | 358 | 391 | | |
| YB0,04-S0,1 | 216 | 115 | 462 | 14 |
| | 350 | 347 | | |
| YB0,08-S0,1 | 216 | 99 | 344 | 14 |
| | 325 | 245 | | |

Pela análise da Figura 10, verifica-se que os espectros de RMN de ²⁷Al de todas as amostras apresentam os sinais localizados em: 0 ppm, atribuído ao alumínio octaédrico (Al^{VI}), em 60 ppm referente a alumínio tetracoordenado na estrutura zeolítica (Al^{IV}) e em 53 ppm atribuído a alumínio distorcido ou a alumínio tetracoordenado não estrutural, conforme também verificado em outro trabalho [11]. Os espectros indicam que o aumento da concentração de NaOH ocasionou a redução do alumínio tetracoordenado na estrutura zeolítica e o aumento do alumínio tetracoordenado não estrutural.

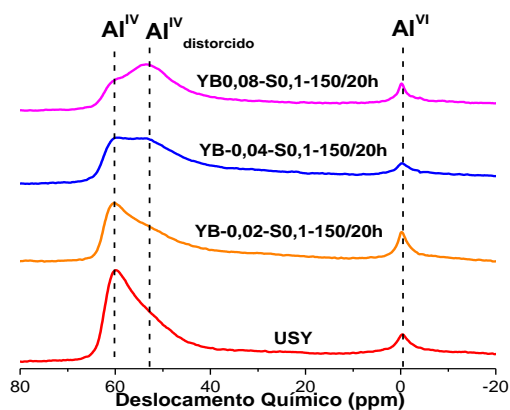


Figura 10. Espectros de RMN de ²⁷Al das amostras modificadas e calcinadas.

Determinou-se um rendimento de 97,6% para a modificação realizada nas condições mais severas. Também foi verificado por meio de ICP que a quantidade de silício presente no filtrado foi insignificante, uma vez que representa 0,07% do silício presente na zeólita de partida. Conciliando a constância da razão Si/Al global (Tabela 6) com o alto rendimento da modificação e a quantidade de silício no filtrado, verificou-se que não ocorre

dessilicalização significativa nesta metodologia, sendo esta uma vantagem, visto que outras técnicas destrutivas como a dessilicalização e desaluminização causam perda de material.

4. Conclusões

A metodologia proposta para geração de mesoporos na zeólita USY na presença do CTAB foi eficiente. A presença do surfactante é fundamental uma vez que impede a dissolução total dos cristais da zeólita durante a modificação, promove a formação de mesoporos com diâmetro uniforme e impede a dessilicalização significativa. O tratamento alcalino também é essencial, uma vez que sem a presença da base nenhuma mesoporosidade foi gerada. Ou seja, para a formação de mesoporosidade na zeólita USY é necessária à presença simultânea do meio básico e do surfactante CTAB.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro.

6. Referências

- [1] G. Giannetto. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica (Eds.), 1990.
- [2] R. Chal, T. Cacciaguerra, S. van Donk, C. Gérardin, *Chem. Comm.*, 46 (2010) 7840-7842.
- [3] J. Pérez-Ramírez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, J. C. Groen, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 2530-2542.
- [4] D. Verboekend, N. Nuttens, R. Locus, J. Van Aelst, P. Verolme, J. C. Groen, J. Pérez-Ramírez, B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016) 3331-3352.
- [5] I. I. Ivanova, E. E. Knyazeva, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 3671-3688.
- [6] K. Li, J. Valla, J. Garcia-Martinez, *Chemcatchem*, 6 (2014) 46-66.
- [7] J. García-Martínez, M. Johnson, J. Valla, K. Liand, J. Y. Ying, *Catalysis Science & Technology*, 2, (2012) 987-994.
- [8] A. Sanchse, A. Grau-Atienza, E. O Jardim, N. Linares, M. Tomes, J. García-Martínez, *Crystal Growth e Design*, 17 (2017), 4043-4490.
- [9] I.I. Ivanova, A. S. Kuznetsov, O. A. Ponomareva, V. V. Yuschenko, E. E Knyazeva. *Studies In Surface Science And Catalysis*, 158 (2005)121-128.
- [10] J. Y. Ying, J. García-Martínez, US20050239634 (2005).
- [11] J. Van Aelst, M. Haouas, E. Gobechiya, K. Houthoofd, C. E. A Kirschhock, P. Jacobs, J.A. Martens, B.F. Sels, F. Taulelle. *The Journal Of Physical*, 118 (2014), 22573-22582.

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE Co EN CATALIZADORES DE CoMo/Al₂O₃-TiO₂ EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE FENOL

J. A. Tavizón Pozos*, J. A. de los Reyes Heredia

Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Ciudad de México 09340, México.

**E-mail: tavizon.pozos@xanum.uam.mx*

Resumen

Los soportes de óxido mixto de Al₂O₃-TiO₂ (relación molar Al/Ti=2) usados en catalizadores de hidrotreatmento, han mostrado una disminución de las interacciones metal-soporte respecto a sus similares de alúmina. De tal forma que la dispersión y estructura de las especies metálicas impregnadas dependen de dichas interacciones y se ha visto que se favorece el grado de promoción y la formación de la fase activa "CoMoS", dando como resultado incremento en la actividad catalítica en la hidrodeseoxigenación de fenol. Con base en esto, este trabajo estudió la optimización del grado de promoción en el soporte de Al₂O₃-TiO₂ variando la relación Co/(Co+Mo). Se encontró que la relación Co/(Co+Mo)=0.2 es óptima para este tipo de soportes mostrando una actividad 80 % mayor cuando Co/(Co+Mo)< 0.2 y 30 % mayor para Co/(Co+Mo)>0.2. Esto se atribuyó a que, a esta relación, se favorece la formación especies de Co en coordinación octaédrica, las cuales promueven en mayor grado a los cristallitos de MoS₂. Así mismo, se encontró que, al aumentar la cantidad de Co, también lo hizo la selectividad hacia la ruta de hidrogenación, de tal forma que un exceso de Co provoca la dispersión y formación de fase Co₉S₈.

Palabras clave: Al₂O₃-TiO₂, hidrodeseoxigenación, fenol, cobalto, CoMoS

Abstract

The mixed oxide supports of Al₂O₃-TiO₂ (molar ratio Al / Ti = 2) used in hydrotreating catalysts, have shown a decrease in the metal-support interactions respect to their similar of alumina. Hence, the dispersion and structure of the impregnated metallic species depend on these interactions and it has been seen that the promotion degree and the active phase "CoMoS" formation is favored, resulting in an increase in the catalytic activity in hydrodeoxygenation of phenol. On this basis, this work studied the optimization of the promotion degree in the support of Al₂O₃-TiO₂ by varying the ratio Co/(Co + Mo). It was found that the Co/(Co + Mo)=0.2 ratio is optimal for this type of supports, showing 80% more activity when Co/(Co + Mo)<0.2 and 30% higher when Co/(Co + Mo)>0.2. This was attributed to, at this ratio, octahedral coordinated Co species is favored, which promote in higher degree the MoS₂ crystallites. Furthermore, it was found that, when the amount of Co increases, so the selectivity towards the hydrogenation route, in a way that an excess of Co causes the dispersion and formation of Co₉S₈ phase.

Keywords: Al₂O₃-TiO₂, hydrodeoxygenation, phenol, cobalt, CoMoS

1. Introducción

Debido a la disminución de los precios de petróleo, la competitividad actual y a la creciente necesidad de fuentes de energía renovables y limpias, el uso de aceite de pirólisis derivado de la biomasa ha llamado la atención. Adicionalmente de ser renovable, las cantidades de nitrógeno y azufre son prácticamente despreciables, y no entra en competencia con fuentes alimenticias. Esto le brinda potencial para ser sustituto de combustibles fósiles. Sin embargo, los aceites de pirólisis contienen alrededor de 40 %p/p de compuestos oxigenados que lo vuelven térmicamente inestable, altamente viscoso, inmiscibles con otros hidrocarburos y corrosivos. Además, su valor calorífico es menor al de los hidrocarburos [1]. Por lo tanto, el oxígeno presente en las moléculas debe ser removido para la adecuada transformación de los hidrocarburos en combustible de alta calidad. Así, la hidrodesoxigenación (HDO) parece ser un proceso eficiente para la eliminación del oxígeno de las cargas de hidrocarburos. Este proceso se lleva a cabo mediante el rompimiento de los enlaces C-O en amplios rangos de presión (0.1-20 MPa de H₂) y temperatura (273-773 K) [2].

De los distintos compuestos oxigenados que puede haber en las mezclas de aceites de pirólisis (alcoholes, cetonas, aldehídos, etc.) los compuestos fenólicos, guayacoles y catecoles son considerados como los más refractarios en la HDO. No obstante, el fenol puede ser usado como molécula modelo para este tipo de compuestos ya que ayuda a obtener información sobre las funcionalidades de los catalizadores de manera concisa. Así mismo, sirve como base para la comprensión de los mecanismos de reacción de moléculas predecesoras más complejas como el catecol o guayacol [3-6]. Se ha encontrado que la HDO de fenol se lleva a cabo por dos rutas: desoxigenación directa (DDO), que involucra la ruptura del enlace C-O por hidrogenólisis, y la desoxigenación indirecta, vía la pre-hidrogenación del anillo aromático (HYD) [7].

Los catalizadores sulfurados CoMo/Al₂O₃ han mostrado ser efectivos en reacciones de hidrodesoxigenación, presentando alta selectividad hacia la ruta de desoxigenación directa. Sin embargo, la presencia de agua y compuestos oxigenados inherentes a la reacción de hidrodesoxigenación ocasionan desactivación de las especies activas sulfuradas [3,8]. Para evitar esto, se ha empleado el uso de un agente sulfurante que contribuye en la recuperación de los sitios activos y disminuye la desactivación del catalizador [9]. Adicionalmente, la acidez del soporte Al₂O₃ ocasiona la adsorción del fenol sobre

la superficie y da lugar a la formación de coque. Como resultado, el catalizador sufre la desactivación de la fase activa por deposición del coque [8].

Con el fin de disminuir estos problemas, se han evaluado soportes alternativos [10]. En este sentido, el uso de óxidos mixtos ha llamado la atención. Particularmente, el óxido mixto Al₂O₃-TiO₂ como soporte en catalizadores CoMoS presentó mejoras significativas en las propiedades texturales en comparación a los soportes de alúmina y titanía [11]. Además, los catalizadores de CoMoS soportados en el óxido mixto de Al₂O₃-TiO₂ sintetizado por el método sol-gel con una relación atómica Al/Ti=2 (llamado "AT2"), mostró un aumento en la actividad catalítica de la HDO de fenol del doble respecto a su similar soportado en alúmina. Así mismo, este catalizador demostró menor inhibición en la velocidad de la reacción por la competencia por los sitios activos por parte del fenol y el agente sulfurante [6]. Esto se atribuyó a la disminución en la interacción metal-soporte debido a la presencia de la titanía. Como consecuencia, se obtuvo una mayor fracción de especies oxo-metálicas soportadas de coordinación octaédrica de Mo (MoO_x^{Oh}), la cuales se reducen de manera más fácil y por ende existe la presencia de mayor número de sitios activos. Así mismo, el grado de promoción y la selectividad hacia la ruta de DDO fueron mayores en el catalizador soportado en AT2, indicando que, de manera similar al Mo, las especies de Co en coordinación octaédrica juegan un papel importante en la formación de la fase CoMoS (promoción) y en las vacantes de azufre que tiene la función de sitios activos [6].

Así, para entender mejor el grado de promoción y lograr la optimización de los catalizadores soportados en óxido mixto Al₂O₃-TiO₂ (AT2), este trabajo tiene como objetivo elucidar el efecto de la carga de Co en los catalizadores CoMo/AT2.

2. Experimental

Se prepararon catalizadores CoMo/AT2 con una carga metálica de 15% p/p y una relación atómica Co/(Co+Mo)= 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. El óxido mixto Al₂O₃-TiO₂ (Al/Ti=2; llamado "AT2"), se sintetizó por el procedimiento descrito previamente por Escobar y col.[11]. El soporte sintetizado se impregnó sucesivamente con Mo y Co usando la técnica de humedad incipiente. Para ello se emplearon soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] y nitrato de cobalto [Co(NO₃)₂·6H₂O]. Todos los reactivos fueron proveídos por Sigma-Aldrich.

Posteriormente a cada etapa de impregnación los catalizadores reposaron por 12 h a condiciones ambientales, se secaron a 357 K y finalmente se calcinaron a 673 K por 4 h en aire estático.

El área superficial, volumen y diámetro de poro del soporte se determinó a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ (77 K) obtenida en un equipo Quantachrome ASiQ C. La geometría de coordinación de los compuestos oxo-metálicos soportados se determinó a partir de sus respectivos espectros de reflectancia difusa UV-vis (RD UV-vis). Estos fueron obtenidos en un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 35 equipado con una esfera de reflectancia PE-Labsphere.

Los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores CoMo calcinados se llevaron a cabo en un equipo AMI-80 equipado con un detector de conductividad térmica. En cada experimento se utilizó 0.1 g de muestra, 35 mL·min⁻¹ de (10 % vol.)H₂/Ar y una rampa de calentamiento de 15 K·min⁻¹. Previamente al análisis, las muestras se trataron a 300°C en Ar para eliminar compuestos adsorbidos en la superficie.

La actividad catalítica y los rendimientos hacia cada producto se evaluaron en la hidrodeseoxigenación de fenol. Previo a la evaluación catalítica, los catalizadores calcinados se activaron mediante su sulfuración. El proceso de sulfuración se realizó con una mezcla (10 % vol.) H₂S/H₂ a 673 K durante 2 h. Enseguida, los catalizadores sulfurados se adicionaron a la mezcla de reacción bajo atmósfera inerte de N₂. La mezcla de reacción estuvo compuesta por fenol (500 ppm de oxígeno), 0.1 g de catalizador sulfurado, CS₂ como agente sulfurante (100 ppm de azufre), decano como estándar interno y dodecano como solvente.

La reacción se llevó a cabo en un reactor de tanque agitado de alta presión, por lotes, a 593 K, 5.4 MPa (H₂) y agitación vigorosa (>1000 rpm). El reactor fue equipado con una turbina difusora de gas, baffles, válvulas de muestreo líquido, de alimentación de gas a alta presión y desfogue. Además, de contar con control analógico de presión y control electrónico de temperatura. Durante la reacción se tomaron alícuotas de la mezcla de reacción (< 5 % en volumen total) a diferentes intervalos de tiempo. Los productos de reacción se cuantificaron por cromatografía de gases en un Agilent 7820A equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar CP Sil 5 CB.

3. Resultados y discusión

Las propiedades texturales de los soportes se presentan en la Tabla 1. El soporte mostró un material mesoporoso con alta área superficial y con diámetro y volumen de poro adecuados para el proceso de hidrotratamiento.

Tabla 1. Propiedades texturales del soporte AT2 calcinado a 773 K.

| Soporte | S _{BET} [m ² ·g ⁻¹] | V _p [cm ³ ·g ⁻¹] | d _p [nm] |
|---------|---|--|---------------------|
| AT2 | 359 | 1.1 | 7.7 |

Los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores CoMo calcinados soportados se muestran en la Figura 1. La banda localizada entre 200-360 nm fue asignada a la transferencia de carga O²⁻→Mo⁶⁺. Sin embargo, la transferencia de carga O²⁻→Ti⁴⁺ también se encuentra en ese dominio, lo que no permitió determinar con precisión los cambios en coordinación de las especies MoO_x soportadas. No obstante, fue posible observar las bandas de transmisión de las especies Co²⁺ en todas las muestras. Ahora bien, entre los 400 y 450 nm se ubica una banda relacionada con Co²⁺ en coordinación octaédrica (Co^{Oh}) [12]. Posteriormente, las bandas ubicadas en 540, 580 y 614 nm se han asociado a especies tetraédricas de Co²⁺ (CoTh) [13]. y finalmente la banda ubicada entre los 650 y 750 nm está relacionada con Co en coordinación octaédrica Co₃O₄ [14]. El aumento en la cantidad de Co provocó un notorio desplazamiento a mayores longitudes de onda, así como un incremento en la intensidad de las bandas que puede estar asociado con el incremento de las especies octaédricas y tetraédricas debido al aumento en la carga.

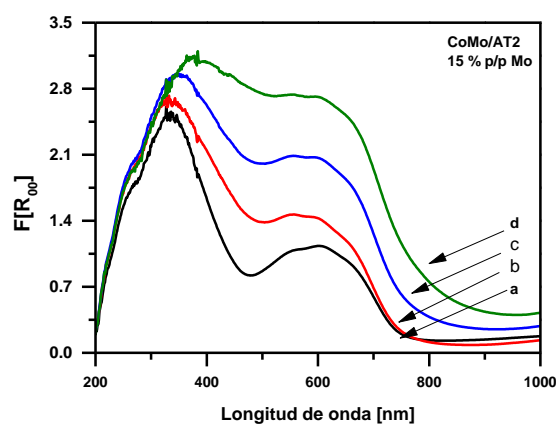


Figura 1. Espectros de reflectancia difusa de UV-vis de los catalizadores oxidados de CoMo/AT2 con 15 % p/p de Mo en función de la relación Co/(Co + Mo)= a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4.

Los perfiles de reducción de los catalizadores de CoMo soportados en AT2 en estado óxido se muestran en la Figura 2.

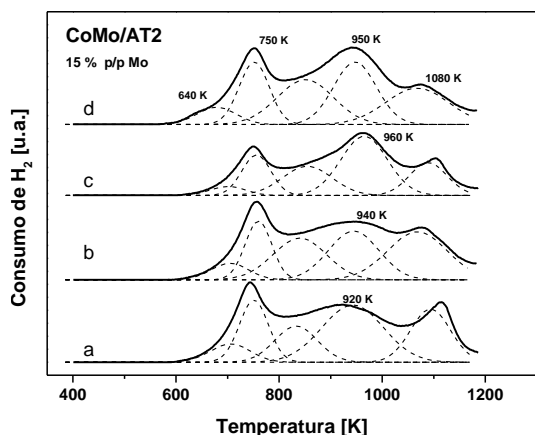


Figura 2. TPR de los catalizadores de CoMo/AT2 con 15 % p/p de Mo en función de la relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$ calentados a 673 K. $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) =$ a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4.

De manera general los perfiles de TPR expuestos son similares entre sí y muestran tres picos de reducción: alrededor de los 750 K, otro alrededor de los 950 K y finalmente uno arriba de los 1000 K. Mediante la descomposición de estos picos se encontraron cinco picos adicionales. El primer pico ubicado a menos de 700 K corresponde a la reducción del $\text{Co}^{\text{Oh}} \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$. El segundo pico, ubicado alrededor de 700 K, corresponde a la reducción de $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ [14,15]. Posteriormente, el tercer pico que está cercano a 850 K, puede asignarse a la reducción de una mezcla de $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ y $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$. El pico que se encuentra alrededor de los 940 K, se debe al Mo que interacciona fuertemente con el soporte y que es más difícil de reducir $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$. Así mismo, este podría contener contribuciones de CoAl_2O_3 . Por último, el pico de alta temperatura (> 1000 K) pertenece a la reducción del soporte [15,16]. Se puede apreciar que no hubo desplazamientos de temperatura en las señales. Sin embargo, en la muestra con $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.4$ se observa un hombro a 640 K, el cual corresponde a Co que se reduce. Este hombro es más visible en esta muestra debido al mayor contenido de Co en esta muestra e indicaría la segregación del Co_3O_4 . El segundo pico principal, mostró un ligero aumento en la temperatura conforme aumentó el contenido de Co. Esto podría ser debido a las contribuciones del Co^{Th} que está interactuando fuertemente con el soporte. La muestra $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.1$, que mostró el segundo pico en 930 K, podría indicar que, debido a la baja concentración de Co, este interacciona más con el Mo y daría lugar a una cantidad de

especies Co^{Oh} significativa. Es decir, este pico corresponde más a Mo interaccionando fuerte con el soporte y tiene pocas contribuciones por Co. Como se mencionó en los análisis de DRS-UV vis, la cantidad de Co no es suficiente para promover todas las láminas y no presenta la misma promoción que las demás muestras. En el caso de una relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) > 0.2$, las especies Co^{Th} serían más abundantes y eso explicaría el desplazamiento a mayores temperaturas de reducción.

La velocidad de reacción de HDO de fenol respecto a la variación de la concentración de Co se expone en la Figura 3.

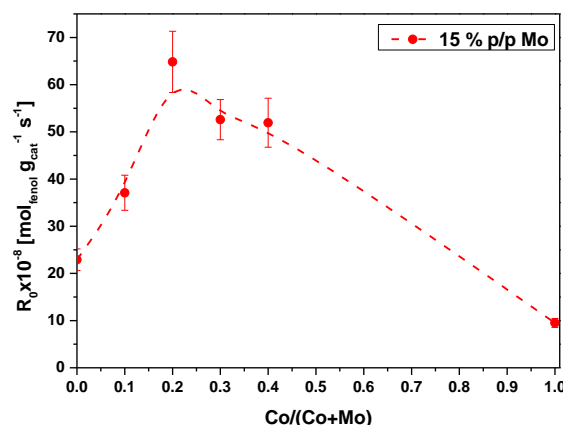


Figura 3. Velocidades iniciales de reacción de la HDO de fenol respecto a la variación de concentración de Co en los catalizadores promovidos CoMo/AT2 a 5.5 MPa, 593 K y 100 ppm S.

Como se puede observar en la Figura 3, al incrementar la cantidad de Co en los catalizadores la velocidad inicial de reacción muestra un máximo con una relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.2$. A esta relación atómica, el factor de promoción es de 2.8 respecto al catalizador sin promover. Así mismo, se observa el efecto promotor del Co, ya que al agregarlo en una proporción de $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.1$, la velocidad inicial de la reacción aumentó 1.60 veces. Por otro lado, con una relación de $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.3$ la promoción disminuyó 0.8 veces respecto al máximo. Finalmente, al aumentar la cantidad de Co en una relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.4$, se apreció, que respecto al máximo, la velocidad inicial es 0.8 veces menor.

Como se observa en la Tabla 2, la relación de las rutas DDO y HYD disminuyó con el aumento de Co en la carga. Al estar el Co en bajas concentraciones ($\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.1$; entre 0.7 y 1 % p/p de Co), promueve los sitios activos responsables de la hidrogenólisis ya se posiciona en los bordes de S de las láminas de MoS_2 [1]. No

obstante, esta promoción podría ser insuficiente de tal forma que la actividad es menor. Cuando se presentó una relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.2$ (2.5 %p/p de Co), que mostró ser un máximo en la promoción, el Co generaría en mayor cantidad la fase CoMoS, lo que significa mayor sulfuración de la fase activa y resulta en un incremento en la actividad.

Tabla 2. Relación de las rutas de desoxigenación directa (DDO) e hidrogenación (HYD) al 20 % de conversión para el catalizador de CoMo con 15 % p/p de Mo en función de la variación de la cantidad de Co sulfurado a 673 K.

| Co/(Co+Mo) | DDO/HYD |
|------------|----------------|
| 0.1 | 1.75 ± 0.1 |
| 0.2 | 1.60 ± 0.1 |
| 0.3 | 1.36 ± 0.1 |
| 0.4 | 1.27 ± 0.1 |

Ya que algunas láminas de MoS_2 quedan sin promover y se presenta mayor cantidad de Co_9S_8 en comparación con el catalizador anterior, da lugar al ligero aumento en la HYD. Cuando la relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) > 0.2$ (3 – 6 % p/p de Co), se forma mayor cantidad de Co_9S_8 , que tiene menor actividad que MoS_2 y CoMoS, pero aporta suficiente carácter metálico para producir ciclohexano. Así mismo, es posible que algunas láminas de MoS_2 no se promovieron adecuadamente por las interacciones del Co con el soporte, es decir, que el Co en exceso puede tener mayor interacción con el soporte que con el Mo y se dispersa o forma aluminatos. Estos resultados de actividad catalítica pueden correlacionarse con la cantidad de especies de Co en coordinación octaédrica o tetraédrica como se muestra en la Figura 4.

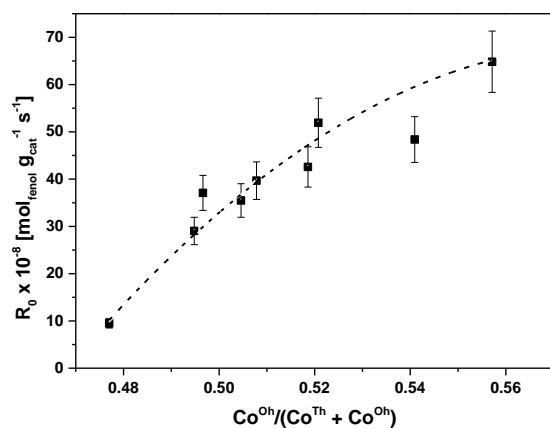


Figura 4. Correlación de la velocidad inicial de reacción de la HDO de fenol a 5.5 MPa, 593 K y 100 ppm de S con la fracción de cobalto octaédrico de los catalizadores de 15 % p/p Mo.

Los resultados muestran que al incrementar el contenido de Co octaédrico la velocidad de reacción también aumenta. Esto es debido a que el Co^{Oh} usualmente está presente como Co_3O_4 el cual se transforma en Co_9S_8 y además daría lugar a la fase CoMoS por su cercanía con los bordes de MoS_2 . Esto podría indicar que, a bajas cargas de Co, éste se dispersa y forma especies Co^{Th} que interactúan fuertemente con el soporte de tal forma que se dificulta su sulfuración y algunas podrían migrar de la superficie a la matriz del soporte para formar aluminatos de cobalto.

Cuando el Co está en una relación ($\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})=0.2$), interactúa más con la fase óxido el Mo que con el soporte, así en la sulfuración da lugar a la fase CoMoS II durante la sulfuración y consecutivamente la formación de sitios necesarios para llevar a cabo la HDO de fenol. Si bien una parte migra al soporte, su fracción es menor que cuando hay bajas concentraciones de Co. Así mismo, una fracción de Co formaría Co_9S_8 .

En el caso donde hay mayor cantidad de Co ($\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})=0.3, 0.4$), una parte interactúa con la fase MoS_2 para formar la fase CoMoS. No obstante, debido a que en este caso hay más Co en la carga, una mayor fracción que en el caso anterior migra hacia el soporte de tal forma que deja de ser activo. Así mismo, la mayor fracción del Co, forma Co_9S_8 de tal forma que la ruta HYD aumenta ligeramente en comparación con los dos casos anteriores.

4. Conclusiones

Al adicionar Co a los catalizadores de Mo incrementa la actividad significativamente que resulta en un comportamiento tipo volcán respecto a la cantidad de Co con un máximo en la relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})=0.2$ la cual tiene un índice de promoción de 2.6 respecto al catalizador sin Co. El aumento en la cantidad de Co, da lugar a mayor cantidad de la fase Co_9S_8 que provoca que la ruta de HYD sea superior en la HDO de fenol.

La relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.1$ mostró mayor selectividad a la ruta de DDO debido la menor formación de Co^{Th} respecto a Co^{Oh} . Durante la sulfuración, el Co^{Oh} formado no promueve todas las láminas, de tal forma que la fase MoS_2 es más abundante que a mayores valores de esta relación atómica. Posteriormente, la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})=0.2$ mostró un máximo en la actividad debido a que el Co se encuentra principalmente como Co^{Oh} que durante la sulfuración interactúa con el Mo y genera la fase

CoMoS II. El Co^{Oh} que no forma parte en la fase CoMoS y se encuentra segregado, da lugar a Co₉S₈ de tal forma que la selectividad hacia HYD se incrementa respecto al caso con menor contenido de Co.

En las relaciones Co/(Co + Mo) > 0.2 el exceso de Co no solo promueve al Mo (Co^{Oh}), sino que también tiene una mayor fracción de CoTh, de tal manera que el Co migra al soporte. Por otro lado, el Co^{Oh} en exceso que no promueve al Mo durante la sulfuración, sino que genera Co₉S₈ que provoca que la selectividad hacia la HYD sea superior.

5. Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero de CONACyT (México) a J.A. Tavizón-Pozos con la beca número 221991 y a este trabajo mediante el proyecto de investigación básica 237 857.

6. Referencias

- [1] E. Furimsky, Catal. Today 217 (2013) 13
- [2] E. Furimsky, Appl. Catal. A Gen. 199 (2000) 147
- [3] O.İ. Şenol, E.-M. Ryymin, T.-R. Viljava, A.O.I. Krause, J. Mol. Catal. A Chem. 277 (2007) 107
- [4] M.L. Honkela, T.-R. Viljava, A. Gutierrez, A.O.I. Krause, *Chapter 11 Hydrotreating for Bio-Oil Upgrading*, in *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, The Royal Society of Chemistry, (2010) 288
- [5] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet, Appl. Catal. B Environ. 101 (2011) 239
- [6] J.A. Tavizón-Pozos, V.A. Suárez-Toriello, P. del Ángel, J.A. de los Reyes, Int. J. Chem. React. Eng. 14 (2016) 1211
- [7] B.S. Gevert, J.-E. Otterstedt, F.E. Massoth, Appl. Catal. 31 (1987) 119
- [8] A. Popov, E. Kondratieva, L. Mariey, J.M. Goupil, J. El Fallah, J.-P. Gilson et al., J. Catal. 297 (2013) 176
- [9] E.-M. Ryymin, M.L. Honkela, T.-R. Viljava, A.O.I. Krause, Appl. Catal. A Gen. 389 (2010) 114
- [10] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, Appl. Catal. B Environ. 101 (2011) 246
- [11] J. Escobar, J. Antonio De Los Reyes, T. Viveros, Appl. Catal. A Gen. 253 (2003) 151
- [12] J. Vakros, C. Papadopoulou, G.A. Voyiatzis, A. Lycourghiotis, C. Kordulis, Catal. Today 127 (2007) 85
- [13] C. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, J. Colloid Interface Sci. 261 (2003) 146
- [14] D. Nikolova, R. Edreva-Kardjieva, M. Giurginca, A. Meghea, J. Vakros, G.A. Voyiatzis

et al., Vib. Spectrosc. 44 (2007) 343

[15] C. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, G.A. Voyiatzis, C. Kordulis, J. Colloid Interface Sci. 274 (2004) 159

[16] P. Arnoldy, M.C. Franken, B. Scheffer, J.A. Moulijn, J. Catal. 96 (1985) 381

DESIDROGENAÇÃO DO ETANOL SOBRE CATALISADORES DE COBRE SUPPORTADOS EM ÓXIDOS DE Al-Mg POROSOS

Davi D. Petrolini^{a,*}, Wellington H. Cassinelli^b, Cristiane A. Pereira^c, Ernesto A. Urquieta-González^c, Leandro Martins^a

^a Instituto de Química, UNESP - Univ Estadual Paulista, Rua Prof. Francisco Degni 55, 14800-900 Araraquara, SP, Brasil

^b Instituto Federal de São Paulo - Campus Avaré, Av. Professor Celso Ferreira da Silva, 1333, Jardim Europa, 18707-150, Avaré, SP, Brasil

^c Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia - Univ. Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luis, km 235, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

*E-mail: davipetrolini@gmail.com

Resumo

Os óxidos mistos de alumínio e magnésio (AlMgO) preparados por meio do método sol-gel mediado por emulsão, como moldes para formação poros, e foram impregnados com cobre (10 % em massa) por via úmida (Cu/AlMgO). Um catalisador AlMgO de referência (sem os moldes) e impregnado com cobre foi preparado para comparação. O uso da emulsão foi essencial para obter materiais com uma estrutura porosa melhorada, avaliada por meio da porosimetria por intrusão de mercúrio e fisissorção de nitrogênio. Adicionalmente, realizaram-se as caracterizações de acidez e basicidade dos catalisadores por temperatura programada de NH₃ e CO₂, respectivamente, em que os números sítios ácidos e básicos diminuíram quando os suportes AlMgO foram impregnados com cobre. Os sítios e a dispersão de cobre sobre os suportes foram avaliados por temperatura programada de redução (H₂-TPR) e quimissorção de N₂O, em que o catalisador poroso demonstrou-se com mais sítios disponíveis e mais dispersos na superfície do material. A informação sobre a proporção de espécies de cobre (Cu²⁺, Cu⁺, Cu⁰) foi obtida por H₂-TPR na medida *in situ* de XANES. O catalisador poroso Cu/AlMgO-P apresentou a maior relação entre Cu⁺/Cu⁰, e, assim, foi o material com maior atividade catalítica na desidrogenação do etanol.

Palavras chave: Emulsão, catalisador poroso, espécies de cobre, desidrogenação do etanol.

Abstract

Mixed aluminum and magnesium oxides (AlMgO) prepared by means of an emulsion-mediated sol-gel method, as template for pore formation, were impregnated copper (10 % wt.) by incipient wetness method (Cu/AlMgO). A reference AlMgO catalyst (without templates) and impregnated with copper was prepared for comparison. The use of the emulsion was essential to obtain the materials with an improved porous structure, which was evaluated by mercury intrusion porosimetry and nitrogen physisorption. In addition, the acid and base characterization of the catalyst was performed by programmed temperature of NH₃ and CO₂, respectively, which the numbers of acid and base sites decreased when the AlMgO support were impregnated with copper. The sites and the copper dispersion on the supports were evaluated by programmed reduction temperature (H₂-TPR) and N₂O chemisorption, where the porous catalyst was shown with more available sites and more dispersed on the surface of the material. The information of the proportion of copper species (Cu²⁺, Cu⁺, Cu⁰) was obtained by H₂-TPR in the *in situ* XANES measurement. The Cu/AlMgO-P porous catalyst showed the highest Cu⁺/Cu⁰ ratio, and thus was the material with the highest catalytic activity in the ethanol dehydrogenation.

Keywords : Emulsion, porous catalyst, copper species, ethanol dehydrogenation.

1. Introdução

Os óxidos mistos derivados da estrutura hidrotalcita tem recebido bastante atenção como suporte para a impregnação de cobre, com aplicação em diversas reações catalíticas [1-4]. Após o tratamento térmico, obtém-se óxidos com várias propriedades únicas. Entre estas, a formação de materiais com alta área superficial e dispersão uniforme do metal impregnado [2, 3]. Há relatos que o efeito sinérgico entre os cátions metálicos em óxidos mistos podem adicionar resistência à formação de coque (desativação reversível) e sinterização (desativação irreversível) das partículas de Cu. A desativação reversível é um obstáculo geralmente causado pela acidez do suporte. Os sítios ácidos promovem o bloqueio dos poros e dos sítios ativos do catalisador. Neste contexto, as propriedades ácidas podem ser modificadas usando os óxidos mistos derivados da hidrotalcita que possuem propriedades ácidas e básicas [1, 4].

Os óxidos mistos de alumínio e magnésio, derivados da hidrotalcita, tem sido amplamente utilizados em várias reações catalíticas como suporte de catalisador [1-4]. No entanto, a síntese convencional ou mal controlada destes materiais provoca a formação de diferentes tamanhos de partículas de Cu. Por exemplo, no suporte, que podem então aglomerar e diminuir o espaço entre partes, o que causa desativação irreversível. Para aplicações mais avançadas, o controle de tamanhos de poros em diferentes escalas tornou-se necessário. Um método usado em trabalhos anteriores [5, 6] para produzir catalisadores com macro/mesoporos, é a combinação da transição sol-gel com a emulsão, que atua como um molde, no qual uma fase não polar é dispersa em uma fase aquosa. Os precursores inorgânicos organizam-se em torno das gotículas da fase não polar e, em seguida, são gelificantes quimicamente o sol. A remoção de gotículas com a secagem e calcinação cria a estrutura porosa em diferentes escalas [5, 6].

Neste trabalho, será avaliado como as propriedades texturais e ácido-base dos óxidos mistos de alumínio e magnésio impregnados com Cu influenciam no desempenho catalítico. Esses materiais serão aplicados na reação de desidrogenação do etanol, no qual as espécies de cobre demonstra um papel importante na produção de substâncias com alto valor agregado, como H₂, acetaldeído e acetato de etila, como já relatado [2, 3]. Trabalhos da literatura [2, 3] afirmam que os catalisadores de cobre suportados na forma reduzida (Cu⁰) são os mais ativos para reação de desidrogenação do etanol. No entanto, estudos recentes mostram que a presença de Cu⁺ intermediário, em uma relação Cu⁺/Cu⁰, influencia

diretamente a atividade e a seletividade da reação [2, 3]. Combinando as propriedades do Cu com as propriedades porosas e ácido-básicas do suporte, espera-se obter um catalisador com alta atividade e seletividade na reação de desidrogenação do etanol.

2. Experimental

2.1. Preparação do catalisador.

Os óxidos mistos de alumínio e magnésio porosos e não poroso (AlMgO), com fração molar de Al/Mg = 0,5, foi obtido por método sol gel. A síntese dos óxidos porosos envolveu o uso de tri-sec-butóxido de alumínio (Al(i-But)₃) e nitrato de magnésio. A montagem do sistema emulsionado ocorreu pela utilização simultânea de alceno linear (n-C₁₂H₂₆), um copolímero de bloco não ionico Pluronic P123 (20 EO: 70 PO: 20 EO, MM. de 5826 g/mol) e etanol como solvente. O Pluronic P123 e o alceno linear são denominados agentes direcionadores orgânicos de estrutura de poros (PSDA).

A dispersão do n-dodecano em etanol ocorreu à temperatura ambiente. A composição final do sol foi: 0,01 Pluronic: x (Al(O-i-But)₃): 1-x Mg(NO₃)₂: 15 de etanol. A adição de uma solução a 29% em peso de hidróxido de amônio gota a gota sob agitação levou à transição sol-gel. As amostras sintetizadas foram calcinadas a 500 °C durante 2 h sob fluxo de ar. Os óxidos mistos porosos e não porosos foram designados como AlMgO-P e AlMgO, respectivamente.

Os catalisadores de cobre, contendo teor de 10 % em massa, foram obtidos por impregnação úmida de óxidos misturados calcinados usando uma solução aquosa de nitrato de cobre. Após a impregnação, as amostras foram calcinadas a 500 °C durante 3 h num forno de mufla convencional.

2.2. Caracterização dos suportes e catalisadores.

A distribuição do tamanho de poros das amostras calcinadas foram determinadas por porosimetria por intrusão com mercúrio usando um instrumento AutoPore III fabricado pela Micromeritics. Antes da análise, as amostras foram desgaseadas a pressão abaixo de 50 μPa. O diâmetro dos poros foi calculado por meio da equação de Washburn utilizando valores de tensão superficial e ângulo de contato de 0,489 N/m e 135°, respectivamente.

Os padrões de difração de raios X das amostras foram registrados usando um difratômetro Siemens D500 equipado com radiação CuKα selecionada por um monocromador de grafite curvo. A varredura do passo foi tomada na faixa de 2θ de 3° - 80°, com o tamanho de passo de 0,02° e tempo de 1 s.

Os valores de área específica (BET), os volumes de poros e a distribuição do tamanho de poros dos óxidos mistos AlMgO e catalisadores de cobre suportados foram registrados por isotermas de

adsorção-dessorção de nitrogênio a -196 °C, com uma pressão relativa variando entre 0,001 e 0,998, utilizando um ASAP 2010 instrumento (Micromeritics). Inicialmente, as amostras foram degaseificadas a vácuo a 200 °C durante 12 h sob vácuo de 10 µPa.

A força dos sítios ácidos e a acidez total dos catalisadores foram determinadas por dessorção programada por temperatura de amônia (NH₃-TPD), utilizando um aparelho Micromeritics AutoChem II 2920. As amostras foram pré-aquecidas a 500 °C sob um fluxo de He durante 45 min e depois resfriadas a 120 °C para a adsorção de NH₃. Um fluxo contendo 10% em volume de NH₃ em He (30 mL/min) foi introduzido durante 30 min, até o equilíbrio de adsorção ser alcançado. O excesso e o NH₃ adsorvido fisicamente foram então purgados a 120 °C sob um fluxo de He durante 60 min. Finalmente, NH₃ foi desorvido em um fluxo de 30 mL/min de He, com aquecimento de 120 a 600 °C a uma taxa de 10 °C/min. A dessorção de NH₃ foi monitorada on-line por um detector de condutividade térmica (TCD).

A força dos sítios básicos e a basicidade total das amostras foram determinadas por dessorção programada por temperatura do dióxido de carbono (CO₂-TPD), as amostras foram pré-tratadas em He (30 mL/min) a 500 °C durante 2 h, para remover a água adsorvida e as espécies de carbonato. Após resfriar a amostra até 50 °C em He, a amostra foi exposta a CO₂ (30 mL/min), CO₂ puro, durante 1 h e, em seguida, submetida a um fluxo de He por 1 h para remover o CO₂ fisissorvido. A dessorção de CO₂ foi monitorada usando um detector de condutividade térmica.

Os perfis de redução a temperatura programada (TPR) dos catalisadores de cobre foram realizados utilizando um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb 2705. Um fluxo de 10% H₂/He (30 ml/min) foi passado através da amostra e a temperatura foi aumentada da temperatura ambiente para 500 °C e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O consumo de H₂ foi registrado usando um detector de condutividade térmica (TCD). Usando o mesmo aparelho TPR descrito acima, realizou-se experimentos de titulação de N₂O para determinar a área de superfície metálica de espécies de cobre dispersas (Cu⁰). As amostras foram previamente reduzidas até 400 °C por 2 h. Em seguida, a amostra foi resfriada a 30 °C e exposta a um fluxo de 1% N₂O/He (30 ml / min) durante 10 min. Um segundo H₂-TPR foi realizado aumentando a temperatura até 500°C, taxa de aquecimento de 10 °C/min sob um fluxo de 5% H₂/He. O consumo de hidrogênio foi utilizado para calcular a quantidade de oxigênio depositada após a quimissorção com N₂O. Foi utilizado um total de 1,46 x10¹⁹ átomos de Cu/m² de

amostra e uma estequiometria de 2Cu/H₂. Não foi observada oxidação significativa em massa para as amostras. A área de superfície de Cu⁰ foi calculada usando a seguinte relação: SA_{Cu⁰} = 6.4955 x 10⁻² x C x D, onde C é a quantidade de Cu (%) e D é dispersão de Cu⁰ (%).

As medidas XANES *in situ* no Cu K-edge (8979 eV) foram realizadas na linha de luz D06A-DXAS do Laboratório Brasileiro de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas-SP, Brasil. A linha de luz D06A-DXAS é equipada com um monocromador de Si (111) curvo de focagem, operando no modo Bragg, para seleção da faixa desejada de comprimentos de onda de raios X (8900 - 9400 eV). As amostras foram preparadas com grânulos de suporte contendo 25 mg de catalisador e colocados em um forno de quartzo tubular (d= 20 mm e comprimento do trajeto de raio X= 440 mm) selados com janelas refrigeradas com kapton para as medidas de transmissão. Os espectros de XANES com resolução de temperatura na borda de Cu K foram adquiridos durante os ensaios de TPR sob um fluxo de H₂/He a 5% (30 ml/min), aquecimento de temperatura ambiente até 250 °C a 10 °C / min (denominado XANES-TPR).

A informação sobre a proporção de espécies de cobre (Cu²⁺, Cu⁺, Cu⁰) durante os ensaios de H₂-TPR com amostras de Cu/AlMgO foi obtida pelo método de combinação linear combinada (LCF). No método LCF, o espectro de absorção de raios X é modelado por ajuste de mínimos quadrados usando uma combinação linear (LCF) de espécies conhecidas (padrões) para se adequar a um espectro desconhecido (amostras).

2.3. Atividade catalítica.

Os testes catalíticos para a reação de desidrogenação do etanol foram realizados usando um sistema de referência de microatividade (PID Eng & Tech) operando em modo de fluxo contínuo à pressão atmosférica. O reator de vidro com leito fixo foi colocado dentro de um compartimento aquecido (hot box) a 180 °C para evitar a condensação de produtos líquidos. Antes da reação, as amostras foram reduzidas *in situ* a 250 °C sob um fluxo de 30 mL.min⁻¹ de uma mistura a 5% de H₂ em N₂ durante 30 min. As medidas foram realizadas 300° C por 6 h, utilizando 150 mg de catalisador. O etanol líquido (99 %) foi alimentado ao reator a uma taxa de fluxo de 0,1 mL.min⁻¹, utilizando uma bomba de HPLC (Modelo 307, Gilson), juntamente com N₂ (30 mL.min⁻¹) como o gás de arraste. Antes de entrar no leito catalítico, esta mistura foi completamente vaporizada e homogeneizada no compartimento quente mantido a 180°C. Durante a reação, o efluente do reator foi analisado *on-line* usando um cromatógrafo de gás (Modelo 2014, Shimadzu)

equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar (Rtx-1, 30 m, 0,32 mm, 1 mm). A conversão de etanol (X), a seletividade para produtos contendo carbono (S), foram calculadas de acordo com Equações (1) e (2), respectivamente. Nas equações acima, F_{in} e F_{out} são os fluxos molares de etanol nas correntes de entrada e saída ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$), respectivamente.

Os valores de energia de ativação aparente (E_a^{ap}) dos catalisadores para a reação de desidrogenação do etanol foram estimadas ajustando os dados experimentais à equação de Arrhenius linearizada. A reação foi realizada entre 160 e 210°C, utilizando as mesmas condições de reação descritas anteriormente, o que garantiu uma conversão de etanol de até 10%.

$$X_{ethanol}(\%) = \frac{F_{in} - F_{out}}{F_{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$S(\%) = \frac{F_{product\ P}}{\sum_{i=1}^n F_{products}} \times 100 \quad (2)$$

3. Resultados e discussão

3.1. Características estruturais dos catalisadores

O efeito dos agentes PSDA (agentes direcionadores orgânicos de estrutura de poros) nas propriedades estruturais e texturais dos catalisadores Cu/AlMgO foi realizado por meio de porosimetria de mercúrio. O efeito da alteração do suporte sobre a distribuição dos tamanhos de poros das amostras impregnadas com cobre é mostrado na Figura 1. Os suportes de alumínio e magnésio foram preparados de duas maneiras: por síntese mediada por emulsão, usada em nossos trabalhos anteriores [5, 6], e apenas por mistura os precursores de alumínio e magnésio sem a adição de qualquer reagente adicional, para servir como referência. A partir da Figura 1 e da Tabela 1, pode-se observar que as amostras impregnadas com Cu usando o método sol gel apresentaram maior distribuição no tamanho e volume dos poros do que as amostras de referência.

A distribuição média do tamanho de poros na faixa dos mesoporos e macroporos dos

catalisadores foi de 0,02 e 1 μm . O volume de meso, macro e total de poros tendem a aumentar à medida que a emulsão foi aplicada ao suporte. A impregnação com 10% em massa das espécies de cobre resultou na redução das porosidades dos materiais.

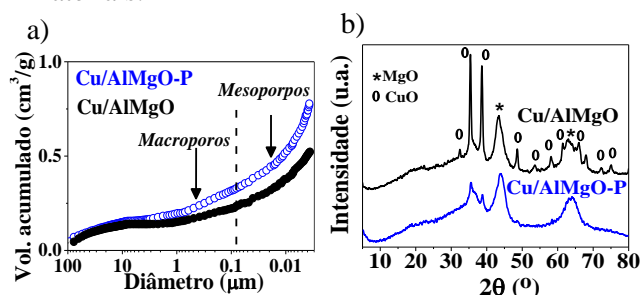


Figura 1- a) Volume acumulado de poros, determinado por porosimetria por intrusão de mercúrio e b) Difractogramas de raios-X para amostras de Cu/AlMgO.

Observou-se uma grande diminuição no volume de poros, adicionando cobre ao material, este fato está relacionado ao bloqueio parcial dos poros, bem como ao colapso das paredes mesoporosas durante o processo de impregnação e calcinação. Na Tabela 1, este evento pode ser verificado para amostras de AlMgO (sem impregnação) e AlMgO-P com água (adição e evaporação de água).

Outras evidências sobre as propriedades de textura dos mesoporos foram fornecidas pelas medidas de fisissorção de nitrogênio e as curvas de distribuição de tamanho de poros, obtidas pela isoterma de dessorção e usando o método BJH (Figura 2). A histerese entre as curvas de adsorção e dessorção é típica da existência de mesoporos, mostrada para o catalisador Cu/AlMgO-P. No entanto, a ausência de um platô na região P/P_0 perto de 1 é uma característica das isotermas do tipo II, muitas vezes observadas para os sólidos em que macroporos também estão presentes. De acordo com a classificação IUPAC, as inclinações suaves das isotermas para as amostras, juntamente com o comportamento não paralelo das curvas de adsorção e dessorção, indicaram um ciclo de histerese H3 distinto. A distribuição dos poros mostrou uma estrutura porosa bem definida para o catalisador

Tabela 1- Área BET, volume dos poros, porosidade, acidez e basicidade.

| Amostra | Volume de poros (mL) | | | Área BET (m^2/g) | Sítios ácidos | Sítios básicos |
|------------------|----------------------|-------|-------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | Meso | Macro | Total | | Total NH_3 (mmol/g) | Total CO_2 (mmol/g) |
| AlMgO | 0.1 | 0.3 | 0.4 | 166 | 0.78 | 0.45 |
| AlMgO-P | 1.8 | 1.9 | 3.7 | 260 | 0.43 | 0.43 |
| Cu/AlMgO | 0.2 | 0.3 | 0.5 | 120 | 0.29 | 0.40 |
| Cu/AlMgO-P | 0.4 | 0.4 | 0.8 | 206 | 0.36 | 0.37 |
| AlMgO-P com água | 0.6 | 0.9 | 1.7 | ... | ... | ... |

poroso com diâmetro de 3,3 nm, de acordo com a Figura 2b. O método de preparação do catalisador proporcionou uma área BET superior ao catalisador de referência. O processo de impregnação com cobre foi ligeiramente prejudicial à área específica da superfície, veja a Tabela 1.

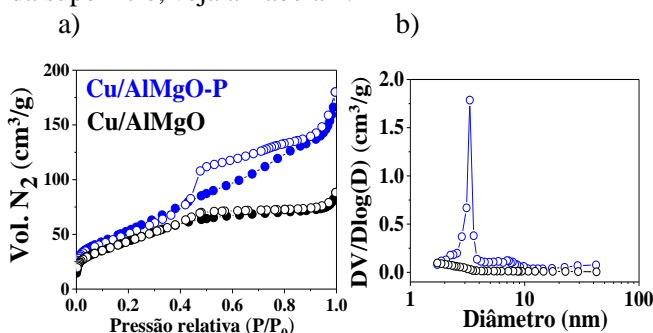


Figura 2- Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e distribuições de tamanho de poro BJH das amostras de Cu/AlMgO.

As propriedades ácidas e básicas dos catalisadores foram determinadas a partir da dessorção programada por temperatura (TPD) de moléculas de sonda de NH_3 e CO_2 (ácido/base), respectivamente. Os valores dessorção de NH_3 e CO_2 (Tabela 1) quimissorvidos sugerem que diferentes sítios de ligação estavam disponíveis nas superfícies das amostras. O suporte poroso (AlMgO-P) apresentou menor acidez que o de referência (AlMgO). Contudo, ao adicionar cobre no catalisador notam-se decrescimos pronunciado na acidez e um mais suave na basicidade (Tabela 1).

As quantidades de Cu^0 e Cu^+ puderam ser medidas por TPR juntamente com quimissorção de N_2O (Fig. 3). A amostra Cu/AlMgO mostrou uma distribuição heterogênea das espécies de Cu na superfície, uma curva ampla e dois picos podem ser observados, o que reforça a fraca distribuição de cobre no suporte. Em contraste, para a amostra Cu/AlMgO-P, há uma distribuição melhor definida e em maior quantidade de espécies de Cu^0 e Cu^+ . O método de preparação aplicado possibilitou um material de superfície mais homogênea, o que desperta grande interesse para aplicações catalíticas. A dispersão de cobre foi maior para o suporte poroso e, portanto, uma área metálica superior de $55 \text{ m}^2/\text{g}$ foi obtida (Tabela 2).

A deconvolução das espécies de cobre, determinada a partir da LCF dos espectros de XANES (Figura 4), demonstra que a amostra Cu/AlMgO reduz de Cu^{2+} para Cu^0 sem a formação de uma quantidade expressiva do intermediário Cu^+ . Por outro lado, os catalisadores Cu/AlMgO-P mostraram a formação de aproximadamente 25% de Cu^+ durante o processo de redução. A transformação de Cu^{2+} para Cu^0 na atmosfera de redução, com a formação da espécie intermediária Cu^+ , pode ser associada a duas características benéficas do catalisador de cobre investigado na reação de

desidrogenação com etanol: (1) Quanto maior a concentração de Cu^+ formada durante o tratamento

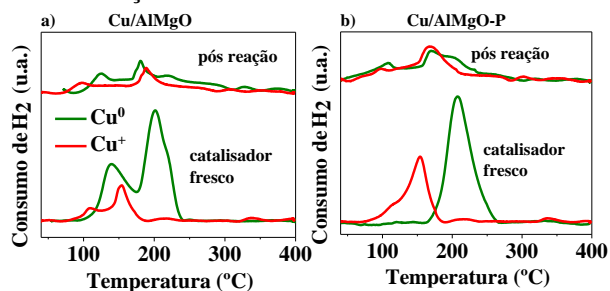


Figura 3- Perfis TPR do a) catalisador de referência e b) catalisador poroso fresco e após reação impregnados com cobre.

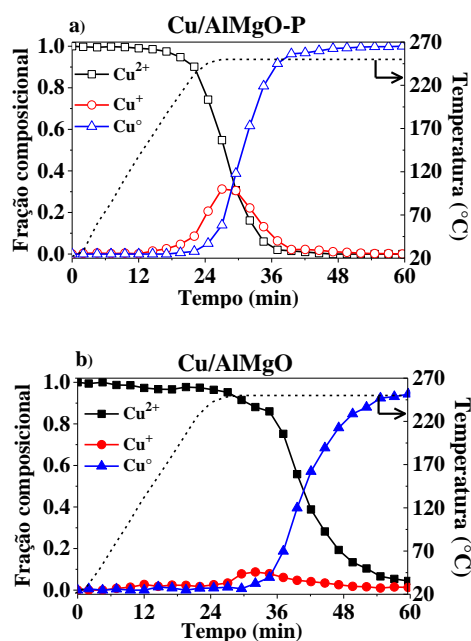


Figura 4- Evolução da composição das espécies de cobre durante o tratamento de redução dos catalisadores Cu/AlMgO-P e b) Cu/AlMgO (de 50 a 250°C a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, seguido de aquecimento isotérmico a 250°C por 30 min, sob 5% de H_2 em He), obtidos a partir de medidas XANES na borda K do Cu com resolução de tempo.

térmico e um processo de redução controlado cineticamente, maior é a distribuição de espécies de cobre no óxido de AlMgO. Uma vez que a desidrogenação com etanol é uma reação sensível da estrutura superficial, o aumento da dispersão de cobre possibilita um aumento da taxa de conversão de etanol. (2) Das últimas investigações, o Cu^+ intermediário foi considerado a espécie mais ativa para promover a ativação do etanol [2, 3].

3.2. Atividade catalítica.

Os catalisadores impregnados com cobre, reduzidos a 250°C , foram investigados na desidrogenação de etanol a 300°C durante 6 h. A

conversão de etanol e a seletividade para produtos que contêm carbono são ilustradas na Fig. 5.

Os testes catalíticos foram realizados a uma temperatura de 300 °C durante 6 horas, para avaliar a atividade e a desativação de óxidos de alumínio/magnésio com cobre suportado. Esses catalisadores foram seletivos para a formação de acetaldeído, o principal produto da desidrogenação de etanol. Ao comparar a amostra de referência com a amostra porosa, observou-se um grande aumento na conversão (Fig. 5). Este evento provavelmente está associado à dispersão de cobre e à formação e maior exposição das espécies de Cu⁺ na superfície do catalisador, demonstradas pelos difratogramas de raios X, quimissorção de N₂O e evolução tempo-temperatura das espécies à base de Cu por LCF de XANES.

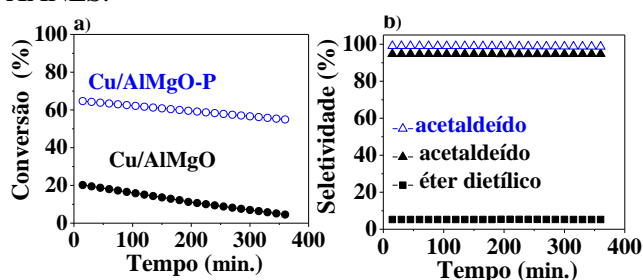


Figura 5- a) Conversão de etanol na reação de desidrogenação com etanol, utilizando catalisadores Cu/AlMgO e b) seletividade a 300°C.

A desativação e a conversão extrapolada para o tempo zero (X_0), utilizando o método dos mínimos quadrados, dos catalisadores foram avaliadas (Tabela 2). O cobre impregnado no catalisador poroso mostrou a menor desativação. Acredita-se que o suporte da AlMgO-P tem menor atividade catalítica devido ao equilíbrio entre a acidez e a basicidade (óxidos de alumínio e magnésio, respectivamente) do material mostrado pelas TPD de NH₃ e CO₂, sendo assim, o melhor catalisador para a impregnação nesse caso. Apresentou resultados de conversão satisfatórios na reação de desidrogenação com etanol, seletividade 100% e menor desativação.

A energia de ativação aparente (E_a^{ap}) foi calculada a partir da equação de Arrhenius para amostras impregnadas com cobre nos diferentes suportes

Tabela 2- Efeitos dispersão de cobre nas propriedades catalíticas (energia de ativação, desativação, etc.)

| Amostra | Dispersão de Cu (%) | Área metálica (m ² /g) | * E_a^{ap} (kJ/mol) | **Coeficiente de desativação, D (min ⁻¹) x 10 ³ | ** X_0 (%) |
|-------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------|--|--------------|
| Cu/AlMgO | 50 | 29 | 60.7 | 3.7 | 22.6 |
| Cu/AlMgO-P | 85 | 55 | 34.9 | 0.5 | 65.2 |
| Pós reação | | | | | |
| Cu/AlMgO | 42 | 27 | | | |
| Cu/AlMgO-P | 50 | 34 | | | |

* $k = A \cdot \exp(-E_a/R \cdot T)$; ** $X = X_0 \cdot \exp(-D \cdot t)$

(Tabela 2). As amostras de referência apresentaram maior E_a^{ap} , em relação à sua respectiva amostra porosa. A melhor dispersão de cobre e a quantidade considerável da relação Cu⁺/Cu⁰ na amostra Cu/AlMgO-P permitiram valores mais baixos de energia de ativação, o que é bastante desejado.

4. Conclusões

Os catalisadores de óxidos mistos de Al e Mg, derivados da hidrotalcita, impregnados com cobre foram preparados com sucesso pelo método mediado com emulsão. A combinação de técnicas de caracterização de textura, como a porosimetria de intrusão de mercúrio e a fisissorção de nitrogênio, mostrou a produção de um material mais poroso e com maior área BET. A acidez e basicidade dos catalisadores diminuíram após a impregnação com cobre, devido ao recobrimento do metal sobre esses tipos de sítios. O catalisador poroso apresentou mais sítios do metálicos disponíveis e maior dispersão na superfície do material, como demonstrado por H₂-TPR junto com a quimissorção de N₂O. A partir do LCF dos espectros de XANES, notou-se a presença de maior quantidade do intermediário Cu⁺. O aumento da relação das espécies Cu⁺/Cu⁰ mostrou-se aumentar consideravelmente a conversão na desidrogenação do etanol, além de ser mais seletivo na formação de acetaldeído e desativação reduzida.

5. Agradecimentos

À FAPESP pelo suporte financeiro.

6. Referências

- [1] Kozłowski, J. T., Davis, R. J. *ACS Catal.* 7 (2013) 1588.
- [2] Cassinelli, W. H., Martins, L., Santilli, C. V. *ChemCatChem*, 7 (2015) 1668.
- [3] Cassinelli, W. H., Martins, L., Santilli, C. V. *RSC Advances*, 6 (2016) 20453.
- [4] Luggren, P. J., Apesteguía, C. R., Di Cosimo, J. I. *Fuel*, 177 (2016) 28.
- [5] Petrolini, D. D., Urquieta-González, E. A., Martins, L. *Micropor. Mesopor. Mater.* 240 (2017) 149.
- [6] Petrolini, D. D., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V., Martins, L. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 71 (2014) 9.

INFLUÊNCIA DO COMPRIMENTO DA CAUDA DO SURFACTANTE C_nTA^+ ($n = 10$ a 16) NAS PROPRIEDADES DE SÍLICAS HÍBRIDAS

Laura Lorena da Silva, Iago William Zapelini, Dilson Cardoso*

Laboratório de Catálise/Departamento de Engenharia Química/Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil.

*E-mail: dilson@ufscar.br

Resumo

A sílica com estrutura MCM-41 possui um arranjo mesoporoso hexagonal com sistema de poros unidimensional. Esta sílica tal como sintetizada contém cátions (usualmente o $C_{16}TA^+$) em seus poros e sítios catalíticos com caráter básico devido a presença dos ânions silóxi ($\equiv SiO^-$) associados a esses cátions. Neste trabalho, a rota de síntese dessa sílica foi modificada por meio da utilização de surfactantes catiônicos do tipo brometo de alquiltrimetilamônio (C_nTABr , $n = 10, 12, 14$ ou 16), ou seja, com variação do número de átomos de carbono na cauda hidrofóbica. A síntese das sílicas híbridas foi realizada a temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de síntese de 2 horas. As sílicas híbridas contendo cátions C_nTA^+ foram caracterizadas por difratometria de raios X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Além de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X para verificar a basicidade dos sítios silóxi com a modificação dos cátions na síntese das sílicas híbridas. Os resultados mostram aumento da atividade catalítica na reação modelo de transesterificação de monoéster e do valor de TOF_0 com o aumento da cauda hidrofóbica do surfactante utilizado na síntese. Além disso, as sílicas híbridas também apresentaram aumento da intensidade relativa ($IR(\%)$) e menor tamanho de partículas.

Palavras chave: Transesterificação, MCM-41, Sílica Híbrida, Surfactantes.

Abstract

The silica with MCM-41 structure has a hexagonal mesoporous arrangement with a one-dimensional pore system. This silica as synthesized contains cations (usually $C_{16}TA^+$) in its pores and catalytic sites with a basic character due to the presence of the siloxy ions ($\equiv SiO^-$) associated with these cations. In this work, the synthesis route of this silica was modified by the use of cationic surfactants of the type alkyltrimethylammonium bromide (C_nTABr , $n = 10, 12, 14$ or 16), that is, with variation at the number of carbon atoms in the tail hydrophobic. The synthesis of the hybrid silicas was carried out at a temperature of $30\text{ }^\circ\text{C}$ and a synthesis time of 2 hours. Hybrid silicas containing C_nTA^+ cations were characterized by X-ray diffractometry, thermogravimetry and scanning electron microscopy. In addition, the X-ray photoelectron spectroscopy was used to verify the basicity of the siloxy sites with the modification of the cations in the synthesis of the hybrid silicas. The results showed increased catalytic activity in the reaction of the monoester transesterification and of the TOF_0 value with the increase of the hydrophobic tail of the surfactant used in the synthesis. The hybrid silicas also showed increase of the relative intensity ($RI(\%)$) and smaller particle size.

Keywords: Transesterification, MCM-41, Hybrid Silica, Surfactants.

1. Introdução

A reação de transesterificação mais explorada para a produção de biodiesel é a catalisada por sítios básicos em meio homogêneo [1], embora ela possa ocorrer na presença de catalisadores ácidos e enzimáticos. Essa rota homogênea apesar de ser rápida e ter alta conversão, apresenta pontos negativos que motivam a busca por alternativas. Dentre esses pontos se destacam a dificuldade de separação do catalisador após a reação, o que encarece o processo pelo fato de necessitar de etapas adicionais de neutralização e lavagem do biodiesel para a retirada de eventuais resíduos. Além disso, é impossibilitada a reutilização do catalisador nas reações subsequentes [2]. Por isso, os catalisadores heterogêneos são promissores, pois eles não possuem os quatro problemas acima e permitem a produção do glicerol isento da contaminação pelo catalisador [3].

Motivados por essa problemática, diversos estudos têm sido realizados usando as peneiras moleculares (PMs) como de catalisadores heterogêneos básicos [4]. Dentre elas, as sílicas híbridas mesoporosas da família M41S (MCM-41, MCM-48 e MCM-50) têm se revelado bastante ativas, sendo objeto de estudo já há algum tempo neste grupo de catálise [4-8]. Entre essas sílicas, a com estrutura MCM-41 (*Mobil Composition of Matter number 41*) é a mais estudada. A MCM-41 possui um arranjo mesoporoso organizado de forma hexagonal com sistema de poros unidimensional e um difratograma de raios X característico com picos referentes aos planos (100), (110), (200) e (210) [9].

A sílica híbrida CTA-MCM-41, contendo cátions CTA⁺, apresentam características básicas pela presença dos ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) na boca dos poros e na sua superfície. Vale ressaltar, que as sílicas híbridas não passam por uma etapa de calcinação, pois os cátions ocluídos nos poros e na superfície externa do material são essenciais para a geração dos sítios básicos. Kubota et al. [10] foram os primeiros a descrever essa propriedade básica e em seguida Martins et al. [4] publicaram estudos sobre a utilização desse material na reação de condensação de Knoevenagel. A CTA-MCM-41 também apresentou resultados promissores na reação de transesterificação de monoésteres e de óleos vegetais [5].

Devido a importância das sílicas híbridas para a produção de biodiesel, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da variação da cauda hidrofóbica do surfactante C_nTABr (n = 10, 12, 14 ou 16) na síntese das sílicas híbridas. Além de verificar sua influência nas propriedades estruturais e atividade catalítica na reação modelo de transesterificação de monoéster.

2. Experimental

2.1 Síntese das sílicas híbridas

Para síntese das sílicas utilizou-se o método modificado de Araújo et al. (2013) [6] com a seguinte composição molar: 1 SiO₂: 12,5 NH₄OH: 0,4 C_nTABr: 174 H₂O: 4 EtOH, onde n = 10, 12, 14 ou 16. Esses surfactantes têm diferentes comprimentos de cauda hidrofóbica (C_nTA⁺) e a cabeça hidrofílica contendo três grupos metila, como pode-se ver na Figura 1. Vale ressaltar que para esta composição de síntese (equivalente a 0,128 mol.L⁻¹) todos os surfactantes C_nTABr estão acima das suas concentrações micelares críticas [13]. Os 4 mols de etanol na composição de síntese são resultantes da hidrólise do ortossilicato de tetraetila (TEOS).

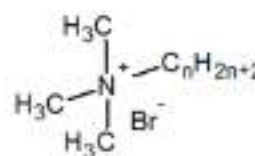


Figura 1. Surfactantes utilizados: brometo de alquiltrimetilamônio (C_nTABr, n = 10, 12, 14, 16)

O rendimento mássico (R(%)) de cada síntese foi calculado em relação à massa da fonte de sílica utilizada, como mostra a Equação 1.

$$R(\%) = \frac{M_{\text{Sílica}}(\text{g})}{M_{\text{TEOS}}(\text{g})} \times 100 \quad (1)$$

2.2 Caracterização

As sílicas híbridas foram caracterizadas por difratometria de raios X, em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex 600. A radiação usada foi do K α do Cu e os dados foram coletados em uma variação angular 2 θ de 1,2 a 10°. A Equação 2 foi usada para calcular a distância interplanar do plano (100) (d₁₀₀ (nm)).

$$d_{100} = \frac{0.15418}{2 \cdot \sin(\theta)} \quad (2)$$

Com essa técnica também foi possível determinar a intensidade relativa (IR%) das sílicas (Equação 3), relacionando à intensidade do pico principal (referente ao plano (100)) da amostra e a intensidade do mesmo pico para a amostra padrão.

$$IR(\%) = \left(\frac{H_{\text{AMOSTRA}}}{H_{\text{PADRÃO}}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

A termogravimetria (TG) das sílicas sintetizadas com C_nTABr foi realizada com o intuito de identificar e quantificar a perda de massa do material. A análise foi feita em um equipamento Shimadzu e modelo DTG-60H, com aquecimento da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera oxidante (ar sintético) a 40 mL.min⁻¹. Obteve-se também

imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o microscópio da marca FEI Company modelo Magellan 400 L, operando a 25 kV. A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X também foi empregada para estimar a basicidade dos sítios silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) nas sílicas híbridas, tal como sintetizadas, contendo diferentes cátions C_nTA^+ .

Avaliou-se a atividade catalítica das sílicas híbridas na reação modelo de transesterificação do acetato de etila com metanol [6-8]. Essa reação foi realizada em um reator batelada encamisado com capacidade de 100 mL, a temperatura constante de 30 °C, usando 4% (m/m) de catalisador, tempo de reação de 60 minutos e uma razão molar álcool/éster igual a 6. A análise dos produtos da reação foi realizada por cromatografia gasosa, no cromatógrafo Shimadzu GC 2010. O TOF (*turnover frequency*) foi o calculado no início da reação ($t = 0$ minutos) e foi chamado TOF_0 . A Equação 4 relaciona a taxa de reação em $t = 0$ minutos ($(dx/dt)_{t=0}$) e o número de mols de sítios ($\text{mol}_{\text{sítios}}$) para o cálculo de TOF_0 .

$$\text{TOF}_0 \left(\frac{\text{mol}_{\text{acetato de etila}}}{\text{min} \cdot \text{mol}_{\text{sítios}}} \right) = \frac{\left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0} \cdot C_{A0} \cdot V_{MR}}{\text{mol}_{\text{sítios}} \cdot m_{\text{catalisador}}} \quad (4)$$

Sendo: $C_{A0} = 2,94 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $m_{\text{catalisador}} = 0,7017 \text{ g}$; $V_{MR} = 0,0213 \text{ L}$. Para a determinação de $\text{mol}_{\text{sítios}}$ considerou-se que o número de sítios catalíticos é igual à quantidade de cátions em cada sílica híbrida (percentagem de material orgânico determinados no TG) e que todos os sítios catalíticos são acessíveis aos reagentes.

3. Resultados e discussão

A Figura 2 apresenta os difratogramas obtidos para as sínteses usando C_nTABr como surfactante na proporção molar de 0,4 Surfactante: 1 SiO_2 .

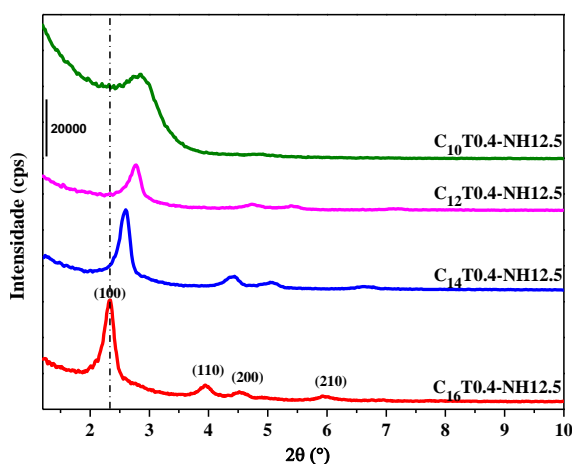


Figura 2. Difratogramas das sílicas híbridas contendo C_nTA^+ , com $n = 10, 12, 14$ ou 16

Os difratogramas de raios X a ângulos pequenos

(Figura 2) das sílicas híbridas sintetizadas com os surfactantes C_nTABr com $n = 12, 14$ ou 16 foram típicos da estrutura MCM-41 [9]. Apenas a sílica sintetizada com surfactante C_{10}TABr apresentou a formação de uma sílica mesoporosa sem estrutura definida, assim como observado por Martins e Cardoso [12]. A variação da cauda hidrofóbica do surfactante usual ($n \geq 12$) proporcionou também um aumento de intensidade do pico principal (plano (100)), indicando maior intensidade relativa (IR%) para a sílica híbrida com C_{16}TA^+ (Tabela 1). Fato esse, que possivelmente foi devido a maior facilidade de formação de micela em meio aquoso, já que houve o aumento da hidrofobicidade do surfactante aumentando de 10 para 16 átomos de carbono na cauda. Na Tabela 1 observa-se alguns parâmetros estruturais das sílicas híbridas $\text{C}_n\text{T0.4-NH12.5}$ (Figura 2), tais como a distância interplanar (d_{100}) para o plano (100) (Equação 2) e o grau de intensidade relativa (IR%) (Equação 3).

Tabela 1. Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de difratometria de raios X.

| Sílicas | 2θ (°) | d_{100} (nm) | IR(%) |
|-------------------|---------------|----------------|-------|
| C_{10} | 2,84 | - | 82,89 |
| C_{12} | 2,78 | 3,18 | 44,75 |
| C_{14} | 2,60 | 3,40 | 78,80 |
| C_{16}^a | 2,34 | 3,78 | 100,0 |

^aAmostra padrão para o cálculo IR(%).

Observa-se na Tabela 1 que o aumento da cauda hidrofóbica do surfactante C_nTABr na síntese provocou o deslocamento dos picos para ângulos menores e conseqüentemente resultou em uma variação na distância interplanar (d_{100}) de 3,18 para 3,78 nm. Esse aumento na d_{100} possivelmente deve-se ao aumento do diâmetro de poros, já que esses estão sendo formados por surfactantes com maior comprimento de cauda [12]. Na Tabela 1 também é possível verificar a influência que a variação da cauda hidrofóbica do surfactante teve na organização da estrutura MCM-41. Nota-se que entre as sílicas híbridas com essa estrutura, os valores de intensidade relativa (IR(%)) aumentaram com o aumento da cauda. A $\text{C}_{16}\text{T0.4-NH12.5}$ apresentou a maior intensidade relativa, cerca de 20% maior que a $\text{C}_{14}\text{T0.4-NH12.5}$.

O rendimento mássico (R(%)) dessas sínteses com variação da quantidade de átomos de carbono na cauda hidrofóbica (C_nTABr) foi calculado utilizando a Equação 1. Verificou-se que os rendimentos apresentaram influência do aumento da cauda do surfactante utilizado na síntese, passando de aproximadamente 43% com C_{10}TABr para 61% com C_{16}TABr . Esse resultado sugere que

em dispersão aquosa esse último surfactante teve maior quantidade de micelas formadas e conseqüentemente, maior quantidade de sílica precipitada. Outra técnica de caracterização utilizada neste conjunto de sílicas híbridas foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV), para verificar a influência da modificação do surfactante C_nTABr na forma das partículas. A Figura 3 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas que apresentaram estrutura MCM-41 ($C_nT0.4-NH12.5$, $n = 12, 14$ ou 16).

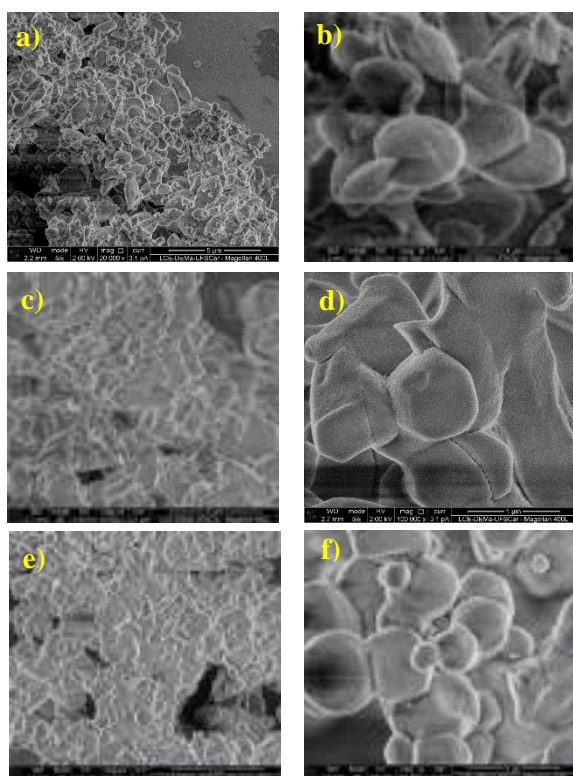


Figura 2. MEV das sílicas $C_nT0.4-NH12.5$: a) e b) C_{12} ; c) e d) C_{14} ; (e) e (f) C_{16}

Nota-se nas micrografias da Figura 2 que ocorreu alteração na forma das partículas das sílicas com a modificação do comprimento da cauda hidrofóbica do surfactante C_nTABr . A micrografia da $C_{12}T0.4-NH12.5$ (Figura 2a e Figura 2b) revelou partículas sem forma definida e aglomeradas, entretanto observa-se algumas partículas ovaladas. Já as micrografias da $C_{14}T0.4-NH12.5$ (Figura 2c e Figura 2d) e da $C_{16}T0.4-NH12.5$ (Figura 2e e Figura 2f) são semelhantes as obtidas por Araújo et al. [6].

A análise termogravimétrica (Figura 3) foi essencial para quantificar a porcentagem de material orgânico presente nas diversas sílicas híbridas (razão mol de cátion por mol de SiO_2), e para estabelecer uma relação com a atividade catalítica, já que a quantidade de sítios silóxi ($\equiv SiO^-$) é igual a quantidade de cátions C_nTA^+ . A Figura 3 mostra um termograma sob atmosfera oxidante, das sílicas híbridas com C_nTABr

($C_nT0.4-NH12.5$). O perfil dos termogramas das sílicas é similar ao descrito por Zhao et al. [13]. Segundo esses autores, os termogramas mostram quatro regiões de perda de massa: 1ª região (R1): devido à dessorção da água fisicamente adsorvida; 2ª região (R2): relacionada à decomposição de Hoffman do surfactante; 3ª região (R3): atribuída à eliminação de carbono residual; 4ª região (R4): é conferida à desidroxilação dos silanóis.

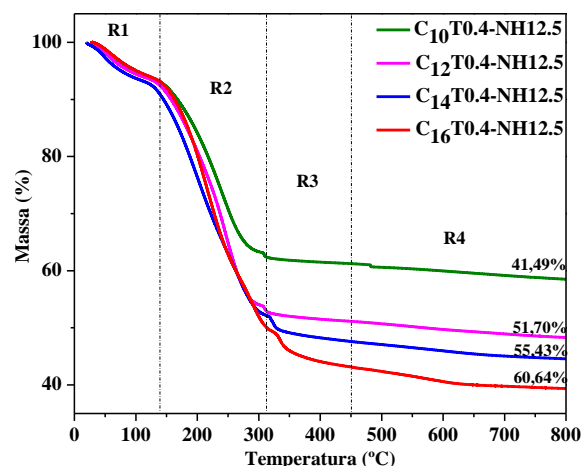


Figura 3. Análise termogravimétrica (TG) das sílicas $C_nT0.4-NH12.5$

Nota-se na Figura 3, comparação das porcentagens de massa nas sílicas híbridas tal como sintetizadas ($C_nT0.4-NH12.5$), que a $C_{16}T0.4-NH12.5$ apresentou uma perda de massa mais acentuada (perda de massa total igual a 69,6%). Calculou-se a perda de massa em cada região (R1 ($T \leq 150$ °C), R2 ($150 > T \leq 320$ °C), R3 ($320 > T \leq 450$ °C) e R4 ($T > 450$ °C)), com base no artigo de Zhao et al. [12], definida anteriormente para todos os termogramas obtidos. Os dados para cada região foram separados em tabelas, incluindo a perda de material orgânico (R2+R3) e a porcentagem de sílica contida em cada amostra ($SiO_2\%$). Esse último valor foi obtido subtraindo a perda de massa das quatro regiões da massa inicial ((R1+R2+R3+R4) - 100%). Obteve-se também a razão molar de cátions por sílica ($n_{cátions}/n_{sílica}$) para cada material (cátions = C_nTA^+ , $n = 10, 12, 14$ ou 16), dividindo o valor molar da perda de material orgânico pela quantidade molar de sílica. Os valores de perda de massa referentes a cada região e a razão molar de cátions por sílica ($n_{cátions}/n_{sílica}$) para todas as sílicas híbridas estão na Tabela 2.

A perda de água (R1(%), Tabela 2) pode ser considerada constante para as sílicas híbridas com $C_{10}TA^+$ e $C_{12}TA^+$, e aumenta até ~8% com $C_{16}TA^+$. Observa-se que a perda de massa na região R2 e R3 para as sílicas híbridas tal como sintetizadas ($C_nT0.4-NH12.5$) aumenta à medida que há o aumento do comprimento da cauda hidrofóbica. Na

região R4, relativa à formação de água por condensação dos silanóis, nota-se pequeno aumento na quantidade de silanóis entre a sílica contendo cátions $C_{10}TA^+$ ou $C_{16}TA^+$.

Tabela 2. Perda de massa nas quatro regiões específicas e $n_{\text{cátions}}/n_{\text{SiO}_2}$.

| Sílica | R1 | R2 | R3 | R4 | $n_{\text{cát.}}/n_{\text{Si}}$ |
|----------|-----|------|-----|-----|---------------------------------|
| C_{10} | 6,0 | 31,8 | 0,9 | 2,7 | 0,17 |
| C_{12} | 6,3 | 41,1 | 1,4 | 2,8 | 0,23 |
| C_{14} | 7,2 | 41,4 | 3,9 | 3,0 | 0,24 |
| C_{16} | 7,9 | 42,6 | 6,4 | 3,8 | 0,26 |

Os resultados de razão molar de cátion por sílica ($n_{\text{cátion}}/n_{\text{SiO}_2}$), Tabela 2, mostram que há aumento de cátions retidos na sílica híbrida tal como sintetizada com o aumento do comprimento da cauda hidrofóbica (C_nTABr), sendo 0,17 para $C_{10}T0.4-NH12.5$ e 0,26 para $C_{16}T0.4-NH12.5$. Uma explicação para esse resultado está no número de agregação (N_{agg}) dos surfactantes com o aumento da cauda hidrofóbica. Segundo Lianos e Zana [11], o N_{agg} dos surfactantes $C_{10}TABr$, $C_{12}TABr$, $C_{14}TABr$ e $C_{16}TABr$ em dispersão aquosa a 25 °C são 39, 55, 70 e 89, respectivamente. Neste caso, para uma mesma concentração molar, uma micela de $C_{16}TABr$ tem 89 cátions enquanto uma de $C_{10}TABr$ tem apenas 39 cátions. A Figura 4 apresenta a curva cinética das sílicas híbridas sintetizadas com C_nTABr .

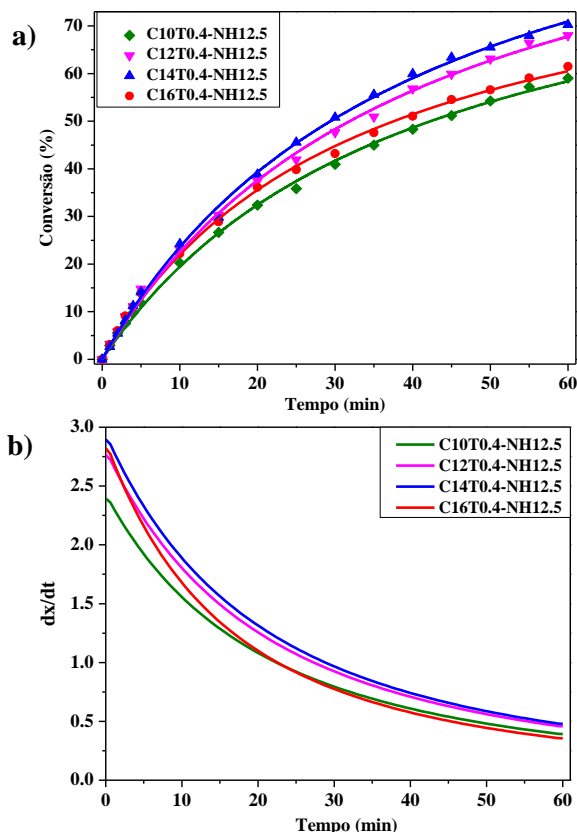


Figura 4. a) Avaliação cinética e b) $(dx/dt)_{t=0}$

As sílicas híbridas avaliadas cataliticamente durante 60 minutos na reação modelo de transesterificação apresentaram perfil semelhante de curva cinética (Figura 4a). A conversão em 60 minutos de reação foi de aproximadamente 70% para a sílica híbrida $C_{14}T0.4-NH12.5$, mesmo utilizando condições brandas de temperatura. As sílicas $C_{16}T0.4-NH12.5$ e $C_{14}T0.4-NH12.5$ apresentaram também a maior taxa inicial de reação (Figura 4b). Na Tabela 3 pode se verificar o número de mol de sítios ($\text{mol}_{\text{sítios}}$) e o valor do TOF_0 (Equação 4) para as sílicas híbridas.

Tabela 3. TOF_0 das sílicas híbridas avaliadas na reação modelo de transesterificação

| Sílica | $\text{mol}_{\text{sítios}}$ | $(dx/dt)_0$ | TOF_0 |
|----------|------------------------------|-------------|---------|
| C_{10} | $1,63 \cdot 10^{-3}$ | 2,39 | 130,6 |
| C_{12} | $1,86 \cdot 10^{-3}$ | 2,76 | 132,3 |
| C_{14} | $1,76 \cdot 10^{-3}$ | 2,90 | 146,8 |
| C_{16} | $1,72 \cdot 10^{-3}$ | 2,82 | 146,3 |

A maior atividade catalítica e valor de TOF_0 das sílicas híbridas $C_{16}T0.4-NH12.5$ e $C_{14}T0.4-NH12.5$ pode ser devido a maior basicidade, quantidade ou acessibilidade dos sítios. Para confirmar se a basicidade do sítio silóxi com esses dois cátions, ela foi medida através da energia de ligação do elétron do subnível 1s do oxigênio (O 1s) usando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A Figura 5 apresenta os espectros XPS das sílicas, bem como a sua deconvolução do pico para o sinal de O 1s pertencente aos grupos químicos $\equiv Si-O-C_nTA^+(a)$, $\equiv Si-O-Si \equiv (b)$ e $\equiv SiOH (c)$.

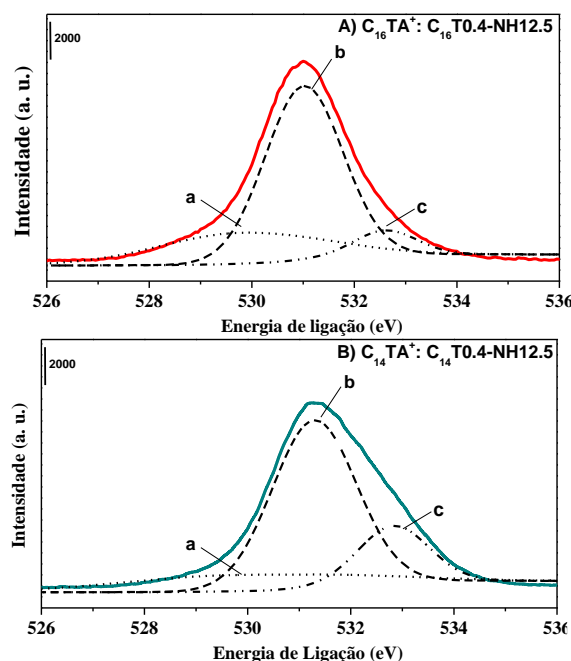


Figura 5. XPS O1s das sílicas híbridas e sua deconvolução de picos: A) $C_{16}TA^+$; B) $C_{14}TA^+$

Tabela 4. Energia de ligação do O 1s (eV) e intensidade (Área (%)) do grupo químico $\equiv\text{SiO}^-$

| Sílica | Energia de Ligação | Área (%) |
|-----------------|--------------------|----------|
| C ₁₆ | 529,77 eV | 25,06 |
| C ₁₄ | 529,77 eV | 16,71 |

Observa-se na Tabela 4 que não há alteração na energia de ligação do elétron do subnível 1s do oxigênio (O 1s) e, portanto, não há variação de basicidade nos sítios dessas sílicas. Essa técnica também confirma a variação na quantidade de sítios previamente verificada por TG. Portanto, a maior atividade catalítica e valor de TOF₀ das sílicas híbridas C₁₆T0.4-NH12.5 e C₁₄T0.4-NH12.5 deve-se possivelmente a maior quantidade de cátions orgânico retido nesta sílica, como visto por TG, e também maior acessibilidade dos sítios formados (menor tamanho de partícula, Figura 2f). Nota-se na Figura 6 que o valor de TOF₀ segue a mesma tendência de aumento da quantidade de cátions ($n_{\text{cátions}}/n_{\text{Sílica}}$) com a variação do comprimento da cauda hidrofóbica.

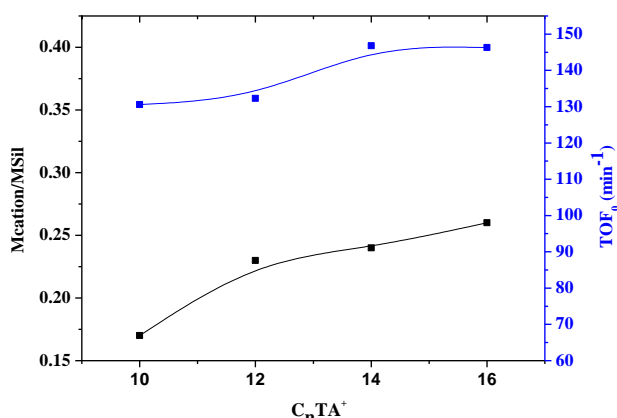


Figura 6. Variação da quantidade de cátions e TOF₀ (min⁻¹) com C_nTA⁺

4. Conclusões

Foi possível formar sílicas híbridas com estrutura MCM-41 utilizando surfactantes do tipo brometo de alquiltrimetilamônio C_nTABr com $n \geq 12$. A formação dessas sílicas foi comprovada por difratometria de raios X (DRX). O aumento do número de átomos de carbono na cauda hidrofóbica do surfactante proporcionou a formação de sílicas híbridas com estrutura MCM-41 mais organizadas (maior IR(%)) e com menor tamanho de partículas. Além disso, os testes catalíticos com a C₁₄T0.4-NH12.5 e C₁₆T0.4-NH12.5 mostraram maior taxa inicial de reação e valor de TOF₀ em relação as demais sílicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes pelo auxílio financeiro.

5. Referências

- [1] F. Ma, M. A. Hanna, *Bioresource Technology*, 70 (1999) 1.
- [2] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, J. G. S. Goodwin Jr, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 5353.
- [3] K. G. Georgianni, A. P. Katsoulidis, P. J. Pomonis, M. G. Kontominas, *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 671.
- [4] L. Martins, T. J. Bonagamba, E. R. de Azevedo, P. Bargiela, D. Cardoso, *Appl. Catal. A*, 312 (2006) 77.
- [5] D. P. Fabiano, B. Hamad, D. Cardoso, N. Essayem, *J. Catal.*, 276 (2010) 190.
- [6] J. A. Araújo, F. T. Cruz, I. H. Cruz, D. Cardoso, *Microporous Mesoporous Mater.*, 180 (2013) 14.
- [7] F. T. Cruz, D. Cardoso, *Química Nova*, 37 (2014) 761.
- [8] L. L. Silva, I. P. Alkimim, P. A. S. Vasquez, D. Cardoso, *Catalysis Today*, 289 (2017) 2.
- [9] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppardt, S. B. Mccullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
- [10] Y. Kubota, Y. Nishizaki, H. Ikeya, M. Saeki, T. Hida, S. Kawazu, M. Yoshida, H. Fujii, Y. Sugi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 70 (2004) 135.
- [11] P. Lianos, R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.* 84, (1981) 100.
- [12] L. Martins, D. Cardoso, *Microporous and Mesoporous Materials* 106, (2007) 8.
- [13] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 6525.

MODIFICACIÓN DE ZEOLITAS ZSM5 POR TRATAMIENTO ALCALINO. EFECTO DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS Y TEXTURALES EN LA REACCIÓN DE ACETILACIÓN DE GLICEROL

Bruno Dalla Costa*, **Hernán Decolatti**, **Lucas Tonutti**, **Carlos Querini**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) – CONICET, Santa Fe. Argentina

**E-mail: bdallacosta@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

Una zeolita H-ZSM5 (Si/Al = 15) fue modificada por tratamiento alcalino con soluciones de hidróxido de sodio en distintas concentraciones, y posterior intercambio iónico con nitrato de amonio para recuperar la acidez. Se generó mesoporosidad, con tamaños de poros entre 9 y 13 nm, según la intensidad del tratamiento. La acidez total se mantuvo, con excepción del material sometido al tratamiento alcalino más intenso. Los ensayos catalíticos fueron llevados a cabo en un reactor batch a 120 °C y con una relación molar ácido acético a glicerina de 6:1, empleando un 4 % p/p de catalizador respecto de la cantidad de glicerina. Mejoras en la conversión de glicerol a bajos tiempos de reacción fueron logradas en las zeolitas tratadas, sin embargo, no se produjeron aumentos significativos en la selectividad a los productos diacetina y triacetina (DA + TA). La selectividad a DA + TA si fue incrementada empleando como catalizador una sílice mesoporosa SBA-15 funcionalizada con grupos ácidos propilsulfónicos. Resultados de caracterización permitieron concluir que los mesoporos formados en las zeolitas facilitan la difusión de reactivos pero no cuentan con una suficiente concentración de sitios ácidos, estando la mayoría de ellos ubicados en los microporos del material.

Palabras clave: Zeolita ZSM5, tratamiento alcalino, mesoporosidad, acidez

Abstract

An H-ZSM5 zeolite (Si/Al = 15) was modified by alkaline treatment using sodium hydroxide solutions in different concentrations, and subsequent ionic exchange with ammonium nitrate in order to recover the acidity. Mesoporosity was achieved, with pore size ranged within 9 and 13 nm, according to the intensity of the treatment. The total acidity was maintained, except for the material subjected to the most intense treatment. The catalytic tests were carried out in a batch reactor at 120 °C, with a molar ratio acetic acid to glycerol 6:1, using 4 wt% of catalyst respect to glycerol. Enhances in the glycerol conversion were achieved at low reaction times for the treated zeolites, however no appreciable improvements in the selectivity to diacetin and triacetin (DA + TA) products were observed. Instead, the selectivity to DA + TA was improved when a propyl sulfonic functionalized SBA-15 material was employed as catalyst. Characterization results allowed to conclude that the mesopores formed in the zeolites facilitate the diffusion of reagents but the concentration of acidic sites in these mesopores is not enough, being most of them located in the micropores.

Keywords: ZSM5 zeolite, alkaline treatment, mesoporosity, acidity

1. Introducción

El empleo de combustibles de origen fósil principalmente en sistemas de transporte es una de las principales causas de contaminación ambiental por generación de CO₂, lo que constituye el 60% de la contaminación global. Para mitigar este efecto se vienen empleando fuentes de energía alternativas, entre las que se pueden mencionar el etanol y el Biodiesel. Particularmente el Biodiesel ha recibido especial atención para su aplicación mezclado con el diesel convencional o bien al 100%, reduciendo las emisiones de CO₂ en un 52% respecto del combustible derivado del petróleo. La ventaja del uso de este combustible no está asociada solo a que es menor su impacto ambiental, sino que además se produce a partir de materias primas renovables, como ser aceites vegetales de diversos cultivos, mediante una transesterificación de los triglicéridos en presencia de un catalizador básico y obteniéndose glicerol como coproducto. La producción y demanda de este biocombustible ha crecido notablemente en los últimos años, y de acuerdo a reportes de la OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) la producción de biodiesel estimada para el año 2020 se proyecta a 42 billones de litros. Considerando que por cada 100 kg de biodiesel se obtienen 10 kg de glicerol, para ese año habrá en el mercado aproximadamente 4,2 billones de litros de glicerol. El glicerol que sale del proceso contiene ciertas impurezas como ser metanol, jabones, agua, lo que hace que su valor de mercado de 0,044 USD/kg sea muy inferior a los 0,85 USD/kg del glicerol refinado. Este escenario plantea la necesidad de estudiar rutas de aprovechamiento del glicerol para obtener productos de mayor valor agregado y aumentar la eficiencia global del proceso de producción de biodiesel, abriendo nuevos mercados para nuevos productos. Una ruta interesante de reacción consiste en la acetilación de glicerol empleando ácido acético y un catalizador ácido, obteniéndose como productos monoacetina (MA), diacetina (DA) y triacetina (TA), compuestos que pueden aplicarse en numerosos procesos [1]. Particularmente, la TA si se aditiva al biodiesel en pequeñas cantidades mejora la viscosidad y las propiedades de comportamiento en frío del combustible. La reacción de esterificación de glicerol con ácido acético requiere catálisis ácida, y debido a los inconvenientes asociados al manejo y contaminación ambiental de los catalizadores líquidos, se han realizado investigaciones para el empleo de sólidos ácidos. El mecanismo de reacción implica el ataque del par de electrones del oxhidrilo del glicerol al grupo carbonilo del ácido acético, formándose MA, la cual luego

reacciona con acético para dar DA, TA y agua como productos de la reacción [2]. Estas reacciones son reversibles y controladas por el equilibrio termodinámico, por lo que es un desafío desarrollar catalizadores sólidos ácidos que permitan obtener conversiones elevadas de glicerol y los ésteres con mayor grado de acetilación DA y TA como productos principales.

En este trabajo se plantea como objetivo generar mesoporosidad en una zeolita H-ZSM5, manteniendo la acidez del material de partida. Se busca mejorar la actividad de la zeolita de partida, y favorecer la selectividad a TA y DA debido a la disponibilidad de mesoporos que permitan la producción de moléculas más voluminosas. Los resultados obtenidos con las zeolitas tratadas son comparados con los observados para una sílice mesoporosa SBA-15 funcionalizada con grupos propil sulfónicos.

2. Experimental

2.1 Preparación de catalizadores

Una zeolita comercial H-ZSM5 (CBV-3020E, Si/Al = 15) fue modificada realizando tratamiento alcalino con soluciones acuosas de NaOH 0,2; 0,3 y 0,4 M. Se empleó una relación volumen de solución a masa de catalizador de 30 ml/g, con agitación a 65 °C durante 0,5 h. Posteriormente, se lavó con porciones de agua destilada a temperatura ambiente, hasta alcanzar un pH cercano a 8 en las aguas de lavado, y se secó en estufa a 100 °C. Para recuperar la acidez de los materiales, se realizaron dos intercambios iónicos sucesivos con solución 0,5 M de NH₄NO₃ usando 20 ml/g de sólido. Cada intercambio iónico fue seguido de una calcinación en aire a 550 °C durante 6 h. Los catalizadores se rotularon como Z15(0) la zeolita original, y Z15(0,2), Z15(0,3) y Z15(0,4) las zeolitas modificadas. Por otro lado, se preparó una sílice mesoporosa SBA-15 funcionalizada con grupos ácidos propilsulfónicos, rotulada como SBASulf. Este material se preparó por co-condensación de tetraetilortosilicato (TEOS) y mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) usando el copolímero Pluronic P123 como estructurante, y en medio ácido (HCl), con la posterior oxidación con H₂O₂.

2.2 Caracterización de catalizadores

Las propiedades texturales fueron estudiadas mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K empleando un sortómetro Micrometrics ASAP 2020. Las muestras fueron evacuadas previamente a 250 °C (zeolitas) o a 100 °C (SBASulf), con una presión menor a 10⁻² mbar

por 12 h. La distribución de tamaño de poro fue determinada empleando el método BdB (Derjaguin-Broekhoff-de Boer).

Las medidas de DRX se llevaron a cabo empleando un equipo Shimadzu XD-D1 con monocromador $\text{CuK}\alpha$ radiación (30 kV, 40 mA). Los difractogramas fueron registrados desde 5° a 60° (2θ) con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$.

El contenido de Si, Al y Na en las zeolitas fue determinado con un equipo de Fluorescencia de Rayos X (FRX) por dispersión de energía (Shimadzu EDX-720).

La cantidad y fuerza de sitios ácidos en las zeolitas fue evaluada por desorción a temperatura programada de piridina (Py-TPD). Aproximadamente 10 mg de catalizador se pretrataron en flujo de N_2 a 300°C durante 1 h. Luego se saturó con la base a temperatura ambiente. En flujo de N_2 la temperatura fue incrementada hasta 150°C , hasta lograr eliminar la piridina fisisorbida. Finalmente el TPD se realizó calentando a $12^\circ/\text{min}$ en flujo de N_2 desde 150°C hasta 800°C . La piridina que sale de la celda se envió a un reactor que opera a 400°C con catalizador de Ni y es co-alimentado con H_2 , convirtiendo la piridina a CH_4 , el cual se detecta de manera continua por FID. Para determinar la acidez disponible en los mesoporos de los materiales (y en su superficie externa), experiencias de TPD se realizaron empleando colidina (2,4,6-Trimetilpiridina) como base, la cual por su tamaño no ingresa en los microporos de las zeolitas.

La acidez también se estudió por FTIR de piridina adsorbida. Previamente las muestras se evacuaron a 400°C 8 h. A temperatura ambiente se tomó el background, para luego adsorber la piridina asegurando la saturación del sistema. El espectro IR fue tomado luego de evacuación a 150°C durante 1h.

En el caso de la SBASulf, debido a la inestabilidad térmica de los grupos funcionales, la acidez fue cuantificada por titulación potenciométrica con butilamina.

2.3 Ensayos catalíticos

La reacción de acetilación de glicerol fue llevada a cabo en un reactor discontinuo agitado, a 120°C . Los reactivos empleados fueron ácido acético (Anedra, Glacial 99,8%) y glicerol (Biopack 99,5%) con una relación molar 6:1. El glicerol y el catalizador (4 % p/p respecto del glicerol) se calentaron hasta alcanzar la temperatura de reacción, momento en el que se agregó el ácido acético y se tomó como tiempo

cero para la reacción. Se tomaron muestras cada 30 min, y se analizó por cromatografía gaseosa en un equipo Agilent 7820A con detector FID, con una columna HP-FFAP ($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ m}$). La conversión de glicerol y selectividad a los productos fueron calculadas con las siguientes ecuaciones:

Conversion de Glicerol (%) = (moles de glicerol convertidos / moles de glicerol iniciales) \times 100

Selectividad (%) = (moles de glicerol convertidos a un producto / moles totales de glicerol convertido) \times 100

3. Resultados y discusión

Los espectros de DRX de las zeolitas tratadas no mostraron cambios apreciables en el patrón de difracción respecto al de la zeolita de partida. Asignando 100% de cristalinidad a la zeolita Z15(0), los valores obtenidos para las muestras Z15(0,2), Z15(0,3), Z15(0,4) fueron 75,6%; 84,0% y 77,3% respectivamente. Otros autores reportan valores de cristalinidad similares, por lo que puede concluirse que luego del tratamiento alcalino se preservó el ordenamiento cristalino de las muestras, aunque con una disminución de la intensidad de las reflexiones características. Concentraciones de tratamiento mayores a 0,5 M produjeron destrucción parcial de la red zeolítica, con elevada pérdida de cristalinidad, y menor rendimiento en masa de material. Por esos motivos, esos materiales no se incluyen en este trabajo. Debe mencionarse que el objetivo del tratamiento alcalino en las zeolitas es la generación de mesoporosidad, tratando de preservar sus propiedades intrínsecas, como ser la elevada superficie específica y la acidez.

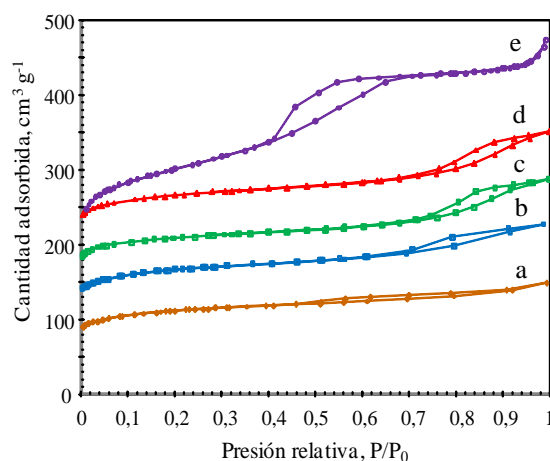


Figura 1. Isothermas de adsorción de N_2 . a) Z15(0), b) Z15(0,2), c) Z15(0,3), d) Z15(0,4) y e) SBASulf.

La Figura 1 muestra las isoterma de adsorción/desorción de N_2 a 77 K para las

muestras estudiadas. La zeolita Z15(0) presenta una isoterma tipo I característica de materiales microporosos. El ciclo de histéresis H4 apenas visible en este material es también un signo de microporosidad, para este tipo de isoterma de adsorción [3]. Las zeolitas tratadas mostraron un aumento de la cantidad de N₂ adsorbido a elevadas presiones relativas, lo que si se acompaña en este caso con un ciclo de histéresis indicativo de mesoporosidad extra generada en estos sólidos [4].

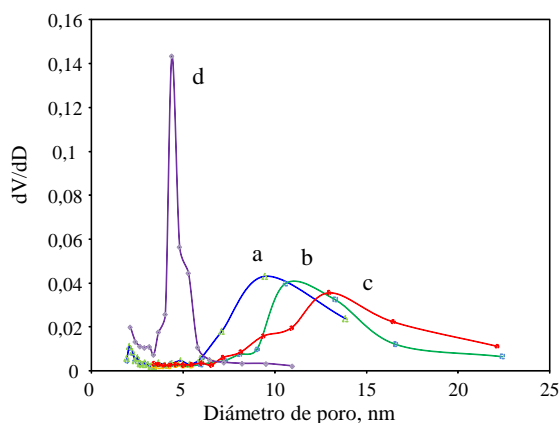


Figura 2. Distribución de tamaño de mesoporos. a) Z15(0,2), b) Z15(0,3), c) Z15(0,4) y d) SBASulf.

La distribución de tamaño de poros (Figura 2), permite concluir que a mayor intensidad del tratamiento alcalino mayor fue el tamaño de mesoporo generado en la zeolita. Por otro lado la muestra SBASulf presentó una isoterma tipo IV (Figura 1e), característica de materiales mesoporosos, con un ciclo de histéresis H1 asociado a la condensación capilar en los mesoporos. El tamaño de poros logrado en esta muestra sin embargo fue menor al que mostraron los mesoporos en las zeolitas modificadas, aunque su distribución de tamaños fue mucho más acotada, lo que habla de la uniformidad y el correcto ordenamiento de poros en este material. Las propiedades texturales de los sólidos se resumen en la Tabla 1.

En la zeolita de partida Z15(0), de los 335 m²/g de superficie BET, 50 m²/g corresponden a superficie externa en este material, siendo el resto aportado por los microporos. Puede observarse que el valor de superficie externa se ve aumentado en las zeolitas modificadas debido a la generación de mesoporosidad, aunque sin diferencias apreciables para las distintas concentraciones de tratamiento alcalino. En el caso de la muestra SBASulf, toda el área BET corresponde a área externa (mesoporos).

Tabla 1. Propiedades texturales y acidez de los materiales.

| | S_{BET} (m²/g) | S_{EXT} (m²/g) | D_p (nm) | Acidez (mmol/g) |
|----------|--|--|-------------------------------------|----------------------------------|
| Z15(0) | 335 | 50 | 0,56 | 1,44 |
| Z15(0,2) | 399 | 81 | 9,5 | 1,34 |
| Z15(0,3) | 374 | 77 | 11,5 | 1,33 |
| Z15(0,4) | 418 | 77 | 13,0 | 1,01 |
| SBASulf | 367 | 367 | 4,5 | 1,8 |

Comprobada la generación efectiva de mesoporos en las zeolitas, se analizó si la acidez obtenida en estos catalizadores modificados era comparable a la de la zeolita de partida. La Figura 3 muestra que los perfiles de TPD de piridina son similares entre las zeolitas, por lo que la distribución de fuerza de sitios ácidos antes y después del tratamiento alcalino se mantiene. La cantidad total de sitios en las zeolitas, que es proporcional al área bajo la curva del TPD, prácticamente se mantuvo para las muestras, siendo la excepción el catalizador Z15(0,4). Este material, donde el tratamiento alcalino fue más intenso, presentó menor concentración total de sitios ácidos. Los valores de acidez determinados por TPD de piridina en las zeolitas se muestran en la Tabla 1. Para zeolitas tratadas con soluciones de NaOH en concentraciones mayores a 0,5 M la cantidad de sitios ácidos obtenidos al final de la preparación fue aún menor (cerca a 0,6 mmol/g), esto posiblemente debido a la pérdida de Aluminio de la red.

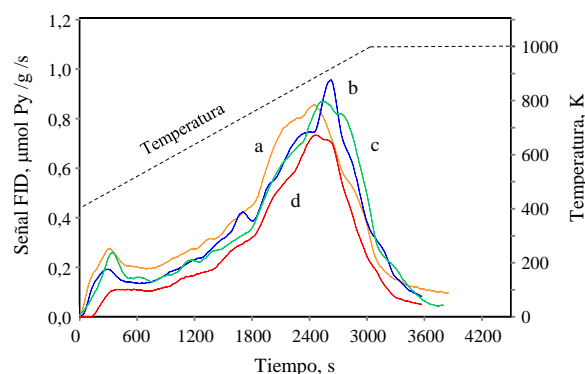


Figura 3. Perfiles TPD de piridina. a) Z15(0), b) Z15(0,2), c) Z15(0,3), d) Z15(0,4).

Debido a la inestabilidad térmica de los grupos propilsulfónicos, la acidez del catalizador SBASulf fue analizada por titulación potenciométrica con butilamina. El potencial inicial de la curva de titulación para esta muestra fue cercano a 700 mV, y la cantidad total de sitios determinada con esta técnica para este material fue de 1,8 mmol/g. En el caso de las zeolitas, los

valores iniciales de potencial eléctrico observado en las titulaciones potenciométricas resultaron $Z15(0) = 485$ mV, $Z15(0,2) = 478$ mV, $Z15(0,3) = 467$ mV y $Z15(0,4) = 443$ mV. Es decir, que la fuerza de los sitios sería mayor en el catalizador SBASulf, si bien la naturaleza y el ambiente de los sitios activos no son comparables con los de las zeolitas.

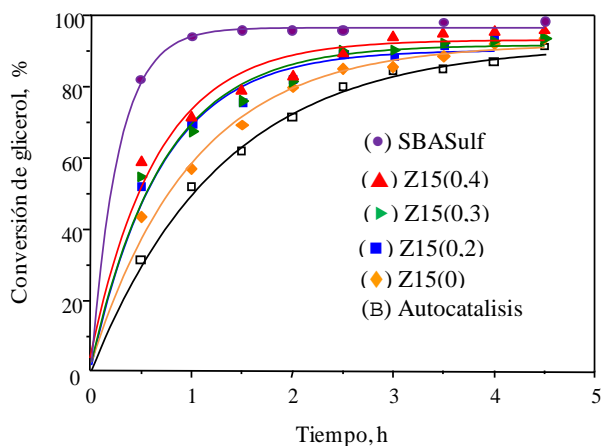


Figura 4. Conversión de glicerol vs tiempo.

En la Figura 4 se observa que la conversión inicial de glicerol ($t = 0,5$ h) obtenida con las zeolitas tratadas aumenta respecto de la $Z15(0)$. Esto puede deberse a una mejora en la velocidad de reacción debido a que la mesoporosidad generada facilita la difusión de los reactivos y la accesibilidad de los mismos a los sitios activos. Si bien las diferencias no son tan importantes, entre las zeolitas modificadas la que presentó la mayor conversión inicial fue la $Z15(0,4)$, cercana al 60%.

El catalizador SBASulf, que tiene más cantidad de sitios ácidos activos por gramo, produce al mismo tiempo de reacción una conversión de glicerina bastante mayor. Es importante remarcar que entre experiencias, se mantuvo la masa de catalizador respecto de la masa de glicerol cargada (4%p), por lo que es esperable que la cantidad de sitios activos inicialmente disponibles para la reacción aumenten con la acidez total del material. De esta manera, la muestra SBASulf permitió lograr una conversión de glicerina superior al 90% a la hora de reacción.

Para que la comparación entre catalizadores sea más efectiva, se normalizó con la cantidad de sitios ácidos evaluando el turnover frequency TOF (moles convertidos de glicerol / moles de sitios ácidos - hora). Si se comparan las zeolitas, el TOF obtenido a $t = 0,5$ h para esa serie de catalizadores fue: 162 h⁻¹, 208 h⁻¹, 213 h⁻¹ y 308 h⁻¹, para los catalizadores $Z15(0)$, $Z15(0,2)$,

$Z15(0,3)$ y $Z15(0,4)$ respectivamente. Es decir, para materiales con fuerza de sitios comparables, el TOF aumenta con el tamaño de mesoporo generado.

El valor de TOF a media hora de reacción para el catalizador SBASulf es de 252 h⁻¹, si bien a esos niveles de conversión no es muy confiable ese valor, debido al grado de desactivación del material. Esta muestra, a pesar de tener tamaños de poro menor que las zeolitas modificadas, permitió una mayor conversión inicial debido a la cantidad y fuerza de los sitios ácidos que posee.

Por lo que, la velocidad de la reacción de acetilación es más rápida cuanto más fuertes son los sitios ácidos presentes en el catalizador, comportamiento lógico para esta reacción de esterificación. Esto fue observado previamente cuando se comparó la zeolita $Z15(0)$ con una H-Beta en un trabajo anterior [5], donde la zeolita H-Beta con una fuerza de sitios ácidos menor presentó un TOF más bajo que la $Z15(0)$.

Es interesante analizar la distribución de productos de la Figura 5. La selectividad a diacetina (DA) y triacetina (TA) en las zeolitas tratadas prácticamente no cambia en comparación con la zeolita original. Solo se observa una pequeña mejora en el caso de la muestra $Z15(0,4)$. En cambio el catalizador SBASulf si permite obtener mayor concentración de DA + TA. Esto podría deberse a la mayor fuerza de los sitios propilsulfónicos, pero el TOF de la SBASulf no es mucho mayor al de la $Z15(0,4)$. Además, el tamaño de poro en la sílice no es más grande que lo logrado en las zeolitas tratadas. Por lo tanto, una posibilidad es que los sitios activos en las zeolitas tratadas estén localizados principalmente en los microporos, lo que impide la formación de los productos de mayor grado de acetilación.

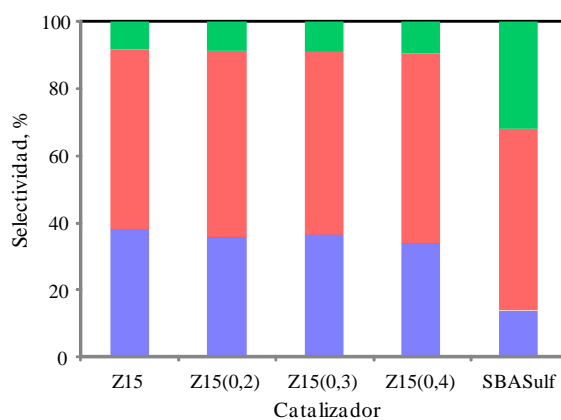


Figura 5. Selectividades a $t = 4,5$ h. TA (■), DA (■), MA (■).

Para poder investigar acerca de la disponibilidad de sitios ácidos en los mesoporos generados en las

zeolitas, se realizaron experiencias de TPD de colidina. Los perfiles obtenidos se muestran en la Figura 6.

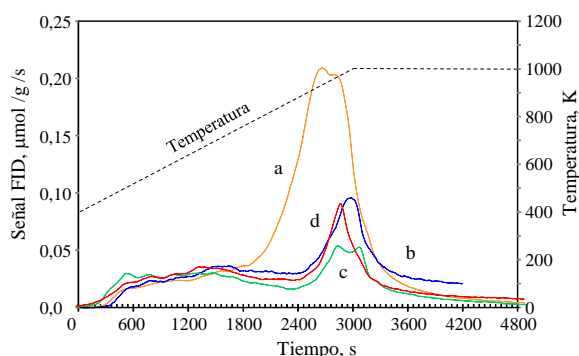


Figura 6. Perfiles TPD de colidina. a) Z15(0), b) Z15(0,2), c) Z15(0,3), d) Z15(0,4).

En este caso, los valores de acidez obtenidos fueron de 0,12 mmol/g para las zeolitas modificadas, y 0,2 mmol/g para la zeolita de partida. Por lo tanto, si se compara con los valores de acidez obtenidos por TPD de piridina mostrados en la Tabla 1, se concluye que solo el 10% de los sitios ácidos fueron accedidos por la colidina, es decir estarían ubicados en los mesoporos generados y en la superficie externa de las zeolitas. Por lo tanto, la mayoría de los centros activos quedan localizados en la estructura microporosa que se preserva en la zeolita, siendo los mesoporos generados una especie de canales que facilitan la difusión hacia y desde la zona de microporos. Como los sitios ácidos se encuentran mayormente ubicados en los microporos, no se favorece la formación de los productos de mayor grado de acetilación debido al tamaño de esas moléculas. En cambio, el catalizador SBASulf posee todos los sitios ácidos en los mesoporos, de allí su mejor selectividad a los productos de interés DA + TA.

4. Conclusiones

El tratamiento alcalino con hidróxido de sodio fue efectivo para generar mesoporosidad en la zeolita H-ZSM5, manteniéndose la estructura cristalina del material y los niveles de acidez. Los resultados mostraron que se mejoró la conversión de glicerol respecto de la zeolita microporosa sin tratar, debido a que la presencia de mesoporos facilita la difusión de los reactivos. Sin embargo, no se logró un incremento en la selectividad hacia las moléculas más voluminosas DA y TA, a pesar de la mesoporosidad presente en estos materiales. Se determinó que la mesoporosidad generada en las zeolitas tratadas no presenta niveles de acidez importante, quedando la mayoría de los sitios activos alojados en los microporos de las zeolitas. Esto no favorece por lo tanto a la formación de

productos con mayor grado de acetilación.

Por otro lado una sílice mesoporosa SBA-15 funcionalizada con grupos propilsulfónicos, no solo mostró mejores niveles de conversión sino también una mejora sustancial en la selectividad a DA+TA, a pesar de tener tamaño de poro menor que las zeolitas modificadas. Esto se debe a que en el catalizador SBASulf, los sitios activos si se encuentran disponibles en los mesoporos. Con este catalizador se lograron conversiones de glicerol cercanas al 100% y una selectividad a DA+TA de 87%.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de proyectos por parte de CONICET y UNL.

6. Referencias

- [1] S. Zhu, Y. Zhu, X. Gao, T. Mo, Y. Li, *Bioresour. Technol.*, 130 (2013) 45.
- [2] Z. Mufrodi, S. Rochmadi, A. Budiman, *Int. J. Chem.*, 4 (2012) 101.
- [3] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [4] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J. Pérez-Ramírez, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 60 (2003) 1.
- [5] B.O. Dalla Costa, H.P. Decolatti, M.S. Legnoverde, C.A. Querini, *Catal. Today*, 289 (2017) 222.

EFFECTS OF CONFINEMENT IN ACID ZEOLITES IN THE ETHERIFICATION OF GLYCEROL WITH TERT-BUTYL ALCOHOL

Cristian Miranda^{a,b}, Julian Urresta^a, Pierrick Gaudin^{b,d}, Jean Daou^c, Alfonso Ramírez^c, Alexander Sachse^b, Yannick Pouilloux^b, Ludovic Pinard^{b*}

^a Universidad del Valle, Meléndez, Calle 13 # 100-00, Cali - Colombia.

^b UMR 7285 CNRS, 4 Rue Michel Brunet, Bâtiment B27, 86073 Poitiers Cedex – France.

^c UMR CNRS 7361, ENSCMu, 3 bis rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex – France.

^d UMR CNRS 7565, Faculté des sciences et technologies, 54506 Vandoeuvre -lès-Nancy, France.

^e Universidad del Cauca, Carrera 3 No. 3N-100, Popayán-Colombia.

*E-mail: ludovic.pinard@univ-poitiers.fr

Resumen

El rol de la acidez (naturaleza, concentración y fuerza) y propiedades estructurales de cuatro tipos de zeolitas, MOR, FAU, *BEA y MFI con radios Si/Al, morfologías y tamaños de cristal diferentes, fueron comparadas con SiO₂, Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ y Amberlyst 15 en la eterificación de glicerol con alcohol *tert*-butílico. La actividad catalítica es proporcional a la cantidad de sitios ácidos presentes en el catalizador y la formación de éteres se produce a través de un mecanismo de selectividad de forma. El efecto de confinamiento inducido por los microporos de la zeolita promueve la actividad de los sitios protónicos y favorece la eterificación sucesiva de glicerol pero también aumenta la retención de los productos deseados que conduce a una autoinhibición de la reacción, es decir, la desactivación del catalizador. En zeolitas con canales rectos (MOR y *BEA), un lavado con etanol de catalizador utilizado en la reacción, permite recuperar los productos retenidos y regenerar completamente el catalizador. En las zeolitas MFI y FAU, los éteres di y trisustituidos se retienen mediante bloqueo estérico.

Palabras clave: Eterificación de glicerol, efecto de confinamiento, efecto de auto inhibición, selectividad por forma del producto.

Abstract

The role of acidity (nature, concentration, strength) and textural properties for etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol was studied on: Amberlyst 15, silica, alumina, silica alumina and four type of zeolite: FAU, MOR, *BEA and MFI. The confinement effect induced by the zeolite micropores promotes the activity of the protonic sites and favours the successive etherification of glycerol but also increases the retention of desired products that leads to an auto-inhibition of the reaction, i.e. the catalyst deactivation. On zeolites with straight channels (MOR and *BEA), a rinse with ethanol of spent catalyst allows recovering the retained products and so regenerating completely the catalyst. On MFI and FAU zeolites, the di- and tri- substituted ethers are retained by steric blockage.

Keywords: glycerol etherification, zeolites, confinement effect, auto-inhibition effect, product shape selectivity.

1. Introducción

La búsqueda de la valorización del glicerol- cuya producción se ha incrementado considerablemente en los recientes años y que incluso llegará a ser seis veces la producción en 2020 [1, 2], ha llevado a investigar la eterificación de este poliol con otros alcoholes para obtener éteres, los cuales pueden ser empleados como aditivos para combustibles, intermediarios en la industria farmacéutica y como surfactantes no iónicos [3, 4]. La eterificación entre dos alcoholes, es una reacción catalizada por ácidos, en los que el uso de catalizadores homogéneos como el H_2SO_4 [5], causan corrosión y problemas ambientales. Contrario a esto, los catalizadores ácidos sólidos podrían minimizar estos problemas. Las zeolitas son conocidas por exhibir buena acidez de Brønsted, además de la alta estabilidad térmica, contrario a las resinas ácidas, las cuales no son resistentes a altas temperaturas a pesar de su gran acidez. En este sentido, las zeolitas son un material promisorio para la eterificación de glicerol [6, 7].

El objetivo del presente estudio es evaluar la influencia de la naturaleza, concentración, fuerza y accesibilidad de los sitios ácidos en la conversión y selectividad en la eterificación de glicerol con alcohol *tert*butílico de diferentes catalizadores ácidos: sílica, alúmina, alumina-sílica, MOR, FAU, *BEA y FAU.

2. Experimental

2.1 Catalizadores

Las zeolitas empleadas en este estudio son catalogadas como comerciales (C), sintetizadas (S) y modificadas (M), las cuales se detallan en la Tabla 1. En el caso de las zeolitas comerciales, estas fueron suministradas por Clariant, Zeolyst y PQ zeolites. Para las zeolitas y la Al_2O_3 sintetizada, se siguieron los procedimientos que aparecen reportados en la literatura y que son referenciados en la Tabla 1. Las zeolitas son designadas de la siguiente manera: el tipo de zeolita es indicada entre paréntesis usando el código estructural IZA, el rango de tamaño de cristal es indicado en subíndice MC, SC, NC para micro cristal, sub-micro cristal y nanocristal respectivamente; nanoesponjas y nano láminas son designadas como N_{Sp} , N_{Sh} respectivamente. El radio Si/Al es mostrado como exponente. Para la mordenita y la H-ZSM-5 “d” indica un proceso de desilicación y los valores entre paréntesis son la concentración de hidróxido de sodio y la temperatura empleada; “a” indica un subsecuente tratamiento ácido.

2.2 Caracterización

La morfología, homogeneidad y tamaño de

partículas fueron determinadas utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB) (Philips XL30 FEG). Las medidas de adsorción de nitrógeno fueron llevadas a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2420. Las muestras fueron pretratadas a 573K bajo vacío por 15 h. La relación molar entre el silicio y el aluminio fue determinada por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) (Philips, Magic X), donde el contenido de aluminio (Al^{IV}) de *BEA y MOR en la red fue estimado por espectroscopía de infrarojo en un espectrómetro FT-IR Magna 550 Nicolet. La posición de las bandas estructurales de la zeolita ($450-1250\text{ cm}^{-1}$) permite el cálculo del contenido del aluminio de la red usando la correlación dada en la literatura [8]. Los espectros de infrarojo de piridina, fueron realizados en un espectrómetro Nicolet Magna 550-FT-IR con una resolución óptica de 2 cm^{-1} .

2.3 Reacción catalítica

La reacción de eterificación fue realizada en un autoclave de vidrio agitado (15 mL) equipado con un controlador de presión y temperatura. La velocidad de agitación fue fijada a 1200 rpm para prevenir limitaciones difusionales externas. La composición de la mezcla de reacción fue 2.79 g de glicerol, 9.00 g of alcohol *tert*-butílico (relación molar glicerol/ alcohol *tert*-butílico de 0.25) y una carga de 7.5% (en relación a la masa de glicerol) de catalizador. La temperatura de reacción fue establecida en 363 K y las muestras fueron recolectadas a diferentes tiempos por 10 h. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases utilizando un modelo Agilent Technologies 7820A equipado con un auto muestreador G4567A, columna DB-WAX y un detector FID. Butanol (Sigma Aldrich) fue empleado como estándar interno. Los factores de respuesta del glicerol, MTBG (3-*tert*-butoxi-1,2 propanodiol y 2-*tert*-butoxi-1,3 propanodiol) y DTBG (2,3-di-*tert*-butoxi-1-propanol y 1,3-di-*tert*-butoxi-2-propanol) fueron determinados por calibración a partir de sus estándares. MTBG y DTBG, los cuales no son disponibles comercialmente, fueron aislados de los productos de la reacción por medio de una columna cromatográfica (1:9 acetato de etilo/eter de petróleo) e identificados por 1H RMN.

3. Resultados y discusión

En las Tablas 1 y 2, se muestra los resultados de la caracterización de las muestras. La sílica, alúmina y alumina-sílica, no presentan microporosidad. Los valores de microporo de las zeolitas, que a la vez son una huella dactilar de su red, corresponden a los valores reportados en la

literatura.

Table 1. Propiedades texturales de Amberlyst 15, alumina, silica, alumina-silica y de zeolitas (comercial, modificada y sintetizada): MOR, FAU, *BEA and MFI.

| Catalizador | Origen ^a | Si/Al | | EFAL ^d | Tamaño cristal ^e nm |
|--|---------------------|-------------------|------------------|-------------------|-----------------------------------|
| | | Tot. ^b | Red ^c | | |
| A-15 | C | / | | | |
| SiO ₂ | | / | | | |
| Al ₂ O ₃ | S | / | | | |
| SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | S [9] | 20 | | | |
| (MOR) _{SC} ¹⁰ | C | 10 | 11.6 | 0.6 | 500-100 |
| d(0.4/358)-a-(MOR) _{SC} ¹⁰ | M [10] | 9.8 | 10.9 | 0.4 | 500-100 |
| (FAU) _{SC} ^{2,6} | C | 2.6 | 3.9 | 19.6 | 1000-600 |
| (FAU) _{SC} ¹⁷ | C | 17 | 16 | 0.4 | 500 |
| (FAU) _{SC} ⁴⁰ | C | 40 | | | |
| (*BEA) _{MC} ¹⁵ | S [11] | 15 | 17 | 0.5 | 10000-6000 |
| (*BEA) _{SC} ⁹ | S [11] | 9 | 17 | 3.1 | 1500-300 |
| (*BEA) _{SC} ¹⁰ | S [11] | 10 | 13 | 1.4 | 700-100 |
| (*BEA) _{SC} ^{12,5} | C | 12 | 15 | 1.0 | 20 |
| (*BEA) _{NC} ¹⁵ | S [12] | 15 | 23 (21) | 1.4 | 40 |
| (*BEA) _{NSP} ¹⁷ | S [13-17] | 17 | 22 (23) | 0.8 | 2-4 |
| (MFI) _{MC} ⁴⁰ | C | 40 | | | 250 |
| d(0.4/338)-(MFI) _{MC} ⁴⁰ | M [18] | 42 | | | <250 |
| (MFI) _{SC} ⁴⁵ | C | 45 | | | 20-50 |
| (MFI) _{NSH} ⁴⁵ | S [19] | 45 | | | 2 |
| (MFI) _{NSP} ²⁰ | S [19] | 20 | | | 3,7-4,6 |

a. C: comercial, S: sintetizado, M: modificado b. analisis FRX; c. estimado de la banda TOT a 1080-1200 cm⁻¹ ó por ²⁷Al y ²⁹Si RMN (en paréntesis), d. Aluminio extra-red calculado de b y c. e. De acuerdo a MET y MEB.

Table 2. Propiedades texturales y ácidas de Amberlyst 15, alumina, silica, alumina-silica y de zeolitas (comercial, modificada y sintetizada): MOR, FAU, *BEA and MFI.

| Catalizador | V _{micro} ^a cm ³ g ⁻¹ | V _{meso} ^b cm ³ g ⁻¹ | [PyH ⁺] ^c μmol g ⁻¹ | [PyL] ^d μmol g ⁻¹ |
|--|--|---|--|--|
| A-15 | / | / | 2370 | / |
| SiO ₂ | | | 0 | 0 |
| Al ₂ O ₃ | | | 0 | 321 |
| SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 0.03 | 1.00 | 43 | 96 |
| (MOR) _{SC} ¹⁰ | 0.20 | 0.06 | 1056 | 31 |
| d(0.4/358)-a-(MOR) _{SC} ¹⁰ | 0.21 | 0.26 | 533 | 101 |
| (FAU) _{SC} ^{2,6} | 0.34 | 0.07 | 403 | 149 |
| (FAU) _{SC} ¹⁷ | 0.32 | 0.15 | 197 | 44 |
| (FAU) _{SC} ⁴⁰ | 0.29 | 0.20 | 100 | 20 |
| (*BEA) _{MC} ¹⁵ | 0.22 | 0.02 | 752 | 215 |
| (*BEA) _{SC} ⁹ | 0.25 | 0.12 | 470 | 490 |
| (*BEA) _{SC} ¹⁰ | 0.25 | 0.29 | 798 | 186 |
| (*BEA) _{SC} ^{12,5} | 0.22 | 0.58 | 487 | 352 |
| (*BEA) _{NC} ¹⁵ | 0.24 | 0.71 | 354 | 336 |
| (*BEA) _{NSP} ¹⁷ | 0.30 | 0.74 | 130 | 176 |
| (MFI) _{MC} ⁴⁰ | 0.17 | 0.07 | 304 | 44 |
| d(0.4/338)-(MFI) _{MC} ⁴⁰ | 0.17 | 0.30 | 224 | 55 |
| (MFI) _{SC} ⁴⁵ | 0.18 | 0.36 | 332 | 25 |
| (MFI) _{NSH} ⁴⁵ | 0.18 | 0.36 | 83 | 119 |
| (MFI) _{NSP} ²⁰ | 0.30 | 0.98 | 151 | 44 |

a, b. Volumen de microporo usando el método "t-plot"; volumen de mesoporo = V_{total}-V_{micro} (V_{total}: determinado del volumen adsorbido a p/p₀=0.96), volumen total microporoso estimado por método DR, c. d. Concentraciones de sitios Brønsted ([PyH⁺]) y Lewis ([PyL]) capaces de retener piridina a 423 K.

Respecto a la acidez, el A-15 se muestra como el catalizador capaz de retener mayor cantidad de piridina a 423K. La alumina únicamente presenta acidez de Lewis (321 μmol g⁻¹), mientras que SiO₂ no exhibe acidez de Brønsted. La alumina-silica presenta solo 43 μmol g⁻¹. Los valores de acidez obtenidos para las zeolitas están muy cercanos a los valores teóricos calculados.

La Figura 1, muestra la conversión de glicerol en la eterificación con alcohol *tert*-butílico a 363K empleando SiO₂, Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, Amberlyst 15 (A-15) y cuatro zeolitas diferentes, MOR, FAU, *BEA y MFI como catalizadores. En A-15 la conversión incrementa rápidamente y alcanza después de 1 h de reacción un plato a 64%, lo que indica que la reacción está limitada por un equilibrio termodinámico. SiO₂, Al₂O₃ son inactivos debido a la ausencia de acidez de Brønsted. La conversión con Al₂O₃ - SiO₂ es muy baja, demostrando que con su concentración de acidez o poca fuerza acida no es suficiente para promover la reacción de eterificación. La conversión de glicerol al emplear zeolitas es muy variada; en (MOR)_{NC}¹⁰ ocurre una fuerte desactivación, alcanzando un plato de 6% transcurrida 1h de reacción. Este hecho podría estar relacionado con que esta zeolita monodimensional es extremadamente sensible a la desactivación por coque. Con (FAU)_{SC}⁴⁰ y (MFI)_{SC}⁴⁵, la conversión de glicerol incrementa continuamente con el tiempo de reacción, pero a 10h de reacción, son más bajas que (*BEA)_{NC}^{12,5} (33 y 20% contra un 54%).

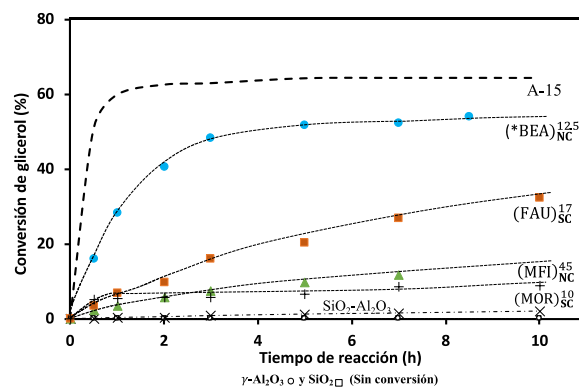


Figura 1. Conversión de glicerol empleando A-15, SiO₂, Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, (MOR)_{NC}¹⁰, (FAU)_{SC}⁴⁰, (*BEA)_{NC}^{12,5} y (MFI)_{SC}⁴⁵.

Es importante mencionar que independientemente de la zeolita, la velocidad de la eterificación decrece con el tiempo de reacción, lo cual podría relacionarse con un efecto de inhibición por parte de los productos.

La eterificación de glicerol con alcohol *tert*-butílico, es una reacción que comprende una ruta consecutiva de formación de agua y cinco diferentes éteres alquílicos de glicerol: MTBG (3-*tert*-butoxi-1,2 propanodiol y 2-*tert*-butoxi-1,3 propanodiol), DTBG (2,3-di-*tert*-butoxi-1-propanol y 1,3-di-*tert*-butoxi-2-propanol) y tri-*tert*-butoxi-propano (TTBG). Es posible que ocurra también una deshidratación del alcohol *tert*-butílico formando isobutileno, el cual en nuestra reacción fue calculada en menos del 1%. La Figura 2, compara como función de conversión el rendimiento a MTBG (producto primario) y DTBG (producto secundario) en A-15 y las zeolitas comerciales. La Tabla 3, reporta la conversión y selectividad obtenida después de 10h de reacción.

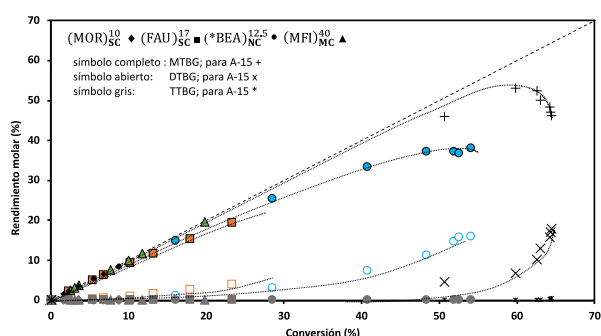


Figura 2. Rendimiento molar hacia MTBG, DTBG y TTBG como función de la conversión de glicerol.

Tabla 3. Eterificación de glicerol con alcohol *tert*-butílico. Conversión y selectividad después de 10h.

| Catalizador | Conv. (%) | Selectividad (%) | |
|---|-----------|------------------|----------|
| | | MTBG | h-GTBE |
| A-15 | 64 | 75 | 25 (0.3) |
| (MOR) _{NC} ¹⁰ | 9 | 97 | 3 |
| d(0.4/85)-a-(MOR) _{NC} ¹⁰ | 14 | 99 | < 1 |
| (FAU) _{SC} ^{2,6} | 5 | 100 | 0 |
| (FAU) _{SC} ¹⁷ | 33 | 82 | 18 (0.6) |
| (FAU) _{SC} ⁴⁰ | 23 | 83 | 17 (0.6) |
| (*BEA) _{MC} ¹⁵ | 12 | 93 | 7 |
| (*BEA) _{SC} ⁹ | 61 | 74 | 26 |
| (*BEA) _{SC} ¹⁰ | 57 | 81 | 19 |
| (*BEA) _{NC} ^{12,5} | 54 | 70 | 30 (0.1) |
| (*BEA) _{NC} ¹⁵ | 57 | 71 | 29 (0.1) |
| (*BEA) _{NSp} ¹⁷ | 8 | 92 | 8 |
| (MFI) _{MC} ⁴⁰ | 8 | 99 | < 1 |
| d(0.4/65)-(MFI) _{MC} ⁴⁰ | 12 | 100 | 0 |
| (MFI) _{NC} ⁴⁵ | 20 | 99 | < 1 |
| (MFI) _{NSp} ⁴⁵ | 12 | 99 | < 1 |
| (MFI) _{NSp} ²⁰ | 6 | 99 | < 1 |

Condiciones de reacción: 7.5 wt.% de catalizador (respecto la masa de glicerol) glicerol/ alcohol *tert*-butílico = 0.25, temperatura = 363 K, tiempo de reacción = 10 h, agitación = 1200 rpm. MTBG: monoéteres de glicerol; h-GTBE: di + tri éteres de glicerol. Entre paréntesis la selectividad hacia TTBG (%).

Con A-15, el rendimiento hacia el producto primario alcanza un máximo en un 50% de

conversión, mientras que el DTBG aparece a una conversión de más de 30% (extrapolando). Después de 10h de reacción, un cuarto de productos se han transformado en DTBG, mientras que el rendimiento de TTBG solo alcanza un 0.3% (Tabla 3). Con las zeolitas de poros grandes (*BEA, FAU y MOR) los di-éteres comienzan a formarse a una conversión mucho más baja que el A-15, (6%) y después de 10h, la selectividad es 5% más alta con (BEA)_{NC}^{12,5} que el A-15. En comparación con la resina sulfónica, la cual es un material macroporoso sin restricción espacial, las zeolitas favorecen la reacción de eterificación sucesiva gracias al efecto de confinamiento inducido por los microporos [7, 20], pero con la condición de que su forma y tamaño permite la formación y desorción de di o tri éteres, por lo tanto un producto de selectividad de forma ocurre en la zeolita.

Para superar la desactivación que ocurre durante la reacción, los resultados obtenidos en las zeolitas sintetizadas y modificadas se limitan a la actividad inicial (A⁰) (estimada desde la pendiente de la tangente en el tiempo cero hasta las curvas en la Figura 1). La actividad inicial de la resina sulfónica (Tabla 4) es la más alta debido a la gran cantidad de sitios de ácido de Brønsted. En las zeolitas tridimensionales con poros grandes, es decir, zeolitas FAU y *BEA, A⁰ es proporcional a la concentración de sitios ácidos de Brønsted excepto para los catalizadores con el tamaño de cristal grande, *BEA y FAU ((*BEA)_{MC}¹⁵, (FAU)_{SC}^{2,6}) que indica limitación difusional. El control de difusión es más probable en solución que en fase gaseosa, principalmente a baja temperatura.

Tabla 4. Actividad catalítica en la eterificación de glicerol con alcohol *tert*-butílico.

| Catalizador | A ⁰ glicerol (mol h ⁻¹ g ⁻¹) x 10 ⁴ | TOF ^a (h ⁻¹) x 10 ² | η ^b |
|---|---|--|----------------|
| A-15 | 15.00 | 63 | |
| (MOR) _{NC} ¹⁰ | 0.57 | 5 | |
| d(0.4/85)-a-(MOR) _{NC} ¹⁰ | 1.43 | 27 | |
| (FAU) _{SC} ^{2,6} | 1.33 | 33 | |
| (FAU) _{SC} ¹⁷ | 3.26 | 166 | |
| (FAU) _{SC} ⁴⁰ | 1.36 | 136 | |
| (*BEA) _{MC} ¹⁵ | 0.08 | 1 | 0.01 |
| (*BEA) _{SC} ⁹ | 9.90 | 198 | 1.00 |
| (*BEA) _{SC} ¹⁰ | 5.60 | 70 | 0.38 |
| (*BEA) _{NC} ^{12,5} | 7.00 | 151 | 0.84 |
| (*BEA) _{NC} ¹⁵ | 4.80 | 161 | 0.89 |
| (*BEA) _{NSp} ¹⁷ | 1.90 | 180 | 1 |
| (MFI) _{MC} ⁴⁰ | 0.31 | 10 | 0.21 |
| d(0.4/65)-(MFI) _{MC} ⁴⁰ | 0.51 | 23 | 0.50 |
| (MFI) _{NC} ⁴⁵ | 0.89 | 41 | 0.89 |
| (MFI) _{NSp} ⁴⁵ | 0.13 | 46 | 1 |
| (MFI) _{NSp} ²⁰ | 0.47 | 9 | 0.20 |

^a Turnover frequency por sitios ácidos de Brønsted determinados por piridina a 423 K, ^b Factor de eficiencia (T_{obs}/T_{intrínseco}) calculado asumiendo la ausencia de limitación difusional en la zeolita con pequeños tamaños de cristal.

La regeneración de las zeolitas fue llevada a cabo mediante lavado con etanol y calcinación. Los catalizadores “desactivados” fueron lavados con etanol a 373 K bajo 10 Mpa de presión de nitrógeno mediante un equipo Dionex ASE 350 o directamente calcinados en aire a 823 K por 5 h. Todas las zeolitas recuperaron la actividad por calcinación, sin embargo las actividades en MOR y *BEA fueron recuperadas casi completamente mediante el lavado con etanol (87 y 93% respectivamente), sugiriendo que la desactivación de las zeolitas es debida a la retención de reactivos y productos retenidos dentro de los microporos de las zeolitas, Figura 3. Esta retención es debido precisamente al efecto de confinamiento. Las moléculas confinadas limitan o inhiben la retención bimolecular, por ello una auto inhibición es la responsable de un rápido decrecimiento en la velocidad de reacción.

La proporcionalidad entre la actividad y la concentración de los sitios protónicos es sensible a la estructura de la zeolita, por ello la actividad por sitio ácido depende del tipo de zeolita.

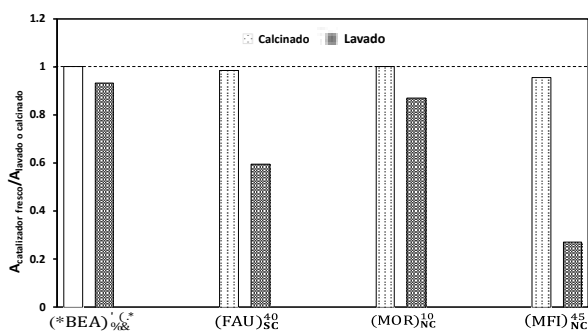


Figura 3. Actividad recuperada después de lavar con etanol y calcinación de los catalizadores “desactivados”.

Las diferencias en la actividad de las zeolitas puede ser resultado no solamente en diferencias de fuerza de los sitios ácidos, también depende de las características de solvatación de sus canales y de las intersecciones entre canales y cavidades.

4. Conclusiones

La eterificación de glicerol con alcohol *tert*-butílico es una reacción limitada termodinámicamente que sigue una ruta sucesiva en la formación de productos, la cuál a su vez, procede mediante un mecanismo de selectividad de forma. La formación de éteres di-sustituídos de glicerol son formados a bajas conversiones debido al efecto de confinamiento. Este efecto también es el responsable de la retención de una parte de los productos de reacción, causando una desactivación

(auto-inhibición). La velocidad de desactivación está relacionada con la dimensión de la zeolita: rápido en la zeolita monodimensional (MOR) y lentamente en las tridimensionales (*BEA, FAU y MOR).

5. Referencias

- [1] M. Pagliaro, *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) 4434.
- [2] C. Len, R. Luque. *Sustainable Chemical Processes*, 2 (2014) 1.
- [3] J. Izquierdo, *et al.* *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 6717.
- [4] C. Cannilla, *et al.* *Chemical Engineering Journal*, 282 (2005) 187.
- [5] E. Theodore, R. Edlund. *Process and product relating to tertiary ethers*. 1934.
- [6] C. Gonzalez-Arellano, *et al.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 406 (2015) 40.
- [7] N. Simone, *et al.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426 (2006) 115.
- [8] C. Coutanceau, M. Alvarez, M. Guisnet. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 94 (1997) 765.
- [9] K. Okada *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*, 219 (1999) 195.
- [10] N. Chauati, *et al.* *Applied Catalysis A: General*, 526 (2016) 95.
- [11] R. Borade, A. Clearfield. *Microporous Materials*, 5 (1996) 289.
- [12] N. Lauridant, *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials*, 166 (2013) 79.
- [13] M. Choi, *et al.* *Nature*, 461 (2009) 246.
- [14] K. Na, *et al.* *Chemistry of Materials*, 23 (2011) 1273.
- [15] K. Na, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 4169.
- [16] A. Astafan, *et al.* *Journal of Catalysis*, 336 (2016) 1.
- [17] K. Na, *et al.* *Science*, 333 (2011) 328.
- [18] J. Groen, *et al.* *Studies in Surface Science and Catalysis*, 156 (2005) 401.
- [19] I. Kaban, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 18074.
- [20] K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus. *Applied Catalysis A: General*, 294 (2005) 141.

PROCESOS ESCALABLES: PRODUCCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO EN UN REACTOR EN LECHO FLUIDIZADO FBCCVD USANDO CATALIZADORES TIPO PEROVSKITA SINTETIZADOS EN LLAMA FSS

Andres Muñoz^{a,b}, Jhony Ramirez^a, Luisa Carvajal^a, Jaime Gallego^{a,*}

^a *Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente, Instituto de Química, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia)*

^b *Procesos Energía y Medio Ambiente, Servicios de Ingeniería, INDISA-HATCH SA Medellín, Colombia.*

*E-mail: andres.gallego@udea.edu.co

Resumen

El proyecto de investigación y desarrollo al cual está asociado este trabajo, está dirigido a la producción escalable y en continuo de nanotubos de carbono usando catalizadores tipo perovskita en un reactor de deposición química en fase de vapor en lecho fluidizado (FBCCVD), y usando fuentes de carbono sustentables. Por otro lado, los catalizadores tipo perovskita fueron preparados por síntesis en llama (spray flame synthesis - SFS). Para la síntesis del catalizador (LaNiO₃) se usó nitratos como precursores y una mezcla etanol-ácido propiónico como solvente evaluando la proporción de los mismos. Los materiales fueron caracterizados por SEM, XRD y TGA. La síntesis de los nanotubos de carbono CNT se llevó a cabo usando bioetanol como fuente precursora de carbono, a 700 °C durante 90 min de reacción. Se encontró que las condiciones de síntesis de los catalizadores cambio las fases cristalinas de los mismos, los depósitos carbonosos e igualmente afectó el rendimiento de producción de CNT. Los CNT fueron caracterizados por TEM y TGA, encontrándose que los diferentes catalizadores usados afectan las propiedades morfológicas y fisicoquímicas de los materiales carbonosos obtenidos.

Palabras clave: Escalamiento; Nanotubos de carbono CNT; Óxidos tipo perovskita LaNiO₃; Deposición química en fase de vapor en lecho fluidizado FBCCVD; Síntesis por dispersión en llama SFS.

Abstract

The research and development project, in which this work is associated, aims the scalable and continuous production of carbon nanotubes using perovskite-type catalysts in a fluidized bed catalytic chemical vapor deposition reactor (FBCCVD) and using sustainable carbon sources. On the other hand, perovskite-type catalysts were prepared by spray flame synthesis (spray flame synthesis - SFS). For the synthesis of the catalyst (LaNiO₃), nitrates were used as precursors and an ethanol-propionic acid mixture was used as a solvent, evaluating the proportion between them. The materials were characterized by SEM, XRD and TGA. The synthesis of the CNT was carried out using bioethanol as a carbon precursor source, at 700 °C during 90 min of reaction. The synthesis conditions of the catalysts and their crystalline phases, the carbonaceous deposits and the production yield of CNT were found. The CNT were characterized by TEM and TGA, finding that the different catalysts change the morphological and physicochemical properties of the carbonaceous materials obtained.

Keywords: Scalability; Carbon nanotubes CNT; Perovskite-type oxides LaNiO₃; Fluidized bed catalytic vapor deposition FBCCVD; Spray flame synthesis SFS.

1. Introducción

Los nanotubos de carbono (CNT) son nanomateriales unidimensionales que han mostrado, desde su descubrimiento en 1991 por Iijima y colaboradores [1], tener propiedades físicas y químicas excepcionales que los hace idóneos para muchas aplicaciones tecnológicas [2].

En la actualidad existen múltiples empresas que producen CNT a gran escala, principalmente para aplicaciones en polímeros y relacionados. Igualmente existen empresas que ofrecen una gran variedad de productos relacionados con los CNT enfocados en aplicaciones especiales e investigación y desarrollo. La gran mayoría de estas empresas están ubicadas en latitudes norte, países como estados unidos, Francia y Alemania, Japón y china. Hasta nuestro conocimiento, no existe una empresa que produzca altas cantidades de materiales, ubicada en sur américa o América latina.

La producción industrial de CNT se realiza principalmente mediante deposición química catalítica en fase de vapor (CCVD) para aplicaciones másicas, principalmente de CNT multipared. Sin embargo, para sistemas especializados, monopared, doblepared, entre otros, se usan técnicas más avanzadas y costosas, como ablación por láser o formación por descarga de arco eléctrico [3][4].

Para la síntesis de CNT vía CCVD, se han usado múltiples catalizadores, basados principalmente en metales de transición, Ni, Co, Fe, soportados en diversos materiales, SiO₂, MgO, Al₂O₃, entre muchos otros [5]. Los catalizadores tipo perovskita han mostrado ser unos muy buenos precursores para la síntesis de nanomateriales carbonosos de diferente naturaleza [6]–[8]. De igual manera es posible encontrar trabajos donde se evalúan muchos precursores de carbono, mostrando todo que las condiciones de síntesis y precursores afectan la naturaleza de los nanomateriales carbonosos obtenidos [9]–[11].

En este trabajo se evaluó la síntesis de nanotubos de carbono en un reactor en lecho fluidizado, usando etanol como precursor carbonoso y óxidos tipo perovskita LaNiO₃ como precursor del catalizador. Por otro lado, el objetivo global de la investigación es el escalamiento final de la producción de los materiales, por lo que los catalizadores fueron sintetizados en un reactor por dispersión en llama FSS. Se evaluó el efecto del solvente usado, durante la producción de los óxidos tipo perovskita en las propiedades morfológicas y estructurales de los mismos, así como en la productividad de nanomateriales carbonosos.

2. Experimental

Los óxidos tipo perovskita (LaNiO₃ nominal) fueron preparados en un reactor por dispersión en llama SFS, usando nitratos como precursores del metal ((La(NO₃)₃·6H₂O, Merck; (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Merck) y etanol/ácido propiónico como solvente, y propano como combustible de la llama asistente. Las soluciones fueron preparadas a una concentración de 0.3 M en metales (Ni + La) por disolución de los nitratos en el solvente a una temperatura de 60 °C con agitación magnética durante 20 min. El reactor SFS consiste en una llama confinada en un tubo de acero con una boquilla comercial de dos fases tipo Series 970, Düsen-Schlick. El líquido fue inyectado a 2 mL·min⁻¹ usando una bomba tipo jeringa Fusion 100 Infusion #07100, Chemyx y como gas de dispersión se usó oxígeno a un flujo de 2.9 L·min⁻¹. Como llama asistente se usó 1 L·min⁻¹ de propano y oxígeno a un flujo de 6 L·min⁻¹, como oxidante. Los polvos se obtuvieron por filtración en una membrana Nomex® con la ayuda de vacío generado por un soplador.

Los nanotubos de carbono fueron sintetizados en un reactor de deposición química en fase de vapor en lecho fluidizado FBCCVD, usando etanol como fuente carbonosa. Las dimensiones del reactor fueron 35 mm de diámetro interno, con una expansión a 50 mm a una altura de 1 m. La temperatura de reacción fue de 700 °C, a la cual se inyecta etanol al 95 % de pureza. La velocidad de los gases fue de 8.1 cm·s⁻¹, a una presión parcial de etanol de 70 %. Las reacciones fueron llevadas a cabo durante 90 min.

Los CNT fueron purificados mediante el método de oxidación con ácido nítrico concentrado. Se tomaron 100 mg de CNT, se le adiciona 15 mL de HNO₃ concentrado, se sometieron a agitación magnética durante 60 min y luego se procede con la filtración, usando un filtro de 0.45 µm de celulosa-éster. El material es lavado sucesivamente con agua con el fin de eliminar toda presencia de HNO₃ en los CNT. El material filtrado se llevó a una estufa a 110 °C para su secado durante 24 h.

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas instrumentales. TGA: Los análisis termogravimétricos fueron llevados a cabo en un equipo Q500 TA Instruments, con una sensibilidad de 0.001 mg. Se empleó una rampa de calentamiento de 5 °C·min⁻¹ hasta 800 °C, en atmósfera de aire seco. SEM: La microscopía electrónica de barrido se realizó usando un equipo JEOL 7100F Field Emission Gun-Scanning Electronic Microscope, bien sea soportando los polvos en cinta de grafito, bien

insertando la rejilla de acero, la cual fue usada para muestrear dentro de la llama los diferentes óxidos. Los óxidos obtenidos por SFS fueron caracterizados por difracción de rayos X XRD, con el fin de determinar las fases cristalinas presentes en los sólidos. Los patrones de difracción fueron obtenidos en un equipo Panalytical Xpert Pro MPD con una fuente de $\text{Co K}\alpha 1 = 1.7890 \text{ \AA}$, operado a 40 kv y 40 mA. Los patrones de difracción fueron obtenidos en el rango 2θ de 10° a 90° , con un tamaño de paso de 0.013° y tiempo de conteo de 71.145 s por paso. Los materiales carbonosos igualmente fueron caracterizados usando microscopia electrónica de transmisión. Una suspensión etanólica de los materiales se usó para impregnar una gota en una rejilla de cobre LaceyCarbon. El equipo usado fue un Tecnai F20 Super Twin TMP con una resolución 0.1 nm operado a 200 kv.

3. Resultados y discusión

Los óxidos tipo perovskita obtenidos por SFS, por la misma dinámica del reactor, tienen una morfología pseudo-esférica, se plantea, de acuerdo a las condiciones de reacción y precursores, que la ruta de síntesis sigue gota-partícula, donde el material inorgánico solubilizado dentro de la gota producida por el spray son depositados y transformados dentro de ese micro reactor (gotas), teniendo idealmente una partícula del óxido por cada gota formada, por lo que el tamaño de dicha gota y la concentración de los precursores, afectarían el tamaño final obtenido. En la **Figura 1** se muestra una micrografía SEM de los materiales en polvo obtenidos en el reactor SFS. De esta imagen es posible observar que se trata de aglomerados de nanopartículas esféricas. Sin embargo, en este tipo de micrografías es muy difícil determinar tamaños de partícula y distribución de los mismos. Con el fin de resolver este inconveniente, se ha adoptado un muestreo dentro del reactor sobre rejilla de acero lo que mejora la discriminación de nanopartículas primarias y permite una medida más adecuada de los diámetros y dispersión de las mismas medidas. En la **Figura 2** se muestra una micrografía SEM para muestra tomada en rejilla de acero. Del análisis de las micrografías se puede determinar que las partículas obtenidas tienen un diámetro entre 10 nm a 20 nm. Para las diferentes condiciones de síntesis no se observaron diferencias significativas en cuanto al diámetro de las partículas obtenidas.

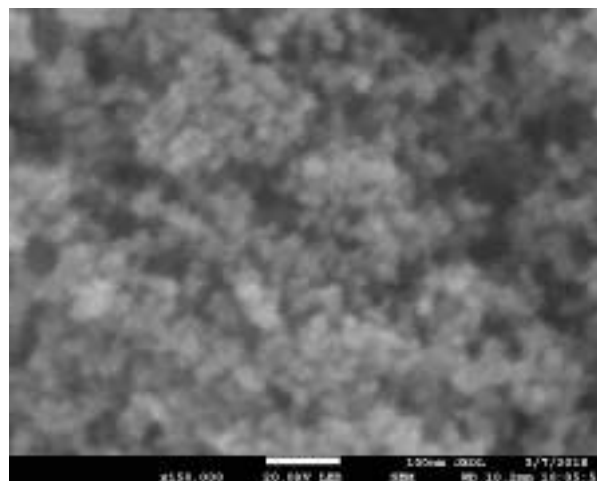


Figura 1. Micrografía SEM para una muestra tomada para el polvo obtenido dentro del reactor SFS.

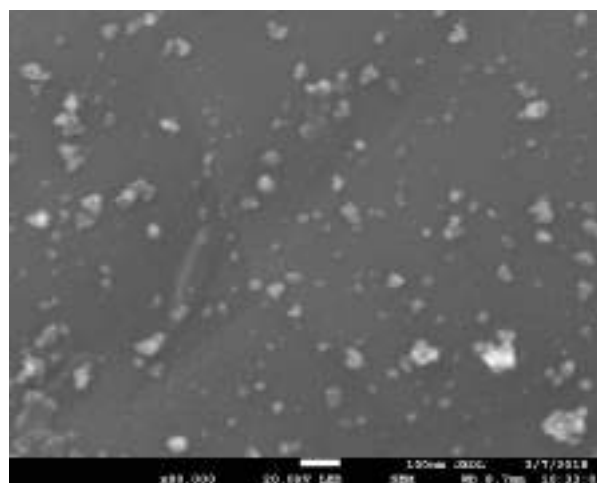


Figura 2. Micrografía SEM para una muestra tomada en rejilla de acero dentro del reactor SFS.

Los materiales obtenidos igualmente fueron caracterizados por difracción de rayos X. En la **Figura 4** se muestran los difractogramas de los óxidos obtenidos por SFS usando etanol puro, y ácido propiónico/etanol en relaciones 50/50 y 70/30. Para todos los casos se encontró una mezcla de fases cristalinas, $\text{La}(\text{OH})_3$, La_2NiO_4 , NiO , La_2O_3 . Algunos cambios evidentes se observan en los patrones de difracción, por ejemplo, los cambios en las señales correspondientes al hidróxido de lantano, la cual se hace más intensa para la muestra producida usando etanol puro y disminuye con la inclusión del ácido propiónico, siendo de menos intensidad para la muestra con una relación ácido propiónico/etanol = 50/50. Por otro lado, aparecen las señales de óxido de lantano, para las muestras con presencia de ácido propiónico como solvente. Para la misma muestra, relación de solventes 50/50, se observa una mayor cristalinidad con relación a la presencia de óxido

de níquel y del óxido tipo perovskita doble La_2NiO_4 . Estos resultados están en relación con la densidad energética de la llama generada dentro del reactor SFS y de las especies producidas por los procesos térmicos del solvente y los nitratos.

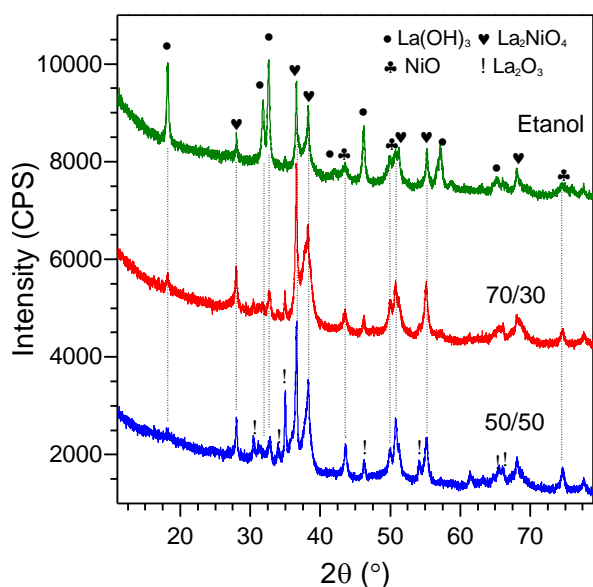


Figura 4. Patrones de difracción para los óxidos después de la síntesis en llama usando diferentes relaciones de solvente ácido propiónico/etanol.

Los materiales obtenidos en llama fueron caracterizados por análisis termogravimétrico en atmósfera de aire, con el fin de conocer la naturaleza de los mismos en cuanto a la descomposición y presencia de residuos de precursor y/o solvente (entre $150\text{ }^\circ\text{C}$ - $500\text{ }^\circ\text{C}$), presencia de humedad (por debajo de $150\text{ }^\circ\text{C}$) y presencia de material carbonoso (por encima de $500\text{ }^\circ\text{C}$), de acuerdo a trabajos previos [7], [12]–[15]. En la **Figura 5** se presentan los termogramas para las muestras obtenidas en el reactor en llama con relación variable de solventes, ácido propiónico/etanol. En estos termogramas es posible observar como las pérdidas de masa por descomposición de residuos de precursor y solventes, al igual que las pérdidas por material carbonoso, disminuyen al introducir ácido propiónico dentro de la mezcla de solvente. Sin embargo, como se observó por XRD, la muestra obtenida usando etanol puro como solvente presenta mayor presencia de hidróxido de lantano, el cual se descompone a altas temperaturas, puede ser el que genera la pérdida de masa alrededor de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Estos eventos térmicos muestran que la inclusión de ácido propiónico generan materiales más limpios con respecto a los residuos de precursores y solventes dentro de las partículas inorgánicas sólidas.

En la **Tabla 1** se muestra el rendimiento, determinado por TGA, de producción de materiales carbonosos por gramo de catalizador. Es posible observar en esta tabla que el cambio en el solvente durante la producción del catalizador por SFS, afecta significativamente la producción de nanomateriales durante la descomposición de etanol. Estos cambios, pueden deberse, como se observó por XRD, a los cambios y distribución de fases cristalinas obtenidas dentro de los materiales sólidos precursores del catalizador. El mayor rendimiento se obtuvo para los materiales en los cuales se usó ácido propiónico dentro de la solución, este ácido mostró inhibir la presencia del hidróxido de lantano como fase cristalina, la cual parece inhibir un poco la producción de los materiales carbonosos.

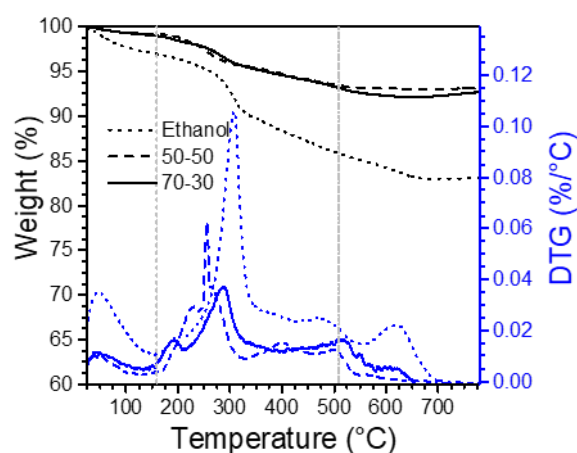


Figura 5. Análisis termogravimétrico, en atmósfera de aire, para los materiales obtenidos dentro del reactor en llama, para las diferentes relaciones de solvente.

Tabla 1. Rendimiento de producción de material carbonoso en función de las condiciones de obtención de los catalizadores.

| E/AP ^a | g _c /g _{cat.} ^b | Tiempo (min) ^c |
|-------------------|--|---------------------------|
| 0/100 | 4.27 | 86 |
| 50/50 | 6.82 | 88 |
| 70/30 | 7.87 | 89 |

^a Relación de solventes ácido propiónico/etanol.

^b Determinado por TGA.

^c Tiempo de reacción

En la **Figura 6** se muestran algunas micrografías TEM para los materiales carbonosos obtenidos

después de las reacciones de descomposición de etanol. En estas micrografías fue posible determinar que los depósitos carbonosos se tratan principalmente de nanotubos de carbono, sin embargo, fue posible encontrar igualmente otras nanoestructuras de carbono unidimensionales, como nanofibras, nanotubos tipo bambú y nanofibras amorfas.

En la **Figura 6a**, que corresponde a materiales sin purificar, es posible observar partículas metálicas sin reaccionar soportadas en los materiales de lantano, bien sea hidróxido u óxido de lantano. Dentro de los nanotubos de carbono es posible observar partículas metálicas encapsuladas dentro de la cavidad de los mismos, al igual que en la punta, esto muestra que el mecanismo de crecimiento dado dentro del reactor es el de crecimiento en la punta.

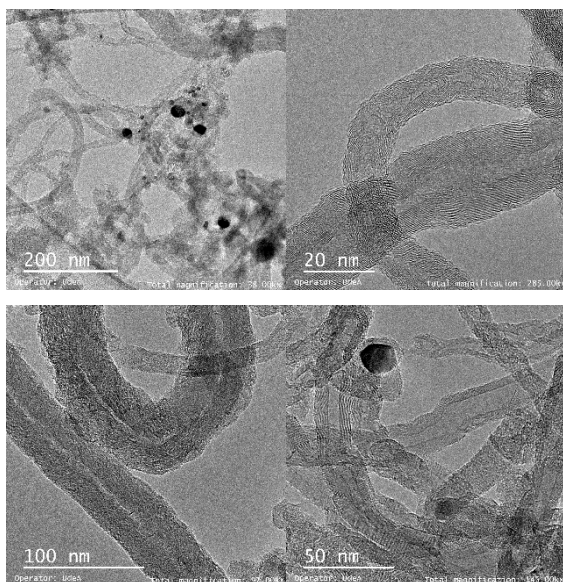


Figura 6. Micrografías TEM para los materiales carbonosos obtenidos durante la reacción de descomposición de etanol en un reactor FBCCVD a 700 °C.

Los materiales carbonosos fueron caracterizados por TGA antes y después del proceso de purificación. En la **Figura 7** se muestran los termogramas para estos materiales sintetizados usando catalizadores obtenidos por SFS usando diferentes relaciones de solvente ácido propiónico/etanol. De los termogramas (**Figura 7**) es posible observar que los materiales presentan diferentes temperaturas de oxidación, lo que muestra las diferencias en las estructuras gráficas o carbonosas presentes. Para el caso de los materiales carbonosos obtenidos con el catalizador preparado usando etanol puro como solvente, presenta la mayor temperatura de oxidación (≈ 538

°C). Luego del proceso de purificación es posible observar un incremento en las temperaturas máximas de oxidación, lo que está relacionado con la eliminación del catalizador por el proceso ácido, lo que muestra que el catalizador es igualmente activo para la oxidación de los materiales carbonosos. Para los materiales obtenidos usando catalizadores preparados en presencia del ácido propiónico como componente del solvente, se observó una mayor pérdida de peso (13.3 % y 11.6 %, de residuos), lo que indica una mayor selectividad a la producción de nanomateriales carbonosos. Después del proceso de purificación, aún siguen existiendo residuos inorgánicos dentro de los materiales carbonosos. Estos residuos han sido reportados como las partículas metálicas que se encuentran encapsuladas dentro de los canales de los nanotubos de carbono, lugares a los cuales no tiene acceso el ácido que sea usado para dicha purificación.

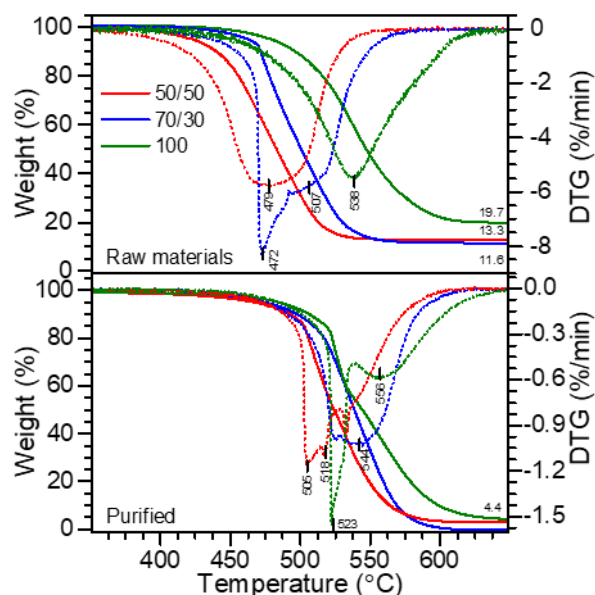


Figura 7. Termogramas para los materiales carbonosos obtenidos durante la reacción de descomposición de etanol en un reactor de lecho fluidizado, antes y después del proceso de purificación. 100, 70/30, y 50/50, representa las condiciones de solvente utilizado para la síntesis de los catalizadores en el reactor FSS. Relación ácido propiónico/etanol.

4. Conclusiones

La síntesis en llama, usando etanol, ácido propiónico y nitratos de los metales, muestra ser una metodología adecuada, económica, en una sola etapa y escalable, para la síntesis de materiales tipo perovskita viables en aplicaciones múltiples. En esta técnica de síntesis, el solvente utilizado, o la mezcla de solventes, mostró afectar principalmente

las mezclas de fases cristalinas del material sólido.

Por otro lado, los catalizadores preparados por SFS mostraron un alto rendimiento en la producción de nanotubos de carbono por descomposición de etanol. Igualmente, la naturaleza de los materiales tipo óxido mostró tener un efecto significativo en el rendimiento de producción de nanomateriales carbonosos y la naturaleza de los mismos.

La combinación de tecnologías escalables, como lo es la síntesis de óxidos en llama SFS y la síntesis de nanomateriales carbonosos en lecho fluidizado catalítico por deposición en fase gaseosa FBCCVD, mostraron ser perfectamente compatibles con el fin de producir materiales de alto valor agregado y con posibilidades de ser extendidas hacia la producción industrial, y usando precursores poco costosos y algunos de origen renovable como es el caso del etanol.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia, INDISA-HATCH S.A., y COLCIENCIAS por la financiación del proyecto 1115-715-51427. L. Carvajal agradece a COLCIENCIAS y la Universidad de Antioquia la beca doctoral. J. Ramírez agradece al programa Jóvenes Investigadores de la Universidad de Antioquia.

6. Referencias

- [1] E. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, *Carbon Nanotubes*, vol. 4216, no. 2001. 2003.
- [2] R. Saitō, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [3] L. S. Ying, M. A. Bin Mohd Salleh, H. B. Mohamed Yusoff, S. B. Abdul Rashid, J. B. Abd. Razak, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 17, no. 3, pp. 367–376, 2011.
- [4] S. Basu-Dutt, M. L. Minus, R. Jain, D. Nepal, S. Kumar, *J. Chem. Educ.*, vol. 89, no. 2, pp. 221–229, 2012.
- [5] K. A. Shah B. A. Tali, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 41, pp. 67–82, 2016.
- [6] S. Royer *et al.*, *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 20, pp. 10292–10368, 2014.
- [7] J. Gallego, F. Mondragon, C. Batiot-dupeyrat, *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 450, pp. 73–79, 2013.
- [8] C. Batiot-dupeyrat F. Mondrago, 149, pp. 365–371, 2010.
- [9] A. Moraçais *et al.*, *Carbon N. Y.*, vol. 45, no.

3, pp. 624–635, 2007.

[10] D. Venegoni, P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, C. Vahlas, P. Kalck, *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 10, pp. 1799–1807, 2002.

[11] Y. C. Sharma, A. Kumar, R. Prasad, S. N. Upadhyay, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 74, no. April 2016, pp. 89–103, 2017.

[12] J. Gallego, C. Daza, J. Barrault, C. Batiot-dupeyrat, *Cvd*, pp. 78–85, 2012.

[13] C. dupeyrat-batiot, j.-m. tatibouet, j. barrault, f. mondragon pérez, j. a. gallego marin, G.-A. SIERRA GALLEGO, “Process for producing hydrogen gas and carbon nanotubes from catalytic decomposition of ethanol,” WO/2009/004462, 2009.

[14] J. Gallego, J. Barrault, C. Batiot-dupeyrat, and F. Mondragon, 44, pp. 463–467, 2013.

[15] J. Gallego, G. Sierra, F. Mondragon, J. Barrault, C. Batiot-dupeyrat, *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 397, no. 1–2, pp. 73–81, 2011.

NANOPARTÍCULAS DE Rh ESTABLES Y DISPERSAS SOPORTADAS EN CaO-SiO₂ PARA EL REFORMADO EN SECO DE METANO EN REACTORES DE MEMBRANA

M. Camino Manjarrés^a, S.R.G. Carrazán^{a,*}, B. Faroldi^b, J. Múnera^b, L.M. Cornaglia^b, E. Gallegos^c, I. Rodríguez Ramos^c

^a Departamento de Química Inorgánica/Facultad de Ciencias Químicas/Universidad de Salamanca, Salamanca, España. *E-mail: silviag@usal.es

^b Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQUNL-CONICET/Facultad de Ingeniería Química/Universidad del Litoral, Santa Fe, Argentina.

^c Grupo de Diseño Molecular de Catalizadores Heterogéneos/Instituto de Petroquímica/ CSIC, Madrid, España
*E-mail: silviag@usal.es

Resumen

La estabilidad y dispersión de nanopartículas de Rh (0,2, 0,36 y 0,6% en peso) soportadas en CaO(27)-SiO₂ obtenidas a partir de tres sales precursoras de rodio diferentes, Rh(NO₃)₃, RhCl₃.3H₂O y (NH₄)₃[RhCl₆].H₂O han sido analizadas mediante microscopia de transmisión de alta resolución (HRTEM) después de 48 horas de reacción en el reformado seco de metano (DRM). Este trabajo pone de manifiesto que la estabilidad y dispersión de nanopartículas de Rh soportadas sobre CaO(27)-SiO₂ en la reacción de DRM están relacionadas al al tipo de sal precursora de Rh que se utilice en la preparación de los catalizadores. En estudios previos [1], se ha demostrado que la composición del soporte binario con un porcentaje de CaO de 27% en peso era la más apropiada para soportar baja carga de Rh utilizando RhCl₃.3H₂O como sal precursora de Rh, con alta actividad, estabilidad y exenta de depósitos carbonosos en la reacción de reformado seco de metano (DRM).

Palabras clave: Rh, Nanopartículas, Soportes binarios de SiO₂, Hidrógeno puro, Reactor de membrana.

Abstract

The stability and dispersion of Rh nanoparticles (0.2, 0.36 and 0.6 wt%) supported on CaO(27)-SiO₂ obtained from three different rhodium precursor salts, Rh(NO₃)₃, RhCl₃.3H₂O and (NH₄)₃[RhCl₆].H₂O y, have been analyzed by high resolution transmission microscopy (HRTEM) after 48 hours on stream in the dry methane reforming reaction (DRM). This work shows that the stability and dispersion of Rh nanoparticles supported on CaO/SiO₂ in the DRM reaction are related to the type of Rh precursor salt used for the catalysts' preparation. In previous studies [1], it has been shown that the composition of the binary support with a CaO percentage of 27% by weight was the most appropriate to support low Rh load using RhCl₃.3H₂O as Rh precursor salt, with high activity, stability and free of carbonaceous deposits in the dry methane reforming reaction (DRM).

Keywords: Rh, nanoparticles, SiO₂ binary supports, Pure hydrogen, Membrane reactor.

1. Introducción

El catalizador requerido para producir H_2 a partir de reformado de gas natural en reactores de membrana además de ser activo, debe de ser estable y no formar carbón grafítico que pueda dañar la membrana. Existen numerosos estudios de catalizadores en esta reacción enfocados a reducir la formación de carbón y conseguir formulaciones catalíticamente estables [2]. La formación de depósitos carbonosos, depende de varios parámetros tales como, el metal utilizado como fase activa, su estructura cristalina, las interacciones metal soporte o la basicidad del soporte.

La bibliografía muestra que se han seguido dos caminos para tratar de alcanzar este objetivo. Una línea de trabajo consiste en utilizar metales nobles como níquel [3] y modificar el soporte para intentar reducir la formación de carbón y otra es la utilización de metales nobles (Rh, Pt) más costosa pero que no generan carbón [4].

La naturaleza del soporte afecta la actividad catalítica del metal ya que modifica la superficie específica y las propiedades ácido-base del catalizador. Debido a que, en la reacción de DRM el CO_2 (ácido) se adsorbe y disocia sobre el catalizador, el carácter básico del catalizador podría promover la reacción. Por esta razón la adición de CaO sobre el soporte SiO_2 podría prevenir la formación de depósitos carbonosos y evitar la sinterización del metal.

En este trabajo, se analizan las propiedades estructurales de catalizadores con baja carga de Rh y alta dispersión soportados sobre CaO(27)- SiO_2 , preparados a partir de diferentes sales precursoras de Rh. Por otra parte, la carga de cantidades muy pequeñas de Rh sobre el soporte binario, podría reducir el coste del catalizador.

2. Experimental

2.1a. Soporte binario CaO(27)- SiO_2 : se preparó por el método de impregnación a humedad incipiente de la SiO_2 (AEROSIL 200, previamente calcinada a $900^\circ C$) con la cantidad necesaria de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Panreac PA) para obtener un contenido de 27% de CaO. El soporte impregnado se dejó reposar durante 2h y luego se secó en estufa a $80^\circ C$ toda la noche. Finalmente, el sólido obtenido se calcinó durante 6h a $550^\circ C$ en atmósfera de oxígeno para obtener tras la calcinación un 27% en peso de CaO [1].

2.1b. Catalizadores calcinados Rh(X)/CaO(27)- SiO_2 -C: La impregnación del soporte binario con

Rh (0.2%, 0.36% y 0.6%) se realizó utilizando como sales precursoras, $Rh(NO_3)_3$ (Aldrich) y $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ y $(NH_4)_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ (Alfa Aesar), respectivamente, utilizando el mismo protocolo experimental de la sección anterior.

La denominación de los catalizadores será Rh(X)/CaO(27)- SiO_2 , siendo X el porcentaje en peso del metal. Y añadiendo C, R o U al final del nombre para el catalizador calcinado, reducido o usado, respectivamente.

2.1.c. Catalizadores reducidos Rh(X PY)/CaO(27)- SiO_2 -R: los catalizadores se redujeron en H_2 en una corriente de 30 mL/min de H_2 a $550^\circ C$ durante 2 h.

2.2. Microscopia de transmisión de alta resolución HRTEM

Los análisis mediante esta técnica de los catalizadores reducidos y usados se llevaron a cabo con un microscopio Jeol 2100F. Las imágenes se obtuvieron con las siguientes condiciones de operación: electrones producidos por un cañón de emisión de campo operado a 200 kV, con una resolución de 0.24 nm, un tamaño de haz TEM entre 20-200 nm, una magnificación entre 2000x-1500000x y un vacío de 10^{-5} Pa.

Los catalizadores reducidos (ver 2.1.c) se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y se molieron hasta tamaño polvo en un mortero de ágata. Finalmente, se suspendieron en un vial con aproximadamente 4 mL de etanol y se agitaron usando un baño de ultrasonidos durante unos minutos. Con ayuda de una pipeta Pasteur se añadió un par de gotas de dicha suspensión a una rejilla de microscopia de Cu (Lacey Carbon Film coated copper grid 3.0, 200 mesh, Pelco).

2.3. Difracción de rayos-X en polvo.

Los difractogramas de los catalizadores calcinados y reducidos preparados a partir de la sal precursora $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ se midieron en un difractorómetro XD-D1 Shimadzu utilizando la radiación $K\alpha$ Cu ($\lambda = 1.5458 \text{ \AA}$ a 40 mA y 35 kV. La velocidad de barrido fue de 1° min^{-1} en el intervalo $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$. Los difractogramas de los catalizadores preparados a partir de las sales precursoras $Rh(NO_3)_3$ y $(NH_4)_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ se obtuvieron en un difractorómetro Siemens D5000 Kristaloflex utilizando las condiciones de registro de 30 mA y 40 kV. La radiación, velocidad de barrido e intervalo fueron los mismos que los utilizados en el difractorómetro Shimadzu.

2.4. Tests catalíticos en reactor convencional de lecho fijo (tests de estabilidad)

Los catalizadores se pre-trataron en atmósfera inerte de Ar a $550^\circ C$ durante 1h en reactor de

lecho fijo y luego se redujeron in situ en H₂ a la misma temperatura durante 2h. Después de la reducción, la temperatura se ajustó a 550°C en atmósfera de Ar y finalmente, los catalizadores se mantuvieron 48 h en reacción (32 % CH₄, 32 % CO₂ y 36 % Ar a presión atmosférica) utilizando una relación W/F elevada ($W/F = 2.67 \times 10^{-5} \text{ g h mL}^{-1}$) de tal forma que los valores de las conversiones de metano y de dióxido de carbono estuviesen próximas a los valores de equilibrio (catalizadores usados, Rh(X)/CaO(27)-SiO₂-U).

3.Resultados y discusión

Los difractogramas del soporte binario y de los catalizadores, Rh(X PN)/CaO(27)-SiO₂, Rh(XPCl₃)/CaO(27)-SiO₂ y Rh(X PCl₆)/CaO(27)-SiO₂, X= 0.2, 0.36 y 0.6% calcinados y reducidos muestran la señal correspondiente a la sílice amorfa y un ensanchamiento en la zona 2θ comprendida entre 25° y 38°. Dicho ensanchamiento podría corresponder a la formación incipiente de las fases cristalinas CaO, Ca₂SiO₄ y/o CaCO₃, respectivamente [JCPDS 37-1497, JCPDS 31-298, JCPDS 5-586].

Sin embargo, no se ha podido detectar ninguna fase de rodio o de rodio reducido, en estos catalizadores, lo cual sugiere que las partículas son muy pequeñas y se hace necesario un análisis mediante otra técnica de caracterización, para poder determinar el tamaño, distribución y estabilidad de nanopartículas de Rh.

El tamaño de partícula, la distribución y la estabilidad de nanopartículas de Rh (0.2, 0.36 y 0.6% en peso) soportadas en CaO(27)-SiO₂ obtenidas a partir de tres sales precursoras de rodio, Rh(NO₃)₃, RhCl₃·3H₂O y (NH₄)₃[RhCl₆]·H₂O, han sido analizados por HRTEM, tanto para las muestras reducidas como después de 48 horas de reacción en la reacción de DRM.

En las micrografías para los catalizadores reducidos en atmósfera de H₂ con Rh 0.2% en peso, preparado a partir del precursor de nitrato (Fig.1A), las partículas de Rh probablemente no se detecten porque son más pequeñas que 1 nm (resolución del equipo). Es muy probable que el Rh esté bien disperso. Después de 48 h de reacción, se encontraron partículas de Rh (Fig.1B), aunque muy pocas, las cuáles estaban concentradas en sitios específicos con tamaños entre 1-1.5 nm.

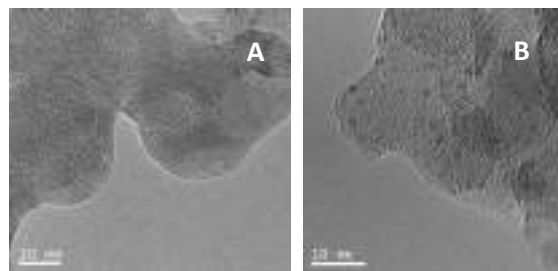


Figura 1. Micrografías HRTEM de Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂: A, reducido y B usado.

Los catalizadores reducidos con Rh 0.36% (Fig. 2) y 0.6% (no mostrado, similar a la Fig. 2), preparados a partir del precursor nitrato presentan grandes extensiones donde no hay partículas de Rh (Fig. 2A). Las partículas se concentran en ciertas zonas (Fig. 2B) y tienen un tamaño promedio de 1,4 nm. El tamaño de las partículas después de la reacción (Fig 2 D.) es algo mayor (1,7-2,1 nm). No se detectan depósitos carbonosos en ninguno de los dos catalizadores.

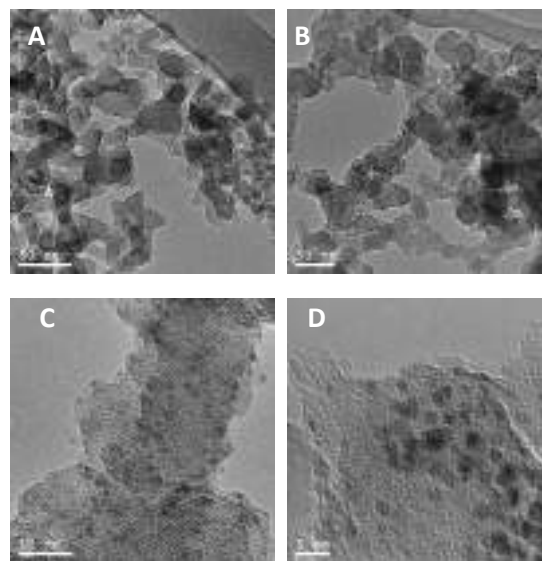


Figura 2. Micrografías HRTEM de Rh(0.36 PN)/CaO(27)-SiO₂: A, reducido, B) reducido: zona de alta densidad de partículas de Rh, C) reducido: micrografía de mayor resolución de la zona de alta densidad de partículas de Rh (B) y D usado.

La micrografía para el catalizador reducido preparado a partir de la sal precursora RhCl₃·3H₂O, con Rh 0.6% en peso (Fig. 3A) muestra partículas de Rh bien dispersas con un tamaño medio de 1 nm. El catalizador usado es similar al reducido (Fig. 3B) y no se detectan depósitos carbonosos.

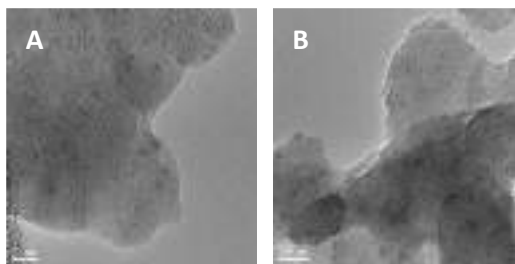


Figura 3. Micrografías HRTEM de Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂: A, reducido y B usado.

Los resultados para los catalizadores obtenidos a partir de la sal precursora (NH₄)₃[RhCl₆].H₂O, muestran que el Rh está bien disperso y se ha estimado un tamaño de partícula de 1,1 nm para el catalizador reducido con Rh 0.36% en peso (Fig 4A). Después de reacción, el tamaño de partícula no cambia, lo que indica que no ha habido sinterización de las partículas después de la reacción (Fig. 4B).

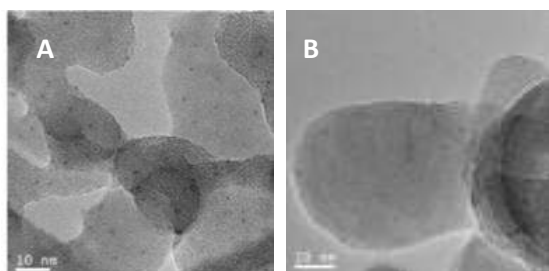


Figura 4. Micrografías HRTEM de Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂: A, reducido y B usado.

En el catalizador reducido con Rh 0.6% en peso, se observa una buena dispersión de Rh con un tamaño de alrededor de 1 nm (Fig. 5A). En general, la presencia de depósitos de carbono en los aglomerados de catalizador no se observa en las fotos con menor resolución. Sin embargo, después de tomar fotografías en diferentes áreas del catalizador, se han encontrado algunos depósitos de carbono con morfología de nanotubos. La presencia de estos depósitos parece estar asociada con grandes partículas de Rh (más de 6 nm) que son muy escasas en el catalizador (Fig. 5B).

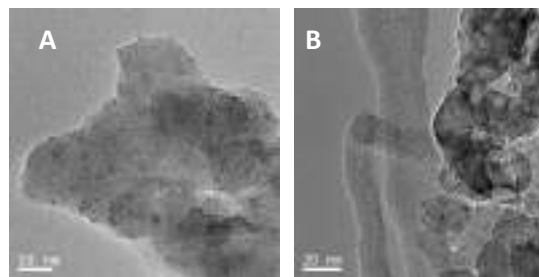


Figura 5. Micrografías HRTEM de Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂: A, reducido y B, usado.

4. Conclusiones

De acuerdo a la estabilidad, dispersión homogénea de las partículas de Rh, tamaño de partícula en torno a 1nm y ausencia de depósitos carbonosos, se determina que los catalizadores adecuados para su prueba en reactor de membrana en la reacción de DRM serán: Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂, Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂, Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂ y Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto CTQ2014-52956-C3-3-R del Ministerio de Economía y Competitividad, España, la financiación de este trabajo.

6. Bibliografía

- [1] J. Múnera, B. Faroldi, E. Frutis, E. Lombardo, L. Cornaglia, S. González Carrazán, *App. Catal. A. Gen.* 474 (2014) 111.
- [2] M.C. Bradford, M.A. Vannice, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 41 (1999) 1.
- [3] Z. Zhou, O. Yokota, T. Tatsuaki, T. Yashima, *App. Catal. A. Gen.* 253 (2003) 381.
- [4] H. Vidal, S. Bernal, R. Baker, G. Cifredo, D. Finol, J. Rodríguez-Izquierdo, *App. Catal. A. Gen.* 208 (2001) 111.

CARACTERIZACION DE LA PELICULA DE CATALIZADOR DEPOSITADA POR WASHCOATING SOBRE MICROCANALES METALICOS

Pablo S. Belzunce*, Luis E. Cadús, Flavia G. Durán

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL - CONICET, Casilla de Correo 290, 5700 San Luis, Argentina.

**E-mail: psbelzunce@unsl.edu.ar*

Resumen

En este trabajo se estudiaron las características de la película de catalizador depositado por el método de washcoating en microcanales de acero inoxidable AISI 304. Se utilizaron condiciones de preparación de la suspensiones utilizadas para washcoating optimizadas en estudios previos. Se emplearon perovskitas $\text{La}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{Al}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ para la reacción de reformado con vapor de agua y perovskitas $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoO}_{3-d}$ para la reacción de oxidación total de etanol. Los microcanales se caracterizaron por microscopia SEM, microanálisis EDX, microscopia confocal 3D y test de adherencia. En todas las muestras se observó una superficie homogénea de catalizador y pudo inferirse un mayor cubrimiento de fase activa con el aumento de carga del catalizador. Esta capa depositada también resultó muy estable en cuanto a adherencia en condiciones severas.

Palabras clave: Microcanal, Washcoating, Oxidación, Reformado

Abstract

In this work the characteristics of the catalyst film deposited by the washcoating method in microchannels of AISI 304 stainless Steel are studied. It was used preparation conditions of previous studies which permit establish the variables of preparation of the suspension it was used in the washcoating. Perovskites $\text{La}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{Al}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ was used for the reaction of steam reforming and perovskites $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoO}_{3-d}$ for the total oxidation reaction of ethanol. The microchannels were characterized by SEM microscopy, EDX microanalysis, 3D confocal microscopy and adhesion test. In all the samples, a homogeneous catalyst surface was produced and a greater coverage of active phase could be inferred with the increase of the catalyst loads. This deposited layer was also very stable in terms of adhesion under severe conditions.

Keywords: Microchannels, Washcoating, Oxidation, Reforming

1. Introducción

Los microreactores metálicos son una tecnología con gran potencial de aplicación en distintos tipos de reacciones. [1-3]. La oxidación catalítica y la reacción de reformado de alcoholes presentan comportamientos térmicos que pueden favorecer el uso de reactores que combinen ambas reacciones. Así, la reacción de oxidación (reacción exotérmica) puede proveer parte de la energía necesaria para que ocurra la reacción de reformado (reacción endotérmica). Debido a las dimensiones de los microcanales (inferior a 1 mm) se debe estudiar nuevas técnicas de preparación de catalizadores y películas catalíticas. En primera instancia es necesaria la modificación de la superficie lisa del soporte metálico para asegurar la adhesión del recubrimiento [4]. Pero no solo la generación de rugosidad es importante sino también la generación de una superficie con mayor área superficial, y que a su vez, funcione como barrera a la atmósfera de reducción para evitar que suceda el proceso de corrosión catastrófica Metal Dusting [5]. La deposición de la fase catalítica puede realizarse de distintas maneras. Un método comúnmente empleado es el washcoating. Consiste en depositar el catalizador en el soporte sumergiéndolo en una suspensión que contenga la fase activa. La calidad de la capa depositada se rige por las propiedades de la suspensión, esto es, tamaño de las partículas, concentración en la suspensión, uso de dispersantes, viscosidad, temperatura de la suspensión, cantidad de deposiciones [6-8]. El objetivo de este trabajo es caracterizar la película de catalizador depositado por washcoating sobre microcanales metálicos. Estos microcanales tienen un tratamiento térmico previo para generar rugosidad y la deposición de alúmina desde gel de Nyacol para mejorar la superficie, la adherencia del catalizador y evitar el metal dusting.

2. Experimental

2.1. Preparación de las muestras

Los microreactores fueron fabricados con acero inoxidable, consisten en 20 microcanales de 500 μm . En los microcanales se ha formado una capa rugosa mediante oxidación controlada [9]. Esta capa fue recubierta con una película delgada de alúmina [10]. La deposición de la fase activa se realizó por washcoating, las variables involucradas fueron estudiadas en trabajos anteriores [11-13]. Se utilizaron catalizadores del tipo perovskita $\text{La}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{Al}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ (en adelante N) para la reacción de reformado y perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoO}_{3-d}$ (en adelante C) para la

reacción de combustión ambos desarrollados en el grupo de trabajo [14,15]. Se redujo el tamaño de partícula hasta 5 μm aproximadamente en un molino planetario Fritsch "pulverisette 6". El tamaño de partícula se midió en un sedimentógrafo marca Fritsch. Se prepararon suspensiones al 30% (p/p) de sólido agitando en ultrasonido durante 30 min. Para el catalizador de combustión no hizo falta el agregado de aditivos mientras que para el catalizador de reformado se utilizó 6% p/p de polivinil alcohol. El proceso de washcoating consistió en la inmersión del microreactor en la suspensión de catalizador durante 1 min y luego se lo extrajo a velocidad constante de 3 cm/min. El exceso de suspensión se eliminó por centrifugación. Los microreactores se secaron durante 2 h en estufa de vacío a 120°C. Se realizaron una y dos inmersiones y se calcinaron a 500°C durante 3 h. Los microreactores fueron abiertos para ser caracterizados. Las muestras se denominaron: XB, con X = 1 y 2 correspondientes al número de cargas, B = N corresponde al catalizador de reformado y B = C para el catalizador de oxidación. A las muestras sometidas a test de adherencia se les agregó TA como identificación.

2.2. Caracterización

Se realizó SEM-EDX en un Microscopio Electrónico de Barrido marca LEO 1450VP equipado con un sistema dispersivo de energía para el estudio de la composición. Las muestras para microfotografía se cubrieron con una capa de oro para mejorar la calidad de la imagen. La adherencia de la capa depositada se estudió por Test de adherencia, que consiste en colocar el monolito en etanol y someterlo a agitación en ultrasonido durante 30 min. Luego se calcina a 500 °C durante 1 h. La diferencia de peso permite calcular el porcentaje de masa perdida [16]. Para estimar espesor de película y rugosidad se obtuvieron imágenes topográficas 3D de microcanales utilizando un microscopio de escaneo láser confocal LEXT OLS4000 (Olympus, Japón).

3. Resultados y discusión

Uno de los métodos más empleados en la deposición de un catalizador sobre un soporte es el washcoating. El objetivo de esta técnica es obtener un catalizador que quede bien adherido y forme una capa homogénea en las paredes. Tanto las características de la superficie como propiedades de la suspensión del catalizador son las responsables de otorgar estas características. La suspensión debe ser estable y tener una adecuada viscosidad, las partículas deben tener un

tamaño determinado y se debe ajustar el pH al cual las partículas permanecerán estables en suspensión. Este valor debe ser lo suficientemente alejado del punto isoeléctrico de las partículas [17]. Como ya se mencionó en trabajos anteriores [11,12] se estudiaron los valores de cada variable y se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Variables modificadas para washcoating.

| Variable (Un.) | XN | XC |
|---------------------------------------|----------|------|
| Tamaño de partícula [μm] | 3 | 5 |
| Concentración de Sólido [% p/p] | 30 | 30 |
| pH | 10 | 4 |
| Viscosidad (mPas) | 45.5 | 35.1 |
| Aditivos ([% p/p]) | PVOH (6) | - |

Una vez depositado el catalizador es necesario poder observar la homogeneidad de la película. Las microfotografías SEM con aumento 12X en la Figura 1 muestran la deposición del catalizador XC en los microcanales. En ambos casos, 1 y 2 cargas, la superficie observada es homogénea sin obstrucción de canales. Con 2 cargas se observa un evidente mejor cubrimiento también sin obstrucción de canales.

La adhesión del catalizador es un factor importante a tener en cuenta, ya que en condiciones reales los catalizadores para la combustión o el reformado soportados trabajan en condiciones rigurosas. La pérdida de la fase activa calculada a partir de la diferencia entre la cantidad de catalizador antes y después del test de adherencia no pudieron ser determinadas porque fueron imperceptible en todos los casos. Es por ello que el estudio se realizó por imágenes. En la Figura 1 se observan las imágenes SEM con 12 aumentos de las muestras con test de adherencia (TA). No se observan desprendimientos significativos. Evidentemente la capa depositada de catalizador presenta una excelente adherencia.

Para el catalizador de reformado XN, en general, se observa el mismo comportamiento que para las muestras XC. Sin embargo, para 2 cargas la morfología cambia levemente, como se observa la Figura 2, evidenciando una ganancia más grande de masa de catalizador. Esto puede deberse a la presencia del aditivo quien es responsable de la mejor estabilidad de la suspensión por aumento de la viscosidad.

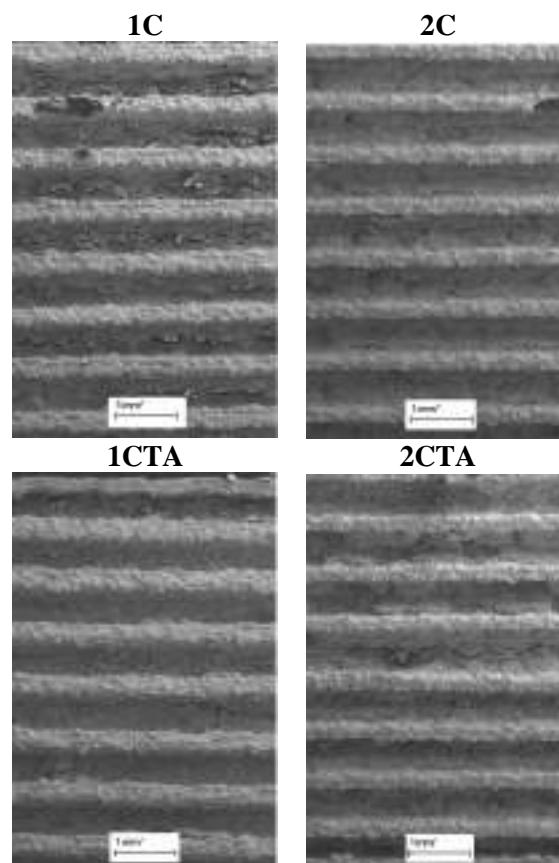


Figura 1. Microfotografía SEM de las muestras XC (arriba) y XCTA (abajo) con aumento 12X.

La eficiencia de la técnica de deposición y la morfología se puede estimar por medio de las microfotografías SEM a mayores aumentos. En la Figura 3 y 4 se muestran las imágenes con aumentos de 1KX y 4 KX. Por medio de análisis semicuantitativo EDX puntual se pudo analizar la composición de las diferentes morfologías observadas (Tabla 1 y 2). Si bien, la profundidad del microanálisis es de aproximadamente 5 μm , los valores obtenidos se emplean comparativamente.

Tabla 1. Microanálisis de XC, [% p/p].

| | O | Al | Ca | La | Fe | Co |
|---------|------|------|------|------|------|------|
| A 1C | 23.7 | 0.4 | 0.3 | 1.1 | 70.7 | 1.3 |
| B 1C | 23.9 | 3.2 | 29.2 | 22.6 | 5.5 | 14 |
| C 1C | 22.6 | 48.6 | 0.2 | 1.6 | 20.5 | 1 |
| D 2C | 11.8 | 0.2 | 21.2 | 34.6 | 1.4 | 30.4 |
| E 2C | 26.9 | 6.2 | 6.5 | 10.2 | 37.7 | 8.8 |
| Teórico | 24.4 | | 10.2 | 35.4 | | 30 |

En la figura 3 la muestra 1C puede observarse un cubrimiento parcial de la superficie por las partículas identificadas como el catalizador de Co. El microanálisis EDX (Tabla 1) indica que la

morfología de la zona denominada B corresponde al catalizador mientras que en la zona C presenta un aspecto diferente identificado como la superficie con alúmina que fue depositada previamente al catalizador. En la zona A se observan esferas que tienen un porcentaje elevado de Fe, probablemente con una carga no se alcanza a recubrir las esferas de gran tamaño de hierro producto del tratamiento térmico superficial.

En la microfotografía de la Figura 3 con 4 mil aumentos se observa el catalizador C como un aglomerado de tamaños de partículas variables de entre 3 y 5 μm conformados por partículas esféricas de tamaño regular inferior a 1 micra. Luego de dos cargas de catalizador (2C, Figura 3) se evidencia una mejor cobertura. Esto se deduce desde el microanálisis (Tabla 1) donde se observa mayor composición de Co y La en comparación con la zona B de la muestra 1C. También se observan los crecimientos ricos en Fe y Cr que se obtienen previamente en el tratamiento superficial en la zona E. En la microfotografía se observan las partículas de catalizador mejor dispersas en la superficie y da la idea de mejor cubrimiento.

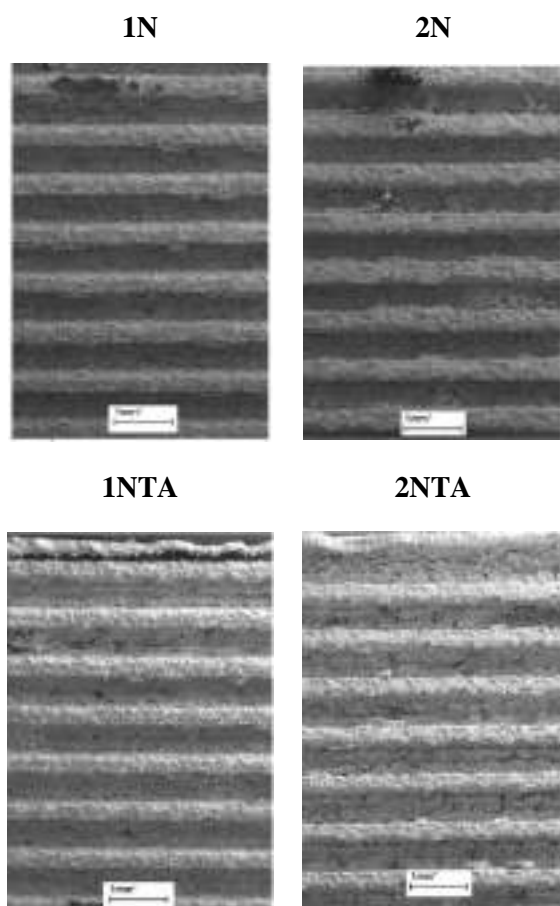


Figura 2. Microfotografía SEM de las muestras XN y XNTA con 12X aumentos.

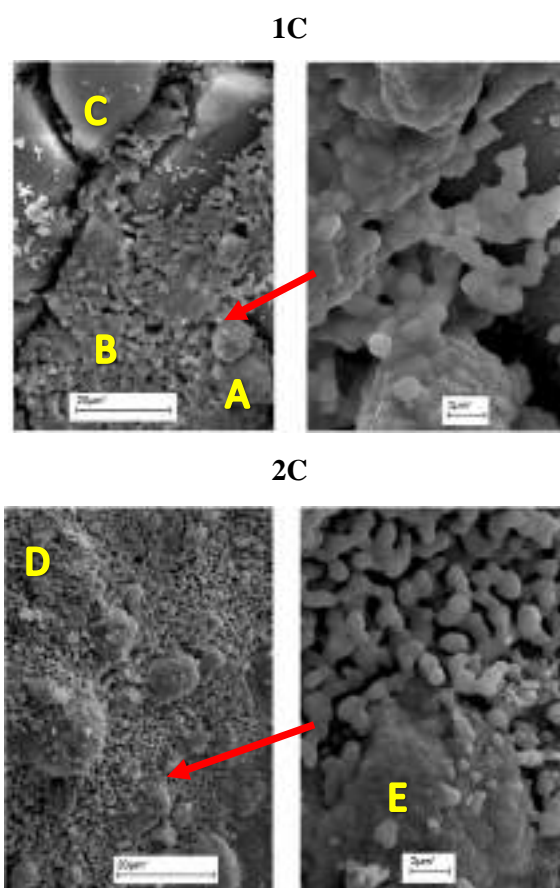


Figura 3. Microfotografía SEM de las muestras XC con 1K y 4K de aumento.

En el caso del catalizador N se observan las deposiciones a mayores aumentos en la Figura 4. Al igual que en la muestra 1C podemos ver zonas que el catalizador no ha podido cubrir. Esta zona marcada como F muestra en el microanálisis (Tabla 2) mayor porcentaje de Fe y Al como es de esperarse. En la zona G en cambio podemos ver la disminución de la intensidad correspondiente a estos dos cationes y observamos el aumento porcentual de Ni, La y Mg confirmando que esta morfología es la que presenta el catalizador N.

Tabla 2. Microanálisis de XN, [% p/p].

| | O | Al | Mg | La | Cr | Fe | Ni |
|----------------|------|------|-----|------|------|------|------|
| F ^a | 34.5 | 30.7 | 0.7 | 2.4 | 1.8 | 27.6 | 2.5 |
| G ^a | 13.7 | 9.1 | 1,1 | 42.1 | 9.2 | 14.1 | 10.7 |
| H ^b | 23.4 | 16.7 | 1.8 | 54.5 | 0.2 | 0.7 | 2.8 |
| I ^b | 15.7 | 1.7 | 0.3 | 8.7 | 31.1 | 35.6 | 6.8 |
| T ^c | 23.3 | 11.8 | 1.9 | 60.8 | | | 2.8 |

^a1N, ^b2N, ^cvalores teóricos

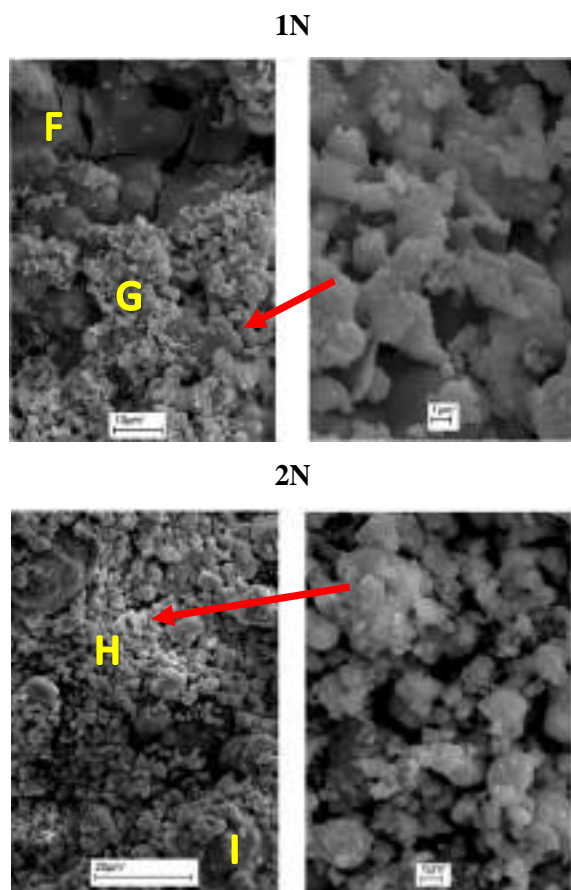


Figura 4. Microfotografía SEM de las muestras XN con aumento 1KX (izq.) y 4 KX (der.).

Con dos cargas de fase activa se obtienen resultados similares que en la muestra C. Se evidencia la presencia de mayor cantidad de catalizador y mayor cobertura. También se observa indicios de los crecimientos esféricos del tratamiento térmico. En la zona I el crecimiento es rico en Fe y Cr, evidentemente el catalizador no alcanza a cubrir estos crecimientos.

Con la sola observación de las microfotografías no se puede estimar el espesor de la película de catalizador depositado ni la homogeneidad a lo largo y ancho del canal, sin embargo, puede realizarse una estimación a partir de los datos obtenidos mediante el análisis de imágenes tridimensionales con microscopía confocal. La Figura 5 muestra la imagen 3D de los microcanales. Si bien las imágenes 3D de todas las muestras se ven similares es útil para observar la morfología superficial y principalmente, verificar que la capa depositada no genera acumulaciones que obstruyan el microcanal. La técnica permite tomar alturas y distancias desde las imágenes. Por diferencia, se pueden estimar los espesores de película. La Tabla 3 presenta los resultados obtenidos de distancias tomadas a tres alturas distintas como se detalla en la imagen de la Tabla 3.

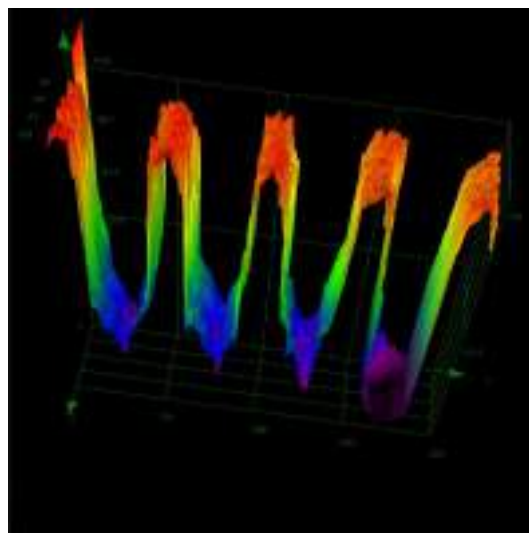


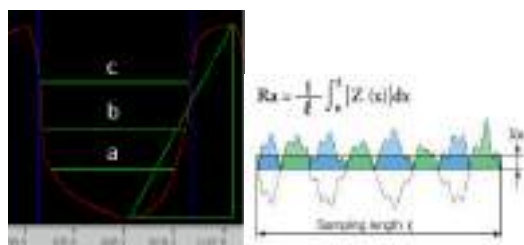
Figura 5. Imagen de microcanales con Microfotografía confocal 3D.

Al comparar las distancias entre crestas con la muestra base A (microcanal solo con alúmina) se observa que estas distancias han disminuido en todas las muestras con catalizador. Esto es esperable ya que el catalizador se adhiere al soporte formando una capa que se ve reflejada en la disminución de distancias entre crestas. Este mismo criterio se aplica para el aumento de cargas de catalizador. En el caso de la Muestra N se cumple, por lo que probablemente el aumento de catalizador aumente el espesor de la capa lograda. También observamos una variación entre las distancias que se tomaron a diferentes alturas. En la zona más cercana al fondo del microcanal, a, se ve una menor distancia por lo que debe haber mayor cantidad de catalizador depositado. En el caso del catalizador C los valores de distancia no siguen este comportamiento. Al parecer al ser muestras de distintos microcanales tenemos tres factores que podrían justificar este hecho. Esto es, por diferencia en el tamaño original del microcanal debido al mecanizado, por una variación en el espesor de alúmina depositado y en una redisolución del catalizador en la suspensión. Sin embargo, a los fines comparativos es posible obtener una aproximación del espesor de película obtenida. Si se compara la base A con 1C en la zona más cercana al fondo del microcanal (a) la disminución de la distancia es de aproximadamente $112 \mu\text{m}$ mientras que en las demás alturas (b y c) los valores rondan los $65 \mu\text{m}$. Estos resultados permiten hacer una estimación del espesor de la película en aproximadamente $66 \mu\text{m}$ en el fondo del microcanal y disminuyendo a medida que ascendemos por la pared a $32 \mu\text{m}$ de espesor, aproximadamente. Es evidente que la película no es del mismo espesor en las paredes del

microcanal aunque si se mantienen a lo largo. En el caso de la muestra 1N en la zona a la distancia ha disminuido 106 μm , mientras que en las zonas b y c los valores son similares, 103 y 98 respectivamente. Esto resulta en un espesor de película de aproximadamente los 50 μm a lo largo y alto del microcanal y se lo puede atribuir al menor tamaño de partícula de catalizador N.

Tabla 3. Mediciones de ancho de microcanal y rugosidad de las muestras: base con alúmina, XC y XN en μm .

| Muestra | a | b | c | Ra |
|----------------|-----|-----|-----|-----|
| A ^d | 439 | 500 | 536 | 1.7 |
| 1C | 327 | 431 | 472 | 3.5 |
| 2C | 371 | 451 | 495 | 4.1 |
| 1N | 333 | 397 | 438 | 4.6 |
| 2N | 318 | 371 | 416 | 3.5 |



^d Microcanal con carga de alúmina.

Otro hecho muy interesante que esta técnica de caracterización nos permite obtener es el valor de la rugosidad, Ra. En general, esta variable se trata con imágenes, pero la técnica permite obtener un valor numérico. El valor de Ra es calculado a partir de las alturas Z como se muestra en la Figura de la Tabla 3. Se observa un aumento en la rugosidad con el aumento de carga del catalizador C y la inversa ocurre con el catalizador N. Esto también puede adjudicarse a los diferentes tamaños de partículas de catalizador. A mayor tamaño de partícula la morfología superficial se va a observar más rugosa mientras que a menores tamaños la superficie se percibe más lisa.

Es claro que la caracterización de la capa de catalizador no es tarea sencilla como tampoco exacta. Sin embargo, este trabajo contribuye a los estudios posteriores relativos a la performance catalítica del microreactor y su estabilidad en el sistema.

4. Conclusiones

En este trabajo se logró depositar con éxito ambos catalizadores sobre microcanales metálicos. No se observaron obstrucciones en los microcanales. El espesor de la película formada fue estimado desde microscopía óptica logrando

dilucidar en ambos sistemas un espesor característico. También se comprobó la estabilidad de la película en condiciones rigurosas siendo altamente estable.

5. Agradecimientos

Los Autores agradecen al personal de Labmem (UNSL) y al laboratorio LAMARX (UNC) por facilitar las imágenes aquí presentadas. A la Universidad Nacional de San Luis, a CONICET y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica por el financiamiento de este trabajo.

6. Referencias

- [1] G. Kolb, V. Hessel, Chem. Eng. J. 98 (2004) 1.
- [2] K.F. Jensen. Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 293.
- [3] A. Gavriilidis, Angeli P, E. Cao, KK Yeong, YSS Wan, Chem. Eng. Res. Des. 80 (2002) 3.
- [4] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, A. Akonomakou, J. Mater Sci Lett, 18 (1999) 1421-1424.
- [5] K. Koski, J. Hölsä, P. Juliet, Surface and Coatings Technology, 116, 119 (1999) 716-720
- [6] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 815-824.
- [7] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, J. Mater. Sci. 35 (2000) 951-960.
- [8] M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, Catal. Today 69 (2001) 307-314.
- [9] Flavia G Durán, Luis E Cadús, XIX Congreso Argentino de Catálisis VIII Congreso de Catálisis del Mercosur, Bahía Blanca, Argentina 2015.
- [10] Flavia G Durán, Pablo S Belzunce Luis E Cadús, ICOSCAR 5, San Sebastián, España, 2016.
- [11] Pablo S Belzunce, Luis E Cadús, Flavia G Durán, XIX Congreso Argentino de Catálisis, Córdoba, Argentina 2017, 7092.
- [12] Pablo S Belzunce, Fabiola N Agüero, Luis E Cadús, Flavia G Durán, XIX Congreso Argentino de Catálisis, Córdoba, Argentina 2017, 7793.
- [13] Fabiola N. Agüero, Bibiana P. Barbero, Luciano Costa Almeida, Mario Montes, Luis E. Cadús, Chem Eng J 166 (2011) 218-223.
- [14] Fabiola N Agüero, Luis E Cadús, XIX Congreso Argentino de Catálisis VIII Congreso de Catálisis del Mercosur, Bahía Blanca, Argentina 2015.
- [15] Nora A Merino, Bibiana P Barbero, Pierre Eloy, Luis E Cadús, App Surface Science, 3 (2006) 1489-1493
- [16] D.M. Frías, S. Nouisir, I. Barrio, M. Montes, L.M. Martínez T, M.A. Centeno, J.A. Odriozola; Appl.Catalysis A: General 325 (2007) 205–212.
- [17] R. H. Müller Zetapotential Und Partikelladung in Der Laborpraxis, Stuttgart, Alemania, 1996

INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN EN LA INTERACCIÓN Ni-Mg-Al: EFECTO EN LA REACCIÓN DE REFORMADO DE METANO CON VAPOR DE AGUA

Lola Azancot,* Luis F. Bobadilla, José M. Córdoba, Miguel A. Centeno, José A. Odriozola

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla – Departamento de Química Inorgánica, Centro mixto CSIC – Universidad de Sevilla, Av. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla (Spain)

**E-mail: lola.azancot@icmse.csic.es*

Resumen

Las propiedades fisicoquímicas y el grado de interacción níquel-soporte juegan un papel fundamental en el comportamiento de los catalizadores en la reacción de reformado de metano con vapor de agua. Con el objetivo de estudiar cómo influye el método de preparación en el grado de interacción Ni-Mg-Al se prepararon tres catalizadores Ni-Mg-Al mediante tres métodos diferentes (impregnación secuencial, a partir del precursor tipo hidrotalcita y coprecipitación) manteniendo constante la relación molar Ni/Mg/Al. El comportamiento catalítico de los tres catalizadores fue evaluado en la reacción de reformado de metano con vapor de agua. A partir de diferentes técnicas de caracterización (XRD, XRD *in situ*, espectroscopía Raman, TPR-H₂ y TPSR-CH₄) hemos demostrado que el catalizador preparado a partir del precursor tipo hidrotalcita es el más activo debido a su óptima interacción Ni-Mg-Al, que permite una buena reducibilidad y mantiene las partículas de níquel bien dispersas.

Palabras clave: Interacción Ni-Mg-Al; método de preparación; reformado de metano

Abstract

The physicochemical properties and the interaction Ni-support play a key role in the performance of the Ni-based catalysts in the methane steam reforming reaction. The aim of this work was to investigate the effect of the preparation method (sequential impregnation, from hydrotalcite-type precursor and coprecipitation) on the Ni-Mg-Al interaction. The catalytic performance of the prepared catalysts was evaluated in the methane steam reforming reaction. By using different characterization techniques such as XRD, *in situ* XRD, Raman spectroscopy, TPR-H₂ and TPSR-CH₄ it was demonstrated that the catalyst prepared from hydrotalcite-type precursor was the most active due to its optimal Ni-Mg-Al interaction favoring the nickel metallic particles are well dispersed.

Keywords: Ni-Mg-Al interaction; preparation method; methane steam reforming

1. Introducción

Entre todas las tecnologías emergentes, las pilas de combustible se contemplan como una de las alternativas más interesantes para disminuir la dependencia de los combustibles fósiles como fuente de energía primaria. En este sentido, el hidrógeno jugará un papel crucial como portador universal de energía en el futuro y su producción a partir de fuentes renovables será fundamental. Actualmente, la fuente principal de hidrógeno a escala industrial es el gas natural y su producción se lleva a cabo mediante el reformado catalítico de metano con vapor de agua [1]. La utilización de fuentes renovables de metano como la biomasa es una opción a largo a plazo que permitirá la implantación de un sistema energético basado en hidrógeno renovable.

El reformado de metano (1) es una reacción muy endotérmica, ya que la molécula de metano es muy estable y se requiere una elevada energía de activación para romper los enlaces C-H. Por tanto, el proceso se lleva a cabo a altas temperaturas y es necesario la utilización de catalizadores [2].



La reacción de reformado de metano (SRM) ha sido bien estudiada y se ha demostrado que puede ser catalizada por muchos metales de transición de los grupos 8-10 (Ni, Co, Ru, Pt, Pd, Rh, etc.). De forma general, es aceptado que el metano se activa sobre las partículas de Ni metálico resultando especies CH_x que reaccionan con los grupos hidroxilos adsorbidos en la superficie del soporte produciendo hidrógeno y CO/CO_2 .

Debido a su elevada actividad y bajo coste los catalizadores basados en Ni son los más usados a escala industrial. Sin embargo, estos catalizadores presentan el inconveniente de que a altas temperaturas el níquel tiende a sinterizar y se favorece la formación de depósitos carbonáceos que tienden a encapsular las partículas activas de níquel disminuyendo notablemente su actividad. Para superar este inconveniente y mejorar la estabilidad catalítica se han propuesto diferentes estrategias como la aleación del níquel con otros metales (Sn, Au, Cu, Co, Pt, etc) o la incorporación de promotores básicos (Ce, La, Mg) que favorezcan la gasificación de los depósitos carbonáceos [3,4]. Por ejemplo, ha sido demostrado que la adición de MgO sobre Ni/ Al_2O_3 mejora notablemente la estabilidad catalítica, especialmente cuando la relación molar $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es la adecuada para tener una espinela MgAl_2O_4 [5].

Las propiedades fisicoquímicas y el grado de interacción níquel-soporte juegan un papel fundamental en el comportamiento de los catalizadores basados en níquel. Por consiguiente, es necesario comprender cómo afecta el método de preparación a estos parámetros para poder desarrollar así catalizadores más eficientes y más resistentes a la formación de coque. En este trabajo hemos preparado tres catalizadores Ni-Mg-Al mediante tres métodos diferentes (impregnación secuencial, a partir del precursor tipo hidrotalcita y coprecipitación) manteniendo constante la relación molar Ni/Mg/Al para estudiar cómo influye el método de síntesis en el grado de interacción Ni-Mg-Al y consecuentemente en la actividad catalítica de la reacción de reformado de metano con vapor de agua.

2. Experimental

2.1 Preparación de los catalizadores

Todos los catalizadores fueron preparados manteniendo misma composición química: 9 wt.% Ni, 25 wt.% MgO y 66 wt.% Al_2O_3 .

Método 1

En el primer método se partió de una $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (Spheralite SCS505), que fue molida con un molino de bolas de zirconio hasta un tamaño óptimo por debajo de 100 μm . A continuación, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue impregnada con una disolución alcohólica de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el etanol se evaporó en un rotavapor. Posteriormente, se secó en una estufa a 100 °C toda la noche. Por último, el sólido fue calcinado a 900 °C durante 24 h y el soporte resultante se etiquetó como MgAl-Imp. Para la síntesis del catalizador de Ni, se impregnó sobre el soporte una disolución acuosa de la sal precursora $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se evaporó el agua en un rotavapor. A continuación, se secó en una estufa a 100 °C durante una noche y finalmente fue calcinada a 550 °C durante 4 h. Este catalizador se denominó Ni/MgAl-Imp.

Método 2

En este método, se preparó el soporte a partir de un precursor de hidrotalcita. Para ello se preparó en primer lugar la hidrotalcita MgAl como se describe a continuación. Una disolución acuosa de las sales $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, con una relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}=0.5$, fue agitada a una temperatura de 70 °C mientras se adicionaba gota a gota una disolución acuosa de NaOH (2M) y Na_2CO_3 (0.5M) hasta alcanzar un pH=9. A continuación, se dejó la disolución envejeciendo en agitación durante 18 h a la misma temperatura.

Una vez finalizada esta etapa, la muestra se filtró y se lavó con abundante agua desionizada para eliminar el sodio y los restos de carbonatos. Finalmente, se secó en una estufa a 100 °C y se calcinó en las mismas condiciones del método anterior. El soporte obtenido fue etiquetado como MgAl-HT. Para la síntesis del catalizador de Ni, se procedió de la misma forma que en el método 1 y el catalizador se denominó Ni/MgAl-HT.

Método 3

El tercer método de síntesis el catalizador de níquel se preparó en una única etapa mediante una coprecipitación conjunta. Para ello se partió una disolución acuosa de las tres sales precursoras en forma de nitrato, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, sobre la que se añadió gota a gota una disolución acuosa de NaOH (2M) y Na_2CO_3 (0.5M) con agitación a 70 °C hasta alcanzar un pH=9. La disolución se dejó envejeciendo durante 18 h a 70 °C en agitación. Posteriormente fue filtrada y lavada con agua desionizada para eliminar impurezas de sodio y carbonatos y secada a 100 °C durante una noche. Finalmente, el sólido se calcinó a 550 °C durante 4h y a este catalizador se le denominó NiMgAl-Cop.

2.2 Técnicas de caracterización

Todos los catalizadores preparados fueron bien caracterizados mediante diferentes técnicas. La estructura de los catalizadores fue analizada mediante difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman. Por otro lado, la reducibilidad de las diferentes especies de Ni en los tres catalizadores fue estudiada mediante tres formas diferentes: (i) reducción a temperatura programada (TPR), (ii) XRD *in situ* bajo un flujo de 50 mL min⁻¹ de 5% H₂/Ar incrementado de forma progresiva la temperatura y registrando un difractograma cada 100 °C, y (iii) reacción a temperatura programada con metano (TPSR-CH₄) usando un flujo de 100 mL min⁻¹ de 10% CH₄/Ar.

2.3 Ensayos de actividad catalítica

Los ensayos de actividad catalítica en la reacción SRM se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo (i.d. 9 mm) de lecho fijo con 0.1 g de catalizador diluido en SiC hasta alcanzar un volumen de 0.5 mL, ambos con un tamaño de partícula dentro del rango 100-200 µm. Antes de la reacción, se llevó a cabo un pretratamiento de reducción usando un flujo de 100 mL min⁻¹ de 50% H₂ en inerte. La reacción se llevó a cabo a presión atmosférica usando una relación S/C = 1.24 y una velocidad espacial de 60 L g⁻¹ h⁻¹ en el

rango de temperatura 750-850 °C. Los productos de reacción fueron analizados en línea, usando un cromatógrafo de gases Agilent 7890A provisto de dos detectores (FID y TCD), realizando análisis a distintos intervalos de tiempo durante 6 h. Para la separación de los distintos productos de reacción se utilizaron una columna tamiz molecular MS5A y una columna empaquetada Porapak Q (80-100 mesh).

3. Resultados y discusión

Mediante DRX se determinó la estructura cristalina de todas las muestras preparadas. En la figura 1 aparecen representados los difractogramas de los tres catalizadores y de los soportes en los casos que corresponde. El catalizador NiMgAl-Cop presenta unos picos de difracción característicos de una solución sólida de MgO-NiO (JCPDS 00-024-0712) coexistiendo con la fase de espinela MgAl₂O₄ (JCPDS 00-021-1152). Los picos de difracción son muy anchos, lo que indica que el tamaño cristalino de todas las fases presentes es muy pequeño y están bien dispersas en un alto grado de interacción. Por otro lado, los catalizadores Ni/MgAl-Imp y Ni/MgAl-HT presentan picos de difracción bien definidos y más estrechos que en el caso anterior, indicando que estas muestras son más cristalinas. Ambas muestras presentan mayoritariamente los picos característicos de la espinela MgAl₂O₄ (JCPDS 00-021-1152) que podría coexistir con la espinela NiAl₂O₄ (JCPDS 00-010-0339). En menor medida se aprecian también los picos característicos indistinguibles que pueden ser atribuidos a las fases MgO (JCPDS 00-045-0946) y/o NiO (00-047-1049). Con respecto a los soportes, MgAl-Imp y MgAl-HT, se observa en ambos casos la coexistencia de las fases presentando difracciones correspondientes a MgAl₂O₄ y MgO.

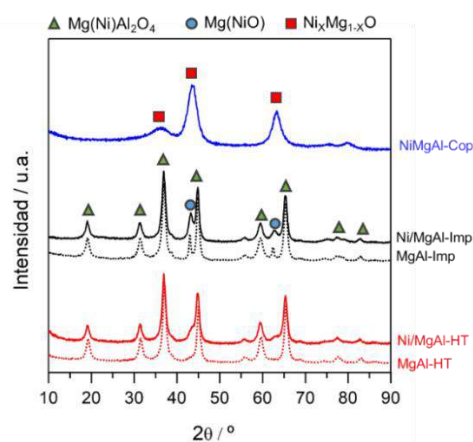


Figura 1. Difractogramas de los catalizadores y soportes preparados

Para afinar más en el estudio estructural y distinguir las fases cristalinas presentes se llevó a

cabo un análisis por refinamiento de Rietveld sobre los catalizadores Ni/MgAl-Imp y Ni/MgAl-HT y sus correspondientes soportes. Los resultados obtenidos aparecen resumidos en la tabla 1. Puede observarse que el soporte MgAl-Imp está formado mayoritariamente por la espinela estequiométrica $MgAl_2O_4$ y una pequeña cantidad de MgO, mientras que en el soporte MgAl-HT coexisten la espinela estequiométrica, $MgAl_2O_4$ con una espinela no estequiométrica $(Mg_{0.4}Al_{0.6})Al_{1.8}O_4$. En este soporte también está presente la fase MgO, aunque en mucha menor proporción que en el caso anterior. Este hecho es debido a que el contacto Mg-Al durante la preparación del soporte MgAl-HT es mucho mayor que cuando se prepara por impregnación y se mejora el grado de dispersión e interacción Mg-Al. Con respecto a los catalizadores, puede observarse que el Ni mayoritariamente está presente como NiO en ambos casos, aunque hay una formación minoritaria de la espinela no estequiométrica: $Mg_{0.98}Ni_{0.02}Al_2O_4$ en el catalizador Ni/MgAl-HT y $Mg_{0.97}Ni_{0.03}Al_2O_4$ en el catalizador Ni/MgAl-Imp. Por otro lado, debería ser observado que tras la incorporación de Ni en el soporte MgAl-HT desaparece la espinela no estequiométrica $(Mg_{0.4}Al_{0.6})Al_{1.8}O_4$ y desaparece completamente el MgO. Esto indica que el Ni y el Mg se incorporan en los sitios octaédricos no ocupados destruyendo las vacantes asociadas a la espinela no estequiométrica Mg-Al.

Tabla 1. Resultados obtenidos por el método refinamiento Rietveld. Los valores de la tabla corresponden al wt. %

| Muestra | $MgAl_2O_4$ | MgO | NiO | $(Mg_{0.4}Al_{0.6})Al_{1.8}O_4$ | χ^2 |
|-------------|-------------|-----|------|---------------------------------|----------|
| MgAl-HT | 86 | 2.3 | - | 11.7 | 8.6 |
| MgAl-Imp | 92.7 | 7.3 | - | - | 8.1 |
| Ni-MgAl-HT | 86.4* | - | 13.6 | - | 3.4 |
| Ni-MgAl-Imp | 80.7** | 5.5 | 13.9 | - | 4.9 |

* $Mg_{0.98}Ni_{0.02}Al_2O_4$

** $Mg_{0.97}Ni_{0.03}Al_2O_4$

El análisis por espectroscopía Raman (Figura 2) nos corrobora la presencia de la espinela $MgAl_2O_4$ en los tres catalizadores ya que aparecen las bandas características asociadas a los modos vibracionales de esta fase cristalina. Las bandas observadas a 310, 406, 680 y 765 cm^{-1} corresponden respectivamente a los modos vibraciones T_{2g} (1), E_g , T_{2g} (2) y A_{1g} [3,6]. A 485 y 560 cm^{-1} aparecen dos bandas solapadas que son características del NiO, y están asociadas a los fonones ópticos de primer orden transversales (TO) y longitudinales (LO) [7]. Estas dos bandas,

más otra adicional a 1063 cm^{-1} también asociada al NiO, están también presentes en el catalizador de NiMgAl-Cop y son más intensas y agudas debido a que en este catalizador los cristales de NiO son mucho mayores.

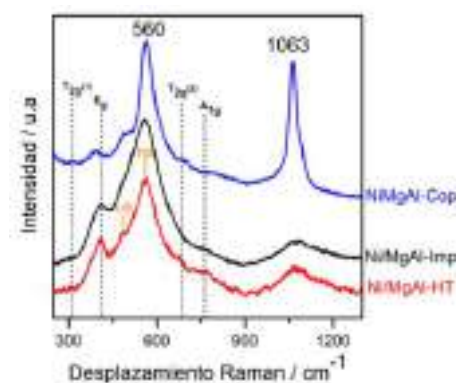


Figura 4. Espectros Raman de los catalizadores preparados ($\lambda = 532$ nm)

Para estudiar la reducibilidad de las especies de Ni en superficie se llevó a un XRD *in situ* aumentando progresivamente la temperatura en un flujo de 100 $ml\ min^{-1}$ de 5% de H_2/Ar y tomando un difractograma cada 100 °C. Los difractogramas obtenidos para cada catalizador vienen representados en la figura 3. Puede observarse que en los tres catalizadores a partir de 600-700 °C comienzan a aparecer unos nuevos picos de difracción que son característicos de Ni metálico (JDPDS 00-004-0850). Es notable que en el catalizador NiMgAl-Cop estos picos se hacen muy estrechos y muy agudos a medida que aumenta la temperatura. Esto indica que el Ni está sinterizando y el grado de interacción Ni-Mg-Al en este catalizador es menor que en las otras dos.

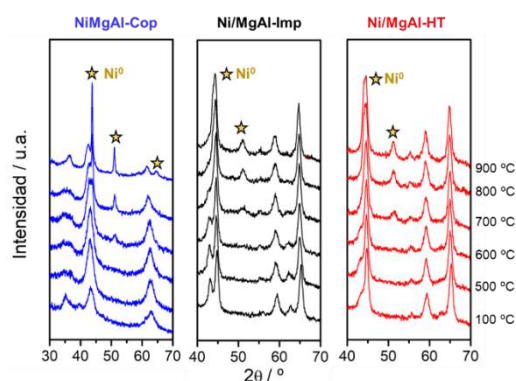


Figura 3. Evolución de los difractogramas en función de la temperatura de reducción para los tres catalizadores

En la Figura 4 se ha representado el tamaño cristalino del Ni metálico estimado mediante la ecuación de Scherrer a 700, 800, y 900 °C para los tres catalizadores. Como ya hemos mencionado, en el tamaño del níquel estimado en el catalizador

NiMgAl-Cop es mayor que en los otros dos casos. Esto indica que el grado de interacción Ni-Mg-Al en este catalizador es mucho menor. En los otros dos catalizadores, el tamaño de cristal de Ni⁰ sólo aumenta ligeramente con la temperatura y es muy parecido en ambos casos, lo que sugiere que el grado de interacción Ni-Mg-Al es similar en ambos catalizadores.

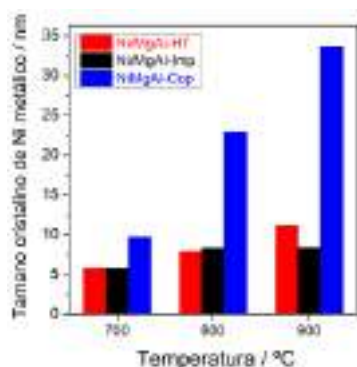


Figura 4. Evolución del tamaño cristalino del níquel metálico obtenido por Scherrer durante el estudio XRD *in situ* para los tres catalizadores

La reducibilidad de los tres catalizadores también fue estudiada mediante reducción a temperatura programada (TPR-H₂). La figura 5 incluye los perfiles de reducción obtenidos para los tres catalizadores. Puede observarse que en el catalizador NiMgAl-Cop la reducción de Ni ocurre a más bajas temperaturas. Esta observación está de acuerdo con los resultados obtenidos por XRD *in situ* indicando que el grado de interacción Ni-Mg-Al es menor en este catalizador. Por otro lado, en los otros dos catalizadores se distinguen dos zonas de reducción: una asociada a NiO con menor grado de interacción con el soporte (500-700 °C) y otra asociada a NiO/NiAl₂O₄ interaccionando fuertemente con el soporte (700-900 °C). Es notable en la muestra Ni/MgAl-Imp que el pico que aparece a más alta temperatura presenta un área mayor que en la muestra Ni/MgAl-HT. Esto sugiere que en el catalizador Ni/MgAl-Imp el grado de interacción Ni-Mg-Al es ligeramente mayor que en el catalizador Ni/MgAl-HT y, por tanto, menos reducible.

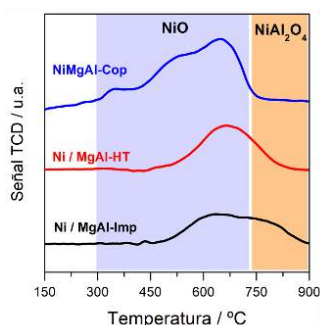


Figura 5. TPR-H₂ de los tres catalizadores

Por otro lado, se llevó a cabo un estudio de reacción de metano en superficie a temperatura programada (TPSR-CH₄) para ver cómo se reducen las especies de Ni en los tres catalizadores cuando tiene lugar la descomposición de metano. En la figura 6 pueden observarse los perfiles TPSR-CH₄ obtenidos para cada catalizador, en los que se representa la evolución de las especies analizadas por MS en función de la temperatura. El primer hecho apreciable cuando se comparan los tres catalizadores es la elevada pérdida de agua que tiene lugar en el catalizador NiMgAl-Cop en el rango de temperatura 100-450 °C. Esto sugiere la presencia de agua estructural en este catalizador y puede ser debida a la presencia de hidróxidos de metales que no formaron el correspondiente óxido durante la calcinación. En las otras muestras, los soportes fueron calcinados a 900 °C, por lo que sólo es posible la presencia de agua físiorbida, que se desorbe por debajo de 200 °C.

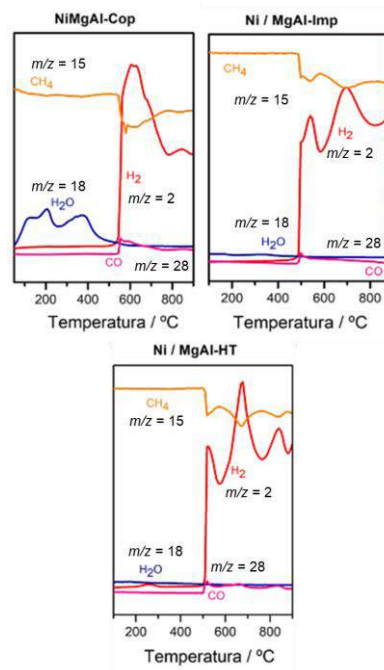
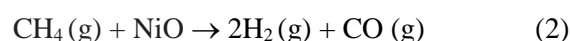


Figura 6. TPSR-CH₄ de los tres catalizadores

A partir de 500°C, comienza la descomposición del CH₄ en los tres catalizadores, que va acompañado de la producción de CO y H₂. La producción de CO y la ausencia de agua indica que el Ni se está reduciendo de acuerdo a la siguiente reacción (2):



El mayor pico de producción de CO ocurre durante la primera fase de descomposición del metano, que es cuando se reduce mayor cantidad de níquel. A medida que aumenta la temperatura el metano se descompone sobre los sitios de Ni metálicos generando H₂ y especies CH_x que

acaban polimerizando y generando carbón. En el catalizador NiMgAl-Cop aparece un pico muy ancho de producción de hidrógeno que disminuye a altas temperaturas debido a la sinterización del Ni y la formación de carbón. En cambio, los otros dos catalizadores presentan varios picos de producción de hidrógeno que están asociados a los diferentes grados de interacción del Ni con el soporte. La presencia de un pico de producción de hidrógeno a altas temperaturas en la muestra Ni/MgAl-HT indica la mayor reducibilidad de este catalizador respecto al Ni/MgAl-Imp. Estas observaciones están de acuerdo con los resultados obtenidos por XRD *in situ* y TPR-H₂.

Finalmente, el comportamiento de los tres catalizadores fue evaluado en la reacción de reformado de metano con vapor de agua. En la figura 7 aparecen los datos de actividad catalítica y de rendimiento a hidrógeno a las tres temperaturas estudiadas: 750, 800 y 850 °C. La actividad catalítica fue expresada en forma de TOF (frecuencia de turnover), que hace referencia al número de moléculas de metano transformadas por unidad de tiempo y por centro activo. Para estimar el número de centros activos en cada catalizador se estimó la dispersión de Ni usando los tamaños de cristal de Ni⁰ calculados por Scherrer en el experimento de XRD *in situ* y considerando que las partículas tienen una geometría cubooctaédrica de acuerdo al modelo propuesto por Polisset [8].

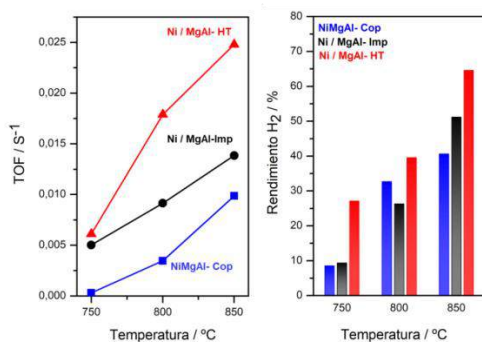


Figura 7. Actividad catalítica y rendimiento a H₂ en función de la temperatura para los tres catalizadores. Condiciones de reacción: GHSV = 60 L g⁻¹ min⁻¹ y relación S/C = 1.24

Como puede observarse en la Fig.7, el catalizador Ni/MgAl-HT es el más activo y el que presenta mayor rendimiento a H₂, mientras que el catalizador NiMgAl-Cop es el que presenta peor actividad. Estas diferencias en actividad pueden ser explicadas a partir de la caracterización estructural y el estudio de reducibilidad que hemos realizado y basándonos en el grado de interacción Ni-Mg-Al. Como hemos visto, el catalizador NiMgAl-Cop es el que

presenta una interacción Ni-Mg-Al más débil y el Ni sinteriza generando partículas muy grandes y poco dispersas, por lo que explica su baja actividad catalítica. En el catalizador Ni/MgAl-HT la interacción Ni-Mg-Al no es tan fuerte como en el catalizador Ni/MgAl-Imp, por lo que es más reducible y el número de partículas metálicas de níquel altamente dispersas es muy elevado. Esto explica su óptimo comportamiento catalítico en la reacción de reformado de metano con vapor de agua.

4. Conclusiones

En este trabajo hemos preparado tres catalizadores Ni-Mg-Al mediante tres métodos diferentes (impregnación secuencial, a partir del precursor tipo hidrotalcita y coprecipitación) manteniendo constante la relación molar Ni/Mg/Al para estudiar cómo influye el método de síntesis en el grado de interacción Ni-Mg-Al. A partir de diferentes técnicas de caracterización (XRD, XRD *in situ*, espectroscopía Raman, TPR-H₂ y TPSR-CH₄) hemos demostrado como las propiedades fisicoquímicas y el grado de interacción Ni-Mg-Al juegan un papel fundamental en el comportamiento de los catalizadores en la reacción de reformado de metano. Hemos demostrado que el catalizador preparado a partir del precursor tipo hidrotalcita es el más activo debido a su óptima interacción Ni-Mg-Al, que permite una buena reducibilidad y mantiene las partículas de níquel bien dispersas.

5. Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) por la financiación del proyecto ENE2015-66975-C3-2R.

6. Referencias

- [1] J.R. Rostrup-Nielsen, L.J. Christensen, *Imperial College Press*, London, 2011.
- [2] A. Yamaguchi, E. Iglesia, *J. Catal.* 274 (2010) 52
- [3] A. Álvarez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Top. Catal.* 59 (2016) 303
- [4] A. Penkova, L. F Bobadilla, S. Ivanova, et al. *Appl. Catal. A Gen.* 392 (2011) 184
- [5] H.S. Roh et al., *Catal. Lett.* 117 (2007) 438
- [6] N.V. Minh, I.-S. Yang, *ICAVS-2*, 35 (2004) 93
- [7] S.K. Yadav and P. Jeevanandam, *J. Alloys Comp.* 610 (2014) 567
- [8] M. Polisset, PhD Thesis, University of Paris VI, 1990.

MODIFICACION EN MEDIO CONCENTRADO CON Al Y Al-Zr HACIA LA OBTENCIÓN DE SÓLIDOS ÁCIDOS

Anderson Castro Carreño^a, Jahaziel Amaya^a, Andrés Moreno^b, Rafael Molina^a, Sonia Moreno^{a*},

^a*Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA) Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Cra 30 N°45-03 Bogotá Colombia.*

^b*Grupo Quirema, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.*

* E-mail: smorenog@unal.edu.co

Resumen

El perfeccionamiento de catalizadores sólidos con propiedades ácidas dentro del campo de la catálisis ambiental ha generado un gran impacto económico, ecológico y ha mejorado los materiales en cuanto a su selectividad, actividad y estabilidad. En este trabajo, una arcilla natural Colombiana tipo Bentonita se modificó vía pilarización en medio concentrado empleando ultrasonido en la etapa de intercalación, y para incrementar su acidez, se realizó la incorporación del Zr como segundo metal de transición en cantidades crecientes (Al-Zr desde 97-3 hasta 90-10 en relación molar), con el objetivo de obtener sólidos con mejores propiedades fisicoquímicas y con acidez controlable y suficiente para catalizar reacciones de hidroconversión de alcanos.

Se ilustra, mediante las principales características estructurales y texturales de los materiales obtenidos, el éxito de la modificación vía pilarización en medio concentrado y con un polímero sólido de Al-Zr. Igualmente, mediante la evaluación catalítica en la reacción de hidroconversión de n-decano se revela que la adición de Zr al polímero sólido de Al, mejora las propiedades ácidas de los materiales y se obtienen catalizadores más activos y selectivos hacia productos de craqueo.

Palabras clave: Bentonita, pilarización con Al-Zr, ultrasonido, medio concentrado, hidroconversión de n-decano.

Abstract

The improvement of solid catalysts with acidic properties within the field of environmental catalysis has generated a great economic and ecological impact and has improved the catalysts in terms of their selectivity, activity and stability. In this work, a Colombian natural Bentonite type clay, was modified via pillarization in concentrated medium using ultrasound in the intercalation stage, with catalytically active species, and to increase its acidity, Zr was incorporated as a second transition metal in increasing quantities (Al-Zr from 97-3 to 90-10 in molar relation), with the objective of obtaining solids with better physicochemical properties and with controllable acidity sufficient to catalyze alkane hydroconversion reactions.

It is illustrated, through the main structural and textural characteristics of the obtained materials the success of the modification via pillarization in concentrated medium and with a solid polymer of Al-Zr. Likewise, by means of the catalytic evaluation in the n-decane hydro conversion reaction it is revealed that the addition of Zr to the Al polymer, improves the acid properties of the materials and more active and selective catalysts are obtained towards cracking products.

Key words: Bentonite, pilarization with Al-Zr, ultrasound, concentrated medium, hydroconversion of n-decane.

1. Introducción

Las arcillas son usadas como catalizadores en diferentes procesos químicos donde se destacan entre otros, el craqueo e hidrocraqueo de hidrocarburos. La naturaleza del mineral de partida es un factor crítico a la hora de definir el comportamiento catalítico en diversas reacciones. Dentro de la clasificación general de las arcillas se encuentra el grupo de las esmectitas en el cual está la bentonita, cuya característica fundamental es la facilidad de incrementar el espaciado interplanar d_{001} haciéndola susceptible de modificación por manipulación química en la interlamina [1-3].

La pilarización consiste en la introducción mediante intercambio iónico de especies polihidroxocatiónicas en los espacios interlaminares del mineral de arcilla (intercalación) que luego de ser lavado, secado, y calcinado, se convierte en un material pilarizado. La modificación con pilares mixtos (adición de un segundo metal) tales como Al-Zr se emplea con el objetivo entre otros, de incrementar la acidez del material final. El Zr ha sido empleado en la obtención de arcillas pilarizadas con propiedades ácidas y estabilidad térmica significativamente mayor a las establecidas en aquellas modificadas únicamente con Al (Al-PILCs). Cuando el zirconio hace parte de un pilar mixto constituido principalmente de Al, el cual controla textura y pilariza exitosamente, promueve no sólo un incremento del carácter ácido del sólido, sino que mejora las propiedades de estabilidad térmica del mismo.

De otro lado, el método convencional de síntesis de PILC's involucra prolongados tiempos y grandes volúmenes de agua, lo cual es un inconveniente si se quiere llevar a cabo la síntesis de estos materiales a nivel industrial. Se ha propuesto el uso de técnicas específicas para disminuir estas variables y se ha logrado disminuir el tiempo de intercalación de montmorillonita cálcica modificada con clorhidrol mediante la aplicación de ultrasonido a la suspensión diluida, obteniendo Al-PILC con elevada estabilidad térmica y propiedades texturales superiores a las de la arcilla modificada con el polihidroxocación de aluminio con tiempos de intercambio superiores a 24 horas.

Este trabajo presenta un método relativamente novedoso en la búsqueda de lograr la reducción de gasto de agua y de tiempo, donde la modificación de las arcillas se realizó en medio concentrado y haciendo uso de

ultrasonido. Esta metodología requiere la síntesis preliminar del polímero mixto de Al-Zr en estado sólido el cual, a nuestro conocimiento, aún no ha sido reportado en literatura. Para ello, se realizó una extrapolación de la síntesis de otros polímeros mixtos de diversa naturaleza que han sido desarrollados en el grupo ESCA de la Universidad Nacional.

De otro lado, la naturaleza ácida del mineral fue evaluada haciendo uso de reacciones modelo como la hidroconversión de alcanos, donde la selectividad es un indicativo de la acidez y la porosidad de los catalizadores [4].

2. Experimental

2.1 Adecuación del material de partida

El material de partida es una bentonita proveniente del Valle del Cauca suministrada por la empresa "Bentonitas de Colombia" el cual fue tamizado y separado en suspensión. El proceso de homoionización se realizó con CaCl_2 , en una relación al 2.5% P/V de suspensión de arcilla a 80°C bajo agitación constante durante 24 horas. El material obtenido fue lavado, secado a 60°C y tamizado en malla $100\ \mu\text{m}$.

2.2 Síntesis de los polímeros Al_{13} y Al-Zr sólidos

La síntesis de las especies poliméricas sólidas se llevó a cabo en tres pasos: en la primera etapa se realizó la síntesis de las soluciones oligoméricas en medio acuoso, en la segunda, se formaron los sulfatos para posterior precipitación y secado, y en la tercera, formación de los nitratos correspondientes [5].

Para la síntesis de las especies oligoméricas en solución acuosa, se utilizaron sales precursoras de AlCl_3 para los polímeros de Al_{13} , y la combinación de AlCl_3 y ZrOCl_2 para los polímeros de Al-Zr, con una relación de 20 meq-metal total/g arcilla, manteniendo el Al como catión principal y variando entre 3 y 10 moles el contenido del segundo catión (Zr). La solución pilarizante se preparó a partir de la hidrólisis de las soluciones precursoras por adición lenta de NaOH 0.25M, hasta alcanzar una relación molar de OH/metal igual a 2.46 para el caso del Al_{13} y de 2.2 para el Al-Zr. Durante la preparación se controlaron factores como la temperatura, pH, velocidades de agitación y adición; después de la hidrólisis, la solución se envejeció a 70°C durante 1 hora y se dejó enfriar a temperatura ambiente por 20 min.

2.2.1 Precipitación de sulfatos

La precipitación de los sulfatos se llevó a cabo adicionando gota a gota una solución de Na_2SO_4

0.1 M a las soluciones oligoméricas. El sulfato del precursor polimérico se separa por centrifugación se lava y seca a 60°C.

2.2.2 Obtención de nitratos

La obtención de los nitratos se realizó por disolución de los sulfatos obtenidos en una solución diluida de Ba(NO₃)₂, y posterior sonicación durante 4 horas [6-8]. La solución obtenida se separó del sólido por centrifugación y calentamiento a 70°C hasta obtener los cristales del nitrato del precursor polimérico correspondiente.

2.3 Modificación por pilarización

El proceso de intercalación del polímero sólido en la arcilla en medio concentrado se llevó a cabo en una membrana de diálisis donde se introdujo la cantidad establecida de los polímeros (Al, Al-Zr) y la arcilla homoionizada en polvo. Posteriormente, se llevó a un baño de ultrasonido (50 kHz) durante 30 minutos en el caso del sólido modificado con solo Al, (B-PilcAl₁₃US) y para los sólidos modificados con Al-Zr se mantuvo la agitación durante 36 horas sin ultrasonido [5]. El material modificado fue lavado, secado y calcinado durante 2 horas a 400°C (2°C/min). Los sólidos obtenidos se denominaron: B-nat para la bentonita de partida, la pilarizada con solo Al en presencia y ausencia de ultrasonido B-Pilc Al₁₃US y B-pilc Al₁₃(sin Us) respectivamente, y las pilarizadas con el polímero mixto Al-Zr, B-Pilc Al₉₇ Zr₃, B-Pilc Al₉₅ Zr₅, B-pilc Al₉₀ Zr₁₀ con los subíndices que indican los respectivos contenidos de los metales.

2.4 Caracterización

Para el análisis por DRX se empleó un difractómetro X'Pert PRO MPD PANalytical equipado con un ánodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Las características texturales fueron obtenidas desde las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno con un sortómetro micromeritics ASAP 2020 que opera a la temperatura del N₂ líquido. Los análisis de acidez total se realizaron en un equipo TPD, micromeritics AutoChem el cual utiliza un TCD como detector, y un equipo infrarrojo SHIMADZU, con adaptación de una cámara DRIFT.

2.5 Test catalítico

El catalizador bifuncional se preparó a partir de la impregnación húmeda con una carga al 5% en peso de Ni empleando la sal precursora de Ni(NO₃)₂·6H₂O. Posteriormente, el material es secado a 60°C y calcinado por 2 horas a 400°C (2°C/ min). Los ensayos catalíticos de los sólidos

bifuncionales se realizaron en un sistema que opera en un reactor de lecho fijo en "U" a presión atmosférica donde se adicionan 300mg de catalizador. El análisis de los productos se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases GC-17 A SHIMADZU, conectado en línea con el reactor, empleando una columna capilar ZB-1,100% dimetilpolisiloxano de (60m x 0.53 mm, 3µm) y un detector FID.

3. Resultados y discusión

3.1 Análisis químico

Los resultados de análisis químico obtenido por FRX de los sólidos pilarizados, permite afirmar que en todos los materiales se logra la incorporación de metales en proporciones cercanas a las nominales (tabla 1).

Tabla 1. Análisis químico por FRX

| Sólido | Al (%) | Zr (%) |
|---|--------|--------|
| B-Pilc Al ₁₃ US | 26.0 | -- |
| B-Pilc Al ₁₃ (sin US) | 25.5 | -- |
| B-Pilc Al ₉₇ Zr ₃ | 25.2 | 0.032 |
| B-Pilc Al ₉₅ Zr ₅ | 23.6 | 0.046 |
| B pil Al ₉₀ Zr ₁₀ | 22.5 | 0.10 |

3.2 Caracterización por DRX

Las arcillas modificadas por pilarización con los polímeros sólidos previamente sintetizados, muestran el evidente corrimiento del espaciado basal del plano *d*001 hacia menores valores $^{\circ}2\theta$, (figura 1) confirmando la inserción efectiva de las especies polioxocatiónicas en el espacio interlaminar de la arcilla (tabla 2). De otro lado, es evidente que el uso del ultrasonido favorece la formación de pilares de mayor tamaño y de distribución más homogénea. En cuanto a los espaciados interlaminares del mineral de arcilla pilarizada con las especies polioxocatiónicas de Al-Zr, a pesar de tener cambios importantes en por ejemplo, el pH y, de realizar el intercambio en medio concentrado, se verifica igualmente una pilarización exitosa.

Tabla 2. Espaciados *d*001 de los sólidos pilarizados

| Sólido | Espaciado $d001$ (Å) |
|---|----------------------|
| B-natural | 12.8 |
| B-Pilc Al ₁₃ US | 18.6 |
| B-Pilc Al ₁₃ (sin US) | 17.0 |
| B-Pilc Al ₉₇ Zr ₃ | 17.7 |
| B-Pilc Al ₉₅ Zr ₅ | 17.5 |
| Ben pil Al ₉₀ Zr ₁₀ | 16.0 |

Sin embargo y como se aprecia en la figura 1, para los sólidos Al₉₅Zr₅ y Al₉₇Zr₃, la pilarización ocurre de manera parcial ya que se observan señales en $4.9^{\circ}2\theta$ y $6.1^{\circ}2\theta$, evidenciando una inserción de especies polioxicatiónicas de menor tamaño en medio concentrado, probablemente, por limitantes en el proceso difusivo de los polímeros hacia la arcilla o por los cambios de pH del polímero que contiene Zr respecto al que sólo contiene Al. Aunque se ha reportado que la inclusión de zirconio en la solución pilarizante puede incrementar la distribución de especies generadas, los resultados muestran que se logra la inclusión de especies de gran tamaño que mantienen las láminas de la arcilla separadas.

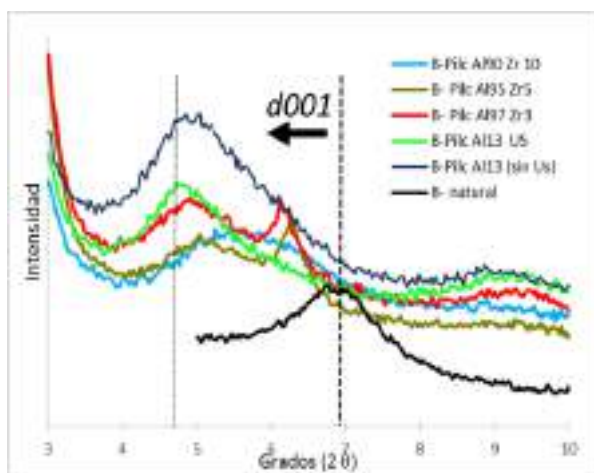


Fig. 1. Difractogramas de RX de los sólidos de Al y Al-Zr

3.3 Análisis textural (fisiadsorción de N₂)

Las propiedades texturales de la bentonita natural y las arcillas pilarizadas revelaron sólidos mayoritariamente microporosos con isoterma tipo IV y bucle de histeresis tipo H3 cuya superficie específica fue evaluada empleando el modelo BET [9,10].

En la tabla 3 se resumen los valores correspondientes al volumen de microporo y el

área específica, obtenida para cada uno de los sólidos. La pilarización con Al y Al-Zr favorece la modificación de la textura respecto a la de la bentonita de partida. Es evidente que la pilarización provoca un aumento importante del área superficial y del volumen de microporo del material, lo que confirma la modificación exitosa por pilarización de las arcillas en medio concentrado. El aumento del contenido de Zr en el polímero mixto, provoca una disminución del área específica y del volumen de microporo del sólido probablemente por efecto del colapso de estructura por el pH [11].

Tabla 3. Propiedades texturales de los sólidos

| Sólido | Área BET (m ² /g) | Volumen de microporo (cm ³ /g) |
|---|------------------------------|---|
| B-nat | 38 | 0.0251 |
| B-Pilc Al ₁₃ sin US | 115 | 0.0543 |
| B-Pilc Al ₁₃ US | 127 | 0.0613 |
| B-Pilc Al ₉₇ Zr ₃ | 114 | 0.0518 |
| B-Pilc Al ₉₅ Zr ₅ | 103 | 0.0501 |
| Ben pil Al ₉₀ Zr ₁₀ | 96 | 0.0423 |

Es importante resaltar que el uso de ultrasonido durante la intercalación, incrementa el área superficial y el volumen de microporo del material final.

3.4 Caracterización de Acidez

Existe una gran variedad de métodos para caracterizar los sólidos ácidos entre estos, los métodos térmicos que son los más frecuentemente empleados para determinar la acidez total (desorción de una base pre-adsorbida en función de la temperatura TPD (*Temperature Programmed Desorption*)). Sin embargo, estas técnicas no permiten diferenciar los tipos de sitios ácidos presentes en el sólido. Para ello, el uso de técnicas espectroscópicas tales como la espectroscopía IR y el uso de moléculas sonda como el amoníaco, permiten realizar una discriminación entre los sitios ácidos Brönsted y Lewis y además, evaluar el comportamiento de la acidez en función de la temperatura (fuerza ácida).

Estas caracterizaciones permitieron observar cambios en cuanto a la acidez de los materiales, donde aquellos modificados con Al haciendo uso del ultrasonido, y los que contenían cantidades diferentes de Zr en el polímero, revelan un incremento de esta propiedad con respecto al material de partida.

Los resultados de la desorción de amoníaco de la bentonita pilarizada registra varias diferencias respecto a la bentonita natural, como puede observarse en la tabla 4. Uno de los aspectos más relevantes es el marcado incremento en el contenido ácido respecto al material de partida, atribuido a la generación de nuevos centros ácidos tanto Lewis como Brönsted.

Tabla 4. Acidez total por TPD-NH₃

| SÓLIDO | T° Máx. (°C) | Acidez total (μmol/g) |
|---|--------------|-----------------------|
| B-natural | 143.4 | 55.7 |
| B Al13 (sin US) | 125.0 | 155.0 |
| B Al13 Us | 131.0 | 154.9 |
| B Pilc Al ₉₇ -Zr ₃ | 125.6 | 125.0 |
| B Pilc Al ₉₅ -Zr ₅ | 118.4 | 126.0 |
| B Pilc Al ₉₀ -Zr ₁₀ | 122.5 | 142.0 |

*T Max: (temperatura a la cual se obtuvo el máximo de desorción de NH₃).

De otro lado, la incorporación del Zr genera sólidos con una mayor acidez Brönsted (figura 2), lo cual se puede relacionar con el mejor comportamiento catalítico, en donde las propiedades texturales y las propiedades ácidas tienen un papel determinante en la obtención de los productos. La técnica DRIFTS-NH₃ permitió así la discriminación de los respectivos sitios ácidos. En la figura 2 se ilustra la concentración de sitios ácidos Brönsted en función de la temperatura de desorción para los diferentes catalizadores donde es evidente la mayor acidez de este tipo para el catalizador pilarizado con la mayor cantidad de Zr (B-Pilc Al₉₀Zr₁₀) [12, 13].

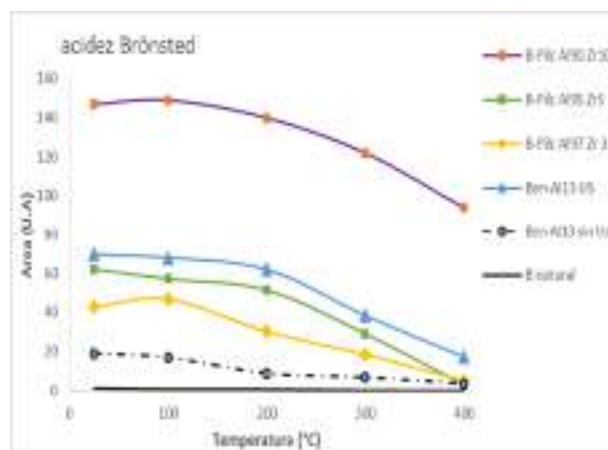


Fig. 2. Acidez tipo Brönsted de los sólidos modificados.

3.5 Actividad catalítica

Para la evaluación de la actividad catalítica se empleó la reacción bifuncional de hidroconversión de n-decano en donde se evaluaron los productos de isomerización y craqueo del hidrocarburo. Los resultados obtenidos del material pilarizado con Al revelan un comportamiento típico de reacción consecutiva en donde se forman primero los isómeros del decano y luego se dan los productos de craqueo. Cuando se adicionan cantidades crecientes de Zr en el pilar la selectividad hacia los productos de craqueo aumenta lo que se observa por ejemplo en el sólido B-Pilc Al₉₀Zr₁₀ con mayor contenido de Zr (figura 3). Este comportamiento probablemente está asociado con un aumento en la acidez y particularmente en la fuerza ácida.

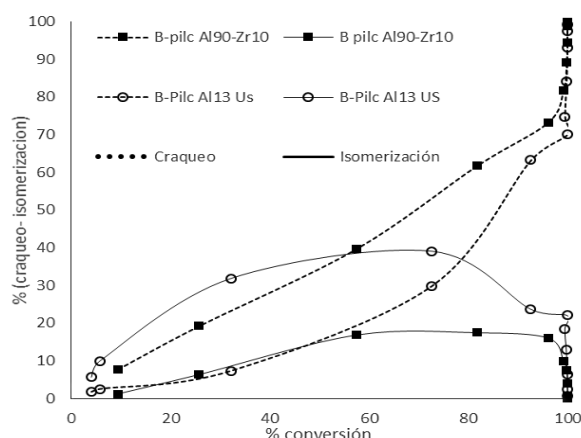


Fig.3. Selectividad a craqueo e isomerización para los catalizadores B-PilcAl₁₃ US y B-Pilc AL₉₀Zr₁₀.

Por otro lado, es evidente el efecto del uso de ultrasonido en el caso de la arcilla modificada con Al ya que mejora su conversión y aporta a su

selectividad hacia productos de craqueo. Además se puede observar el incremento en la actividad catalítica de todos los sólidos pilarizados respecto a la arcilla de partida (figura 4) donde se alcanza una conversión del 100% con todos los sólidos modificados.

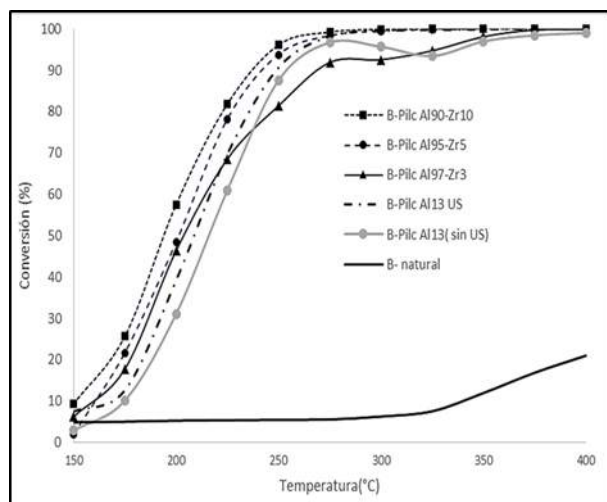


Fig.4. Conversión de decano de los catalizadores bifuncionales.

La tabla 5 resume los principales parámetros de evaluación de la actividad catalítica donde el T_{10Iso} (temperatura a la cual se alcanza el 10% de isomerización) disminuye considerablemente en todos los materiales exitosamente pilarizados en medio concentrado respecto de la arcilla de partida, así como la temperatura de máxima isomerización ($T_{max-iso}$). En cuanto al rendimiento a los productos de craqueo, tal como se señaló anteriormente, la adición de cantidades crecientes de Zr al pilar mixto provoca un cambio considerable en la selectividad del material convirtiéndolos en catalizadores mayoritariamente craqueantes lo que muy probablemente está asociado con el incremento en la acidez Brönsted y la fuerza ácida del material modificado.

Tabla 5. Actividad en la hidroconversión de decano.

| SÓLIDO | T_{10iso} | $T_{max iso}$ | Conv | Y_{iso} | Y_{CRA} |
|----------------------|-------------|---------------|-------|-----------|-----------|
| | (°C) | (°C) | | | |
| B natural | 350 | 400 | 20.48 | 18.13 | 2.84 |
| B-Pilc Al13 (sin US) | 180 | 225 | 60.99 | 43.43 | 17.56 |
| B-Pilc Al13 US | 175 | 225 | 69.76 | 39.8 | 29.82 |
| B-Pilc Al97Zr3 | 168 | 225 | 68.54 | 50.29 | 13.42 |
| B-Pilc Al95Zr5 | 174 | 225 | 78.17 | 29.37 | 45.86 |
| B-Pilc Al97Zr10 | 190 | 225 | 82.79 | 17.44 | 62.76 |

4. Conclusiones

La pilarización en medio concentrado fue exitosa en todos los casos (Al y Al-Zr).

La adición de Zr al polímero sólido de Al, mejora las propiedades ácidas de los materiales y los catalizadores son más activos en la reacción de hidroconversión de decano.

La aplicación de una metodología relativamente novedosa donde se buscó la disminución en los volúmenes de agua haciendo uso de la membrana de diálisis (la disminución de agua frente a los métodos convencionales es de aprox. 40% y en el tiempo de síntesis -36 horas sin ultrasonido y cerca de 12 horas asistido con ultrasonido-) permite modificar exitosamente por pilarización arcillas tipo bentonita.

5. Agradecimientos

Esta investigación se llevó a cabo gracias al apoyo financiero de Ecopetrol – Colciencias - Universidad de Antioquia - Universidad Nacional de Colombia mediante el Contrato 0405-2013.

6. Referencias

- [1] Besoain, E. Inst. Interam. Coop. para la Agric. (1985).
- [2] Laszlo, P. Mundo Científico, (1990).
- [3] Carriazo, J. G, Saavedra, M.-J. & Molina, M.-F. *XRD. Rev. Mex. Ing. Quím.* 2008
- [4] Molina, Moreno S, Molina R, *Catalysis Today* p.426 - 430, (2005)
- [5] Sanabria, N., Álvarez, A., Molina, R., Moreno, S. *Catalysis Today*, (2008).
- [6] Aouad A, Pineau A, Tchoubar D, and Bergaya F. *Clay Clay Miner*, 626–637, (2006).
- [7] LeeWoo Y, Raythatha R. H. *Appl. Catal*, (1996)
- [8] Furrer, G.; Ludwig, C. & Schindler, P. W. J. *Colloid Interface Sci.* 149, 56–67 (1992).
- [9] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.. *J. Am. Chem. Soc.* 309-319, (1938)
- [10] Remy, M. J. Vieira Coelho, A. C, Poncelet, G. *Mater.* 287-297, (1996)
- [11] Chica, A. & Corma, A. *Journal. Catal.* 187, 167–176 (1999).
- [12] Verheyen, E. et al. *J. Catal.* 300, 70–80 (2013).
- [13] Pope, T. D, Kriz, J. F, Stanciulescu, M. & Monnier, J. A *Appl. Catal. A Gen.* 233, 45–62 (2002).

HIDROGENAÇÃO DO FURFURAL À ÁLCOOL FURFURÍLICO UTILIZANDO CATALISADOR DOPADO DE RUTÊNIO: EFEITO DO SUPORTE E SURFACTANTE

Leandro D. Almeida^{a,*}, Ana Luiza A. Rocha^a, Patricia A. Robles-Azocar^a

^a Departamento de Química / Instituto de Ciências Exatas (ICEx) / Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) / Belo Horizonte / Brasil

*E-mail: leandroduartedealmeida@yahoo.com.br

Resumo

A hidrogenação seletiva do furfural à álcool furfurílico foi alcançada com seletividade de 100% em condições brandas (temperatura e pressão) utilizando um catalisador a base de sílica e/ou titania-sílica dopada com rutênio. Os catalisadores foram preparados utilizando dois surfactantes diferentes (P123 e CTAB) em matrizes inorgânicas de sílica e titânia-sílica. Os catalisadores preparados com CTAB apresentaram uma elevada atividade catalítica na conversão do furfural, enquanto os materiais preparados utilizando P123 não apresentaram boa atividade. O papel da titânia foi atribuído à capacidade de contribuir com a difusão do hidrogênio na superfície do sólido. O catalisador de titânia-sílica foi capaz de ser reutilizado por 3 ciclos.

Palavras chave: Hidrogenação do furfural, álcool furfurílico, catalisador de rutênio, catalisador heterogêneo dopado, hidrogenação da biomassa

Abstract

Furfural hydrogenation to furfuryl alcohol was achieved with 100% selectivity in mild conditions (temperature and pressure) using silica and/or titanium-silica doped ruthenium catalysts. The catalysts were prepared using two different surfactants (P123 and CTAB) in silica and titanium-silica inorganic matrices. The catalysts prepared with CTAB presented an elevated catalytic activity for the furfural conversion, while the materials with P123 does not. The role of titania was attributed to the capability of this to spread the hydrogen over the surface catalyst. The titanium-silica catalyst were capable to be reutilized for 3 cycles, however the silica catalyst cannot. A regeneration of the used catalysts was realized, the silica material could be recovered for the furfural hydrogenation.

Keywords: Furfural hydrogenation, furfuryl alcohol, ruthenium catalyst, heterogeneous doped catalyst, biomass hydrogenation

1. Introdução

A valorização da biomassa é um assunto relevante atualmente [1–3], devido à sua composição, na qual consiste basicamente de celulose (30 – 50%), hemicelulose (15 – 30%), lignina (15 – 30%) e outras moléculas como proteínas, lipídeos, açúcares, água e hidrocarbonetos [4–7]. A biomassa lignocelulósica é produzida a partir de resíduos agrícolas, madeira e plantas [8]. Esta, pode ser hidrolisada para os monômeros de açúcares xilose e glicose utilizando ácidos minerais [6,9].

Esses açúcares da biomassa podem ser convertidos em diversas moléculas conhecidas como “*building blocks*”, como por exemplo: ácido levulínico, sorbitol, 5-hidroximetil furfural, ésteres de levulinato, furfural e outros [1,5,6]. Essas moléculas podem ser convertidas em diversos outros compostos de maior valor agregado através de processos catalíticos.

A reação de hidrogenação tem um papel muito importante na valorização desses compostos da biomassa [1,10]. Em particular a hidrogenação do furfural, porque pode resultar em diversos produtos tais como, tetrahydro furfural, ácido levulínico, álcool tetrahydro furfurílico, 2-metilfurano, tetrahydro metilfurano e álcool furfurílico (FA) [11–14].

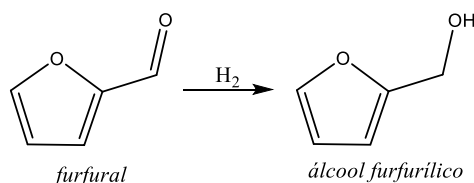


Figura 1. Hidrogenação do furfural à álcool furfurílico

Dentre esses, o FA pode ser utilizado em diferentes segmentos da indústria como resinas, fibras sintéticas, lubrificantes, adesivos e na síntese orgânica para o preparo de compostos como lisina, vitamina C, ácido ascórbico entre outros [14–17]. Por essa razão o FA representa 65% de toda a demanda mundial de furfural [8].

Para que seja possível produzir toda a quantidade necessária de FA é necessária a utilização de um catalisador apropriado que possa ser industrialmente barato e eficiente. Uma vez que, na indústria o FA é obtido pela hidrogenação do furfural a 30 – 60 bar de pressão de hidrogênio, 130 – 200 °C e com um catalisador de cobre e cromo [16,17].

Catalisadores de rutênio são amplamente utilizados na hidrogenação de compostos contendo grupos carbonila [18]. No entanto, na literatura esse tipo de catalisador é comumente utilizado na presença de outro metal [11,13,15]. Por essa razão, o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo monometálico de rutênio foi o objeto de estudo deste trabalho. Catalisadores dopados com rutênio usando as matrizes SiO₂ e TiO₂-SiO₂ e com dois surfactantes diferentes foram preparados e avaliados na hidrogenação seletiva do furfural à álcool furfurílico.

2. Experimental

Os catalisadores foram preparados adicionando uma solução aquosa (13,25 mL) de cloreto de rutênio III (0,1069 g) a uma solução contendo 2,5 g de surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) ou Pluronic P-123 (P123) em etanol (10 mL). Para os materiais de titânia-sílica, uma solução contendo 5,6 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS), 1 mL de tetraisopropóxido de titânio (TIOT) e 1 mL de etanol foi lentamente adicionada à solução contendo surfactante, seguida da adição de 1 mL de solução aquosa de NaBH₄ (0,025 g). Para os materiais de sílica, o mesmo procedimento foi realizado na ausência de TIOT. A solução resultante foi agitada por 24 horas a 40 °C. A solução foi autoclavada por 48 horas a 90 °C em repouso. O sólido resultante foi seco a 110 °C, e calcinado a 550 °C por 3 horas. Os catalisadores obtidos foram reduzidos sob atmosfera de H₂/N₂ (8%) a 200 °C por 2 horas com fluxo de 50 mL min⁻¹. Os catalisadores foram denominados: Ru-TSdc (matriz de titânia-sílica e CTAB como surfactante), RuTSdp (matriz de titânia-sílica e P123 como surfactante), Ru-Sdc (matriz de sílica e CTAB como surfactante) e Ru-Sdp (matriz de sílica e P123 como surfactante).

A análise de difração de raios X (DRX) foi feita em um equipamento Shimadzu XRD-7000 com tubo de cobre e velocidade de varredura de 4° min⁻¹. A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um equipamento Perkin Elmer FTIR GX, utilizando pastilhas de KBr, 32 scans, resolução 4 cm⁻¹. Redução à temperatura programada (RTP) foi feita em um equipamento Quantachrome TPRWin, utilizando fluxo de 22 mL min⁻¹ de mistura 5% H₂/N₂. Para a análise de adsorção/dessorção de N₂ foi utilizado um equipamento Quantachrome Autosorb iQ2, as amostras foram desgaseificadas por 8 horas a 120 °C.

As reações de hidrogenação do furfural foram conduzidas em uma autoclave de aço de 100 mL.

Ao reator foram adicionados 30 mL de solução 0,2 mol L⁻¹ de furfural (este previamente destilado a vácuo) e 0,05 g de catalisador. As reações foram conduzidas sob atmosfera de H₂, aquecimento e agitação constante. Para os testes de reuso, o catalisador foi recuperado e adicionado a uma nova solução de furfural sem nenhum procedimento de lavagem.

O andamento das reações foi acompanhado por cromatografia a gás (CG) (Shimadzu GC-2010, detector FID, coluna RTX-RMS) utilizando 1-metóxi octano como padrão interno. Os produtos foram identificados por cromatografia a gás acoplado à espectrometria de massas (CG-EM) e ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H, ¹³C e DEPT.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterizações dos catalisadores

A análise de espectroscopia na região do IV (Figura 2), apresentou bandas características de estrutura de sílica por volta de 1087 cm⁻¹ (estiramento assimétrico da ligação Si–O–Si), 804 cm⁻¹ (estiramento simétrico da ligação Si–O–Si) e 466 cm⁻¹ (deformação angular da ligação Si–O–Si) [19]. Nos materiais contendo titânio na estrutura foi possível identificar a banda característica do estiramento assimétrico da ligação Ti–O–Si em 955 cm⁻¹ [20].

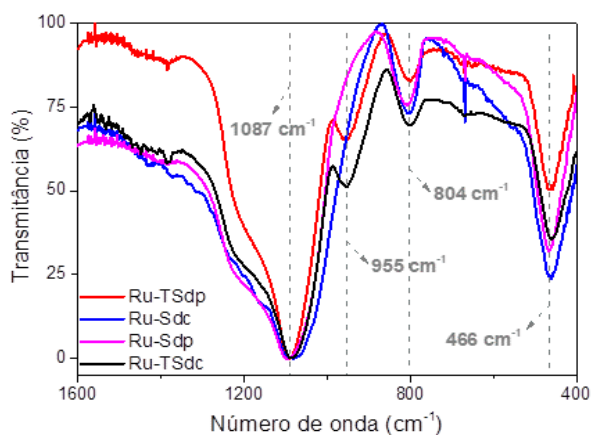


Figura 2. Espectroscopia IV dos catalisadores

A identificação das fases presentes nos catalisadores foi feita através da técnica de DRX (não apresentada neste resumo). Foi possível observar a estrutura amorfa da sílica representada pelo perfil de difração mais alargado centrado em $2\theta = 22^\circ$ em todos os catalisadores preparados, este tipo de reflexão também é identificado como a presença de um pequeno tamanho de cristalito dos materiais [21]. Pôde-se observar que o tratamento de redução das partículas de rutênio não causou alteração na matriz de sílica ou de titânia-sílica. As fases de rutênio presentes no material foram

identificadas como sendo RuO₂ e Ru⁰ antes e após o tratamento de redução, respectivamente. Após o tratamento de redução não foi possível observar fases relativas a fase oxidada de rutênio.

Na análise de RTP mostrada na Figura 3, apresenta eventos de redução em temperaturas muito similares tanto para os materiais a base de sílica quanto para os de titânia-sílica.

Os materiais de sílica apresentaram maiores temperaturas de redução para seus eventos que os materiais de titânia-sílica, isso sugere uma maior interação metal-suporte. O uso de diferentes surfactantes (CTAB e P123) não apresentaram influência na interação do metal com o suporte nos materiais preparados.

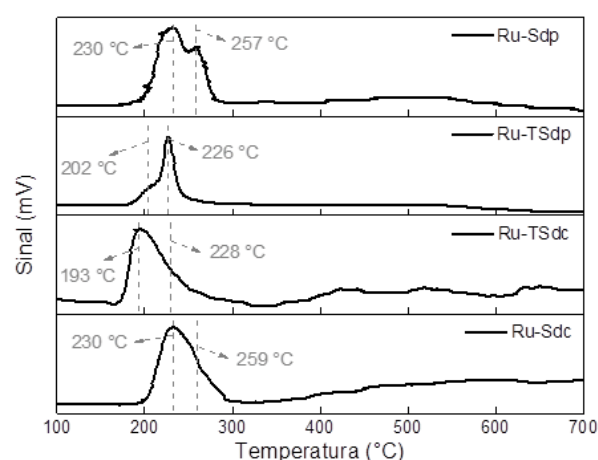


Figura 3. Análise de RTP dos catalisadores

Os dois principais eventos de redução observados na Figura 3, foram atribuídos como sendo a redução de RuO₂ bem disperso (em menor temperatura) e RuO₂ com maior tamanho de cristalito (em maior temperatura) [22]. A proporção de RuO₂ bem disperso/elevado tamanho de cristalito é maior para os materiais utilizando CTAB como surfactante. A adição de titânio à estrutura da sílica mostrou um decréscimo na temperatura de redução dos catalisadores, isso foi atribuído ao efeito *spillover*, o qual auxilia na difusão do hidrogênio na superfície do catalisador [23].

A adsorção/dessorção de N₂ apresentou isotermas do tipo IV segundo a IUPAC para todos os catalisadores (não mostrada neste resumo). Os catalisadores apresentaram histereses do tipo H1, exceto para o Ru-TSdp que foi característica H3 [24].

Tabela 1. Área específica BET, volume de poros e diâmetro médio de poros BJH dos catalisadores

| Catalisador | Área superficial BET (m ² g ⁻¹) | Volume de poros totais (cm ³ g ⁻¹) | Diâmetro médio de poros BJH (nm) |
|-------------|--|---|----------------------------------|
| Ru-TSdc | 430 | 0,39 | 1,8 |
| Ru-TSdp | 438 | 0,74 | 2,4 |
| Ru-Sdc | 350 | 0,64 | 2,8 |
| Ru-Sdp | 320 | 0,59 | 2,8 |

O diâmetro médio de poros BJH apresentou valores muito próximos (~2,8 nm) para os catalisadores, exceto para o catalisador Ru-TSdc (1,8 nm). Os materiais a base de sílica apresentam volume de poros comparáveis, entretanto os de titânia-sílica apresentaram diferença no volume de poros.

As imagens de MET (Figura 4) dos catalisadores de rutênio mostraram uma homogeneidade estrutural nos materiais de titânia-sílica, essa tendência foi confirmada através dos mapas químicos por MET (não apresentados neste resumo) nos quais pôde-se observar os elementos rutênio, titânio e silício bem distribuídos nos materiais. O papel do titânio foi o de melhorar a dispersão do rutênio no catalisador, uma vez que nos catalisadores sem titânio é possível observar a presença de *clusters* de rutênio (Figura 4 – detalhes g – l). Esses *clusters* apresentaram um tamanho médio de partículas entre 5 – 11 nm.

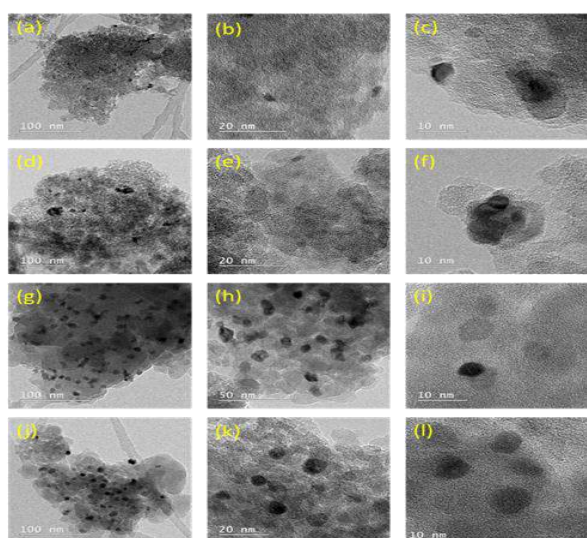


Figura 4. Imagens de MET do Ru-TSdc (a – c), Ru-TSdp (d – f), Ru-Sdc (g – i) e Ru-Sdp (j – l)

3.2. Hidrogenação do furfural

A influência do solvente na hidrogenação do furfural à álcool furfurílico (FA) foi avaliada a fim de se obter o maior rendimento de FA (Figura 5). Com exceção do isopropanol, todos solventes apresentaram seletividade para o FA próximas a 100%. O maior rendimento de FA foi obtido utilizando acetona como solvente.

Ao se avaliar o efeito da pressão na hidrogenação do furfural (Tabela 2) pôde-se observar que o aumento da pressão de H₂ não favorece o acontecimento de reações secundárias.

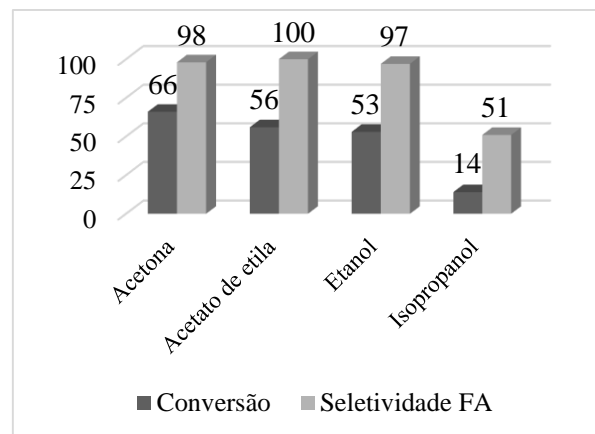


Figura 5. Influência do solvente na hidrogenação do furfural. (0,2 M furfural, 100 °C, 20 atm de H₂, 6 h, 0,05 g Ru-TSdc)

Ao aumentar-se a pressão de H₂, foi possível observar um aumento da conversão do furfural, isso está relacionado com o aumento da solubilidade de H₂ no meio reacional. Esse também é um indício de que a reação deve obedecer a uma cinética de primeira ordem em relação ao hidrogênio, pois o aumento de hidrogênio resultou em um aumento na conversão do substrato [18]. Foi possível obter rendimento de 91% para FA utilizando pressão de 40 atm de H₂.

Ao se comparar os diferentes materiais preparados neste trabalho, pôde-se observar uma considerável diferença entre as atividades catalíticas (Figura 6). Os materiais preparados com CTAB apresentaram elevadas conversões de furfural em 8 h de reação, 80% para Ru-Sdc e 100% para Ru-TSdc. O aumento da produtividade para o catalisador de titânia-sílica foi atribuído ao efeito *spillover*, de tal maneira que os átomos superficiais de titânio auxiliam no transporte de hidrogênio na superfície até o sítio metálico de rutênio, resultando em uma colisão mais veloz entre o substrato e o hidrogênio ativado, esse resultado estaria de acordo com os dados de RTP.

Tabela 2. Efeito da pressão de H₂ na hidrogenação do furfural ^a

| Pressão (atm) | Tempo (h) | Conv. (%) | Sel. FA (%) | Rend. FA (%) |
|---------------|-----------|-----------|-------------|--------------|
| 20 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | 2 | 28 | 100 | 28 |
| | 3 | 35 | 100 | 35 |
| | 6 | 66 | 98 | 65 |
| 30 | 1 | 17 | 100 | 17 |
| | 2 | 25 | 100 | 25 |
| | 3 | 40 | 100 | 40 |
| | 6 | 70 | 100 | 70 |
| 40 | 1 | 16 | 100 | 16 |
| | 2 | 37 | 100 | 37 |
| | 3 | 56 | 100 | 56 |
| | 6 | 91 | 100 | 91 |

^a 0,2 M furfural, 100 °C, acetona, 0,05 g Ru-TSdc

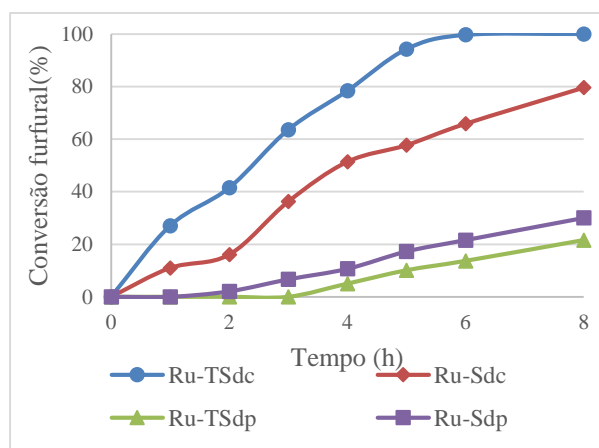


Figura 6. Conversão do furfural utilizando diferentes catalisadores (0,4 M furfural, 0,05 g catalisador, acetona, 100 °C, 40 atm de H₂)

O uso do surfactante P123 resultou em uma baixa conversão de furfural para os catalisadores Ru-Sdp e Ru-TSdp (Figura 6). Essa baixa atividade pode ser explicada pela pequena fração de rutênio bem disperso sobre o catalisador comparado a rutênio de maior tamanho de cristalito como visto na análise de RTP.

O resultado da hidrogenação do furfural utilizando diferentes catalisadores estaria de acordo com a hipótese de que o titânio garante uma maior distribuição de rutênio no catalisador, o que estaria em concordância com os mapas químicos da MET.

A cinética de hidrogenação do catalisador Ru-TSdc é apresentada na Figura 7. Pode-se observar uma alta seletividade na hidrogenação do grupo carbonila após a 1 h de reação. A seletividade para FA se manteve constante (100%) até 4 h de reação, após isso é possível observar o aparecimento de um subproduto, possivelmente da hidrogenação do FA.

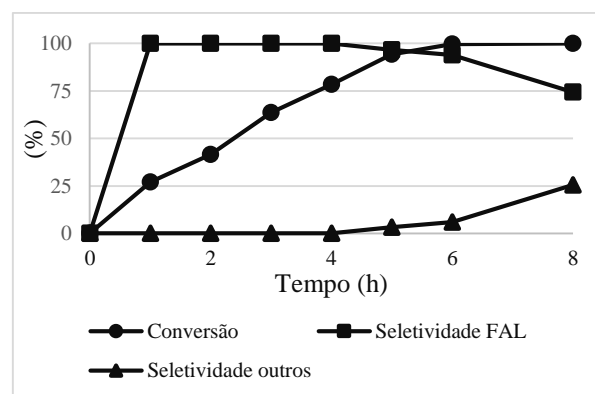


Figura 7. Cinética do catalisador Ru-TSdc na hidrogenação do furfural (0,05 g cat, 0,4 M furfural, 100 °C, 40 atm de H₂, acetona)

Os testes de reutilização dos catalisadores (Tabela 3) foram realizados sem nenhuma etapa prévia de lavagem. Após o 3º ciclo de uso os catalisadores foram lavados e regenerados através do procedimento de redução descrito na parte experimental.

Tabela 3. Reuso dos catalisadores na hidrogenação do furfural ^a

| Catalisador | Ciclo | Conv. (%) | Sel. FA (%) |
|-------------|----------------|-----------|-------------|
| Ru-TSdc | 1 | 100 | 94 |
| | 2 | 27 | 100 |
| | 3 | 39 | 100 |
| | 4 ^b | 16 | 100 |
| Ru-Sdc | 1 | 66 | 100 |
| | 2 | 6 | 0 |
| | 3 | 0 | 0 |
| | 4 ^b | 47 | 100 |

^a 0,05 g cat, 0,4 M furfural, 100 °C, 40 atm de H₂, acetona, 6 h

^b Catalisador após reativação

O catalisador Ru-TSdc pôde ser reutilizado sem perda de seletividade por 3 ciclos de reação, no entanto a conversão de furfural foi afetada durante os ciclos de reuso. Para o Ru-Sdc não houve

atividade catalítica considerável no reuso do material. O 4º ciclo de reuso, com os catalisadores reativados, mostrou que o catalisador a base de sílica pôde ser regenerado e obtido um rendimento de 47% de FA, enquanto que o catalisador de titânia-sílica não demonstrou nenhum ganho de atividade após o procedimento de regeneração.

4. Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que os catalisadores dopados com rutênio utilizados na hidrogenação do furfural alcançaram elevado rendimento para o álcool furfurílico. Os materiais preparados utilizando CTAB como agente direcionador apresentaram elevada atividade catalítica, enquanto os materiais utilizando P123 demonstraram-se pouco eficientes. O uso de diferentes matrizes inorgânicas (SiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) mostraram diferentes atividades nas cinéticas de hidrogenação do furfural, a adição de titânia na estrutura promoveu um aumento na atividade catalítica, provavelmente devido ao efeito *spillover* na superfície do catalisador. Os testes de reutilização dos catalisadores mostraram que o catalisador de titânia-sílica apresenta uma maior capacidade de ser reutilizado em relação ao catalisador de sílica. O tratamento de regeneração dos catalisadores apresentou um resultado inesperado para os catalisadores a base de CTAB, o material com matriz de sílica pôde ser parcialmente regenerado, enquanto o catalisador de titânia-sílica mostrou-se inativo, todavia a razão desse comportamento ainda não é clara.

5. Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer as agências de fomento FAPEMIG, CAPES e CNPq, e ao Centro de Microscopia da UFMG.

6. Referências

- [1] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.* 12 (2010) 539.
- [2] J.C. Serrano-Ruiz, R.M. West, J. a. Dumesic, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 1 (2010) 79–100.
- [3] J. Song, H. Fan, J. Ma, B. Han, *Green Chem.* 15 (2013) 2619–2635.
- [4] A. Demirbas, *Prog. Energy Combust. Sci.* 31 (2005) 171–192.
- [5] F. Liguori, C. Moreno-Marrodan, P. Barbaro, *ACS Catal.* 5 (2015) 1882–1894.
- [6] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, *Green Chem.* 15 (2013) 584.
- [7] W.R.H. Wright, R. Palkovits, *ChemSusChem* 5 (2012) 1657–1667.
- [8] R.C.A. Saxena, D.K. Adhikari, H.B. Goyal, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 167–178.
- [9] P. Kumar, P. Kumar, D.M. Barrett, D.M. Barrett, M.J. Delwiche, M.J. Delwiche, P. Stroeve, P. Stroeve, *Ind. Eng. Chem. (Analytical Ed.)* 48 (2009) 3713–3729.
- [10] R. Rinaldi, *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*, 1st ed., Royal Society of Chemistry, Munique, 2015.
- [11] J.J. Musci, A.B. Merlo, M.L. Casella, *Catal. Today* 296 (2017) 43–50.
- [12] O'Driscoll, J.J. Leahy, T. Curtin, *Catal. Today* 279 (2017) 194–201.
- [13] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1144–1189.
- [14] O.F. Aldosari, S. Iqbal, P.J. Miedziak, G.L. Brett, D.R. Jones, X. Liu, J.K. Edwards, D.J. Morgan, D.K. Knight, G.J. Hutchings, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 234–242.
- [15] Z. Gao, L. Yang, G. Fan, F. Li, *ChemCatChem* 8 (2016) 3769–3779.
- [16] A. Halilu, T.H. Ali, A.Y. Atta, P. Sudarsanam, S.K. Bhargava, S.B. Abd Hamid, *Energy & Fuels* 30 (2016) 2216–2226.
- [17] F. Wang, Z. Zhang, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2016) 942–947.
- [18] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Appl. Catal. A Gen.* 292 (2005) 1–49.
- [19] R. Ghorbani-Vaghei, S. Hemmati, H. Veisi, J. Mol. Catal. A Chem. 393 (2014) 240–247.
- [20] G. Ricchiardi, A. Damin, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Spanò, F. Rivetti, A. Zecchina, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11409–11419.
- [21] X. Chen, J. Jiang, F. Yan, S. Tian, K. Li, *RSC Adv.* 4 (2014) 8703.
- [22] A. Basi, W.K. Jó, *Appl. Catal. A Gen.* 190 (2000) 107–115.
- [23] W. Karim, C. Spreafico, A. Kleibert, J. Gobrecht, J. VandeVondele, Y. Ekinici, J.A. van Bokhoven, *Nature* 541 (2017) 68–71.
- [24] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.

EFFECTO DEL DOBLE PROCESO DE DESPOLIMERIZACION-RECRISTALIZACION EN LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LA FAUJASITA

H. Armendáriz Herrera*, M. L. Guzmán Castillo*, Jaime S. Valente, A. Rodríguez Hernández, R. Islas Estévez

Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México, México, 07730

*E-mail: harmenda@imp.mx; mquzman@imp.mx;

Resumen

Las zeolitas HY jerárquicas fueron sintetizadas mediante el método de despolimerización-recristalización (DR) a partir de una zeolita NaY comercial. La adición de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ después de la etapa de despolimerización permite la remoción del Na. La zeolita despolimerizada fue parcialmente recristalizada a 25°C obteniendo nanocristales de zeolita HY (D1/R1), soportada en un material amorfo mesoporoso, generado del material no recristalizado. Posteriormente, la zeolita D1/R1 fue sometida a un segundo tratamiento de DR a las mismas condiciones que el primero, material D2/R2. Los patrones de DRX de la zeolitas Y jerárquicas muestran un decrecimiento en la intensidad de sus líneas de difracción, respecto a la zeolita NaY comercial, mostrando la formación de cristales de zeolita HY más pequeños. La curvatura de la línea base del espectro de DRX, evidencia la presencia del material amorfo mesoporoso. Las isotermas de adsorción/desorción y la distribución del tamaño de poro, muestran que el material amorfo de la zeolita jerárquica D2/R2 presentó una distribución de poros más homogénea, centrados en 130 Å, que la zeolita D1/R1. Un doble tratamiento de DR favorece la formación de un material mesoporoso con tamaño de poro más uniforme. La adición de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ remueve hasta un 83% del Na.

Palabras clave: zeolita Y, faujasita, despolimerización, recristalización, glicerol

Abstract.

Hierarchical HY-zeolites were synthesized by depolymerization-recrystallization (DR) method from a commercial NaY zeolite. The incorporation of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ after depolymerization stage allows the *in-situ* Na exchange. The depolymerized zeolite gel was then partially recrystallized at 25°C producing a nanocrystallized acid Y-zeolite (D1/R1), which is imbibed into a mesoporous material, obtained from the non-recrystallized fraction of zeolite gel. Afterward, this material was subject to a second DR at the same reaction conditions (D2/R2 sample). The XRD patterns of calcined hierarchical HY D1/R1 and D2/R2 zeolites showed a decreasing in the intensity of diffraction lines, regarding the pristine NaY zeolite, confirming the recrystallization of a Y-zeolite with smaller crystallite size. Whereas, the curvature of background observed at the bottom of XRD pattern of D1/R1 and D2/R2 samples, evidences the presence of the amorphous mesoporous material. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and the pore size distribution figures show that when the NaY zeolite was subject to a double DR process a HY hierarchical zeolite with a more uniform mesoporous system, centered at about 130 Å. By contrast, D1/R1 material shows a wide pore size distribution. The use of the ammonium salt allows to reach until 83% of Na removal.

Keywords: Y-zeolite, faujasite, depolymerization, recrystallization, glycerol

1. Introducción

La aplicación de materiales zeolíticos en la industria petrolera, en procesos como la desintegración catalítica en lecho fluidizado (FCC), la hidrodeseintegración, la hidroisomerización, etc., es de gran interés debido a su relativa alta estabilidad y a sus propiedades catalíticas particulares, producto de su estructura microporosa (Poros $<10 \text{ \AA}$) altamente cristalina y ordenada.

La investigación y el desarrollo tecnológico de zeolitas como catalizadores ácidos, en general, han tenido como objetivo sintetizar y desarrollar nuevas estructuras zeolíticas, con estabilidad y propiedades ácidas y texturales diseñadas específicamente para las condiciones particulares de cada proceso. La optimización de las propiedades fisicoquímicas y texturales de las mismas, han sido indudablemente los dos ejes principales a través de los cuales se ha dirigido la investigación sobre la síntesis de estos sólidos, para generar una mayor actividad y selectividad hacia productos de interés [1]. Aunque en la actualidad existen varias estructuras zeolíticas de porosidad variable [2-4], desde la década de los años 1960 [5] en que comenzó a utilizarse la Faujasita "Y", esta estructura es la de mayor aplicación comercial. Esto se debe a que es empleada en catalizadores de uso masivo, como lo es el proceso FCC [6]. El éxito de este tipo de zeolitas se basa esencialmente en que sus propiedades se adaptan con relativa facilidad a las condiciones cambiantes del proceso, y a su costo de manufactura relativamente menor, comparado con otras estructuras zeolíticas.

Las zeolitas con estructura Faujasita [5,7] son muy importantes debido a su aplicación en la industria petroquímica y de refinación del petróleo, así como en química fina y procesos ambientales. Los dos miembros de esta familia de zeolitas, denominados NaY y NaX, han sido objeto de numerosas investigaciones. Estudios asociados a la alta versatilidad que poseen, principalmente la faujasita Y, como catalizador en una gran variedad de reacciones químicas de gran importancia comercial, como el hidrocrackeo de destilados de petróleo pesado, isomerización de parafinas, alquilación, síntesis de etil-benceno (el precursor de estireno y poli-estireno), entre otras.

Debido a la necesidad creciente de procesar petróleo cada vez más pesado, es necesario la reformulación de catalizadores para que se adapten a las nuevas cargas, como son los gasóleos pesados, así como a las condiciones de operación más severas de los procesos donde se utilizan, condiciones que demandan la preparación de

zeolitas con mayor requerimiento de estabilidad térmica e hidrotérmica. Así mismo, el mercado en general, actualmente demanda no solamente zeolitas tipo faujasita Y con propiedades fisicoquímicas específicas, sino con propiedades texturales que permitan procesar moléculas más voluminosas.

En la actualidad se cuenta con diferentes métodos comerciales de post-síntesis utilizados para obtener zeolitas con las propiedades fisicoquímicas y texturales adecuadas, entre los que se encuentran, los tratamientos térmicos e hidrotérmicos [8-10], desaluminación [5,11] y tratamientos químicos controlados [12], por lo general realizados en varias etapas. Estos tratamientos conducen frecuentemente a la destrucción de la estructura cristalina de la zeolita, lo cual reduce su área superficial. Por lo que se requiere entonces, desarrollar métodos más eficientes y económicos para obtener zeolitas con las propiedades químicas, de estabilidad, ácidas y texturales adaptadas para su uso como catalizadores en mayor número de reacciones.

Recientemente, hemos descrito en la literatura [13-15] el método de despolimerización-recristalización (DR) para la preparación de zeolitas jerárquicas. Esencialmente, éste consiste en someter primeramente a un proceso de despolimerización controlada a los cristales de zeolita, para posteriormente volver a recristalizar parcialmente el gel obtenido, generando un sólido con presencia de material micro- y mesoporoso. Otra ventaja del método DR es que al mismo tiempo de la formación de la zeolita jerárquica, se elimina significativamente el sodio presente en la faujasita NaY, lo que le confiere propiedades ácidas y mayor estabilidad estructural, sin que la estructura cristalina de la zeolita se destruya por el tratamiento de remoción de sodio.

El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de someter a un doble proceso de DR a la zeolita NaY sobre las propiedades fisicoquímicas y en particular las propiedades texturales de la zeolita HY jerárquica obtenida.

2. Experimental

Los reactivos empleados en la preparación de la zeolita HY jerárquica son: glicerina grado USP (Química Meyer), sulfato de amonio (Fermont 99.3%) y zeolita NaY (Comercial).

Síntesis

La despolimerización de la zeolita NaY se lleva a cabo mediante el tratamiento con glicerol a 200°C durante 2 horas. Posteriormente, el gel amorfo de zeolita generado (D1) es hidrolizado empleando

una solución acuosa de sulfato de amonio. Posteriormente, el gel hidrolizado (D1) es recristalizado a 25°C por 2 horas (R1). Finalmente el sólido obtenido (D1/R1) se filtra, lava y seca, para después ser calcinado a 550°C por 5 h. Subsecuentemente, este material es sometido a un segundo proceso de DR, bajo las mismas condiciones que el primero, para dar lugar al sólido D2/R2. Una vez lavado y secado, el material se calcina nuevamente a 550 °C durante 5 horas. Las muestras preparadas mediante este proceso fueron codificadas como D1/R1 para el material sometido al primer proceso y D2/R2 para el sólido sometido por segunda vez al proceso DR. D representa la despolimerización a 200°C y R la de recristalización a 25°C.

Caracterización

Los espectros de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro D-500 SIEMENS equipado con un monocromador de grafito (radiación monocromática CuK α 1), en un intervalo de medición 2 θ de 4 a 50 grados, con paso de 0.02° y tiempo de 2s.

Para el análisis de FT-IR de adsorción de piridina, los sólidos primeramente se trataron a 400°C en vacío, posteriormente la piridina fue adsorbida a temperatura ambiente y progresivamente desorbida en vacío hasta 450°C, con intervalos de 100°C. La cantidad de sitios ácidos Lewis y Brønsted se determinó por integración de las bandas características, de acuerdo a la metodología reportada [16,17].

Las propiedades texturales se obtuvieron mediante fisisorción de nitrógeno a -196°C, en un equipo Micromeritics modelo 2000. Los materiales primeramente se desgasificaron a 350°C a vacío.

La composición química de los elementos metálicos Al, Si, y Na se llevó a cabo por espectroscopia de absorción atómica en un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo Analyst 300.

3. Resultados y discusión

La zeolita jerárquica HY fue preparada por el método de despolimerización-recristalización (DR) [13-15] a partir de una zeolita NaY comercial. La adición de (NH $_4$) $_2$ SO $_4$, después de la etapa de despolimerización, permite llevar a cabo el intercambio iónico del sodio. Los geles obtenidos de la 1ª y 2ª despolimerización a 200°C durante 2h, fueron parcialmente recristalizados a 25°C (D1/R1 y D2/R2) produciendo nanocristales de zeolita Y ácida, soportada en un material mesoporoso, formado a partir de la fracción del gel de zeolita que no fue recristalizado.

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) de la zeolita NaY de origen, así como los de las zeolitas jerárquicas D1/R1 y D2/R2, sometidas al proceso de DR una y dos veces respectivamente. En todos los casos se observa la presencia de la zeolita Y, indicando la reestructuración de la zeolita despolimerizada. Sin embargo, es claro que la intensidad de las líneas de difracción, características de la zeolita Y, tienden a disminuir por efecto del proceso de DR. Esta disminución es mayor, en la zeolita sometida al doble proceso de DR. Comportamiento que indica que la zeolita Y, obtenida mediante este proceso, presenta un menor tamaño de cristal. Por otra parte, el fondo cóncavo observado en los patrones de DRX de estos sólidos, evidencia la presencia de material amorfo mesoporoso, siendo más evidente en el material sometido a un doble tratamiento de DR, (D2/R2). Es importante remarcar, que el grado de disgregación de la estructura de la zeolita NaY se ve incrementado por el número de tratamientos de DR a que se somete la zeolita, por lo que el grado de recristalización, realizado a las mismas condiciones, también tiende a disminuir.

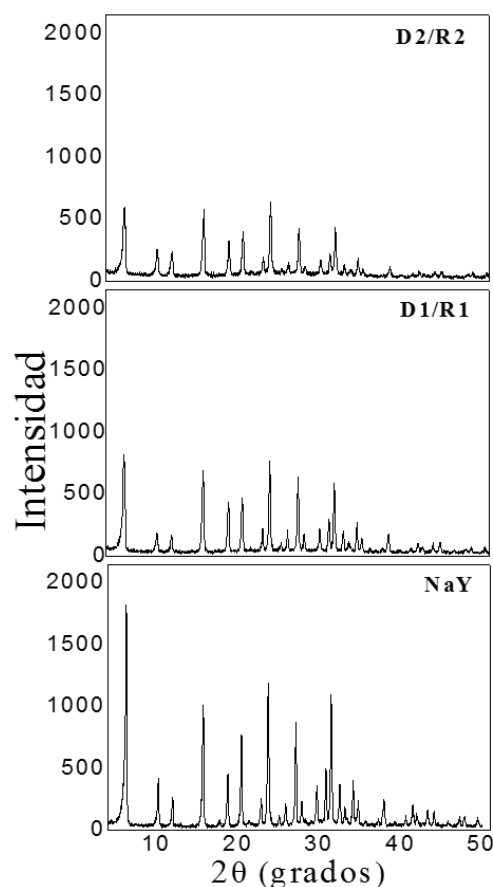


Figura 1. Espectros de difracción de Rayos X de la Zeolita NaY original y de las zeolitas HY jerárquicas obtenidas después de uno y dos procesos de DR.

En la Tabla 1, se muestra el porcentaje de zeolita HY que recristalizó, y la cantidad de Na intercambiado, para cada uno de los tratamientos a que el sólido fue sometido. Se observa que la disminución del porcentaje de zeolita que recristalizó, es función del número de tratamientos DR. Caso contrario ocurre en la eliminación del sodio, obteniendo un máximo de 83% de sodio removido en el sólido sometido a doble proceso DR. Cabe destacar, que la eliminación del sodio se lleva a cabo por la adición de la sal de amonio después de la etapa de despolimerización.

Tabla 1. Porcentaje de Zeolita Y recristalizada, y porcentaje de Na eliminado de las zeolitas jerárquicas sintetizadas.

| | Zeolita de origen | Zeolita % | Na eliminado % |
|--------------|--------------------------|------------------|-----------------------|
| NaY | - | 100 | - |
| HY | NaY | 96 | 70 |
| D1/R1 | NaY | 83 | 72 |
| D2/R2 | D1/R1 | 78 | 83 |

D: Despolimerización a 200°C/2h, R: Recristalización a 25°C/2h

Por otra parte, en la Tabla 2 se presentan las propiedades texturales de las zeolitas jerárquicas obtenidas después de 1 y 2 tratamientos de DR. Se puede observar que, tanto el volumen y el área de microporos disminuyen en estos materiales, siendo mayor la disminución en la zeolita HY jerárquica obtenida después del segundo proceso (DR). Efecto contrario, se presenta en el comportamiento del área externa, la cual tiende a aumentar, en función del número de tratamientos (D2/R2). Resultado que muestra que el grado de recristalización de esta zeolita HY es menor, y por consecuencia presenta la mayor cantidad de material amorfo mesoporoso. Comportamiento congruente y de acuerdo, con los espectros de DRX, mostrados anteriormente.

Tabla 2. Propiedades texturales de la zeolita NaY de origen, y de las zeolitas HY jerárquicas obtenidas después de 1 y 2 tratamientos de DR.

| | A_L m²/g | A_m m²/g | A_e m²/g | V_m cm³/g | V_t cm³/g |
|--------------|--|--|--|---|---|
| NaY | 1014 | 980 | 34 | 0.34 | 0.37 |
| D1/R1 | 874 | 813 | 61 | 0.27 | 0.33 |
| D2/R2 | 862 | 766 | 96 | 0.25 | 0.35 |

Área Langmuir (A_L), Área de microporo (A_m), Área externa (A_e), Volumen mesoporoso (V_m), Volumen total (V_t)

En la Figura 2 se presentan las isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro, de la zeolita NaY de origen, y de las zeolitas HY jerárquicas obtenidas después de 1 y 2 tratamientos de DR. En las isoterma de las zeolitas jerárquicas se aprecia un lazo de histéresis, siendo mayor para el material sometido 2 veces consecutivas al proceso DR, cuya presión relativa P/Po entre 0.5 y 0.9 es indicativa de la presencia de material mesoporoso, generado mediante la recristalización parcial controlada del gel de zeolita Y. Es importante notar, que este material presenta una distribución porosa más uniforme, con mesoporos estrechos centrados alrededor de 130 Å.

Por el contrario, cuando la zeolita NaY fue sometida a un solo proceso de DR, la zeolita jerárquica D1/R1 presenta una isoterma con un lazo de histéresis incipiente, iniciando a valores de P/Po ≥ 0.8, lo cual está relacionado principalmente con la presencia de macroporos interpartículas, como queda evidenciado por los poros que se observan en la Figura 2 alrededor de 600 Å y en menor cantidad se tienen los mesoporos asociados al material amorfo respecto a la zeolita jerárquica D2/R2

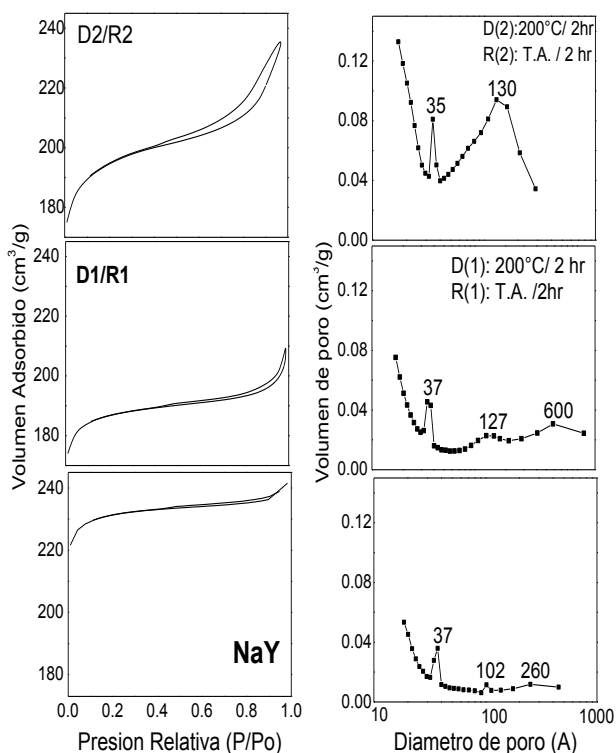


Figura 2. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ y distribución porosa de las zeolitas sometidas a dos procesos consecutivos DR.

En lo que concierne a las propiedades ácidas y a su composición estructural, en la Tabla 3 se muestra la relación Si/Al en la red, el valor de la celda unitaria, así como la acidez Brønsted y Lewis de las zeolitas sintetizadas. En el caso de la zeolita sometida a un solo proceso de DR (D1/R1), se observa que, tanto la relación Si/Al como la celda unitaria, son prácticamente las mismas que las que presenta la zeolita de origen (NaY). Sin embargo, la zeolita presente en el material D2/R2, muestra una disminución en el tamaño de la celda unitaria y un incremento de la relación Si/Al, resultados que evidencian la desaluminación de la zeolita.

Analizando la información de las Tablas 2 y 3 se observa claramente que al aumentar el área externa, la acidez Lewis también se incrementa, siendo mayor en el material obtenido después del doble proceso de DR. Este comportamiento está asociado al aluminio extra red que se encuentra en el material amorfo mesoporoso que no recristalizó. Por otro lado, la densidad de sitios ácidos Brønsted, determinada después de desorber la piridina a 300°C, se incrementan a medida que el contenido de sodio en la zeolita recristalizada disminuye. Comportamiento que era esperarse y cuyo resultado confirma que, la adición de la sal de amonio después de la etapa de despolimerización,

promueve el intercambio iónico in situ del sodio por el protón.

Tabla 3. Relación Si/Al, Celda unitaria y propiedades ácidas de las zeolitas sometidas al proceso DR una y dos veces consecutivas

| | Si/Al Red | Tamaño de la celda unitaria Å | Desorción de Piridina a 300°C | |
|-------|-----------|-------------------------------|-------------------------------|-------|
| | | | Brønsted | Lewis |
| NaY | 3.03 | 24.657 | - | - |
| HY | 2.97 | 24.663 | 529 | 16 |
| D1/R1 | 3.05 | 24.655 | 504 | 30 |
| D2/R2 | 3.76 | 24.592 | 555 | 109 |

La cantidad de piridina retenida por los sitios ácidos Brønsted de las zeolitas calcinadas, en función de la temperatura de desorción de la piridina, se muestra en la Figura 3. La acidez de la zeolita HY original, que presenta después de llevar a cabo tres intercambios iónicos consecutivos del sodio a temperatura ambiente, con una solución acuosa de sulfato de amonio 1 M, se incluye como referencia.

En la Figura 3 se observa que a la temperatura de desorción de 400°C, las zeolitas jerárquicas aun retienen piridina, indicando que éstas presentan una acidez fuerte. Es interesante observar que, a esta temperatura, la zeolita obtenida en un solo proceso de DR tiene una mayor densidad de sitios ácidos.

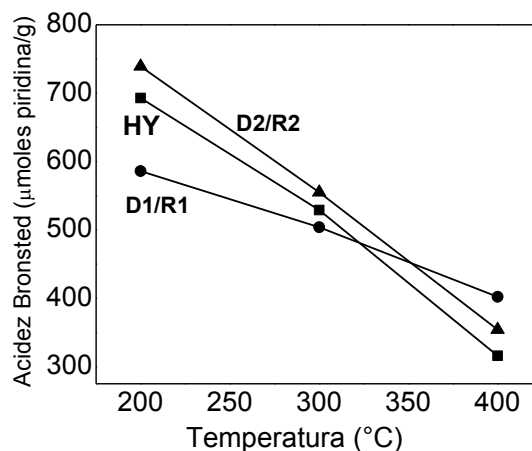


Figura 3. Piridina retenida por los sitios ácidos Brønsted de las zeolitas preparadas, en función de la temperatura de desorción de piridina. Obtenidas mediante un solo proceso (D1/R1) y doble proceso (D2/R2).

Conclusiones

El proceso de despolimerización-recristalización consecutiva de las zeolitas, permite modificar sus propiedades fisicoquímicas con respecto a la zeolita de origen.

Este proceso permite generar en un solo paso, un material con propiedades micro y mesoporosas, cuya mesoporosidad y cantidad de zeolita presente en el sólido final pueden ser diseñadas en función de las condiciones de tratamiento y/o el número de veces del proceso de DR al que se somete la zeolita. En este mismo sentido, la naturaleza y densidad de los sitios ácidos pueden ser controladas.

La fracción de zeolita recristalizada queda soportada en el material amorfo mesoporoso generado por la fracción del gel de zeolita que no recristalizó.

Un doble proceso consecutivo de despolimerización-recristalización (DR) permite controlar la distribución y tamaño de los mesoporos de la zeolita jerárquica, así como la eliminación in situ de sodio, en cantidades superiores al 80%.

4. Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Mexicano del petróleo el financiamiento para la realización de este trabajo.

5. Referencias

- [1] J. Biswas and I. E. Maxwell, *Applied Catalysis*, 63 (1990) 197.
- [2] A. Corma, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 3.
- [3] M. E. Davis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 21 (1998) 173.
- [4] W. M. Meier, *Z. Kristallographie*, 114 (1960) 478.
- [5] M. L. Occelli, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 33 (1991) 214.
- [6] P.B. Venuto, E.T. Habib, Jr, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 18 (1978) 1.
- [7] Edith M. Flanigen, *Pure and Applied Chemistry*, 52 (1980) 2191.
- [8] Uytterhoeven, J.B., L.G. Chistner, W. K. Hall, *Journal of Physical Chemistry*, 69 (1965) 2117.
- [9] Ward, J. W., *Journal of Catalysis*, 9 (1967) 225.
- [10] Stevenson, R. L., *Journal of Catalysis*, 21 (1971) 113
- [11] C. A. Trujillo, U. Navarro Uribe, P.P. Knops-Gerrits, L.A. Oviedo A. P. A. Jacobs, *Journal of Catalysis*, 168 (1997) 1
- [12] Scherzer, J., *Catalytic Materials*, American Chemical Society, Washington, DC. (1984) 157
- [13] P. Pérez Romo, H. Armendáriz Herrera, J. Sánchez Valente, M. L. Guzmán Castillo, F. Hernández Beltrán and José Fripiat, *Microporous and Mesoporous Materials*, 131 (2010) 363.
- [14] Héctor Armendariz Herrera, María de Lourdes Alejandra Guzmán Castillo, Francisco Javier Hernández Beltrán, Jaime Sanchez Valente y José Marie Maurice Julien Fripiat. MX. Pat. No. 320407(2014), CN Pat. No. 103003202 B (2015), E.P. Pat. No. 2 570 386 B1 (2015), US Pat. 9,492,817, B2 (2016)
- [15] M. L. Guzmán Castillo, H. Armendáriz Herrera, P. Pérez Romo, F. Hernández Beltrán, S. Ibarra, J. Sánchez Valente and José Fripiat, *Microporous and Mesoporous Materials*, 143 (2011) 375.
- [16] E. A. Paukshtis, E. N. Yurchenko, *Russian Chemical Reviews*, 52 (1983) 242.
- [17] T. R. Hughes, H. M. White, *Journal of Physical Chemistry*, 71 (1967) 7.

H₃PW₁₂O₄₀ INMOVILIZADO EN SÍLICE MESOPOROSA ORDENADA SINTETIZADA A PARTIR DE P123 Y AGAR COMO FORMADORES DE POROS, PARA LA SÍNTESIS DE 1,5- BENZODIAZEPINAS

María Dolores Morales^a, Gustavo Pablo Romanelli^a, Luis René Pizzio^a

^a Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET. La Plata, Argentina.

*E-mail: mdmorales@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

Se sintetizó sílice mesoporosa (SM) con estructura porosa ordenada mediante química sol-gel empleando tetraetilortosilicato (TEOS) como alcóxido precursor y Pluronic P123 y agar como formadores de poro. Los materiales se caracterizaron mediante isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K, SEM, EDS, FT-IR, DRX, SAXS, ³¹P-NMR y titulación potenciométrica con n-butilamina. Se pudo apreciar un incremento del área superficial, estimada por el método BET, cuando el material se prepara empleando cantidades crecientes de agar. La SM sintetizada utilizando 0,2 g de agar (SM-2), exhibió excelentes propiedades texturales para su empleo como soporte de heteropoliácidos. Los catalizadores resultantes de la inmovilización del ácido tungstofosfórico (H₃PW₁₂O₄₀, TPA) en el soporte SM-2 mostraron sitios ácidos muy fuertes y que la estructura tipo Keggin del heteropoliácido se mantiene luego de las etapas de impregnación y calcinación. Por este motivo, resultan potencialmente adecuados para ser utilizados como catalizadores ácidos heterogéneos en la síntesis de 1,5- benzodiazepinas.

Palabras clave: Sílice mesoporosa, estructura ordenada, ácido tungstofosfórico, caracterizaciones, 1,5-benzodiazepinas.

Abstract

Mesoporous silica (SM) was synthesized with structure ordered by sol-gel chemistry using tetraethylorthosilicate (TEOS) as precursor alkoxide, Pluronic P123 and agar as pore formers. The materials were characterized by isotherms of adsorption / desorption of nitrogen at 77 K, SEM, EDS, FT-IR, XRD, SAXS, ³¹P-NMR and potentiometric titration with n-butylamine. The BET surface area increased when the material was prepared using agar. SM synthesized using 0.2 g of agar (SM-2), showed excellent textural properties for use as a support for heteropolyacids. The catalysts resulting from the immobilization of tungstophosphoric acid (H₃PW₁₂O₄₀, TPA) in the support SM-2 showed very strong acid sites and Keggin structure of the heteropolyacid remained after the impregnation and calcination stages. For this reason, they are potentially suitable for use as heterogeneous acid catalysts in the synthesis of 1,5- benzodiazepines.

Keywords: Mesoporous silica, ordered structure, tungstophosphoric acid, characterization, 1,5-benzodiazepines.

1. Introducción

En las últimas décadas del siglo XX, se desarrollaron métodos sintéticos que permitiesen obtener materiales porosos inspirados en sólidos encontrados en la naturaleza. Un primer acercamiento a esto fue la síntesis de zeolitas. Poco tiempo después surgieron los materiales mesoporosos, con un tamaño de poro mayor. La síntesis de la familia de sílices M41S (MCM-41, MCM-48, etc), condujo a un gran crecimiento en el desarrollo de óxidos mesoporosos debido a la variedad de aplicaciones que presentan como decontaminantes para tratamientos ambientales, drug-delivery y en el campo de la catálisis y la cromatografía [1]. Con el advenimiento de nuevas rutas sintéticas se lograron obtener materiales con porosidad organizada, variedad de tamaños, formas (fibras, esferas, monolitos) y con una elevada superficie específica mediante el uso de moldes supramoleculares [2].

La química sol-gel nos permite obtener materiales a medida mediante una vía suave de síntesis. Cuando se la combina con el uso de compuestos poliméricos para formar los poros, nos encontramos frente a la concertación de dos procesos que darán como resultado el óxido mesoporoso: la formación y el autoensamblado de micelas, molde de la estructura de poros (en este caso se utilizó el tensioactivo PluronicP123 como plantilla), y las reacciones químicas de hidrólisis y condensación del precursor inorgánico que formará el óxido (tetraetilortosilicato, TEOS) [3]. Finalmente, la eliminación del molde puede hacerse por calcinación o por extracción.

Por su parte los heteropoliácidos (HPA) son ácidos protónicos que presentan complejos aniones llamados polioxometalatos (heteropolianiones) y se destacan por poseer una fuerte acidez Bronsted, con lo cual resultan atractivos para su aplicación en catálisis ácida [4]. Un soporte que inmovilice adecuadamente a dichos HPA [5], es decir, sin producir su descomposición, posibilitará la fácil recuperación del catalizador del medio de reacción en fase líquida y la posibilidad de reuso.

En este trabajo, se presenta la síntesis de suspensiones de nanopartículas de sílice con estructura mesoporosa ordenada para su empleo como soporte del ácido tungstofosfórico (TPA), con el objetivo de obtener catalizadores ácidos heterogéneos aplicables en reacciones de síntesis orgánica de tipo one-pot como por ejemplo la síntesis de imidazoles, quinoxalinas y 1,5-benzodiazepinas, las cuales permiten obtener compuestos con estructura muy variada.

2. Experimental

Los soportes se prepararon mediante química sol-gel siguiendo el procedimiento descrito por Han y col. [6]. La hidrólisis ácida del precursor tetraetilortosilicato (TEOS) se realizó a 90°C y se utilizó Pluronic P123 y agar como formadores de poros. El sólido formado se filtró en Buchner y se lavó con agua destilada. Finalmente se calcinaron a 600°C durante 2 horas a 5°C/min con el fin de eliminar el template utilizado en el proceso de síntesis y así obtener el óxido mesoporoso. Las muestras fueron llamadas SM-0, SM-1, SM-2 y SM-3, en donde la masa de agar incorporada durante la síntesis fue respectivamente 0; 0,1; 0,2 y 0,3 g, lo cual equivale a relaciones molares agar/TEOS del 0; 0.014; 0.028 y 0.042.

A partir de los resultados obtenidos de las propiedades texturales, se procedió con la impregnación de SM-2 con ácido tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$, TPA) para obtener el 20, 30 y 40% (p/p) del ácido en el material final. Para ello se disolvió la masa correspondiente de TPA en un volumen adecuado de solución 50% v/v EtOH:H₂O, de modo que la solución cubra completamente el soporte que se desea impregnar. Se dejó en contacto la masa de sílice a impregnar con la solución anterior, hasta evaporación del solvente. El sólido resultante se calcinó a 200°C. Las muestras fueron llamadas SM-2TPAY donde Y corresponde al % de ácido incorporado.

Los materiales preparados fueron caracterizados mediante isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K, SEM, EDS, FT-IR, ³¹P-NMR, SAXS, DRX y titulación potenciométrica con n-butilamina.

Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K, se obtuvieron en un equipo Micromeritics ASAP 2020. La muestra fue previamente desgasificada a 100 °C por 700 minutos en vacío (30 mm de Hg).

Los sólidos fueron caracterizados en un microscopio electrónico de barrido Philips 505, utilizando un voltaje de 25 eV y un aumento desde 500X hasta 4000X. Las muestras fueron metalizadas previamente con oro.

Los espectros de FT-IR de las muestras sólidas se registraron con un equipo Bruker IFS 66. Se emplearon pastillas de aproximadamente 1 % p/p de la muestra en KBr y se estudió un rango de medidas entre 400 y 4000 cm⁻¹ siendo la resolución 2 cm⁻¹.

Los sólidos impregnados con TPA fueron analizados mediante ³¹P-NMR empleando un equipo Bruker MSL-300.

Los experimentos SAXS fueron realizados con un equipo Xenocs (modelo XEUSS), a temperatura ambiente (27°C) y en configuración

de transmisión con distancia muestra detector fija en 1341 mm.

Los difractogramas (DRX) fueron adquiridos con un equipo PANalytical modelo X'Pert Pro.

La determinación de las propiedades ácidas de los sólidos se llevó a cabo mediante una titulación potenciométrica con n-butilamina. Para ello se suspendió una cantidad conocida de sólido en acetonitrilo y se agitó la suspensión durante 3 horas. Luego, la titulación se llevó a cabo con una solución 0,05 N de n-butilamina en acetonitrilo a un caudal de 0,05 cm³/min, en un equipo Metrohm 794 Basic Titrino con un electrodo de doble junta.

3. Resultados y discusión

Los materiales preparados (SM) presentan isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno tipo IV, característica de materiales mesoporosos, con una histéresis tipo II. A partir de los valores de superficie específica (S_{BET}) estimados por el método BET, se pudo apreciar un incremento del área superficial cuando el material se prepara empleando cantidades crecientes de agar. Se obtuvieron valores de 622, 691, 710 y 712 m²/g para SM-0, SM-1, SM-2 y SM-3 respectivamente. Por otro lado, el agregado de 0,2 g de agar produce un incremento del área asignada a la presencia de microporos (S_{MIC} , SM-2= 161 m²/g) del 28% respecto al soporte que no posee agar (S_{MIC} , SM-0= 126 m²/g). A partir de dichos resultados, se optó por el estudio de los catalizadores resultantes de la impregnación del soporte SM-2 con TPA.

Las muestras SM-2TPAY exhiben un área específica menor a la esperada, debido al porcentaje de ácido incorporado al material, la baja superficie específica del TPA (menor a 10 m²/g) y a la obstrucción de poros. Por ejemplo, SM-2TPA30 presenta S_{BET} = 416 m²/g, un valor menor al esperado considerando que el área superficial de SM-2 es de 710 m²/g y el contenido de TPA es de 30%. Además se puede ver que los soportes impregnados presentan un incremento en el área de microporos respecto al soporte sin impregnar, lo cual puede deberse a la obstrucción de mesoporos por parte del TPA (el cual presenta un diámetro aproximado de 1,2 nm) para dar mayor cantidad de microporos.

Se realizó un análisis semicuantitativo de la composición de las muestras mediante EDS. En la Figura 1 se muestra el mapeo de Si empleando la línea K (Figura 1 izquierda) y de W empleando la línea L (Figura 1 derecha), para SM-2 y SM-2TPA30. Se aprecia una dispersión adecuada de TPA en todo el material.

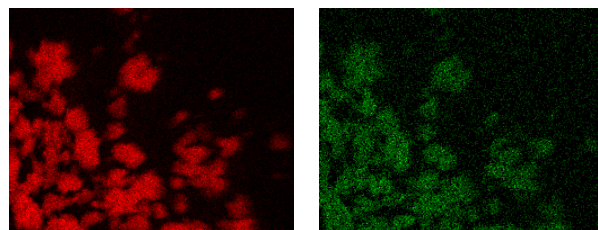


Figura 1. Análisis mediante EDS para SM-2 (izquierda) y SM-2TPA30 (derecha)

Los espectros FTIR correspondientes al soporte SM-2 y a los materiales resultantes luego de su impregnación con 20, 30 y 40% de TPA, se muestran en la Figura 2.

SM-2 exhibe las bandas características de la sílice: una banda ancha entre 1220 y 1076 cm⁻¹, otra a 800 cm⁻¹ y una tercera a 470 cm⁻¹, señales asignables al estiramiento asimétrico, estiramiento simétrico y vibración de los enlaces Si-O-Si, respectivamente. Estos valores coinciden con los reportados en la literatura [7]. Además no se observan las bandas correspondientes a los reactivos empleados como formadores de poros, de modo que podemos inferir su completa remoción luego del proceso de calcinación.

El espectro FTIR del TPA muestra las bandas típicas del mismo a 1081 cm⁻¹ (P-Oa), 982 cm⁻¹ (W=Od), 888 cm⁻¹ (W-Ob-W) y 793 cm⁻¹ (W-Oc-W) [8]. Las muestras SM-2TPAY exhiben las bandas características para el heteropoliácido másico superpuestas con las del soporte. Además, se observa que la intensidad de las bandas asignadas al TPA aumenta notablemente con la cantidad de heteropoliácido incorporado por impregnación. Por otro lado, no se observan las bandas características de la fase lacunar y aniones diméricos, de modo que podemos inferir que la estructura tipo Keggin del TPA no se pierde luego de los procesos de impregnación y calcinación.

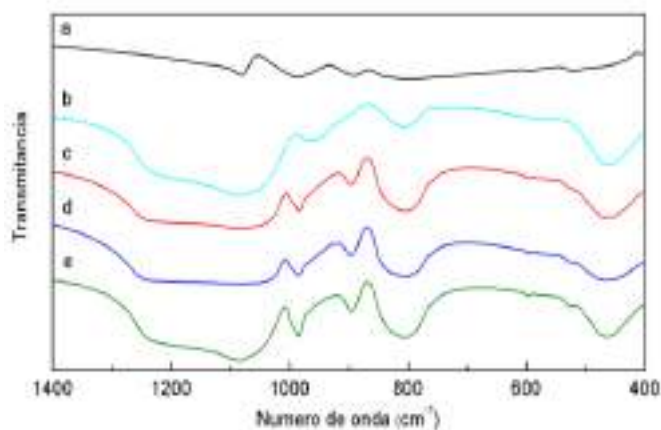


Figura 2. Espectro FT-IR de a) TPA, b) SM-2, c) SM-2TPA20, d) SM-2TPA30, e) SM-2TPA40

Los difractogramas (DRX) obtenidos para las muestras SM presentan las características típicas de la sílice amorfa. Sin embargo, mediante dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), se obtuvo un patrón de difracción en el que las posiciones de los picos de dispersión son características de un arreglo de poros hexagonal 2D (simetría P6mm). Se observa un primer máximo correspondiente a la existencia de orden mesoscópico con una separación interplanar de 105 Å. En dichos experimentos la intensidad dispersada se expresó como una función del vector de onda de dispersión $q = 4\pi \cdot \sin(\theta) / \lambda$, donde 2θ es el ángulo de dispersión y λ la longitud de onda de rayos X (0,15419 nm).

En la Figura 3 se observan los difractogramas obtenidos para las muestras SM-2TPAY. El soporte SM-2 impregnado con un 20 y 30% de TPA muestra que el heteropoliácido se encuentra bien disperso o presente como especies no cristalinas. Por su parte, cuando se incorpora un 40% del ácido al soporte, se observan picos de baja intensidad asignables al TPA hexahidratado.

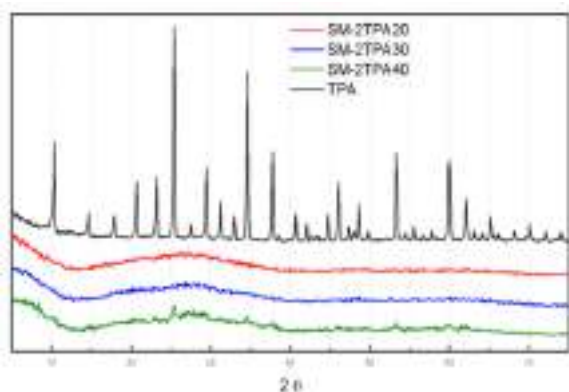


Figura 3. DRX obtenido para SM-2TPAY

Los sólidos SM-2TPAY fueron sometidos a estudios de ^{31}P -NMR (Figura 4). En todos los casos se observa un pico definido a -14,9 ppm asignable a la interacción electrostática del anión con los grupos silanoles de la sílice según $\{x(\equiv\text{SiOH}_2)\} \cdot \{[\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^x\}$.

El heteropoliácido muestra una única línea de resonancia a un valor de corrimiento químico (δ) igual a -15,2 ppm correspondiente al anión desnudo $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Este pico aparece bien definido para la muestra SM-2TPA40, lo cual se corresponde con lo visto en el difractograma de la Figura 3, donde aparecen picos de baja intensidad asignables al TPA hexahidratado. Sin embargo, los espectros obtenidos para las muestras con un 20 y 30% de TPA, muestran un hombro a dicho δ . Estos valores coinciden con lo reportado en la bibliografía [9]. Adicionalmente no se observan las líneas de resonancia correspondientes a la fase

lacunar $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ del HPA a -11 ppm y del dímero $[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}]^{6-}$ a -13,3 ppm, de modo que el TPA mantiene intacta su estructura tipo Keggin, tal como ya se mencionó.

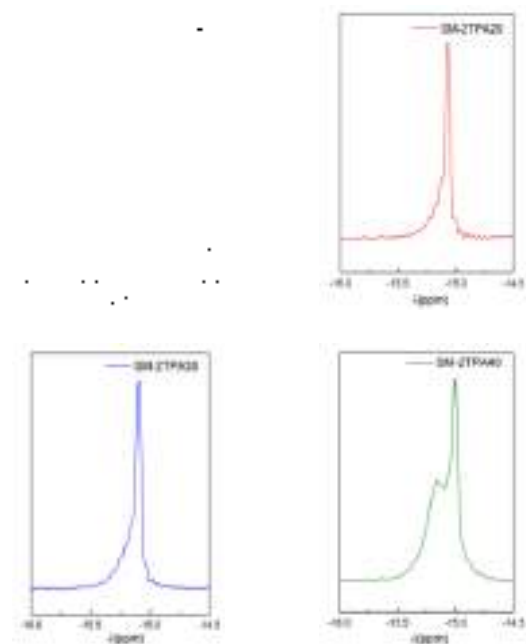


Figura 4. Espectros ^{31}P -NMR de SM-2TPAY

En la Figura 5 se exhiben las curvas obtenidas mediante titulación potenciométrica de SM-2, SM-2TPA20, SM-2TPA30, SM-2TPA40 y TPA. Los valores de potencial inicial (E_i) fueron 144; 570; 530; 730 y 764 mV, respectivamente. A partir de los mismos podemos indicar que los sitios presentes en las muestras impregnadas, se pueden clasificar como sitios ácidos muy fuertes [10]. Por otro lado, se ve que el número total de sitios (área bajo la curva) aumenta con la cantidad de TPA incorporado al soporte, siguiendo el orden: SM-2 \ll SM-2TPA20 $<$ SM-2TPA30 $<$ SM-2TPA40 (71, 101, 148, 184 meg n-butylamina/g, respectivamente).

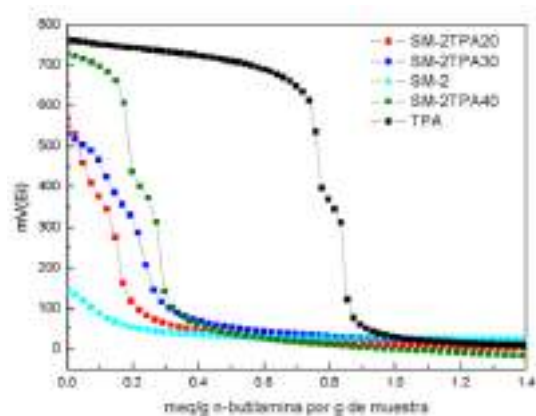


Figura 5. Titulación potenciométrica de SM-2TPAY

La evaluación de la actividad catalítica de los materiales sintetizados se inició mediante la reacción entre 1,2- fenilendiamina y 1- (2-hidroxifenil)- 3- fenil- 1,3- propanodiona como se muestra en la Figura 6:

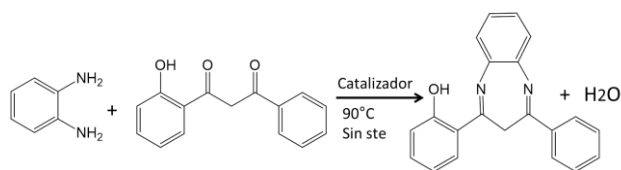


Figura 6. Reacción de síntesis de 1,5-benzodiazepina.

Con el objetivo de llevar a cabo una síntesis amigable con el medioambiente, la reacción se realizó como un proceso one-pot y en ausencia de solvente. La misma fue seguida mediante cromatografía gaseosa.

En primer lugar, se realizó un ensayo blanco, es decir sin emplear catalizador, a diferentes temperaturas: 25; 40; 60; 80; 90; 100 y 110 °C. Se encontró que a temperaturas mayores a 90 °C, se obtenía la formación de producto. Luego de definir la temperatura a partir de la cual la reacción ocurre sin efecto del catalizador, se realizaron ensayos a dicha temperatura empleando 0,01 mmol de SM-2 y SM-2TPA30. Luego de una hora de reacción, se obtuvo 8% de conversión cuando se utilizó el soporte sin heteropoliácido incorporado y se obtuvo un 75 % al utilizar el soporte con un 30 % de TPA. Dichos resultados se exhiben en la Tabla 1.

Tabla1. Ensayos de actividad catalítica a diferentes temperaturas, luego de 1 hora de reacción y utilizando 0,01 mmol de catalizador.

| Temperatura | Catalizador | Conversión(%) |
|-------------|-------------|---------------|
| < 80°C | No | 0 |
| | SM2-TPA30 | 0 |
| 90°C | No | 0 |
| | SM-2TPA30 | 75 |
| | SM-2 | 8 |
| 100°C | No | 32 |
| 110°C | No | 40 |

4. Conclusiones

Los soportes silíceos preparados exhibieron estructura porosa ordenada y una elevada superficie específica. Sus excelentes propiedades texturales permitieron una satisfactoria incorporación del heteropoliácido en diferentes cantidades, conservando la estructura tipo Keggin del mismo. Los catalizadores resultantes

presentan mayor acidez que los catalizadores heterogéneos ya preparados en mi grupo de investigación, de modo que son potencialmente adecuados para la obtención de imidazoles, quinoxalinas y 1,5- benzodiazepinas.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración experimental de Graciela Valle, Lilian Osiglio y Edgardo Soto, así como también el apoyo económico de la Universidad Nacional de La Plata (Proyectos X628 y X732) y CONICET (Argentina).

6. Referencias

- [1] Y. Teng, Y. Jiang, Y. Zhang, X. Xu, K. Lin, *Journal of Porous Materials*, 24 (2017) 241-248.
- [2] S. Zhao, M. He, Y. Zhou, X. Sheng, X. Fu and Y. Zhang, *RSC Advances*, 5 (2015) 28124-28132.
- [3] A. Zamboulis, O. Dautel, *J.J.E Moreau en The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications. Cap 4: Synthetic Self-Assembly Strategies and Methods*, D. Levy (Ed.). Wiley-VCH.
- [4] X. López, J. J. Carbó, C. Bo, J. M. Poblet, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 7537-7571.
- [5] M. A. Hanif, S. Nisar, U. Rashid, *Catalysis Reviews*, 59:2 (2017) 165-188.
- [6] Y. Han, J. Choi, M. Tong, H. Kim, *Materials Characterization*, 90 (2014) 31-39.
- [7] O. Adetola, J. Little, R. Mohseni, D. Molodyi, S. Bohvan, L. Golovko, A. Vasiliev, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 81 (2017) 205-213.
- [8] P. Vazquez, L. Pizzio, C. Caceres, M. Blanco, H. Thomas, E. Alesso, L. Finkielstein, B. Lantano, G. Moltrasio, J. Aguirre, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 161 (2000) 223-232.
- [9] Lefebvre F., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 2100438K.
- [10] M. Abdollahi-Alibeik, I. Mohammadpoor-Baltork, Z. Zaghaghi, B. H. Yousefi, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 2496-2502.

CARVÃO ATIVADO DA BIOMASSA DE MARACUJÁ COMO SUPORTE PARA H₃PW₁₂O₄₀

Rômulo Pereira de Almeida^a, José Geraldo Andrade Pacheco^b, Ivoneide de Carvalho Lopes Barros^{a,*}

^a LAQIS/Dpto. de Química/Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, Brasil

^b LaTeclim/Dpto. de Engenharia Química/Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil

*E-mail: iclbarros@gmail.com

Resumo

A catalise ácida heterogênea utilizando heteropoliácido suportado em sólido poroso vem sendo estudada para produção de biocombustível. O carvão ativado é amplamente utilizado como suporte catalítico devido sua elevada área superficial, a qual permite manter a fase catalítica ativa em estado altamente disperso. Neste trabalho foi estudada a esterificação metílica do ácido oleico para produção de biodiesel sobre catalisadores de ácido 12-tungstosfosfórico (HPW) suportado em carvão ativado derivado da biomassa de maracujá (CAM) por meio de ativação química empregando ZnCl₂. Os compósitos (CAM/HPW) foram preparados variando 10 a 30 % em massa de HPW, via impregnação aquosa e por método de umidade incipiente, e caracterizados pelas técnicas TG/DTG, FTIR, DRX, adsorção/dessorção de N₂. Espectros de infravermelho (FTIR) do CAM do resíduo de maracujá, evidenciaram bandas características de um carvão ativo comercial, apresentando boa estabilidade térmica até 800°C e fase amorfa, observadas mediante a análise térmica (TG) e difração de raios-X (DRX), respectivamente. Os espectros de DRX dos compósitos, mostraram reflexões características de HPW em $2\theta \approx 10^\circ$, 28° e 35° , sendo confirmada por FTIR, devido a presença das bandas em 800 – 1100 cm⁻¹. A análise de acidez evidenciou mais de 93 % de prótons acessíveis para CAM/HPW, que apresentou uma estabilidade térmica comparável ao CAM. Em 115° C, foram observadas conversões de de ácido oleico com metanol de 88,1% para CAM/HPW30 e 73,8% para iCAM/HPW30, sendo que no tocante ao reuso dos catalisadores, foram obtidas conversões em torno de 35% após três reutilizações.

Palavras-chave: Carvão ativado, esterificação, heteropoliácido, maracujá.

Abstract

Heterogeneous acid catalysts using heteropolyacid supported on porous solids have been studied for the production of biofuel. Activated carbon is widely used as catalytic support because of its high surface area, which allows high dispersion of the active phase. The aim of this work was to study the methyl esterification of oleic acid for the production of biodiesel over 12-tungstophosphoric acid (HPW) supported on activated carbon derived from passion fruit biomass (CAM) prepared by chemical activation using ZnCl₂. The composites (CAM/HPW) were prepared ranging from 10 to 30 mass % of HPW, by aqueous impregnation and by incipient wetness method, and characterized by the techniques TG / DTG, FTIR, XRD, N₂ adsorption / desorption. Infrared spectroscopy (FTIR) of the CAM showed characteristic bands of a commercial activated carbon, showing good thermal stability up to 800°C and amorphous phase, observed by thermal analysis (TG) and X-ray diffraction (XRD), respectively. XRD spectra of the composite showed characteristic reflections of HPW at $2\theta \approx 10^\circ$, 28° and 35° , which were confirmed by FTIR, due to the presence of the bands at 800-1100 cm⁻¹. The acidity analysis showed more than 93% of protons accessible for the CAM/HPW catalysts, which presented a thermal stability comparable to the CAM support. At 115 °C, conversions of oleic acid with methanol was 88.1% for CAM/HPW30 and 73.8% for iCAM/HPW30, while conversions of 35% were obtained after reuse.

Keywords: Activated carbon, esterification, heteropolyacid, passion fruit.

1. Introdução

O processo tradicional para a produção de biodiesel é baseado na transesterificação alcalina em meio homogêneo. Entretanto, este processo é limitado para fontes lipídicas de baixa acidez, a fim de evitar a formação de sabões. A esterificação via catálise ácida heterogênea tem se apresentado como uma alternativa para conversão de óleos ácidos. Destaque se dá aos sólidos heteropoliácidos [1].

O ácido 12-tungstosfórico (HPW) é uma espécie de heteropoliácido que possui elevada acidez de Brønsted, mas área superficial relativamente baixa (menor que $10\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), dificultando a difusão e acessibilidade dos reagentes em direção aos seus sítios ácidos mais fortes. Desta maneira, a impregnação de HPW em sólidos porosos é interessante, a fim de promover uma melhor dispersão do heteropoliácido. Nesse sentido, carvão ativado (CA) é uma boa opção para suporte, por apresentar elevada área superficial e ser estável mesmo em grandes variações de pH [1]. Entretanto, ao empregar CA comercial para síntese do composto requer alto custo de produção. Uma alternativa é o uso de resíduos da agricultura para a síntese de CA. Pesquisas recentes com borra de café, serragem de eucalipto e bagaço de maçã mostraram que esses resíduos agrícolas podem ser aproveitados para produzir carvão ativado com alta qualidade e baixo custo [2].

Para aumentar a capacidade de adsorção, os poros do carvão ativado são desenvolvidos através da aplicação adequada de tratamentos físicos ou químicos. A ativação química consiste na utilização de agentes químicos, tais como H_3PO_4 e K_2CO_3 [4]; e comparado ao método físico, opera com menores temperatura e tempo de ativação (menos custo de energia), além de obter rendimento maior e, em geral, com maior desenvolvimento de porosidade. Os agentes de ativação necessitam de realizar uma etapa adicional de lavagem para remover o agente químico não firmemente aderido ao suporte [3].

Desse modo, o presente trabalho teve como objetivo investigar o emprego do resíduo lignocelulósico da semente do maracujá na preparação de carvão ativado para uso como suporte de HPW com fins de aplicação na esterificação de ácido oleico, uma reação modelo para a produção de biodiesel a partir de matérias primas oleosas de alta acidez.

2. Experimental

2.1. Preparação do carvão ativado

As cascas da semente de maracujá foram carbonizadas em forno mufla a $450^\circ\text{C} / 30 \text{ min}$. Para a ativação química, foi utilizado cloreto de zinco (ZnCl_2) na proporção de 1:1 (m/m). A mistura foi homogeneizada e deixada para descansar por 24 h. Posteriormente, a amostra foi filtrada a vácuo e colocada em estufa a 50°C , para retirada da umidade. Em seguida, foi levada à mufla para a calcinação à $450^\circ\text{C} / 30 \text{ min}$ e após resfriada em dessecador e foi codificada como CAM.

2.2. Preparação do catalisador

Foram preparadas soluções de 10, 20 e 30 % de HPW em massa usando como solvente uma mistura água deionizada:etanol (50:50 V/V). Por impregnação aquosa, o carvão ativado foi misturado a cada uma das soluções na proporção de $4 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ e mantido sob agitação por 72 h. Por impregnação em umidade incipiente, cada solução permaneceu em contato com o carvão na proporção de $0,6 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ em dessecador por 24 h. Os catalisadores foram secos a $100^\circ\text{C} / 12 \text{ h}$ e calcinados a $180^\circ\text{C} / 4 \text{ h}$, sendo rotulados como CAM/HPW $_x$ e iCAM/HPW $_x$, onde x é % em massa de HPW ($x = 10, 20$ e 30%) no sólido.

2.3. Caracterização do resíduo e carvão ativado da semente de maracujá, e catalisador

2.3.1. Caracterização físico-química da biomassa de maracujá e carvão ativado

O resíduo da semente de maracujá (SM) e seu carvão ativado foram caracterizados pelo teor de umidade (TU)(1), teor de cinzas (TC)(2) e materiais voláteis (MV)(3) de acordo com a norma da ABNT NBR 8112 (MB1857) de 1986.

$$TU = [(m_1 - m_2)/m] \times 100 \quad (1)$$

Onde, m_1 = massa de cadinho + massa de carvão antes da retirada de umidade na estufa; m_2 = massa de cadinho + massa de carvão depois de retirada a umidade; m = massa de carvão (amostra).

$$TC = [(D - B)/(C - B)] \times 100 \quad (2)$$

Onde, B = massa do cadinho calcinado (g); C = massa do cadinho + a amostra inicial seca (g); D = massa do cadinho com cinzas (g).

$$MV = [(A - B)/C] \times 100 \quad (3)$$

Onde, A = massa inicial do cadinho + amostra (g); B = massa final do cadinho + amostra (g) e C = massa da amostra seca e isenta de cinzas (g).

2.3.2. Difração de Raios-X

As análises de DRX foram realizadas em um aparelho SIEMENS (D5000), operando com tubo

de Cu, sob 30 kV e 30 mA, com passos de 0,02° e faixa de varredura de 5° a 60° de 2θ.

2.3.3. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em espectrômetro SHIMADZU (Iraffinity-1), analisados sob forma de pastilhas contendo 1 % da amostra em relação a KBr.

2.3.4. Análise Térmica

As análises térmicas foram realizadas em um aparelho SHIMADZU (TGA-60WS) com taxa de aquecimento de 10 °C / min sob atmosfera de N₂ com fluxo de 50mL / min.

2.3.5. Adsorção/dessorção de N₂

As curvas de adsorção/dessorção de N₂ foram obtidas a 77 K em equipamento Micromeritics TriStar II. As amostras foram previamente degaseificadas a 200 °C / 2 h. A área superficial foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o volume de poro pelo método Barret, Joyner e Halenda (BJH).

2.3.6. Análise Elementar

Para a análise elementar as amostras foram secas e analisadas em equipamento CE Instruments EA1110, onde foram determinados os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio detectados.

2.3.7. Microscopia de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizado com o auxílio de um microscópio LEO EVO 40XVP com tensão 20kV. Para melhorar a condutividade das amostras, estas foram recobertas com fina camada de paládio (Au / Pd).

2.3.8. Análise de Acidez

A análise de acidez foi determinada via titulação ácido-base. Para tanto, 0,5 g do sólido foi disperso em 50 mL de KCl 0,1 mol/L. A mistura foi agitada por 20 min e titulada com KOH 0,2 mol/L na presença de fenolftaleína, conforme metodologia desenvolvida por Pires (2014, 122–128) [4].

2.3.9. Testes catalíticos

Os ensaios de esterificação do ácido oleico foram realizados sob refluxo, com razão molar álcool: ácido igual a 30, contendo 5 % do catalisador em relação à massa do ácido oleico. O catalisador foi previamente ativado a 130 °C / 2 h. O efeito do comprimento da cadeia do álcool (metanol e etanol) e da temperatura foram investigados. Ao final da reação, o catalisador foi separado por filtração e a conversão de ácido oleico foi estimada por meio da titulação de uma alíquota solubilizada em etanol, com solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ [5].

$$C\% = (ai - at/ai) \times 100 \quad (4)$$

Onde, ai é a acidez inicial da mistura e at é a acidez no tempo t.

Para avaliação do reuso dos catalisadores, foram realizadas reações de esterificação do ácido oleico com metanol (1:30), a 115 °C por 2 h. Após cada reação, os catalisadores foram separados do meio reacional por filtração, lavados com excesso de metanol, secos a 100 °C por 2 h e ativados a 200 °C por 4 h.

3. Resultados e discussão

A Tabela 1 mostra as propriedades físico-químicas do resíduo da semente de maracujá *in natura* e do carvão. A baixa umidade (TU) tem consequência direta no armazenamento, ou seja, nessa faixa de 8,89%, ajuda a evitar a degradação do material e a proliferação de fungos das cascas das sementes [6]. Tanto a biomassa *in natura*, quanto o CA apresentaram baixos teor de cinzas, sendo comparável aos valores médios encontrados nos carvões vegetais obtidos de subprodutos carbonáceos da agricultura de acordo com Brum e colaboradores [7]. O baixo teor de cinzas influencia positivamente a capacidade de adsorção em decorrência do material orgânico ter sido volatilizado completamente fazendo com que após a ativação, haja um aumento na área superficial do material, principalmente nos microporos [7]. O elevado teor de material volátil (MV = 70,67 %) para SM *in natura* comparado ao carvão ativado CAM (18,20 %) aponta que a semente pode ser rapidamente queimada durante o processo de combustão. Combustíveis com alto índice de carbono fixo, 70 a 90 %, apresentam queima mais lenta, implicando maior tempo de residência nos aparelhos de queima, em comparação com outros que tenham menor teor [6].

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da biomassa do maracujá: teor de cinzas (TC%), umidade (TU%), material volátil (MV%).

| | TC (%) | TU (%) | MV (%) |
|-----|--------|--------|--------|
| SM | 1.9 | 8.9 | 70.7 |
| CAM | 2.2 | --- | 18.2 |

A Tabela 2 mostra a composição elementar dos materiais preparados. Observa-se um aumento da porcentagem de carbono no carvão (CAM) após a ativação química da semente de maracujá.

Tabela 2. Composição química das amostras: SM, CAC, CSM e CAM.

| | C (%) | H(%) | N(%) |
|-----|-------|------|------|
| SM | 50.68 | 5.71 | 1.83 |
| CAM | 62.12 | 1.31 | 1.15 |
| CAC | 73.77 | 0.94 | 0.39 |

Houve também diminuição do teor de hidrogênio devido à perda de umidade e de grupos fenólicos. O aumento da razão C/H indica maior aromaticidade dos materiais produzidos, sugerindo que a metodologia de preparação foi eficaz [8].

As isotermas de adsorção de N₂ (Figura 1) evidenciaram que o carvão (CAM) apresentou microporosidade em grande quantidade além de uma área superficial específica interna (S_{INT}) próxima da área superficial específica total (S_{BET}). Sendo que todos os valores de área, tanto a interna (S_{INT}) como a área total S, seguida da S_{EXT}, foram inferiores àquelas observadas para o carvão comercial (CAC). Por outro lado, o volume total de poros (VTP) do CAM foi alto (Tabela 3). As isotermas de adsorção/dessorção dos compósitos CAM/HPW30 e iCAM/HPW30 sugerem que a imobilização de HPW não mudou significativamente as propriedades texturais do carvão, visto que as isotermas permanecem tipo I (não mostrado). Na Tabela 3, observa-se que a imobilização do HPW sobre o CAM leva ao decréscimo tanto da área superficial quanto do volume total de poros [9] [10]. Essa redução de área superficial e volume de poros pode ser atribuída ao bloqueio dos poros do CAM pela fase ativa de HPW.

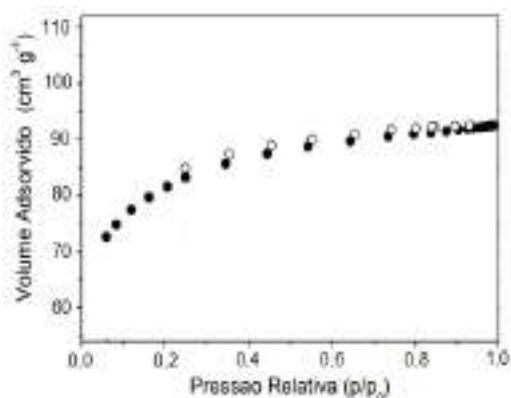


Figura 1. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para carvão da biomassa de maracujá – CAM.

Tabela 3. Área superficial (1) e volume de poros (2) dos carvões CAM e CAC, compósitos CAM/HPW30 e iCAM/HPW30 e HPW puro.

| (1) | S _{BET} | S _{EXT} * | S _{INT} * |
|------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|
| | -----m ² /g----- | | |
| CAC | 454 | 4,3 | 449,7 |
| CAM | 200 | 3,1 | 196,9 |
| CAM/HPW30 | 143 | - | - |
| iCAM/HPW30 | 164 | - | - |
| HPW | 9 | - | - |

| (2) | VTP | Mic ¹ | Mic ² |
|------------|------------------------------|------------------|------------------|
| | -----cm ³ /g----- | | |
| CAC | 0,49 | - | - |
| CAM | 0,36 | 0,09 | 0,07 |
| CAM/HPW30 | 0,27 | - | - |
| iCAM/HPW30 | 0,30 | - | - |
| HPW | 0,00 | - | - |

*S_{EXT} calculada pelo método α -plot (Lippens & Boer, 1965; Sing, 1969). *S_{INT} = S_{BET} - S_{EXT}. *S_{BET} = Área superficial total.

| | | | |
|------------|------|------|------|
| CAC | 0,49 | - | - |
| CAM | 0,36 | 0,09 | 0,07 |
| CAM/HPW30 | 0,27 | - | - |
| iCAM/HPW30 | 0,30 | - | - |
| HPW | 0,00 | - | - |

⁽¹⁾Microporosidade calculada pelo método t-plot. ⁽²⁾Microporosidade calculada pelo método de Dubinin & Sing, (1982).

A morfologia dos carvões após a pirólise da amostra *in natura* e ativação, apresentou uma estrutura com desenvolvimento de alta porosidade (Figura 2b), sendo observado um aumento considerável do número de poros, distribuídos de forma homogênea e, como consequência, contribuindo para uma maior área superficial do material.

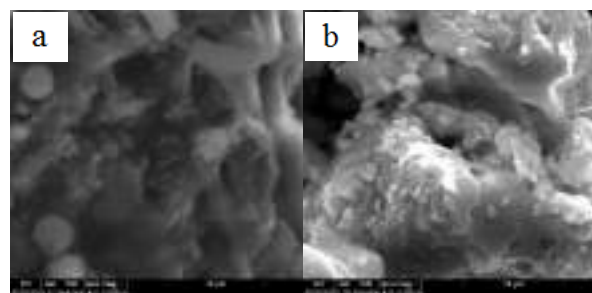


Figura 2. Fotomicrografia da (a) SM *in natura*, (b) CAM.

Análises térmicas dos carvões ativados apresentaram perdas de massa similares àquelas observadas em carvão comercial (CAC), entre 20 – 30 %. Já nos compósitos, foi observado um aumento da resistência térmica, de acordo com o aumento do teor de HPW no suporte, atribuído à presença de HPW, por formar uma camada protetora na superfície dos catalisadores, impedindo a degradação dos carvões ativados (não mostrado) [10].

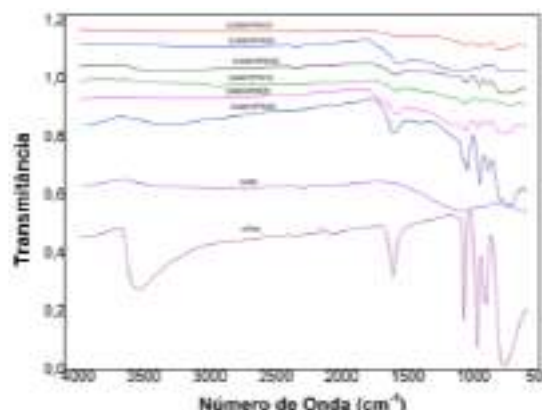


Figura 3. Espectros FTIR de CAM e de compósitos via impregnação aquosa: CAM/HPW10, CAM/HPW20 e CAM/HPW30; e umidade incipiente: iCAM/HPW10, iCAM/HPW20 e iCAM/HPW30.

Os espectros de infravermelho de CAM apresentaram grupos funcionais como álcoois e

aromáticos, comumente encontrados nos carvões comerciais, enquanto para os compósitos CAM/HPW_x e iCAM/HPW_x (Figura 3), foi possível observar a presença de picos característicos da fase ativa HPW (para comparação), 700 a 1100 cm⁻¹, evidenciando sua integridade estrutural durante o processo de impregnação [10].

Os espectros de DRX (Figura 4) de CAM mostraram fase amorfa. Já as amostras preparadas por ambos os métodos exibiram reflexões em 2θ ≈ 10°, 28° e 35°, sendo associadas à fase cristalina de HPW [10].

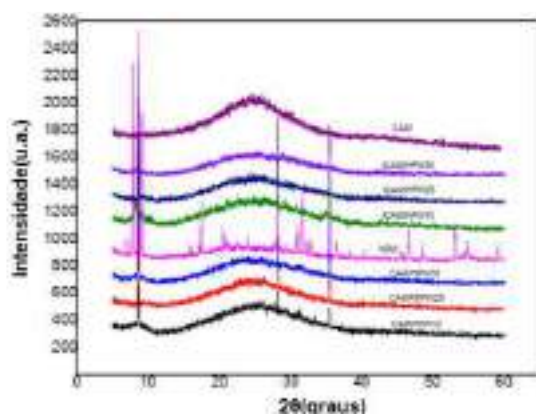


Figura 4. Espectros DRX das amostras de CAM e de catalisadores via impregnação aquosa: CAM/HPW10, CAM/HPW20 e CAM/HPW30; e umidade incipiente: iCAM/HPW10, iCAM/HPW20 e iCAM/HPW30.

Tabela 4. Acidez dos catalisadores.

| | H ⁺ Teórico | H ⁺ Experimental |
|------------|------------------------|-----------------------------|
| CAM/HPW10 | 0,10 | 0,97 |
| CAM/HPW20 | 0,21 | 0,19 |
| CAM/HPW30 | 0,31 | 0,29 |
| iCAM/HPW10 | 0,10 | 0,97 |
| iCAM/HPW20 | 0,21 | 0,19 |
| iCAM/HPW30 | 0,31 | 0,29 |

A análise de acidez (Tabela 4) forneceu informações sobre a fração efetiva de prótons acessíveis, através da comparação entre os valores teóricos e experimentais encontrados para os compósitos/catalisadores [10]. A quantidade experimental de prótons analisada foi próxima do valor teórico, sendo mais de 93 % de prótons acessíveis a KOH, em todas as concentrações de HPW utilizadas (10 – 30 %) na preparação dos catalisadores em ambos os métodos.

3.1. Testes catalíticos

A conversão catalítica do ácido oleico foi realizada na presença dos álcoois etanol ou metanol, em uma razão molar álcool: ácido igual a

30, utilizando os catalisadores CAM/HPW_x e iCAM/HPW_x, na proporção de 5 % em relação à massa do ácido, sob temperatura de 100 °C / 2 h (Figura 4).

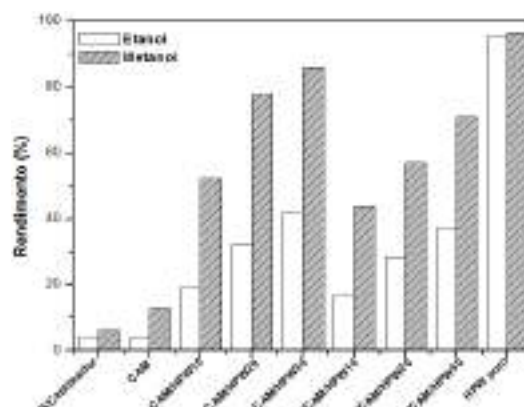


Figura 4. Rendimento da esterificação do ácido oleico na presença de etanol ou metanol utilizando os catalisadores iCAM/HPW(x) e CAM/HPW(x), onde x = 10, 20 e 30 % em massa de HPW.

O processo de esterificação na ausência de catalisador apresentou baixo rendimento, 3,7 e 10,4 % para a produção do éster etílico e metílico, respectivamente; o que confirma que este tipo de reação se desenvolve muito lentamente na falta de um catalisador ácido [11]. Comportamento semelhante foi observado com o uso apenas do suporte CAM. Entretanto, o uso de HPW suportado em CAM, resultou em conversões maiores, sendo as mais elevadas para compósitos contendo maior concentração de HPW no suporte. Ademais, uma maior atividade dos catalisadores foi observada na presença de metanol, sendo que àqueles preparados via impregnação aquosa, CAM/HPW(x), obtiveram maiores conversões.

Com relação ao álcool, na presença do metanol, foram obtidas conversões mais elevadas. Este comportamento é justificado tanto pela nucleofilicidade quanto pelo efeito estérico dos álcoois. Quanto menor o número de átomos de carbono maior a nucleofilicidade do álcool, e consequentemente maior a velocidade da reação. Com relação ao efeito estérico, quanto menor o comprimento da molécula fica mais fácil sua aproximação ao catalisador [11].

Para a análise do efeito da temperatura (70, 100, e 115 °C), foram testados os catalisadores iCAM/HPW30 e CAM/HPW30 utilizando álcool metanol (Figura 5). Os resultados mostraram que a conversão de ácido graxo em éster metílico aumentou de 57,37 para 86,4 % (CAM/HPW30) e 43,37 para 71,42 % (iCAM/HPW30), quando a temperatura aumentou de 70 para 100 °C, respectivamente. A 115 °C não houve um aumento significativo no rendimento (88,1% para o

CAM/HPW30 e 73,8% para o iCAM/HPW30), tornando-se um gasto energético desnecessário operar as reações de esterificação sob estas condições.

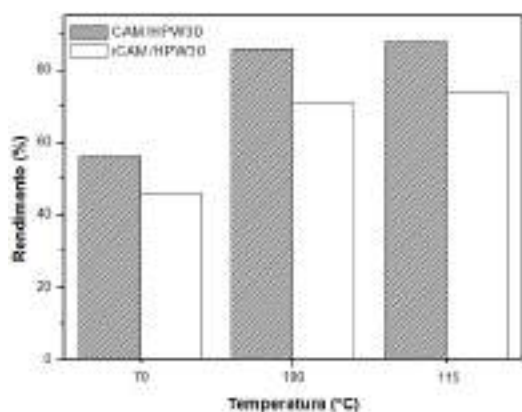


Figura 5. Efeito da temperatura sobre o rendimento do éster utilizando metanol, na razão molar de 1:30, com os catalisadores CAM / HPW30 e iCAM / HPW30 e tempo reacional de 2h.

A Figura 6 mostra os rendimentos em ésteres metílicos com o reuso do catalisador (5 % de catalisador) a 115 °C por 2 h. Observa-se que a atividade catalítica diminuiu após cada ciclo. Esta redução pode ser causada por diferentes fatores como a deposição de coque dentro dos poros, à perda de massa do catalisador durante a filtração ou à lixiviação da fase ativa [11].

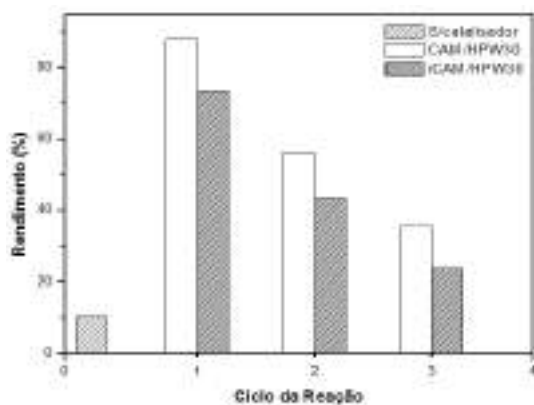


Figura 6. Rendimento da esterificação do ácido oleico com metanol (1:30) utilizando os catalisadores CAM/HPW30 e iCAM/HPW30, com primeiro, segundo e terceiro ciclos, a 115 °C / 2 h.

4. Conclusões

Análises TG, FTIR e DRX confirmaram a produção do carvão ativado obtido a partir da biomassa de maracujá. Resultados de FTIR e DRX dos catalisadores preparados via impregnação aquosa e umidade incipiente, demonstraram ocorreu interação entre a fase ativa e o suporte catalítico nas concentrações de 10 a 30% em massa de HPW. Foram encontrados mais de 93 % de prótons acessíveis a KOH nos testes de acidez, para

ambos os métodos de preparação. Os ensaios de esterificação mostraram que os catalisadores iCAM/HPW30 e CAM/HPW30 em comparação com HPW puro apresentaram rendimentos levemente mais baixos. No entanto, a utilização destes catalisadores possui a vantagem de ser reutilizado. Em contraste com o etanol, as reações de esterificação tiveram conversões mais elevadas com metanol, especialmente na presença do catalisador CAM/HPW30. Para o efeito da temperatura foi observada uma pequena diferença na conversão a 100 e 115 °C em 2 horas de reação. Sendo possível concluir que a biomassa do maracujá apresenta-se como uma matéria prima para produção de carvão ativado, atuando como suporte para HPW, o qual mostrou atividade catalítica na esterificação de ácido oleico em torno de 88 %, quando suportado no carvão ativado.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem aos laboratórios LabTecLim/UFPE, LAQIS/UFRPE, e ao CNPq.

6. Referências

- [1] J. Alcañiz-Monge, G. Trautwein & J. P. Marco-Lozar. *Applied Catalysis A: General*. (2013) 468.
- [2] A. Ahmadpour, & D. D. Do. *Carbon*, 34, (1996) 471.
- [3] L. C. A., Oliveira; E., Pereira, I. R., Guimaraes; A., Vallone; M., Pereira, J. P., Mesquita, & K. Sapag; *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 87.
- [4] L. H. O. Pires, A. N. Oliveira, O. V. Monteiro Junior, R. S. Angélica, C. E. F. Costa, J. R. Zamian, L. A. S. Nascimento, G. N. Rocha Filho, *Applied Catalysis B: Environmental*, 160 (2014) 128.
- [5] N. Özbay, N. Oktar, & N. A. Tapan, *Fuel*, 87, (2008) 1798.
- [6] A. T. Vale, R. M. Mendes, M. R. S. Amorim, V. F. S. Dantas, *Cerne*, 2 (2011) 273.
- [7] P. H. Ramos, M. C. G. Guerreiro, E. C. Resende, M. Gonçalves, *Quim. Nova*, 32 (2009)1143.
- [8] Z. Obali, & T. Doğu, *Chemical Engineering Journal*, 138 (2008) 555.
- [9] P. Ferreira, I. M. Fonseca, A. M. Ramos, J. Vital, & J. E. Castanheiro, *Catalysis Communications*, 12 (2011) 576.
- [10] N. Gokulkrishnan, A. Pandurangan, & P. K. Sinha. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 263 (2007) 55.
- [12] G. L. G Santos, C. S. Silva, & L. A. M. Cardoso. *Química Nova*, 33 (2010) 64.

CATALIZADORES BASADOS EN XEROGELES DE CARBONO CON ALTA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REDUCCIÓN DE NO_x A BAJAS TEMPERATURAS

Esther Bailón-García*, Ewelina Drwal, Filipa Ribeiro, Carlos Henriques, Teresa Grzybek

Centro de Química Estructural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001, Lisboa (Portugal)

**E-mail: estherbg@ua.es*

Resumen

Se han preparado xerogeles de carbono por emulsión inversa mediante policondensación de resorcinol y formaldehído empleando diferentes surfactantes (CTAB, P125 y Span 80). Los datos de caracterización textural y morfológica manifiestan que el surfactante afecta principalmente a la estructura interparticular de las partículas primarias del gel, mientras que la estructura intraparticular (volumen de microporos) permanece invariable. La muestra preparada con Span 80 es la que presenta una porosidad más desarrollada, de modo que se preparan catalizadores de Co, Cu y Ni mediante impregnación incipiente de este soporte y mediante dopado durante la síntesis del mismo. Estos catalizadores se emplean en la reducción de NO_x tanto en ausencia como en presencia de H₂. En ausencia de H₂, se obtiene N₂ y CO₂ como productos mayoritarios y el incremento en CO₂ observado coincide con el descenso en la concentración de NO y con la producción de N₂, lo cual manifiesta que la matriz carbonosa está actuando como agente reductor. En presencia de H₂, la actividad obtenida es mucho mayor y se obtiene N₂ como producto mayoritario, de modo que en este caso el carbón está actuando principalmente como soporte. La temperatura a la cual se obtiene la conversión completa de NO depende enormemente del metal empleado, reduciéndose en el sentido Cu (230 °C) < Co (330 °C) < Fe (420 °C). La mayor actividad y selectividad se obtiene con los catalizadores de Cu, lo cual está relacionado con la capacidad de éste para someterse a ciclos progresivos de oxidación por NO y reducción por la matriz carbonosa o el H₂. Sin embargo, en los materiales dopados, la actividad es inferior a la observada en los materiales impregnados lo cual puede relacionarse con la menor dispersión metálica, así como la menor accesibilidad a los centros activos, ya que parte de las partículas metálicas quedan embebidas en la matriz carbonosa.

Palabras clave: NO, xerogel de carbono, Fe, Co, Cu.

Abstract

Carbon xerogels have been prepared by inverse emulsion polycondensation of resorcinol and formaldehyde using different surfactants (CTAB, P125 and Span 80). The textural and morphological characterization show that the surfactant mainly affects the interparticular structure of the gel primary particles, while the intraparticular structure (volume of micropores) remains unchanged. The sample prepared with Span 80 is the one with the most developed porosity, thus, Co, Cu and Ni-based catalysts have been prepared by impregnation of this support and by doping during its synthesis. These catalysts were used in the reduction of NO_x both in absence and in presence of H₂. In absence of H₂, N₂ and CO₂ were detected as major products and the observed increase in CO₂ coincides with the decrease in NO concentration and is accompanied by the production of N₂, which indicates that the carbonaceous matrix is acting as reductant of metal particles. In the presence of H₂, much higher activity was obtained and N₂ was the major product, so that, in this case the carbon matrix is acting mostly as support. The temperature at which the complete conversion of NO was obtained depends greatly on the metal used, decreasing in the following trend: Cu (230 °C) < Co (330 °C) < Fe (420 °C). The highest activity and selectivity was obtained with Cu-based catalysts, which is related to its ability to undergo progressive cycles of oxidation by NO and reduction by the carbon matrix or H₂. However, in the doped materials, the activity was lower than that observed in the impregnated materials which can be related to the lower metal dispersion, as well as the lower accessibility to the active centres, since part of the metal particles are embedded in the carbon matrix.

Keywords: NO, carbon xerogel, Fe, Co, Cu.

1. Introducción

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son uno de los principales contaminantes del aire y su presencia puede provocar una serie de efectos devastadores en los ecosistemas, la salud humana y la atmósfera, incluida la destrucción de la capa de ozono, la lluvia ácida, la formación del smog fotoquímico e incluso el calentamiento global. Este hecho justifica la creciente preocupación por la reducción de NO_x presentes en los gases de escape de las fuentes de combustión.

La reducción catalítica selectiva (SCR) de NO con NH_3 es ampliamente usada para la reducción de las emisiones de NO_x de las fuentes de contaminación estacionarias como las plantas de producción de energía basadas en la quema de gas, fuel o carbón. Los catalizadores empleados comúnmente están basados en óxido de vanadio ya que este presenta una alta actividad catalítica y una alta resistencia al envenenamiento por SO_2 y H_2O . Por tanto, entre los catalizadores usados en SCR, los mejor conocidos y aplicados comercialmente consisten en óxido de vanadio bien disperso sobre un soporte de óxido de titanio empleando WO_3 o MoO_3 como promotores ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$) [1]. Este catalizador presenta una elevada actividad en $\text{NH}_3\text{-SCR}$ en el rango de 350-400 °C. Sin embargo, presentan todavía algunos problemas como, por ejemplo, la estrecha ventana de temperatura de operación, la generación de elevadas cantidades de N_2O a alta temperatura y la baja estabilidad térmica [2]. Por tanto, se precisan aún de ciertas modificaciones para su mejora o el diseño de nuevos catalizadores que hagan frente a estos problemas.

El potencial de aplicación de materiales carbonosos en la purificación de gases de escape ha motivado el estudio de la reacción de $\text{NO}_x\text{-carbón}$. El carbón activado por sí mismo puede reducir el NO_x a N_2 sin la adición de un agente de reducción externo, pero se necesitan temperaturas superiores a 500 °C y es una reacción fuertemente dependiente de la textura porosa y la química superficial del material carbonoso [3]. Una importante reducción de dicha temperatura puede lograrse mediante la adición de metales (como Cr, Fe, Co, Ni o Cu). Se observa que durante la reacción $\text{NO}/\text{carbón}$, el metal participa en el mecanismo redox, siendo oxidado por el NO y reducido por el carbón. Por tanto, el comportamiento catalítico está relacionado con: i) el estado inicial de oxidación del metal, ii) su afinidad hacia el NO y iii) sus propiedades redox, es decir, la tendencia a ser oxidado por el NO y la tendencia del óxido resultante a ser reducido por el carbón [3].

Los xerogeles de carbono se presentan como unos candidatos óptimos en este sentido, debido a su elevada pureza, que evita interferencias de las impurezas inorgánicas de los convencionales carbones activados en el resultado catalítico y además de la ventaja de su diseño a nano y macroescala, es decir, su textura porosa puede ser controlada y diseñada, así como su morfología (polvo, pellets, espumas, recubrimientos). Por tanto, estos materiales presentan una gran versatilidad en multitud de aplicaciones. Además, las fases activas pueden ser altamente dispersadas en la matriz carbonosa durante la síntesis minimizando la sinterización metálica [4].

Con esta base, en este trabajo se plantea la preparación de catalizadores metálicos (Fe, Co, Cu) dispersos sobre xerogel de carbono, mediante impregnación de los soportes previamente sintetizados o bien mediante dopado durante la síntesis. La actividad de estos materiales en la reducción de NO_x se estudia tanto en presencia como en ausencia de un reductor externo (H_2) y los resultados serán discutidos en base a las características texturales y químicas de los catalizadores.

2. Experimental

2.1. Preparación de los soportes

Se han preparado xerogeles de carbono por emulsión inversa mediante polimerización de resorcinol y formaldehído, empleando diferentes surfactantes durante la síntesis (CTAB, Pluronic P123 y Span 80). De este modo, se preparan tres soportes referidos como XC, XP y XS, respectivamente. Para ello, la cantidad adecuada de surfactante se dispersa en 500 ml de n-heptano y se calienta a 65 °C bajo agitación y reflujo. Posteriormente, una mezcla consistente en resorcinol, formaldehído y agua en relación molar $R/F = 1/2$ y $R/W = 1/14$, se adiciona gota a gota en la solución anterior. El curado del gel se realiza en la misma solución durante 24 h a 65 °C. Tras ello, el gel se filtra y se lava con acetona durante 5 días con objeto de intercambiar el agua por acetona y evitar el colapso de la porosidad durante el secado. El secado se realiza mediante un tratamiento en microondas a 300 W en periodos de 1 min hasta pesada constante. Finalmente, el gel orgánico se carboniza en atmósfera inerte a 900 °C (2 °C/min) durante 1 h.

2.2. Preparación de los catalizadores

Se han preparado catalizadores de Fe, Co o Cu/xerogel de carbono mediante dos procedimientos: i) impregnación incipiente de los soportes y ii) dopado durante la síntesis. En el primer caso, la

cantidad adecuada de acetato metálico para obtener catalizadores al 3 % en peso de metal, se disuelve en agua y se adiciona gota a gota al soporte. Finalmente, los catalizadores se secan a 100 °C durante 12 h y se pretratan en flujo de 5% H₂/Ar a 400 °C (2°C/min) durante 1 h. En el segundo caso, se sigue el mismo procedimiento descrito en 2.1 con la salvedad de que la cantidad adecuada de acetato metálico para obtener un 3% en peso de metal en el carbonizado final (suponiendo que el rendimiento en la carbonización es del 50%) se disuelve en la mezcla de resorcinol, formaldehído y agua. Los catalizadores se nombran con el nombre del soporte seguido del metal y el % del mismo, por ejemplo, XSCu3 significa que un 3% de Cu se dispersa sobre el xerogel de carbono preparado usando Span 80 como surfactante. En el caso de los catalizadores dopados, el nombre va precedido por el prefijo “d”, por ejemplo, dXSCu3.

2.3. Caracterización de los catalizadores

La morfología de las muestras se analizó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) usando un microscopio JEOL 7001F.

La caracterización textural se llevó a cabo mediante adsorción de N₂ a -196 °C empleando un equipo Autosorb-1 de Quantachrome. La ecuación de BET se usó para determinar el área superficial y la ecuación de Dubinin–Radushkevich para la determinación del volumen de microporos. El volumen de nitrógeno adsorbido a P/P₀=0.95 se considera como el volumen total de poros.

La dispersión y el tamaño medio de partícula metálica se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) empleando un microscopio Hitachi 8100 y mediante difracción de rayos X (XRD) usando un difractor Bruker D8 Advance con radiación CuK α . El tamaño de cristal (D) se determinó empleando la ecuación de Debye-Scherrer.

La estabilidad térmica de las muestras en atmósfera oxidante se siguió mediante análisis termogravimétrico en aire empleando una termobalanza Setsys Evolution de Setaram.

2.4. Ensayos catalíticos

La actividad catalítica de las muestras en la eliminación de NO se estudió tanto en ausencia como en presencia de H₂ como reductor externo. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de 22 cm de diámetro, empleando 150 mg de catalizador. Para ello, los catalizadores fueron previamente pretratados in situ a 400 °C en flujo de 5% H₂/Ar durante 1 h. Los experimentos catalíticos se realizaron calentando hasta 450 °C (5

°C/min) en flujo de 250 ml/min de 500 ppm NO en Ar o 500 ppm NO/1% H₂ en Ar. También se realizaron ensayos en condiciones isoterma a temperaturas seleccionadas.

Los gases de salida fueron analizados de forma simultánea en un analizador quimiluminiscente de NO_x (Thermo Electron 42C NO–NO₂–NO_x high level), un espectrómetro de masas (Balzers, Prisma QMS200) y un analizador IR para CO/CO₂ y N₂O (Ultramat 23, Siemens).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización textural y química

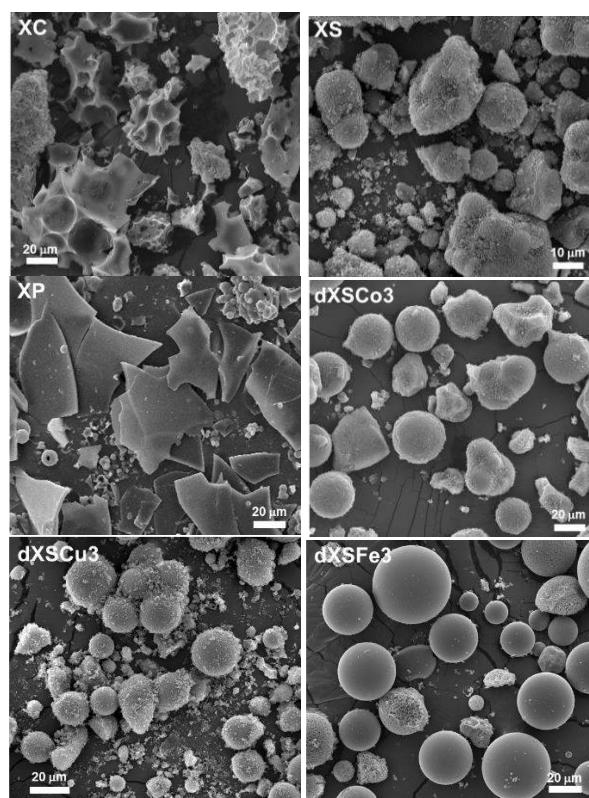


Figura 1. Imágenes SEM de los soportes y catalizadores.

En la Figura 1 se recogen las imágenes de SEM de los soportes y catalizadores preparados por dopado. Puede observarse como el surfactante empleado afecta fuertemente a la morfología de las muestras; el uso de Span 80 genera aglomerados de partículas esféricas, con el uso de CTAB se obtiene aglomerados con huecos esféricos, mientras que el uso de P125 da lugar a una distribución en láminas delgadas. A su vez, la presencia del precursor metálico cataliza la reacción de polimerización, observándose, independientemente del metal empleado, una mejor definición de las partículas esféricas, siendo más evidente en el caso de Fe, donde se observan partículas perfectamente esféricas y aisladas.

Estas diferencias morfológicas afectan a las propiedades texturales. En la Figura 2 se

representan las isothermas de adsorción tanto de soportes (a) como de catalizadores (b). Se observa que la muestra XP presenta una isoterma tipo I (característica de materiales microporosos), mientras que las muestras XS y XC presenta un isoterma híbrida tipo I y tipo IV, con una fuerte adsorción a presiones relativas intermedias y presencia de ciclo de histéresis, característico de materiales micro, mesoporosos. Todos los soportes presentan una adsorción similar a bajas presiones y por tanto un volumen muy similar de microporosidad. Es bien conocido que los geles de carbono están formados por partículas primarias interconectadas formando una estructura coralina donde la meso y macroporosidad se debe a los espacios interparticulares, mientras que la estructura microporosa se debe a los espacios intraparticulares. El hecho de que todas las muestras presenten un volumen similar de microporos manifiesta que el surfactante realmente no afecta a la estructura intraparticular sino a la ordenación de la misma. De este modo, la distribución en láminas genera una estructura compacta exclusivamente microporosa, mientras que su ordenación en esferas o aglomerados con huecos esféricos genera una cierta meso y macroporosidad. En estos casos, la estructura meso-macroporosa, como además se observa en las imágenes SEM, es muy diferente. La elevada adsorción a presiones relativas altas de la muestra XC denota condensación capilar en macroporos (los huecos esféricos observados). No obstante, destacar que la muestra XS es la que presenta una porosidad más desarrollada, de modo que, se selecciona esta muestra y el Span 80 como surfactante para la obtención de catalizadores dopados e impregnados.

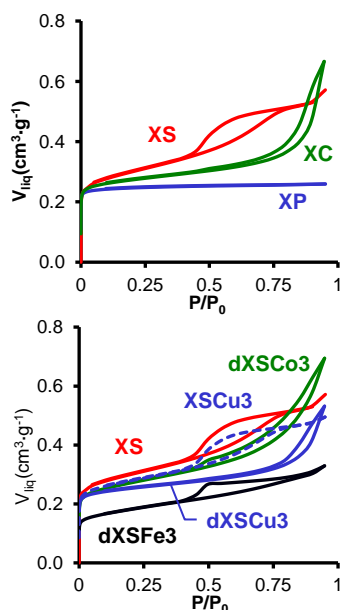


Figura 2. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C. a) soportes y b) catalizadores.

Analizando las isothermas de adsorción de los catalizadores, se observa que la deposición de partículas metálicas por impregnación produce un bloqueo principalmente de la mesoporosidad de las muestras debido a la deposición de nanopartículas. Sin embargo, la adición del metal durante la síntesis afecta tanto a su morfología como a su textura porosa, debido a que el metal cataliza la reacción de polimerización. Destacar que el uso de Fe produce la muestra con porosidad menos desarrollada, tanto micro como mesoporosa.

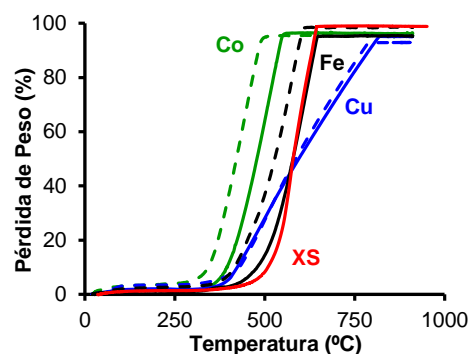


Figura 3. Análisis termogravimétrico de los catalizadores dopados (línea continua) e impregnados (línea discontinua).

A su vez, la presencia de metales afecta a la estabilidad térmica de los materiales en atmósfera oxidante (Fig.3.). Puede observarse que el gel de carbono (XS) se quema en torno a los 500 °C, mientras que la presencia de metales cataliza la combustión, principalmente el Cobalto. No obstante, si el metal se adiciona por dopado, la reducción de la temperatura de combustión es menor que en el caso de las muestras impregnadas, posiblemente debido a que parte de las partículas metálicas quedan embebidas en la matriz carbonosa e inaccesibles. Finalmente, destacar que, en el caso del Cu, se produce un retardo de la combustión, de modo que hasta los 800 °C no se produce la combustión completa, indicando una mejor estabilidad térmica en aire.

Tabla 1. Tamaño de partícula metálica obtenido por DRX (d_{XRD}) y TEM (d_{TEM}), % metálico (M_{TGA}) y área superficial específica (S_{BET}).

| Muestra | S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$) | M_{TGA} (% peso) | d_{XRD} (nm) | d_{TEM} (nm) |
|---------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| XSCu3 | 661 | 3.9 | 28 | 14 |
| dXSCu3 | 622 | 4.0 | 34 | 30 |
| XSCo3 | 682 | 3.5 | n.a. | 15 |
| dXSCo3 | 642 | 3.0 | | 20 |
| XSFe3 | 635 | 3.6 | | 7 |
| dXSFe3 | 421 | 3.3 | | 12 |

El porcentaje metálico (Tabla 1) obtenido por TG, es muy similar en todos los casos (alrededor de 3.5 % en peso). No obstante, el % obtenido en

las muestras dopadas es ligeramente superior al 3 % teórico debido a que el porcentaje de pérdida obtenido durante la carbonización es ligeramente superior al 50 % que se consideró para el cálculo.

El tamaño de partícula metálica se ha analizado mediante difracción de rayos X y TEM (Figura 4, 5 y Tabla 1). Se observa que el tamaño de partícula de las muestras dopadas es superior al obtenido mediante impregnación. Dicho tamaño se incrementa en la serie Fe > Co > Cu. Además, destacar que la presencia de nanopartículas de Co o Fe en la matriz orgánica del gel cataliza el desarrollo de “clusters” grafiticos durante el proceso de carbonización, como puede observarse en las imágenes TEM (Fig 5a) y por la presencia de un pico ancho en torno a 26°, especialmente en el caso de la muestra dXSFe3. La grafitización parcial de la estructura de xerogel de carbono ha sido previamente descrita empleando Co, Fe y Ni como metales dopantes [5]. Esta grafitización puede evitar la sinterización de las partículas metálicas, no obstante, quedan embebidas en la matriz carbonosa.

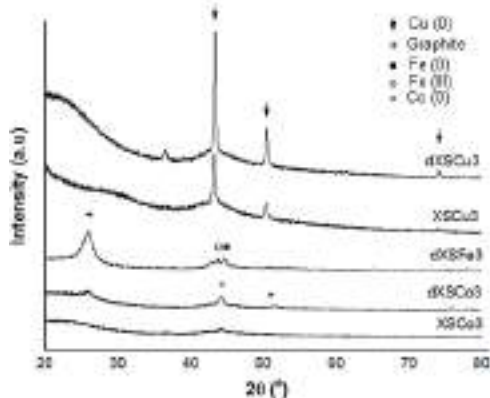


Figura 4. XRD de los catalizadores

Por otro lado, la posición de los picos de difracción muestra claramente la presencia de Cu y Co completamente reducido. Solo en la muestra dXSFe3 se obtiene una mezcla de Fe (0) (picos a 44.6 y 65.2°) y Fe (III) (pico a 43.5°).

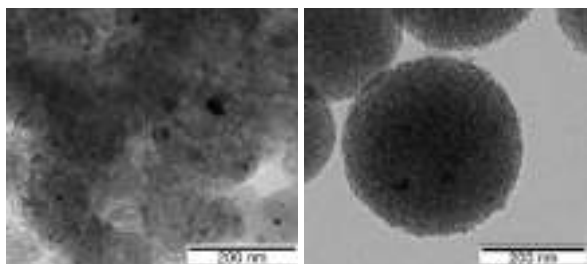


Figura 5. Imágenes TEM: dXSFe3 y XSFe3

3.2. Actividad catalítica

En la Figura 6 se recogen los resultados obtenidos para los catalizadores impregnados tanto

en presencia como en ausencia de H₂. El xerogel de carbono sin metal, presenta una escasa actividad catalítica tanto en presencia como en ausencia de H₂ (<3%). Diferentes perfiles se observan con los catalizadores. En ausencia de H₂, se obtiene N₂ y CO₂ como productos mayoritarios en todos los catalizadores. El incremento en CO₂ observado coincide con el descenso en la concentración de NO y está acompañado por la producción de N₂. Teniendo en cuenta que no se detectan otros productos de reacción en este rango de temperaturas y que el CO₂ es el único producto que contiene carbono, la reacción del NO puede ser descrita globalmente como: $2NO + C \rightarrow CO_2 + N_2$. La actividad catalítica sigue la siguiente tendencia Cu >> Co ~ Fe y dado que las propiedades texturales son muy similares, debe estar relacionado con la habilidad del metal a ser sometido a ciclos progresivos de oxidación por NO y reducción por la matriz carbonosa.

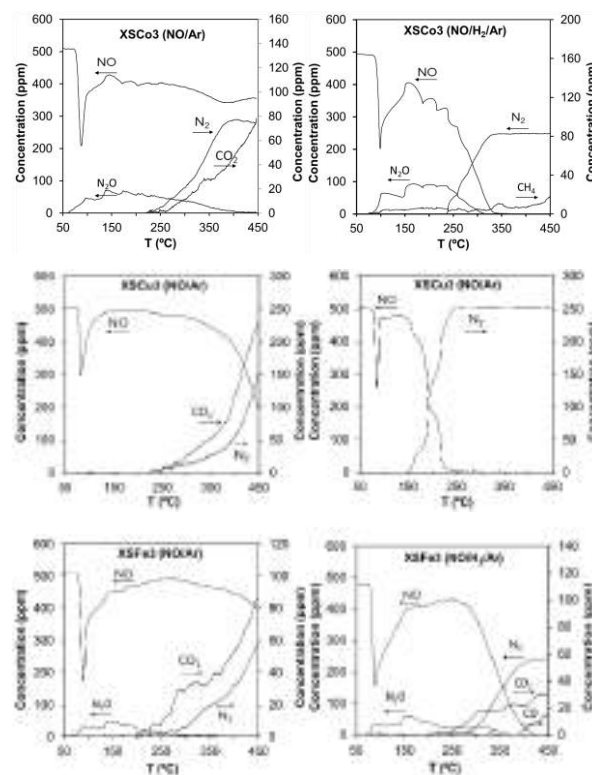


Figura 6. Evolución de las concentraciones de NO, N₂, N₂O, CO y CO₂ en ausencia y presencia de H₂ para los catalizadores impregnados.

En presencia de H₂ los perfiles cambian por completo. En todos ellos se obtiene una conversión completa debido al carácter reductor del H₂ obteniéndose N₂ como único producto de reacción. Esto indica que, en este caso, el carbón no actúa como reductor, sino que únicamente actúa como soporte. Se observa que la temperatura a la cual se obtiene la conversión completa de NO depende enormemente del metal empleado, reduciéndose en el sentido Cu (230 °C) < Co (330 °C) < Fe (420 °C).

Esto está nuevamente relacionado con la reducibilidad del metal. Los potenciales de reducción de los metales siguen la misma tendencia. El NO es reducido en la superficie del metal, a la vez que éste es oxidado y posteriormente reducido por el H₂. De modo que, la actividad está íntimamente relacionada con la habilidad del metal de ser sometido a ciclos progresivos de oxidación por NO y reducción por el H₂ y consecuentemente, el cobre es el que presenta un mejor comportamiento catalítico debido a su habilidad de someterse a ciclos redox. Además, este catalizador presenta una mayor estabilidad térmica (Figura 3), de modo que a estas temperaturas de reacción (150-200 °C) no se produciría la combustión del catalizador en atmósferas oxidantes (presencia de O₂). De modo que los catalizadores Cu/xerogel de carbón se presentan como candidatos óptimos en la reducción de NO_x a bajas temperaturas.

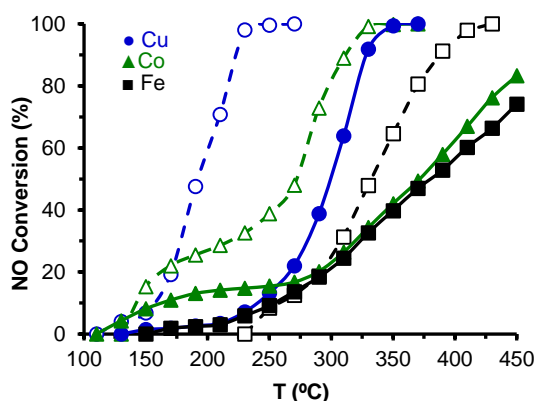


Figura 7. Conversión de NO en función de la temperatura en presencia de H₂ y en condiciones isoterma. Línea discontinua: muestras impregnadas (XSM3) y línea continua: muestras dopadas (dXSM3)

La misma tendencia en actividad se observa en el caso de las muestras dopadas (Figura 7). No obstante, una menor actividad se observa en estas muestras en comparación con las impregnadas, lo cual puede relacionarse con la peor dispersión obtenida en este caso junto con la menor accesibilidad de las partículas de metálicas, dado que parte de ellas quedan embebidas en la matriz carbonosa y por tanto no son accesibles ni tanto para el NO como para el H₂.

3. Conclusiones

Se ha analizado la influencia del surfactante en las características morfológicas y texturales de los xerogeles de carbono preparados por policondensación de resorcinol y formaldehído. El tipo de surfactante afecta principalmente a la estructura macro-mesoporosa, mientras que su estructura microporosa permanece invariable. Tras la optimización del surfactante, se han preparado

catalizadores de Cu, Co y Fe mediante i) impregnación incipiente del soporte y ii) mediante dopado durante la síntesis. La adición del metal por impregnación produce un bloqueo de la mesoporosidad, mientras que la adición por dopado afecta tanto a la morfología como a la textura porosa de los materiales. El dopado con Fe da lugar a microesferas de carbón perfectas y aisladas, pero proporciona la muestra con porosidad menos desarrollada. Además, el dopado con Fe y Co, cataliza la generación de “clusters” grafiticos. La estabilidad térmica de los materiales en atmósfera oxidante muestra que la adición de Co y Fe cataliza la combustión de las muestras (combustión completa a 500 °C), mientras que la presencia de Cu la retarda (800°C). Además, en las muestras dopadas esta combustión se acelera en menor medida que en las muestras impregnadas, debido posiblemente a que parte de las partículas metálicas están embebidas en la matriz carbonosa y por tanto inaccesibles.

Los catalizadores se han probado en la reducción de NO tanto en ausencia como en presencia de H₂. En ausencia de H₂, los productos mayoritarios son N₂ y CO₂, mientras que, en presencia se obtiene únicamente N₂. Esto indica que el metal es oxidado por el NO y el óxido resultante reducido por el carbón (en ausencia de H₂) o por el H₂ (en presencia). En ambos casos la tendencia en actividad es Cu>Co>Fe, lo que está relacionado con la habilidad del metal de ser sometidos a ciclos redox progresivos y consecuentemente, el Cu es el que presenta un mejor comportamiento catalítico.

4. Agradecimientos

Los autores quieren agradecer la financiación del FCT (proyecto ERANETMED SOL-CARE) y EBG agradece a la Universidad de Granada la financiación a través del plan de perfeccionamiento de doctores.

5. Referencias

- [1] I.E. Wachs, G. Deo, B.M. Weckhuysen, A. Andreini, M.A. Vuurman, M. de Boer, M.D. Amiridis, *J. Catal.*, 161 (1996) 211.
- [2] Z. Fu, M. Guo, C. Liu, N. Ji, C. Song, Q. Liu, *Procedia Eng.*, 121 (2015) 952.
- [3] R.A. Catalao, F.J. Maldonado-Hódar, A. Fernandes, C. Henriques, M.F. Ribeiro, *Appl. Catal. B Environ.*, 88 (2009) 135.
- [4] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, *Carbon*, 43 (2005) 455.
- [5] F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, A.F. Pérez-Cadenas, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 69 (2004) 119.

MODIFICACIONES REDOX DE LA INTERFAZ ENTRE VANADIA Y CERIA

A. Iglesias-Juez^a, M.V. Martínez-Huerta^a, E. Rojas-García^a, J.-M. Jehng^b, M.A. Bañares^a

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC; Campus Cantoblanco, E-28049-Madrid, Spain

^b Department of Chemical Engineering, National Chung Hsing University, Taichung 402, Taiwan, ROC

*E-mail: ana.iglesias@icp.csic.es

Resumen

Se analizó como afecta la modificación de la interfaz vanadia/soporte a las propiedades redox del material y su efecto en la reacción de deshidrogenación oxidativa (DHO) de alcanos ligeros. En concreto, se estudiaron sistemas ternarios de $V_2O_5/CeO_2/SiO_2$ y se compararon con catalizadores binarios de vanadia sobre ceria y de $CeVO_4$. Las modificaciones en la fase de CeO_2 por efecto del soporte de sílice y la creación de nuevas interfaces V-Ce-Si inducen cambios sustanciales en las fases y el comportamiento de las especies de vanadio y CeO_2 , modificando así el mecanismo de reacción. El empleo de diversas técnicas de caracterización: DRX, Raman y XANES *in situ*, así como los estudios de la actividad catalítica de DHO de etano proporcionan una descripción sólida de los fenómenos asociados con las diferentes interfaces a nivel molecular.

Las entidades de CeO_2 bulk reaccionan con las especies de vanadio que conducen a la formación de vanadato que inhibe el par redox del V. Estos centros son muy activos pero selectivos para la oxidación total del etano. Sin embargo, los dominios de ceria más pequeños, logrados por dispersión sobre un soporte de sílice, no experimentan esta reacción de estado sólido lo cual, da como resultado nuevos contactos con diferente comportamiento donde participan tanto el V como el Ce en el ciclo redox. El grado de participación y la reactividad depende también de la dispersión de las especies de ceria y vanadio. Las especies poliméricas de vanadio son más selectivas al etano cuando se dispersan en entidades de ceria con una relación epitaxial entre la ceria y la sílice subyacente, que influye en gran medida en las propiedades de las partículas 3D-Ce relativamente pequeñas y modifica la labilidad de los oxígenos de red. Por lo tanto, cómo se modifican las propiedades electrónicas y estructurales de los soportes afecta la reactividad de la vanadia, determinando a su vez el tipo y la distribución de la especie V-O-Ce, que podría ser la razón de la variación en la reactividad y selectividad.

Palabras clave: Raman-XANES *in situ*, vanadia, CeO_2-SiO_2 , deshidrogenación oxidativa, ciclos-redox.

Abstract

This work investigates the effect of changing the vanadia/support interface on the redox properties of the material for the oxidative dehydrogenation reaction (ODH) of small alkanes. In particular, ternary $V_2O_5/CeO_2/SiO_2$ catalysts, are compared to vanadia on ceria and $CeVO_4$ catalysts. Modifications in the CeO_2 phase by effect of the silica support and the creation of new V-Ce-Si interfaces induce substantial changes in the phases and behavior of vanadium species as well as CeO_2 thus modifying the reaction mechanism. Powerful characterization techniques: XRD, *in situ* XANES and Raman, as well as studies of ethane oxidative dehydrogenation catalytic activity provide a solid description of the phenomena associated with the different interfaces on a molecular level.

Bulk CeO_2 entities react with the vanadium species leading to the formation of vanadate inhibiting the redox pair of V. These centers are very active but selective to ethane total oxidation. However, smaller ceria domains achieved by dispersion on silica support do not undergo this solid-state reaction resulting in new contacts with different behavior where both V and Ce participate. The extent of the participation and the reactivity depends also on the dispersion of both the ceria and the vanadium species. Vanadium polymeric species are more selective to ethane when dispersed on ceria entities with an epitaxial relationship between ceria and the underlying silica, which largely influences the properties of relatively small 3D-Ce particles and modifies the oxygen lattice lability. Therefore, how the electronic and structural properties of the support materials are modified affects vanadia reactivity determining in turn the type and distribution of the V-O-Ce species, which might be the reason for the variation in reactivity and selectivity.

Keywords: *in situ* Raman-XANES, vanadia, CeO_2-SiO_2 , oxidative dehydrogenation, redox-cycle.

1. Introducción

Los catalizadores basados en óxido de vanadio soportado han sido ampliamente estudiados para la reacción de deshidrogenación oxidativa (DHO) de alcanos ligeros y muchas otras reacciones selectivas ya que la vanadia posee dos requisitos importantes: moderada actividad redox y acidez de Brønsted.

El comportamiento de los sistemas de vanadio depende en gran medida del empleo de soportes reducibles o irreducibles así como del grado de polimerización de las especies de vanadia en superficie [1]. Numerosos trabajos experimentales y teóricos han demostrado cómo el soporte determina el tipo y la distribución de las especies de vanadia.[2-4], y afecta directamente al mecanismo de reacción y las propiedades redox del vanadio. El papel del enlace V-O-soporte es determinante en la actividad y selectividad.

Por un lado, el vanadio en soportes irreducibles mantiene el ciclo redox V^{5+}/V^{4+} durante la reacción DHO. En general, los catalizadores VO_x/SiO_2 a pesar de su alta superficie y estabilidad térmica, muestran baja actividad para DHO de etano en comparación con otros soportes [5]. Por otro lado, se ha encontrado que la vanadia soportada sobre ceria es particularmente activa comparada con sistemas sobre óxidos irreducibles, como la sílice o la alúmina [5]. Esto se debe a la alta movilidad de los iones de oxígeno del CeO_2 . La interacción de la ceria con especies de vanadia cambia significativamente las propiedades estructurales y reactivas. VO_x/CeO_2 sufre un cambio importante durante la DHO de etano debido a la reacción de estado sólido entre las especies superficiales de vanadia y el CeO_2 que da lugar a la formación de $CeVO_4$. Dicha reacción de estado sólido se promueve a alta temperatura, alta carga de vanadio y en ambientes reductores. En este caso el ciclo catalítico durante la DHO de etano implica la oxidación-reducción de la especie $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$, mientras que la especie V^{5+} permanece estable [6]. Sin embargo, la desventaja principal asociada con el soporte de CeO_2 es su baja selectividad (alto grado de oxidación) así como su relativamente baja área superficial y baja estabilidad térmica.

Sin embargo, la variación de las propiedades redox y estructurales de la ceria en función del tamaño de partícula y/o la posible interacción con otro soporte tiene un efecto notable en sus propiedades; las fases dispersas reducen o modulan la labilidad de los oxígenos de la red y, por lo tanto, su capacidad oxidativa de hidrocarburos. Por ello, es interesante analizar que ocurre cuando la reducibilidad del CeO_2 se

amortigua al dispersarlo a su vez sobre otro material como la sílice. Los cambios en la fase de CeO_2 tras la dispersión en sílice pueden afectar a las propiedades de la nueva interfaz de vanadia-ceria y, por lo tanto, modificar el mecanismo de reacción y exhibir actividades diferentes a las de los catalizadores de V_2O_5 soportado directamente en SiO_2 o CeO_2 máscicos. El objetivo del trabajo es explorar nuevas propiedades reactivas en este sistema ternario y comprender el mecanismo que subyace en la reacción DHO catalizada por vanadia/ceria mediante espectroscopias Raman y XANES *in situ*. La combinación de la información estructural y los estudios catalíticos proporcionan una mejor comprensión de los sitios activos en superficie de estos sistemas mixtos.

2. Experimental

El óxido de vanadio molecularmente disperso sobre CeO_2/SiO_2 se preparó por el método de impregnación a humedad incipiente. El soporte de SiO_2 (Cab-O-Sil, EH5, $\sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$) se pretrató con agua y se calcinó a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 16 h en flujo de aire seco para condensar su volumen. El soporte binario de CeO_2/SiO_2 se preparó por impregnación de sílice con nitrato de cerio. Las muestras se secaron inicialmente a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 16 h y posteriormente se calcinaron a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 16 h en flujo de aire seco. De este modo, se prepararon dos soportes: 3CeSi y 30CeSi con 3 y 30% en peso de ceria, respectivamente. Los soportes de CeO_2/SiO_2 se impregnaron con soluciones de isopropóxido de vanadio (Alfa, 95-99% de pureza) en isopropanol (Fisher, 99,9% de pureza) para obtener 1, 2 y 3% en peso de vanadio (1V3CeSi, 2V3CeSi, 3V3CeSi y 3V30CeSi). Las muestras fueron calcinadas a 450°C .

Las fases metálicas y el tamaño de partícula cristalino se determinaron mediante difracción de rayos-X (DRX). Los patrones de DRX en polvo se obtuvieron en un difractómetro de rayos-X PANalytical X'Pert Pro, usando una fuente de $Cu \text{ K}\alpha$, midiendo en la región de ángulos de Bragg comprendidos entre 2° y 90° y con una velocidad de barrido de $0,04^\circ$ por segundo.

Los espectros Raman *in situ* se obtuvieron con un sistema Micro-Raman System 1000 de Renishaw equipado con un detector CCD enfriado ($-73 \text{ }^\circ\text{C}$) y un filtro Edge que elimina la dispersión elástica. Las muestras se excitaron con laser de Ar (514 nm) en una celda para tratamientos *in situ* (Linkam, TS-1500). Las muestras estaban en forma de polvo para evitar problemas de difusión y garantizar que todo el catalizador en la celda esté expuesto a los gases que fluyen. La resolución espectral fue de 3 cm^{-1} y la adquisición

de un espectro consistió en cinco acumulaciones de 60 s. Las bandas Raman características de los enlaces terminales V=O y V-O-V de las especies superficiales de vanadia son sensibles a la hidratación. Por ello, los catalizadores se deshidrataron primeramente a 250-300 °C en O₂/He durante 1 h antes de cualquier tratamiento adicional, es decir, previo a la adquisición espectral de las muestras tanto frescas como usadas. La espectroscopia Raman proporciona información molecular sobre la mayor parte del material ya que el poder de penetración es de en torno a 1 μm.

Los espectros de absorción de rayos-X en la región cercana al borde (XANES) en el borde K del V y L₃ del Ce se midieron en las líneas de luz 9.3 y 7.1, respectivamente, del sincrotrón SRS en Daresbury, Reino Unido. Se usó un monocromador de doble cristal de Si (111) para ambos bordes con un desalineamiento de aprox. 60% para V y ca. 30% para Ce para minimizar en el haz el componente armónico. Los experimentos de transmisión se llevaron a cabo usando cámaras de ionización llenas de N₂/O₂. La escala de energía se calibró simultáneamente midiendo un foil de V o la referencia de CeO₂ insertada antes de una tercera cámara de ionización. Las muestras autoportadas en pastillas (absorbancia 1.5) se colocaron en una celda de atmósfera controlada desarrollada en el laboratorio para realizar tratamientos. Los espectros XANES se tomaron a distintas temperaturas y bajo atmósfera controlada e indicadas para cada caso, por ejemplo, C₂H₆+O₂+He (1:2:8) o aire seco. El método para cuantificar el grado de reducción de Ce se basa en el trabajo de Overbury [7].

La reacción DHO de etano se llevó a cabo en un reactor isoterma de lecho fijo. Los catalizadores (20 mg) se evaluaron a presión atmosférica y en el rango de temperatura de 450 a 610 °C para así trabajar en condiciones diferenciales. La mezcla de gases de reacción consistió en C₂H₆+O₂+He (1:2:8) y se usó con un caudal total de 30 cm³/min. El reactor consistió en un tubo de cuarzo de 6 mm d.e. (4 mm d.i.) donde no se permitió volumen muerto para evitar la reacción homogénea en la fase gaseosa.

3. Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra datos de caracterización. Los catalizadores xVxCeSi presentan un área BET alta pero se observó una disminución con el contenido de óxido de vanadio.

Tabla 1. Catalizadores xVxCeSi y referencias.

| Catal. | % V ₂ O ₅ | V:Ce | A _{BET} (m ² /g) | Tamaño Partícula CeO ₂ (Å) (DRX) |
|------------------|---------------------------------|------|--------------------------------------|---|
| SiO ₂ | - | - | 380 | |
| CeO ₂ | - | - | 37 | 23.1 |
| 1V3CeSi | 1 | 1:1 | 288 | 11.0 |
| 2V3CeSi | 2 | 2:1 | 268 | 11.0 |
| 3V3CeSi | 3 | 3:1 | 260 | 11.8 |
| 3V30CeSi | 3 | 1:3 | 190 | 15.0 |

Los patrones de DRX de las muestras se presentan en la Figura 1. Las muestras xV3CeSi exhiben poca cristalinidad y solo se observan picos de difracción asignables a la fase cúbica de CeO₂ sobre el fondo característico de la sílice.

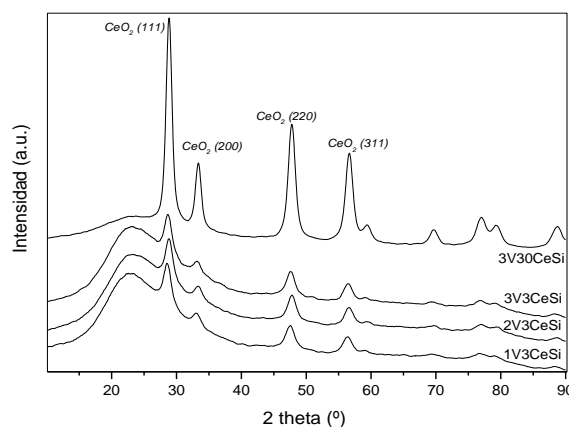


Figura 1. Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores.

La intensidad de los picos del CeO₂ aumenta para la muestra 3V30CeSi con mayor contenido en ceria. La presencia de diferentes contenidos de V no altera la estructura de la ceria ni el tamaño de partícula. La ausencia de picos característicos del V₂O₅ indica que el V se dispersa molecularmente en la superficie de los soportes.

La Figura 2. presenta los espectros Raman de los catalizadores frescos deshidratados. También se incluye una muestra de referencia de 5% en peso de V sobre ceria bulk, 5VCe [6].

La intensidad de las bandas Raman relacionadas con el CeO₂ disminuye con la dilución en sílice, indicando un menor tamaño de partícula de las entidades de ceria cuando se soporta en SiO₂ y contenidos decrecientes, en concordancia con los

resultados de DRX. Los resultados indican la presencia de una ceria altamente defectuosa.

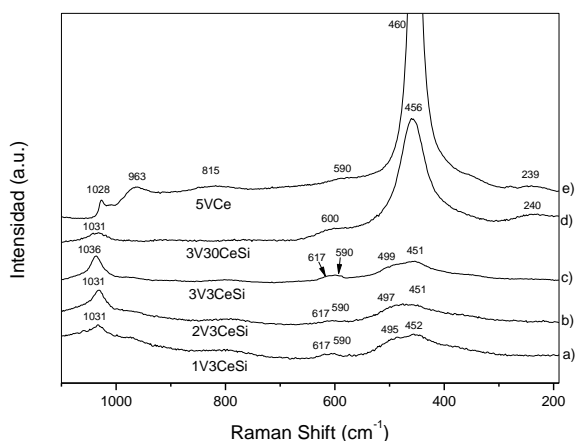


Figura 2. Espectros Raman *in situ* de los catalizadores frescos deshidratados.

Asociada a los centros de V, sólo se observa una banda a 1031-1036 cm^{-1} , debida al enlace terminal V=O lo que indica la presencia de especies de óxido de vanadio esencialmente aisladas. Esta frecuencia Raman aparece a valores más altos en los sistemas ternarios en comparación con la referencia binaria (1028 cm^{-1}) lo que indica una interacción con el soporte diferente.

Los espectros Raman *in situ* de los catalizadores después de la reacción catalítica y de la muestra de referencia CeVO_4 se muestran en la Figura 3.

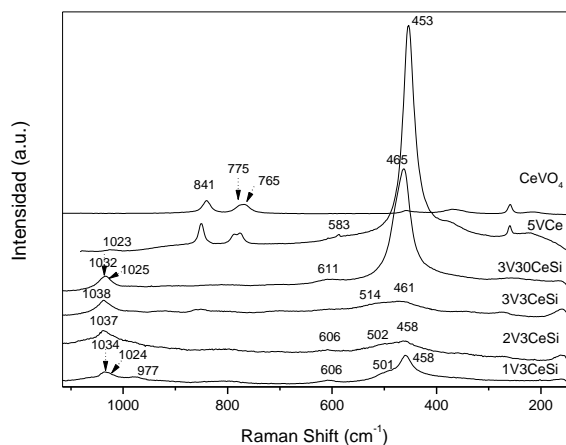


Figura 3. Espectros Raman *in situ* de los catalizadores usados deshidratados.

El 5VCe, sufre una reacción de estado sólido durante la reacción DHO formando CeVO_4 con bandas Raman características a 765, 775 y 841 cm^{-1} ; sin embargo, los espectros Raman de los catalizadores $x\text{VxCeSi}$ usados muestran la ausencia de formación de CeVO_4 , ya que solo se detecta una banda atribuible a óxido de vanadio disperso alrededor de 1031 cm^{-1} . Además, esta frecuencia se desplaza hacia el azul cuando aumenta el contenido en V. El desplazamiento

hacia el azul también se observa al comparar los catalizadores usados con sus homólogos frescos sugiriendo que las especies de V_2O_5 dispersas tienden a polimerizar durante la reacción, especialmente a mayores contenidos de V.

Los espectros XANES (Figura 4) de la muestra binaria 5VCe presentan la forma característica del CeVO_4 , que se desarrolla aún más a temperaturas más altas; esto evidencia que las condiciones de reacción DHO promueven la formación de la fase vanadato y que el entorno local de vanadio se vuelve cada vez más homogéneo. El par redox $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ está inhibido en este sistema. [6,8]

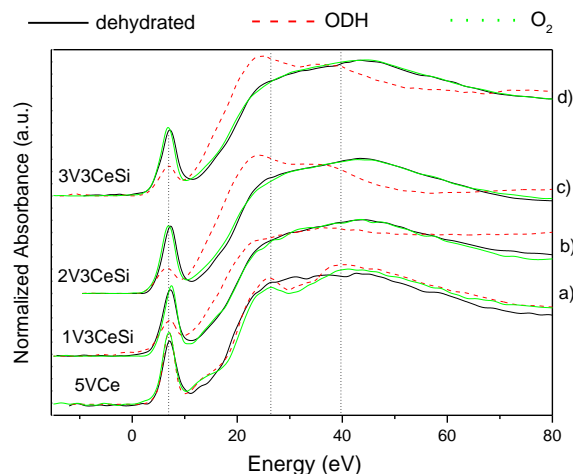


Figura 4. Espectros XANES en el borde-K del V bajo condiciones *in situ* de deshidratación en aire a 300 °C (—), mezcla DHO ($\text{O}_2+\text{C}_2\text{H}_6+\text{He}$) a 800 °C (- - -) and mezcla de gases O_2+He a 800 °C (•••).

Sin embargo, la presencia de sílice como soporte para la ceria modifica el comportamiento de la interfaz de ceria-vanadia. A diferencia del sistema binario VCe, en los sistemas $x\text{V3CeSi}$ si tiene lugar la reducción de las especies de vanadio al aumentar la temperatura, como lo demuestra el desplazamiento hacia menores energía de la posición del borde de absorción y la disminución de intensidad del preborde (espectros rojos en la Figura 4). Este proceso de reducción es reversible, y la vanadia recupera su estado inicial cuando se elimina el etano de la alimentación de gases (espectros verdes en la Figura 4). La exposición a la mezcla de reacción DHO resulta nuevamente en la reducción a V^{4+} . Este comportamiento se observó para todos los contenidos de vanadio, aunque los rasgos característicos del XANES están mejor definidos al aumentar el contenido, lo que indica que se obtienen dominios de vanadio más grandes al aumentar el contenido de vanadio. Por lo tanto, el XANES evidencia la reducción y cierto grado de polimerización de las especies de óxido de vanadio durante la reacción de DHO.

Para examinar también la evolución de los centros de Ce y la influencia del V en sus propiedades redox, se analizó el borde de absorción L₃ del Ce en las mismas condiciones.

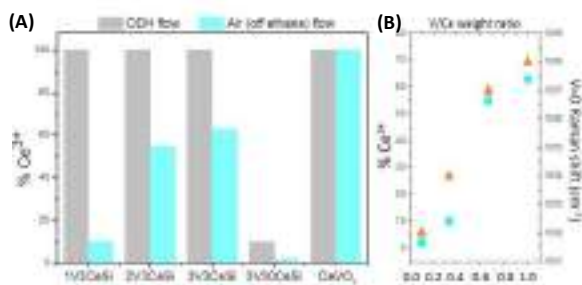


Figura 5. (A): % de Ce³⁺ calculado a partir de los espectros XANES en el borde L₃ del Ce bajo diferentes condiciones *in situ* a 800 °C: (gris: bajo la mezcla DHO, azul: en aire al eliminar C₂H₆ de la mezcla). (B): % de Ce³⁺ bajo aire (!) vs. la relación en peso V:Ce y la posición del modo Raman V=O en los catalizadores usados (7).

La figura 5A muestra la evaluación del estado de oxidación. Inicialmente, las muestras deshidratadas presentan centros Ce⁴⁺. En condiciones de reacción, se detecta la reducción de las especies de Ce al aumentar la temperatura. En 1V3CeSi, este proceso de reducción es reversible recuperando el estado inicial de cerio (Ce⁴⁺) cuando el etano se elimina de la corriente de gas. A medida que aumentaba la carga en V, el grado de reoxidación al eliminar el etano es menor, detectándose mayor proporción de centros Ce³⁺, lo que indica que el V está vinculado a la estabilización de las especies Ce³⁺, bloqueando el juego redox Ce³⁺/Ce⁴⁺. Así, en el catalizador 3V3CeSi se observó un contenido del 35% Ce⁴⁺ en aire a 800 °C en comparación con el 100% observado para 1V3CeSi (Figura 5A). En el caso de la muestra con mayor contenido de ceria, 3V30CeSi, el proceso de reducción del Ce en condiciones de reacción ocurre en menor medida. Parece así que la formación de Ce³⁺ es promovida por el contacto con el vanadio y sólo los centros en la interfase con entidades de vanadia son susceptibles de reducción. En esta muestra, el grado de reducción es reversible en gran medida cuando se expone al aire.

Es decir, el juego redox de Ce está íntimamente ligado a su interacción con V. Por ello, también se examinó la referencia de una fase pura de vanadato de cerio, donde Ce está en el estado reducido 3+ (Figura 5 A). La eliminación de etano de la mezcla gaseosa no conduce a ningún grado detectable de reoxidación. Esto es consistente con la formación irreversible de CeVO₄.

Nuestros estudios previos [6] sobre vanadia soportada en ceria bulk muestran que el vanadio se estabiliza en su mayor estado de oxidación (+5) y es la ceria quien está directamente involucrada en el proceso redox. Al calentar o durante la reacción, la vanadia reacciona con el soporte de ceria formando una fase CeVO₄. Por tanto, en el sistema binario, el ciclo redox para la deshidrogenación oxidativa parece así asociarse con el Ce, en lugar de con los sitios de V. El vanadio permanece en su estado completamente oxidado bajo todas las condiciones exploradas. Varios trabajos teóricos han demostrado que el par redox Ce³⁺/V⁵⁺ es siempre más estable que un par redox Ce⁴⁺/V⁴⁺[2,3].

En los sistemas ternarios donde la ceria se soporta sobre sílice, la reacción de estado sólido entre la ceria y la vanadia se inhibe. Esto sugiere que la interacción de la sílice con la ceria afecta a su reactividad estructural. Los resultados de Raman y XANES indican que el óxido de vanadio se dispersa molecularmente sobre el CeO₂ pero no se detecta la fase vanadato. Por lo tanto, a pesar de existir una interacción del V con los sitios de Ce vecinos en los sistemas ternarios V-Ce-Si, los resultados sugieren que la estabilización de los centros de V⁵⁺ mediante la formación de una fase CeVO₄ promovida bajo condiciones DHO se ve inhibida por la sílice subyacente. En el sistema ternario, tanto los centros de vanadio como de cerio experimentan cambios redox reversibles durante la reacción. Al aumentar el contenido de V, se detecta algo de polimerización durante la reacción de DHO, como indican los resultados XANES y Raman.

La reducción a Ce³⁺ durante la reacción de DHO tiene lugar en la interfase con vanadio, por lo que en la muestra con mayor contenido de cerio donde disminuye el número de contactos (3V30CeSi), solo se observa una reducción parcial. La reoxidación a Ce⁴⁺ cuando se elimina el etano de la mezcla de gases depende de la naturaleza de la interfaz entre ambos metales; en una fase másica de vanadato, el Ce³⁺ no cambia y el vanadio permanece en estado 5+, se inhibe su reducción. Esto es diferente para la vanadia en ceria soportada sobre sílice, donde la reoxidación a Ce⁴⁺ se detecta en diferentes grados. La carga de vanadio determina el grado de reducción: en la muestra 1V3CeSi, el contenido de Ce⁴⁺ en aire es casi del 100%, mientras que para el 3V3CeSi alcanza el 35%. Sin embargo, el grado de oxidación alcanzado en el aire no disminuye linealmente con el contenido de vanadio, esto sugiere que hay más de un tipo de especies superficiales de vanadio con diferente reactividad;

es decir, especies de vanadia superficial monomérica y polimérica. Por lo tanto, las diferentes interfaces V-O-Ce tienen un comportamiento redox diferente. A bajas relaciones de V-Ce, el grado de reoxidación de la ceria es significativamente mayor. Esto puede deberse a una interacción más íntima del vanadio con la ceria. Ésta disminuye al aumentar la relación V:Ce debido a la polimerización de la vanadia, como evidencia el desplazamiento hacia el azul del modo Raman del grupo vanadilo (Figura 5B). La polimerización de la vanadia aumenta la relación de población V-O-V a V-O-Ce con respecto a las especies monoméricas. Los resultados sugieren que los contactos entre las especies monoméricas de vanadio y las entidades de ceria dispersas son más reactivas (Figura 6) y los centros Ce se oxidan más fácilmente cuando se elimina el etano de la corriente (Figura 5). Sin embargo, la selectividad a eteno mejora con la polimerización de la vanadia (Figura 6).

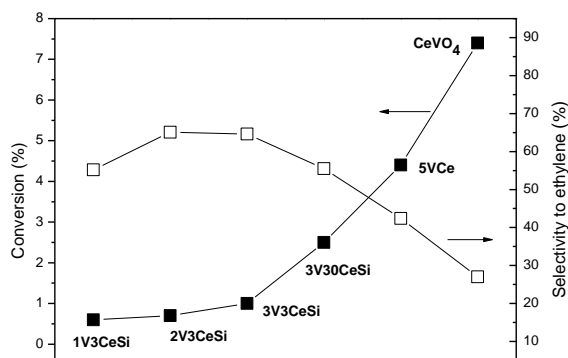


Figura 6. Conversión de etano y selectividad a etileno a 575 °C (cond. diferenciales).

Por tanto, la labilidad de los oxígenos de la interfaz V-O-Ce es un factor clave que determina la selectividad hacia el producto de reacción deseado, etileno, y es necesario modular su reactividad para evitar dar lugar a productos de oxidación total. En la muestra 3V30CeSi, en comparación con la 3V3CeSi, la optimización de los contactos Ce-V promueve una mayor dispersión de vanadio. Este catalizador alcanza un mayor grado de conversión mientras mantiene el mismo grado de selectividad a etileno que el sistema 1V3CeSi.

4. Conclusiones

La química interfacial V-O-Ce se ve afectada por el sustrato de sílice. Tal interacción define la reactividad y la selectividad en la reacción de DHO. Diferentes contactos en la interfaz con especies de vanadio definirán diferentes procesos redox. La interacción de entidades bulk de CeO₂ con las especies de vanadio da lugar a la

formación de vanadato que inhibe el par redox de V. Estos centros son muy activos hacia la oxidación total del etano. Sin embargo, dominios de ceria más pequeños obtenidos al dispersarla sobre el soporte de sílice no sufren esta reacción de estado sólido lo cual, da como resultado nuevos contactos con un comportamiento diferente donde participan tanto el vanadio como el cerio. De esta forma, es posible aumentar la selectividad hacia el producto de deshidrogenación evitando la oxidación total del hidrocarburo.

El alcance de la participación y la reactividad depende de la dispersión de las especies de ceria y vanadio. Las especies poliméricas de vanadio son más selectivas al eteno que las especies monoméricas cuando la vanadia está soportada sobre ceria que presenta una relación epitaxial con la sílice subyacente. Esta epitaxia influye en las propiedades de los dominios 3D-Ce relativamente pequeños que modifican la labilidad de los oxígenos de red y, por lo tanto, su interacción con la vanadia. Esto determina a su vez el tipo y la distribución de la especie V-O-Ce, que podría ser la razón de la variación en la reactividad y la selectividad.

5. Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero del gobierno español a través del proyecto CTQ2014-57578-R y del proyecto de la Comunidad de Madrid Alcones, S2013/MAE2985. Agradecemos al SRS por el acceso a sus instalaciones (líneas 9.3 y 7.1). A.I.-J. agradece al CSIC por el proyecto PIM-2014-201480I012.

6. Referencias

- [1] Gärtner, C. A.; van Veen, A. C.; Lercher, J. A. *ChemCatChem* (5) 2013, 3196.
- [2] Wu, XP.; Gong, XQ. *J. Am. Chem. Soc.* (137) 2015, 13228.
- [3] Kropp, T.; Paier, J.; Sauer J. *J. Am. Chem. Soc.* (136) 2014, 14616.
- [4] Bañares, M. A.; Martínez-Huerta M.V.; Gao, X.; Fierro, J. L. G.; Wachs, I. E. *Catalysis Today*, (61) 2000, 295.
- [5] Taylor, M. N.; Carley, A. F.; Davies, T. E.; Taylor, S. H. *Top. Catal.* (52) 2009, 1660.
- [6] Martínez-Huerta, M.V.; Coronado, J.M.; Fernández-García, M.; Iglesias-Juez, A.; Deo, G.; Fierro, J.L.G.; Bañares, M.A. *J. Catal.* (225) 2004, 240
- [7] Overbury, S. H.; Huntley, D. R.; Mullins, D. R.; Glavee, G. N. *Catal. Letter* (51) 1998, 51, 133
- [8] Baron, M.; Abbott, H.; Bondarchuk, O.; Stacchiola, D.; Uhl, A.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J.; Popa, C.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* (48) 2009, 8006.

CATALIZADORES Ni/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ} PARA EL REFORMADO DE METANO CON VAPOR DE AGUA

Fernando Mariño^a, Graciela Baronetti, Luis Alemany^b, Ignacio Iglesias^{a,*}

^a *Laboratorio de Procesos Catalíticos, ITHES (UBA-CONICET)/Departamento de Ingeniería Química /Facultad de Ingeniería/Universidad de Buenos Aires, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina*

^b *Tecnologías de Procesos Catalíticos (PROCAT)/Departamento de Ingeniería Química /Facultad de Ciencias/Universidad de Málaga, Málaga, España*

*E-mail: iiglesias@fi.uba.ar

Resumen

El reformado de metano con vapor de agua (MSR) puede ser llevado a cabo en condiciones de reacción suaves, i.e. baja temperatura, presión y contenido de agua en la alimentación, con catalizadores de níquel soportado en ceria dopada con zirconio. Se prepararon sólidos con contenido de Ni y Zr variable, que fueron caracterizados por diversas técnicas (DRX, BET, H₂-RTP, Raman, XPS, quimisorción de H₂). Luego, los mismos fueron evaluados en reacción a 600°C, 1 bar y relación de alimentación agua/metano estequiométrica. Se encontró que un contenido intermedio de Zr de 15 %at. mejoró la reducibilidad del sólido y dio lugar a una mayor dispersión de la fase metálica. En cuanto al contenido de Ni, 5 % p/p fue la carga que optimizó el área metálica dando lugar a la mejor performance en reacción. Los catalizadores mostraron una baja formación de carbón y resultaron estables, alcanzando conversiones de metano del 70 % y rendimientos a hidrógeno del 65 %.

Palabras clave: reformado de metano con vapor de agua, níquel, ceria, zirconia

Abstract

Methane steam reforming (MSR) may be conducted in mild reaction conditions, i.e. low temperature, pressure and water content in the feed, using nickel catalysts supported on zirconium-doped ceria. The solids were prepared with varied Ni and Zr content and were characterized by different techniques (XRD, BET, H₂-TPR, Raman, XPS, H₂-chemisorption). Then, they were evaluated in reaction at 600 °C, 1 bar and stoichiometric water/methane feed ratio. It was found that an intermediate ZR content of 15 %at. improved the reducibility and favored a greater metallic dispersion. As regards the Ni content, 5 %wt. was the optimum nickel loading for metallic area which allowed the best catalytic performance. The catalysts showed low coke formation and were stables, reaching methane conversions of 70 % and hydrogen yields of 65 %.

Keywords: methane steam reforming, nickel, ceria, zirconia

1. Introducción

El reformado de metano con vapor de agua (MSR) es una reacción altamente endotérmica cuyos catalizadores tienen severos problemas de desactivación, principalmente por formación de carbón [1]. La endotermicidad obliga a trabajar a temperaturas elevadas, típicamente por encima de 700 °C, mientras que para evitar la deposición de carbón, se suele alimentar el reactor con relaciones vapor/metano (R) cercanas a 3. Para disminuir los costos inherentes a estas condiciones operativas, resulta deseable desarrollar catalizadores activos y estables en condiciones de reacción más suaves [2].

Una de las líneas de trabajo en este sentido es el empleo de níquel como fase activa debido a su buen desempeño y bajo costo, reemplazando el típico soporte de alúmina por ceria (CeO_2), cuya movilidad de oxígeno le permite la rápida gasificación de precursores de coque y elevados rendimientos en el MSR [3]. Por otro lado, el Zr es un reconocido dopante para la mejora de la movilidad de oxígeno en esta clase de óxidos [4].

En el presente trabajo, se estudió una serie de óxidos de cerio dopados con Zr hasta un 35 %at. Luego, el efecto de distintas cargas de níquel fue analizado mediante la preparación de catalizadores con 2, 5 y 10 % p/p. Los sólidos fueron caracterizados por diversas técnicas (BET, DRX, Raman, XPS, H_2 -TPR, Quimisorción de H_2) y evaluados en el MSR a 600 °C y $R = 1$.

2. Experimental

Los soportes de ceria-zirconia fueron preparados a partir de los nitratos correspondientes por coprecipitación mediante la descomposición térmica de la urea, empleando una relación urea/cationes de 10 a 1 [5]. Los precursores se secaron a 70 °C durante una noche y luego fueron calcinados a 450 °C para la obtención de los soportes $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ con contenidos de Zr de 5, 15, 25 y 35 %at. Los catalizadores, nombrados como $\gamma\text{Ni}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$, se obtuvieron por impregnación de nitrato de níquel de los soportes, con soluciones cuya concentración fue calculada para obtener 2, 5 y 10 % p/p. Éstos fueron secados y calcinados a 600 °C.

Las superficies BET fueron determinadas con un sortómetro ASAP 2020 de Micromeritics empleando N_2 a -196 °C. Los ensayos de DRX fueron realizados en un difractómetro Siemens D-501 con monocromador Johansson Ge (111), radiación CuK alpha, 45 kV and 35 mA. Los

espectros Raman fueron obtenidos en un equipo DXR Raman Microscope-Thermo Scientific trabajando con un láser cuya longitud de onda fue 532 nm, a 10 mW de potencia e incorporando un detector CCD. Los espectros XPS se obtuvieron en un equipo Physical Electronic (PHI) 5701 con una fuente de rayos X de Mg y Al.

Los ensayos de H_2 -TPR y quimisorción de H_2 se realizaron en equipo AutoChem II de Micromeritics. Para los ensayos de reducción a temperatura programada, se utilizó una corriente de 4 % H_2/Ar alcanzando 1000 °C con una rampa de 10 °C/min. Para la determinación de áreas metálicas en los catalizadores, se utilizó la quimisorción de H_2 a -80 °C, habiéndose previamente reducido las muestras a 500 °C [6].

Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo isotérmico a 600 °C, $R = \text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$ y $W/F = 1.2$ mg min/Nml. El tiempo de evaluación fue en todos los casos 4 h ya que resultó suficiente para la estabilización de la conversión y de las selectividades. Los gases fueron analizados por medio de cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo Shimadzu GC 14-B, equipado con detectores TCD y FID. Las definiciones de conversión, selectividades y rendimientos fueron las habituales.

3. Resultados y discusión

3.1. Soportes $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$

La Figura 1 muestra los difractogramas de los soportes preparados. Hasta un contenido de zirconio de 15 %at. Inclusive, se observaron únicamente las reflexiones típicas de la fase cúbica fluorita característica de la ceria mientras que para los sólidos con $x = 25$ y 35, se observaron además reflexiones de la zirconia tetragonal.

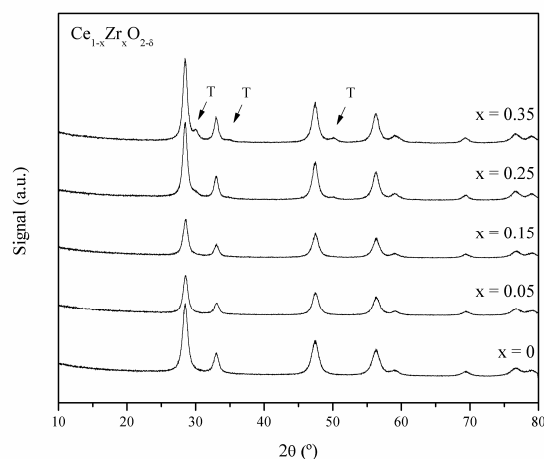


Figura 1. DRX de los soportes $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$.

En la Tabla 1 se encuentran los parámetros de celda determinados y el diámetro de cristalita calculado a partir de la reflexión principal, utilizando la ecuación de Scherrer. Pudo observarse que hasta un 15 %at., rango en el cual sólo se observaron reflexiones de la estructura cúbica, el parámetro de celda disminuyó con el incremento del contenido de Zr, sugiriendo la inserción del Zr^{4+} de menor radio en la red fluorita. En cuanto al diámetro de cristalita, éste resultó aproximadamente 15 nm a bajos contenidos de Zr, mientras que ascendió a 20 nm para $x > 15$.

Tabla 1. DRX y BET de los soportes $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$

| Soporte | aDRX (Å) | d (nm) | S _{BET} (m ² /g) |
|--|----------|--------|--------------------------------------|
| CeO _{2-δ} | 5.420 | 15 | 100.1 |
| Ce _{0.95} Zr _{0.05} O _{2-δ} | 5.414 | 16 | 90.4 |
| Ce _{0.85} Zr _{0.15} O _{2-δ} | 5.405 | 15 | 87.7 |
| Ce _{0.75} Zr _{0.25} O _{2-δ} | 5.426 | 19 | 85.8 |
| Ce _{0.65} Zr _{0.35} O _{2-δ} | 5.422 | 20 | 84.7 |

En la Figura 2 se muestran los perfiles de reducción con H₂ para los soportes.

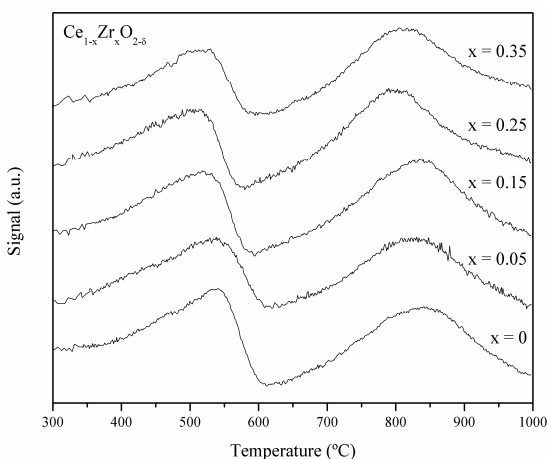


Figura 2. H₂-TPR de los soportes $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$.

Pudieron observarse dos regiones de reducción diferenciadas: una a baja temperatura (BT), asociada al oxígeno lábil/superficial y otra a alta temperatura (AT), asociada al oxígeno *bulk*. En la Tabla 2 se encuentran las temperaturas de los máximos consumos de hidrógeno en cada región y los moles consumidos en éstas. Pudo observarse que el consumo de hidrógeno en la región BT tuvo su correspondencia con el área BET de los soportes, en acuerdo con su carácter superficial, mientras que el consumo de hidrógeno en la región AT fue promovido por el agregado de Zr.

De la superposición de ambos efectos se encontró un mínimo consumo de hidrógeno en la muestra con 25 %at. de dopaje. Asimismo, pudo observarse que en las muestras con mayor contenido de Zr, tanto en BT como en AT, la reducción ocurrió a menores temperaturas que en CeO_{2-δ}.

Tabla 2. H₂-TPR de los soportes $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$

| Soporte | BT | | AT | | Total |
|--|--------|------------------|--------|------------------|-------|
| | T (°C) | Consumo (μmol/g) | T (°C) | Consumo (μmol/g) | |
| CeO _{2-δ} | 537 | 843 | 835 | 1398 | |
| Ce _{0.95} Zr _{0.05} O _{2-δ} | 535 | 543 | 824 | 1125 | |
| Ce _{0.85} Zr _{0.15} O _{2-δ} | 519 | 468 | 837 | 1102 | |
| Ce _{0.75} Zr _{0.25} O _{2-δ} | 508 | 419 | 820 | 1078 | |
| Ce _{0.65} Zr _{0.35} O _{2-δ} | 514 | 466 | 812 | 1250 | |

3.2. Catalizadores 5Ni/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ}

Antes de evaluar el efecto de distintas cargas de níquel se estudiaron catalizadores con igual carga metálica (5 % p/p) impregnada en los soportes estudiados en la sección anterior. En la Figura 3 se muestran los patrones de difracción para los catalizadores 5Ni/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ} donde no pudieron apreciarse reflexiones de NiO, indicando una buena dispersión de la fase activa.

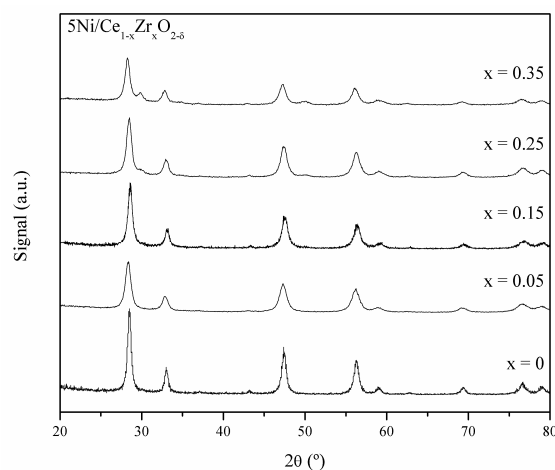


Figura 3. DRX de los catalizadores 5Ni/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ}.

En la Figura 4 se muestran los perfiles de H₂-TPR para estos catalizadores. Pudieron distinguirse en este caso tres regiones: una alta temperatura (AT), nuevamente asociada al oxígeno *bulk* (δ); otra a baja temperatura (BT) donde se observan una serie de eventos solapados

que serán discutidos abajo (α y β') y una región de temperatura intermedia donde se registra un consumo de hidrógeno continuo, sin regreso de la línea de base. En la región de BT tiene lugar la reducción del óxido de níquel, de forma simultánea a la reducción de la ceria superficial (ver Figura 2). Asumiendo que el níquel se reduce en un solo paso [7], la aparición de más de un evento suele ser atribuido a la presencia de partículas con distinto grado de interacción metal-soporte habitualmente llamadas β y γ . Dado que estos eventos se encontraron siempre solapados en nuestras muestras, y en forma simultánea a la reducción de la ceria superficial, se optó por hablar de un único “evento” llamado β' . Adicionalmente, a muy baja temperatura se registró un evento (α) asociado a especies de oxígeno altamente reactivas [8]. En la región intermedia de temperaturas, el consumo continuo de hidrógeno podría estar vinculado a níquel interactuando fuertemente con la ceria, incluso inserto en la red cristalina como fue sugerido por Takeguchi et al. [9].

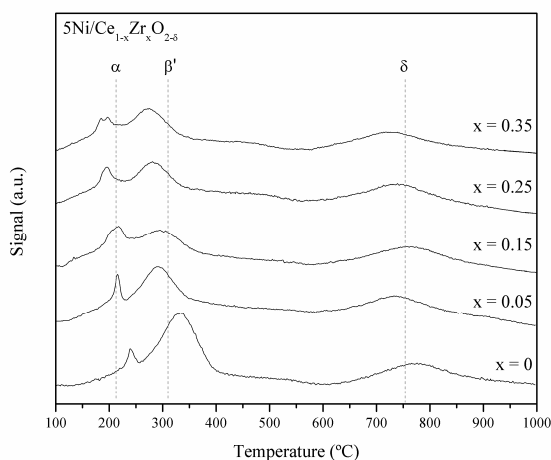


Figura 4. H₂-TPR de los catalizadores 5Ni/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ}.

En la Tabla 3 se muestran las temperaturas y consumos en las regiones mencionadas anteriormente. Pudo observarse que, en comparación a los soportes, la reducción tanto a BT como a AT, tuvo lugar a menores temperaturas indicando la promoción de la reducibilidad por parte del níquel. Asimismo, los consumos de hidrógeno fueron superiores al estequiométrico necesario para reducir completamente el NiO presente en estos sólidos (852 $\mu\text{mol/g}$) demostrando la intervención del soporte en el proceso. Por otra parte, para las muestras soportados en óxidos conteniendo Zr, las temperaturas de los eventos fueron menores que para el catalizador soportado en ceria pura.

Tabla 3. H₂-TPR de los catalizadores 5Ni/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ}.

| Catalizador | α | β' | δ | Total |
|--|----------|----------|----------|-------------------------------|
| | T (°C) | T (°C) | T (°C) | Consumo ($\mu\text{mol/g}$) |
| 5Ni/CeO _{2-δ} | 241 | 325 | 776 | 2769 |
| 5Ni/Ce _{0.95} Zr _{0.05} O _{2-δ} | 215 | 285 | 736 | 4698 |
| 5Ni/Ce _{0.85} Zr _{0.15} O _{2-δ} | 213 | 307 | 759 | 3307 |
| 5Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O _{2-δ} | 195 | 300 | 736 | 3656 |
| 5Ni/Ce _{0.65} Zr _{0.35} O _{2-δ} | 190 | 269 | 730 | 2913 |

En la Figura 5 se muestran los resultados de quimisorción de H₂. Pudo observarse que el zirconio tuvo un efecto promotor de la dispersión del níquel, en acuerdo con otros investigadores [10]. En particular, para el contenido intermedio de 15 %at. de Zr, el área metálica resultó máxima y, como será mostrado abajo, el catalizador 5Ni/Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_{2-δ} fue aquel con mejor desempeño en reacción.

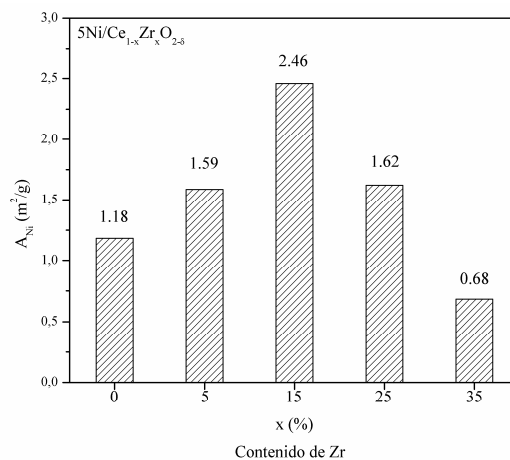


Figura 5. Área metálica de los catalizadores 5Ni/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ}.

En la Tabla 4 se resumen los resultados de actividad en MSR para estos catalizadores, evaluados a 600°C y R = 1.

Pudo observarse que el catalizador 5Ni/Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_{2-δ}, el que presentó mayor disponibilidad de níquel, fue el que tuvo la mayor conversión de metano y rendimiento a hidrógeno.

Tabla 4. Actividad de catalizadores 5Ni/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ} a 600°C y R = 1 (W/F = 1.2 mg min /Nml, y_{CH4} = 13 %, y_{H2O} = 13 %, y_{N2} = 74 %).

| Catalizador | x _{CH4} (%) | S _{CO} (%) | S _{CO2} (%) | Y _{H2} (%) | φ (%) |
|--|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|-------|
| 5Ni/CeO _{2-δ} | 67.4 | 60.8 | 39.6 | 57.5 | 17.4 |
| 5Ni/Ce _{0.95} Zr _{0.05} O _{2-δ} | 67.3 | 58.0 | 36.0 | 53.5 | 19.9 |
| 5Ni/Ce _{0.85} Zr _{0.15} O _{2-δ} | 71.2 | 62.1 | 44.4 | 64.6 | 18.9 |
| 5Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O _{2-δ} | 50.8 | 83.7 | 23.0 | 43.6 | 16.3 |
| 5Ni/Ce _{0.65} Zr _{0.35} O _{2-δ} | 46.3 | 70.3 | 28.9 | 37.8 | 31.5 |

3.3. Catalizadores yNi/Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_{2-δ}

Para analizar el efecto del níquel se prepararon sólidos con menor (2 % p/p) y mayor (10 % p/p) contenido del mismo utilizando el soporte Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_{2-δ}, por ser el que presentó mejores características en el análisis previo, y la ceria pura, con fines comparativos. En la Figura 6 se muestran los difractogramas para estos sólidos, donde pudieron apreciarse las reflexiones del NiO en los catalizadores con 10 % p/p de níquel.

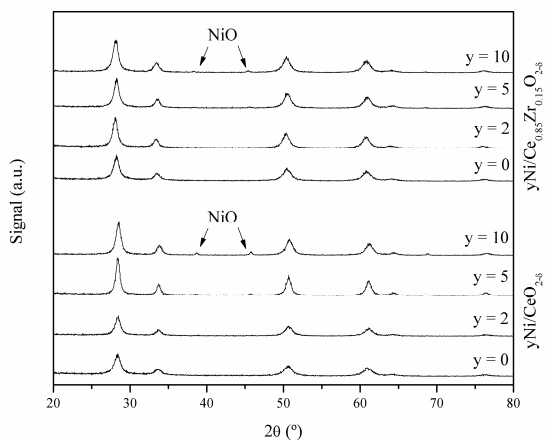


Figura 6. DRX de los catalizadores yNi/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ} (x=0 abajo, x=0.15 arriba).

En la Tabla 5 se encuentran los parámetros de celda calculados a partir de estos ensayos. Pudo observarse que, en los catalizadores con 10 % p/p de níquel, los valores son algo menores, lo que sugiere la inserción del catión níquel en la red.

Asimismo, una creciente interacción Ni-Ce pudo ser corroborada a partir de los resultados de espectroscopía Raman y XPS. Los espectros Raman para estos sólidos se muestran en la Figura 7 mientras que los espectros XPS en la región del Ni 2p 3/2 se muestran en la Figura 8.

Como consecuencia de la inserción del níquel en

sitios cerio, pudo ser observada una creciente intensidad relativa de la banda asociada a vacancias de oxígeno (I₅₇₀/I₄₆₅, representada en la Tabla 5), en acuerdo con las reacciones de sustitución propuestas en literatura [11].

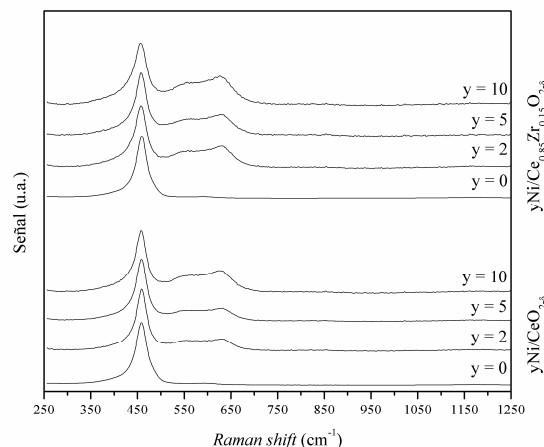


Figura 7. Espectros Raman de los catalizadores yNi/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ} (x=0 abajo, x=0.15 arriba).

Por otra parte, mediante los ensayos de XPS se registró que el pico asociado a Ni²⁺ se movió hacia valores de menor energía (ver Tabla 5), siendo siempre menor a los valores reportados para el NiO aislado [12]. Este resultado también es indicativo de la interacción Ni-Ce en estos sólidos que, como puede ser apreciado en la Tabla 5, también dio lugar a una creciente contribución de níquel reducido, en acuerdo a resultados de otros grupos [13].

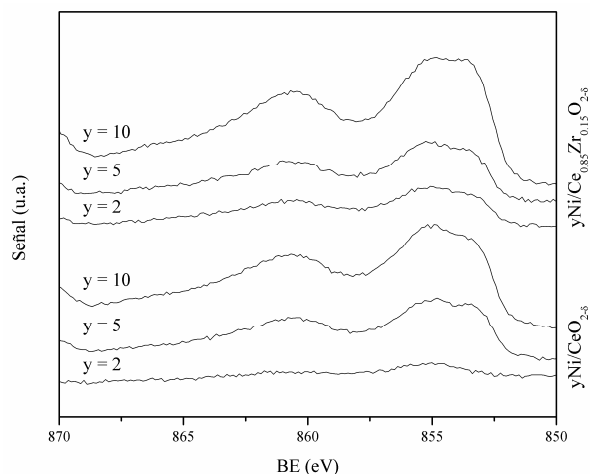


Figura 8. Espectros Raman de los catalizadores yNi/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ} (x=0 abajo, x=0.15 arriba).

Tabla 5. Caracterización de los catalizadores $\gamma\text{Ni}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0, x=0.15$)

| Catalizador | a_{DRX} (Å) | Pico Ni^{2+} (eV) | Área Ni^0 (u.a.) | I_{570}/I_{465} |
|---|-------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| 2Ni/CeO _{2-δ} | 5.411 | 855.1 | 2.2 | 17 |
| 5Ni/CeO _{2-δ} | 5.411 | 854.9 | 6.0 | 18 |
| 10Ni/CeO _{2-δ} | 5.410 | 854.8 | 8.9 | 28 |
| 2Ni/Ce _{0.85} Zr _{0.15} O _{2-δ} | 5.415 | 855.0 | 3.2 | 26 |
| 5Ni/Ce _{0.85} Zr _{0.15} O _{2-δ} | 5.415 | 855.0 | 6.6 | 27 |
| 10Ni/Ce _{0.85} Zr _{0.15} O _{2-δ} | 5.412 | 854.8 | 17.5 | 35 |

En la Tabla 6 se encuentran los resultados de los ensayos de quimisorción de hidrógeno. Pudo ser observado que los catalizadores con carga intermedia de níquel (5 % p/p) presentaron máxima área metálica. Resultados similares fueron reportados por Dong et al. [14] quienes al estudiar cargas de níquel entre 1 y 30 % p/p encontraron un máximo en A_{Ni} para 20 % p/p. En la Tabla 6 se encuentran también los resultados de la evaluación catalítica de estos sólidos. Pudo ser observado que el sólidos de contenido intermedio de Ni (5 % p/p) fueron los de mayor actividad, en línea con las áreas metálicas y, en particular, el catalizador 5Ni/Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_{2-δ} fue aquel que presentó mejor desempeño.

Tabla 6. Actividad de los catalizadores $\gamma\text{Ni}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0; x=0.15$) en MSR a 600 °C y R = 1 (W/F = 1.2 mg min /Nml, $y_{\text{CH}_4} = 13$ %, $y_{\text{H}_2\text{O}} = 13$ %, $y_{\text{N}_2} = 74$ %).

| Catalizador | A_{Ni} (m ² /g) | x_{CH_4} (%) | S_{CO} (%) | S_{CO_2} (%) | ϕ (%) |
|---|--|--------------------------|------------------------|--------------------------|---------------|
| 2Ni/CeO _{2-δ} | 0.36 | 38.8 | 54.2 | 48.2 | 42.9 |
| 5Ni/CeO _{2-δ} | 1.17 | 67.4 | 60.8 | 39.6 | 17.4 |
| 10Ni/CeO _{2-δ} | 0.61 | 59.6 | 65.0 | 33.7 | 13.1 |
| 2Ni/Ce _{0.85} Zr _{0.15} O _{2-δ} | 0.89 | 39.9 | 50.2 | 43.1 | 42.8 |
| 5Ni/Ce _{0.85} Zr _{0.15} O _{2-δ} | 2.46 | 71.2 | 62.1 | 44.4 | 18.9 |
| 10Ni/Ce _{0.85} Zr _{0.15} O _{2-δ} | 0.61 | 60.6 | 67.5 | 24.3 | 6.6 |

4. Conclusiones

En el presente trabajo se logró optimizar la composición de un catalizador de níquel soportado en un óxido mixto de ceria-zirconia para su empleo en la reacción de MSR en condiciones suaves. Los soportes y catalizadores

fueron caracterizados por diversas técnicas y evaluados en MSR a 600°C y R = 1. El catalizador con mejor desempeño, 5Ni/Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_{2-δ}, tuvo una conversión de metano de 70 % y rendimiento a hidrógeno de 65 %. El contenido de zirconio en este sólido (15 %at.) dio lugar no sólo a una mejora en la reducibilidad, sino también a un incremento en la dispersión. Por otra parte, se encontró que el contenido intermedio de níquel empleado (5 % p/p) posibilitó un balance adecuado entre distintas especies de níquel a la vez que maximizó el área metálica.

5. Agradecimientos

Ignacio Iglesias agradece a la Fundación Peruilh por su beca doctoral.

6. Referencias

- [1] J. Sehested, *Cat. Today*, 111 (2006) 103.
- [2] S.D. Angeli, G. Monteleone, A. Giaconia, A.A. Lemonidou, *IJHE* 39 (2014) 1979.
- [3] R. Craciun, B. Shereck, R.J. Gorte, *Catalysis Letters*, 51 (1998) 149.
- [4] *Catalysis by ceria and related materials*. A. Trovarelli, Londres, Imperial College Press, 2002.
- [5] M. Jobbágy, F. Mariño, B. Schönbrod, G. Baronetti, M. Laborde, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 1945.
- [6] U. Hennings, R. Reimert, *App. Cat. B*, 70 (2007) 498.
- [7] R. Molina, G. Poncelet, *Journal of Catalysis*, 173 (1998) 257.
- [8] L. Jalowiecki-Duhamel, H. Zarrou, A. D'Huysser, *IJHE*, 33 (2008) 5527.
- [9] T. Takeguchi, S. Furukawa, M. Inoue, *Journal of Catalysis*, 202 (2001) 14.
- [10] H-S. Roh, I-W. Eum, D-W. Jeong, *Renewable Energy*, 42 (2012) 212.
- [11] F. Ye, T. Mori, D.R. Ou, J. Zou, J. Drennan, S. Nakayama, M. Miyayama, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 646.
- [12] M.C. Biesinger, B.P. Payne, L.W.M. Lau, A. Gerson, R.S.C Smart, *Surf. Interface Anal.*, 41 (2009) 324.
- [13] Y. Zhou, J. Zhou, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 9544.
- [14] W-S. Dong, H-S. Roh, K-W. Jun, S-E. Park, Y-S. Oh, *Applied Catalysis A: General*, 226 (2002) 63.

SELECTIVE CATALYTIC PRODUCTION OF VANILLIN FROM ISOEUGENOL USING A SEWAGE SLUDGE DERIVED BIOCHAR AS GREEN CATALYST.

Enrique Rodríguez-Castellón^a, Ana Franco^b, Paula F.P.do Nascimento^c, João F.do Souza^c, Luciane S. de Carvalho^c, Marcelo M. Pedroza^c, Rafael Luque^b

^a*Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071, Málaga, Spain*

^b*Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, E14014, Córdoba, Spain.*

^c*Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brazil.*

*E-mail: castellon@uma.es

Abstract

New methods to reduce and recycle residues have become an urgent goal in a current society with increasing population, with wastewater being among most abundant. Wastewater needs treatment to eliminate its multiple contaminants before its discharge into the pipeline system. Sewage sludge, a byproduct from wastewater treatment, is one of the most abundant residues in urban areas. Its high carbon and ash content makes it an interesting waste to be potentially converted into a catalytic material via carbonisation. In this work we report the use of a sewage sludge biochar as catalyst for the selective oxidation of isoeugenol to vanillin. The catalyst was characterized by elemental analysis, N₂ adsorption at -196 °C, TG-DSC, XRD, XRF, SEM-EDX, XPS and elemental analysis (C,N,H,S,O). The kinetic of the reaction was studied and reveals a maximum conversion after 1 hour of reaction. High conversion (80%) and selectivity to vanillin (65%) were obtained after 1 hour of reaction. Excellent stability was observed after different catalytic reuses increasing the effectiveness of this material. This new methodology pretends to integrate a biomass derived product as an alternative to conventional catalyst.

Keywords: sewage sludge, biochar, oxidation, vanillin, H₂O₂

1. Introduction

A Global population is growing rapidly demanding more energy and natural resources whereas colossal amounts of residues are produced compromising the environmental sustainability. Industrial and domestic wastewater is one of the most abundant residues produced. It must to be treated to eliminate its multiple contaminants before being re-emitted to the pipeline system. Sewage sludge, a by-product, is produced during this process. Its consists on organic components as proteins, carbohydrates or lipids and inorganic matter (ashes) [1,2]. Traditionally sewage sludge has been used in land filling, composting or farmland however stricter legislations and a green mentality force to replace these applications due the hazardous components that might be presented in sewage sludge composition as pathogens, heavy metals, pharmaceuticals or organic pollutants [3-6]. Sewage sludge carbonaceous nature converted this residue in a promising candidate to obtain biochar. Raw materials as wood, coal, shell or coconut are commonly used however the high production of sewage sludge is a remarkable advantage over common precursors. Inorganic elements as Ca, Fe, Mg, Na, P and Si can be found in its composition [7]. These elements are present as metal oxides so they could play a role as a potential catalyst to perform different reactions in fine chemistry.

Vanillin is a flavouring and aromatic compound wide spread in cosmetic, pharmaceutical, food and chemistry industry among others [8]. Due the long and expensive natural extraction from vanilla bean [9], Riedel process is the most employed chemical pathway to produce it [10-11]. This methodology is indeed effective, but however, it is not friendly environment and the vanillin produced by this pathway is considered as a low quality. Nowadays the necessity of use natural produces has forced to develop alternative synthetic routes to produced chemical and materials in a more sustainable way. Biotechnological process was investigated in the production of vanillin however is still existing limitations such as high cost, difficult purification of the final product or long production times which make this approach not commercial competitive [12-13].

Lignin derived products as eugenol, isoeugenol and ferulic acid were used as substrate to produced vanillin by a simple oxidation pathway due they similar structure. So far photocatalysts as TiO_2 were wide employed to produce vanillin

however a low selectivity to vanillin was reported.

In this work we report the production of sewage sludge derived biochar to be used as a catalyst. Biochar obtained from Tocantins region in Brazil its rich in iron so it is a promising candidate to be used as an alternative green catalyst. Selective oxidation of isoeugenol to vanillin was tested as model reaction. This new methodology pretend to integrate a biomass-derived product as an alternative to conventional catalyst due its high production and not preparation steps require to have a catalytic active material.

2. Experimental

Sewage sludge from city of Palmas (Tocantins, Brazil) was employed to obtain biochar. Sewage sludge was dried in an oven at 70 °C for 24 hours and then it was submitted to a thermal treatment at 500 °C with a nitrogen flow rate of 50 mL/min. A stainless steel rotary cylinder reactor with a length of 100 cm and a capacity to process up 1kg of biomass/h was used to obtain the biochar. Sewage sludge biochar was washed with dichloromethane (purity 99.5%), hydrated ethanol and distilled water to eliminate drifts of bio-oil aerosol from the pyrolysis process. Dichloromethane (50 mL) was added to 10 g of biochar under magnetic stirring from 30 minutes at room temperature and then was vacuum filtered. This procedure was repeated there times. Material obtained was washed with 100 mL of hydrated ethanol for 30 minutes under magnetic stirring at 60 °C and filtered under vacuum. This step was performed in order to remove dichloromethane from charcoal. During filtration distilled water was added to biochar until pH of the filtrate approached 6.5. To finish the process biochar was dried in an oven at 100 °C for 24 hours.

Material were characterization by using N_2 physisorption, thermogravimetric analysis (TG-DCS), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and elemental analysis.

Catalytic test: In a typical experiment, acetonitrile (8 mL), H_2O_2 (50% v/v, 1.2 mL), isoeugenol (5 mmol) and 100 mg of catalyst were heated at 90 °C under continuous stirring in a carousel place station. Samples were filtrated and analysed by GC Aligent 7890 fitted with a capillary column Petrocol 100 m x 0,25 mm x 0.5 μm and flame ionization detector (FID). The final results were confirmed by GC-MS.

3. Results and discussion

Sewage sludge from wastewater treatment was carbonized to produce biochar (CLB). Pyrolysis was performed under N₂ flow to obtain a carbon rich solid material. Different characterization techniques were employed to study biochar properties and its subsequent used as a green catalyst to perform the selective oxidation of isoeugenol to vanillin.

Biochar elemental composition depends on sewage sludge and wastewater treatment [14]. Pyrolysis change biochar composition due the elimination of volatile compounds and biodegradable materials meanwhile inorganic elements present on it increased [15]. Elemental analysis (C: 23.98%, H: 1,85%, N: 2.80%, S: 2.29%) confirmed a relative low carbon percentage in CLB due the lost of carbonaceous fraction during pyrolysis, but similar to other biochars derived from water sludges. Nitrogen, sulphur and phosphorous presented depend on wastewater treatment and its concentration normally decreased with the increase of pyrolysis temperature. However CLB presents a relevant percentage in its composition. TG-DCS and TG-DTG data showed the composition changes in biochar after pyrolysis. Biodegradable material fraction decomposes at 200-300 °C while organic polymers and non degradable material occur at 300-450 °C.

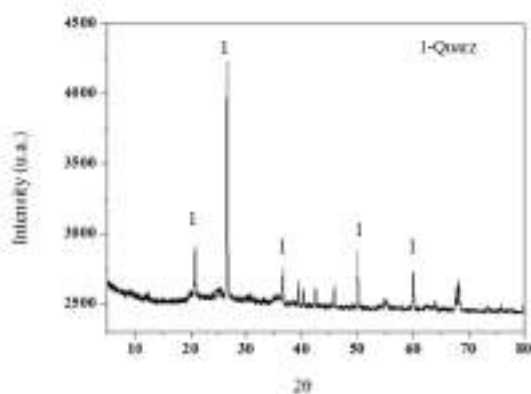


Figure 1. XRD pattern of sewage sludge derived biochar (CLB)

Table 1. Chemical composition of biochar derived from sewage sludge (CLB) (% mass) using X-Ray Fluorescence (XRF)

| Elements | CLB |
|--------------------------------|-------|
| Fe ₂ O ₃ | 39,95 |
| SiO ₂ | 26,41 |
| Al ₂ O ₃ | 14,15 |
| SO ₃ | 10,03 |
| P ₂ O ₅ | 3,67 |
| CaO | 1,87 |
| TiO ₂ | 1,58 |
| ZnO | 0,63 |
| ZrO ₂ | 0,53 |
| Others | 1,18 |

Others: K₂O, Cr₂O₃, CuO, NiO, MnO, SrO

XRD pattern of CLB showed a characteristic peaks corresponding to high crystalline quartz structure. Not carbon structure was observed due the high ashes concentration in sewage sludge. Inorganic composition was investigated by X-ray fluorescence (Table 1). Multiple metal species were detected showing a relevant inorganic composition in CLB. Alumina and silica are present in a high percentage however iron is the most abundant which indicate that sewage sludge used is a high riches ferric material. Other minor elements were also detected in the analysis. Due the high metal species present in CLB is crucial to investigated how they are dispose trough the material surface. XRF analysis (Figure 1) showed an excellent dispersion for all element and not agglomerated were presented.

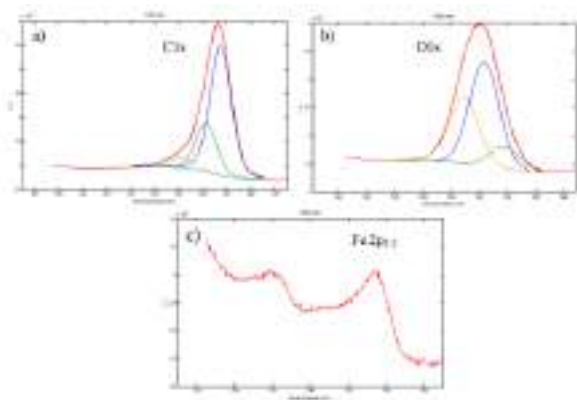


Figure 2. XPS spectra of a) C 1s, b) O 1s, c) Fe 2p_{3/2} for CLB

XPS analysis is showed in Figure 2. C 1s spectra present three peaks related to different carbon species including carbon (284.5 eV), carbon present as COC (285.7 eV) and C=O (287.7 eV). Metal oxides found in biochar can be confirmed by a characteristic peak (530.3 eV) in the O 1s spectra. Other peak belong to C-O-H are also present (533.5 eV). Different metal species were studied as alumina, silica and iron due its high concentration in CLB. Iron is the most relevant metal found in sewage sludge derived biochar so its analysis by XPS is mandatory. Fe 2p spectra present a intense peak (711.2 eV) and a characteristic satellite peak corresponding to a typical hematite phase (Fe₂O₃).

Pyrolysis process changes biochar surface due the loss of volatile and biodegradable compounds. CLB shows a BET surface area of 2.9 m² g⁻¹ with a pore diameter of 27 nm and 0.019 cm³ g⁻¹.

The aim of this work is used CLB material as an alternative and green catalyst to perform the selective oxidation of isoeugenol to vanillin using hydrogen peroxide as oxidizing agent. Blank reaction was firstly run observing a low conversion and a low selectivity to vanillin after 1 hour of reaction.

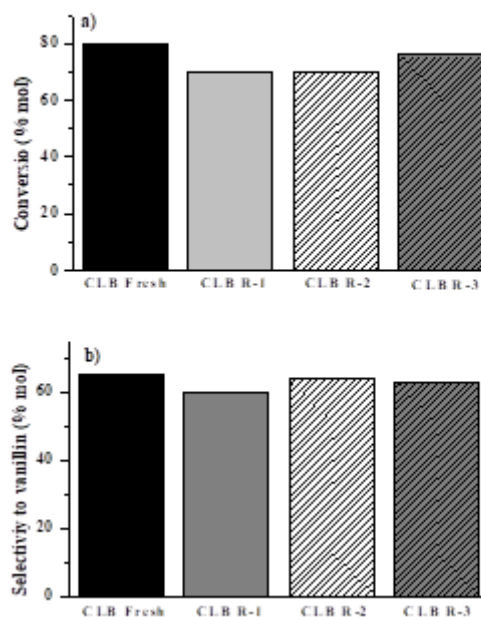
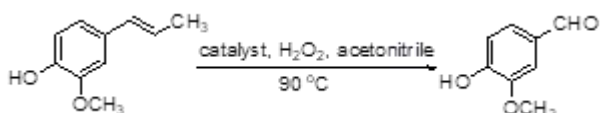


Figure 3. Catalytic activity comparison in terms of conversion (a) and selectivity (b) after catalyst reuses at 1 hour of reaction.

Sewage sludge derived biochar (CLB) was tested in optimal condition observing a significant increase in the conversion (80%) and an excellent selectivity to vanillin (65%) CLB stability was studied in different catalytic reuses (Figure 3). Conversion and selectivity remains after the fourth reuse indicating the high stability of CLB in the reaction.

4. Conclusions

Sewage sludge derived biochar was used as a green catalyst in the selective oxidation of isoeugenol to vanillin. Fe₂O₃ present in its composition make possible to perform oxidation reactions. Isoeugenol, a biomass derived product was used as a precursor to obtain selectively vanillin. High conversion and excellent selectivity were obtained using H₂O₂ as oxidizing agent. Biochar could be used in multiple catalytic cycles preserving its activity. This work is a clearly example of the use of a biomass derived material, sewage sludge, to be used as a green catalyst in the production of a high value product, vanillin.

5. Acknowledgements

Authors gratefully acknowledge MINECO in Spain for funding under projects CTQ2014-56422-P, CTQ2015-68951-C3-3R and CTQ2016-78289-P and FEDER funds.

6. References

- [1] J. Alvarez, M. Amutio, G. Lopez, I. Barbarias, J. Bilbao, M. Olazar, *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 173.
- [2] M. Tytła, K. Widziewicz, E. Zielewicz, *Environmental Technology* 37 (2016) 899.
- [3] S. Dumontet, A. Scopa, S. Kerje, K. Krovacek, *Journal of the Air & Waste Management Association* 51 (2001) 884.
- [4] P Moore, *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems* 12 (2003) 1.
- [5] K. Bondarczuk, A. Markowicz, Z. Piotrowska-Seget, *Environment international* 87 (2016) 49.
- [6] M. Włodarczyk-Makufa, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 1184.
- [7] S.S.A. Syed-Hassan, Y. Wang, S. Hu, S. Su, J. Xiang, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 80 (2017) 888.
- [8] M. Fache, B. Boutevin, S. Caillol, *European Polymer Journal* 68 (2015) 488.
- [9] M.J. Dignum, I. Kerler, R. Verpoorte, *Food Reviews International* 17 (2001) 119.
- [10] P.C.R. Pinto, E.A.B. da Silva, A.E. Rodrigues, In *Biomass Conversion*; Springer, 2012.
- [11] W.B.Huang, C.Y. Du, J.A. Jiang, J.-A.; Y.F. Ji, *Research on Chemical Intermediates* 39 (2013) 2849.
- [12] S. Serra, C. Fuganti, E. Brenna, *Trends in Biotechnology* 23 (2005) 193.
- [13] D. Hua, C. Ma, S. Lin, L. Song, Z. Deng, Z. Maomy, Z. Zhang, B. Yu, P. Xu, *Journal of Biotechnology* 130 (2007) 463.
- [14] K.Y. Chan, Z. Xu, *Biochar for environmental management: science and technology* 1 (2009) 67.
- [15] M.K. Hossain, V. Strezov, K.Y. Chan, A. Ziolkowski, P.F. Nelson, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 223

SÍNTESIS “VERDE” DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE PARA LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES.

Esteban G. Gioria, Antonella Giorello, Fernanda A. Marchesini, Laura B. Gutierrez*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Santa Fe, Argentina

**e-mail: lbgutier@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

A partir de la síntesis de nanopartículas de cobre (CuNP) siguiendo dos protocolos distintos: (i) uno ecológico en medio acuoso y otro (ii) que emplea dietilenglicol (DEG) como solvente, se propone la conformación de catalizadores Cu/SiO₂ por impregnación húmeda en sílice Aerosil 300[®]. Con fines comparativos también se preparó un tercer catalizador a partir del método convencional de mezcla mecánica de CuO con SiO₂. Los catalizadores fueron testeados en el rango de 300 a 500 °C en la Reducción Catalítica Selectiva de NO_x con H₂, reacción con interés ambiental.

Los materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), ciclos de reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopia de fluorescencia de rayos X, espectroscopia laser Raman y superficie específica BET.

El catalizador preparado a partir de la suspensión acuosa de CuNP resultó activo y selectivo a 300°C, la menor temperatura analizada, mientras que el preparado con las CuNP suspendidas en DEG presentó actividad a alta temperatura. La mezcla mecánica arrojó menor rendimiento en la reacción e inactividad a 300 °C. El tamaño de las partículas soportadas, en conjunto con el grado de interacción metal-soporte serían las responsables de los comportamientos catalíticos.

Palabras clave: nanopartículas de cobre, síntesis verde de nanopartículas, RCS-NO_x con H₂.

Abstract

In this work, the synthesis of Cu/SiO₂ catalysts by wet impregnation of copper nanoparticles (CuNP) suspensions over commercial Aerosil 300[®] was proposed. Two different protocols for the CuNP synthesis was carried out: (i) a green one, using water as solvent and (ii) other one involving ethylene glycol as solvent. To confirm the advantages of this preparation procedure, a third catalyst was prepared by the conventional mechanical mixing of CuO with SiO₂. The catalysts were tested in the range from 300 to 500 °C for the Catalytic Selective Reduction of NO_x with H₂, reaction of environmental interest.

All material were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature programed reduction cycles (TPR), fluorescence of X-rays spectrometry, laser Raman and N₂ absorption for specific surface BET measurements.

The catalyst prepared from the aqueous suspension resulted active and selective at 300 °C, the lowest temperature analysed. While, the solid synthesized with the CuNP suspended in DEG presented activity at high temperature. The metal-support mechanical mixture showed a lower yield and inactivity at 300 °C for the tested reaction. The size of the supported particles and the degree of metal - support interaction would be the cause of the catalytic behaviours.

Keywords: copper nanoparticles, nanoparticle green synthesis, H₂ - SCR-NO_x.

1. Introducción

La incorporación de la fase activa que resulte altamente dispersa sobre un soporte catalítico es un desafío. Los métodos de preparación convencionales son diversos, entre los que se encuentra la impregnación por humedad incipiente, impregnación con exceso de solución precursora, co-precipitación, mezcla mecánica, intercambio iónico, entre otros.

Por otro lado, las ventajas de los materiales catalíticos nanoparticulados están bien documentadas y la síntesis de un catalizador a partir de una suspensión del material activo con tamaño nanométrico podría resultar ventajoso frente a los métodos convencionales [1], [2], [3], [4]. Dentro de la síntesis de NPs existen numerosos protocolos, entre los cuales la reducción química del precursor metálico en solución es el más promisorio [1], [5].

Por otro lado, las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) implican una problemática actual en crecimiento, en concordancia con el incremento en el consumo de fuentes fósiles de energía. Las emisiones de estos gases contribuyen a la polución del aire y son causantes de diversos problemas tales como la lluvia ácida, el smog fotoquímico, el efecto invernadero, entre otros [6], [7].

Entre las alternativas para su mitigación, la reducción catalítica selectiva (RCS) de los óxidos de nitrógeno es considerada como una tecnología efectiva para convertirlos en nitrógeno. Los sistemas catalíticos estudiados son diversos, sin embargo, la mayoría se conforman con metales nobles; es por ello que en la actualidad existe un creciente interés en continuar indagando con metales de transición, con el consecuente beneficio económico [8], [9].

Respecto a los agentes reductores empleados, en la actualidad el amoníaco es el más difundido en función de su alta conversión y eficiencia. Sin embargo, su reducida actividad a baja temperatura, problemas de almacenamiento y deterioro de los catalizadores obliga al desarrollo de nuevos catalizadores que consideren otros reductores. El hidrógeno ha sido considerado como una posible alternativa al ser medioambientalmente amigable debido a formar H_2O y N_2 como únicos productos [10], [11], [12], [13], [14].

En este trabajo se emplean dos protocolos de preparación de nanopartículas de cobre (CuNP) en suspensión para luego ser soportadas en sílice comercial Aerosil 300®.

De esta forma, se logra contar con suspensiones estables que cumplan la función de reservorio de la fase activa disponible para ser soportada.

Los catalizadores obtenidos a partir de la impregnación de CuNP se evaluaron comparando con el obtenido a partir de la convencional mezcla mecánica de CuO y el soporte con el fin de evaluar la ventaja del método de preparación propuesto frente al tradicional.

2. Experimental

2.1 Síntesis de Nanopartículas de Cobre

Las CuNP fueron desarrolladas en función de dos protocolos: (i) el de Xiong et al. [15] y (ii) el de Tang et al. [16]. El primero propone utilizar como precursor metálico una solución acuosa de cloruro de cobre (II) dihidratado (Sigma) 0.2 M, y como agente tanto estabilizante como reductor una de ácido ascórbico 0.4 M. La síntesis se llevó a cabo mezclando volúmenes iguales de ambas soluciones en un balón agitado magnéticamente y termostatzado a 80 °C durante 20 hs. El agua utilizada fue de grado MiliQ. Mientras que Tang et al. [16] plantea el uso de hipofosfito de sodio (Sigma) como agente reductor, y poli (N-vinilpirrolidona) (PVP, K-30, Sigma) y bromuro de hexadecil-trimetilamonio (CTAB, Sigma) como estabilizantes; llevando a cabo la reacción en dietilenglicol (Sigma). Para la síntesis, se disolvieron 2 gr de PVP, 1 gr de CTAB y 2 gr de sulfato de cobre pentahidratado en 50 ml de dietilenglicol. Lograda la disolución, se elevó la temperatura hasta 140 °C. En paralelo se disolvieron 38 g de hipofosfito de sodio monohidratado en 50 ml de dietilenglicol. Ambas soluciones se mezclaron y se mantuvo la temperatura 10 minutos. De esta manera, se obtuvieron dos suspensiones de nanopartículas de cobre a las que llamamos CuAsc y CuCTAB, respectivamente.

2.2 Preparación de los Catalizadores

Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda de las CuNP sobre Aerosil 300® (comercial). Previo a la impregnación, las suspensiones de CuNP se centrifugaron durante 10 minutos a 10000 rpm tomando el sobrenadante para la impregnación. El volumen de suspensión se estimó de tal manera de lograr una carga metálica final sobre el catalizador próximo a 1%. Un tercer catalizador fue preparado mediante mezcla mecánica del soporte con óxido de cobre (II) (Cicarelli).

Los materiales se secaron en estufa a 100°C por 24 hs y luego fueron calcinados durante 8 h a 500°C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, en corriente de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de $\text{He} + \text{O}_2$ 50% v/v.

2.3 Caracterización

La composición de cobre en los catalizadores preparados se determinó mediante espectrometría de Fluorescencia de rayos X por dispersión de energía, en un equipo Shimadzu modelo EDX-720.

El tamaño de partículas en suspensión se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un microscopio modelo FEI Tecnai T-200 operado a 200 keV.

La superficie específica de los catalizadores frescos y usados se determinó mediante el método BET por adsorción de N₂ a 77 K en un instrumento Micromeritics Gemini V2.00 - 2380.

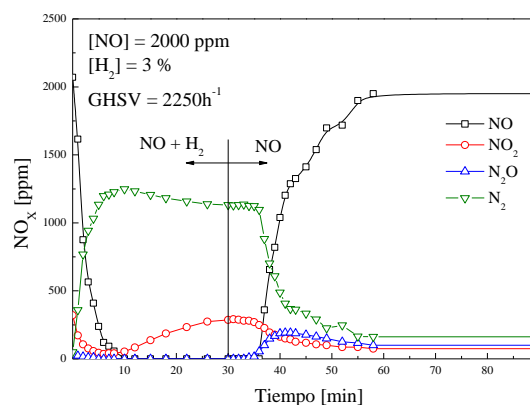
Para la cuantificación de las especies gaseosas de reacción, se empleó espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, Thermo-Mattson modelo Genesis II) para el caso de las especies NO, NO₂, N₂O y NH₃; mientras que el N₂ se determinó por balance. Los materiales catalíticos, frescos y usados, se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX, Shimadzu modelo XD-D1 con una fuente de tubo de rayos X con ánodo de cobre, radiación K α), espectroscopia láser Raman (Horiba LabRAM HR).

Tanto las muestras frescas calcinadas como las usadas en reacción se caracterizaron por TPR empleando un equipo Micromeritics ASAP 2010, con detector TCD, rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 500°C y mezcla 5% H₂ en Ar. Se siguió un ciclo de dos etapas:

1. Reducción de corriente de He + H₂.
2. Reoxidación a 500°C y segundo TPR.

2.4 Evaluación Catalítica

Los materiales se evaluaron en un reactor de lecho fijo, a un valor de GHSV de 2250 h⁻¹. La corriente de gases de ingreso se ajustó mediante controladores de flujo másico, y consistió en una mezcla de He, NO (2000 ppm) e H₂ (3%). Para evaluar el efecto de la temperatura y de la presencia de H₂ en la reacción de reducción de NO, las muestras se redujeron a 400°C previo a cada ensayo y se evaluaron durante 30 min a 300, 400 y 500°C. Para estudiar el efecto del gas reductor, la corriente de ingreso de H₂ fue interrumpida a los 30 minutos de reacción, y el monitoreo de las especies se realizó a intervalos de 2 minutos en el espectrofotómetro FTIR (Esquema 1).



Esquema 1. Condiciones de evaluación de la reacción test.

3. Resultados y discusión

El tamaño de las CuNP en las suspensiones sintetizadas medidas mediante microscopia TEM obtenidas resultó en 3,2 nm para las preparadas en medio acuoso y 4,1 nm para las sintetizadas en el solvente orgánico.

Tabla 1. Tamaño de CuNP en suspensión y carga de Cu en los catalizadores sintetizados.

| Suspensión | Tamaño (nm) | Catalizador | Cu (%p) |
|------------|-------------|-------------|---------|
| CuO | - | CuO-B | 0,7 |
| CuAsc | 3,2 nm | CuO-Asc | 1,2 |
| CuCTAB | 4,1 nm | CuO-CTAB | 0,5 |

Tabla 2. Superficie específica de los catalizadores frescos y usados en reacción.

| Área BET (m ² /g) | | | | | |
|------------------------------|--------|----------|--------|--------|--------|
| CuO-Asc | | CuO-CTAB | | CuO-B | |
| Fresco | Usado | Fresco | Usado | Fresco | Usado |
| 280,4 | 230,4 | 265,5 | 233,5 | 302,3 | 239,2 |
| | (↓18%) | | (↓12%) | | (↓20%) |

3.1 Catalizador CuO-B

Por espectroscopia Raman (se omite figura) y DRX (Figura 1) se observaron las señales correspondientes a CuO en el catalizador fresco características de la estructura monoclinica de tenorita (2 θ : 35,6° (-111) y 38,7° (111); JCPDS 5-0661).

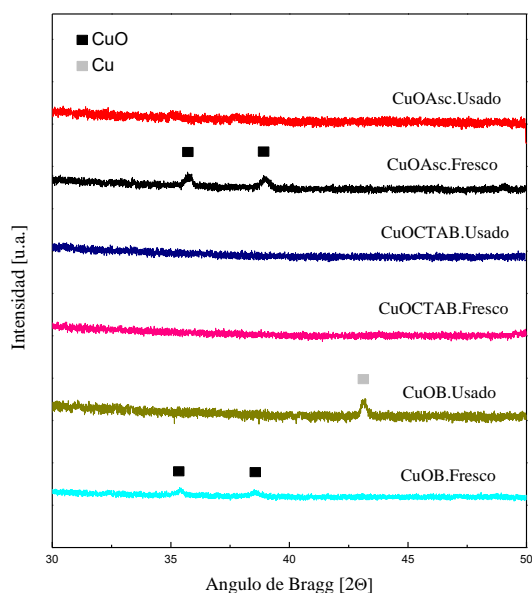


Figura 1. DRX de los catalizadores frescos y usados.

El análisis de TPR permite obtener información sobre la dispersión y la naturaleza de las especies soportadas, teniendo en cuenta que la reducibilidad del metal depende fuertemente del tamaño de partícula, el estado de oxidación y su interacción con el soporte [17], [18], [19]. En el perfil de TPR de la muestra fresca (Figura 2) se observa un único pico a 311°C, indicando que en el catalizador fresco el cobre se encuentra oxidado.

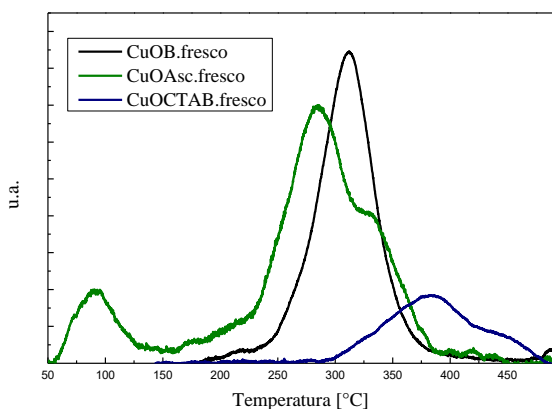


Figura 2. Perfiles de TPR de los catalizadores frescos.

La muestra usada presentó la señal correspondiente a especies metálicas de estructura cubica de Cu^0 (Figura 1) (2θ : 43,5° (111); JCPDS 4-0836), indicando que las partículas soportadas se mantienen metálicas aun luego del contacto con NO a 300°C. El perfil de TPR (Figura 3) muestra que el consumo de H_2 decrece notablemente, sugiriendo que luego de la reacción una parte del cobre se mantiene oxidado y gran porcentaje del metal permanece como Cu^0 . Luego de este TPR, la muestra se reoxidó con O_2 a 500°C para realizar un

nuevo experimento de reducción con temperatura programada (Figura 3). En este segundo perfil aparecen dos picos, el mayor a 260°C y el otro a 320°C. Este resultado confirma que luego de la descomposición de NO las partículas de cobre no se oxidan completamente y probablemente la dispersión de las mismas cambia.

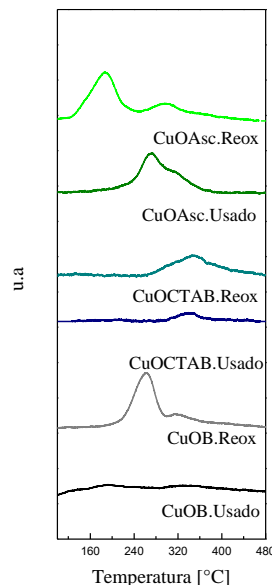


Figura 3. Perfiles de TPR de los catalizadores usados y reoxidados.

Con respecto a la actividad frente a la reacción test evaluada, a 500 °C el material es activo a la formación de N_2 y NO_2 . La selectividad a N_2 fue de 88 %, mientras que a 400 °C la conversión al mismo fue total. Sin embargo, a 300 °C la actividad del material fue nula.

3.2 Catalizador CuO-Asc

Para la muestra CuO-Asc, el catalizador calcinado presentó las bandas correspondientes a la fase tenorita de CuO (Figura 1). El perfil de TPR (Figura 2) mostró un pico a 286 °C con un hombro a 331 °C, sugiriendo la presencia de partículas de CuO soportadas con distintos tamaños [19], donde se observa que a 400°C todas las especies se encuentran reducidas. Cabe resaltar que el inusual pico a baja temperatura (93°C) puede corresponderse a partículas muy pequeñas de CuO con muy baja interacción con el soporte [20]. En el caso de la muestra usada en reacción, por DRX (Figura 1) no se observan las señales correspondientes a especies de Cu . La ausencia de señal de Cu^0 en el difractograma indica que, en el caso de que existiese, el mismo estaría en un tamaño por debajo del límite de detección del equipo (~ 4nm).

Por TPR se observa un perfil similar al de la muestra calcinada (Figura 3), pero el consumo de

H₂ es menor, verificándose de esta manera que luego de la reacción parte del cobre se encuentra reducido y de tamaño nanométrico. El perfil de la muestra usada y reoxidada presenta dos picos definidos (218 y 327°C) y el consumo de H₂ concuerda con el contenido de cobre total inicial. La diferencia entre ambos perfiles sugiere que el tratamiento de oxidación conduce a la reorganización de las partículas presentes con un pico de reducción bien definido hacia una menor temperatura, aumentando la reducibilidad del material, indicativo de una pobre interacción metal-soporte.

En cuanto a la actividad catalítica de CuO-Asc, la conversión de NO fue total para las tres temperaturas analizadas. A 500 °C la reducción de NO genera N₂ y NO₂ presentando una selectividad del 88 %, mientras que a 400 °C el único producto fue N₂. Cabe resaltar que el catalizador resultó activo aún a los 300°C en la reducción de NO generando N₂ y NO₂, presentando una selectividad del 86 %.

3.3 Catalizador CuO-CTAB

En el caso de la muestra tanto calcinada como usada no se observan señales de difracción de especies de cobre. Los espectros Raman (se omite figura), para ambas muestras tampoco reflejan las bandas típicas de los óxidos de cobre.

Se realizó análisis por TPR (Figura 2) de la muestra calcinada y reoxidada; así como en la muestra usada y también sometida a una reoxidación (Figura 3). El perfil de TPR del material fresco muestra que luego de la reoxidación el consumo de H₂ es mayor, indicativo que parte del cobre se encuentra en forma reducida. Esto sugiere que una proporción de las CuNP reducidas en suspensión se mantienen en estado metálico aun luego de haber sido soportadas sobre la sílice, indicando la estabilidad a la oxidación de las mismas.

El área de reducción de la muestra usada (Figura 3) resulta mucho menor y se presenta un único pico a 340°C. Esto sugiere que una fracción de las partículas de cobre permanece como Cu⁰ luego de la reacción. En concordancia, el sólido usado y reoxidado presenta un mayor consumo de H₂ sin modificar su perfil.

Por otro lado, la reducción total de las muestras en ambos casos ocurre a temperaturas superiores, cercana a los 500 °C. Este efecto podría sugerir la presencia de partículas de mayor tamaño o agregados de las mismas. Sin embargo, estas especies no se evidencian por DRX ni Raman. Por lo tanto, se puede inferir que disminuye la reducibilidad del material debido a que la

interacción sitio activo-soporte es mayor en este catalizador en comparación con las muestras preparadas por los protocolos anteriores, [21], [22].

Respecto a la actividad catalítica, tanto la conversión de NO como la selectividad hacia N₂ fue de un 100% a las temperaturas de 400°C y 500°C; pero a 300°C la conversión fue nula luego de unos minutos de reacción.

4. Conclusiones

Es factible la síntesis de partículas estables de Cu de tamaño nanométrico y su incorporación en un soporte para lograr materiales catalíticos. El hecho de que el material preparado a partir de CuNP en suspensión acuosa sea activo y selectivo a la reducción de NO_x aún a la menor temperatura estudiada (300 °C), frente a la inactividad del preparado por la técnica convencional o a partir de CuNP sintetizadas en solvente orgánico, evidencia la ventaja de la técnica de preparación propuesta.

La dispersión de las especies de cobre, el tamaño de partícula sobre el soporte y su interacción con el mismo afectan la actividad. En el caso del preparado por mezcla mecánica, el tamaño de partícula limitaría la actividad del catalizador. En el caso del catalizador preparado a partir de CuNP en solvente orgánico, la mayor fuerza de interacción entre el metal y el soporte causaría la limitante en su actividad a las menores temperaturas estudiadas.

Empleando la reducción de NO con H₂ como reacción test, se evidencio la ventaja de preparación de catalizadores Cu/Sílice mediante distintas técnicas. Se observó que la naturaleza de la suspensión conduce a diferentes características del material activo sobre el soporte. Tanto la dispersión como el grado de interacción metal-soporte juegan un papel crucial en el comportamiento catalítico del material, logrando los mejores resultados con el catalizador preparado a partir de la suspensión acuosa de CuNP.

5. Referencias

- [1] N. Ojha, G. Zyryanov, A. Majee, V. Charushin, O. Chupakhin, S. Santra, *Coordination Chemistry Reviews*, 357 (2017) 57.
- [2] D. Bhuyan, M. Saikia, L. Saikia, *Microporous and Mesoporous Materials*, 256 (2018) 25.
- [3] J. Setha, D. Nepak, V. Chaudhari, B. Prasad, *Applied Surface Science*, 418 (2017) 48.
- [4] R. Penga, S. Li, X. Suna, Q. Rena, L. Chena, M. Fua, J. Wua, D. Ye, *Applied Catalyst B: Environmental*, 220 (2018) 210.
- [5] A. D. Karthik, K. Geetha, *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 5 (2013) 513.

- [6] D. Brookshear, J. Pihl, T. Toops, B. West, V. Prikhodko, *Catalysis Today*, 267 (2016) 312.
- [7] Y. Ji, S. Bai, M. Crocker, *Applied Catalyst B: Environmental*, 170 (2015) 70.
- [8] M. Karthika, H. Baib, *Applied Catalyst B: Environmental*, 144 (2014) 174.
- [9] J. Li, G. Wu, N. Guan, L. Li, *Catalysis Communications*, 24 (2012) 4.
- [10] I. Resitoglu, A. Keskin, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-7 (2017) 25.
- [11] Xi. Li, X. Zhang, Y. Xu, Y. Liu, X. Wang, *Chinese Journal of Catalysis*, 36 (2015), 63.
- [12] D. Yadav, P. Singh, R. Prasad, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1 (2017), 12.
- [13] X. Zhaoa, X. Zhanga, Y. Xua, Y. Liua, X. Wanga, Q. Yu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2015) 400.
- [14] C. Costa, P. Savva, J. Fierro, A. Efstathiou, *Applied Catalyst B: Environmental*, 75 (2007) 125.
- [15] J. Xiong, Y. Wang, Q. Xue, X. Wu, *Green Chemistry*, (2011) 900.
- [16] X. Tang, Z. Yang, W. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1-3 (2010) 13.
- [17] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, *Chemical Matter*, 20 (2008) 28.
- [18] L. Chen, P. Guo, M. Qiao, S. Yan, H. Li, W. Shen, H. Xu, K. Fan, *Journal of Catalysis*, 257 (2008), 351.
- [19] A. J. Marchi, J.L.G. Fierro, J. Santamaria, A. Monzón, *Applied Catalysis A: General*, 142 (1996) 42.
- [20] A. Gallo, T. Tsoncheva, M. Marelli, M. Mihaylovc, M. Dimitrov, V. Santoa, K. Hadjiivanovc, *Applied Catalyst B: Environmental*, 126 (2012) 166.
- [21] I. Spassovaa, N. Stoevaa, R. Nickolov, G. Atanasovaa, M. Khristovaa, *Applied Surface Science*, 369 (2016) 369.
- [22] T. Y. Amiri, J. Moghaddas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 40.

CATALIZADORES DE Fe/Cu/Zn PARA LA PRODUCCION DE METANO POR HIDROGENACION DE CO

Macarena Pizarro, Paulina Melo, Ximena García*

Dpto. Ingeniería Química/Universidad de Concepción, Concepción, Chile

**E-mail: xgarcia@udec.cl*

Resumen

Se midió la actividad catalítica y selectividad a metano de catalizadores de Fe promovidos por Cu y Zn en la hidrogenación de CO. Se estudió el efecto del método de preparación y de la composición del catalizador. Los ensayos de metanación se realizaron en un reactor diferencial de acero inoxidable. Los catalizadores fueron preparados por co-precipitación/impregnación y por sol-gel con razones Fe/Cu entre 6,4 y 15 y Fe/Zn entre 4,4 y 29,2. Las muestras fueron caracterizadas mediante AAS, XRD y adsorción de N₂ a 77 K (área BET). La reacción se llevó a cabo a 320 °C y 1 atm con razón H₂/CO=20. Se evaluó la energía de activación que resultó igual a 82 kJ/mol, comparable al informado por otros autores. Se comprobó el efecto favorable de Cu en la reducción de óxidos de hierro con formación de sus fases activas Fe⁰ y Fe₃O₄, encontrando mejores actividades en presencia de la última e inhibiendo la sinterización en la superficie. La formación de ferrita de hierro como fase no reducible del Zn favoreció la dispersión al proporcionar una matriz de aislamiento de la fase activa. Los catalizadores preparados por sol-gel presentaron mejores propiedades estructurales y actividad. Las razones óptimas fueron Fe/Cu=11,3 Fe/Zn=4,4.

Palabras clave: Metanación, catalizador de Fe, promotor, sol-gel, co-precipitación.

Abstract

The catalytic activity and methane selectivity of Fe catalysts promoted by Cu and Zn in the hydrogenation of CO were measured. The effect of the preparation method and the catalyst composition was studied. The methanation tests were carried out in a stainless steel differential reactor. The catalysts were prepared by co-precipitation/impregnation and by sol-gel with Fe/Cu ratios between 6.4 and 15 and Fe/Zn between 4.4 and 29.2. The samples were characterized by AAS, XRD and adsorption of N₂ at 77 K (BET area). The reaction was carried out at 320°C and 1 atm with a ratio H₂/CO=20. An activation energy of 82 kJ/mol was determined, comparable to that reported by other authors. The favorable effect of Cu in the reduction of iron oxides with formation of its active phases Fe⁰ and Fe₃O₄ was verified, finding better activities in the presence of the latter and inhibiting the sintering on the surface. The formation of iron ferrite as the non-reducible phase of Zn favored the dispersion by providing an isolation matrix of the active phase. The catalysts prepared by sol-gel showed better structural properties and activity. The optimal ratios were Fe/Cu=11.3 Fe/Zn=4.4.

Keywords: Methanation, Iron catalyst, promotor, sol gel, co-precipitation

1. Introducción

A pesar de ser una de las reacciones no deseadas, la producción de metano por Fischer-Tropsch (FTS) es una vía atractiva para enfrentar la baja disponibilidad y altos costos asociados a los recursos fósiles. Una de las variables más importantes en la conversión de CO y selectividad a productos deseados es la naturaleza del catalizador utilizado. Los elementos del grupo VIII han demostrado gran actividad catalítica. Sin embargo, su elevado costo ha impedido su utilización a gran escala. En la actualidad Ni es el elemento más aplicado a nivel comercial para la producción de metano, pero presenta gran propensión a la desactivación por compuestos azufrados, lo que requiere una rigurosa limpieza del gas previo a la metanación, lo que eleva los costos del proceso. Un elemento que puede ser atractivo, por su adecuada actividad, es el Hierro. Debido a su bajo costo, existe gran interés en la aplicación de catalizadores en base a Fe para favorecer la metanación en presencia de sus fases activas (Fe^0 , Fe_3O_4 , FeC_x). Sin embargo, estos catalizadores tienden a inhibir su actividad por la presencia de H_2O y otras sustancias [1] por lo que se requiere usar promotores, entre los que se han destacado el Cu y Zn. El primero, favorece la reducción de las fases ferrosas mientras que Zn como promotor estructural, inhibe la sinterización. La actividad de catalizadores de Fe en la FTS depende del tipo de especies activas. Algunas investigaciones indican que la magnetita (Fe_3O_4) es la principal fase activa [2], mientras que otras destacan a los carburos de hierro (FeC_x) como responsables de la actividad de los catalizadores [1]. De todas formas, se coincide en que las fases activas del hierro están compuestas por una mezcla de magnetita, hierro metálico y carburos de hierro en composiciones variables [3]. En este trabajo se estudia el efecto de la composición de catalizadores de Fe/Cu/Zn y del método de preparación sobre su actividad y selectividad a metano en la hidrogenación de CO, también conocida como reacción de metanación.

2. Experimental

2.1. Preparación de catalizadores:

Se sintetizaron catalizadores Fe/Cu/Zn mediante co-precipitación/impregnación (CP-IMP) y sol-gel (SG). Se consideraron razones Fe/Cu y Fe/Zn en los rangos 10-15 y 5-25, respectivamente, acorde a lo usado por Lee et al. [3, 4]. Como precursores se utilizaron los correspondientes nitratos ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). En el caso de CP-IMP, Fe y Zn

fueron co-precipitados desde soluciones acuosas 3M y 1,4M respectivamente, utilizando $(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ 1M como agente precipitante. El precipitado obtenido fue envejecido durante 18 h a temperatura ambiente, lavado, secado a 105°C por 24 h y sometido a calcinación a 350°C durante 6 h. Finalmente, la muestra calcinada y molida se sometió a impregnación con Cu por humedad incipiente para lo cual fue necesario determinar el volumen de poros de cada una de las muestras FeZn preparadas. Una vez impregnadas, las muestras se sometieron a secado a 105°C y calcinación a 350°C por 6 h.

Para la preparación por sol-gel, se utilizaron soluciones acuosas 1,5M de los nitratos de Fe, Cu y Zn, ácido cítrico 2M y etilenglicol en razón 1:1 con el ácido. La evaporación de los solventes se realizó en un Rotavapor Laborota 4002 Digital Heidolph con baño de temperatura constante de 50°C y agitación por 7 h hasta la formación del gel. El gel resultante se secó al vacío a 70°C por 18 h y se calcinó a 500°C por 2 h.

2.2. Caracterización de catalizadores.

Los catalizadores fueron caracterizados por espectroscopía de absorción atómica (AAS), difracción de rayos X (XRD) y fisisorción de N_2 a 77 K para determinación de área superficial.

2.3. Ensayos de metanación de CO:

Se utilizó un reactor diferencial de acero inoxidable donde muestras de 0,3 g de catalizador fueron cargadas sobre lana de cuarzo y fueron sometidas a una mezcla de H_2 , CO y N_2 , con razón $\text{H}_2/\text{CO} = 20$. El flujo total de gas alimentado fue de 100 ml/min. Metano, CO y CO_2 fueron analizados mediante cromatografía de gases en línea en equipo Perkin Elmer modelo Clarus 580 provisto de detector FID. Se utilizó una columna Porapak Q.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan las composiciones, de los catalizadores preparados por CP-IMP (4 muestras) y SG (4 muestras).

Tabla 1: Composición de catalizadores Fe/Cu/Zn determinada por AAS.

| Muestra | % Fe | % Cu | % Zn | Fe/Cu | Fe/Zn |
|----------|------|------|------|-------|-------|
| CP-IMP 1 | 87,7 | 10,6 | 3,0 | 8,3 | 29,2 |
| SG 1 | 72,1 | 11,3 | 2,5 | 6,4 | 28,8 |
| CP-IMP 2 | 78,7 | 6,2 | 12,4 | 12,7 | 6,3 |
| SG 2 | 72,0 | 4,8 | 14,5 | 15,0 | 5,0 |
| CP-IMP 3 | 77,1 | 7,3 | 11,4 | 10,6 | 6,8 |
| SG 3 | 58,8 | 5,2 | 13,4 | 11,3 | 4,4 |
| CP-IMP 4 | 78,9 | 8,6 | 11,9 | 9,2 | 6,6 |
| SG 4 | 71,3 | 7,1 | 13,4 | 10,0 | 5,3 |

En la Tabla 2 se presentan los valores de actividad catalítica, informados como velocidad de formación de metano y TOF, determinados en los ensayos catalíticos realizados en el reactor diferencial. Estos valores corresponden a aquellos alcanzados en condiciones de estado estacionario luego de 16 horas de operación del reactor. Adicionalmente, en la Figura 1 es posible apreciar las selectividades a metano, CO₂ e hidrocarburos C₂₊ obtenidas en estas condiciones.

Tabla 2. Actividad catalítica de catalizadores Fe/Cu/Zn en la metanación de CO (320°C, 1 atm H₂/CO=20/1).

| Muestra | r _{CH₄} (μmol/gcat.h) | TOF·10 ⁴ (s ⁻¹) |
|----------|---|--|
| CP-IMP 1 | 49,41 | 0,403 |
| CP-IMP 2 | 66,07 | 0,488 |
| CP-IMP 3 | 48,74 | 0,351 |
| CP-IMP 4 | 62,14 | 0,481 |
| SG 1 | 185,87 | 1,520 |
| SG 2 | 118,85 | 1,061 |
| SG 3 | 404,61 | 2,969 |
| SG 4 | 143,15 | 1,612 |

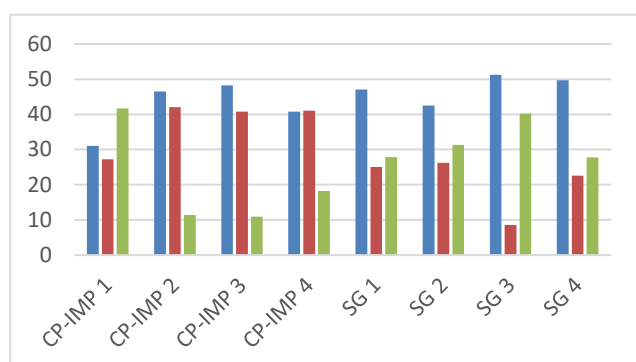


Figura 1: Selectividades a CH₄ (azul), CO₂ (rojo) y C₂₊ (verde) durante la metanación de CO usando catalizadores Fe/Cu/Zn.

Los resultados demuestran la actividad catalítica de los catalizadores de Fe promovidos por Cu y Zn para la metanación de CO. Como puede apreciarse, los catalizadores preparados por sol-gel presentaron mayor actividad catalítica y mayor selectividad a metano que aquellos preparados por co-precipitación-impregnación. El efecto del método de preparación es sin embargo, más pronunciado en la actividad que en la selectividad. Se destaca el catalizador SG 3 como el que presentó los mejores comportamientos. Asimismo cabe destacar la ausencia de desactivación observada para los catalizadores, que se demostró mediante la realización de ensayos repetitivos y por tiempos prolongados en idénticas condiciones, replicándose los valores de

actividad obtenidos (resultados no mostrados aquí). En relación al efecto de la composición del catalizador. Como puede apreciarse en la Figura 2, existiría una razón Fe/Cu óptima para la selectividad a metano mientras que altas razones Fe/Zn favorecerían esta propiedad. Lee et al [3,4] informaron la existencia de una razón óptima Fe/Cu igual a 10. Cu favorece la adsorción disociativa de H₂ pero también la adsorción asociativa de CO, lo que su vez promueve la reacción Water Gas Shift (WGS). Ello explicaría la presencia de una concentración óptima intermedia de este metal que contribuiría a la formación de metano. De cualquier forma, los valores de selectividad a metano, superiores a 45%, resultan comparables a aquellos obtenidos por otros autores, e incluso a los conseguidos utilizando catalizadores comerciales.

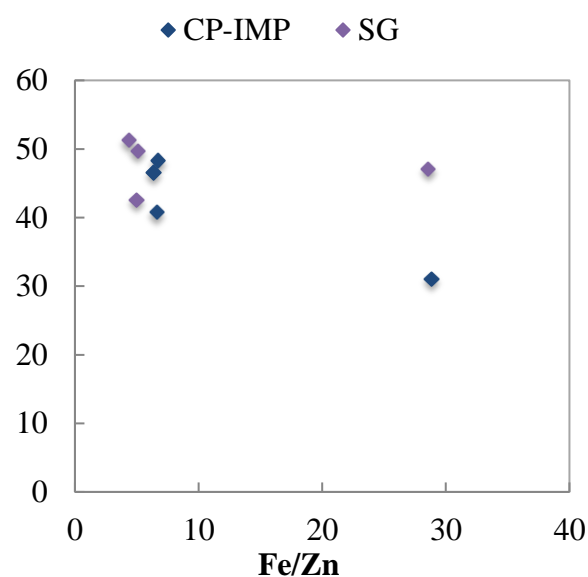
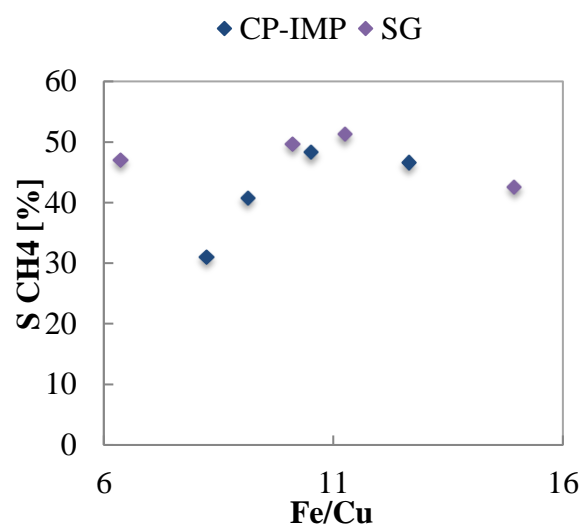


Figura 2: Efecto de la razón Fe/Cu y Fe/Zn sobre la selectividad da metano en la hidrogenación de CO.

Así entonces, el catalizador que presentó la mayor actividad catalítica fue aquel preparado por el método sol-gel con composición $Fe_{0,59}Cu_{0,05}Zn_{0,13}$.

En la Figura 3 se presentan los espectros XRD de los catalizadores preparados en este estudio. Se identificó Fe^0 y Cu^0 en todas las muestras, mientras que la fase ZnO se detectó en todos, excepto CP-IMP 1 y SG 1. En SG 1 se identificó ferrita de zinc ($ZnFe_2O_4$), mientras que en CP-IMP 1 no se identificó ninguna fase cristalina de Zn, debido a su baja concentración. La ferrita de zinc se forma como producto de la interacción entre ZnO y Fe_2O_3 , con mayor aporte de hierro, lo que explicaría su única presencia en el catalizador SG 1, cuya razón Fe/Zn es igual a 29. La presencia de $ZnFe_2O_4$ aumenta la dispersión del catalizador, lo que es comprobado al tener la muestra SG 1 un valor de dispersión y área superficial levemente mayor (ver en Tabla 3: 3,15% y 11,8 m^2/g respectivamente). Sin embargo, el Zn consume parte de los óxidos de Fe para formar ferrita de zinc que es una fase no reducible lo que resulta en una menor cantidad de Fe reducido, por ende una menor formación de sitios activos para la reacción [5]. Por lo tanto, razones adecuadas de Fe/Zn conducen a un comportamiento catalítico óptimo. Cabe destacar que en su trabajo, Li et al. [5] comprobaron que la posterior impregnación con Cu no afecta las fases detectadas para catalizadores de $FeZn$, lo que es demostrado por XRD.

En la muestra SG 3 se detectó además magnetita (Fe_3O_4) en $2\theta=18,2^\circ$. Mediante cálculos aplicando teorías del funcional de densidad (DFT) se ha demostrado que la fase Fe_3O_4 (111) presenta una mayor energía de adsorción de hidrógeno en comparación con otros carburos de hierro [6,7] por lo que su superficie, rica en hidrógeno, facilitaría la producción de hidrocarburos y por tanto una mejor selectividad a metano (también a C_{2+}).

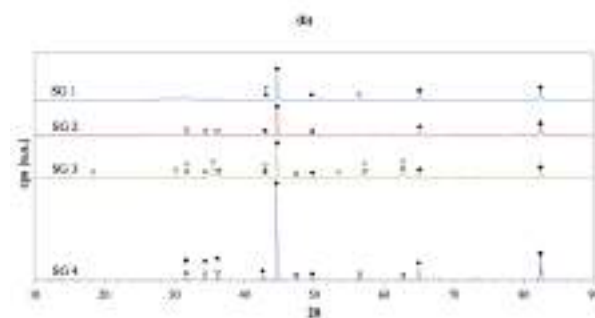
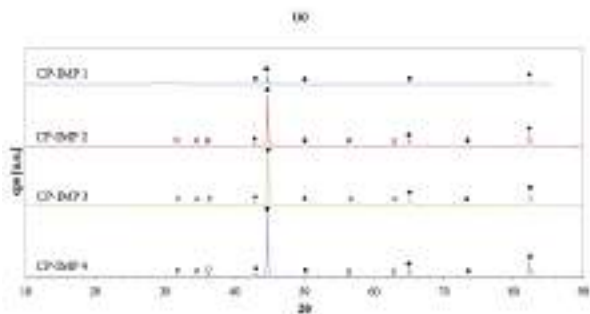


Figura 3: Espectros de difracción de rayos X de catalizadores sintetizados mediante (a) coprecipitación/impregnación y (b) sol-gel. (♦□: Fe^0 , □: ZnO , ●□: Cu^0 , ♦: Fe_3O_4 , +: $ZnFe_2O_4$)

Todos los catalizadores tuvieron como especie dominante el hierro metálico (Fe^0), cuyo mayor 'peak' se encuentra en $2\theta = 44,674^\circ$. En función de este valor y el ancho medio del peak, se calculó el diámetro promedio de partículas (Ecn. Scherrer) y la dispersión. En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos. Se presentan además los valores de área superficial obtenidos de los ensayos de fisisorción de N_2 .

En el catalizador SG 4 se detectó una elevada señal de Fe^0 , asociada a un diámetro de partícula grande (64,17 nm) y baja dispersión (1,81%). Esto es, se logra la reducción completa de Fe pero a costa de una pérdida de dispersión que, aunque leve, podría incidir en la actividad catalítica.

Tabla 3: Dispersión y Area superficial BET de catalizadores Fe/Cu/Zn.

| Catalizador | Diámetro partícula [nm] | Dispersión [%] | S_{BET} (m^2/g) |
|-------------|-------------------------|----------------|-----------------------|
| CP-IMP 1 | 43,27 | 2,69 | 2,48 |
| CP-IMP 2 | 44,14 | 2,63 | 5,35 |
| CP-IMP 3 | 41,63 | 2,79 | 9,57 |
| CP-IMP 4 | 45,11 | 2,58 | 7,07 |
| SG 1 | 36,91 | 3,15 | 11,79 |
| SG 2 | 38,58 | 3,01 | 10,07 |
| SG 3 | 41,96 | 2,77 | 11,78 |
| SG 4 | 64,17 | 1,81 | 5,64 |

Los valores de dispersión fueron utilizados para el cálculo de las TOF informadas en la Tabla 2.

Se analizó el efecto de la concentración de promotores en los catalizadores sobre su área superficial para cada método de preparación. Para aquellas muestras preparadas por coprecipitación/impregnación, es posible identificar una tendencia que infiere un óptimo en la razón

Fe/Cu y Fe/Zn, las que para el CP-IMP 3 corresponden a 10,5 y 6,7 respectivamente. En comparación con CP-IMP 1, cuya composición en Zn es menor (3%), se hace evidente el efecto positivo de este metal; sin embargo, el catalizador CP-IMP 2 con mayor composición de Zn (12,4%), tuvo un área BET levemente menor. La adición de Cu a la superficie de óxidos de hierro permite disminuir la temperatura de reducción de éstos, provocando una dispersión homogénea y evitando así la sinterización de las partículas a altas temperaturas. El catalizador CP-IMP 1, cuya composición en Cu es la mayor (10,6%), tiene un área superficial considerablemente menor. Esto es esperado puesto que al impregnar una alta solución de cobre a la muestra de FeZn, la estructura porosa colapsa durante la reducción al enfrentar altas temperaturas, lo que se refleja en la rotunda disminución en la porosidad del catalizador [8].

Para los catalizadores sol-gel no se observa una tendencia que indique un óptimo en el aporte de Cu y Zn. Sin embargo, cabe destacar la presencia de ferrita de zinc en el catalizador SG 1 como la principal responsable de la alta dispersión del hierro metálico formado. Al ser una fase no reducible del Zn, el $ZnFe_2O_4$ estabiliza la superficie aislando las fases activas [9].

Carvajal, A. [10] estudió la actividad catalítica de catalizadores de Fe/Cu/Zn preparados por impregnación, pero soportados en sílice. Esta autora obtuvo una TOF de $5,99 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ valor comparable con el mejor valor obtenido en este estudio para la muestra SG 3, lo que sugiere que catalizadores sol-gel soportados tendrían mejores actividades al combinar el uso de un soporte con el método de preparación más favorable.

Mediante ensayos realizados a diferentes temperaturas de reacción, se determinó la energía de activación. En la Figura 4 se presenta la recta de Arrhenius.

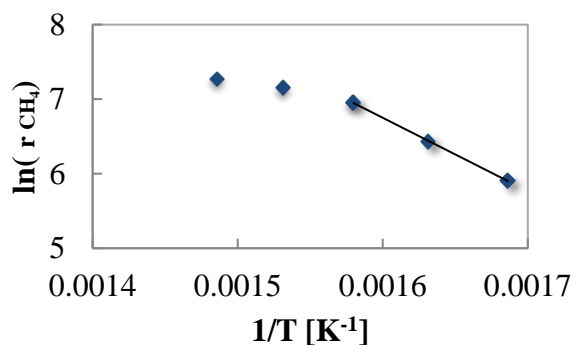


Figura 4: Recta de Arrhenius para la metanación de CO con catalizador de FeCuZn

Considerando los datos de temperaturas más bajas (medidos en ausencia de limitaciones difusionales) se obtiene un valor para este parámetro igual a 82 kJ/mol, comparable al obtenido por otros autores [11,12].

4. Conclusiones

Se estudiaron catalizadores de Hierro promovidos por Cu y Zn para la reacción de metanación de CO. Respecto al método de preparación, los catalizadores preparados por sol-gel presentaron mejores propiedades texturales (dispersión, área superficial) que se tradujo en mayor actividad catalítica y selectividad a metano, así como una mayor sensibilidad frente a la composición del catalizador (sobre la actividad).

Se comprobó en este estudio que la adición de Cu favorece la selectividad a metano al promover la adsorción disociativa de hidrógeno. Sin embargo, su simultáneo efecto favorable en la adsorción de CO, genera una concentración óptima de este metal, valor que al ser superado, produce el efecto contrario sobre la selectividad.

La presencia de Zn a la forma de su fase cristalina $ZnFe_2O_4$ (catalizador SG 1) estabiliza la superficie inhibiendo la sinterización, lo que se traduce en mayor área superficial. Sin embargo, el consumo de Fe generado en la formación de esta fase no reducible, reduce la presencia de sitios activos de Fe afectando con ello la actividad catalítica.

Se comprobó una mejor actividad y selectividad para catalizadores sintetizados por el método sol-gel, optimizando su composición en Cu y Zn en el catalizador SG 3 con razones Fe/Cu = 11,3 y Fe/Zn = 4,4 expresado como $Fe_{0,59}Cu_{0,05}Zn_{0,13}$. Mediante difracción de rayos X se detectó magnetita en el catalizador, resultante de la reducción incompleta de hematita, responsable de la mayor actividad. Se concluye por tanto, que la magnetita es más activa a la reacción que el hierro metálico y los carburos de hierro.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero de Conicyt a través del programa FONDEF, proyecto N° ID15I10247.

6. Referencias

1. Mai, K., “Effects of Different Preparation Methods on Structure and Catalytic Behavior of Iron-Based Catalyst via Fischer Tropsch Synthesis of Biomass-Derived Syngas”, B. S., Louisiana State University. (2014).
2. *Catalysis: An integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, Moulijn, J., van Leeuwen, P., van Santen, R.(Eds.), Elsevier,79, 1993.
3. Lee, Y., Lee, D., *Fuel* 159 (2015)259.
4. Lee, Y., Lee, D., Lee, K., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 425, (2016)190.
5. Krishnamoorthy, S., Iglesia, E., Li, A., Li, S., *Catalysis Letters*, 77 (4), (2001) 197.
6. Yang T, Wen XD, Huo CF, Li YW, Wang J, Jiao H. *J Mol Catal A-Chem*; 302 (2009)129.
7. Cao DB, Zhang FQ, Li YW, Wang JG, Jiao HJ. *J. Phys Chem B* 765 (109) (2005) 833.
8. De Blume, R., de Groot, F., de Smith, E., *Phys. Chem.*,12 (3) (2010) 667.
9. Ahangar, H., Ferreira, J., Kumar, S., Rebelo, A, Zamiri, R., *Materials Chemistry and Physics*, 129 (2017)330.
10. Carvajal, A., “Uso de promotores en catalizadores en base a hierro para la producción de metano”, Memoria de Título, Universidad de Concepción, 2017.
11. Bell, A., Dector, R., *Journal of Catalysis*, 97 (1986)121.
12. Lu, Y., Ma, W., Wang, Y., Yang, J., Zhao, Y., *Fuel*, 82 (2003)195.

CATALIZADORES DE PRASEODIMIA CON ESTRUCTURA TRIDIMENSIONAL MACROPOROSA ORDENADA ALTAMENTE EFECTIVOS PARA LA COMBUSTIÓN DE CARBONILLA PROCEDENTES DE MOTORES DIESEL

Virginia Alcalde-Santiago, Esther Bailón-García*, Arantxa Davó-Quñonero, Dolores Lozano-Castelló, Agustín Bueno-López**

Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante. Carretera de San Vicente s/n. E03080, Alicante (España).

*E-mail: estherbg@ua.es; **E-mail: agus@ua.es

Resumen

Se han preparado catalizadores PrO_x y CuO/PrO_x convencionales (Ref) y con estructura tridimensional macroporosa ordenada (3DOM), y se ha comprobado que la estructura 3DOM favorece notablemente la combustión catalítica de carbonilla. La actividad sigue la tendencia $\text{PrO}_x\text{-3DOM} > \text{Cu}/\text{PrO}_x\text{-3DOM} \sim \text{Cu}/\text{PrO}_x\text{-Ref} \gg \text{PrO}_x\text{-Ref}$, que se explica teniendo en cuenta dos aspectos: la producción de oxígeno activo y su transferencia desde el catalizador hasta la carbonilla. La caracterización superficial mediante XPS muestra que la densidad de oxígeno activo (O_{ads}) sigue la serie $\text{Cu}/\text{PrO}_x\text{-3DOM} > \text{PrO}_x\text{-3DOM} \sim \text{Cu}/\text{PrO}_x\text{-Ref} > \text{PrO}_x\text{-Ref}$, y mediante microscopía FESEM, adsorción de N_2 , porosimetría de Hg y densidad de He se concluye que los catalizadores 3DOM tienen macroporosidad ordenada con poros de 80 nm de diámetro, lo que favorece el contacto carbonilla-catalizador. El catalizador $\text{PrO}_x\text{-3DOM}$ combina una buena producción de oxígeno activo y una eficiente transferencia a la carbonilla, siendo el catalizador más activo para acelerar su combustión. Por el contrario, $\text{PrO}_x\text{-Ref}$ es el menos activo pues es el menos eficiente produciendo y transfiriendo oxígeno activo. La impregnación de cobre al soporte convencional ($\text{Cu}/\text{PrO}_x\text{-Ref}$) potencia la producción y transferencia de oxígeno activo, mejorando considerablemente la actividad respecto a $\text{PrO}_x\text{-Ref}$. Sin embargo, el CuO bloquea la porosidad del soporte 3DOM perjudicando el contacto con la carbonilla. La combustión de carbonilla se acelera en presencia de NO_x respecto a la combustión con O_2 debido a la producción de NO_2 . El NO_2 , una vez producido, se readsorbe en la superficie del catalizador produciendo oxígeno activo que debe ser transferido a la carbonilla, por lo que la porosidad del catalizador también juega un papel relevante durante la combustión con NO_x/O_2 al afectar a la transferencia del oxígeno activo producido por el NO_2 .

Palabras clave: carbonilla, praseodimia, 3DOM, diesel, oxígeno activo.

Abstract

Conventional PrO_x and CuO/PrO_x catalysts (Ref) and three-dimensional ordered macroporous (3DOM) catalysts (3DOM) have been prepared, and it has been demonstrated that the 3DOM structure significantly improves the catalytic combustion of soot. The activity follows the trend $\text{PrO}_x\text{-3DOM} > \text{Cu}/\text{PrO}_x\text{-3DOM} \sim \text{Cu}/\text{PrO}_x\text{-Ref} \gg \text{PrO}_x\text{-Ref}$, which is explained considering two aspects: the production of active oxygen and its transfer from catalyst to soot. The surface characterization by XPS shows that the active oxygen density (O_{ads}) follows the trend $\text{Cu}/\text{PrO}_x\text{-3DOM} > \text{PrO}_x\text{-3DOM} \sim \text{Cu} / \text{PrO}_x\text{-Ref} > \text{PrO}_x\text{-Ref}$, and it is concluded by FESEM microscopy, N_2 adsorption, Hg porosimetry and He density that the 3DOM catalysts have ordered macroporosity with pores of 80 nm in diameter, which favours the carbon-catalyst contact. The $\text{PrO}_x\text{-3DOM}$ catalyst combines a good production of active oxygen and an efficient transfer to soot, being the most active catalyst to accelerate soot combustion. On the contrary, $\text{PrO}_x\text{-Ref}$ is the least active since it is the least efficient producing and transferring active oxygen. The impregnation of copper on the conventional support ($\text{Cu}/\text{PrO}_x\text{-Ref}$) enhances the production and transfer of active oxygen, improving the activity with respect to $\text{PrO}_x\text{-Ref}$. However, CuO blocks the porosity of the 3DOM support, hindering the contact with soot. Soot combustion is accelerated in the presence of NO_x with respect to combustion with O_2 due to the production of NO_2 . This NO_2 , once produced, is readsorbed on the surface of the catalysts producing active oxygen that must be transferred to soot. For this reason, the porosity of the catalysts also plays a relevant role during combustion with NO_x/O_2 because affects the transfer of active oxygen produced by NO_2 to soot.

Keywords: Soot, praseodymia, 3DOM, diesel, active oxygen.

1. Introducción

La contaminación atmosférica generada por fuentes móviles es un problema de interés general al que se debe enfrentar la sociedad actual. Entre los contaminantes presentes en los gases de escape de motores diésel, la carbonilla y los NO_x son los que presentan un mayor reto a la hora de su control y eliminación.

En presencia de O_2 , la carbonilla se quema de forma natural a más de $600\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la temperatura del gas de escape de un vehículo diésel es de $200\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$. Por lo tanto, se necesita de un catalizador en los filtros catalíticos para aumentar la velocidad de oxidación a bajas temperaturas. Se ha demostrado que la ceria es un excelente catalizador para la combustión de carbonilla debido a la alta disponibilidad de oxígeno superficial y a la capacidad del cerio de cambiar su estado de oxidación durante la reacción [1]. Se ha puesto de manifiesto que la ceria es capaz de almacenar oxígeno de la fase gaseosa y liberarlo cuando sea necesario debido a su capacidad de adaptar la relación atómica Ce/O en la red cristalina dependiendo de la composición del gas. Este equilibrio dinámico entre el oxígeno de la ceria y las moléculas gaseosas oxigenadas conduce a la formación de radicales de oxígeno, conocidos como “oxígeno activo”, altamente oxidantes y muy eficientes en la combustión de carbonilla [1]. La formación de este “oxígeno activo” además se mejora con la adición de una pequeña cantidad de metal (por ejemplo Cu), el cual mejora el intercambio de oxígeno entre la ceria y el O_2 [2].

En presencia de NO_x , la ceria también puede acelerar la combustión de carbonilla mediante el conocido como “mecanismo asistido por NO_2 ” [1]. El NO_2 es más oxidante que el O_2 y el NO y, por tanto, más eficiente en la oxidación de carbonilla. La ceria cataliza la reacción entre el NO , el principal óxido de nitrógeno emitido por los motores diésel, y el O_2 , generando NO_2 que mejora la combustión a una menor temperatura.

No obstante, el “oxígeno activo” es más oxidante que el NO_2 y, por tanto, es deseable potenciar el mecanismo del oxígeno activo. Para que este mecanismo sea más efectivo se necesita un buen contacto sólido-sólido entre carbonilla y catalizador [3]; de modo que el uso de cerias con una estructura tridimensional macroporosa ordenada (3DOM) mejora enormemente la combustión de la carbonilla [3] debido a la mejora de dicho contacto sólido-sólido.

Al igual que la ceria, la praseodimia puede adoptar estequiometrías deficientes en oxígeno, y el par $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ tiene un mayor potencial de

reducción que el par $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Diferentes autores han demostrado que en presencia de O_2 , PrO_{2-x} proporciona una buena respuesta en la combustión de carbonilla a bajas temperaturas [4], incluso mayor que para catalizadores de ceria dopada con Zr, debido probablemente a la facilidad de reducción de los cationes Pr^{4+} en la superficie en comparación con Ce^{4+} . Estos cationes Pr^{3+} son responsables de la activación del oxígeno en la superficie, lo que prueba que la praseodimia participa activamente en la combustión de carbonilla asistida por oxígeno activo. Además, en presencia de NO [4], se observa que la praseodimia presenta una importante habilidad para la producción de NO_2 , mayor que la ceria, lo que acelera en mayor grado la combustión de la carbonilla mediante el mecanismo asistido por NO_2 .

Al igual que en los catalizadores de ceria, a pesar de la capacidad del PrO_x de proporcionar oxígeno activo a la reacción, así como la gran habilidad de producción de NO_2 , los catalizadores requieren interacciones efectivas entre la carbonilla y las superficies del catalizador. Para mejorar dicho contacto, en este trabajo se plantea la obtención de catalizadores de praseodimia con una estructura tridimensional macroporosa ordenada (3DOM) y el estudio de su comportamiento en la combustión de carbonilla en comparación con el de catalizadores no estructurados.

2. Experimental

2.1. Preparación de catalizadores

Se han preparado y probado cuatro catalizadores denominados $\text{PrO}_x\text{-Ref}$, $\text{Cu/PrO}_x\text{-Ref}$, $\text{PrO}_x\text{-3DOM}$ y $\text{Cu/PrO}_x\text{-3DOM}$. Dos de ellos no son estructurados (Ref) y dos son estructurados (3DOM). Asimismo, dos catalizadores consisten en óxido de praseodimio puro y los otros dos son similares, pero se han impregnado con CuO .

La preparación de $\text{PrO}_x\text{-3DOM}$ se realizó mediante la impregnación de una disolución del precursor de Pr en una plantilla consistente en un cristal coloidal de polimetilmetacrilato (PMMA) con esferas monodispersas y su posterior eliminación por calcinación. Esta plantilla se preparó por polimerización de metacrilato de metilo, ácido metacrílico y divinilbenceno, empleando $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como iniciador de polimerización. Tras la polimerización, se obtuvieron cristales coloidales por centrifugación.

Como precursor de praseodimia se empleó $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, el cual se disolvió en etanol (0.476 M). Se adicionó ácido cítrico a la solución en una proporción equimolar al contenido de Pr^{3+} .

Posteriormente, se añade esta disolución gota a gota sobre la plantilla de PMMA, eliminando el exceso mediante vacío suave. Finalmente, se seca en estufa a 60°C y se calcina a 600 °C durante 6 h para eliminar la plantilla de PMMA. El catalizador de referencia (PrO_x-Ref) se preparó siguiendo el mismo protocolo, pero sin la impregnación del PMMA, es decir, la disolución de ácido cítrico y el precursor de Pr se secó directamente a 60 °C y se calcinó a 600 °C.

Los catalizadores de cobre se prepararon por impregnación con exceso de disolución de los soportes PrO_x-Ref y PrO_x-3DOM con una disolución etanólica conteniendo la cantidad adecuada de Cu(NO₃)₂·2.5H₂O para obtener un 2 % en peso de Cu en el catalizador final. Tras ello, las muestras se secaron a 80 °C durante 12 h y finalmente se calcinaron a 500 °C durante 2 h.

2.2. Caracterización de los catalizadores

La morfología de las muestras se analizó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) empleando un microscopio Merlin VP Compact de Zeiss.

La caracterización textural de las muestras se llevó a cabo mediante adsorción de N₂ a -196 °C (Autosorb-6 de quantachrome), porosimetría de mercurio (Poremaster 60 GT de Quantachrome) y densidad de He (MicroUltrapyc 1200e de Quantachrome). Para la obtención de las isotermas de adsorción-desorción de N₂, las muestras fueron previamente desgasificadas a vacío a 150 °C durante 2h y para la porosimetría a 50 °C durante 12 horas.

La caracterización química se realizó mediante XPS (K-ALPHA de Thermo Scientific). A su vez, los ensayos de reducción a temperatura programada en atmosfera de H₂ (H₂-TPR) se realizaron empleando una termobalanza (Mettler Toledo; TGA/SDTA851) acoplada a un espectrómetro de masas (Pfeiffer Vacuum; Thermostar GSD301T). La composición de los catalizadores se determinó por microfluorescencia de rayos X en un analizador Obis Micro-XRF de EDAX. La estructura cristalina se analizó por difracción de rayos X en un difractorímetro Rigaku Miniflex II. Los difractogramas se registraron en un intervalo de 2θ desde 10° hasta 90°, con un paso de 0,025°. La longitud de onda utilizada fue de λ = 0,15418 nm correspondiente a la radiación CuKα. El tamaño de cristal (D) se determinó empleando las ecuaciones de Debye-Scherrer y Williamson-Hall.

2.3. Ensayos catalíticos

Los experimentos catalíticos a temperatura programada (25-700 °C a 10 °C/min) se llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo. Se empleó una mezcla de 20 mg de negro de carbono (Printex U) y 80 mg de catalizador mezclados en el modo de contacto débil y diluyendo dicha mezcla con 300 g de SiC. Se hicieron ensayos con dos mezclas de gases (500 mL/min): 5% O₂/N₂ y 500 ppm NO/5% O₂/N₂. La composición de los gases de salida fue controlada mediante un analizador de gases NDIR-UV específico para CO, CO₂, NO, NO₂ y O₂ (Fisher-Rosemount, modelos BINOS 100, 1001 y 1004).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización textural

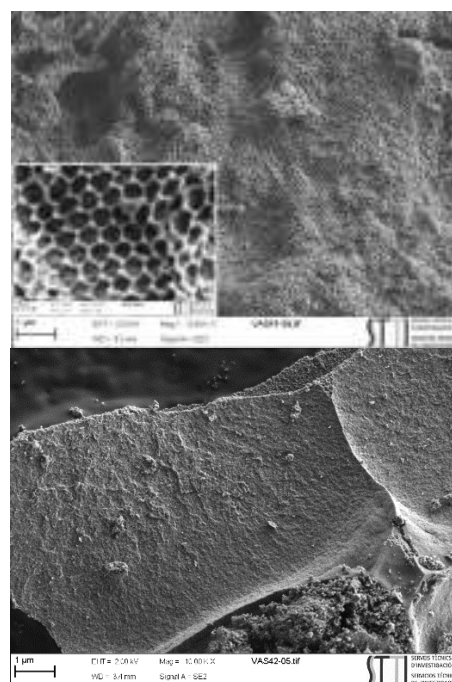


Figura 1. Imágenes SEM de PrO_x-3DOM (arriba) y PrO_x-Ref (abajo).

Se observan importantes diferencias morfológicas entre las muestras Ref y 3DOM (Fig. 1). El catalizador PrO_x-3DOM presenta una estructura tridimensional formada por una red ordenada de macroporos del orden de 80 nm, mientras que la muestra PrO_x-Ref presenta una estructura cerrada y compacta. Estas diferencias morfológicas afectan a la porosidad de las muestras como se observa mediante adsorción de N₂, porosimetría de Hg y densidad de He. En la Figura 2, 3 y Tabla 1 se recogen los datos obtenidos por estas técnicas. Se observa (Fig. 2) que todos los catalizadores presentan una baja adsorción de N₂ a presiones relativas bajas (característica de la adsorción en microporos), mientras que presentan una cierta adsorción y un ciclo de histéresis a

presiones medias o altas (especialmente en el caso de la muestra PrO_x-3DOM), lo que denota su carácter meso y macroporoso. En los catalizadores sin Cu, el ciclo de histéresis aparece a presiones relativas de 0.3-0.4 manifestando la presencia de mesoporosidad. En el caso de los catalizadores con Cu, el ciclo comienza a presiones relativas superiores (0.6-0.7), a la vez que disminuye la adsorción a P/P₀ medias, lo que denota un cierto bloqueo de esa mesoporosidad por la deposición de nanopartículas de CuO. Además, en el caso de la muestra PrO_x-3DOM, la deposición de partícula de Cu produce una fuerte disminución de la adsorción a P/P₀ más altas, lo que pone de manifiesto un bloqueo de la porosidad más ancha. Esto parece indicar que en el caso de la muestra 3DOM, las partículas de CuO se distribuyen a lo largo de toda la porosidad de la praseodimia. Sin embargo, este efecto no se observa en la muestra PrO_x-Ref, en la que se produce un aumento de dicha adsorción tras la impregnación con Cu, lo cual puede atribuirse a la eliminación de carbonatos ocluidos en la porosidad durante la impregnación con la disolución precursora, la cual es ligeramente ácida (pH=5.5). En la muestra PrO_x-3DOM, al impregnar el cobre se produce la apertura de la porosidad a la vez que se bloquea debido a la deposición de nanopartículas de CuO.

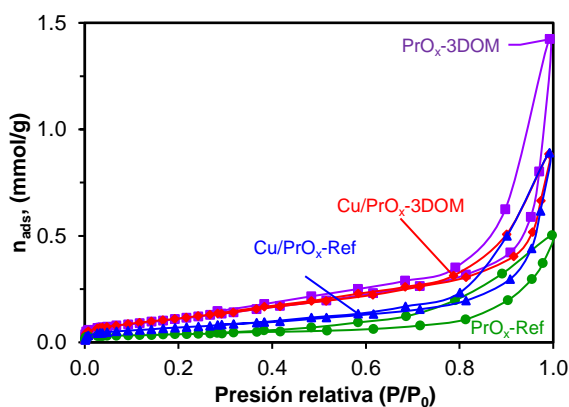


Figura 2. Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C

Estas observaciones son corroboradas por porosimetría de Hg y por densidad de He. Se observa (Fig. 3) que la muestra PrO_x-3DOM presenta un pico bien definido a un radio de poro de 40 nm, el cual disminuye tras la impregnación con Cu debido al bloqueo por la deposición de partículas de CuO en la porosidad. Este pico no se observa en el caso de la referencia; en la que se presenta un pico en torno a 700 nm debido, principalmente, a espacios interparticulares.

Analizando los datos de densidad de He (Tabla 1), vemos que, tanto en el caso de la PrO_x-Ref como PrO_x-3DOM, el valor de densidad obtenido es inferior al esperado (6.9 g cm⁻³). Esto denota la existencia de porosidad cerrada que no es

accesible ni para el He en mediciones de densidad ni para N₂ durante la adsorción-desorción a -196 °C. Tras la impregnación, los valores de densidad alcanzan el valor esperado para la praseodimia, lo que confirma una apertura de la porosidad debido a la eliminación de carbonatos durante la impregnación. Esta diferencia en densidades es mayor en el caso de la muestra referencia, lo que indica la existencia de mayor cantidad de porosidad cerrada y, al parecer, una mayor cantidad de carbonatos en este caso.

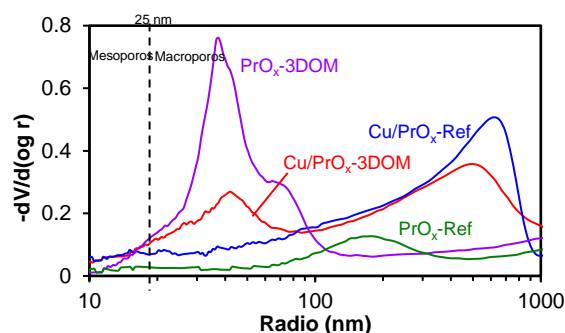


Figura 3. Distribución de tamaño de poros obtenida mediante porosimetría de Hg.

Tabla 1. Datos de la caracterización de las muestras

| Muestra | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | ρ _{He} (gcm ⁻³) | Cu (%) | D _s | D _{WH} | a |
|---------------------------|---|---|-----------|----------------|-----------------|--------|
| PrO _x -Ref | 3 | 6.3 | - | 26 | 29 | 0.5459 |
| PrO _x -3DOM | 10 | 6.6 | - | 26 | 30 | 0.5465 |
| Cu/PrO _x -Ref | 6 | 6.9 | 2.5 | 25 | 28 | 0.5468 |
| Cu/PrO _x -3DOM | 9 | 6.9 | 3.3 | 29 | 31 | 0.5462 |

BET: superficie específica BET, ρ_{He}: densidad de He, D_s: tamaño medio de cristal por S (Scherrer) o WH (Williamson-Hall).

3.2. Estructura cristalina (DRX)

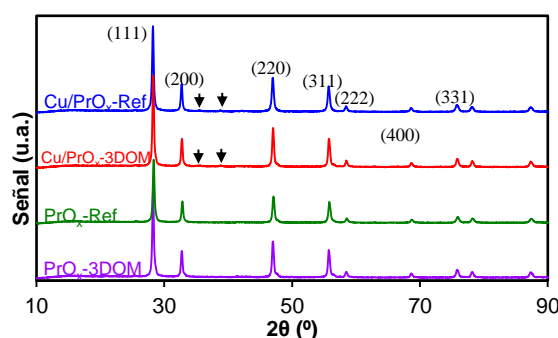


Figura 4. Difractogramas de Rayos X.

Los difractogramas (Fig. 4) revelan la existencia de Pr₆O₁₁ con estructura cúbica en todos los catalizadores (JCPDS PDF#42-1121). Los tamaños de cristal obtenidos para la praseodimia son muy parecidos en todos ellos (28-31 nm), lo que evidencia que la presencia de la plantilla de PMMA no afecta a los cristales primarios de Pr₆O₁₁. A su vez, los parámetros de red son muy similares y concuerdan con el valor recogido en la base de datos JCPDS (0.5467 nm) [5], lo que

manifiesta que el cobre no se introduce en la estructura del soporte. La acumulación superficial corrobora el bloqueo de la porosidad observado por adsorción de N_2 . En los catalizadores con Cu, se obtienen además picos no muy bien definidos en los ángulos característicos del CuO, 35.5° y 38.8° , lo que denota su presencia y una alta dispersión en la superficie.

3.3. Química superficial (XPS)

Tabla 2. Datos de la caracterización por XPS

| Muestra | Pr ³⁺ (%) | O _{ads} /O _{latt} |
|---------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| PrO _x -Ref | 33.5 | 1.86 |
| PrO _x -3DOM | 52.6 | 2.01 |
| Cu/PrO _x -Ref | n.a. | 1.94 |
| Cu/PrO _x -3DOM | n.a. | 2.80 |

La valencia teórica del Pr en el Pr₆O₁₁ es 3,66. Por tanto, la región espectral del Pr debe ser una mezcla compuesta por 66.7% Pr⁴⁺ y 33.3% Pr³⁺ [6]. En el caso de PrO_x-Ref, el % de Pr³⁺ concuerda con el teórico (Tabla 2), sin embargo, en la muestra PrO_x-3DOM se obtiene un porcentaje mayor, lo que denota una deficiencia de oxígeno superficial en este caso. Este hecho está relacionado con la presencia de la plantilla de PMMA. Durante la calcinación el ambiente es más pobre en O₂ de modo que se dificulta la oxidación del Pr³⁺ a Pr⁴⁺.

En la Figura 5 se recoge la región Auger del Cu y la región O_{1s}. La posición y forma de la transición Auger del Cu (Figura 5a), similar para ambos catalizadores, respalda la presencia de cationes Cu²⁺. Además, en caso de los catalizadores con cobre, en la región O_{1s} aparece un pico a 529.4 eV correspondiente a CuO. Los picos observados a 528.3, 531.15, 533.0 eV son asignados a oxígeno de red (O_{Latt}), especies de oxígeno adsorbidas (O_{ads}: O⁻, O₂²⁻ o O₂⁻) y agua molecular adsorbida, respectivamente [7].

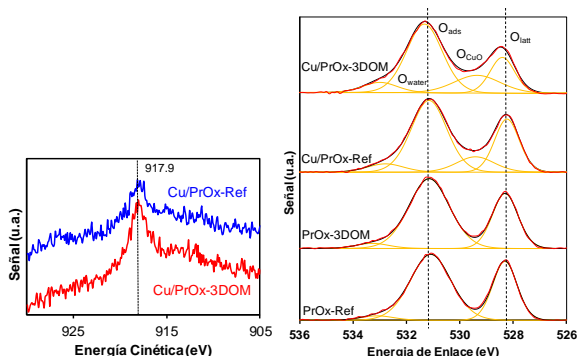


Figura 5. Caracterización mediante XPS: a) Cu LMM y b) O_{1s}.

Las especies O_{ads} generalmente están presentes en las vacantes de oxígeno, de modo que una mayor cantidad de O_{ads} implica una mayor densidad de vacantes de oxígeno [7]. En este sentido, la muestra

PrO_x-3DOM presenta una mayor ratio O_{ads}/O_{latt} que la muestra de referencia, lo que corrobora la existencia de un mayor número de vacantes superficiales de oxígeno. Además, se observa que, tras la deposición de cobre, este contenido ligeramente aumenta, principalmente en la muestra Cu/PrO_x-3DOM.

3.4. Reducibilidad

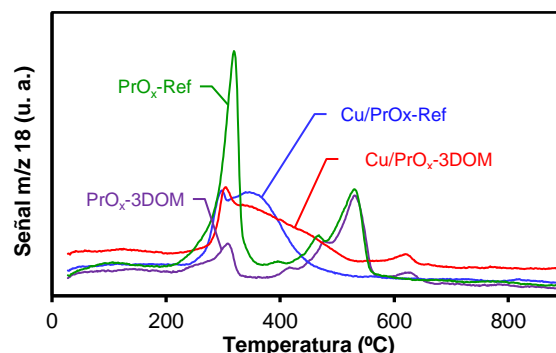


Figura 6. Reducciones a Temperatura Programada con H₂.

La curva m/z 18 de los catalizadores de PrO_x sin cobre presenta dos picos principales (Figura 6): uno localizado a 300 °C y otro entre 400 y 600 °C. El primero es atribuido a la descomposición de bicarbonatos de praseodimio, descritos previamente, observándose una mayor cantidad de bicarbonatos en la muestra PrO_x-Ref en comparación con la 3DOM. El segundo pico es atribuido a la reducción de Pr₆O₁₁ a Pr₂O₃. Como está descrito, esta reducción sucede en dos etapas con la aparición de dos picos fusionados: $PrO_{1.83} \xrightarrow[480\text{ }^\circ\text{C}]{} PrO_{1.61} \xrightarrow[540\text{ }^\circ\text{C}]{} PrO_{1.5}$ [8]. Este pico es similar en intensidad y posición, lo que denota una similar reducibilidad de ambos catalizadores. No obstante, destacar que la intensidad del pico a 480 °C disminuye en el caso del catalizador 3DOM debido a la mayor reducción superficial observada por XPS en este caso. Para los catalizadores con CuO, se observa un pico a 290 °C, atribuido a la reducción del CuO en íntimo contacto con la praseodimia, solapado con una larga cola hasta 400-500 °C debida a la reducción de la praseodimia catalizada por cobre, es decir, la reducción de cationes Pr⁴⁺ que están en contacto directo con especies de cobre.

3.5. Combustión catalítica de carbonilla con O₂ en presencia o ausencia de NO_x

Todos los catalizadores aceleran la combustión de la carbonilla (Fig. 7), y su actividad depende tanto de su composición como de su morfología y superficie activa. PrO_x-Ref es el catalizador menos activo, tanto en presencia como en ausencia de NO_x, mientras que el PrO_x-3DOM es el más activo. Esto denota que la estructura 3DOM mejora la

actividad catalítica. La presencia de cobre mejora la actividad catalítica en el caso de la muestra de referencia, mientras que en la muestra 3DOM no se observa esta mejora, hecho que sucede tanto en presencia como en ausencia de NO_x . Dos son los mecanismos a tener en cuenta, el mecanismo llamado “oxígeno activo” y el llamado “asistido por NO_2 ”. En el primero (en ausencia de NO_x), la combustión tiene lugar mediante las especies radicales de oxígeno de la praseodimia (oxígeno activo), reduciendo parcialmente el Pr^{4+} a Pr^{3+} , mientras que las vacantes de oxígeno creadas en el catalizador desempeñan un papel de puente en la captura o transferencia de electrones y convierten el oxígeno molecular en especies de oxígeno activo para interactuar con la carbonilla en contacto en la interfase. Hay dos etapas cruciales en este mecanismo: la producción de “oxígeno activo” (afectado por la reducibilidad de catalizador) y la transferencia desde el catalizador a las partículas de carbonilla (afectado por la superficie del catalizador). En la muestra PrO_x -3DOM se potencian ambos aspectos: la mayor cantidad de O_{ads} y vacantes de oxígeno (observada por XPS) y la mejora del contacto catalizador-carbonilla debido a la estructura macroporosa. La presencia de cobre tiene varios efectos. En el caso de Cu/PrO_x -Ref, se mejora, respecto a PrO_x -Ref, tanto la superficie (por la eliminación de carbonatos/bicarbonatos) y por tanto el contacto con la carbonilla, como la reducibilidad por la presencia de cobre. Sin embargo, la adición de cobre en la muestra 3DOM produce un bloqueo de la macroporosidad, y consecuentemente, pese a la mejora de la reducibilidad y producción de oxígeno activo, se reduce el contacto catalizador-carbonilla conseguido con la estructura macroporosa ordenada, reduciéndose la actividad de Cu/PrO_x -3DOM hasta el grado del Cu/PrO_x -Ref.

En presencia de NO_x , hay que considerar adicionalmente que el NO_2 formado por oxidación catalítica de NO también participa eficientemente en la oxidación de carbonilla, y se mejora la actividad de todos los catalizadores. La tendencia observada es la misma descrita anteriormente, lo que nuevamente manifiesta la importancia de la porosidad estructurada en la combustión de la carbonilla. Todos los catalizadores tienen la misma capacidad de oxidar NO a NO_2 (gráficas no mostradas) y, por tanto, presentan una mejora proporcional a la observada sin NO , salvo en el caso de la muestra PrO_x -Ref. Esto parece indicar que el NO_2 una vez producido se readsorbe en la superficie de la praseodimia produciendo oxígeno activo para la reducción de la carbonilla. En el caso de la muestra PrO_x -Ref, los escasos puntos de contacto con la carbonilla limitan la transferencia

de este oxígeno activo, limitando su potencial de mejora en presencia de NO_x .

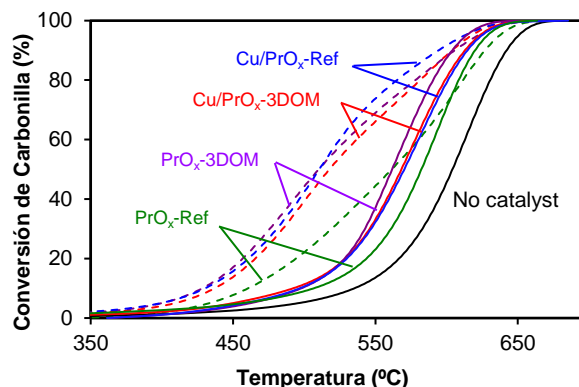


Figura 7. Combustión de la carbonilla con O_2 en ausencia (líneas continuas) y presencia (líneas discontinuas) de NO_x .

4. Conclusiones

Se han preparado catalizadores PrO_x y CuO/PrO_x sin y con estructura tridimensional macroporosa ordenada y se ha analizado el efecto de la estructura y la presencia de Cu en la combustión de carbonilla. La textura porosa juega un papel crucial, de modo que la estructura macroporosa obtenida en el catalizador 3DOM en conjunto con la mayor cantidad de especies O_{ads} mejoran la actividad catalítica. La presencia de CuO , pese a favorecer la generación y transferencia de oxígeno activo, bloquea la estructura 3 DOM, limitando su actividad.

5. Agradecimientos

General. Valenciana (PROMETEOII/2014/010), Mineco (CTQ2015-67597-C2-2-R y Juan de la Cierva-Formación) y UE (FEDER).

6. Referencias

- [1] A. Bueno-López, *Appl. Catal. B.*, 146 (2014) 1.
- [2] Q. Liang, X. Wu, D. Weng, Z. Lu, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 202.
- [3] G. Zhang, Z. Zhao, J. Xu, J. Zheng, J. Liu, G. Jiang, A. Duan, H. He, *Appl. Catal. B.*, 107 (2011) 302.
- [4] N. Guillén-Hurtado, F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, A. García-García, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 111 (2014) 167.
- [5] Y. Zhang, K. Han, X. Yin, Z. Fang, Z. Xu, W. Zhu, *J. Cryst. Growth*, 311 (2009) 3883.
- [6] Y. Wang, Z. Peng, Q. Wang, X. Fu, *Sci. Rep.*, 7 (2016) 41994.
- [7] X. Zhang, S. Cheng, W. Zhang, C. Zhang, N.E. Drewett, X. Wang, D. Wang, S.J. Yoo, J.-G. Kim, W. Zheng, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 11042.
- [8] M.F. Luo, Z.L. Yan, L.Y. Jin, *J. Mol. Catal. A Chem.* 260 (2006) 157.

TITANIAS HÍBRIDAS ACTIVAS EN EL VISIBLE PARA SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS Y CELDAS SOLARES

Érika O. Jardim^{a,*}, Elena Lalinde^b, Rubén Costa^c, Jesús R. Berenguer^b, J. García-Martínez^a, Elena Serrano^a

^a *Laboratorio de Nanotecnología Molecular/Dpto. Química Inorgánica/Universidad de Alicante, Alicante, España*

^b *Departamento de Química-Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Universidad de La Rioja, España*

^c *IMDEA Materials Institute, Calle Eric Kandel 2, E-28906 Getafe, Madrid, España.*

*E-mail: erika.jardim@ua.es

Resumen

En este trabajo se presenta una metodología de síntesis de titanias activas en el visible basada en la incorporación *in-situ* de compuestos de coordinación y moléculas orgánicas capaces de actuar como *dyes* en la estructura de la titania (anatasa). Dicha metodología permite extender el rango de trabajo de dichas titanias al visible debido no sólo a la presencia del *dye*, sino a la disminución del band gap como consecuencia de la modificación de su estructura electrónica. Todo ello se realiza mediante un proceso que consiste en una primera etapa de formación de alcóxidos de titanio polimetálicos como precursores de organotitanias y su posterior hidrólisis (a temperatura ambiente) y formación de la red anatasa a 80 °C. Estos materiales presentan excelente actividad fotocatalítica, incluso tras varios ciclos de reacción, en reacciones de degradación de contaminantes acuosos, tanto bajo irradiación con luz UV como visible. Finalmente, se ha implementado la titania híbrida preparada mediante la incorporación de un complejo de coordinación tipo N3 en un electrodo, obteniendo el récord en eficiencia en celdas solares a baja temperatura basadas en titania.

Palabras clave: titanias híbridas, materiales fotoactivos, fotocatalisis, sol-gel, celdas solares de baja temperatura

Abstract

In this paper we present a methodology for the synthesis of visible-light activated titanias based on the *in-situ* incorporation of coordination compounds and organic molecules capable of acting as dyes in the structure of titania (anatase). The visible-light response of these hybrid titanias is due, not only to the presence of the dye, but to the decrease of the band gap as a consequence of the modification of its electronic structure. This novel synthetic approach takes advantage of organic or coordination compounds (dyes) able to coordinate to the Ti(IV) atom of titanium alkoxides to form multimetal coordination compounds, which will be subsequently used as organotitania precursors. These precursors are then hydrolysed at room temperature to form a gel (containing the dyes), which is then crystallized into the anatase structure at low temperature (ca. 80 °C). These materials exhibit excellent photocatalytic activity, even after several reaction cycles, in degradation reaction of aqueous pollutants, both under UV and visible light irradiation. Finally, the hybrid titania prepared by incorporating a N3 type coordination complex has been implemented in a It-DSSC electrode, featuring a the highest efficiency reported for titania-based It-DSSC to date.

Keywords: hybrid titanias, photoactive materials, photocatalysis, sol-gel, low temperature DSSC

1. Introducción

La Comisión Europea identifica el desarrollo de nuevos materiales fotoactivos como una tecnología clave para el aprovechamiento de la luz solar. La mejor estrategia para tal fin se basa en la utilización de semiconductores ya sea a través de procesos fotocatalíticos (purificación de agua y aire, superficies autolimpiables, etc.) o fotoelectroquímicos (pilas de combustible, celdas solares, etc.). En ese sentido, el dióxido de titanio (titania) es uno de los semiconductores más utilizados; sin embargo, debido a su elevado salto electrónico o band gap (3,0 - 3,2 eV), sólo es capaz de utilizar en torno al 5% de la radiación solar (UV). El Laboratorio de Nanotecnología Molecular de la Universidad de Alicante y el Grupo de Materiales Moleculares Organometálicos de la Universidad de La Rioja han desarrollado una tecnología orientada a la modulación del band gap en materiales híbridos basados en titania.¹ Dicha metodología ha permitido extender el rango de trabajo de dichas titanias al visible debido no sólo a la presencia del *dye*, sino a la disminución del band gap como consecuencia de la modificación de su estructura electrónica. Todo ello se realiza mediante un proceso que consiste en una primera etapa de formación de alcóxidos de titanio polimetálicos como precursores de organotitanias, previa hidrólisis y cristalización de la titania a 80 °C. Dicha tecnología ha permitido la incorporación de diferentes grupos funcionales, desde compuestos orgánicos¹⁻³ hasta complejos de coordinación de Ru(II) –tipo el *dye* comercial N3 - e Ir(III) capaces de actuar como antenas moleculares,⁴ en el interior de la estructura de la titania durante la síntesis de la misma (Figura 1, abajo). Se trata de una técnica nueva y versátil que permite preparar fotocatalizadores híbridos activos en el visible de manera controlada, con estructura anatasa, una elevada actividad fotocatalítica y excelente estabilidad de los dyes incorporados. Estos materiales presentan excelente actividad fotocatalítica, incluso tras varios ciclos de reacción, en reacciones de degradación de contaminantes acuosos, tanto bajo irradiación con luz UV como visible. Recientemente, se ha implementado la titania híbrida preparada mediante la incorporación de un complejo de coordinación tipo N3 en un electrodo, obteniendo el récord en eficiencia en celdas solares a baja temperatura basadas en titania.⁵

2. Experimental

2.1. Reactivos. Los reactivos utilizados en la síntesis de las titanias híbridas fueron

tetrabutoxido de titanio (IV), TBOT, como precursor de la titania (Aldrich, 97%), etanol absoluto (Aldrich, 99,8%), p-fenilendiamina, PPD (Aldrich, 97%).

Los complejos de coordinación de Ru(II), [Ru(4,4'-H₂dc bpy)₂(SCN)₂].4H₂O (dye N3), y de Ir(III), [Ir(ppy)₂(3,3'-H₂dc bpy)]PF₆, empleados se sintetizaron tal y como se describe en la referencia.⁴

2.2. Preparación de las titanias activas en el visible y de la titania control. La síntesis de las titanias híbridas se ha realizado siguiendo la metodología desarrollada por El Laboratorio de Nanotecnología Molecular de la Universidad de Alicante y el Grupo de Materiales Moleculares Organometálicos de la Universidad de La Rioja.²⁻⁴ En una síntesis típica, 5 g (14,7 mmol) de TBOT se disolvieron en 35 ml de EtOH bajo agitación magnética. A continuación, se adicionaron 125 ml de H₂O gota a gota y se dejó agitando vigorosamente durante 24 h a temperatura ambiente, seguido de un tratamiento a 80 °C, 24 horas. El sólido obtenido se filtró y se lavó con H₂O y acetona. A continuación se secó en una estufa a 100 °C durante 8 h. La relación molar del gel de síntesis fue 1TBOT: 41,3EtOH: 467H₂O.

En el caso de la titania negra, los 5 g de TBOT se adicionan a una disolución de PPD en 2 ml de etanol absoluto (5 % masa), previa adición del agua. En el caso de las titanias híbridas basadas en los complejos de coordinación (TiO₂_IS_Ru y TiO₂_IS_Ir, respectivamente), los 5 g de TBOT se adicionan a una disolución del correspondiente complejo en 2 ml de etanol absoluto (0,5 % masa (Ru) y 1,5% masa (Ir)), previa adición del agua. A continuación se sigue el mismo procedimiento que el descrito anteriormente para la síntesis de la titania control. Para su comparación, las titanias preparadas mediante la metodología tradicional, esto es, mediante el *grafting* de los complejos sobre la superficie de las nanopartículas de titania previamente sintetizadas (muestras TiO₂_G_M, M = Ru, Ir), en una síntesis típica se añaden 1.17 g de titania control a una disolución del correspondiente complejo en 35 ml de etanol. La mezcla agita durante 30 min a temperatura ambiente y posteriormente se mantiene a reflujo 12 h. El sólido obtenido se filtró y se lavó con H₂O y acetona. A continuación se secó en una estufa a 100 °C durante 8 h.

2.3. Caracterización de las titanias híbridas sintetizadas. La estructura cristalina de las titanias híbridas se ha caracterizado mediante DRX. La morfología se ha analizado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las propiedades texturales se analizaron mediante isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno a

77K (AUTOSORB-6). Las muestras se desgasificaron previamente durante 4 h a 100 °C a una presión de 5×10^{-5} bares. El análisis de los datos se ha realizado con el software AUTOSORB1 para Windows, proporcionado por Quantachrome Corporation. La incorporación de los compuestos orgánicos y/o compuestos de coordinación a la estructura de las titanias se ha evaluado mediante termogravimetría (TGA, equipo METTLER TOLEDO, modelo TGA/SDTA851e/SF/1100, en el rango 25-900 °C, con una rampa de 10 °C min^{-1} en atmósfera de $\text{N}_2:\text{O}_2$ de 4:1), espectroscopía infrarroja y de UV, así como espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, en el caso de los complejos de coordinación, previa digestión con HF). Las propiedades ópticas de los materiales sintetizados se han determinado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y ultravioleta de reflectancia difusa (DRUV), con el objetivo de construir los diagramas de estados energéticos (DOS) correspondientes. Para la estimación cuantitativa del *band gap*, se ha aplicado la función Kubelka-Munk a los datos de reflectancia difusa obtenidos mediante DRUV (Jasco V-670, rango de 800-200 nm, utilizando un espectrofotómetro con BaSO_4 como material de referencia). El máximo de la banda de valencia se ha determinado mediante el espectro de XPS en la región de la banda de valencia (0 – 30 eV). Las medidas de XPS se llevaron a cabo en un espectrómetro VG-Microtech Multilab, utilizando la radiación $\text{MgK}\alpha$ (1253,6 eV) y con una energía de paso de 50 eV.

2.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica de las titanias híbridas sintetizadas. La evaluación de la actividad fotocatalítica se ha llevado a cabo mediante una reacción test de degradación de un colorante, en este caso rodamina 6G (R6G). En la reacción de degradación se emplea un lámpara de vapor de mercurio (125 W), colocada en un reactor con doble encamisado refrigerado con agua conectado a una agitador magnético, donde se introduce la disolución de R6G a degradar con el fotocatalizador, y una sonda (Hellma Analytic, 661.622-UV) conectada al espectrofotómetro UV-Vis, que permite el seguimiento *in-situ* de la reacción de fotodegradación (fotodecoloración), situado en el interior de una caja negra. La evaluación de la actividad fotocatalítica en el rango del visible se ha realizado de manera similar, empleando para ello una lámpara de mercurio de 400W, un reactor Pyrex y una solución de nitrito sódico 2M, con el fin de excluir la radiación ultravioleta de la lámpara. Para llevar a cabo el análisis, se añaden 0,15 g/l de catalizador a 100 ml de una disolución $5 \cdot 10^{-5}$

M de R6G, y se agita durante 30 minutos a oscuras para alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción del colorante en la superficie del catalizador. A continuación, la muestra se irradia con la lámpara y se monitoriza la decoloración del colorante mediante medidas de absorbancia con el espectrofotómetro UV-Vis.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los materiales. La metodología de incorporación de funcionalidad química en la estructura de la titania se basa en el uso de compuestos orgánicos o complejos de coordinación con grupos que pueden actuar como ligandos y coordinarse con el Ti(IV) del alcóxido de titanio, $\text{Ti}(\text{OR})_4$, para formar un compuesto de coordinación de Ti(IV) como el primer paso de la síntesis de los nuevos fotocatalizadores (ver Figura 1, etapa i para la incorporación del complejo de Ru(II)). El segundo paso es la hidrólisis a temperatura ambiente de dichos compuestos de coordinación para formar un gel híbrido (Figura 1, etapa ii), que es posteriormente cristalizado en la estructura de anatasa (Figura 1, etapa iii).¹⁻⁴

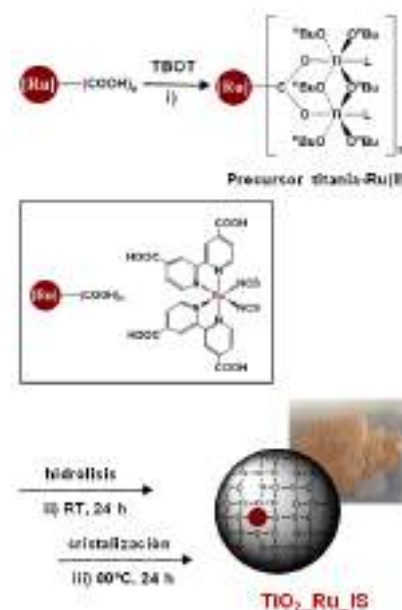


Figura 1. Representación esquemática de la preparación de una titanias híbrida activa en el visible mediante la incorporación de un complejo de Ru(II) (dye N3) durante la síntesis de la misma ($\text{TiO}_2\text{-Ru-IS}$).

Seguindo esta metodología se ha sintetizado una titania negra, con estructura anatasa, capaz de absorber en todo el rango del visible y con un *band gap* de 2,74 eV. Todo ello empleando simplemente agua y etanol absoluto, temperatura máxima de 80 °C y la fenilendiamina, un compuesto comercial muy económico empleado en los tintes.¹⁻³ Además de compuestos orgánicos,

se han incorporado complejos de coordinación de Ru(II) – tipo el *dye* comercial N3 - e Ir(III) capaces de actuar como antenas moleculares.⁴ Los espectros de DRUV de estos materiales (Figura 2) corroboran la incorporación de los complejos de Ru(II) y Ir(III), denominados 1 y 2, respectivamente, en los materiales sintetizados (TiO₂_IS_M y TiO₂_G_M; M = Ru, Ir). Las bandas más significativas son las dos de baja energía de absorción en la región visible, además de un hombro a 390 nm y una banda a aproximadamente 500 nm para M = Ru; y 380 y 470 nm para M = Ir. Estas características son similares a las descritas para los complejos 1 y 2, respectivamente, tanto en disolución como en estado sólido. Los espectros DRUV también muestran una mayor incorporación de los *dyes* para los materiales híbridos (IS) que para los preparados mediante *grafting* (G), hecho que se ha confirmado mediante ICP. Dichos resultados ponen de manifiesto la eficacia del método de síntesis propuesto. La incorporación del complejo metálico para los materiales IS fue de 92 % en peso para el complejo 1 y 59 % en peso para el 2, mientras que los valores obtenidos para los materiales TiO₂_G_M fueron menores: 60% en peso para el complejo 1 y 23% en peso para el 2. La menor incorporación para el complejo de Ir (III) en ambos tipos de materiales, podría atribuirse a su menor número de grupos carboxilato y a su naturaleza catiónica.

Los espectros FTIR se muestran en la Figura 3. Como se puede observar, ambos materiales híbridos (IS y G) presentan bandas de los complejos puros correspondientes. Una banda ancha a 3400 cm⁻¹, característica de los grupos hidroxilos, se superpone con las vibraciones de estiramiento -CH de las piridinas heteroaromáticas alrededor de 3100 cm⁻¹.⁶ Para TiO₂_IS_Ru, se observa una banda correspondiente al ligando tiocianato a 2113 cm⁻¹.⁶ Para todos los materiales estudiados se ha observado la desaparición de la banda ν OC = O de los grupos -COOH terminales (1716 cm⁻¹ (1); 1712 cm⁻¹ (2)), lo que sugiere la incorporación de los complejos de coordinación a través de la interacción del grupo carboxilato con el precursor de titania.⁷ Como era de esperar, se observan en ambos materiales (IS y G), las vibraciones típicamente asociadas a los grupos bidentados en puente (~ 1370 cm⁻¹ para ν_s -COO; ~ 1500 cm⁻¹ para ν_{as} -COO). Siendo la intensidad de estas bandas ligeramente más intensa en las titanias híbridas. La banda ancha alrededor de 1610 cm⁻¹, que se superpone con la de los grupos terminales -HO en laTiO₂,⁸ puede estar asociada al ν -OC = O de los grupos carboxilatos monodentados.

También se observan en ambos materiales híbridos bandas débiles a 1220 cm⁻¹, asociados con estiramiento -OC-O.

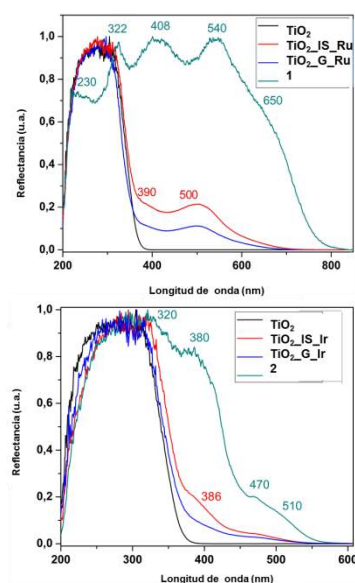


Figura 2. Espectros de DRUV de los complejos de [Ru(4,4'-H2dcbpy)2(SCN)2] (1) and [Ir(ppy)2(3,3'-H2dcbpy)](PF6) (2), y sus correspondientes complejos de titania.

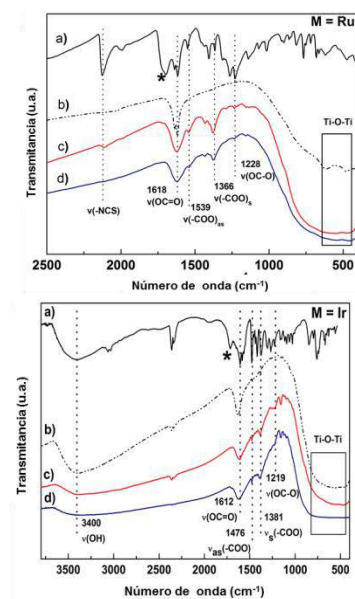


Figura 3. Espectro de FTIR de Ru (II) (arriba) y Ir (III) (abajo) para los materiales TiO₂_IS_M (c), TiO₂_G_M (d), en comparación con los complejos puros 1 y 2 (a) y el control TiO₂ (b). (*) ν (OC=O) del grupo terminal -COOH.

Los materiales (TiO₂_IS_M y TiO₂_G_M) muestran isoterma de Tipo IV y propiedades texturales similares de la titania control (Tabla 1). La presencia de la mesoporosidad observada se debe al espacio vacío entre las partículas de los pequeños cristales de titania. Tanto los materiales G como los IS muestran áreas superficiales altas

(200 - 230 m².g⁻¹) y un tamaño de poro similar entre partículas de aproximadamente 6 nm, lo que demuestra la efectividad de la síntesis propuesta.

Tabla 1. Propiedades texturales y estructurales de los materiales con el complejo de metal-titania.

| Muestra | d ₁₀₁ ^{XRD,a} (nm) | d ₁₀₁ ^{TEM,b} (nm) | D ^{XRD,a} (nm) | V _p ^c (cm ³ /g) | S _{BET} ^d (m ² /g) |
|-------------------------|---|---|----------------------------|---|--|
| TiO ₂ | 0.35 | 0.37 | 6.4 | 0.29 | 245 |
| TiO ₂ _IS_Ru | 0.35 | 0.38 | 6.4 | 0.31 | 200 |
| TiO ₂ _G_Ru | 0.35 | 0.38 | 6.1 | 0.35 | 240 |
| TiO ₂ _IS_Ir | 0.35 | 0.35 | 5.6 | 0.22 | 230 |
| TiO ₂ _G_Ir | 0.35 | 0.38 | 6.5 | 0.28 | 220 |

^aEspaciado y dominio cristalino determinados mediante DRX. ^bEspaciado determinado mediante la aplicación de la transformada de Fourier a las imágenes de TEM. ^c Volumen de poro leído directamente de la rama de adsorción de la isoterma de adsorción/desorción de N₂ a 77K y la correspondiente área BET determinada mediante el método BET en el rango de presiones relativas de 0.05 a 0.3.

El análisis mediante DRX de estos materiales (Figura 4) indican la formación de la estructura anatasa en todos los materiales preparados (véase Figura 4 para los materiales TiO₂_IS_M) con sus picos característicos a 2θ = 25.3 °, 37.8 ° y 48.05 °).⁹ En todos los casos (materiales híbridos preparados *in-situ* y materiales preparados mediante grafting) muestran un tamaño de dominio cristalino de alrededor de 6 nm, muy similar al observado para la titania control (6,4 nm).

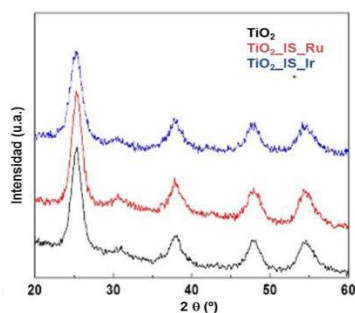


Figura 4. Difractogramas de rayos X de las titanias híbridas TiO₂_IS_M (M = Ru, Ir) en comparación con el correspondiente a la titania control (TiO₂).

El análisis mediante TEM (imágenes no mostradas en este resumen) de las titanias preparadas confirma la naturaleza mesoporosa entre las partículas, formada por partículas de

tamaño entre 7-9 nm, y la estructura cristalina de todos los materiales. El espaciado calculado mediante el *software* Gatan aplicado a las imágenes de TEM es muy similar al del espaciado obtenido mediante DRX (0,35-0,38 nm *versus* 0,35 nm, Tabla 1).

3.2. Actividad catalítica. Se estudió la actividad fotocatalítica en la reacción de degradación de las disoluciones acuosas de Rodamina 6G (R6G) bajo irradiación UV y visible de los materiales híbridos preparados mediante la incorporación *in situ* tanto del compuesto orgánico *p*-fenilendiamina como de los complejos de coordinación de Ru(II) e Ir(III). La actividad de éstos últimos se comparó con la correspondiente a los materiales preparados mediante *grafting* y con la titania control. En el caso de la titania negra, ésta ha mostrado una excelente actividad fotocatalítica, incluso tras varios ciclos de reutilización bajo luz visible, muy superior a la que presenta la titania control.³ Los materiales híbridos TiO₂_IS_M (M = Ru, Ir) presentan también una mejora en su actividad fotocatalítica en comparación con la titania control y con los materiales TiO₂_G_M (k'_{IS} / k'_G = 3,3 Ru, 1,8 Ir, UV; 1,2 Ru, 2,0 Ir, VIS). En particular, la actividad fotocatalítica de TiO₂_IS_Ir y TiO₂_IS_Ru es mucho mayor que la de la titania de control (hasta nueve veces bajo irradiación UV y siete veces bajo irradiación luz visible para el caso del Ir (III) y hasta tres veces bajo luz visible para el caso del Ru (II)). No obstante, la mejora en la actividad fotocatalítica para ambas titanias *in situ* podría ser atribuida a la combinación sinérgica de la reducción del *band gap* y la mayor concentración del complejo de coordinación tipo *dye* con respecto a los materiales preparados mediante *grafting*.

Como se muestra en la Figura 5, la estabilidad de los fotocatalizadores se analizó mediante ciclos de reutilización de los fotocatalizadores bajo irradiación con luz UV y visible. Los resultados revelan que las titanias *in-situ*, TiO₂_IS_M (M = Ru, Ir), exhiben una estabilidad mucho mayor que los materiales TiO₂_G_M, reteniendo en todos los casos más del 75% de su eficiencia (100% en el caso de TiO₂_IS_Ru bajo irradiación visible) después de siete ciclos de fotodegradación. La estabilidad del material TiO₂_IS_Ir bajo irradiación visible (75% después de siete ciclos) es particularmente notable, ya que la actividad de su homólogo TiO₂_G_Ir disminuye por debajo del 20% tan solo después de 4 ciclos de reacción. Para confirmar la mayor estabilidad de los *dyes* incorporados *in situ*, no solo contra lixiviación sino también en condiciones de fotodegradación, ambos materiales se agitaron bajo iluminación

durante 9 horas (equivalentes a tres ciclos de reciclado), simulando las condiciones en que la pérdida de la eficacia de los materiales preparados mediante *grafting* es más evidente ($\text{TiO}_2\text{-G-Ru}$ bajo irradiación UV y $\text{TiO}_2\text{-G-Ir}$ bajo luz visible). Este estudio reveló que después de la irradiación, los materiales preparados mediante incorporación *in situ* retienen aproximadamente el 40% del *dye*, mientras que la cantidad del *dye* en los materiales preparados mediante *grafting* es menor del 15%. Los resultados indican que una mejor integración del *dye* en la matriz de los semiconductores proporciona una mejor estabilidad de los mismos.

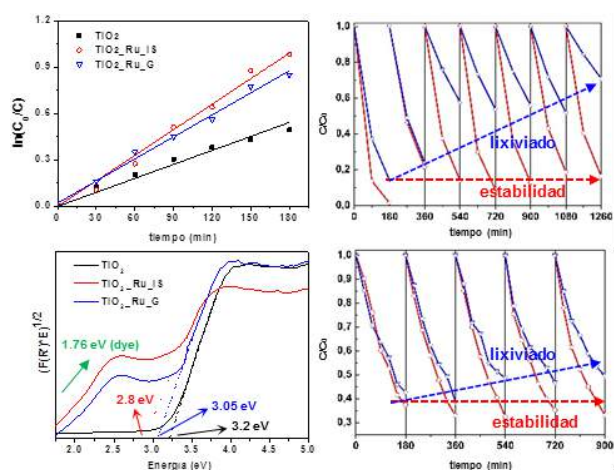


Figura 5. (Izquierda) Actividad fotocatalítica (arriba) en la reacción de degradación de R6G mediante luz visible durante el primer ciclo de reacción y estimación del band gap (abajo) de la titania híbrida preparada mediante nuestra metodología (en rojo) en comparación con la preparada mediante la sensibilización con el *dye* N3 (titania-dye tradicional, $\text{TiO}_2\text{-Ru-G}$, en azul) y la titania control (negro). (Derecha) Actividad fotocatalítica durante 7 ciclos de reutilización de los tres fotocatalizadores bajo irradiación UV (arriba) y visible (abajo).^{1,4}

4. Conclusiones

La metodología de preparación de titanias híbridas mediante la incorporación in-situ de los dyes durante la síntesis de la titania permite, por lo tanto, incrementar notoriamente la estabilidad del *dye* debido a su incorporación, en parte, en el interior de la estructura de la titania (causando distorsiones locales en la red anatasa), tal y como se ha demostrado en el laboratorio tras varios ciclos de reutilización en reacciones de degradación de contaminantes (ver Figura 5 más abajo).^{1,4} Dichas titanias se han integrado en un electrodo de una celda solar de tipo It-DSSC dando lugar a eficiencias de alrededor del 8,75%,

lo cual constituye el récord en eficiencias en celdas solares de tipo It-DSSC basadas en titanias, con una vida útil de 600 h bajo condiciones de operación estándar.⁵

Esta metodología permite, por lo tanto, superar dos de los principales retos que existen actualmente en el empleo de la titania como fotocatalizador la síntesis de fotocatalizadores híbridos basados en titanias, su actividad en la región del visible y la estabilidad de los *dyes*, fundamental para superar las limitaciones de las celdas solares de baja temperatura (It-DSSC por sus siglas en inglés).

5. Agradecimientos

E.S. agradece la financiación recibida por parte del MINECO y AEI/FEDER, UE (CTQ2015-74494-JIN) y la UA (ref. UA-TALENTO-16-03).

6. Referencias

- [1] M. Rico-Santacruz, A.E. Sepúlveda, E. Lalinde, J.R. Berenguer, E. Serrano, J. Garcia-Martinez, Pat. Española nº 201300536, 2013; PCT/ES2014/070449, 2014.
- [2] M. Rico-Santacruz, A.E. Sepúlveda, E. Serrano, E. Lalinde, J.R. Berenguer, J. Garcia-Martinez, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 9497.
- [3] J. Jiménez-López, N. Linares, E. Serrano, J. García-Martínez, *ChemPlusChem* (2018), DOI: 10.1002/cplu.201800054.
- [4] M. Rico-Santacruz, A. Sepúlveda, C. Ezquerro, E. Lalinde, E. Serrano, J.R. Berenguer, J. Garcia-Martinez, *Appl. Catal. B-Environm*, 200 (2017) 93.
- [5] A. Kunzmann, S. Valero, A. E. Sepúlveda, M. Rico-Santacruz, E. Lalinde, J.R. Berenguer, J. Garcia-Martinez, D. Guldi, E. Serrano, R.D. Costa, *Adv. Energy Mater.* (2018), 1702583.
- [6] W.K. Seok, A.K. Gupta, S.J. Roh, W. Lee, S.H. Han, *Bull. Korean, Chem. Soc.*, 8 (2007) 1311.
- [7] P. Paoprasert, J.E. Laaser, W. Xiong, R.A. Franking, R.J. Hammers, M.T. Zanni, J.R. Schmidt, P. Gopalan, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 9898.
- [8] J. Zhu, D. Yang, J. Geng, D. Chen, Z.H. Jiang, *J. Nanopart. Res.*, 10 (2008) 729.
- [9] Y. Wang, Z.H. Jiang, F. Yang, *Mat. Sci. Eng. B*, 128 (2006) 229.

SÍNTESIS DE LA PEROVSKITA K_2TiO_3 DOPADA CON LANTANO Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN LA DEGRADACIÓN DE VERDE DE MALAQUITA

Andrés Felipe Morales Vásquez, Jhonatan Corrales Jaramillo, Hoover Valencia-Sanchez*

Grupo de Investigación en Fotocatálisis y Estado Sólido GIFES/ Escuela de Tecnología Química/ Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia

*E-mail: hvalencia@utp.edu.co

Resumen

Se preparó el compuesto dopado con lantano fracción 0,2 por el método del complejo polimerizable o método de Pechini. Este compuesto sintetizado fue caracterizado por difracción de rayos X de polvo (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) con sonda EDS para verificar composición química. Además, fue evaluado fotocatalíticamente frente al verde de malaquita bajo una radiación del ultravioleta cercano (365 nm aproximadamente). Se confirma la formación de la perovskita en el grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (221) del sistema cristalino cúbico (ICSD-76182). Por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) se observa nanofibras a una magnificación de 100 000x. La evaluación fotocatalítica muestra actividad sobre el verde de malaquita con un porcentaje de degradación de 87,35%.

Palabras clave: Fotocatálisis, perovskitas, degradación.

Abstract

Lanthanum doped fraction 0,2 was prepared by the polymerizable complex method or Pechini method. This synthesized compound was characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) with EDS probe to verify chemical composition. In addition, it was evaluated in its photocatalytic activity with malachite green under close ultraviolet radiation (approximately 365 nm). The formation of perovskite is confirmed in the space group $Pm\bar{3}m$ (221) of the cubic crystalline system (ICSD-76182). In SEM, nanofibers are observed at a magnification of 100 000x. The photocatalytic evaluation shows activity on malachite green with a degradation percentage of 87.35%.

Keywords: Photocatalysis, perovskites, degradation

1. Introducción

La contaminación del recurso hídrico es una problemática que cada vez tiene mayor impacto, muchos residuos tanto domésticos como industriales contienen una alta carga de contaminantes que son exógenos del medio. Los contaminantes orgánicos representan una gran porción de los residuos vertidos en las diferentes fuentes de agua alterando equilibrio del ecosistema.

Para el tratamiento de estos residuos se han implementado estrategias que reduzcan el impacto de los diferentes contaminantes sobre las fuentes hídricas. Entre estos se encuentran las denominadas PTAR (plantas de tratamiento de aguas residuales) en donde se pueden ejecutar tres tipos de tratamiento de residuos. Uno de ellos se denomina tratamiento primario. Este tratamiento consiste en la remoción de contaminantes que presenten sedimentación o flotación. Otro de ellos es el tratamiento secundario. Este tratamiento tiene como objetivo remover la demanda biológica de oxígeno (DBO) soluble que escapa a un tratamiento primario, además de remover cantidades adicionales de sólidos sedimentables. Finalmente, los tratamientos terciarios tienen el objetivo de remover contaminantes específicos, usualmente tóxicos o compuestos no biodegradables o aún la remoción complementaria de contaminantes no que no fueron suficientemente removidos en el tratamiento secundario. Existen varios medios para ejecutar este tipo de tratamientos. Entre ellos, los POA (procedimientos de oxidación avanzada) y más específicamente la fotocatalisis [1-3].

La fotocatalisis puede ser homogénea o heterogénea. Se requieren básicamente cuatro elementos para llevar a cabo una fotocatalisis: el catalizador, la radiación que va a incidir sobre el catalizador, un agente donador de electrones (especie a oxidarse) y un agente aceptor de electrones (especie a reducirse). Los procesos de oxidación avanzada se fundamenta en la generación de especies altamente oxidantes como lo es el radical hidroxilo (el más abundante en este tipo de procesos) [4]. Para el proceso heterogéneo se emplean comúnmente como catalizadores sólidos semiconductores que permiten realizar la transición electrónica para la formación del par electrón-hueco. El TiO_2 es el más comúnmente utilizado en su fase anatasa (mayor actividad fotocatalítica) o en una mezcla de fases como el Degussa P-25 (mezcla de anatasa y rutilo). Este fotocatalizador puede ser modificado, buscando aumentar su actividad en el UV y/o más activo en regiones de longitud de onda mayores como la

región visible. Entre las modificaciones posibles a realizar se encuentran los dopajes. Con un dopaje es posible cambiar las propiedades ópticas como la diferencia energética entre las bandas de conducción y de valencia. También influye en la forma de la partícula (forma superficial o tipo de partícula) y en su tamaño [5-7].

Las perovskitas están clasificadas como materiales cerámicos. Los titanatos adoptan estructuras de tipo perovskitas. En general estas estructuras pertenecen a materiales duros con baja tenacidad y ductilidad, son buenos aislantes eléctricos y térmicos a temperatura ambiente [8]. Las perovskitas poseen como elemento estructural fundamental octaedros, con la fórmula general ABX_3 , siendo los cationes A de mayor tamaño que los B y similares a los aniones X. Los cationes B se encuentran en el centro del octaedro y los cationes A en los huecos octaédricos [9]. Algunas de sus propiedades son: eléctricas y/o magnéticas, aislantes, superconductores, semiconductores y ferroeléctricos, magnetorresistencia y/o espin-metalicidad, entre otras [10, 11].

Entre las utilidades más relevantes se encuentran: la catálisis para la producción de hidrógeno a partir de vapores de etanol del bimetálico Co-Ni soportado en $LaFeO_3$ [12] y de glicerol con $LaCoO_3$ dopado con platino [13], catalizar la oxidación de compuestos orgánicos como el 1,2 dicloroetano usando $LaMnO_3$ a temperaturas entre los $400^\circ C$ y $1000^\circ C$ [14-15].

2. Experimental

Se sintetizó el fotocatalizador en estado sólido por medio del método del precursor polimérico o método de Pechini [16]. El método consiste en obtener un gel, calcinarlo a $300^\circ C$ por dos horas, obteniendo un polvo precursor. Macerarlo en mortero de ágata y llevarlo nuevamente al tratamiento térmico final que en este caso fue de $800^\circ C$ por 12 horas. Los reactivos usados son: La_2O_3 como fuente de lantano; K_2CO_3 como fuente de potasio; $TiCl_4$ como fuente de titanio; ácido cítrico y etilenglicol como agentes quelantes y polimerizables.

Para la caracterización se usó: un difractómetro de rayos X Bruker miniflex, con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ entre 5° y 90° . La adquisición de las imágenes se realizó con un Microscopio Electrónico Quanta FEG 650 ambiental (ESEM), trabajando en el modo de bajo vacío, utilizando el detector de electrones Secundarios "Secondary Electron" (SE) y el detector de retrodispersados "Backscatter Electron Detector" (BSED). En la evaluación de la actividad fotocatalítica se usó verde de malaquita como especie a degradar,

siguiendo su concentración por medio de espectrofotometría UV-Vis en un EVOLUTION 220 UV-Visible Spectrophotometer de Thermo Scientific. Se realizaron barridos entre 300 y 800 nm.

3. Resultados y discusión

El compuesto dopado con 0,2 de lantano se sometió a DRX y SEM para realizar su caracterización estructural y morfológica. En la figura 1 se puede observar el patrón de difracción DRX del compuesto con la fórmula química $K_{1,8}La_{0,2}TiO_{3,2}$. Con este patrón se confirma la formación de la estructura tipo perovskita en el grupo espacial $Pm\bar{3}m$ del sistema cúbico (ICSD-76182). De esta manera se demuestra que ocurrió un dopaje en los sitios de K por los cationes de La.

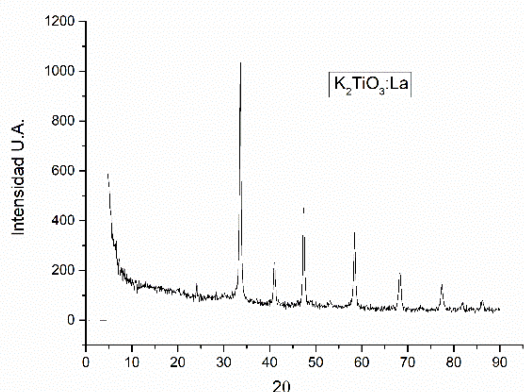


Figura 1. Patrón de difracción del compuesto $K_{1,8}La_{0,2}TiO_{3,2}$.

El compuesto difractado es además caracterizado por medio de microscopía de barrido (SEM). En la figura 2, se muestra la imagen a 10 000x. En ella, se aprecia la morfología obtenida de una partícula sólida, densa, constituida por la unión de partículas más pequeñas con fibras en su superficie. Igualmente, al tener una magnificación mayor (figura 3), se pueden observar fibras con un diámetro nanométrico (aproximadamente 50 nm). Esta formación de fibras es atribuida al dopaje de lantano, ocasionando cambios en la morfología y tamaño de partícula, proporcionando mayor área superficial y posibilidad de tener una mejor actividad fotocatalítica.

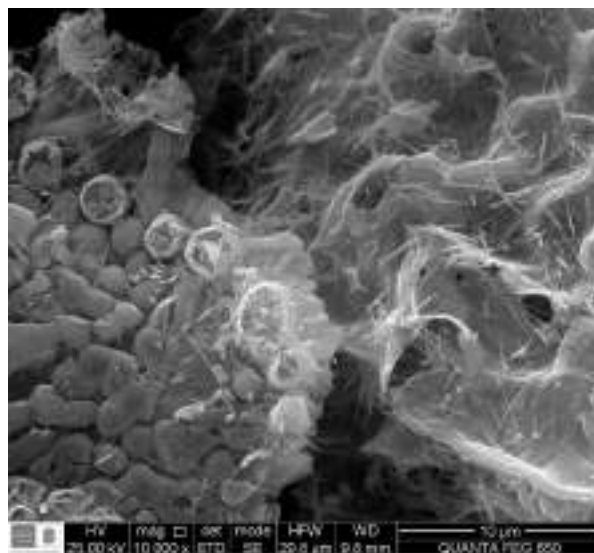


Figura 2. Microscopia Electrónica de Barrido SEM del compuesto $K_{1,8}La_{0,2}TiO_{3,2}$ a 10 000X.

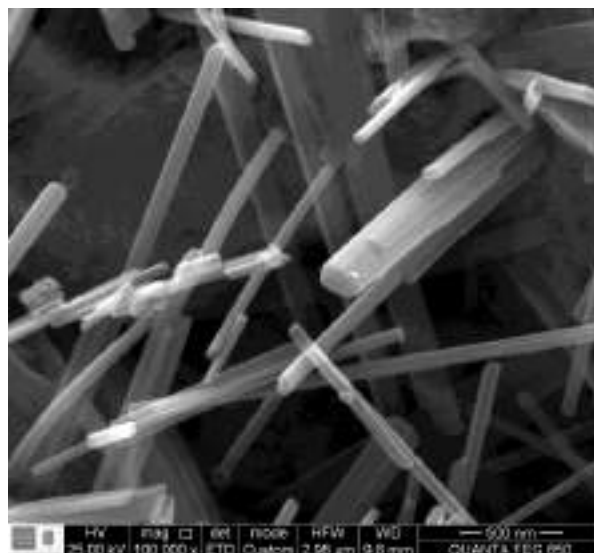


Figura 3. Micrografía del compuesto $K_{1,8}La_{0,2}TiO_{3,2}$ a 100 000X.

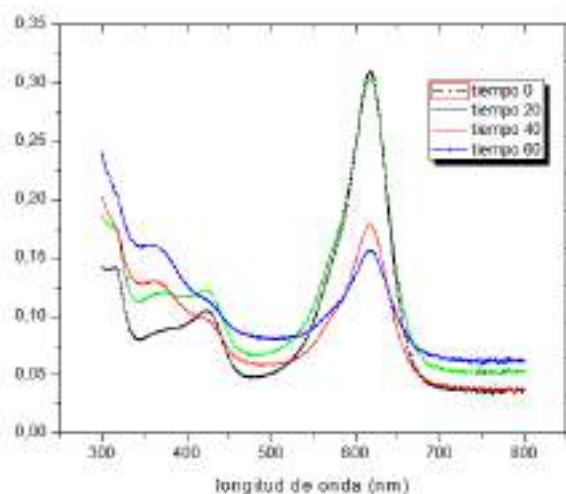


Figura 4. Gráfica de la degradación del verde de malaquita a los 60 minutos de irradiación

$K_{1,8}La_{0,2}TiO_{3,2}$

En la figura 4 se puede observar el seguimiento en la degradación del verde de malaquita hasta los 60 minutos de irradiación. En este ensayo se obtuvo una degradación del 87,35% del verde de malaquita. Con este porcentaje de degradación se demuestra actividad fotocatalítica de la perovskita. Se evaluará, por medio de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), el valor de la diferencia energética entre las bandas de valencia y conducción para comparar con los compuestos sin dopar y establecer diferencias en las propiedades ópticas ocasionadas por la presencia del lantano.

4. Conclusiones

El dopaje con lantano en la estructura de perovskita fue exitoso ocasionando la formación de nanofibras potencialmente usadas para aumentar el área superficial de los compuestos. Se comprueba la actividad fotocatalítica del compuesto obtenido en la degradación de verde de malaquita con un porcentaje de descomposición superior al 80%.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen especialmente a la Universidad Tecnológica de Pereira por el financiamiento de este trabajo.

6. Referencias

- [1] A. M. Parker, Y. Lester, E. K. Spangler, U. von Gunten, and K. G. Linden, *Chemosphere*, vol. 182, pp. 477–482, 2017.
- [2] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, and M. A. Rodrigo, *J. Environ. Manage.*, vol. 195, Part, pp. 93–99, 2017.
- [3] *Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes: Aplicación de procesos industriales a la reutilización de aguas residuales*, F. O. Robles, J. C. T. Rojo, and M. S. Bas., Editorial Díaz de Santos, S.A., 2011.
- [4] C.A. Jaramillo Páez and G. Taborda Ocampo, *Rev. Univ. Caldas*, vol. 26, pp. 71–88, 2006.
- [5] D. Fu, F. Jin, and T. He, *J. Power Sources*, vol. 313, pp. 134–141, May 2016.
- [6] C. Klett, A. Barry, I. Balti, P. Lelli, F. Schoenstein, and N. Jouini, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 2, pp. 914–926, Jun. 2014
- [7] T. Tubchareon, S. Soisuwan, S. Ratanathamphan, and P. Praserttham, *J. Lumin.*, vol. 142, pp. 75–80, Oct. 2013.

- [8] *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, W. F. Smith, Tercera., M. Hill, Ed. McGraw-Hill, 1998, p. 495.
- [9] *Fases De Sillén-Aurivillius: Oxihaluros De Bismuto Y Metales De Transición (W, Ti, Mn, Fe, Cu)*, D.Á. Brande, 2006.
- [10] *Propiedades Estructurales y Espectroscopia De Impedancia Del Estantato Tipo Perovskita (Ba, Sr)SnO₃*, J.A. C. Farfán, 2011.
- [11] *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, W. F. Smith, Tercera., M. Hill, Ed. McGraw-Hill, 1998, pp. 153–154.
- [12] Z. Wang, C. Wang, S. Chen, and Y. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 11, pp. 5644–5652, Apr. 2014.
- [13] M. Surendar et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, No. 4, pp. 2285–2297, Jan. 2016.
- [14] Y.-P. Wang, Q. Xu, D.-P. Huang, K. Zhao, M. Chen, B.-H. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 15, pp. 6476–6485, Apr. 2016.
- [15] M. Zhu, Z. Cai, T. Xia, Q. Li, L. Huo, and H. Zhao, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 8, pp. 4784–4791, Mar. 2016.
- [16] V. S. Marques et al., *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 74, no. 5, pp. 1050–9, Dec. 2009.
- [17] Zenghui Diao, M. Li, F. Zenga, L. Songa, and R. Qiub, *J. Hazard Materials*, pp. 585–592, 2013.
- [18] *Química Inorganica I*, E. de J. Alcaliz, Universidad de Alcalá, 2012.
- [19] S. Dasmandal, H. K. Mandal, A. Kundu, and A. Mahapatra, *J. Mol. Liq.*, vol. 193, pp. 123–131, May 2014.

PREPARAÇÃO DE MICROESFERAS DE SnO₂ HIERÁRQUICAS COM TAMANHO CONTROLADO POR RESINAS DE TROCA IÔNICA

Carlos Auibe Martins, Julio Lemos de Macedo, Lennine Rodrigues de Melo*

Grupo de Novos Materiais Para Catálise Química Sustentável/Instituto de Química/Universidade de Brasília/Brasília, Brasil.

**E-mail: lennine.melo@gmail.com*

Resumo

Microesferas de SnO₂ foram sintetizadas pela técnica de troca iônica utilizando uma resina polimérica catiônica como molde. O material obtido por calcinação foi investigado por diversas técnicas e apresenta propriedades singulares. A remoção da matriz polimérica gerou uma organização hierárquica de camadas nas microesferas de SnO₂ formadas por agregados nanocristalinos como unidades de construção. A fase tetragonal do rutilo obtida apresentou defeitos estruturais no cristal que são atribuídos ao método de molde em macroescala utilizado. O SnO₂ com morfologia de multicamadas apresentado neste trabalho foi obtido por um método de molde simples seguido de calcinação, o que pode ser essencial no desenvolvimento de novas rotas sintéticas para a produção de materiais microestruturados.

Palavras chave: SnO₂, microesferas, resina de troca iônica, camadas hierárquicas, estrutura Matriosca.

Abstract

SnO₂ microspheres were prepared by an ion exchange technique using a cationic resin as template. The material obtained by calcination was investigated by several techniques and showed singular properties. Removal of the polymeric matrix led to hierarchical layers of SnO₂ microspheres that were comprised by aggregated nanocrystals as building blocks. The rutile tetragonal phase obtained showed the presence of crystal defects attributed to the macrotemplating method employed. The SnO₂ multi-shelled morphology reported in this work was obtained by a facile template method followed by calcination, which might be essential in the development of new synthetic routes for the manufacture of micro-structured materials.

Keywords: SnO₂, microspheres, ion exchange resin, hierarchical shells, *Matryoshka*-like structure

1. Introdução

O desenvolvimento de rotas sintéticas baseadas em moldes tem se tornado essencial para produzir materiais nano e microestruturados. [1] A geração de propriedades singulares (por exemplo, tamanho de partícula, relação superfície-volume, defeitos cristalinos, atividade ótica, *etc.*) é a principal razão para a seleção de diversos moldes na síntese de esferas [1b,2], tubos [3], e outros materiais com formas regulares. [1b,4]

O uso de resinas de troca iônica como moldes pode ser uma opção viável devido às suas propriedades intrínsecas, tais como, morfologia esférica, sítios iônicos, porosidade e troca iônica/impregnação de uma grande diversidade de precursores. [5] No entanto, a característica nominal dessas resinas foi negligenciada na obtenção de óxidos metálicos esféricos.

O dióxido de estanho (SnO_2) tem diversas aplicações citadas na literatura, desde dispositivos eletrônicos [8] a catalisadores [7] e sensores. [1a, 8] Materiais nano e microestruturados de SnO_2 obtidos por várias metodologias implicam em diferentes propriedades físico-químicas que são dependentes da estrutura [9] e podem ser associadas à presença de defeitos estruturais. [10] Além disso, o desenvolvimento de procedimentos sintéticos para preparar estruturas hierárquicas apresentou interesse pronunciado na literatura moderna devido à sua organização estrutural, propriedades singulares e potenciais aplicações. [1a, 4b, 9,11] Por exemplo, Le e colaboradores [9] descreveram a preparação de microesferas hierárquicas de SnO_2 a partir do tratamento hidrotérmico de uma solução aquosa de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e cisteína seguido de calcinação. O material obtido apresentou uma atividade fotocatalítica similar ao catalisador comercial P25 TiO_2 da Degussa na decomposição de NO sob a irradiação de luz com $\lambda > 290$ nm.

Esse trabalho apresenta a síntese de microesferas de SnO_2 com camadas hierárquicas a partir do uso de resina de troca iônica como molde. O material obtido apresentou uma estrutura com camadas empilhadas e foi caracterizado por análise elementar (CHN e FRX/EDX), termogravimetria (TG), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica.

2. Experimental

2.1 Preparação da resina trocada com estanho(IV)

Para preparar o material desejado, uma resina de

troca catiônica foi colocada em um balão de fundo redondo contendo uma solução aquosa de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A suspensão foi mantida a 80 °C por 20 h sob agitação magnética. A resina trocada com estanho(IV) (identificada como SnTR) foi lavada diversas vezes para a remoção de íons cloreto (detectado pelo teste de AgNO_3).

2.2 Técnicas de caracterização

A composição química de todos os materiais foi determinada por análise elementar usando os equipamentos Perkin Elmer 2400 Series II CHN/S (CHN), Shimadzu EDX-720 (FRX/EDX) e TA Instruments 2960 Simultaneous DSC-TGA (TG). As imagens de microscopia foram obtidas nos equipamentos Fei Quanta 450 (MEV) e Zeiss Axio Imager.A2m com AxioCam ICc3 (microscópio ótico). A identificação da fase cristalina e os cálculos do tamanho de cristalito (equação de Scherrer) foram determinados por difração de raios X (DRX) usando um difratômetro da Rigaku Ultima IV com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15409$) a 1°min^{-1} . A análise dos defeitos estruturais foi obtida em um espectrômetro Reinshaw InVia (Raman) com excitação na linha de laser de 514,5 nm.

3. Resultados e discussão

A composição da resina SnTR encontra-se na Tabela 1 e foi determinada por análise elementar. Os resultados mostram que os grupos sulfônicos da SnTR estão saturados com os cátions Sn(IV) , resultando numa razão molar Sn:S com valor próximo ao estequiométrico, *i.e.*, 0,25:1. A homogeneidade dos cátions Sn(IV) na matriz foi evidenciada por MEV com mapa EDS, Figura 1.

Tabela 1. Análise elementar da resina trocada (SnTR)

| | Elementos (% m/m) | | | | | |
|--|-------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|--|
| | C ^[a] | H ^[b] | S ^[c] | O ^[d] | Sn ^[e] | H ₂ O ^[e] ₁ |
| Hidratada | 32,4 | 3,0 | 12,0 | 18,0 | 10,7 | 23,73 |
| a | 7 | 0 | 4 | 3 | 3 | |
| Anidra | 42,5 | 3,9 | 15,7 | 23,6 | 14,0 | - |
| | 7 | 4 | 9 | 3 | 7 | |
| Elementos (proporção molar) ^[f] | | | | | | |
| Anidra | 7,20 | 7,9 | 1,00 | 3,00 | 0,24 | - |
| | | 3 | | | | |

^[a]Determinado por CHN. ^[b]O valor de H da água absorvida foi subtraída do valor determinado por CHN. ^[c]Determinado por FRX/EDX. ^[d]Valor teórico calculado a partir da % de S. ^[e]Determinado por TG. ^[f]Normalizado com respeito ao S.

A determinação da temperatura ideal de calcinação para a remoção da matriz polimérica e obtenção das microesferas de SnO₂ foi estudada por termogravimetria e CHN. Foi encontrado que o material calcinado a 550 °C por 8 h apresentava percentual carbônico de 4,65%. Quando a temperatura de calcinação foi aumentada para 600 °C o material orgânico foi praticamente eliminado após 1 h (0,11%). O uso de maiores temperaturas (700 a 1000 °C) resultam em pequenas reduções do percentual carbônico (0,08%), mas podem levar a um colapso da morfologia esférica desejada devido ao processo de sinterização. Desse modo, a temperatura escolhida para a obtenção das esferas de SnO₂ foi de 600 °C por 8 h (identificada como SnTR600).

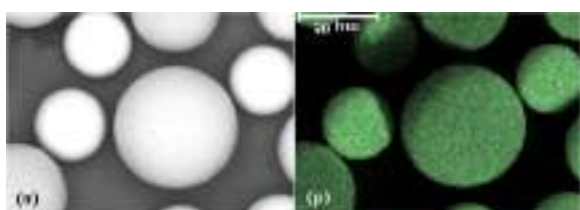


Figura 1. Imagem de MEV (a) e mapa EDS do elemento Sn (b).

A Figura 2 mostra a baixa magnificação da imagem de MEV da SnTR600 (Figura 2a). As partículas apresentam predominantemente morfologia esférica com superfície externa homogênea e lisa. Esse resultado indica que a metodologia de molde empregada foi favorável para a obtenção da arquitetura desejada. A distribuição de diâmetro das partículas obtidas apresentou formato gaussiano simétrico com média em $43,3 \pm 11,1\mu\text{m}$ e coeficiente de variação de 25,6% (Figura 2b).

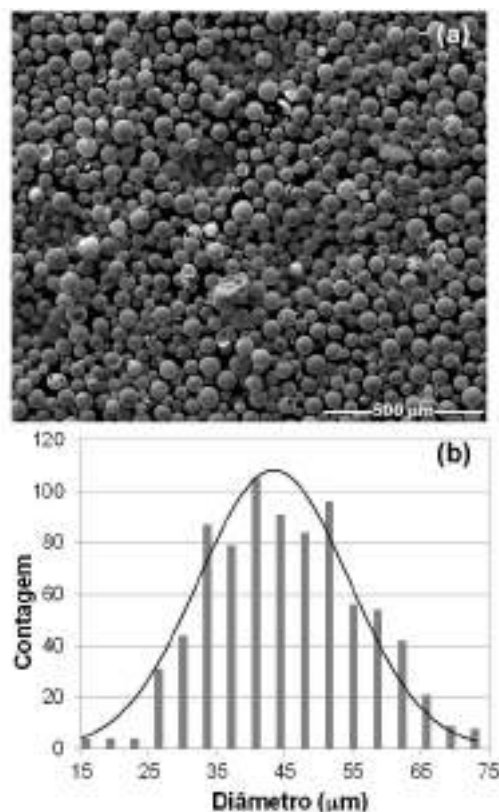


Figura 2. Baixa magnificação (100x) da imagem de MEV das microesferas de SnTR600 (a) e distribuição do diâmetro das partículas (b).

A alta magnificação da imagem de MEV da SnTR600 (Figura 3a) revela que as microesferas obtidas são formadas por camadas hierárquicas de SnO₂ empilhadas, o que se assimila a uma estrutura do tipo Matriosca. [12]

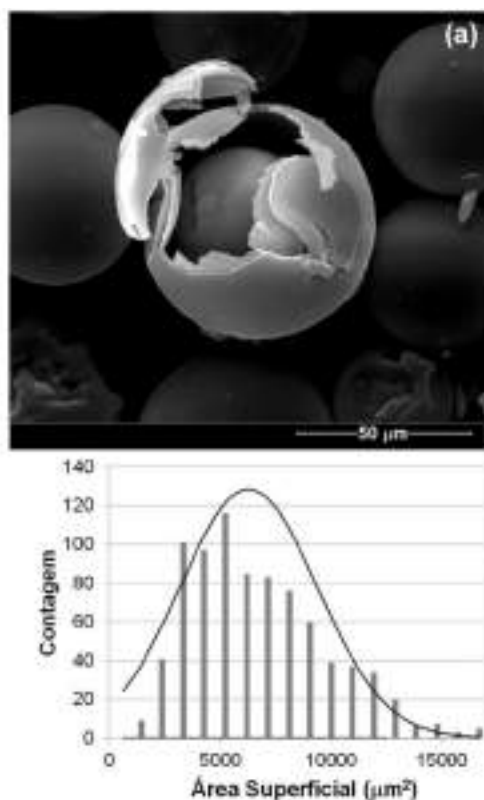


Figura 3. Alta magnificação (1100x) da imagem de MEV da microesfera de SnTR600 (a) e a distribuição da área superficial (b).

Uma análise mais detalhada da amostra SnTR600 por microscopia ótica mostra que as esferas possuem de 3 a 5 camadas, Figura 4. A formação de camadas não foi reportada até agora em outros trabalhos que utilizam resinas poliméricas de troca iônica como moldes. [13] Neste trabalho, essas observações foram atribuídas à natureza química do óxido metálico gerado e à remoção gradual da resina. De fato, uma análise da resina de troca iônica precursora por microscopia ótica evidenciou não mais que uma camada. Muito embora camadas iniciais não sejam um pré-requisito para a formação de estruturas do tipo Matriosca, a cristalização do SnO₂ em mais camadas é uma característica única deste óxido [13b], uma vez que outros materiais estudados no nosso grupo de pesquisa apresentaram comportamento diverso.

A obtenção de materiais com tantas camadas ainda é um dos principais desafios na síntese de materiais com multicamadas e tem sido bastante debatido na literatura moderna [13b], mas com pouca correlação com a cristalização do material desejado. Como consequência dessa arquitetura, as microesferas apresentaram uma grande variação nas áreas superficiais. A análise da camada exterior das esferas apresentou distribuição de área superficial externa com média de $6277 \pm 3103,3 \mu\text{m}^2$ e gaussiana assimétrica a direita (Figura 3b).

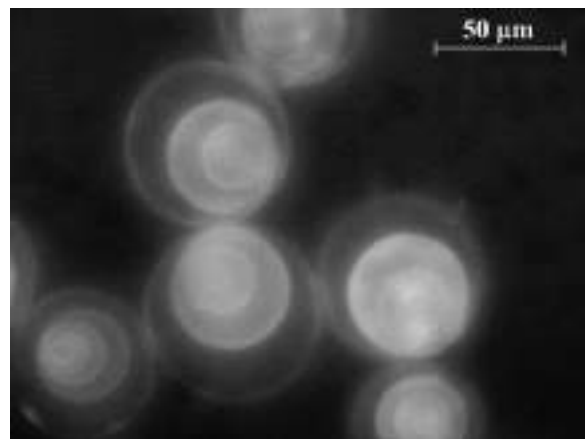


Figura 4. Imagem de microscópio das microesferas de SnTR600.

A Figura 5 contém o difratograma das microesferas de SnTR600, cuja estrutura cristalina predominante é a fase tetragonal do rutilo, SnO₂. A média do tamanho de cristalito foi estimada pelas reflexões nos planos (110), (101) e (211), sendo de $19,6 \pm 0,9 \text{ nm}$. Este resultado está consistente com o tamanho de poro da resina precursora (aproximadamente 20 nm). [13a] Esse resultado, juntamente com a regularidade e a lisura da superfície das microesferas observadas nas micrografias de MEV, demonstra que as microesferas são construídas por agregados nanocristalinos de SnO₂. Essas partículas nanocristalinas em cada camada da esfera são originadas por efeito de confinamento espacial na cristalização do óxido metálico dentro dos poros do molde.

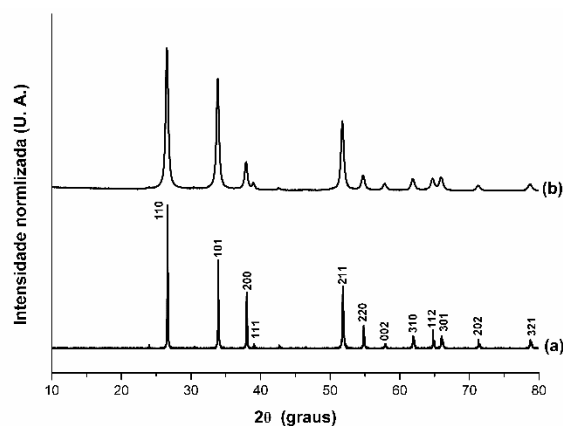


Figure 5. Difratograma das microesferas de SnTR600 (a) e padrão cristalino do SnO₂ (b) na fase tetragonal do rutilo (JCDPS No. 41-1445).

A Figura 6 apresenta o espectro Raman da SnTR600, onde foi possível observar bandas associadas a estrutura rutilo e aos defeitos cristalinos. As duas bandas em $629 \text{ e } 774 \text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas aos modos normais de vibração

A_{1g} e B_{2g} da fase rutilo do SnO_2 , respectivamente. Os dois modos estão deslocados quando comparados com suas posições esperadas. [14] O deslocamento no modo A_{1g} está associado com os aglomerados de nanocristais na morfologia esférica. [14] O deslocamento no modo B_{2g} indica a presença de vacâncias de oxigênio em ponte. [10b] A vibração do modo E_g , esperada em 476 cm^{-1} , não foi visível devido a sobreposição com um modo vibracional largo, relacionado com vacâncias de oxigênios *in-plane*, centralizado em 556 cm^{-1} . [10b] Dois modos de superfície foram associados à desordem de fase, observados em 251 e 295 cm^{-1} , que são comumente referidos ao modo ativo do infravermelho E_u (ótico transversal). Além do mais, a banda em 251 cm^{-1} foi associada com a presença de vacâncias de oxigênio do tipo *subbridging*. [10b, 14] As características apresentadas no Raman são atribuídas aos defeitos cristalinos, normalmente observados em nanopartículas de SnO_2 obtidas com tratamentos hidrotérmicos de curta duração, como o usado neste trabalho (8 h). Assim, mesmo após longos períodos de calcinação, um certo nível de desordem e distorção na rede cristalina ainda foi observado no material, o que pode ser associado ao método de molde empregado.

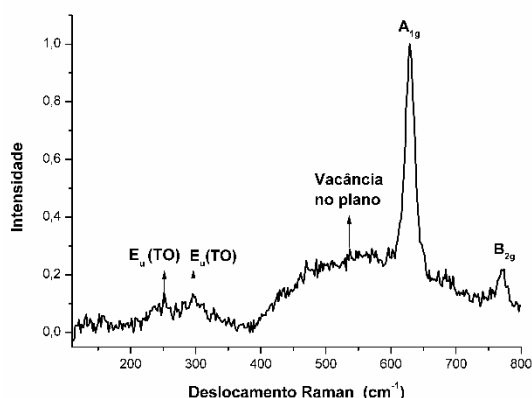


Figure 6. Espectro Raman das microesferas de SnTR600.

Esses resultados evidenciaram que a metodologia desenvolvida neste trabalho para obtenção de microesferas de SnO_2 é muito mais simples e eficiente que muitas outras metodologias reportadas na literatura e que normalmente resultam em nanopartículas como produtos finais.

4. Conclusões

O SnO_2 obtido apresentou alta hierarquia esférica e a metodologia de molde utilizada foi bem sucedida. O material obtido possui propriedades singulares, como o tamanho de partícula, número

de camadas e defeitos estruturais que estão associados ao método sintético adotado. Essas propriedades são de grande relevância para diversos campos na ciência dos materiais e contribui para aumentar o conhecimento e as diversas aplicações potenciais. [15]

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF), a Fundação de Empreendimentos Científicos e Tecnológicos (FINEP) e ao Decanato de Pesquisa e Pós-graduação da Universidade de Brasília (DGP/UnB) pelo apoio financeiro. Agradecemos também à CAPES, Finep, IQ/UnB, LabCat/UnB, LIMA/UnB, MCTI, Petrobras, SDCT, Prof. Dr. Jorlandio Francisco Felix (LINSI/IF/UnB) pelos espectros Raman, Prof. Dr. Elton Luiz Dantas (CPRM/UnB) pelas análises de MEV e ao Msc. Rafael Brasil Figueras pelas medidas de DRX e microscopia ótica.

6. Referências

- [1] a) H. Wang, A. L. Rogach, *Chem. Mater.*, 26 (2014) 123. b) C. Yan, F. Rosei, *New J. Chem.*, 38 (2014) 1883. c) W. Caihong, X. Chu, M. Wu, *Sens. Actuators B Chem.*, 120 (2007) 508.
- [2] a) F. Caruso, X. Shi, R. A. Caruso, A. Susha, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 740 b) F. Zhang, K.-X. Wang, X.-Y. Wang, G.-D. Li, J.-S. Chen, *Dalton Trans.*, 40 (2011) 8517.
- [3] a) B. Wu, D. Liu, S. Mubeen, T. T. Chuong, M. Moskovits, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (2016) 1114. b) L. Vayssieres, *Adv. Mater.*, 15, (2003) 464.
- [4] a) J. Wang, C. Lu, X. Liu, Y. Wang, Z. Zhu, D. Meng, *Mater. Des.*, 115 (2017) 103. b) J. Huang, L. Xiao, X. Yang, *Mater. Res. Bull.*, 48 (2013) 2782. c) X. Liu, W. Liu, X. Zhang, L. Han, C. Zhang, Y. Yang, *Cryst. Res. Technol.*, 49 (2014) 383.
- [5] a) P. Barbaro, F. Liguori, *Chem. Rev.*, 109 (2009) 515. b) J. Kammerer, R. Carle, D. R. Kammerer, *J. Agric. Food Chem.*, 59 (2011) 22.
- [6] a) S. Ren, Y. Yang, M. Xu, H. Cai, C. Hao, X. Wang, *Colloid Surface A*, 444 (2014) 26. b) J. S. Chen, X. W. Lou, *Small*, 9 (2013) 1877.
- [7] Y. Sohn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97, (2014) 1303.
- [8] D. Hu, B. Han, S. Deng, Z. Feng, Y. Wang, J. Popovic, M. Nuskol, Y. Wang, I. Djerdj, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 9832.

- [9]T. H. Le, Q. D. Truong, T. Kimura, H. Li, C. Guo, S. Yin, T. Sato, Y.-C. Ling, *Solid State Sci.*, 15 (2013) 29.
- [10]a) D. Dutta, D. Bahadur, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 24545. b) L. Z. Liu, T. H. Li, X. L. Wu, J. C. Shen, P. K. Chu, *J. Raman Spectrosc.*, 43 (2012) 1423. c) V. B. Kamble, S. V. Bhat, A. M. Umarji, *J. Appl. Phys.*, 113 (2013) 244.
- [11]Y. Wang, S. Li, X. Xing, F. Huang, Y. Shen, A. Xie, X. Wang, J. Zhang, *Chem. Eur. J.*, 17 (2011) 4802.
- [12]a) S. Lei, M. C. Frank, D. D. Anderson, T. D. Brown, *Rapid Prototyping J.*, 20 (2014) 390. b) Y. J. Wong, L. Zhu, W. S. Teo, Y. W. Tan, Y. Yang, C. Wang, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 11422. c) L. Yu, H. Hu, H. B. Wu, X. W. Lou, *Adv. Mater.*, 29 (2017) 1604563. d) J. Lee, J. H. Kwak, W. Choe, *Nature Comm.*, 8 (2017) 14070.
- [13]a) L. Tosheva, B. Mihailova, V. Valtchev, J. Sterte, *Microporous Mesoporous Mater.*, 39 (2000) 91. b) J. Qi, X. Lai, J. Wang, H. Tang, H. Ren, Y. Yang, Q. Jin, L. Zhang, R. Yu, G. Ma, Z. Su, H. Zhao, D. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 6749. c) M. Caisso, F. Lebreton, D. Horlait, S. Picart, P. M. Martin, R. Bès, C. Renard, P. Roussel, D. R. Neuville, K. Dardenne, J. Rothe, T. Delahaye, A. Ayrat, *J. Solid State Chem.*, 218 (2014) 155.
- [14]A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà, J. R. Morante, *J. Appl. Phys.*, 90 (2001) 1550.
- [15]M.-H. Sun, S.-Z. Huang, L.-H. Chen, Y. Li, X.-Y. Yang, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016) 3479.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE COBRE/ZINC/ALUMINIO A PARTIR DE COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA

Andrés Arturo Fragoso Montes de Oca*, José Antonio Toledo Antonio*, Carlos Ángeles Chávez, Jaime S. Valente

Laboratorio de Síntesis de Nanomateriales/Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México, México.

**E-mail: aafragoso@imp.mx, jtoledo@imp.mx*

Resumen

Se presenta la síntesis y caracterización de óxidos mixtos de cobre, zinc y aluminio a partir de compuestos tipo hidrotalcita. Las muestras se prepararon con relación atómica $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}=1$ y variando la relación M(II)/M(III) de 2, 3 y 4; Los materiales secos y calcinados se caracterizaron mediante las técnicas DRX, EDX, MEB, MET, FTIR, TGA y DSC. Se observó la presencia de partículas con morfología hexagonal formando placas apiladas de estructura laminar de los compuestos tipo hidrotalcita así como la presencia de los iones carbonato y nitratos en la región interlaminar. Se observó la presencia de la fase $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a medida que aumenta la relación M(II)/M(III), debido al efecto Jahn-Teller. Por otro lado, en la mezcla de óxidos se observó la presencia de nanocristales de CuO en la muestra de relación molar M(II)/M(III)=4. Y mediante la técnica de MET se observó que conforme disminuye la relación M(II)/M(III) incrementa la densidad de poros en las partículas hexagonales, lo que se atribuye a la mayor concentración de aluminio y en consecuencia mayor cantidad de carbonatos y aniones que inicialmente compensan las cargas de la región interlaminar que salen de la estructura durante la etapa de calcinación, generando dicha porosidad.

Palabras clave: Hidrotalcita, Cu/Zn/Al, CuO/ZnO/Al₂O₃, cobre, zinc.

Abstract

The synthesis and characterization of mixed oxides of copper, zinc and aluminum from hydrotalcite-type compounds is presented. The samples were prepared with atomic ratio $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+} = 1$ and varying the ratio M(II)/M(III) of 2, 3 and 4; The dry and calcined materials were characterized through the techniques DRX, EDX, SEM, TEM, FTIR, TGA and DSC. The presence of particles with hexagonal morphology was observed, forming stacked plates of laminar structure of the hydrotalcite-type compounds as well as the presence of carbonate ions and nitrates in the interlaminar region. The presence of the $\text{Cu}(\text{OH})_2$ phase was observed when ratio M(II)/M(III) increase, due to the Jahn-Teller effect. On the other hand, in the mixture of oxides the presence of CuO nanocrystals was observed in the sample of molar ratio M(II)/M(III)=4. And using the TEM technique, it was observed that as the ratio M(II)/M(III) decreases, the pore density increases in the hexagonal particles, which is attributed to the higher concentration of aluminum and consequently to a greater amount of carbonates and Anions that initially compensate the charges of the interlaminar region than leave the structure during the calcination stage, generating said porosity.

Keywords: Hydrotalcite, Cu/Zn/Al, CuO/ZnO/Al₂O₃, copper, zinc.

1. Introducción

La hidrotalcita es una arcilla aniónica de origen natural que fue descubierta en Suecia en 1842 con la fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$. Por otro lado, los hidróxidos dobles laminares o compuestos del tipo hidrotalcita (CTH) pertenecen al tipo de arcillas aniónicas que poseen una estructura representada con la fórmula general $[M(II)_{1-x}M(III)_x](A_{x/n}^{n-}) \cdot mH_2O$ donde M(II) y M(III) corresponden a metales o cationes divalentes y trivalentes respectivamente; el término $A_{x/n}^{n-}$ corresponde a la presencia de un anión con carga n que estabiliza la carga positiva generada por la incorporación del metal en estado de oxidación 3^+ en la red de un hidróxido de un metal divalente; y m corresponde al número de moléculas de agua intercalada en los espacios laminares.

Cabe mencionar que las hidrotalcitas tienen una estructura muy similar a la brucita ($Mg(OH)_2$), donde cada ion Mg^{2+} presenta un arreglo octaédrico rodeado por seis iones OH, de tal forma que cada grupo OH comparte su vértice con tres unidades octaédricas y por lo tanto formado capas de láminas planas infinitas que se apilan unas sobre otras, las cuales se mantienen unidas a través de puentes de hidrógeno [1].

Cuando los iones Mg^{2+} son sustituidos por cationes trivalentes con radios similares al magnesio, se genera cargas positivas a lo largo de las láminas, las cuales deben ser compensadas con la presencia de aniones, que se incorporan en los espacios de las láminas, por ejemplo CO_3^{2-} , NO_3^- , F^- , entre otros [2].

Los cationes M(II) más estudiados son Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} , mientras que los cationes M(III) más estudiados son Co^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Al^{3+} y Ga^{3+} . Para lo cual todos los cationes deben tener un radio iónico de 0.5 a 0.8 Å [1, 2].

Hay dos tipos de métodos de síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita y son el método de coprecipitación y el método sol-gel. Debido a las propiedades químicas de las hidrotalcitas, estas pueden dar origen a una gran variedad de productos a través de tratamientos térmicos que permiten obtener óxidos mixtos o mezclas de óxidos con elevada área específica, buena estabilidad térmica, alta dispersión y carácter básico. Estas propiedades han conducido a que dichos materiales hayan recibido mucha atención y aplicación en diversas áreas. A nivel industrial se usan como componentes en los materiales de PVC, lo que permite que se conserve la fuerza y blancura del PVC durante más tiempo [3].

Las hidrotalcitas también son potencialmente

útiles como catalizadores o precursores de catalizadores, ya que se pueden usar para formar óxidos metálicos mixtos con altas áreas superficiales y con un carácter básico que las hace útiles en varias reacciones, como en la hidrogenación de CO_2 a metanol donde se utiliza $Cu/ZnO/Al_2O_3$ [4, 5]. En el presente trabajo se estudia el efecto de la variación de la relación M(II)/M(III) en las propiedades estructurales y morfológicas de los óxidos mixtos de cobre, zinc y aluminio generado a partir de los compuestos tipo hidrotalcita.

2. Experimental

2.1. Síntesis de los materiales catalíticos

La síntesis de los materiales se realizó por el método de coprecipitación de compuestos tipo hidrotalcita con diferentes relaciones molares de M(II)/M(III) de 2, 3 y 4, donde la relación Cu^{2+}/Zn^{2+} es de 1.

Se preparó una solución $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ con una concentración total de 1 M, el cual se llamó solución A. Posteriormente, se preparó una solución B de KOH (2 M) y K_2CO_3 (0.5 M). La solución A y B se adicionó gota a gota manteniendo el pH constante de 10 ± 0.2 a temperatura ambiente en 200 ml de agua desionizada bajo agitación constante. La solución obtenida se agitó constantemente durante 15 horas manteniendo la temperatura de 60 °C. Después de la etapa de añejamiento, el sólido obtenido se lava con agua desionizada. Posteriormente el material se seca en una estufa por 12 horas a 80 °C. Cabe mencionar que las muestras se etiquetaron como 1CZA-2, 1CZA-3 y 1CZA-4, en las cuales el número corresponde la relación atómica M(II)/M(III). Finalmente, las muestras fueron calcinadas a 400 °C bajo flujo de aire por 4 horas y se etiquetaron como c1CZA-2, c1CZA-3 y c1CZA-4.

2.2. Caracterización de los materiales catalíticos

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un difractómetro de la marca SIEMENS y modelo D-500, acoplado a un tubo de rayos X de cobre, el cual tiene una longitud de onda de 1.5404 Å. Para la adquisición del difractograma se usó un colimador de 1° se realizaron barridos de 5 a 80° con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 2 segundos.

La espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR) se realizó en un equipo de marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100 series. Las condiciones de operación fueron a 26 °C en modo de transmitancia con un rango de 650 a 4000 cm^{-1} ,

el análisis se realizó con un número de 5 escaneos y una resolución espectral de 1 cm^{-1} .

El análisis termogravimétrico y calorimetría diferencia de barrido (TGA/DSC) se realizó en un equipo NETZSCH STA 409 PC/PG con un flujo de aire de 20 ml/min y una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, desde temperatura ambiente hasta 900°C .

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX) se realizó en un microscopio electrónico de barrido FEI Nova NanoLab DualBeam (FIB/SEM) que opera en un rango de $0.5\text{-}30 \text{ kV}$ de voltaje de aceleración con resoluciones de entre $3.5\text{-}1.0 \text{ nm}$, respectivamente. El microscopio tiene acoplado un espectrómetro de dispersión de energía de rayos-X marca EDAX para el análisis químico elemental.

Los análisis de MEB se realizó en un microscopio electrónico de barrido FEI Nova NanoLab DualBeam (FIB/SEM) que opera en un rango de $0.5\text{-}30 \text{ kV}$ de voltaje de aceleración con resoluciones de entre $3.5\text{-}1.0 \text{ nm}$, respectivamente. Este microscopio trabajo con una magnificación de $50\,000 \times$ y $100\,000 \times$.

Los análisis de MET se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión JEM-2200FS, el cual opera a 200 kV . Está equipado con un cañón de electrones de emisión de campo Schottky, una configuración de ultra alta resolución ($C_s = 0.5 \text{ mm}$, $C_c = 1.1 \text{ mm}$, resolución de punto a punto = 0.19 nm) y filtro de energía omega en columna.

3. Resultados y discusión

3.1. Difracción de Rayos X (DRX) de los compuestos tipo hidrotalcita

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de rayos X de los compuestos tipo hidrotalcita. en el cual se observan las reflexiones (003), (006), (012), (015), (018), (110) y (113) que corresponde al compuesto $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 00-038-0487). Sin embargo, en los materiales con relación $M(\text{II})/M(\text{III}) = 3$ y 4 , se observa una reflexión a $2\theta = 33.6$ sobre el eje que indica la formación de las partículas de hidróxidos de cobre $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$. Esto puede atribuirse al efecto Janh-Teller que presentan los compuestos de $\text{Cu}(\text{II})$, donde ocurre una distorsión de la simetría octaédrica que conduce a la estabilización de los compuestos, afectando la formación de los compuestos tipo hidrotalcita en estos materiales [6].

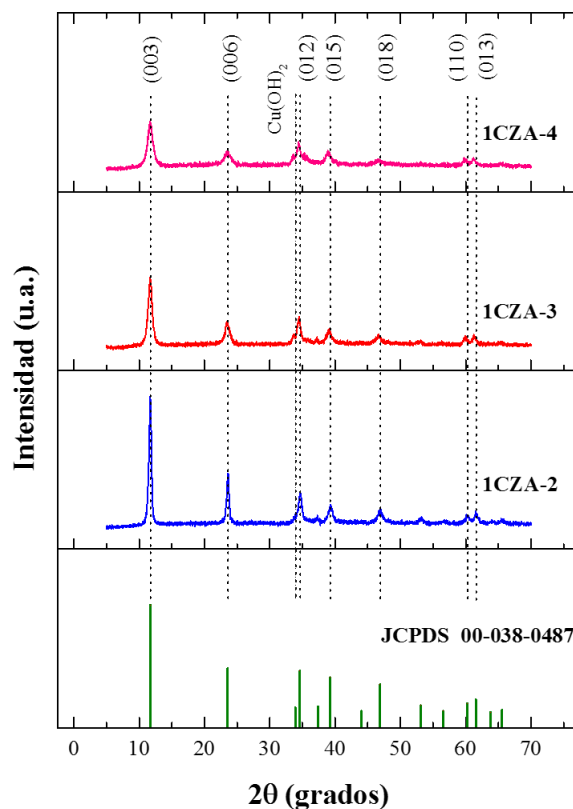


Figura 1. Difractogramas de rayos X de los compuestos tipo hidrotalcita.

A medida que disminuye la relación $M(\text{II})/M(\text{III})$, se estabiliza la estructura tipo hidrotalcita. Debido a que aumenta la cantidad del metal trivalente, permitiendo que el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se disperse y así disminuyendo el efecto Janh-Teller. Lo anterior se verifica a través del tamaño promedio de cristal, el cual fue calculado mediante la ecuación de Sherrer [7]. Esto se puede observar en la Tabla 1, donde decrece el tamaño promedio de cristal en ambas direcciones (003) y (110) y con el incremento de la relación $M(\text{II})/M(\text{III})$, la presencia del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ actúa con una barrera entre las partículas de la estructura hidrotalcita, lo que evita crecimiento de los cristales.

En la Tabla 1 se presentan los parámetros de celda a y c que fueron calculados asumiendo una simetría romboédrica $R3m$. El valor del parámetro $a=2d_{(110)}$ está relacionado con la distancia promedio catión-catión de los compuestos tipo hidrotalcita, en el cual incrementa con la relación $M(\text{II})/M(\text{III})$.

Mientras que el parámetro $c=3d_{(003)}$ refleja la distancia entre las láminas, el cual crece con la relación $M(\text{II})/M(\text{III})$. Sin embargo, las muestras 1CZA-3 y 1CZA-4 conservaron el mismo valor del parámetro c .

Tabla 1. Tamaño de cristal y parámetros de celda de los compuestos tipo hidrotalcita.

| Muestra | L_{003}^a (Å) | L_{110} (Å) | a^b (Å) | c^c (Å) |
|---------|--------------------|------------------|--------------|--------------|
| 1CZA-2 | 189.4 | 133.7 | 3.07 | 22.63 |
| 1CZA-3 | 137.0 | 116.8 | 3.08 | 22.75 |
| 1CZA-4 | 82.3 | 103.0 | 3.09 | 22.75 |

^aTamaño de cristal calculado por la Ecu. de Sherrer.

^bParámetro a

^cParámetro c

3.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de los compuestos tipo hidrotalcita

En la Figura 2 se presenta el espectro infrarrojo de los compuestos tipo hidrotalcita, la primera banda en 3435 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos OH debido a las moléculas de agua localizadas en la región interlamina y a los grupos OH^- de las láminas. La banda alrededor de 1624 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión de los grupos OH^- de la estructura laminar y del agua. Se observa un hombro en 3027 cm^{-1} , producto de la interacción entre el carbonato y moléculas de agua interlaminares. La banda en 1361 cm^{-1} es característica al estiramiento simétrico del ion carbonato, mientras que la banda en 1333 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico del ion nitrato. Debido a que las bandas del ion carbonato y nitrato están en la misma región, para diferenciarlas el ion nitrato presenta una banda característica en 1735 cm^{-1} , que no se presenta en el carbonato. A partir de la Figura 2, se puede concluir la presencia de ambos iones en la estructura de las hidrotalcitas sintetizadas.

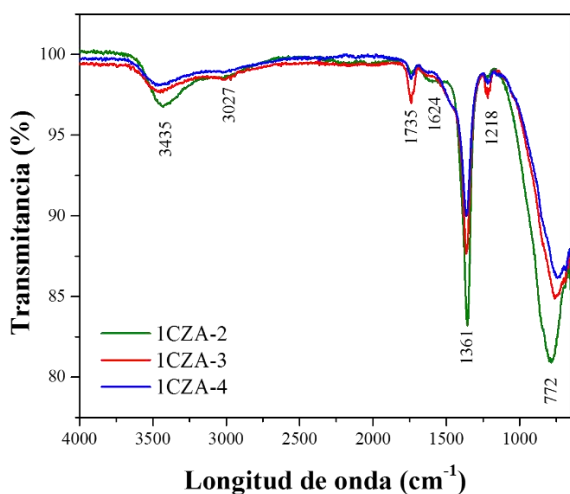


Figura 2. Espectros infrarrojos de los compuestos tipo hidrotalcita.

Cabe mencionar que en los espectros infrarrojos la intensidad de la transmitancia está directamente

relacionada con la concentración. Por lo tanto, se puede observar que conforme aumenta la relación M(II)/M(III), disminuye la concentración de los iones carbonato (banda en 1361 cm^{-1}). Esto se debe a que hay un menor apilamiento de las láminas y por lo tanto una menor cantidad de iones carbonato. Lo cual concuerda con los resultados de DRX, en donde la relación M(II)/M(III) es inversamente proporcional al tamaño promedio del cristal (L_{003}). Las bandas que aparecen por debajo de 1000 cm^{-1} son atribuidos a los enlaces metal-oxígeno (M-O) presentes en las láminas.

3.3. Análisis térmogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC)

En la Figura 3 se presentan los resultados de los análisis de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido de los compuestos tipo hidrotalcita.

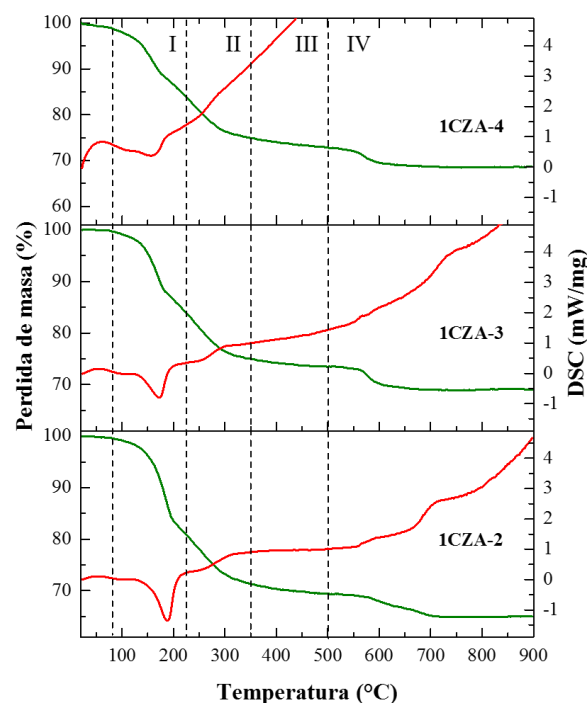


Figura 3. Análisis térmogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido de los compuestos tipo hidrotalcita.

En todos los materiales se observaron varias etapas de pérdida de peso. En la primera etapa está relacionada con la salida del agua fisisorbida en la superficie de los materiales y el agua que está presente en la región interlamina con un pico endotérmico entre 80 y 225 °C como se observa en la curva de DSC y se confirma con la pérdida del 16 al 20 % de masa observada en la curva de TGA.

En la segunda etapa consiste en salida de los iones carbonato y la deshidroxilación del material, formándose óxidos de cobre, zinc y aluminio a temperaturas inferiores a 350 °C . Esto puede confirmarse con un pico exotérmico en la curva de

DSC entre 225 y 350 °C así como pérdida del 10 % de masa observada en la curva de TGA.

En la tercera etapa, la cual está entre 350 y 500°C se conserva la estructura de los óxidos de cobre, zinc y aluminio con una pérdida de masa del 2 % y no hay cambios considerables en la curva de DSC. Por lo tanto, en base a los resultados se considera conveniente calcar en este intervalo de temperatura los compuestos tipo hidrotalcita para obtener la mezcla de óxidos deseada. A temperaturas mayores de 500 °C se observaron picos atribuidos a la formación de aluminatos.

3.4. Difracción de Rayos X (DRX) de la mezcla de óxidos

En la Figura 4 se presentan los difractogramas de los materiales después de la calcinación a 400 °C, donde se observa la presencia de pequeños cristales de CuO debido a que se observaron reflexiones (-111) y (111) atribuidas al CuO, JCPDS 04-008-8209, que es más evidente en la muestra con relación M(II)/M(III)=4. Por otro lado, no se apreció la cristalización del ZnO en ninguna de las muestras.

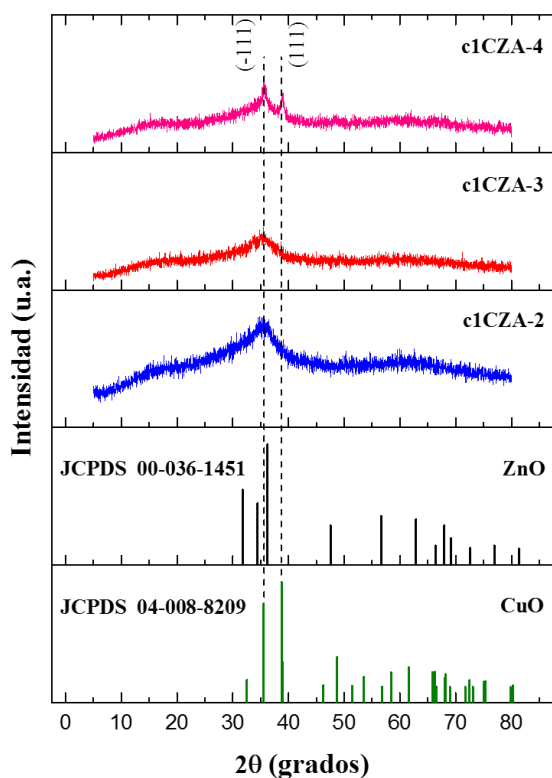


Figura 4. Difractogramas de rayos X de los materiales calcinados.

3.5. Análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) de la mezcla de óxidos

Con los resultados de composición por EDX se calculó la relación molar $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ y M(II)/M(III) como se presenta en la Tabla 2, se obtuvo la

relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ de 1 y la relación M(II)/M(III) muy cercana a la nominal para todas las muestras sintetizadas.

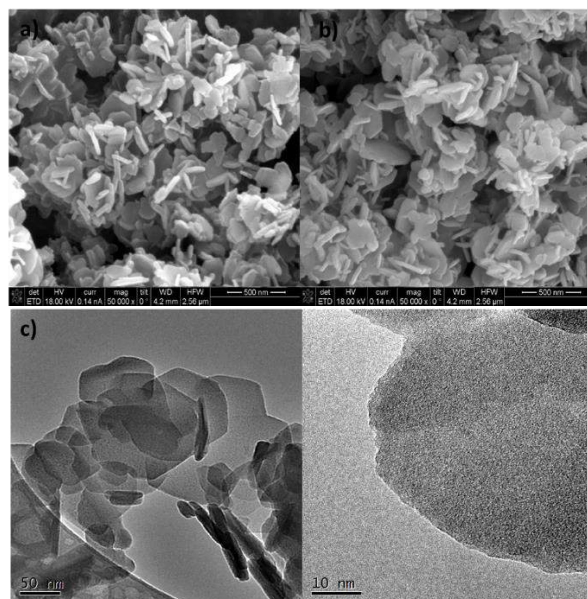
Tabla 2. Relación molar M(II)/M(III) y $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ de las muestras calcinadas.

| MUESTRA | M(II)/ M(III) NOMINAL | M(II)/ M(III) EXP | $\text{Cu}^{2+}/$ Zn^{2+} EXP |
|---------|-----------------------------|-------------------------|--|
| 1CZA-2 | 2 | 2.1 | 1.02 |
| 1CZA-3 | 3 | 2.9 | 1.03 |
| 1CZA-4 | 4 | 4.1 | 1.01 |

3.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET)

En la Figura 5a y 5b se presentan las MEB de los materiales 1CZA-2 y c1CZA-2 antes y después de calcar respectivamente, donde se puede apreciar placas laminares en forma de hexágonos bien definidos, sin cambios en su morfología durante la calcinación.

En la Figura 5c se presentan MET del material 1CZA-2 donde se muestran cristales hexagonales en forma de placa apiladas unas con otras. Por otro lado, en la Figura 5d y 5e se muestran las micrografías de los materiales calcinados c1CZA-2 y c1CZA-4 respectivamente. Se observa la formación de huecos sobre los cristales hexagonales con mayor densidad en la muestra c1CZA-2 que en c1CZA-4, que puede atribuirse a la mayor concentración de Al en la estructura, se requiere mayor cantidad de aniones para compensar las cargas en la región interlamina de la estructura hidrotalcita, que al eliminarse durante la calcinación genera una mayor densidad de huecos en las placas hexagonales, ver Figura 5d.



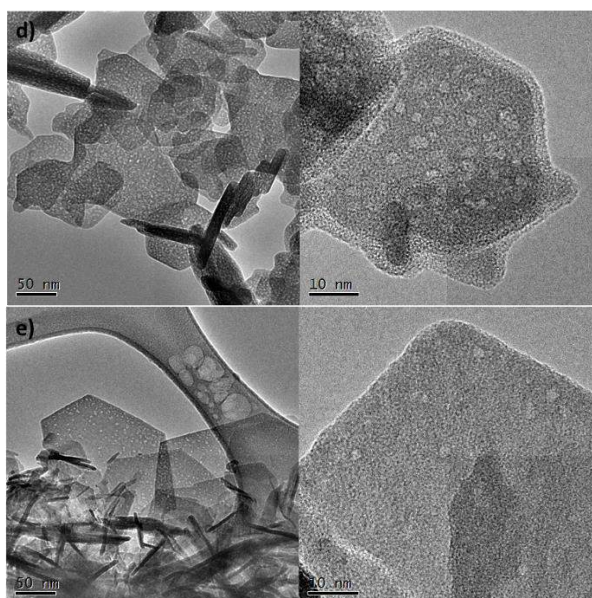


Figura 5. Micrografías de MEB de los materiales a) 1CZA-2-0 y b) c1CZA-2-0 y las micrografías de MET de c) 1CZA-2-0, d) c1CZA-2-0, e) c1CZA-4-0.

3.7. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 6 se presenta el espectro infrarrojo de los materiales calcinados, la ausencia de la banda 3435 cm^{-1} indica la deshidroxilación completa de los materiales después del tratamiento de calcinación. Las bandas en 1382 y 1508 cm^{-1} corresponden a las vibraciones C-O y C=O de ion carbonato respectivamente, lo cual indica coordinación mono o bidentado del ion carbonato con los cationes metálicos del óxido mixto.

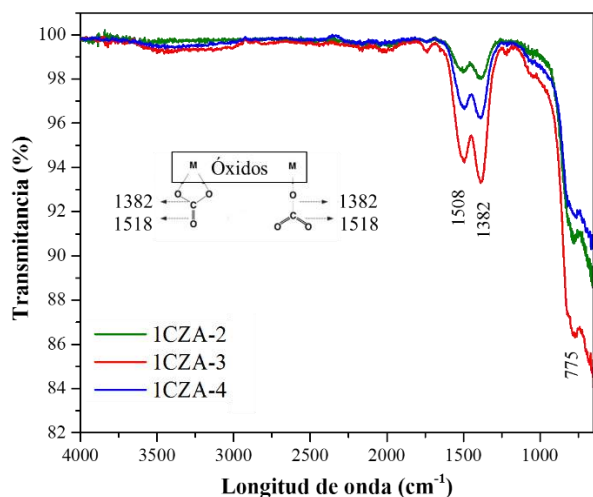


Figura 6. Espectros infrarrojos de los materiales calcinados.

4. Conclusiones

Todas las muestras 1CZA-x presentaron la estructura y morfología de los compuestos tipo

hidrotalcita de cobre, zinc y aluminio. Sin embargo, el aumento de la relación M(II)/M(III) condujo a la formación de pequeñas cantidades de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ debido al efecto Janh-Teller.

Por otro lado, la muestra c1CZA-2 presentó pequeños cristales de CuO . Además, en las muestras c1CZA-x cuando decrece la relación M(II)/M(III) aumenta la cantidad de poros en la mezcla de óxidos debido a que hay mayor cantidad de aluminio y en consecuencia mayor cantidad de carbonatos, estos son los que generan la porosidad al calcinarse. El material c1CZA-3 fue la muestra que más absorbió carbonatos en los cationes metálicos de los óxidos mixtos.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero al proyecto IMP D.61048. AAFM agradece el al CONACYT por la beca de doctorado otorgada.

6. Referencias

- [1] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catalysis Today*, 11 (1991) 173.
- [2] J. Rodríguez, A. Pájaro, E. Meza, *Rev. Colomb. Quim.*, 45 (2016) 33.
- [3] S. Gupta, D. Agarwal, S. Banerjee, *J. Vinyl. Addit. Techn.*, 15 (2009) 164.
- [4] J. Rodríguez Ruiz, A. Pájaro, E. Meza, *Rev. Colomb. Quim.*, 45 (2016) 33.
- [5] P. Gao, L. Zhong, L. Zhang, H. Wang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Sci. Technol.*, (2015).
- [6] J. Rodríguez, A. Pájaro, E. Meza, *Rev. Colomb. Quim.*, 45 (2016) 33.
- [7] F. Touahra, M. Sehalia, W. Ketir, K. Bachari, R. Chebout, M. Trari, O. Cherifi, D. Halliche, *Applied Petrochem Res.*, 6 (2016) 1.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES CoMo SOPORTADOS EN SISTEMAS ZEOLITA/SILICA MESOPOROSA PARA LA HIDRODESULFURACION DE DIBENZOTIOFENO

R. I. Yocupicio-Gaxiola^a, B. Pawelec^b, J. L. G. Fierro^b, T. A. Zepeda^a, J. N. Diaz de Leon^a, S. Fuentes^{*a}

^a Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Km. 107 carretera Tijuana-Ensenada, Apdo. postal 14, C.P. 22800, Ensenada, Baja California, México

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, España.

*E-mail: fuentes@cyn.unam.mx

Resumen

Se sintetizaron materiales zeolíticos tipo MFI y Faujasita Y de manera hidrotermal por ensamble supramolecular de surfactante para obtener una estructura mesoporosa y fueron agregados en la síntesis de sílica mesoporosa (HMS y MCM-41) para mejorar sus características texturales y posteriormente ser usados como soportes de las fases sulfuradas CoMo. Se obtuvieron cuatro soportes etiquetados como HM (HMS con MFI), HY (HMS con Faujasite Y), MM (MCM-41 con MFI) y MY (MCM-41 con Faujasite Y). La impregnación de los soportes con sales de cobalto y molibdeno por el método de llenado de volumen de poro produjo cuatro catalizadores. Los catalizadores fueron analizados por difracción de rayos-X, adsorción-desorción de N₂, termodesorción de NH₃ (TPD), termoreducción (TPR-H₂), infrarrojo (DRIFT de NH y, DRIFT de NO), microscopia de electrones transmitidos (TEM) y espectroscopia de fotoelectrones (XPS). Su actividad catalítica fue evaluada en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno mostrando muy buen comportamiento catalítico. Los materiales mostraron buenas propiedades texturales que facilitaron la alta dispersión de la fase activa. La selectividad fue dirigida hacia la ruta de desulfuración directa. La ruta de hidrogenación parece verse influida inversamente por la cantidad de sitios ácidos débiles. Los análisis de TPR y DRIFT de NO mostraron resultados coincidentes con el comportamiento catalítico en la hidrodesulfuración.

Palabras clave: hidrodesulfuración, dibenzotiofeno, zeolitas, mesoporosas.

Abstract

In this work, MFI and Faujasite Y zeolitic materials were synthesized by the hydrothermal method using the supramolecular assembly of surfactant to generate mesoporous structures. The zeolitic materials were used in the synthetic mixture of the mesoporous silica (HMS and MCM-41) to improve textural features and were used as support of CoMo sulfide phases. Four supports materials labeled HM (HMS with MFI), HY (HMS with Faujasite Y), MM (MCM-41 with MFI) and MY (MCM-41 with Faujasite Y) were obtained. The impregnation of supports with cobalt and molybdenum salts by pore volume filling method produced four catalysts. Such materials were analyzed by X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption, TPD-NH₃, TPR-H₂, DRIFT of NH₃, DRIFT of NO, transmission electron microscopy, XPS spectroscopy, and were tested in the dibenzothiophene hydrodesulfurization reaction showing good catalytic performance. The materials showed good textural properties which enables a high dispersion of the active phase. The selectivity of catalysts was given mainly to the direct desulfurization route. The hydrogenation way seems to be influenced in inverse way by the amount of weak acid sites. The TPR and DRIFT of NO results are in accordance with the HDS catalytic behavior.

Keywords: hydrodesulfurization, dibenzothiophene, zeolites, Mesoporous.

1. Introducción

La legislación ambiental respecto al contenido de azufre en los combustibles es cada vez más estricta. La hidrodesulfuración juega un rol muy importante en alcanzar los objetivos establecidos. Los catalizadores usualmente usados son basados en sulfuros de Mo o W promovidos por Co o Ni y soportados en γ -Al₂O₃ [1]. Con el fin de cumplir con las regulaciones establecidas es necesaria la implementación de mejoras a los catalizadores tradicionales buscando mayor actividad catalítica y selectividad a la HDS de compuestos refractarios. Los materiales mesoporosos ordenados han atraído amplia atención como soportes de hidrotreatment debido a su estructura mesoporosa bien ordenada y bajas limitaciones de difusión [2]. Por otro lado, las zeolitas son de los materiales más usados en gran cantidad de procesos debido a sus propiedades texturales y su acidez, siendo la acidez la característica más apreciada e intentada agregar a nuevos materiales; algunos intentos se han hecho en este respecto como la recristalización de las paredes de MCM-41 formando el composito MCM-41/ZSM-5, el ensamble de semillas de zeolitas y la síntesis de estructuras zeolíticas mesoporosas por el uso de agentes generadores de mesoporos [3].

El presente estudio reporta los resultados experimentales de la mezcla de zeolitas con una fase de sílice mesoporosa para soportar sistemas catalíticos CoMo y su prueba en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno. Las propiedades texturales, de acidez, así como la morfología y las características estructurales fueron analizadas para correlacionarlas con su desempeño en la reacción de HDS.

2. Experimental

2.1 Síntesis de zeolitas

La zeolita MFI y Faujasita Y fueron sintetizadas con la metodología propuesta [4-5].

2.2 Síntesis del composito Sílica-Zeolita

La síntesis de MCM-41/MFI (MM) y MCM-41/FAU Y (MY) fue siguiendo la metodología propuesta por Kloestra et al. [6] y añadiendo zeolita en una relación en peso Zeolita/(Sílica+zeolita) = 0.25.

La síntesis de HMS/MFI (HM) and HMS/FAU Y (HY) fue siguiendo la metodología propuesta [7] con una relación Zeolita/(Sílica+zeolita) = 0.33.

Todos los soportes fueron filtrados y lavados con agua destilada y calcinados a 550 °C por 4 h.

2.3 Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se prepararon por impregnación simultánea por llenado de poro con una composición metálica nominal de 4 y 13% en peso de Co y Mo, usando (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O y Co(NO₃)₂·6H₂O como precursores de Co y Mo, respectivamente. La solución de impregnación se preparó usando ácido cítrico en relación 1:1 con respecto a Co. Las muestras se secaron a 25 °C por 12 h, luego a 60 °C por 12 h, seguido por calcinación a 450 °C por 4 h.

2.4 Técnicas de caracterización

La difracción de rayos-X se llevó a cabo en un equipo Philips X Pert MPD con radiación monocromática Cu K α (λ = 1.54056 Å). La fisisorción de N₂ a 77 K se llevó a cabo en un equipo ASAP 2000 de Micromeritics previa desgasificación en vacío a 300 °C. El análisis de microscopia de electrones se llevó a cabo en un equipo JEOL JEM-2010. Los análisis de desorción de NH₃ a temperatura programada se llevaron a cabo en un equipo TPD/TPR 2900 en un intervalo de temperatura de 100-600 °C. Los análisis de reducción a temperatura programada se realizaron en un equipo TPD/TPR 2900 equipado con un detector TCD. Los análisis DRIFT de NH₃ y de NO fueron llevados a cabo en un espectrofotómetro Nicolet 510 FTIR usando una celda Harrick HVCDRP. Los análisis por espectroscopia fotoelectrónica de los catalizadores fueron realizados en un equipo ESCALAB 200R con un analizador hemisférico de electrones usando una fuente de rayos-X de Mg K α ($h\nu$ = 1253.6 eV, 1 eV = 1.6032 \times 10⁻¹⁹ J).

2.5 Mediciones de actividad catalítica

Los precursores catalíticos fueron activados *ex-situ* en una mezcla (H₂/H₂S 15 vol. %H₂S) y flujo de 40 mL min⁻¹ y 400 °C/min. Las pruebas catalíticas fueron llevadas a cabo en un reactor batch con 100 mL de hexadecano y 0.227 g de DBT (500 ppm de S) por 5 h a 320 °C, 700 rpm y bajo una presión de H₂ de 5.5 MPa. Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer XL usando una columna capilar Agilent J&W HP-5 de 30 m. Los productos detectados fueron: bifenil (BP), ciclohexilbenceno (CHB), dicitlohexil (DCH) y tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT). La actividad catalítica fue expresada por la velocidad de reacción inicial la cual se determinó de la conversión de DBT como función del tiempo y la cantidad de catalizador (mol DBT transformado por segundo y por gramo de catalizador).

3. Resultados y discusión

Los análisis de difracción de rayos-X (Figura 1) de los soportes mostraron patrones típicos de materiales silíceos mesoporosos con señales de difracción a bajos ángulos [8]. Fue posible observar señales provenientes de la difracción de los planos principales de Faujasita Y en $2\theta = 6.13^\circ$ correspondiendo con la difracción de los planos (111) (ICDD No. 44-0003), mientras que para la estructura MFI las señales estuvieron en ángulos 2θ de 7.9, 8.8 and 23.1 correspondiendo con los planos de difracción (101), (020) y (051) respectivamente (ICDD No. 44-0003).

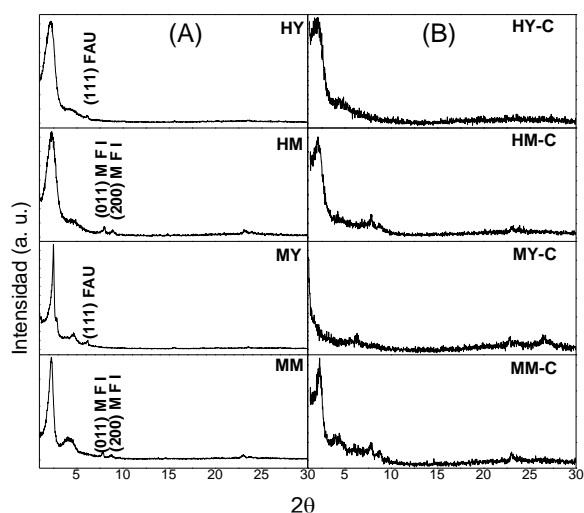


Figura 1. Análisis de difracción de X-ray. (A) soportes. (B) precursores catalíticos.

Los catalizadores mostraron difractogramas similares a los soportes, pero de menor intensidad. Solo el catalizador MY-C mostró una señal particular en 26.51° ; este pico es característico de la formación de la fase $\beta\text{-CoMoO}_4$ (JCPDS No. 21-868). Esto nos sugiere que, exceptuando la muestra MY-C, todos los catalizadores presentaron buena dispersión de la fase activa.

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes y los precursores catalíticos.

| Muestra | Área (m^2g^{-1}) | Volumen de poro (Cm^3g^{-1}) | Diámetro de Poro (nm) |
|---------|------------------------------------|--|-----------------------|
| HY | 917 | 0.72 | 2.5 |
| HM | 948 | 0.83 | 2.4 |
| MY | 939 | 0.81 | 2.6 |
| MM | 958 | 0.74 | 2.5 |
| HY-C | 552 | 0.34 | 2.5 |
| HM-C | 616 | 0.45 | 2.4 |
| MY-C | 254 | 0.16 | 2.6 |
| MM-C | 581 | 0.34 | 2.4 |

Los detalles texturales son presentados en la Tabla 1. Los soportes presentan altas áreas superficiales en el rango de $917\text{--}958 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y

volúmenes de poro en el rango de los $0.72\text{--}0.83 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ lo cual es muy cercano a los valores conocidos de materiales silíceos mesoporosos. Por otro lado, los catalizadores mostraron un marcado decremento de las propiedades texturales debido a la carga de los metales que posiblemente se deposita en la entrada de los mesoporos causando obstrucción. El decremento del área superficial fue del orden de 35-40%, siendo más considerable en MY-C (70%). También el volumen de poro de los catalizadores disminuyó del orden del 50-55%, siendo el catalizador MY-C el que mostró un decremento mayor (80%).

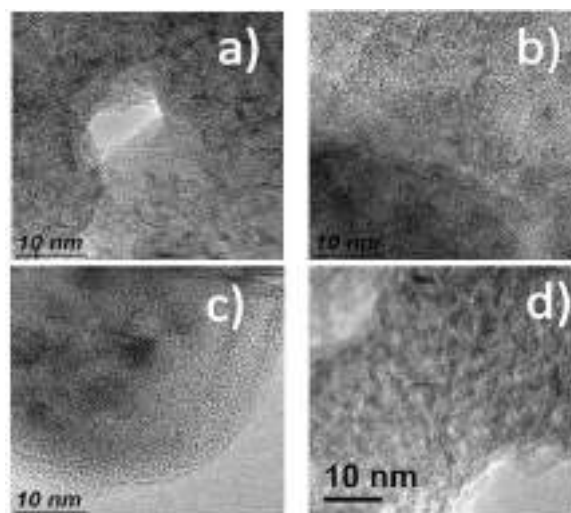


Figura 2. Micrografías TEM de los catalizadores a) HY-C, b) HM-C, c) MY-C, d) MM-C

Los análisis TEM de los catalizadores se presentan en la Figura 2. Éstos mostraron láminas de la fase activa de bajo apilamiento (2-4 láminas) indicio de buena dispersión. Así, HM-C, HY-C, and MM-C mostraron bajo apilamiento (mayormente 2 láminas) mientras que MY-C mostró el más alto grado de apilamiento (3-8 láminas). Los planos de red de la fase activa fueron asignados a la difracción de MoS_2 con $d = 6.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$.

Tabla 2. Acidez de los soportes y precursores catalíticos.

| Muestra | Sitios ácidos ($\text{mmol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$) | | | |
|---------|--|--------|---------|---------|
| | Débiles | Medios | Fuertes | Totales |
| HY | 0.01 | 0.051 | 0 | 0.061 |
| HM | 0.006 | 0.044 | 0 | 0.05 |
| MY | 0.044 | 0.166 | 0.033 | 0.244 |
| MM | 0.02 | 0.059 | 0.006 | 0.085 |
| HY-C | 0.268 | 0.131 | 0.103 | 0.502 |
| HM-C | 0.252 | 0.103 | 0.092 | 0.447 |
| MY-C | 0.218 | 0.032 | 0.085 | 0.335 |
| MM-C | 0.233 | 0.058 | 0.109 | 0.399 |

Los detalles de acidez de los soportes y

precursores catalíticos se presentan en la Tabla 2. La fuerza de los sitios ácidos fue considerada de la siguiente manera: Sitios ácidos débiles < 250 °C, medios 250- 450 °C y fuertes > 450 °C. La cantidad de sitios ácidos totales de los soportes fueron de la manera: MY>MM>HY>HM. Los soportes mostraron mayormente sitios ácidos débiles y de fuerza media. El soporte MY fue el que mostró la mayor cantidad de sitios ácidos.

Los catalizadores en forma de óxido mostraron sitios ácidos débiles y de fuerza media (mayormente débiles) y la cantidad total de sitios ácidos siguió el siguiente orden: HY-C>H-C >MM-C >MY-C.

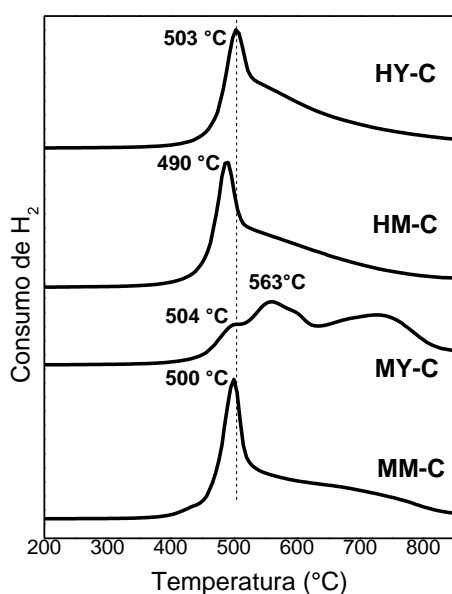


Figura 3. Análisis TPR de los precursores catalíticos.

La Figura 3 presenta el comportamiento de los precursores catalíticos frente a la reducción a temperatura programada por H₂. Estos perfiles muestran un pico principal muy estrecho en el rango 490–570 °C. La posición del pico principal es como sigue: MY-C (504 °C) > HY-C (503 °C) > MM-C (500 °C) > HM-C (490 °C). Este tipo de señales se da cuando existe una buena promoción. El pequeño hombro a altas temperaturas sugiere una promoción menor del MoS₂ por el Co. Por otro lado, el material MY-C fue el que mostró el comportamiento más pobre frente a la reducción por H₂; notándose tres contribuciones a mayores temperaturas que el resto de los precursores catalíticos. Lo anterior puede ser consecuencia del mayor tamaño de las partículas de la fase activa como fue visto en los análisis TEM.

Los análisis de adsorción de NH₃ por DRIFT se muestran en la Figura 4. En ésta se puede observar la presencia de sitios ácidos Bronsted y Lewis y la cantidad relativa de un precursor

catalítico a otro.

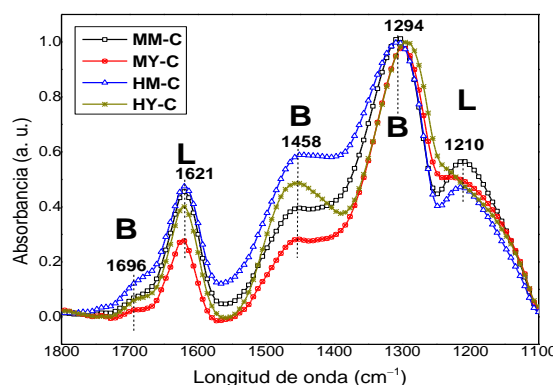


Figura 4. Espectros DRIFT de NH₃ de los precursores catalíticos.

El análisis mostró señales en 1210, 1300 (\pm 6), 1458, 1621 y 1696 cm⁻¹. La señal en 1210 cm⁻¹ corresponde a vibraciones simétricas (δ_s) de NH₃ enlazado a sitios ácidos Lewis, mientras que la señal más intensa en 1294 cm⁻¹ corresponde a vibraciones asimétricas (δ_{as}) del ion NH₄⁺ enlazado a hidrógeno en sitios ácidos Bronsted [9]. La banda en 1621 cm⁻¹ se debe a NH₃ débilmente enlazado a sitios ácidos Lewis [10]. Las señales en 1696 y 1458 cm⁻¹ se deben a vibraciones asimétricas y simétricas del ion NH₄⁺ adsorbido sobre sitios ácidos Bronsted en la superficie [11]. Las intensidades relativas de la señal atribuida a sitios ácidos Bronsted, en 1458 cm⁻¹, nos permiten ver que los materiales zeolíticos mezclados con HMS, mostraron una mayor cantidad de sitios ácidos Bronsted en comparación con los mezclados con MCM-41; presentando la siguiente relación de intensidad: MY-C < MM-C < HY-C < HM-C. Por otro lado, la presencia de la señal en 1621 cm⁻¹ atribuida a sitios ácidos débiles Lewis mostró que los materiales que presentaron una mayor concentración de dichos sitios, fueron en los que estaba presente la zeolita tipo MFI, siendo la relación de intensidades de la siguiente manera: MY-C < HY-C < MM-C < HM-C.

Los análisis DRIFT de NO se presentan en la Figura 5. Para mejor análisis, el espectro fue dividido en dos zonas. Los picos observados en 1647–1670 cm⁻¹ de zona I son producidos por vibraciones de estiramiento asimétrico de especies de Mo^{δ+} reducido, mientras que los picos en la zona II son producidos por NO adsorbido sobre Co²⁺ sulfurado o no sulfurado. Entonces, la señal en 1803(\pm 5) cm⁻¹ es producida por NO sobre Co²⁺ mientras que las señales en 1859 y 1876 cm⁻¹ son producidas por estiramiento asimétrico de Co²⁺ sulfurado y parcialmente oxidado respectivamente. El material HM-C mostró el más alto consumo de NO sobre las especies. Para

todos los catalizadores la tendencia de consumo de NO fue la siguiente: HM-C > MM-C > HY-C > MY-C. Este orden se puede correlacionar con la tendencia en promoción de la fase activa por Co.

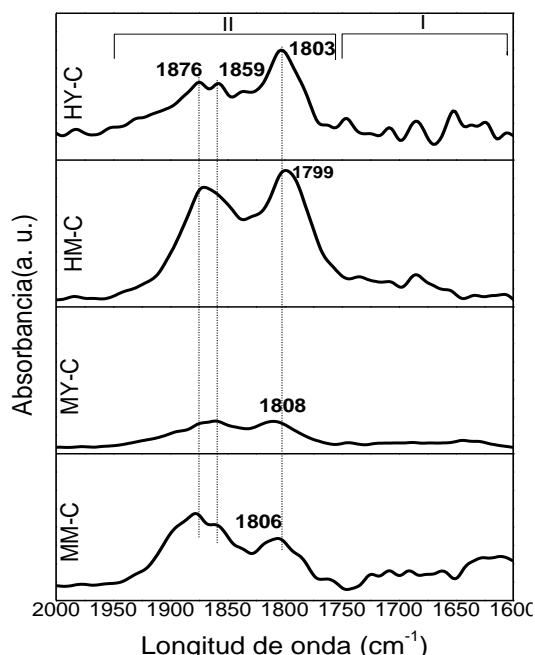


Figura 5. Espectros DRIFT de NO de los precursores catalíticos.

Los análisis XPS de los materiales sulfurados *ex-situ* se presentan en la Figura 6. Todos los materiales mostraron la presencia de S 2p en 162 eV característico de iones S²⁻. La energía de amarre de Si 2p en 103.2 ± 0.1 eV es cercana al valor distintivo de los materiales silíceos. Se observaron dos ambientes químicos de Co; el primero localizado en 781.1 ± 0.2 eV asignado a la presencia de óxido de cobalto y el segundo en 778.3–778.5 debido a la presencia de especies Co₉S₈.

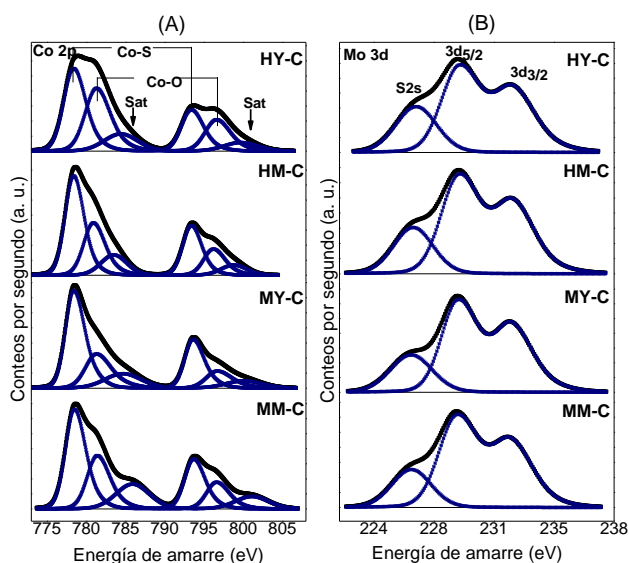


Figura 6. Espectros XPS de los catalizadores. (A). Co 2P. (B). Mo 3d.

El análisis de Mo mostró un solo doblete de Mo 3d_{5/2} and 3d_{3/2}. La señal de Mo 3d_{5/2} se localizó alrededor 228.7 eV cuya señal es asignada a especies MoS₂ reportadas en 229 eV [12].

Las relaciones atómicas en superficie obtenidas de XPS son mostradas en Tabla 4. Las relaciones Al/Si son cercanas a la relación nominal de los materiales, exceptuando el caso de MY-C que mostro una relación Al/Si por encima del valor nominal mostrando una alta concentración de Al en superficie. La muestra MM-C no mostró aluminio en la superficie en acuerdo con la baja cantidad de aluminio en el sistema.

Tabla 4. Relación superficial atómica de los elementos en los catalizadores.

| Muestra | Relación atómica superficial | | | | |
|---------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Al/Si | Mo/Si | Co/Si | S/Si | S/Mo |
| MM-C | - | 0.044 | 0.015 | 0.05 | 1.136 |
| MY-C | 0.181 | 0.27 | 0.152 | 0.347 | 1.285 |
| HM-C | 0.017 | 0.098 | 0.014 | 0.047 | 0.48 |
| HY-C | 0.032 | 0.037 | 0.016 | 0.023 | 0.622 |

Los detalles obtenidos de actividad catalítica son mostrados en Tabla 5. Todos los catalizadores mostraron buen desempeño en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con conversiones del 100% a las 5 h de reacción. Las velocidades de reacción inicial estuvieron en el rango de 94 a 107 x10⁻⁸ mol(g_{cat}.s)⁻¹. La selectividad de todos los catalizadores se llevó a cabo preferencialmente por la ruta DDS con selectividades en el rango de 81 a 84%. El catalizador que mostró la más alta actividad catalítica fue el HM-C. La tendencia mostrada por los catalizadores fue la siguiente: HM-C > HY-C > MM-C > MY-C. La selectividad más alta mostrada a la ruta DDS fue del catalizador HY-C con un 84%.

Tabla 5. Velocidades de reacción y selectividad de los catalizadores.

| | Velocidad de reacción inicial | | Selectividad % |
|------|--|-----|----------------|
| | x10 ⁻⁸ mol(g _{CAT} .s) ⁻¹ | | |
| | DDS | HYD | |
| HY-C | 95 | 84 | 16 |
| HM-C | 107 | 82 | 18 |
| MY-C | 94 | 81 | 19 |
| MM-C | 103 | 81 | 19 |

Selectividad al 30% de conversión.

Siendo un hecho bien conocido que los materiales silíceos con una alta área superficial son materiales que permiten una alta dispersión de las fases activas que se les depositen, los

resultados del presente estudio lo comprueban al dispersar muy bien la fase activa, salvo en el caso de MY-C que mostró la menor dispersión por la presencia de la fase CoMoO₄. Lo anterior puede ser consecuencia de una fuerte interacción fase activa-soporte. La causa de la disminución considerable de las propiedades texturales del material MY-C se atribuyen a la obstrucción de la entrada de los mesoporos debido al tamaño de las partículas. Esto a su vez puede ser una consecuencia de la alta cantidad de aluminio superficial que se pudo observar por XPS. Estos aluminios forman sitios ácidos superficiales que interactúan fuertemente con los precursores de la fase activa como ya se ha visto con zeolitas [13].

Los sitios ácidos débiles de los catalizadores parecen influir de manera inversa sobre la ruta HYD. En este sentido se puede ver que la cantidad de dichos sitios sigue la tendencia: HY-C >HM-C >MM-C >MY-C, mientras que la HYD/DDS sigue la tendencia inversa.

La actividad en la ruta DDS sigue la tendencia mostrada por la presencia de sitios ácidos Bronsted (Figura 4). Esto concuerda con los datos de la literatura que establecen que los sitios ácidos Bronsted actúan como donadores de protones a las partículas sulfuradas de la fase activa ayudando al rompimiento del enlace C-S [14]. De la misma manera la reducción de las fases activas en los catalizadores (Figura 3) mostraron estar de acuerdo con el comportamiento catalítico en la HDS de DBT; de esta manera, menores temperaturas de reducción mostraron mayores actividades catalíticas en la HDS.

En el mismo sentido, la selectividad a la ruta DDS es extensivamente relacionada con los sitios de borde en los catalizadores, por tanto, es aceptado atribuir la DDS a las vacancias aniónicas donde las moléculas se adsorben por medio del átomo de azufre. El número de vacancias aniónicas aumenta con la promoción de MoS₂ por Co. Así, las velocidades de reacción están de acuerdo con los consumos de NO en los análisis DRIFT (Figura 7). En estos análisis se puede ver que actividades catalíticas más altas concuerdan con una mayor adsorción de NO en vacancias aniónicas, siendo los catalizadores HM-C y MM-C los catalizadores más activos.

4. Conclusiones

Los materiales mostraron muy buenas propiedades texturales y con ello una alta dispersión de las fases activas. Los catalizadores sulfurados CoMo mostraron muy buenas

velocidades de reacción en la HDS de DBT siendo el catalizador más activo el HM-C, mientras que el más selectivo a la ruta DDS fue el HY-C. La presencia de una alta cantidad de Al en la superficie generó una mayor densidad de sitios ácidos en la muestra soporte MY lo que posteriormente causó una menor dispersión de las fases activas. La adsorción de NO mostró que una mayor cantidad de vacancias aniónicas se puede relacionar de manera directa con un mejor desempeño del material en la HDS de DBT.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto SENER-CONACyT 117373, a los técnicos académicos F. Ruiz, J. Mendoza, P. Casillas, I. Gradilla, E. Flores y E. Aparicio por su apoyo en la caracterización de las muestras.

6. Referencias

- [1] T.A. Zepeda, *Appl Catal a-Gen*, 347 (2008) 148-161.
- [2] R. Nava, B. Pawelec, J. Morales, R.A. Ortega, J.L.G. Fierro, *Micropor Mesopor Mat*, 118 (2009) 189-201.
- [3] L.M. Huang, W.P. Guo, P. Deng, Z.Y. Xue, Q.Z. Li, *J Phys Chem B*, 104 (2000) 2817-2823.
- [4] V.N. Shetti, J. Kim, R. Srivastava, M. Choi, R. Ryoo, *J Catal*, 254 (2008) 296-303.
- [5] R.I. Yocupicio, J. N. Díaz de León, T.A. Zepeda, S. Fuentes, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 16 (2017) 503-520.
- [6] K.R. Kloetstra, H.W. Zandbergen, J.C. Jansen, H. vanBekum, *Microporous Mater*, 6 (1996) 287-293.
- [7] Peter T. Tanev and Thomas J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 2068-2079.
- [8] O. Franke, J. Rathousky, G. SchulzEkloff, A. Zukal, *Stud Surf Sci Catal*, 91 (1995) 309-318.
- [9] B. Thirupathi, P.G. Smirniotis, *Appl Catal B-Environ*, 110 (2011) 195-206.
- [10] M. Niwa, S. Nishikawa, N. Katada, *Micropor Mesopor Mat*, 82 (2005) 105-112.
- [11] *The Nature of Oxide Surface Centers, Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, N. T. Sheppard (ed.), England, John Wiley & Sons, 2003.
- [12] Y. Sakashita, *Surf Sci*, 489 (2001) 45-58.
- [13] S.D. Yao, Y. Zheng, S.U. Ng, L.H. Ding, H. Yang, *Appl Catal a-Gen*, 435 (2012) 61-67.
- [14] S. Mohanty, K.C. Mouli, K. Soni, J. Adjaye, A.K. Dalai, *Appl Catal a-Gen*, 419 (2012) 1-12.

PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBALTO ENCAPSULADAS EM SÍLICA PARA APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Juliana Lemos Smarzaró^{a*}, Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza^a, Antônio José de Almeida^a, Alexander Caytúero^b, Fabio Barboza Passos^b, Victor Teixeira da Silva^a

^a Núcleo de Catálise/Programa de Engenharia Química/Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

^b Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise/Departamento de Engenharia Química e Petróleo/Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil.

*E-mail: jsmarzaró@peq.coppe.ufrj.br

Resumo

Nanopartículas de cobalto foram preparadas a partir de um tratamento solvotérmico utilizando polivinilpirrolidona e encapsuladas em sílica a qual foi sintetizada empregando-se o método de Stöber. A espessura da camada de sílica foi variada por meio da adição de diferentes volumes de tetraetilortossilicato durante as preparações. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X, termogravimetria, fisissorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de transmissão. As nanopartículas de cobalto encapsuladas em sílica foram usadas na sua forma reduzida como catalisador na reação de Fischer-Tropsch para se investigar o efeito da espessura da camada de sílica sobre a distribuição dos produtos. Os diferentes volumes de tetraetilortossilicato originaram variações nas propriedades texturais dos materiais, além da variação da espessura da camada de sílica. Além disso, os materiais foram ativos na reação de Fischer-Tropsch, exibindo alta seletividade à formação de hidrocarbonetos pesados na reação com as partículas encapsuladas em camadas mais finas de sílica ($t \sim 30$ nm). Este resultado poderia ser responsável por uma desativação parcial deste catalisador, possivelmente, gerada pelo bloqueio dos poros do material. Por outro lado, o material com camada mais espessa de sílica ($t \sim 43$ nm) apresentou uma tendência à formação de hidrocarbonetos leves em função de uma possível limitação do crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos.

Palavras chave: nanopartículas, cobalto, sílica, encapsulamento, Fischer-Tropsch.

Abstract

Cobalt nanoparticles were prepared using a solvothermal treatment with polyvinylpyrrolidone and encapsulated in silica which was synthesized by the Stöber method. The silica shell thickness was varied by the addition of different volumes of tetraethyl orthosilicate during the preparations. The materials were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, nitrogen physisorption and transmission electron microscopy. The cobalt nanoparticles encapsulated in silica were used in their reduced form as a catalyst in the Fischer-Tropsch reaction to investigate the effect of the silica shell thickness on the product distribution. The different volumes of tetraethyl orthosilicate originated variations in the textural properties of the materials, besides the variation of the silica shell thickness. Moreover, the materials were active to the Fischer-Tropsch reaction, exhibiting high selectivity to the formation of heavy hydrocarbons in the reaction with the particles encapsulated in thinner silica shells ($t \sim 30$ nm). This result could be responsible for a partial deactivation of this catalyst, possibly, due to blocking of the material pores. On the other hand, the material with thicker silica shell ($t \sim 43$ nm) presented a tendency to the formation of light hydrocarbons due to a possible limitation of the hydrocarbon chain growth.

Keywords: nanoparticles, cobalt, silica, encapsulation, Fischer-Tropsch.

1. Introdução

O interesse pela realização de pesquisas a respeito da síntese de Fischer-Tropsch cresceu nos últimos anos. O processo foi desenvolvido no início do século XX na Alemanha para ser aplicado na conversão de carvão em combustíveis líquidos e, atualmente, se destaca com uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis [1,2]. Além disso, a técnica permite a obtenção de produtos livres de compostos nitrogenados e sulfurados, o que atenderia as regulamentações ambientais mais facilmente e contribuiria para a redução da emissão de poluentes na atmosfera [3,4].

A síntese de Fischer-Tropsch utiliza gás de síntese, uma mistura de gás hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), para a obtenção de uma ampla mistura de hidrocarbonetos, incluindo gasolina, diesel, lubrificantes ou ceras [5]. Em geral, a distribuição dos produtos é definida pelo grau de crescimento de cadeia, α , um dos termos da equação de Anderson-Schulz-Flory. Assim, o controle da distribuição dos produtos de reação é um desafio e o desenvolvimento de catalisadores que aumentem a seletividade da reação ainda é alvo de muitas pesquisas na área.

A desativação dos catalisadores por sinterização também é um problema e o aumento do tamanho de partícula favorece a produção de hidrocarbonetos mais pesados. A alta seletividade à formação de compostos de alta massa molecular, além de comprometer a difusão dos reagentes e produtos, pode gerar o bloqueio de poros do catalisador, comprometendo a disponibilidade dos sítios ativos à reação e, desta forma, a atividade do catalisador [6,7].

Uma forma de evitar a desativação por sinterização seria o emprego de catalisadores *core-shell*, os quais são constituídos por um núcleo (*core*) encapsulado por uma casca de um material de revestimento (*shell*). Por meio desse arranjo, é possível encapsular a fase ativa, gerando uma barreira que previne sua aglomeração. Além disso, a variação da natureza da casca, de suas propriedades ou sua funcionalização podem afetar a distribuição dos produtos formados [8].

Assim, o principal objetivo desse trabalho consistiu na preparação de nanopartículas de cobalto encapsuladas em sílica ($Co@SiO_2$) com a casca de sílica apresentando diferentes espessuras. As amostras sintetizadas foram empregadas como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch tendo-se observado que a amostra $Co@SiO_2$ com uma casca mais espessa apresentou tendência à formação de produtos leves, enquanto que aquela com casca mais fina conduziu à formação preferencial de

compostos C_{19+} .

2. Experimental

2.1. Preparação

Nanopartículas de cobalto encapsuladas em sílica foram preparadas de acordo com o procedimento descrito por XIE et al. [9]. Inicialmente, uma mistura de 1,81 g de nitrato de cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98% de pureza, Sigma-Aldrich), 3,55 g de polivinilpirrolidona (PVP, 1.300.000 g/mol, Sigma-Aldrich) e 200 mL de etanol foi transferida para um autoclave, que passou por um tratamento de 4 h a 180 °C em uma estufa. Após o resfriamento natural do recipiente, a suspensão obtida foi transferida para um balão, ao qual foram adicionados 519 mL de etanol, 414 mL de água destilada e um volume de hidróxido de amônio contendo 8,1 g de amônia. Esta mistura ficou sob agitação magnética por 2 h e, em seguida, gotejou-se tetraetilortosilicato (TEOS, 98% de pureza, Sigma Aldrich) a uma vazão de 0,01 mL/min, sendo adicionados 5,1 mL de TEOS durante a preparação da amostra Co@Si-1 e 15,3 mL de TEOS durante a preparação da amostra Co@Si-2. A mistura permaneceu sob agitação por aproximadamente 2,7 dias. As nanopartículas foram separadas por meio de centrifugação e lavadas com água e etanol. O sólido obtido foi seco a 80 °C por 24 h e calcinado a 500 °C por 6 h sob atmosfera de ar.

2.2. Caracterização

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Rigaku modelo Miniflex, com radiação $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e 2θ variando de 10° a 80°. As análises de termogravimetria (TG) foram realizadas em um analisador termogravimétrico da Hitachi modelo STA-7300, com uma mistura 20% O_2/N_2 . A fisissorção de N_2 foi realizada em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020, utilizando-se o método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) para determinação da área específica (S_g) e o método B.J.H. (Barrett, Joyner e Halenda) para determinação do diâmetro médio de poros (D_p) e o volume de poros (V_p). Os materiais também foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizado-se um microscópio eletrônico Jeol JEM 2100F a 200 kV.

2.3. Reação de Fischer-Tropsch

Os materiais calcinados foram reduzidos *in situ* e usados como catalisador na reação de Fischer-Tropsch empregando-se uma unidade equipada com um reator tubular com leito fixo e um cromatógrafo a gás (Shimadzu 2010) acoplado em linha. A análise da mistura reacional e da

conversão de CO foram realizados por meio de uma coluna empacotada peneira molecular 5A e um detector de ionização por plasma de He (BID). A formação de produtos foi acompanhada com uma coluna capilar CP-Sil 5 CB e um detector de ionização de chama (FID).

O leito catalítico foi composto por 100 mg do catalisador e 400 mg de alumina (99% de pureza, Sigma-Aldrich). O catalisador foi reduzido na temperatura de 365 °C por 10 h sob atmosfera de H₂ puro, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e uma vazão de H₂ igual a 50 mL/min. Após a redução, o sistema foi resfriado até a temperatura de reação de 210 °C sob a mesma atmosfera de H₂. Ao atingir a temperatura de 210 °C, a amostra foi limpa por 30 min sob atmosfera de He com vazão de 50 mL/min e o reator colocado em *by-pass* para análise da mistura reacional.

A reação foi iniciada após a pressurização do reator a 20 atm, com o início da passagem da mistura reacional pelo leito catalítico a uma vazão de 30 mL/min, esta pressão e vazão foram mantidas constantes ao longo da reação. A mistura reacional era composta de CO/H₂/N₂, sendo que a razão H₂:CO utilizada foi igual a 2:1 e o N₂ foi usado como padrão interno.

3. Resultados e discussão

3.1. Preparação e caracterização

As análises de microscopia eletrônica dos materiais calcinados mostraram que as nanopartículas de cobalto com aproximadamente 30 nm de diâmetro foram preparadas e encapsuladas em sílica com sucesso, como mostra a Figura 1.

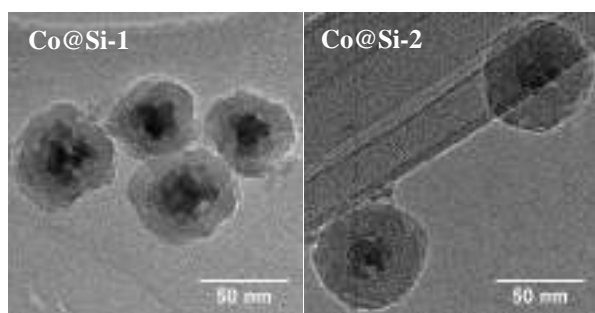


Figura 1. Micrografias das amostras Co@SiO₂ com diferentes espessuras da casca de sílica.

As micrografias de transmissão apontaram para a formação de partículas uniformes e sem aglomeração, com tamanho médio de 56 nm na amostra Co@Si-1 e de 70 nm na amostra Co@Si-2. Os núcleos das partículas apresentaram tamanhos médios similares, de 26 nm na amostra Co@Si-1 e de 27 nm na amostra Co@Si-2, apontado para uma

boa reprodutibilidade do tratamento solvotérmico. A espessura da camada de sílica das amostras 1 e 2 foi de 30 e 43 nm respectivamente, mostrando que o aumento no volume de TEOS de 5,1 mL para 15,3 mL nas preparações gerou um aumento na espessura da camada de sílica de 13 nm.

As massas produzidas na síntese das amostras Co@Si-1 e Co@Si-2 foram iguais a respectivamente 1,30 g e 2,29 g após a etapa de calcinação, como apresentadas na Tabela 1. Este aumento na produção evidencia o crescimento da camada de sílica sobre as partículas de cobalto, estando de acordo com os resultados de MET. Por outro lado, o rendimento das preparações diminuiu de 71% para 51% nas amostras Co@Si-1 e Co@Si-2, respectivamente. Isto aponta para uma redução na taxa de deposição de sílica ao longo do tempo na amostra Co@Si-2.

Tabela 1. Produção e rendimento

| Amostra | 1 | 2 |
|----------------------------------|------|------|
| Massa produzida ^a (g) | 1,30 | 2,29 |
| Rendimento (%) | 71 | 51 |

^aCalculada a partir dos resultados de TG.

Os difratogramas das amostras calcinadas (Figura 2) foram identificados de acordo com a ficha padrão n° 42-1467 do Co₃O₄ com estrutura cúbica, fornecida pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD). Além disso, eles apresentaram um pico largo e de baixa intensidade referente à difração da sílica amorfa em torno de 22°. O cálculo do tamanho do cristalito empregando a equação de Scherrer mostrou que ambos os materiais apresentam dimensões semelhantes e iguais a 21 nm, valor próximo ao determinado por microscopia de transmissão, o que indica que não houve aglomeração dos cristalitos.

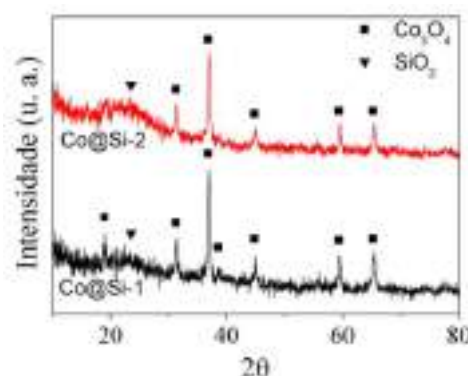


Figura 2. Difratogramas das amostras Co@Si-1 e Co@Si-2.

Os perfis de perda de massa das amostras secas (Figura 3), obtidas a partir das análises de termogravimetria, apontaram uma perda de massa

na faixa de temperatura de 30-150 °C, atribuída a remoção de hidroxilas ou a decomposição de nitratos residuais presentes nas amostras. A perda de massa em torno de 315 °C está associada à decomposição do PVP nas amostras secas. O perfil de perda de massa do PVP puro apresentou comportamento semelhante, ficando evidenciado a perda de massa acentuada na faixa de temperatura de 250-700 °C, além da perda de água observada até a temperatura de 100 °C [10].

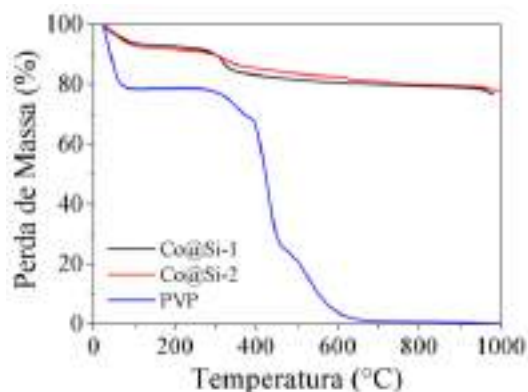


Figura 3. Perfil de perda de massa das amostras secas Co@Si-1, Co@Si-2 e do PVP

A área específica e o diâmetro de poros encontrados para a amostra Co@Si-1 foram iguais a 175 m²/g e 12,3 nm, e para a amostra Co@Si-2 foram iguais a 102 m²/g e 20,2 nm respectivamente. Os resultados da análise encontram-se resumidos na Tabela 2. Estas diferenças demonstraram a influência da razão PVP/TEOS sobre as propriedades texturais dos materiais. O aumento do volume de TEOS de 5,1 mL para 15,3 mL gerou uma redução da área específica e um aumento do diâmetro médio de poros nas amostras, o que aponta para uma relação diretamente proporcional entre a razão PVP/TEOS e a área específica do material calcinado. XIE et al. [9] relataram um comportamento semelhante, mostrando que o aumento da quantidade de PVP, para volumes constantes de TEOS, conduz a um aumento na área específica do material.

Tabela 2. Propriedades texturais

| Amostra | S _g (m ² /g) | V _p (cm ³ /g) | D _p (nm) |
|---------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| 1 | 175 | 0,32 | 12,3 |
| 2 | 102 | 0,39 | 20,2 |

3.2. Reação de Fischer-Tropsch

As amostras Co@Si-1 e Co@Si-2 se mostraram ativas na reação de Fischer-Tropsch nas condições empregadas. A Figura 4 apresenta os valores de conversão de CO em relação ao tempo de reação. A amostra Co@Si-1 apresentou conversão de 25% no início da reação, entretanto foi observada queda

da conversão após 25 h, atingindo o valor de 12%. A amostra Co@Si-2 exibiu uma maior estabilidade, com conversão em torno de 15% durante toda o período de reação.

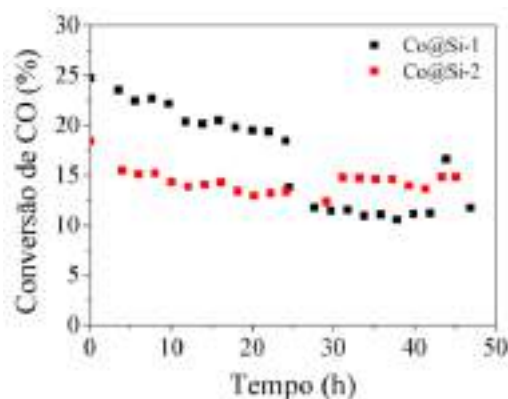


Figura 4. Conversão de CO para as amostras Co@Si-1 e Co@Si-2 em função do tempo de reação

Os perfis de formação de produtos das amostras podem ser apresentados na Figura 5. A amostra Co@Si-1 apresentou uma distribuição de produtos relativamente uniforme nos primeiros 5 min de reação, sendo a produção de gasolina mais acentuada. Entretanto, após 25 h de reação praticamente só se observou a formação de hidrocarbonetos pesados (C₁₉₊). É possível especular que nas primeiras 24 horas de reação tenha havido uma mudança contínua na formação dos produtos em direção dos de maior massa molar, o que explica o perfil de conversão observado, já que produtos de cadeia maior causam problemas de difusão das moléculas reagentes, impedindo-as de alcançarem os sítios ativos. Já a amostra Co@Si-2 apresentou uma maior produção de metano e hidrocarbonetos leves nos primeiros 5 min de reação. Além disso, também se observou uma tendência à formação de hidrocarbonetos pesados frente aos demais produtos após 24 h de reação, porém em uma escala menor que a observada na amostra Co@Si-1. O aumento da formação de compostos C₁₉₊ parece estar relacionado à diminuição da formação dos compostos leves e da gasolina.

A diferença observada na distribuição de produtos poderia estar relacionada às propriedades texturais e à espessura da camada externa de sílica das amostras. A amostra Co@Si-1, que apresentou uma maior formação de hidrocarbonetos pesados, também exibiu uma maior área específica e menor espessura da camada de sílica em comparação com a amostra Co@Si-2. A estrutura porosa da camada de sílica na amostra Co@Si-2 poderia limitar o crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos, aumentando a seletividade à produção de metano e

compostos leves nesta amostra. Em contrapartida, o tamanho médio das nanopartículas de cobalto nas amostras, entre 26-27 nm, favorece a formação de hidrocarbonetos mais pesados com cadeia longa, tendência que se mostra efetivamente presente na amostra Co@Si-1, mas poderia estar limitada na amostra Co@Si-2. XIE et al. [9,11] relataram resultados semelhantes, comparando catalisadores suportados e do tipo *core-shell* com diferentes áreas específicas.

Além disso, a desativação parcial observada na amostra Co@Si-1 após 25 h de reação poderia relacionar-se à intensa produção de hidrocarbonetos pesados. Neste caso, o bloqueio dos poros por hidrocarbonetos pesados, como ceras, poderia limitar a difusão dos reagentes e produtos da reação e a disponibilidade dos sítios ativos a reação. Quanto à possibilidade de desativação por sinterização, seria necessário um estudo da estabilidade da camada de sílica nas condições reacionais, entretanto os resultados não apontaram para este fenômeno.

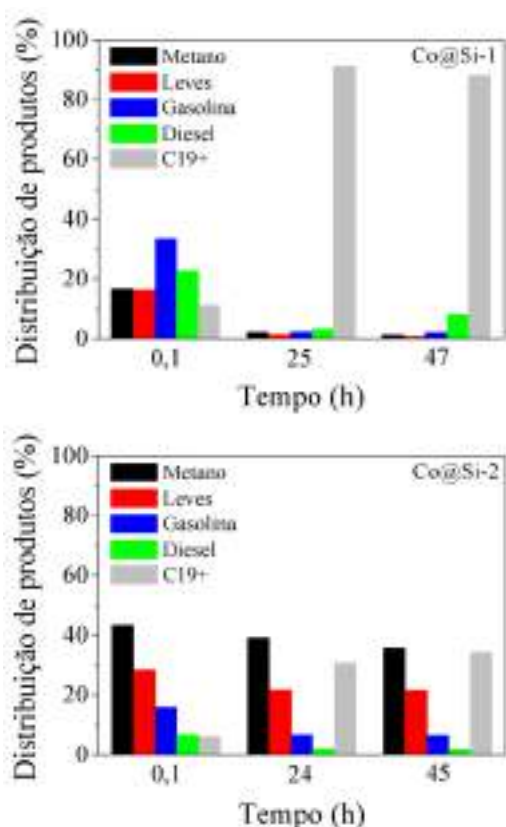


Figura 5. Distribuição de produtos das reações utilizando as amostras Co@Si-1 e Co@Si-2

4. Conclusões

Nanopartículas de cobalto encapsuladas em sílica foram preparadas com êxito a partir do tratamento solvotérmico e do método Stöber. Uma correlação entre o volume de TEOS utilizado na preparação e a espessura da camada de sílica foi observada,

sendo que a adição de maiores volumes gerou o crescimento da camada formada sobre as nanopartículas de cobalto. Além disso, o volume de TEOS também influenciou as propriedades texturais dos materiais e o rendimento das preparações. Neste caso, observou-se uma redução da área específica do material com a redução da razão PVP/TEOS e uma queda no rendimento da preparação com o aumento do volume de TEOS.

Os materiais preparados foram ativos na reação de Fischer-Tropsch, sendo que a amostra composta por nanopartículas de cobalto encapsuladas em camadas mais fina de sílica exibiu uma desativação após 25 h de reação, possivelmente em função do bloqueio dos poros do material por hidrocarbonetos pesados, cuja formação ocorreu predominantemente. Já a amostra formada por nanopartículas encapsuladas em camadas mais espessas de sílica apresentou uma maior tendência a formação de metano e hidrocarbonetos leves. Esta diferença na distribuição dos produtos poderia ser atribuída a uma limitação do crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos pelos poros da amostra.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

6. Referências

- [1] H. Schulz, *Applied Catalysis A: General*, 186 (1999) 3-12.
- [2] J. L. Casci, C. M. Lok, M. D. Shannon, *Catalysis Today*, 145 (2009) 38-44.
- [3] A. P. Steynberg, in: *Fischer-Tropsch Technology*, A. Steynberg, M. Dry (Eds.), Amsterdã, Elsevier Science, 2004, 63.
- [4] Q. Zhang, K. Cheng, J. Kang, W. Deng, Y. Wang, *ChemSusChem*, 7 (2014) 1251-1264.
- [5] A. Y. Krylova, *Solid Fuel Chemistry*, 48 (2014) 22-35.
- [6] J. X. Liu, P. Wang, W. Xu, E. J. M. Hensen, *Engineering*, 3 (2017) 467-476.
- [7] N. E. Tsakoumis, M. Rønning, Ø. Borg, E. Rytter, A. Holmen, *Catalysis Today*, 154 (2010) 162-182.
- [8] R. Purbia, S. Paria, *Nanoscale*, 7 (2015) 19789-19873.
- [9] R. Xie, C. Wang, L. Xia, H. Wang, T. Zhao, Y. Sun, *Catalysis Letters*, 144 (2014) 516-523.
- [10] K. Sivaiah, B. H. Rudramadevi, S. Buddhudu, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 48 (2010) 658-662.

[11] R. Xie, H. Wang, P. Gao, L. Xia, Z. Zhang, T. Zhao, Y. Sun, *Applied Catalysis A: General*, 492 (2015) 93-99.

INCORPORAÇÃO DE Zr(IV) EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES NiAl COM ALTO TEOR DE ALUMÍNIO

Santiago Arias^{a,*}, Lenivaldo Valério de Sousa Junior^a, Antonio Osimar Sousa da Silva^b, José Geraldo A. Pacheco^a

^a *Laboratory of Refining and Cleaner Technology (LATECLIM), Department of Chemical Engineering, Center of Technology and Geosciences, Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, PE, Brazil*

^b *Laboratory of Catalysis and Fuels, Department of Chemical Engineering, Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceió, AL, Brazil*

*E-mail: ariashenao@gmail.com

Resumo

Foram sintetizados materiais tipo hidrotalcita pelo método de coprecipitação a pH controlado com cátions Ni²⁺ e Al³⁺ e ânion de compensação tereftalato, usando relações metálicas Ni/Al de 1,0 e 0,3, consideradas elevadas em teor de alumínio para o comumente reportado na literatura para este tipo de materiais. Igualmente foi avaliada a inclusão de Zr⁴⁺ na estrutura dos materiais pela substituição de Al³⁺, com duas relações Al/Zr de 3,0 e 0,3. A partir de diferentes técnicas de caracterização como difração de raios X, análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho e análise química, pode-se afirmar que conseguiram-se obter materiais do tipo hidrotalcita NiAlZr-tereftalato. Também foram estudados os óxidos mistos produto da calcinação das hidrotalcitas, obtendo-se materiais com propriedades interessantes para serem aplicados como potenciais catalisadores.

Palavras chave: Hidróxidos Duplos Lamelares, Óxidos Mistos, Níquel, Alumínio, Zircônio.

Abstract

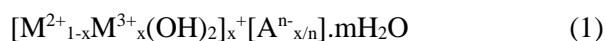
Hydrotalcite like materials compounds were synthesized by pH-controlled precipitation method with Ni²⁺ and Al³⁺ cations and terephthalate as compensation anion, using Ni/Al ratios of 1,0 and 0,3, considered to be high in aluminum content for the commonly reported in the literature for this type of materials. The inclusion of Zr⁴⁺ in the structure of the materials was evaluated substituting Al³⁺, with Al/Zr ratios of 3,0 and 0,3. From different characterization techniques such as X-ray diffraction, thermo gravimetric analysis, infrared spectroscopy and chemical analysis, it can be stated that it was possible to obtain NiAlZr-terephthalate hydrotalcite like materials compounds. Also, the mixed oxides, were the mixed oxides produced by the calcination of the hydrotalcites, were studied, obtaining materials with interesting properties to be applied as potential catalysts.

Keywords: Layered Double Hydroxides, Mixed Oxides, Nickel, Aluminum, Zirconium.

1. Introdução

Os óxidos mistos são amplamente empregados na indústria como catalisadores heterogêneos em reações de oxidação seletiva, eletrocatalisadores em células a combustível e produção de hidrogênio [1].

Para o preparo eficiente de óxidos com uma distribuição metálica homogênea, têm sido utilizados vastamente precursores conhecidos como hidróxidos duplos lamelares (HDLs) ou compostos tipo hidrotalcita. As hidrotalcitas são argilas aniônicas representadas pela fórmula geral:



onde M^{2+} e M^{3+} são respectivamente cátions divalentes e trivalentes que compõem as lamelas juntamente com hidroxilas e A^{n-} é um ânion de compensação situado entre as lamelas. Os óxidos obtidos oriundos da decomposição de HDLs possuem alta área específica e são estáveis ao tratamento térmico [2].

Existem inúmeras combinações de composição lamelar que podem ser encontradas a partir de cátions, não só divalentes M(II) e trivalentes M(III), já que sínteses de alguns HDLs contendo metais com outras valências como lítio (I), silício (IV), zircônio (IV) e titânio (IV) têm sido reportadas [3]. De igual forma, a composição lamelar não está restringida exclusivamente a combinações de um par de cátions, já que diversos trabalhos reportam a síntese de sistemas ternários e até quaternários [2].

A razão entre metal divalente e trivalente determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre suas propriedades como a cristalinidade e a capacidade de troca iônica. Afirmam-se com frequência que fases puras de hidrotalcitas só podem ser formadas em valores de x na faixa de 0,2-0,33 [4]. Tem sido discutido que para valores de x maiores que 0,33 (onde aumenta o teor de metal trivalente nos materiais), poderiam aparecer interações M(III)-O-M(III), desfavoráveis sob o ponto de vista de repulsão de cargas, conhecida como “cátion avoidance rule” [5]. As interações eletrostáticas que se podem apresentar entre os metais M(III)-M(II) e M(III)-M(III) acabam sendo um fator limitante para a síntese de HDLs com $x > 0,33$, levando inclusive à formação de fases segregadas dos oxi-hidróxidos monometálicos [2].

Em materiais com valores altos de x , geralmente contendo Al^{3+} como cátion trivalente, é incrementado o número de alumínio octaédricos vizinhos, levando à formação de $Al(OH)_3$. Similarmente, para valores baixos de x , a grande

densidade de cátions divalentes em geometria octaédrica, conduziria à formação dos respectivos hidróxidos $M(II)(OH)_2$ [4].

Têm sido reportados na literatura trabalhos com sínteses de HDLs com valores de x fora da faixa ideal com alto teor de alumínio e estudos teóricos sustentam esta ideia afirmando que é possível obter materiais com ânion tereftalato e valor de x igual a 0,5 [6-11].

Em geral, pensou-se que a incorporação de Zr (IV) ou de outros metais tetravalentes em HDLs como substituição parcial de Mg (II) ou Al (III) era difícil pelo fato de possuir maior valência. Porém, alguns estudos demonstraram que é possível esta inclusão em hidrotalcitas com ânions de compensação carbonato e cloreto, admitindo certa limitação e a possibilidade segregação parcial de fases amorfas contendo Zr, assim como também a influência do ânion de compensação na incorporação de Zr [12-14].

O ânion tereftalato proporciona uma expansão do espaço interlamelar relativamente grande devido ao seu tamanho e às cargas negativas nos lados opostos de sua estrutura. Neste caso pode ocorrer redução da energia de repulsão eletrostática entre as lamelas, estabilizando a estrutura; sendo este ânion bastante utilizado na síntese de hidrotalcitas com teores de alumínio elevados [9-11].

Neste trabalho sintetizaram-se hidrotalcitas níquel-alumínio-tereftalato com duas relações metálicas Ni/Al: 1,0 e 0,3. Paralelamente, foi avaliada a substituição parcial do alumínio por zircônio (relações Al/Zr de 3,0 e 0,3) e seu efeito na formação dos hidróxidos duplos lamelares. Também foram estudados os óxidos mistos produzidos a partir da calcinação destes materiais.

2. Experimental

2.1 Síntese dos materiais

Para a síntese dos materiais utilizou-se o método de coprecipitação a pH controlado, adaptando o procedimento descrito por Arias e colaboradores [9], onde são adicionadas gota a gota e lentamente duas soluções em água deionizada controlando o pH em 6,5 e a temperatura em 50°C. Uma das soluções contém os sais dos metais: nitrato de níquel, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Vetec, 97%), nitrato de alumínio, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Cequímica, 98,5%) e oxocloreto de titânio, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99,5%) nas quantidades estequiométricas desejadas. A outra solução contém hidróxido de sódio, NaOH (Merck, 99%), e ácido tereftálico,

C₈H₆O₄ (Acros Organics, 99,0%), em um excesso de 10% em relação ao valor estequiométrico. Todas as quantidades foram calculadas levando em consideração valores de x de 0,5 e 0,75 na fórmula geral das hidrotalcitas (Equação 1). Os materiais contendo zircônio foram preparados substituindo parcialmente o Al(III) por Zr(IV) em relações molares Al/Zr de 3,0 e 0,3. O sólido formado após envelhecimento de 20 horas foi recuperado por filtração a vácuo e lavagem com abundante água deionizada até pH neutro. Posteriormente, secou-se em estufa a 70°C por 12 horas. Os materiais foram identificados com os elementos metálicos e sua composição molar teórica, assim o material com x de 0,5 e relação Al/Zr de 3,0 é Ni_{0,5}Al_{0,38}Zr_{0,12}.

Os óxidos mistos foram obtidos pela calcinação dos materiais precursores a 500 °C durante 3 horas, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob ar estático, identificados aqui com o sufixo cal na identificação do precursor.

2.2 Técnicas de caracterização

A análise química dos materiais foi realizada por fluorescência de raios-X por energia dispersiva utilizando um instrumento Shimadzu EDXI-720, em vácuo, com os analitos Ti (Rh 50kV; 39uA; 0,00 a 40,00; 0-40 keV; DT 39%) e Na-Sc (Rh 50kV; 39uA; 0,00 a 40,00; 0-40 keV; DT 40%). Os padrões de difração de Raios-X foram obtidos num difratômetro Shimadzu XRD-6000 na faixa de 2θ entre 5 e 70°, a 2,0° min⁻¹, com incremento de 0,02°, utilizando radiação Cu-Kα (λ = 1.54056 Å), 30 kV e 30 mA.

As análises térmicas foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer STA 6000 entre 30 a 800°C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ fluxo de 20 mL min⁻¹ de ar sintético. Os espectros na região do infravermelho foram coletados através de um equipamento Bruker modelo Tensor 27, com modulo ATR (*Attenuated Total Reflectance*), utilizando 30 varreduras por amostra na faixa de 4000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹.

Os óxidos foram caracterizados quanto à área específica pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller-1938) e ao volume e diâmetro de poros pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda - 1951), utilizando aparelhagem volumétrica Micrometrics, modelo ASAP 2420 através da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio líquido a -196 °C.

3 Resultados e discussão

Os resultados da análise química por EDX

confirmaram a inclusão do níquel, alumínio e zircônio nos materiais. No caso específico do zircônio foram encontrados percentagens de 27, 58, 45 e 76% (m/m) para Ni_{0,50}Al_{0,38}Zr_{0,12}, Ni_{0,50}Al_{0,12}Zr_{0,38}, Ni_{0,25}Al_{0,56}Zr_{0,19} e Ni_{0,25}Al_{0,17}Zr_{0,56}, respectivamente.

A partir dos resultados de EDX foram calculadas as relações molares dos metais Ni/Al e Al/Zr nos materiais e comparadas com os valores esperados (valores teóricos) como se observa na Tabela 1.

Tabela 1. Relações metálicas nos materiais: valores experimentais com valores teóricos entre parênteses.

| Material | Ni/Al | Al/Zr | x |
|--|----------|-----------|------------|
| Ni _{0,50} Al _{0,50} | 1,3(1,0) | - | 0,43(0,50) |
| Ni _{0,50} Al _{0,38} Zr _{0,12} | 2,0(1,3) | 1,69(3,0) | 0,44(0,50) |
| Ni _{0,50} Al _{0,12} Zr _{0,38} | 7,2(4,3) | 0,14(0,3) | 0,53(0,50) |
| Ni _{0,25} Al _{0,75} | 0,5(0,3) | - | 0,66(0,75) |
| Ni _{0,25} Al _{0,56} Zr _{0,19} | 0,7(0,4) | 1,58(3,0) | 0,69(0,75) |
| Ni _{0,25} Al _{0,17} Zr _{0,58} | 2,5(1,4) | 0,16(0,3) | 0,74(0,75) |

Em parentese os valores esperados (valores teóricos);
^a Relação molar calculada como (Al+Zr)/(Al+Zr+Ni).

Embora os valores de x obtidos estão próximos dos valores esperados dentro da faixa de erro da técnica, as relações metálicas divergem. Isto pode ser explicado porque os teores de alumínio incorporados nos materiais durante a síntese estão aquém dos esperados, obtendo-se consequentemente, valores maiores na relação Ni/Al e menores para Al/Zr.

Na Figura 1 encontram-se os difratogramas dos materiais precursores. Tanto nas amostras que não contém Zr como nas que possuem relação teórica Al/Zr de 3,0 foi possível distinguir picos intensos e regularmente espaçados em baixos valores de 2θ e com picos menos intensos e assimétricos para valores angulares maiores, comportamento típico de hidróxidos duplos lamelares [4].

Nas hidrotalcitas, o primeiro pico corresponde à distancia interplanar 003 e o que aparece em 2θ 62° ca. corresponde à distancia na direção 110. Tais reflexões definem os parametros de célula unitaria c e a , respectivamente. Calcularam-se os valores usando as formulas $c = 3d(003)$ e $a = 2d(110)$ [4] para os materiais com maior cristalinidade (ver Tabela 2).

Os difratogramas das amostras sugerem que todas as reflexões 003 para os materiais mais cristalinos (sem Zr e relação Al/Zr de 3,0) se

encontram, em média, em 14 Å, confirmando o esperado para hidrotalcitas com tereftalato como ânion de compensação [6, 9-10].

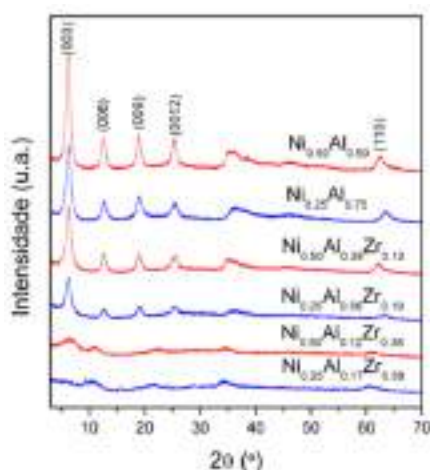


Figura 1. Difratoogramas de raios X dos materiais precursores

Tabela 2. Distâncias interplanares e parâmetros de célula unitária

| Material | $d(003)$ (Å) | c (Å) | $d(110)$ (Å) | a (Å) |
|--|-----------------|------------|-----------------|------------|
| Ni _{0,50} Al _{0,50} | 14,19 | 42,58 | 1,486 | 2,970 |
| Ni _{0,50} Al _{0,38} Zr _{0,12} | 14,00 | 42,00 | 1,495 | 2,989 |
| Ni _{0,25} Al _{0,75} | 14,01 | 42,02 | 1,466 | 2,932 |
| Ni _{0,25} Al _{0,56} Zr _{0,19} | 13,95 | 41,84 | 1,475 | 2,949 |

Observa-se também, um deslocamento no pico na orientação 110, para ângulos maiores conforme aumenta o valor de x nos materiais. Portanto, os valores do parâmetro a tem a tendência a diminuir à medida que o teor de alumínio aumenta nos materiais, conforme observado com os par Ni_{0,50}Al_{0,50} e Ni_{0,25}Al_{0,75} e o par Ni_{0,50}Al_{0,38}Zr_{0,12} e Ni_{0,25}Al_{0,56}Zr_{0,19}. A incorporação de cátions com menor raio na lamela das hidrotalcitas (0,53 pm para Al³⁺ em comparação com 0,69 pm para Ni²⁺) induz a uma contração, levando a um decréscimo no valor de a [4]. Em oposição a este comportamento, observa-se um aumento no parâmetro a conforme o alumínio é substituído por zircônio (pares Ni_{0,50}Al_{0,50}/ Ni_{0,50}Al_{0,38}Zr_{0,12} e Ni_{0,25}Al_{0,75}/ Ni_{0,25}Al_{0,56}Zr_{0,19}), demonstrando assim a inclusão de Zr⁴⁺ (raio iônico 0,72 Å, maior do que Al³⁺) na estrutura do material.

De um modo geral, observa-se a diminuição da cristalinidade com o aumento do teor de zircônio nos materiais, provavelmente pela introdução de maior distorsão nas lamelas do tipo brucita, como resultado da substituição de Al³⁺ por Zr⁴⁺ [12].

Também não se descarta a diminuição na cristalinidade dos materiais devido à possibilidade da formação de fases amorfas segregadas contendo alumínio, como é possível em hidrotalcitas com alto teor deste metal [9,10] ou ZrO₂ amorfo [12].

Por exemplo, os materiais com maior teor de Zr, Ni_{0,50}Al_{0,12}Zr_{0,38} e Ni_{0,25}Al_{0,17}Zr_{0,58}, não apresentaram um padrão de difração característico de hidrotalcitas com tereftalato como o restante dos materiais, porém, contêm alguns dos picos esperados. Por outro lado, a técnica de caracterização de espectroscopia na região do infravermelho acusa a presença de tereftalato no material; sugerindo que a fase hidrotalcita pode ter sido formada conjuntamente com outra fase amorfa que compromete a cristalinidade e por tanto, a identificação dos picos característicos da hidrotalcita.

Pelos resultados de análise de FTIR, apresentados na Figura 2, foi possível identificar em todos os materiais a presença bandas intensas em 1565 e 1385 cm⁻¹ (linhas pontilhadas na Figura 2) que são atribuídas aos modos antissimétrico e simétrico, respectivamente, das unidades COO- do tereftalato. As bandas ao redor de 820 e 745 cm⁻¹ são referentes à vibração do anel benzênico do tereftalato (824 cm⁻¹, $\gamma_{(CH)}$; 745 cm⁻¹, $\delta_{(CC)}$) [9].

A banda intensa na faixa de 3600-3200 cm⁻¹ está relacionada com as vibrações do estiramento hidroxila $\nu(OH)$, tanto da água presente no espaço interlamelar, como das hidroxilas que compõem as lamelas. Em torno de 1650 cm⁻¹, pode ser distinguida a banda característica da deformação angular nas moléculas da água $\delta_{(H-O-H)}$ [6]. Em baixos valores de número de onda podem ser reconhecidas as bandas distintas dos cátions presentes no material [8].

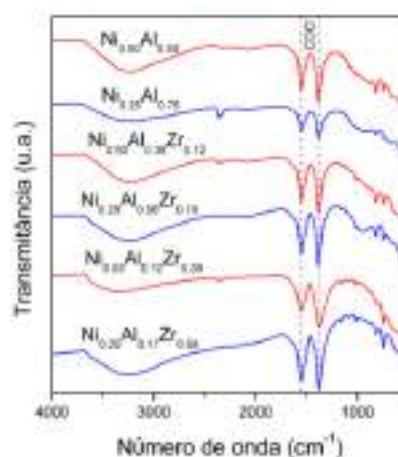


Figura 2. Espectros na região do infravermelho dos materiais precursores

Os perfis de análise termogravimétrica na Figura 3 sugerem que os sólidos perdem massa em três etapas distintas, conforme o reportado na literatura para hidróxidos duplos lamelares: (1)-perda de água fisissorvida (até 150/200 °C), (2)-desidroxilação das lamelas (entre 150/200 e 350°C) e (3)-decomposição do tereftalato (temperatura maior de 350 °C) [6].

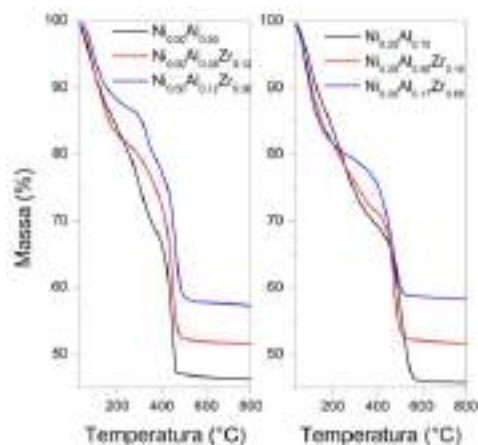


Figura 3. Perfis de perda termogravimétrica dos materiais precursores.

As perdas de massa calculadas pelas análises termogravimétricas coincidem com os valores de perda total esperados (dentro da faixa de erro da técnica) como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3. Perdas de massa por ATG

| Material | Perda total ^a (%) | Perda total ^b (%) |
|--|------------------------------|------------------------------|
| Ni _{0,50} Al _{0,50} | 53,2 | 49,6 |
| Ni _{0,50} Al _{0,38} Zr _{0,12} | 47,9 | 46,4 |
| Ni _{0,50} Al _{0,12} Zr _{0,38} | 42,1 | 41,1 |
| Ni _{0,25} Al _{0,75} | 53,8 | 56,4 |
| Ni _{0,25} Al _{0,56} Zr _{0,19} | 47,6 | 51,3 |
| Ni _{0,25} Al _{0,17} Zr _{0,58} | 41,0 | 43,5 |

^a Experimental; ^b Teórica

Os difratogramas dos óxidos mistos são mostrados na Figura 4. Eles deixam em evidência a formação de NiO (linhas pontilhadas na figura) código ICSD-87108 e NiAl₂O₄ (fase espinélio) código ICSD-955 mal cristalizados. Os materiais contendo zircônio, acusaram a formação de ZrO₂ como pode ser observado com halos amorfos nas regiões dos picos característicos para o ZrO₂ de código ICSD-68588. De maneira especial, para o material Ni_{0,50}Al_{0,12}Zr_{0,38}, foram identificados mais claramente a presença destes picos.

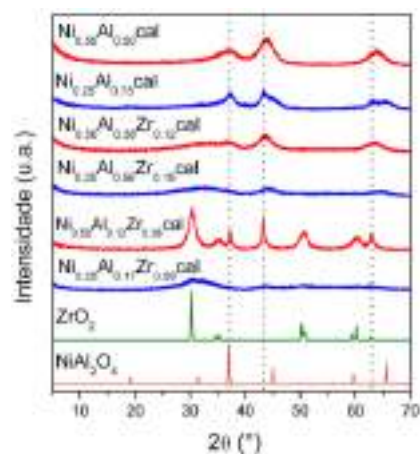


Figura 4. Difratogramas de raios X dos óxidos

As isotermas de adsorção-dessorção dos materiais calcinados são mostradas na Figura 5. Todos os materiais apresentaram isotermas de adsorção tipo IV segundo a classificação da IUPAC [15], comportamento típico de sólidos mesoporosos, apresentando um laço de histerese ocasionado pela condensação capilar e preenchimento dos poros com o adsorvato líquido em valores altos de P/P₀.

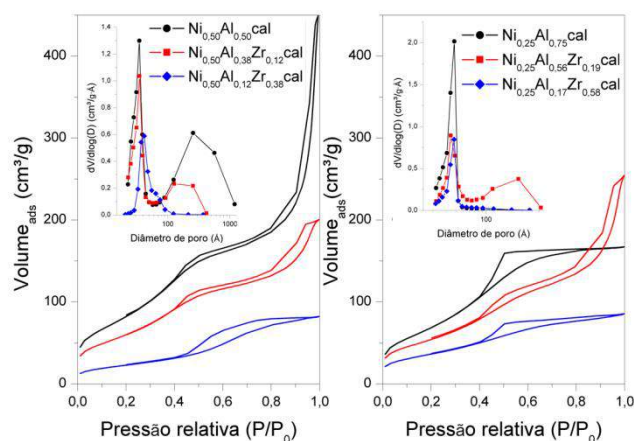


Figura 5. Isotermas de adsorção e distribuição de tamanho de poro dos óxidos mistos

Nos materiais Ni_{0,50}Al_{0,50}cal, Ni_{0,50}Al_{0,38}Zr_{0,12}cal e Ni_{0,25}Al_{0,56}Zr_{0,19}cal as isotermas aproximam-se assintoticamente do eixo P/P₀ = 1, indicando a existência de condensação capilar no espaço interpartícula, porém a extensão do laço de histerese até baixos valores de P/P₀ indica a existência de alguma mesoporosidade intrínseca. Em contraste, no restante dos materiais observa-se um patamar de volume adsorvido em valores elevados de P/P₀, indicando que a porosidade do material é intrínseca às partículas. Estas diferenças entre as isotermas são refletidas nas distribuições de tamanho de poros que aparecem na Figura 5. Nos óxidos Ni_{0,50}Al_{0,50}cal, Ni_{0,50}Al_{0,38}Zr_{0,12}cal e Ni_{0,25}Al_{0,56}Zr_{0,19}cal, a

distribuição é bimodal cobrindo a faixa até 1000 Å, com máximos em 35-40 e 150-320 Å de diâmetro (meso e macroporos). Por sua vez, Ni_{0,50}Al_{0,12}Zr_{0,38}cal, Ni_{0,25}Al_{0,75}cal e Ni_{0,25}Al_{0,17}Zr_{0,58}cal apresentam distribuição de poros monomodal e estreita, com máximos entre 35-40 Å de diâmetro, na faixa de mesoporos. De um modo geral, pode-se observar uma diminuição do tamanho de poros com o aumento de x e a inclusão de zircônio nos materiais.

Adicionalmente, a área específica calculada pelo método BET diminui conforme incrementa o teor de zircônio nos materiais e aumenta o valor de x, como se observa na Tabela 4. Comportamento parecido é percebido para o volume de poros e o diâmetro, porém o material Ni_{0,25}Al_{0,56}Zr_{0,19}cal foge desta tendência, provavelmente devido à presença de maiores mesoporos como foi observado na distribuição de tamanho de poros.

Tabela 4. Área superficial, volume e diâmetro de poros dos óxidos mistos

| Material | Área ^a (m ² g ⁻¹) | Vol. de poros ^b (cm ³ g ⁻¹) | Diâmetro médio (Å) |
|--|--|---|--------------------------|
| Ni _{0,50} Al _{0,50} cal | 303 | 0,71 | 80 |
| Ni _{0,50} Al _{0,38} Zr _{0,12} cal | 220 | 0,32 | 50 |
| Ni _{0,50} Al _{0,12} Zr _{0,38} cal | 84 | 0,12 | 45 |
| Ni _{0,25} Al _{0,75} cal | 253 | 0,27 | 34 |
| Ni _{0,25} Al _{0,56} Zr _{0,19} cal | 197 | 0,40 | 65 |
| Ni _{0,25} Al _{0,17} Zr _{0,58} cal | 133 | 0,12 | 37 |

^a Pelo método BET; ^b Valor cumulativo tomado do ramo de dessorção a partir do método BJH.

4 Conclusões

Materiais tipo hidrotalcita NiAlZr com ânion de compensação tereftalato e altos teores metálicos de Al³⁺ e Zr⁴⁺ foram preparados pelo método de coprecipitação convencional a pH controlado. De acordo com os resultados de caracterização, inferiu-se que o ion Zr⁴⁺ pode ser incorporado nas lamelas em teores baixos, substituindo parte do alumínio, sem alterar a estrutura da hidrotalcita. Com maior teor de Zr, perde-se um pouco da cristalinidade, embora técnicas de caracterização como ATG e FTIR ainda acusem a presença de hidrotalcitas com tereftalato.

A calcinação a 500°C fornece uma mistura de óxidos contendo essencialmente NiO, NiAl₂O₄ e ZrO₂ amorfos, com altos teores metálicos de alumínio e zircônio e características texturais interessantes para aplicação como suportes ou potenciais catalisadores mássicos.

5 Agradecimentos

Ao CETENE pelas análises texturais. Ao CRCN/NE pelas análises químicas. Ao laboratório de Catálise e Combustíveis da UFAL pelas análises de difração. À CAPES e à FACEPE pela bolsa PNPd e o apoio financeiro. CNPq/Projeto Universal 430921/2016-0, CNPq/INCT-EMA e CAPES/PROCAD (Projeto 88881.068433/2014-01).

6 Referências

- [1] I.E. Wachs, K. Routray, *ACS Catalysis*, 2 (2012) 1235.
- [2] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Guého, in *Handbook of Clay Science*, F. Bergaya, B.K.G Theng, G. Lagaly (Eds.), USA, Elsevier, 2006, 1021.
- [3] P.S. Braterman, Z.P. Xu, F. Yarberr, in *Handbook of Layered Materials*, S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta (Eds.), New York, Marcel Dekker, 2004, 373.
- [4] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catalysis Today*, 11 (1991) 173.
- [5] D.G. Evans, R.C.T. Slade, in *Structure and Bonding 119-Layered Double Hydroxides*, X. Duan, D.G Evans (Eds.), Berlin, Springer, 2006, 1.
- [6] F. Kooli, I.C. Chisem, M. Vucelic, W. Jones, *Chemistry of Materials*, 8 (1996) 1969.
- [7] R.K. Kukkadapu, M.S. Witkowski, J.E. Amonette, *Journal of Solid State Chemistry*, 9 (1997) 417.
- [8] M. Jitianu, M. Balasoiiu, R. Marchidan, M. Zaharescu, D. Crisan, M. Craiu, *International Journal of Inorganic Materials*, 2 (2000) 287.
- [9] S. Arias, J.G. Eon, R.A.S San Gil, Y.E. Licea, L.A. Palacio, A.C. Faro, *Dalton Transactions*, 42 (2013) 2084.
- [10] T.L. Coelho, R. Micha, S. Arias, Y.E. Licea, L.A. Palacio, A.C. Faro, *Catalysis Today*, 250 (2015) 87.
- [11] I.M. Nangoi, V.S. Vaiss, W.F. Souza, S.S.X Chiaro, A.A. Leitão, *Applied Clay Science*, 107 (2015) 131.
- [12] S. Velu, D.P. Sabde, N. Shah, S. Sivasanker, *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 3451.
- [13] Y. Shen, D. Liu, L. Fan, S. Li, L. Gao, *Applied Clay Science*, 54 (2011) 179.
- [14] J. Poonosamy, F. Brandt, M. Stekiel, P. Kegler, M. Klinkerberg, B. Winkler, V. Vinograd, D. Bosbach, G. Deissmann, *Applied Clay Science*, 151 (2018) 54.
- [15] K.S.W Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603.

COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES DE HIERRO PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH A PARTIR DE BIOSINGÁS

Nicolás Estefan^{a*}, Mauricio Musso^a, Santiago Veiga^a, Dominique Mombrú^b, Juan Bussi^a

^a *Laboratorio de Físicoquímica de Superficies/DETEMA/Facultad de Química/Universidad de la República, Montevideo, Uruguay*

^b *Cátedra de Física/DETEMA/Facultad de Química/Universidad de la República*

*E-mail: nestefan14@fq.edu.uy

Resumen

Se estudió el comportamiento de diferentes catalizadores de hierro en el proceso de síntesis catalítica de hidrocarburos (conocido como síntesis de Fischer-Tropsch) a partir de una mezcla gaseosa sintética, donde la composición de gases H₂, CO, CO₂ es representativa de la que se obtiene por gasificación de biomasa. Se prepararon catalizadores conteniendo Fe (30% en masa). Uno de ellos contiene además óxidos de La y Zr obtenidos por precipitación, y el otro contiene sílice proveniente de cáscara de arroz. Ambos catalizadores se doparon con K, y adicionalmente con Cu para el catalizador con sílice. Los ensayos de síntesis se realizaron en un reactor continuo (escala laboratorio) a 300 °C, 10 bar, en un lapso de 400 horas. Durante cada ensayo se efectuaron determinaciones cromatográficas a intervalos de tiempo regulares, determinando de esta forma la conversión total de CO, así como la selectividad hacia la formación de hidrocarburos. La composición de la mezcla líquida de hidrocarburos se determinó al final de cada ensayo. Los mejores resultados los presentó el catalizador de hierro, lantano y zirconio dopado con K, tanto en términos de conversión de CO (84,2%) como en selectividad hacia la formación de hidrocarburos (41,3%).

Palabras clave: síntesis de Fischer-Tropsch, biomasa, biosingás, catalizador de hierro, sílice.

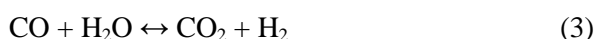
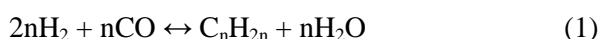
Abstract

Different iron catalyst where studied during the catalytic hydrocarbon synthesis (known as Fischer-Tropsch synthesis) from a synthetic gaseous mixture with a H₂-CO-CO₂ composition typical of that obtained by biomass gasification. Iron catalysts where prepared with 30% by weight of iron. One of them also contains La and Zr oxides obtained by precipitation and the other one contains silica from rice husk. Potassium was doped on both catalyst, and additionally with Cu on silica-supported catalyst. All tests were performed in a continuous reactor (laboratory scale) at 300 °C, 10 bars, for 400 hours. Chromatographic analysis were made periodically to determine CO total conversion as well as hydrocarbons selectivity. Hydrocarbons liquid mixture's composition was determined at the end of every test. The best results were shown by the potassium-doped iron, lanthanum and zirconium catalyst, both in CO conversion (84,2%) as hydrocarbons selectivity (41,3%).

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, biomass, bio-syngas, iron catalyst, silica.

1. Introducción

La síntesis de Fischer-Tropsch es un proceso de producción de hidrocarburos conocido desde hace casi un siglo, cuyo desarrollo a escala industrial se ha basado en la disponibilidad de carbón y gas natural para la producción de mezclas de $H_2/CO/CO_2$ requeridas dicha síntesis [1-3]. La mezcla de hidrocarburos resultante (parafínicos, olefínicos, aromáticos y/o oxigenados) permite obtener distintos productos de interés, como ser mezclas con propiedades combustibles similares a la gasolina (C5 a C10) y al diesel (C13 a C17), los cuales se emplean en los motores de combustión interna [4].



En las últimas décadas, como consecuencia del anunciado agotamiento de recursos fósiles para la producción de energía (petróleo, gas natural y carbón) así como del impacto negativo sobre el medio ambiente (efecto invernadero), se ha impulsado el estudio de distintas alternativas para la obtención de energía a partir de recursos renovables (biomasa, energía eólica y solar). Es por esto último que se ha incentivado el interés por la FTS con utilización de mezclas $H_2/CO/CO_2$ provenientes de fuentes de carbono renovables, tales como es el caso de la biomasa (biosingás), lo cual permite obtener "combustibles sintéticos" con bajo o nulo contenido de contaminantes presentes en los fósiles (como azufre y nitrógeno), y que no contribuyen al efecto invernadero [5]. De esta forma, la FTS se integra a las llamadas tecnologías BtL (Biomass to Liquids) al igual que otras rutas de transformación de la biomasa para obtención de combustibles líquidos (como son la transesterificación de triglicéridos para obtener biodiesel, o la fermentación de azúcares para obtener bioetanol) [6].

Uno de los factores determinantes de la viabilidad de un proceso FTS se relaciona con la disponibilidad de catalizadores con propiedades adecuadas en cuanto a actividad, selectividad, vida útil y costo. Los catalizadores que contienen hierro y cobalto como principal componente activo son los que, hasta el momento, han demostrado mejor comportamiento. Sin embargo, cuando se obtiene una mezcla gaseosa generada por gasificación de material lignocelulósico, se prefiere el uso de catalizadores de hierro. Esto sucede como consecuencia de un mayor efecto sobre la reacción de Water Gas-Shift (reacción 3). Esto último regula la relación molar H_2/CO , lo

que permite operar con relaciones de entre 0,5 y 2,5 (en tanto que un catalizador de Co puede operar con relaciones próximas a 2, únicamente), esencial para tecnologías tipo BtL (Biomass to Liquids). Adicionalmente, se incluyen distintos óxidos metálicos que actúan como agentes estructurales para proporcionar alta superficie específica, resistencia mecánica e hidrotermal. Entre los óxidos más habitualmente utilizados industrialmente se encuentra SiO_2 , obtenido a partir de silicatos solubles. Una fuente alternativa de SiO_2 puede ser la proveniente de la cáscara de arroz, donde se encuentra entre 15% a 20%. El uso de este residuo agrícola para la preparación de catalizadores contribuiría a su revalorización y, adicionalmente, a la reducción de costos de los materiales catalíticos. Es también una práctica habitual el agregado de metales alcalinos para favorecer la selectividad a hidrocarburos pesados y permitir la activación del CO_2 , así como el de Cu para facilitar la reducción del metal activo [7-9].

Recientemente, mezclas de óxidos de Fe, La y Zr preparadas por coprecipitación con ácido oxálico han sido estudiadas como catalizadores para la síntesis FT, utilizando un gas de síntesis representativo de una mezcla $H_2/CO/CO_2$ de composición similar a la obtenida por procesos convencionales de gasificación de biomasa. Con uno de estos catalizadores, conteniendo 30% en peso de Fe y una relación atómica (La/Zr) = 0,8, se obtuvo una conversión de CO entre 70 y 75%, del que un 35 a 40% corresponde a la producción de hidrocarburos. En este catalizador se observó una especial interacción química entre hierro y lantano precursora de la formación de un compuesto de estequiometría $LaFeO_3$ [10].

En el presente trabajo se reportan resultados complementarios de la conversión de una mezcla representativa del biosingás sobre catalizadores conteniendo Fe 30% en peso. Se comparan los comportamientos de un catalizador conteniendo óxidos de La y Zr y dopado con K, y otro conteniendo sílice obtenida de la cáscara de arroz, dopado con K y Cu.

2. Experimental

Obtención de sílice

El compuesto SiO_2 se obtuvo por combustión controlada de cáscara de arroz. Dicho proceso consistió en un calentamiento programado al aire, con rampa de $10^\circ C/min$ cada $100^\circ C$, meseta de 30 min, repitiendo el proceso hasta alcanzar los $700^\circ C$.

Síntesis de catalizadores

Se prepararon materiales sólidos conteniendo: I) Fe (30% en peso), La y Zr con relación atómica 1:0,4:0,50; II) Fe (30% en peso), La, Zr y K con igual relación atómica Fe:La:Zr y 1% en peso de K, III) Fe (30% en masa), sílice (SiO₂), K (1% en masa) y Cu (relación atómica Cu:K de 1:20). Para la síntesis de los materiales I y II se partió de las sales: Fe(NO₃)₃·9H₂O, La(NO₃)₃·5H₂O y Zr(C₃H₇O)₄, las cuales se disolvieron en etanol absoluto. Posteriormente, se añadió una solución etanólica de ácido oxálico para precipitar parcialmente los oxalatos metálicos. La mezcla resultante fue procesada en rotavapor para eliminar el etanol. Finalmente, el sólido obtenido se secó en estufa a 100 °C y se calcinó para eliminar la parte orgánica. La temperatura y tiempo de la calcinación para cada uno de ellos fueron de 700 °C y 6 horas. Para el caso del segundo material, la incorporación de K (1% en peso) se realizó sobre el sólido resultante de la calcinación mediante impregnación, poniendo en contacto el sólido con una solución acuosa de K₂CO₃, seguido de evaporación del agua en rotavapor, secado en estufa a 100 °C y posterior calcinación a 700 °C durante 2 horas. El tercer material catalítico se obtuvo por la técnica de impregnación húmeda, partiendo de las sales de Fe(NO₃)₃·9H₂O, K₂CO₃ y Cu(NO₃)₂·3H₂O, y de la sílice previamente obtenida. Éstos se disolvieron en etanol absoluto, y posteriormente se añadió una solución etanólica de ácido oxálico para lograr la precipitación parcial de los oxalatos metálicos. La mezcla resultante fue procesada en rotavapor para eliminar el etanol. Por último, el sólido obtenido se secó en estufa a 100°C y se calcinó a 700 °C en aire, durante 6 horas, dando lugar al catalizador.

Los 3 materiales sólidos obtenidos serán denominados en el resto del trabajo como: I) FeLaZr; II) FeLaZr-K y III) FeSiO₂-KCu.

La determinación de fases cristalinas en los catalizadores se realizó por difracción de rayos X con un equipo Rigaku modelo Ultima IV con una fuente de rayos X de Cu K α ($\lambda=1.54186$ Å).

Para la caracterización del proceso que conduce a los catalizadores por calcinación del correspondiente precursor se utilizó un equipo de análisis térmico Shimadzu TGA-50 en atmósfera de aire (10°C/min hasta 950°C).

Se utilizó un reactor tubular de acero (d = 9.5 mm) en el que se cargó 0,25 g de catalizador diluido con 1 g de SiC. El calentamiento del

reactor se realizó con un horno tubular con temperatura programable hasta 120 °C. Al reactor se alimentó una mezcla sintética de gas de síntesis de composición molar: H₂=40%, CO=40%, CO₂=15%, Ar=5%, con flujo controlado automáticamente. Las condiciones experimentales para la reacción fueron: temperatura de reacción=300 °C, presión = 10 bar, flujo de gas de síntesis: 6.8 mL/min. Durante la reacción, un condensador ubicado a la salida del reactor permitió separar una fase condensada, la cual se recogió al final de las 300 horas de cada ensayo. A intervalos regulares de tiempo se analizó la fase gaseosa a la salida del reactor. Para ello se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014ATF/SPL, He como gas de arrastre y detectores TCD Y FID. En dicha fase gaseosa se analizaron CO, CO₂ y Ar utilizando una columna empacada Carboxene 1000. El análisis de hidrocarburos en las fases gaseosas y líquidas se realizó con una columna capilar Petrocol® DH 50.2. A partir de los análisis cromatográficos se determinaron la conversión total de CO (X_{CO}), conversión de CO a CO₂ (X_{CO a CO₂}) a través de la reacción de WGS (R3) y conversión a hidrocarburos (X_{CO a HC}), siendo ésta última la diferencia de las dos anteriores. En forma complementaria se determinó la cantidad relativa de hidrocarburos en la fase orgánica del condensado, expresada esta última como porcentaje másico de cada grupo de hidrocarburos con número de átomos de carbono comprendido entre 5 y 13.

3. Resultados y discusión

Los termogramas de los precursores sólidos obtenidos por secado en estufa (Figura 1) muestran pérdidas de peso correspondientes a la descomposición y combustión con formación de productos gaseosos. Para el precursor de FeSiO₂-KCu se aprecia un descenso a partir de 300°C, atribuido a la descomposición de las sales metálicas. Esta variación de masa del catalizador FeSiO₂-KCu es menor al 10%, (el componente mayoritario, sílice, no sufre cambios en el rango de temperaturas considerado). Para el catalizador FeLaZr, la pérdida de masa es mayor a 50% asociada a la mayor proporción de materia orgánica asociada a los oxalatos metálicos presentes en el precursor. En ambos catalizadores, a temperaturas superiores a 600 °C ya no se aprecian variaciones significativas de masa, evidenciando la total transformación de los metales a sus correspondientes óxidos.

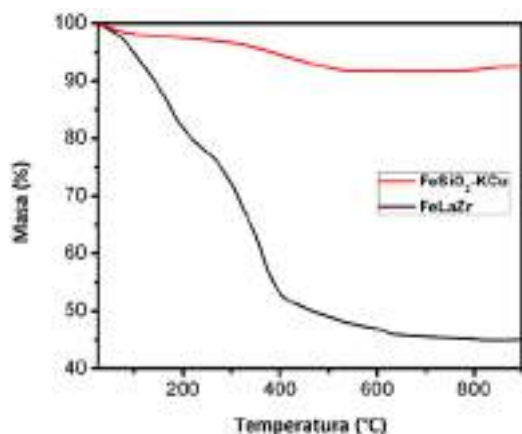


Figura 1. TGA del precursor de catalizador FeKCu-SiO₂.

Los diagramas de rayos X de la Figura 2 muestran la influencia de la temperatura de calcinación del precursor sobre la estructura resultante en el sistema Fe-La-Zr, desde un estado esencialmente amorfo a 700 °C hasta una estructura cristalina a 900 °C con presencia mayoritaria de las fases perovskita LaFeO₃ y ZrO₂.

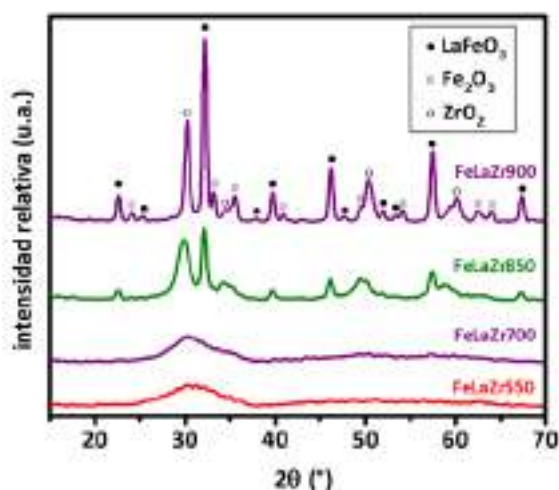


Figura 2. Espectro de difracción de rayos X para el catalizador FeLaZr. Influencia de la temperatura de calcinación.

La Figura 3 muestra las diferentes fases cristalinas obtenidas a 700 °C para los catalizadores de hierro conteniendo La y Zr. Puede notarse claramente que el material FeLaZr es amorfo a 700°C. En cambio, el material FeLaZr-K es cristalino a la misma temperatura, apreciándose la presencia de las fases LaFeO₃, Fe₂O₃ y ZrO₂. Esto último permite concluir que la incorporación de K al catalizador Fe-La-Zr lleva a un aumento en la interacción Fe-La, ya que la fase que presenta un mayor grado de cristalización es LaFeO₃.

Para el catalizador FeSiO₂-KCu, el espectro de

difracción de rayos X permitió identificar la presencia de las fases Fe₂O₃ y sílice (SiO₂) (Figura 4). La presencia de las fases correspondientes a los metales Cu y K no pudieron identificarse, probablemente por la baja concentración de éstos en el material catalítico.

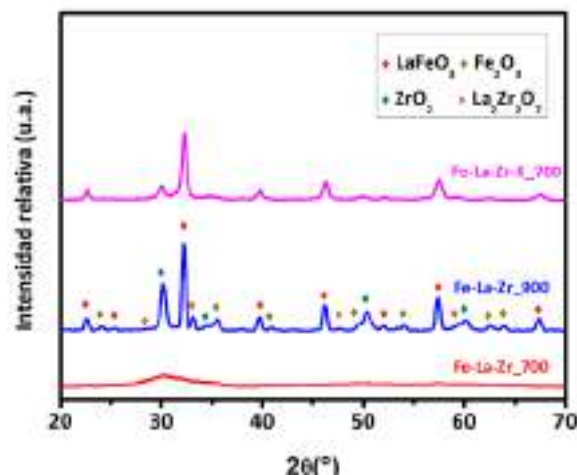


Figura 3. Espectro de difracción de rayos X de los catalizadores FeLaZr y FeLaZr-K calcinados a 700 °C y 900 °C.

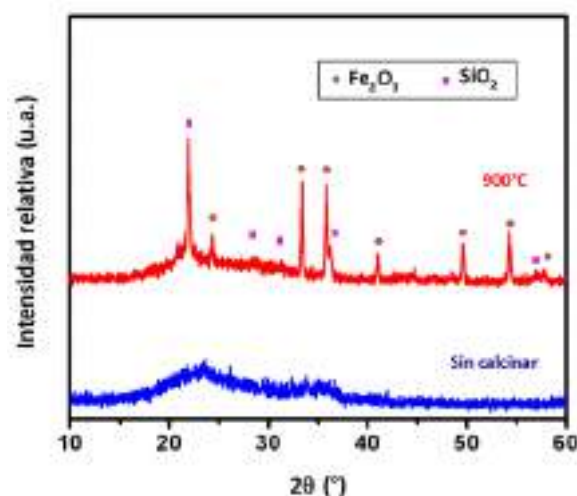


Figura 4. Espectro de difracción de rayos X del catalizador FeSiO₂-KCu.

La Figura 5 muestra los resultados del ensayo de síntesis de hidrocarburos de 400 horas de duración con el catalizador Fe-La-Zr. Puede apreciarse que la conversión total de CO (X_{CO}) a las 72 horas es de 60,6 % y a partir de las 200 horas alcanza un valor relativamente estable alrededor de 75 %. En la síntesis FT con catalizadores de hierro es habitual la existencia de una etapa inicial de conversión de CO creciente como resultado de la activación del catalizador. Durante la activación tiene lugar la formación gradual de la o las fases de mayor actividad catalítica por reducción del hierro y posterior formación de carburos [11]. La Figura 5 muestra además la conversión de CO a

CO₂ ($X_{CO \rightarrow CO_2}$) y a hidrocarburos ($X_{CO \rightarrow HC}$). Para la conversión a CO₂ se aprecia claramente un incremento inicial hasta alcanzar valores relativamente estables cercanos a 40 % a partir de las 150 horas. Esta alta conversión a CO₂ puede relacionarse al importante efecto de la WGS durante la reacción, esto como consecuencia de la baja relación molar de H₂/CO en el gas de síntesis utilizado como reactivo (H₂/CO = 1, inferior a la requerida por la estequiometría de las reacciones (1) y (2) de formación de hidrocarburos, H₂/CO = 2).

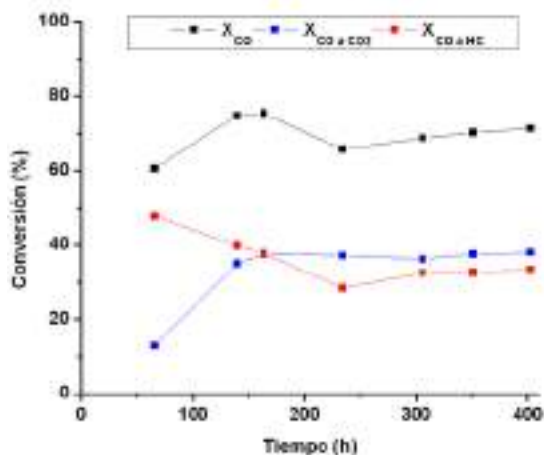


Figura 2. Conversión de CO para el catalizador FeLaZr.

La Figura 6 presenta los resultados obtenidos en el ensayo de síntesis con el catalizador Fe-La-Zr-K. Se observa una activación más lenta a la correspondiente del catalizador Fe-La-Zr, lo que puede asociarse al mayor grado de cristalización observado en la Figura 3 como consecuencia de la incorporación de potasio. Sin embargo, el máximo valor de X_{CO} es cercano a 90%, apreciablemente mayor al obtenido con el catalizador Fe-La-Zr. Análogamente, las conversiones a CO₂ e hidrocarburos poseen valores superiores (44,4% y 45,3%, respectivamente). Esto último confirma el efecto promotor del K en el material catalítico, el cual la bibliografía explica (en otros catalizadores de hierro) por la influencia que distintos metales alcalinos tienen sobre la estructura electrónica de los sitios activos y su capacidad de quimisorción de CO y H₂ [9].

Los resultados correspondientes al ensayo del catalizador FeSiO₂-KCu se detallan en la Figura 7. Al igual que el catalizador FeLaZr-K, el incremento de actividad es progresivo durante todo el ensayo, lo cual puede relacionarse con una mayor dificultad de formación de las fases activas de Fe a partir del óxido cristalino presente en el catalizador fresco. Los valores máximos de conversión de CO y selectividades son todos muy

similares, pero inferiores a los alcanzados por el catalizador FeLaZr-K.

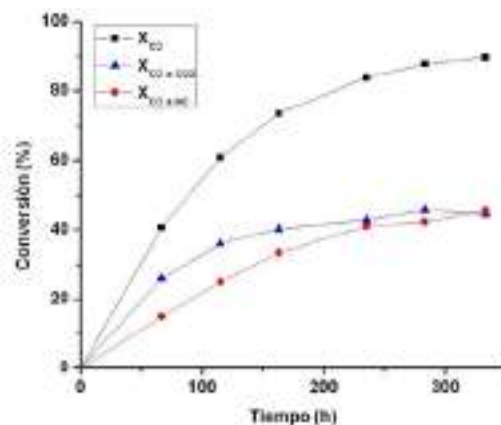


Figura 3. Conversión de CO para el catalizador FeLaZr-K.

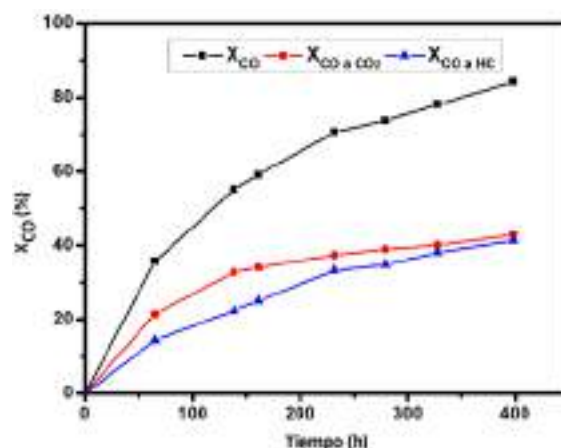


Figura 7. Conversión de CO para el catalizador FeSiO₂-KCu.

Los resultados de máximos de conversión total, conversión a CO₂ y a hidrocarburos (X_{CO} , $S_{CO \rightarrow CO_2}$ y $S_{CO \rightarrow HC}$, respectivamente) con los diferentes catalizadores se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Conversión de CO y selectividades para los diferentes catalizadores

| Catalizador | X_{CO} (%) | $S_{CO \rightarrow CO_2}$ (%) | $S_{CO \rightarrow HC}$ (%) |
|-------------------------|--------------|-------------------------------|-----------------------------|
| FeLaZr | 71,3 | 38,0 | 33,3 |
| FeLaZr-K | 89,7 | 44,4 | 45,3 |
| FeSiO ₂ -KCu | 84,2 | 42,9 | 41,3 |

En la Figura 8 se aprecia la proporción de hidrocarburos presentes en la fase líquida obtenida en la síntesis con los diferentes catalizadores. Se muestran los hidrocarburos con número de átomos de carbono entre 5 y 13, con un máximo correspondiente a 8 átomos de carbono para los 3 catalizadores. Este tipo de hidrocarburos es el que está presente en los combustibles tipo gasolina. Hidrocarburos con

más de 13 átomos de carbono también están presentes en la mezcla líquida, aunque en menor cantidad. Asimismo, el análisis de la fase gaseosa muestra presencia de hidrocarburos de 1 a 4 átomos de carbono en cantidades apreciables, pero que no fueron cuantificadas.

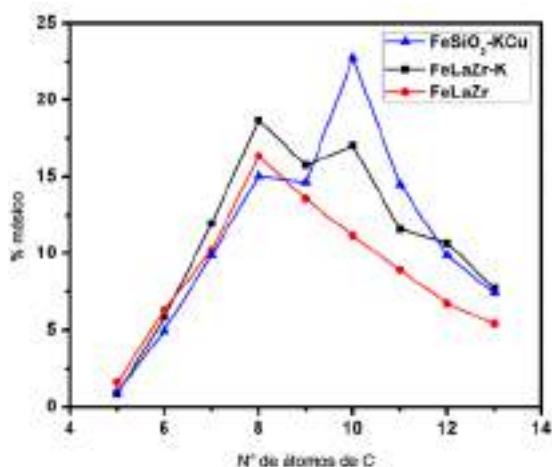


Figura 8 Composición de la fase orgánica líquida (% másico).

El catalizador FeLaZr presenta el comportamiento esperado, donde la mezcla de hidrocarburos obtenida cumple la distribución de Schulz-Fiory. En cambio, para ambos catalizadores dopados con K puede apreciarse que hay presencia de 2 máximos (siendo el mayor en hidrocarburos de 8 carbonos para FeLaZr, y de 10 carbonos en el caso de FeSiO₂-KCu), desviándose de dicha distribución. Este comportamiento ya se ha reportado, en donde la presencia de diferentes metales alcalinos genera una “distribución modificada de Anderson-Schulz-Flory” que puede modelarse con dos probabilidades de crecimiento de cadena diferentes (o lo favorece, en el caso de catalizador libres de estos metales, y que presentan una distribución de ASF modificada) [12].

4. Conclusiones

Los diferentes catalizadores de hierro son activos en la síntesis de hidrocarburos a partir de gas de síntesis proveniente de biomasa (relación molar H₂/CO = 1). La fracción líquida está constituida mayoritariamente por hidrocarburos entre 5 y 13 átomos de carbono, característicos de los combustibles tipo gasolina. Se verifica el efecto del K como promotor, el cual permite alcanzar mayores conversiones de CO, así como una mayor producción de hidrocarburos. El uso de sílice como soporte permite obtener conversiones de CO, así como selectividades, comparables al del catalizador FeLaZr-K, con la ventaja de

obtenerse a partir de un residuo (cáscara de arroz).

5. Agradecimientos

A la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) por la financiación del proyecto de investigación (ANII-FSE 10810) y la beca de maestría del Lic. Nicolás Estefan (POS_NAC_2016_1_130601). A la Lic. Dominique Mombrú de la Cátedra de Física, DETEMA, por la caracterización de los catalizadores por DRX.

6. Referencias

- [1] M.E. Dry, *Catalysis Today*, 71 (2002) 227-241.
- [2] J.L. Casci, C. M. Lok, M.D. Shannon, *Catalysis Today*, 145 (2009) 38-44.
- [3] H.H. Storch, *Advances in Catalysis* 1 (1948) 115-156.
- [4] A. De Klerk. (2008) Tesis de Doctorado de la Universidad de Pretoria, Pretoria, Sud Africa.
- [5] C.N. Hamelinck, A.P.C. Faaij, H. Uil den, H. Boerrigter, *Energy* 29 (2004) 1743-1771.
- [6] A. A. Vertés, N. Qureshi, H. P. Blaschek, H. Yukawa, John Wiley & Sons (2010).
- [7] X. An, B.-S. Wu, H.-J. Wan, T.-Z. Li, Z.-Ch. Tao, H.-W. Xiang, Y.-W. Li. *Comparative study of iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst promoted with potassium or sodium*. *Catalysis Communications* 8 1957-1962. 2007.
- [8] W. Ngantsoue-Hoc, Y. Zhang, R.J. O'Brien, M. Luo, B.H. Davis (2002). *Fischer-Tropsch synthesis: activity and selectivity for Group I alkali promoted iron-based catalysts*. *Applied Catalysis A: General* 236 77-89. 2002.
- [9] J. Gaube, H.-F. Klein. *The promoter effect of alkali in Fischer-Tropsch iron and cobalt catalysts*. *Applied Catalysis A: General* 350 126-132. 2008.
- [10] M. Musso, S. Veiga, N. Estefan, J. Bussi, *XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis*, Montevideo (2016).
- [11] B. Davis, *Catalysis Today*, 84 (2003) 83-98.
- [12] T. J. Donnelly, C. N. Satterfield, *Product distributions of the Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts*, *Applied Catalysis*, 52 (1989) 1.

EFEECTO DE LA RELACIÓN MOLAR EDTA/Ni EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Ni SOPORTADOS SOBRE MgAl₂O₄-CeO₂

Alejandra C. Villagrán Olivares, Manuel F. Gomez, Mariana N. Barroso, María C. Abello

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET-UNSL), Almirante Brown 1455, 5700, San Luis, Argentina

**E-mail: acvo7@hotmail.com*

Resumen

Catalizadores de Ni soportados en MgAl₂O₄-CeO₂ fueron preparados por el método de complejación con EDTA y diferentes relaciones molares EDTA/Ni= 0, 0.5, 1 y 2. Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores fueron estudiadas por DRX, isotermas de adsorción-desorción de N₂, FT-IR, TGA-OTP, RTP y XPS. Todos los catalizadores preparados con EDTA presentaron una disminución en el tamaño de partícula de NiO, del orden del 60% respecto de aquél obtenido en ausencia de agente quelante. El catalizador preparado empleando la relación EDTA/Ni= 1, correspondiente a la quelación completa de Ni, presentó además una relación superficial Ce³⁺/ Ce⁴⁺ sustancialmente más alta. El mayor grado de reducción del CeO₂ sugiere cambios en la interacción NiO-CeO₂ inducidos por la presencia del agente quelante.

Palabras clave: Catalizadores de Ni/MgAl₂O₄-CeO₂, agentes quelantes, complejación con EDTA.

Abstract

Ni supported catalysts were prepared by EDTA complexing method with different EDTA/Ni molar ratios= 0, 0.5, 1 and 2. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, adsorption-desorption isotherms of N₂, infrared spectroscopy, thermogravimetry analysis, temperature programmed reduction and X-ray photoelectron spectroscopy. All the catalysts prepared with EDTA presented a decrease in NiO particle size around 60% respects to that one obtained in the absence of chelating agent. Besides, the EDTA/Ni =1 catalyst corresponding to the Ni complete chelation showed a Ce³⁺/Ce⁴⁺ high surface ratio. The greater surface reduction extent of CeO₂ suggests changes in the NiO-CeO₂ interaction induced by the presence of chelating agent.

Keywords: Ni/MgAl₂O₄-CeO₂ catalysts, chelating agents, EDTA complexing method.

1. Introducción

El níquel ha sido empleado ampliamente en la preparación de catalizadores, en particular para la reacción de reformado de etanol, por ser más económico y tener mayor disponibilidad en comparación con los metales nobles. Una de las principales desventajas que presentan los catalizadores de Ni es su desactivación, ya sea por deposición de carbono, sinterización de la fase activa y/o la formación de compuestos inactivos. El tamaño de la partícula de Ni afecta a la velocidad de deposición de carbono, la cual disminuye en presencia de partículas pequeñas [1]. El método de preparación puede ser determinante al momento de controlar el tamaño de partícula, además de afectar la interacción metal-soporte, la reducibilidad de las especies metálicas y la dispersión [2].

En literatura han sido reportados importantes beneficios por el empleo de agentes quelantes en la preparación de catalizadores soportados, permitiendo obtener partículas de tamaño nanométrico, distribuciones más uniformes y mayores dispersiones [3]. Los agentes quelantes forman complejos con la mayoría de los iones metálicos precursores de la fase activa. Estos complejos pueden ser cargados o no y, en consecuencia, interactúan electrostáticamente con la superficie de un óxido empleado como soporte. Esta interacción depende de la naturaleza de la especie complejante, de la relación ligando/ión metálico, del pH de la solución y del punto de carga cero (PZC) del soporte [4, 5]. Para asegurar una interacción fuerte entre el soporte y la especie a impregnar, la solución debe tener un pH mayor o menor al PZC del soporte, dependiendo de si la especie es catiónica o aniónica, respectivamente. Estas características son similares a aquéllas que gobiernan el método conocido como “Strong Electrostatic Adsorption” (SEA), que es un caso especial del método de impregnación húmeda [6].

El uso de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en la preparación de catalizadores ha sido reportado en diferentes reacciones [7, 8], obteniéndose siempre una mejora en el desempeño catalítico. Bang *et al.* estudiaron la influencia de EDTA en la preparación de catalizadores de Ni/Al₂O₃ para la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de gas natural [7]. Ellos observaron una disminución del tamaño de partícula de Ni y un aumento en la interacción metal-soporte, debido a la atracción coulombica entre los grupos hidroxilo de Al₂O₃, cargados positivamente, y el complejo Ni(EDTA)²⁻. Escobar *et al.* han reportado

similares conclusiones en catalizadores de Ni-Mo soportados sobre ZrO₂-TiO₂ empleados en la reacción de hidrodesulfuración [8].

En este trabajo se prepararon catalizadores de Ni soportados empleando EDTA como agente quelante con diferentes relaciones molares EDTA/Ni. Se analizó su influencia en las propiedades fisicoquímicas de los sólidos obtenidos, en particular en el tamaño de partícula de NiO.

2. Experimental

2.1. Preparación de catalizadores

La espinela MgAl₂O₄ fue preparada por el método del citrato [9] y modificada con la adición de Ce (carga nominal: 5% p/p) por impregnación húmeda a partir de una solución acuosa de Ce(NO₃)₃·6H₂O. La incorporación de Ni (carga nominal: 8% p/p) sobre el soporte modificado sin calcinar fue realizada por impregnación húmeda a partir de soluciones acuosas de Ni(NO₃)₂·6H₂O en presencia de EDTA. La relación molar EDTA/Ni=x fue variada entre 0 y 2. El agente quelante se disolvió en una solución NH₄OH hasta pH 10 para asegurar solubilidad y la formación de especies aniónicas. La solución de Ni(NO₃)₂ fue añadida lentamente, manteniendo constante el pH con la adición de gotas de una solución NH₄OH. Luego, se bajó el pH por debajo del PZC del soporte modificado con una solución de HNO₃. La mezcla resultante se dejó envejecer durante 2 h bajo agitación. Posteriormente, se adicionó 1 g de soporte modificado y se dejó en agitación 1 h. Se llevó a ultrasonido durante 10 min con objeto de permitir la expulsión del aire y el ingreso de la solución a los poros del soporte y se secó en estufa de vacío a 80°C durante 1 h. Este sólido finalmente se calcinó en aire, desde T_{amb} a 650°C a 10 °C min⁻¹, y luego a 650°C durante 3 h. Los catalizadores fueron rotulados como NiEDTA(x), siendo x= 0.5, 1 o 2. Con fines comparativos se preparó una muestra empleando una solución acuosa de Ni(NO₃)₂ (libre de quelante) siguiendo el procedimiento anterior y se denominó NiEDTA(0).

2.2. Caracterización de catalizadores

Las isoterms de adsorción-desorción de N₂ fueron determinadas a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (-196 °C), empleando un equipo Micromeritics Gemini V. Previamente las muestras se desgasificaron a 250 °C durante 16 h en corriente de N₂. A partir de las

isotermas, empleando el método BET, se obtuvieron los valores de superficie específica (S_{BET}).

Los espectros de FTIR fueron obtenidos empleando un espectrómetro infrarrojo Nicolet Protegè 460. Cada espectro fue registrado en la región $4000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 scans. Se emplearon pastillas de KBr con un contenido de 1%p/p de catalizador.

Los termogramas de las muestras frescas fueron realizados en un equipo TGA 51 Shimadzu. La pérdida de masa fue registrada en flujo de O_2 (50 mLmin^{-1}), desde temperatura ambiente hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$.

Los patrones de difracción de las muestras fueron obtenidos en un difractor, marca Rigaku, modelo D-Max III C, operado a 30 kV y 20 mA empleando una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15418\text{ nm}$) con filtro de Ni y goniómetro horizontal. Los difractogramas fueron registrados para valores de 2θ entre 10° y 70° a una velocidad de 3° min^{-1} , tomando datos cada $0,05^\circ$. Cada muestra en polvo fue colocada, sin ningún tratamiento previo, en un portamuestra plano de vidrio. La identificación de las fases cristalinas se efectuó haciendo comparaciones con patrones tabulados de referencia (archivos JCPDS).

Las propiedades redox fueron obtenidas a partir de medidas de reducción térmica programada empleando un equipo Micromeritics Autochem II 2920. Las muestras fueron tratadas previamente en $\text{O}_2(17\%)/\text{He}$ a 36 mL/min a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Después de enfriar en flujo de He hasta T_{amb} , las muestras fueron reducidas en $\text{H}_2(5\%)/\text{N}_2$ desde T_{amb} hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, manteniendo los $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

Los análisis de XPS fueron realizados en un sistema multitécnica (SPECS), provisto de un analizador hemisférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT) y una fuente dual (Mg/Al) de rayos X. Los espectros fueron obtenidos empleando el ánodo de aluminio con un paso de energía de 30 eV y operado a 150 W . La presión en la cámara de análisis fue menor a $2\text{ }10^{-8}\text{ mbar}$. El pico de C 1s a $284,6\text{ eV}$ fue usado como referencia. La relación atómica superficial fue calculada por integración de las áreas y corregidas por los correspondientes factores de sensibilidad. Las muestras fueron reducidas *ex-situ* en flujo de H_2/He a $650\text{ }^\circ\text{C}$ durante 45 min; luego fueron sometidas a un calentamiento en atmósfera reductora ($5\%\text{ H}_2/\text{Ar}$) a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min en la pre-cámara del equipo y finalmente evacuadas hasta ultra alto vacío durante no más de 2 horas.

La determinación de las especies mayoritarias en las soluciones de impregnación se hizo a partir de los diagramas de distribución de las especies Ni formadas con EDTA a $25\text{ }^\circ\text{C}$ empleando el software Medusa [10]. Todos los iones presentes en la solución fueron considerados en el cálculo de la fuerza iónica (I).

3. Resultados y discusión

En la preparación de los catalizadores, el pH de la solución de impregnación fue menor al valor de PZC del $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CeO}_2$ (PZC = 9.6 [11]). Con excepción de la solución libre de EDTA, las especies presentes en la solución de impregnación con diferentes relaciones EDTA/Ni, en la zona de pH de trabajo, son mayoritariamente aniónicas, Tabla 1, lo cual permite inferir una buena interacción entre la especie de impregnación y el soporte. En el caso de NiEDTA(0.5), además de Ni(EDTA)^{2-} , co-existiría una especie de Ni hidroxilado. La presencia de esta última especie puede deberse a que la cantidad de EDTA es menor a la necesaria para acomplejar todo el Ni.

Tabla 1. Especies mayoritarias presentes en las soluciones de impregnación

| Muestra | pH | I | Complejo |
|-------------|-----|-----|--|
| NiEDTA(0) | 5.9 | 0.4 | $\text{Ni(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ |
| NiEDTA(0.5) | 6.9 | 1.3 | Ni(EDTA)^{2-} Ni hidroxilado |
| NiEDTA(1) | 6.8 | 2.4 | Ni(EDTA)^{2-} |
| NiEDTA(2) | 6.2 | 4 | Ni(EDTA)^{2-} |

En la Figura 1, se presentan los termogramas de las muestras sin calcinar, NiEDTA(0) y NiEDTA(1). Las pérdidas de peso son de 38 y 61%, respectivamente. Hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente, las pérdidas de masa pueden atribuirse a la eliminación de agua fisisorbida, alcanzándose masa constante a partir de $500\text{ }^\circ\text{C}$. Para NiEDTA(0) la mayor pérdida de masa es a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y corresponde a la combustión del compuesto precursor del NiO soportado. En la curva correspondiente a NiEDTA(1) se observan dos zonas de pérdidas de peso, entre 150° y $450\text{ }^\circ\text{C}$, correspondiente a la combustión del aditivo orgánico. El pico, alrededor de $250\text{ }^\circ\text{C}$, puede atribuirse a la descomposición del complejo en presencia de algunos grupos nitratos proveniente de la sal de níquel usada en la impregnación y responsables de catalizar la descomposición. El segundo, alrededor de $350\text{ }^\circ\text{C}$, corresponde a la combustión del complejo EDTA-Ni. Similares resultados han sido reportados por

Escobar *et al.* en la preparación de Ni-Mo/ZrO₂-TiO₂ empleando EDTA [8].

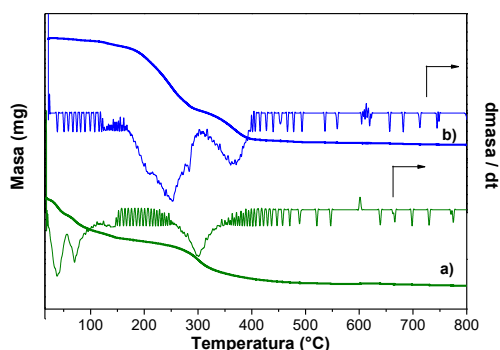


Figura 1. Termogramas de las muestras **a)** NiEDTA(0) y **b)** NiEDTA(1) sin calcinar.

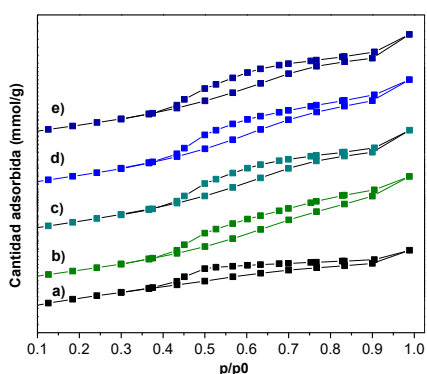


Figura 2. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras: **a)** MgAl₂O₄-CeO₂, **b)** NiEDTA(0), **c)** NiEDTA(0.5), **d)** NiEDTA(1) y **e)** NiEDTA(2).

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de todos los sólidos preparados corresponden al tipo IV con histéresis H1, que es característica de materiales mesoporosos, Figura 2. Los valores de S_{BET}, presentados en Tabla 2, son similares y ligeramente más bajos que el soporte desnudo, posiblemente asociado a los tratamientos térmicos empleados en la calcinación.

Los patrones de difracción de los catalizadores calcinados, mostrados en la Figura 3, revelan la presencia de los picos correspondientes a las fases MgAl₂O₄, CeO₂ y NiO. Los tamaños de partícula para las fases NiO y CeO₂ se estimaron empleando la ecuación de Scherrer. El d_{NiO} decrece sustancialmente al emplear el agente quelante, aunque en aquellos sólidos preparados en presencia de EDTA las diferencias son menos marcada, Tabla 2. Esta disminución indicaría un incremento en la dispersión del NiO, lo cual podría influir en la dispersión metálica luego de un tratamiento de reducción y en el grado de

interacción con CeO₂.

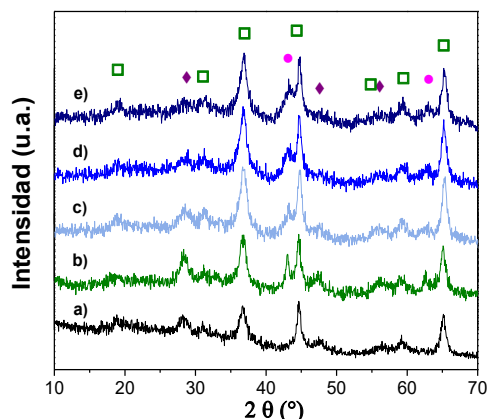


Figura 3. Patrones de difracción de los catalizadores frescos: □: MgAl₂O₄; □: CeO₂; □: NiO. **a)** MgAl₂O₄-CeO₂, **b)** NiEDTA(0), **c)** NiEDTA(0.5), **d)** NiEDTA(1) y **e)** NiEDTA(2).

Los difractogramas de los catalizadores reducidos a 650°C durante 45 min en flujo de H₂(5%)/N₂, se muestran en la Figura 4. La intensidad del pico asociado a Ni⁰ es muy baja por lo que la estimación del tamaño de partícula por Scherrer es bastante incierta y dentro del límite de detección de la técnica. Igualmente se puede inferir que el tamaño de partícula es menor a 5 nm. Además, se observa la presencia de NiO, indicando que el tiempo de reducción ha sido insuficiente. La cantidad residual de esta fase no ha sido determinada, pero de la observación de los DRX sería mayor en NiEDTA(0) y NiEDTA(2), y permite inferir la presencia de especies Ni²⁺ menos reducibles y posiblemente más interaccionadas con la espinela.

Tabla 2. Características de los catalizadores

| Muestra | S _{BET} (m ² /g) ^a | d _{NiO} ^{DRX} (nm) ^b | d _{CeO₂} ^{DRX} (nm) ^b |
|-------------|--|--|--|
| NiEDTA(0) | 88 | 18 | 5.3 |
| NiEDTA(0.5) | 93 | 7.1 | 6 |
| NiEDTA(1) | 97 | 6.2 | ~4 |
| NiEDTA(2) | 90 | 5.7 | ~4 |

^a. S_{BET} de MgAl₂O₄ y de MgAl₂O₄-CeO₂= 107 y 102 m²/g, respectivamente.

^b. Determinado por la ecuación de Scherrer, 2θ = 43.3° para NiO y 2θ= 28.5° para CeO₂

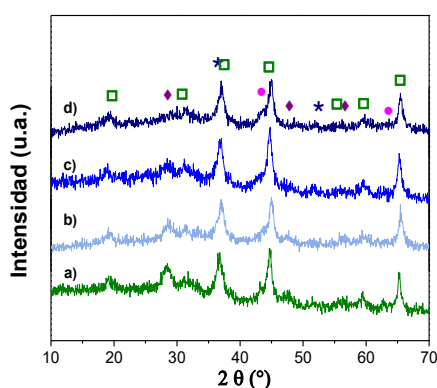


Figura 4. Patrones de difracción de los catalizadores reducidos □: $MgAl_2O_4$; ○: CeO_2 ; □: NiO y *: Ni. **a)** NiEDTA(0), **b)** NiEDTA(0.5), **c)** NiEDTA(1) y **d)** NiEDTA(2).

En los patrones de difracción de las muestras frescas y reducidas se observa una disminución en la intensidad del pico de CeO_2 . El soporte modificado con CeO_2 no se somete a una calcinación final y en consecuencia no se puede descartar una posible redisolución superficial de CeO_2 afectando su dispersión final y/o la interacción con el Ni. En el caso de NiEDTA(2) este efecto es más evidente, probablemente vinculado con el exceso de ligando usado en la preparación. El EDTA libre se encontraría sobre el soporte y/o formando algún tipo de complejo superficial con el cerio. La descomposición de este complejo podría ser la responsable de los cambios en dispersión de la ceria y/o de algunas modificaciones en sus características cristalinas, explicando lo observado por DRX.

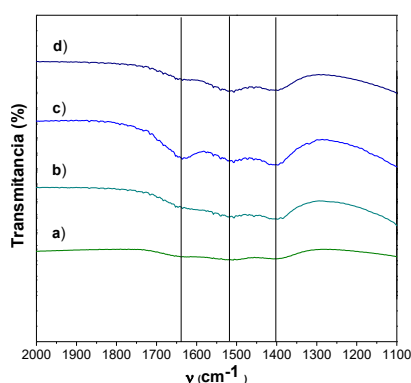


Figura 5. Espectros de IR de los catalizadores frescos: **a)** NiEDTA(0), **b)** NiEDTA(0.5), **c)** NiEDTA(1) y **d)** NiEDTA(2).

La presencia de residuos carbonosos en los catalizadores proveniente de la síntesis fue confirmada por FT-IR. En la Figura 5 pueden observarse las bandas características de residuos

orgánicos, entre 1700 y 1400 cm^{-1} (región de COO: 1520 y 1400 cm^{-1}) que pueden provenir del EDTA o de la preparación del soporte como se observa en el espectro IR del NiEDTA(0). Estos residuos son muy estables ya que permanecen aún después de la calcinación por 3 h a 650°C.

Tabla 3. Relaciones superficiales a partir de XPS de los catalizadores reducidos

| Catalizador | NiEDTA(0) | NiEDTA(1) |
|------------------------------------|-----------|-----------|
| Ni/(Ni+Ce+Al+Mg) | 0.094 | 0.062 |
| Ce/(Ni+Ce+Al+Mg) | 0.039 | 0.057 |
| Ni ⁰ /Ni | 0.33 | 0.27 |
| Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ | 0.71 | 1.43 |

Con objeto de analizar la influencia del agente quelante en las propiedades redox, se realizó un análisis de los catalizadores NiEDTA(0) y NiEDTA(1) por XPS. Los espectros obtenidos por XPS (no mostrados) en la región de Ni 2p revelan la presencia de Ni⁰ y Ni²⁺, en concordancia con los DRX de los catalizadores reducidos. En la región de Ce 3d, están presentes los picos correspondientes a Ce⁴⁺ y Ce³⁺. Las relaciones superficiales son mostradas en la Tabla 3. En trabajos previos se ha reportado que la presencia de la cupla redox Ce³⁺/Ce⁴⁺ es importante para incrementar la tolerancia a la deposición de carbono al intervenir en las reacciones de remoción [12]. El sistema NiEDTA(1) presenta una relación Ce³⁺/Ce⁴⁺ más alta que la determinada en NiEDTA(0). Este incremento en el grado de reducción de la ceria superficial puede asociarse a una mayor movilidad de los oxígenos del CeO_2 [13], posiblemente como consecuencia de una mejora en la interacción con el NiO. Si se considera la relación Ni⁰/Ni como una medida de dispersión, los valores del NiEDTA(0) y el NiEDTA(1) son similares. Sin embargo, no se pueden descartar cambios en la morfología de las partículas de Ni en superficie.

En la Figura 6 se muestran los perfiles de reducción de las muestras calcinadas. Todos los catalizadores presentan dos zonas de reducción: Zona I a baja temperaturas, entre 150 y 450 °C, la cual puede ser asignada a la reducción de especies Ni²⁺ que presentan baja interacción con el soporte, y/o interaccionadas con la ceria y a la reducción superficial de CeO_2 ; y Zona II a altas temperaturas, entre 450 y 700 °C, asociada a especies Ni²⁺ más interaccionadas. Las muestras preparadas con EDTA presentan perfiles con zonas de reducción relativamente amplias, sugiriendo una mayor distribución de especies de Ni y una mayor contribución de la reducción superficial de CeO_2

en concordancia con lo observado por XPS.

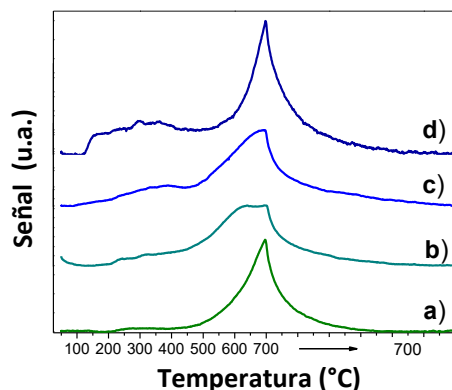


Figura 6. Perfiles de reducción térmica programada de los catalizadores calcinados: **a)** NiEDTA(0), **b)** NiEDTA(0.5), **c)** NiEDTA(1) y **d)** NiEDTA(2).

4. Conclusiones

Catalizadores de Ni soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CeO}_2$ fueron preparados empleando el método de complejación con EDTA y diferentes relaciones molares ligando/Ni. El uso del agente quelante permitió un 60% de disminución en el tamaño de las partículas de NiO y una redistribución de la fase CeO_2 . El sistema NiEDTA(1), que fue preparado empleando la relación estequiométrica para la complejación completa del níquel, presentó una relación $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ que es el doble de aquella para el catalizador libre de quelante, lo que implica un incremento en el grado de reducción del CeO_2 asociado posiblemente a cambios en la interacción NiO- CeO_2 .

5. Referencias

- [1] J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J. Nørskov, *Adv. Catal.* 47 (2002) 65.
- [2] Y. Sharma, A. Kumar, R. Prasad, S. Upadhyay, *Renew. Sust. Energy Reviews* 74 (2017) 89.
- [3] A. van Dillen, R. Terorde, D. Lensveld, J. Geus, K. de Jong, *J. Catal.* 216 (2003) 257.
- [4] J. Ryczkowski, W. Grzegorzczak, D. Nazimek, *Appl. Catal. A: Gen* 126 (1995) 3411.
- [5] K. Al-Dalama, B. Aravind y A. Stanislaus, *Appl. Catal. A: Gen* 296 (2005) 49.
- [6] L. Jiao, J. Regalbuto, *J. Catal.* 260 (2008) 329.
- [7] Y. Bang, S. Park, S. Han, J. Yoo, J. Song, J. Choi, K. Kang, I. Song, *Appl. Catal. B* 180 (2016) 179.
- [8] J. Escobar, M. Barrera, J. Reyes, J. Toledo, V. Santes, J. Colín, *J. Mol. Catal. A: Chem* 287 (2008) 33.

- [9] A. Galetti, M. Barroso, M. Gomez, L. Arrua, A. Monzón, M. Abello, *Catal Letters* 142 (2012) 1461.
- [10] I. Puigdomenech, Medusa Software, Chemical Equilibrium Diagrams. 2 (2013) <https://www.kth.se/en/che/medusa/downloads-1.386254>
- [11] A. Villagrán Olivares, N. Barroso, M. Abello., (2017). <http://miten.com.ar/cafqj/xxcafqj2017.pdf>.
- [12] A. Tarditi, M. N. Barroso, A. E. Galetti, L. A. Arrúa, L. Cornaglia, M.C. Abello, *Surf. Interf. Analysis* 46 (2014) 521.
- [13] E. Varga, Z. Ferencz, A. Oszkó, A. Erdphelyi, J. Kiss, *J Mol. Catal A* 397 (2015) 127.

CATALIZADORES DE Pd Y PdAu SOPORTADOS EN ZnO: EFECTO DE LA MORFOLOGÍA DEL SOPORTE

Eva Castillejos-López^a, Ana Iglesias-Juez^c, Giovanni Agostini^b, Belén Bachiller-Baeza^{c*}

^a Dpto. Química Inorgánica y Técnica, Fac. de Ciencias, UNED, Madrid, España

^b ESRF- The European Synchrotron, Grenoble, Francia

^c Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, España

*E-mail: b.bachiller@icp.csic.es

Resumen

Se han sintetizado catalizadores bimetalicos Pd-Au usando dos soportes ZnO con diferentes morfologías. Estos catalizadores se ensayaron en la hidrogenación parcial de 1,3-butadieno y los resultados se compararon con los correspondientes catalizadores monometalicos de Pd. Las propiedades estructurales y electrónicas de los catalizadores se caracterizaron con un enfoque multitécnica que incluye mediciones *in situ* de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) combinadas con espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa *in situ* (DRIFTS) y espectrometría de masas (MS). La caracterización complementaria se obtuvo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), adsorción de CO seguida por espectroscopía infrarroja (CO-FTIR) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En ambos catalizadores se confirmó la presencia de partículas bimetalicas de PdAu aunque con algunas diferencias entre ellas. Correlacionando con los resultados de los ensayos catalíticos, se encontró que la configuración superficial de los centros de Pd aislados por átomos de Au tiene un efecto sustancial sobre la actividad, la estabilidad y la selectividad. Las diferencias encontradas en las selectividades en la reacción de hidrogenación se han explicado en base a las propiedades estructurales y electrónicas de la aleación formada.

Palabras clave: aleación PdAu, morfología de ZnO, hidrogenación 1,3-butadiene, *in situ* XAS, DRIFTS.

Abstract

Bimetallic Pd-Au catalysts were synthesized using two different shaped ZnO supports. These catalysts were tested in the partial hydrogenation of 1,3-butadiene and the results compared to those for the corresponding monometallic Pd. A multitechnique approach that includes *in situ* X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements combined with *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier transformed spectroscopy (DRIFTS) and mass spectrometry (MS) has been accomplished to characterize the structural and electronic properties of the catalysts. Complementary characterization was obtained by transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy analysis of adsorbed CO (CO-FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Although showing differences, formation of PdAu bimetallic particles on both catalysts was confirmed. Correlating with the results from catalytic tests, it was found that the surface configuration of Pd monomers isolated by Au atoms has a substantial effect on activity and stability and selectivity. The differences in selectivities in the hydrogenation reaction have been explain in base of the structural and electronic properties of the formed alloy.

Keywords: PdAu alloy, ZnO morphology, 1,3-butadiene hydrogenation, *in-situ* XAS, DRIFTS.

1. Introducción

Los catalizadores bimetalicos Pd-Au han recibido un interés considerable debido a su gran rendimiento en términos de actividad, selectividad y estabilidad en comparación con los correspondientes catalizadores monometálicos, en una amplia variedad de reacciones, tales como: oxidación selectiva de alcoholes o polioles, oxidación de hidrocarburos, oxidación a baja temperatura de CO, síntesis directa de peróxido de hidrógeno a partir de mezclas de H₂-O₂, etc. [1]. Sin embargo, se han realizado pocos estudios del comportamiento de nanopartículas Pd-Au en reacciones de hidrogenación. La actividad catalítica obtenida con estos sistemas es generalmente alta, y se ha atribuido a un efecto sinérgico entre ambos metales nobles que puede explicarse por efectos de tipo electrónico y de tipo geométrico. Estos efectos modifican la estructura local electrónica y geométrica de las nanopartículas y, a menudo, se superponen, por lo que es complicado separar y comprender la influencia de cada factor al rendimiento catalítico de la aleación.

El control de la morfología de las nanopartículas, así como de la distribución tanto del tamaño de las partículas como de la composición, son factores clave a la hora de lograr un gran rendimiento con estos catalizadores bimetalicos Pd-Au [2]. Éstos dependen de una variedad de parámetros como: la relación atómica Pd/Au, el método de preparación, el soporte o los pretratamientos del catalizador. Así, se han descrito diversas configuraciones estructurales de PdAu, como geometría “core-shell” con uno de los metales segregados en la superficie, y estructuras aleadas homogéneas o heterogéneas.

La elección de un soporte apropiado es importante ya que además de estabilizar las nanopartículas altamente dispersas, puede afectar a las propiedades del catalizador promoviendo una interacción metal-soporte. En este sentido, el ZnO es un soporte interesante. Este material es un fotocatalizador eficiente en sí mismo y presenta unas propiedades únicas como excelente estabilidad térmica y química, o una conductividad eléctrica fácilmente modificable. Además, el ZnO también se ha empleado como soporte de nanopartículas de otros metales, entre ellos Pd y Au. Estos catalizadores Pd-ZnO y Au-ZnO han sido aplicados a un gran número de reacciones, y se ha comprobado que dependiendo de los tratamientos térmicos y la atmósfera gaseosa, se pueden formar aleaciones α - y/o β -PdZn y AuZn y otras estructuras intermetálicas

[3,4]. El efecto que estas estructuras tienen en el mecanismo de las diferentes reacciones se explica en términos de modificaciones geométricas cambiando el número de átomos activos después de la incorporación de Zn, y/o cambios en las propiedades electrónicas de Au o Pd como resultado de una transferencia de carga entre el Zn y el metal [5,6]. Además, se ha sugerido también que la morfología del ZnO y la proporción de caras polares/no-polares expuestas afecta a la formación de las fases PdZn y AuZn, así como al rendimiento catalítico.

Estos resultados, donde se observa un comportamiento especial de los catalizadores monometálicos Pd y Au soportados en ZnO dependiendo de la estructura y morfología del soporte, nos han motivado a realizar un estudio comparativo sobre catalizadores PdAu soportados. El objetivo es estudiar dos materiales de ZnO con diferente morfología, en un intento por analizar de qué manera la estructura de soporte de ZnO afecta a la formación de nanopartículas (NPs) bimetalicas PdAu. Se ha abordado este trabajo con un enfoque multitécnica que incluye mediciones XAS *in situ* combinadas con DRIFTS *in situ* y MS para caracterizar las propiedades físicas y químicas de los materiales investigados. Además, la morfología y la dispersión de las partículas en los soportes de ZnO se determinaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las modificaciones de las propiedades electrónicas se determinaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y monitorizando la adsorción de CO mediante espectroscopía infrarroja (FTIR). Finalmente, los catalizadores preparados fueron evaluados en la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno (Bd). Nuestro objetivo fue comprender el papel de la morfología de ZnO y las caras expuestas en las propiedades estructurales y electrónicas de los catalizadores bimetalicos Pd-Au.

2. Experimental

2.1. Preparación de soportes y catalizadores.

Se estudiaron dos soportes ZnO con diferentes morfologías y, por lo tanto, con diferente proporción de caras expuestas. El material ZnO-n con morfología tipo agujas, se preparó usando un método de microemulsión descrito en trabajos previos que emplea n-heptano como medio orgánico, Triton X-100 como tensioactivo, hexanol como cotensioactivo y el Zn en forma de nitrato [7]. El material ZnO-t, con una morfología de tetrápodo, se preparó por oxidación en fase gaseosa de zinc en presencia de aire a 1073 K [8]. La estructura de los tetrápodos está formada por el

autoensamblaje en fase gaseosa de las nanobarras formadas.

Los catalizadores bimetalicos PdAu se prepararon por impregnación usando una disolución de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en una mezcla de agua/metanol (15/1) para obtener una carga nominal del 1% (en peso) tanto de paladio como de oro, que corresponde a una relación atómica Au/Pd de 0,53. La mezcla se trató con una solución acuosa de Na_2CO_3 (0,1 M) hasta pH = 10. Luego, el soporte se añadió a esta solución a temperatura ambiente y se dejó en agitación hasta evaporación. Las muestras se secaron durante 12 h a 373 K en aire. También se prepararon catalizadores monometalicos de Pd, con una carga del 2% en peso, por impregnación a humedad incipiente usando una disolución acuosa de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$.

2.2. Caracterización de catalizadores

Se tomaron imágenes de los catalizadores en modo TEM y en modo ADF-STEM usando un microscopio electrónico JEOL JEM-2100 operado a 200 kV. También se analizaron por EDS ciertas zonas, permitiendo la obtención de los correspondientes mapas elementales. El diámetro medio (d) del tamaño de partícula se calculó en base a un mínimo de 100 partículas.

Los espectros de infrarrojo de CO adsorbido se registraron en un espectrofotómetro FT-IR Varian 670 equipado con un detector MCT. Previamente, las muestras autosoportadas se colocaron en una celda de vidrio acoplada a un sistema de vacío. Las muestras se redujeron en flujo de H_2 a 523 K durante 1 hora y se desgasificaron a la misma temperatura durante 1 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, se adsorbió CO y se registró el espectro IR. Los espectros de las especies adsorbidas se obtuvieron por sustracción con el espectro de la muestra limpia.

Todas las muestras fueron caracterizadas por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los espectros se registraron con un espectrómetro ESCA-PROBE P (Omicron). Las muestras fueron reducidas *in situ* en la cámara de tratamiento a 250 °C en flujo de una mezcla al 10% de H_2 en Ar. Los datos se analizaron con el software CASA XPS. Las concentraciones relativas y las relaciones atómicas se determinaron a partir de las áreas de picos fotoelectrónicos corregidas por el correspondiente factor de sensibilidad atómica.

2.3. Experimentos sincrotrón *in situ* XANES-DRIFTS.

Las medidas de absorción de rayos X en el borde K del Pd (24350 eV) que se combinan

simultáneamente con espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS) y espectrometría de masas (MS), se registraron en la línea de luz BM23 de la Instalación Europea de Radiación Sincrotrón (ESRF, Grenoble, Francia). Los datos de XAS se registraron usando un monocromador de cristal de Si (111) y cámaras de ionización en modo de transmisión. Las mediciones DRIFTS se realizaron empleando un espectrómetro IR Varian 670 acoplado con un detector MCT, celda y ópticas DRIFTS diseñadas especialmente para su combinación simultánea con XAS. El análisis de los gases a la salida del reactor se llevó a cabo usando un espectrómetro de masas cuadrupolar (Pfeiffer Omnistar). Inicialmente se realizaron los experimentos TPR hasta 250 °C con una rampa de 3°C min⁻¹ y registrando los espectros XANES cada 1,5 minutos durante las rampas de calentamiento y enfriamiento. Después de enfriar el reactor a la temperatura de reacción, se adquirieron los espectros EXAFS y finalmente se realizaron los experimentos de resolución temporal XANES-DRIFTS con exposiciones alternativas a H_2 // H_2 +Bd // H_2 a temperatura constante y con un tiempo de exposición de 30 min para cada atmósfera.

2.4. Medidas catalíticas: hidrogenación de 1,3-butadieno.

La reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno (Bd) se llevó a cabo en un reactor en U, con lecho fijo de catalizador, y a presión atmosférica. El catalizador se redujo *in situ* a 250°C durante 1 h en flujo de hidrógeno. Después el reactor se enfrió a temperatura ambiente y los reactivos, H_2 (10% vol) y Bd (2% vol) con balance de N_2 , fueron introducidos a través del lecho. La temperatura de reacción se varió entre temperatura ambiente y 250 °C. Los gases de salida del reactor se analizaron en línea en un cromatógrafo de gases con un detector FID. Se determinaron los valores de conversión y de selectividad a los diferentes productos 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno y butano.

3. Resultados y discusión

Las imágenes TEM mostraron claramente la diferente estructura de los soportes de ZnO. Mientras que ZnO-t presenta una estructura tipo tetrapodo con varillas alargadas a lo largo de la orientación cristalográfica c y una mayor contribución de planos no polares (10 $\bar{1}$ 0), ZnO-n muestra estructuras tipo aguja que crecen en una dirección perpendicular al eje c , por lo tanto, con una mayor proporción de caras polares. En cuanto a los catalizadores, la muestra bimetalica PdAu-ZnO-t mostró una distribución de tamaños de

partícula amplia con una fracción de NPs con un diámetro mayor (> 15 nm), evidenciando que la adición de Au a Pd causa un aumento significativo en el tamaño medio de partícula con respecto al catalizador monometálico de Pd. La situación opuesta se observó para PdAu-ZnO-n, donde las NP tienen un diámetro de aprox. 2,8 nm y una distribución más estrecha que el correspondiente monometálico. También se observó una pequeña proporción de partículas más grandes con diámetros alrededor de 20 nm.

Por otra parte, los mapas elementales de EDS (Figura 1) obtenidos en el modo ADF-STEM mostraron que ambas muestras presentan algunas características similares: en las áreas de mayor dispersión la población de partículas puede describirse como nanopartículas aleadas ricas en Pd, mientras que las partículas más grandes, aun siendo también aleación, presentan un enriquecimiento en Au. Sin embargo, las relaciones de Au/Pd de estas partículas aisladas más grandes son ligeramente diferentes. Mientras que para PdAu-ZnO-n la mayoría de las partículas bimetalicas son ricas en oro con una composición de Au de 60 a 75% en moles, PdAu-ZnO-t presenta contenidos de Au por debajo del 60%. Estos valores contrastan con el contenido de Au nominal de 35% en moles y están fuera de los rangos de solubilidad para Pd en oro (del orden de 12% at), o de solubilidad máxima de Au en paladio (del orden del 31% at).

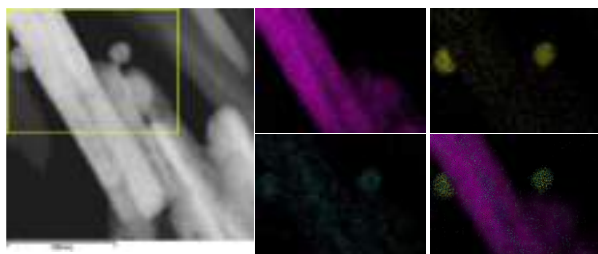


Figura 1. Imagen ADF-STEM y mapas elementales EDS de Zn (magenta), Au (amarillo), Pd (azul) para PdAu-ZnO-n.

Los espectros XANES del borde K del Pd se registraron durante el TPR- H_2 *in situ* para cada muestra. Los espectros iniciales para todas las muestras estudiadas corresponden a Pd (II) (Figura 2A), demostrando un estado inicial similar después de la impregnación del precursor. Los espectros evolucionan gradualmente con la temperatura, particularmente por encima de 50-100 ° C. El borde de absorción se desplaza hacia energías más bajas y la primera resonancia amplia y prominente (línea blanca a 24370 eV) disminuye, lo que lleva a un espectro similar al de Pd (0) (Figura 2A). Un análisis de componentes principales (PCA) de los espectros durante el TPR

indicó que sólo están presentes dos especies, y que el proceso de reducción se produce en sólo un paso para todos los catalizadores, aunque la temperatura a la que comienza la reducción sigue el orden Pd-ZnO-n $<$ PdAu-ZnO-t \leq PdAu-ZnO-n $<$ Pd-ZnO-t (Figura 2B). La especie final de Pd obtenida para todas las muestras se puede atribuir a Pd (0), aunque con mayor densidad electrónica que la referencia de Pd. La reducción de Pd en los catalizadores monometálicos, conduce a la formación de una aleación PdZn, y su temperatura de formación depende del tipo de soporte. Cuanto mayor es la interacción, como en el catalizador Pd-ZnO-t, se requieren mayores temperaturas y el grado de aleación PdZn alcanzado es menor [3]. En la muestra PdAu-ZnO-t, la adición de Au limita la interacción metal-soporte y facilita la reducción de Pd formando una aleación de PdAu. Mientras, en la muestra con el soporte ZnO-n el comportamiento es el contrario, la reducción es más progresiva y se ve retrasada.

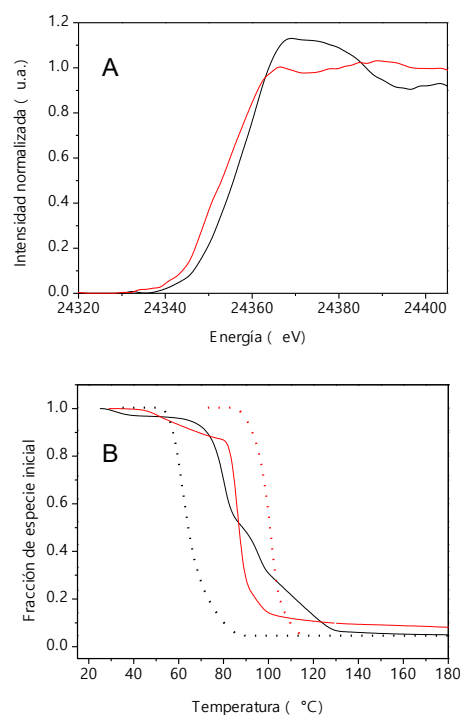


Figura 2. A) Espectros XANES del borde-K de Pd para PdAu-ZnO-n antes (—) y después (—) del TPR- H_2 . B) Evolución de la especie inicial durante el TPR para Pd-ZnO-t (...), PdAu-ZnO-t (—), Pd-ZnO-n (...) y PdAu-ZnO-n (—).

Las propiedades electrónicas de Pd se estudiaron analizando los espectros XPS para el doblete Pd 3d_{5/2} y 3d_{3/2} de los catalizadores frescos y reducidos *in situ*. El catalizador fresco PdAu-ZnO-t presentó contribuciones asignables a Pd (II) (336.8eV), y a Pd (0) (335.3 eV), lo que implica la reducción parcial del Pd incluso en condiciones

de vacío. Después del tratamiento con H_2 , los espectros para todos los catalizadores, mono y bimetalicos, presentan una sola contribución a 335 eV de la especie Pd(0). Los valores de BE son similares, lo que sugiere un estado electrónico de Pd similar para todas las muestras. Los espectros obtenidos en la región $Au4f_{7/2}$ para los catalizadores bimetalicos reducidos muestran un pico alrededor de 84,4 eV que corresponde a la fase reducida de oro o a partículas de Au grandes. Las bajas cantidades de oro y la superposición con las señales de Zn hacen difícil concluir definitivamente el carácter bimetalico de las nanopartículas formadas. Por lo tanto, el XPS no puede confirmar la formación de fases intermetálicas PdZn y/o PdAu.

Las relaciones atómicas Au/Pd calculadas a partir de los datos XPS están en el rango 0.3-0.4 que comparando con la composición másica (relación Au/Pd de 0.53) indican un ligero enriquecimiento superficial en Pd. Esto estaría de acuerdo con los resultados de microscopía que mostraron la presencia de pequeñas partículas ricas en Pd y partículas grandes ricas en Au.

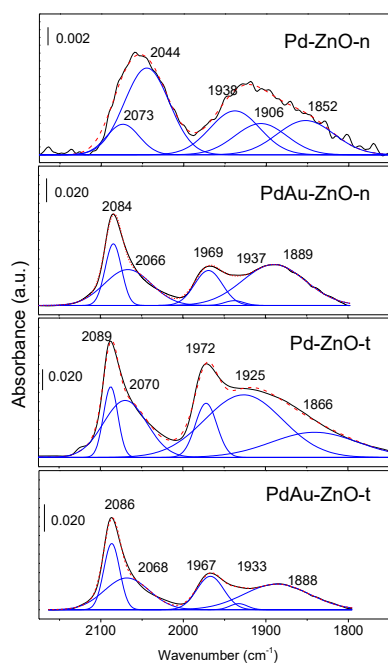


Figura 3. Espectros FTIR de adsorción de CO para los catalizadores reducidos en H_2 a 250°C.

Para obtener una mayor comprensión del efecto del soporte ZnO en las propiedades de los catalizadores bimetalicos PdAu, se estudió la adsorción de CO sobre las muestras reducidas por espectroscopía FTIR. Los espectros se muestran en la Figura 3. Las bandas para CO adsorbido en Au, que aparecen alrededor de 2110 cm^{-1} , no se observaron en las muestras bimetalicas. Se pueden

proponer cinco especies después de la adsorción de CO sobre los catalizadores: dos especies de CO adsorbido como carbonilo lineal en centros Pd (0) situados en esquinas y bordes (2089 y 2071 cm^{-1}), dos especies CO tipo bidentado o puente en caras abiertas (100) y cerradas (111) (1970 y 1922 cm^{-1}) y especies de CO tridentado en caras (111) (aprox. 1870 cm^{-1}). Se pueden observar diferentes tendencias en los espectros dependiendo del soporte, ZnO-t frente a ZnO-n. Un aspecto destacable es que las intensidades de los picos que se reducen en gran medida para Pd-ZnO-n (debido a la formación de la aleación PdZn), se recuperan en el catalizador PdAu-ZnO-n, dando como resultado final espectros similares para ambas muestras bimetalicas. La mayor dispersión y, en consecuencia, el mayor número de sitios superficiales de Pd podría explicar este aumento en la intensidad. De los resultados podemos deducir que se forma el mismo tipo de aleación PdAu en términos de morfología en ambas muestras bimetalicas, independientemente del soporte de ZnO o de las caras expuestas (polares para ZnO-n o no polares para ZnO-t). Teniendo en cuenta resultados anteriores, se puede sugerir una difusión preferente de Au en los planos de Pd tipo (111) para formar la aleación PdAu. El grado de incorporación de Au parece ser mayor que el de átomos de Zn para formar la aleación PdZn en las muestras monometálicas. Además, ambos catalizadores bimetalicos mostraron una mayor proporción de centros aislados (banda a 2089 cm^{-1}) que los monometálicos, pero el hecho de que se observen especies de CO tridentado, parece confirmar que la superficie no es completamente homogénea y que hay zonas ricas en Pd probablemente segregado como parches. En este sentido el STEM-mapping ha indicado que ambas muestras presentan partículas grandes ricas en Au que expondrían centros aislados de Pd en caras PdAu (111); y pequeñas partículas ricas en Pd que serían responsables de las señales de las especies tridentadas. Sin embargo, la proporción de partículas grandes y el contenido de oro de estas partículas fueron mayores para PdAu-ZnO-t, cuyo tamaño de partícula también fue mayor (6,2 nm). Esto explicaría la diferente relación entre especies lineales y tridentadas observadas en las dos muestras bimetalicas.

Las especies adsorbidas son térmicamente más estables sobre PdAu-ZnO-n que sobre PdAu-ZnO-t. Esto puede indicar que las aleaciones son electrónicamente diferentes, o que se incorpora diferente proporción de Au en la aleación. La desorción a bajas temperaturas estaría también de acuerdo con la formación de partículas bimetalicas de PdAu, ya que una transferencia de

electrones de Au a la banda d de Pd daría lugar a una interacción más débil entre el CO y los átomos superficiales.

Todas las muestras fueron muy activas en la hidrogenación de butadieno a baja temperatura. Sin embargo, los catalizadores bimetalicos dieron conversiones menores que los monometalicos, 60 y 90% para RT y 40 °C frente a 85 y 100 % respectivamente, como consecuencia de la menor carga de Pd.

Comparando las selectividades, se pueden distinguir dos tendencias opuestas dependiendo del soporte. Por un lado, Pd-ZnO-t muestra un comportamiento típico para los catalizadores de Pd, proporcionando una selectividad muy alta a butano, debido a la baja proporción de aleación PdZn formada. El correspondiente catalizador bimetalico no varió la selectividad a butenos, pero sí cambió la proporción entre butenos, dando una mayor selectividad a 1-buteno, como puede verse en la Figura 4. Mientras, Pd-ZnO-n exhibió una selectividad mayor a butenos que disminuyó para la temperatura de reacción más alta. En este caso, para el bimetalico PdAu-ZnO-n, la selectividad a butenos es algo menor, pero en la distribución entre los butenos, la selectividad a 1-buteno es similar a la obtenida con Pd-ZnO-n y con PdAu-ZnO-t. Esto refleja la gran influencia de la formación de fases bimetalicas, ya sea PdZn o PdAu, en la selectividad.

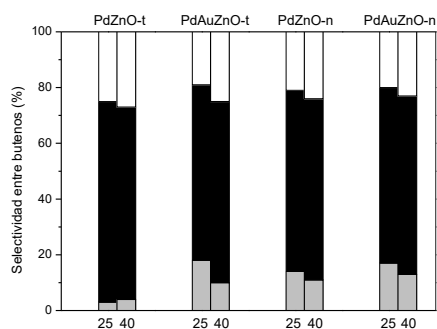


Figura 4. Distribución entre 1-buteno (gris), trans-2-buteno (negro) y cis-2-buteno (blanco) para los catalizadores reducidos en H₂ a 250°C.

También es importante indicar que los espectros XANES registrados *in situ* durante los ciclos alternos H₂ // Bd + H₂ // H₂ permanecen invariables, lo que demuestra la alta estabilidad de las entidades PdZn y PdAu formadas en los catalizadores mono y bimetalicos respectivamente, en contraste con la naturaleza altamente dinámica reportada para PdAu bajo otras atmósferas reactivas.

4. Conclusiones

Los catalizadores de Pd y bimetalicos PdAu sintetizados en soportes ZnO con distinta morfología presentan resultados interesantes en la reacción de hidrogenación de 1,3-butadieno. Estos resultados se pueden explicar por la diferente reactividad de las fases formadas (Pd, PdZn y PdAu), y por las diferentes caras expuestas, (100) o (111), que dependen del tipo de aleación y de la morfología del soporte. Mientras que en los catalizadores monometalicos el soporte juega un papel determinante a la hora de formar o no la aleación PdZn, en los catalizadores bimetalicos no es así y en ambos se forma una aleación PdAu muy similar. Las diferentes técnicas de caracterización han demostrado que el escenario es complicado debido a la coexistencia de fases en los catalizadores. Por lo tanto, es difícil atribuir los resultados obtenidos en reacción a efectos puramente electrónicos debidos a la modificación con Au y/o Zn, o geométricos por dilución del Pd. Probablemente el comportamiento catalítico se debe a una combinación de ambos factores.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al gobierno español por el apoyo económico a través de los proyectos CTQ2014-52956-C3-3-R y CTQ2017-89443-C3-3-R, y al ESRF por el acceso a sus instalaciones (BM23).

6. Referencias

- [1] A.A. Herzing, A.F. Carley, J.K. Edwards, G.J. Hutchings, and C.J. Kiely, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 1492.
- [2] G.J. Hutchings and C.J. Kiely, *Acc. Chem. Res.*, 46 (2013) 1759.
- [3] E. Castillejos-López, G. Agostini, M. Di Michel, A. Iglesias-Juez, B. Bachiller-Baeza, *ACS Catal.*, 7 (2017) 796.
- [4] E. Castillejos, R. Bacsá, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, L. Datas, P. Serp, *Nanoscale*, 3 (2011) 929.
- [5] S. Derrouiche, C. La Fontaine, G. Thrimurtulu, S. Casale, L. Delannoy, H. Lauron-Pernotab, C. Louis, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 6794.
- [6] M.W. Tew, H. Emerich, J. A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 8457.
- [7] A. Iglesias-Juez, F. Viñes, O. Lamiel-García, M. Fernández-García, F. Illas, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 8782.
- [8] R.R. Bacsá, J. Dexpert-Ghys, M. Verelst, A. Falqui, B. Machado, W.S. Bacsá, P. Chen, S.M. Zakeeruddin, M. Graetzel, P. Serp, *Adv. Funct. Mater.*, 19 (2009) 875.

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM LÍQUIDO IÔNICO

Katiúscia Nobre Borba^{a,*}, Letícia G. da Trindade^{a,b}, Aline B. Trench^b, Letícia Zanchet^a, Josiane Carneiro Souza^b, Maria H. Carvalho^c, Adilson J. A. de Oliveira^c, Ernesto C. Pereira^b, Tatiana M. Mazzo^d, Elson Longo^b

^a LRC/Institute of Chemistry/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil

^b CDMF/LIEC/ Chemistry Department/UFSCar, São Carlos, SP, Brazil

^c Physics Department/UFSCar, São Carlos, SP, Brazil

^d Institute of Marine Sciences/Federal University of São Paulo (UNIFESP), Santos, SP, Brazil

*E-mail: katiusciamn@gmail.com

Resumo

Dois diferentes líquidos iônicos (LIs) com cadeias alquílicas de tamanho diferentes ligadas ao anel imidazólio (cloreto de 1-metil-3-butylimidazólio e cloreto de 1-hexadecil-3-methylimidazólio) foram utilizados para dopar partículas de ZnO sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. A morfologia e a microestrutura das partículas de ZnO e ZnO/LI foram caracterizadas e seu efeito fotocatalítico para a degradação da Rhodamine B (RhB) foi avaliada. Embora a dopagem das partículas de ZnO pelo LI não altere a estrutura, ela altera o tamanho das partículas e converte defeitos rasos em defeitos profundos. Essas mudanças causaram uma melhora na eficiência na fotodegradação do corante. A degradação chegou a 63% para a amostra ZnO/C1645, enquanto que para a amostra pura ficou em 30% no mesmo intervalo de tempo.

Palavras chave: ZnO, Líquido iônico, Fotocatálise, fotoluminescência.

Abstract

Two ionic liquids with different alkyl chains attached to the imidazolium ring (1-methyl-3-butylimidazolium chloride and 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride) were used to dope ZnO particles synthesized by the microwave-assisted hydrothermal method. The morphology and microstructure of the ZnO and ZnO / LI samples were characterized and their photocatalytic effect for degradation of Rhodamine B (RhB) was evaluated. Although the doping of the ZnO particles by the IL does not change the structure, it alters the particle size and converts shallow defects into deep defects. These changes caused an improvement in the efficiency in the photodegradation of the dye. The degradation reached 63% for the ZnO / C1645 sample, while for the pure sample it was only 30% in the same conditions.

Keywords: ZnO, Ionic liquid, Photocatalysis, Photoluminescence.

1. Introdução

O desenvolvimento industrial e o crescimento da população causam graves danos ao meio ambiente, destacando-se a poluição aquática. Dentre os principais poluentes estão os corantes orgânicos [1]. O corante orgânico mais utilizado na indústria têxtil e alimentícia é a Rhodamina B (RhB) [2], porém ele é prejudicial para os seres humanos e animais por ser tóxico e carcinogênico [3]. Como consequência, muitos métodos foram desenvolvidos para eliminar os corantes orgânicos da água. Dentre esses métodos, destaca-se a degradação fotocatalítica por ser uma solução eficaz para reduzir materiais tóxicos [4]. Diferentes compostos químicos, como SnO_2 , ZrO_2 , TiO_2 e ZnO , já foram estudados para a degradação de corantes orgânicos sob luz UV ou solar [5]. O ZnO destaca-se devido à alta sensibilidade fotossensível, por não ser tóxico, ter baixo custo e ser fácil de sintetizar [6]. No entanto, este óxido absorve na região ultravioleta, o que impossibilita sua aplicação como fotocatalisador comercial [7]. A solução encontrada para sua utilização é a alteração da sua estrutura para se obter uma melhor eficiência. A maneira mais eficiente de alterar a estrutura do ZnO é controlar sua morfologia, já que esta tem uma forte influência na performance fotocatalítica. Buscando a modificação da morfologia do ZnO , foi estudado o efeito da dopagem de dois líquidos iônicos (cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio e cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio) na estrutura desse óxido. Foram estudados os efeitos do tamanho da cadeia alquil e da quantidade de líquido iônico na estrutura do óxido.

2. Experimental

As partículas de ZnO foram sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Dissolveu-se $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de zinco em 50 mL de água deionizada sob agitação. A esta solução, adicionou-se 50 ml de uma solução de $\text{KOH } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Esta mistura foi então transferida para um reator e aquecida em micro-ondas modificado (Panasonic®, Modelo MN-S46B). O reator foi aquecido a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 32 minutos e, após resfriar, o produto da reação foi lavado com água deionizada até pH 7 e seco em estufa durante 12 h a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

A síntese dos líquidos iônicos cloreto de 1-metil-3-butylimidazólio e cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio seguiu o procedimento descrito na literatura [8].

A dopagem com LI das partículas de ZnO ocorreu da seguinte maneira: 0,20 g de ZnO ou 0,20 g de ZnO com 20% ou 45% em massa do LI foram misturados em 1,0 mL de etanol; esta mistura foi sonicada durante 30 min. Depois disso, adicionou-se 0,5 mL de água deionizada e sonicou-se novamente. Após, a mistura foi seca em estufa durante 12 h a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Resultados e discussão

As análises de DRX, na Figura 1, mostram que a estrutura das partículas de ZnO sintetizadas corresponde à estrutura hexagonal de wurtzita e estão de acordo com o cartão de banco de dados inorgânicos de cristal (ICSD n° 57450) para a fase ZnO pura com o grupo espacial $P63mc$. Além da presença do ZnO , nas amostras ZnO/C420 , ZnO/C445 e ZnO/C1645 , foram identificadas a fase $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ com estrutura simonkolleite trigonal (grupo espacial: $R\text{-}3mH$) de acordo com o cartão ICSD n° 16973. Simonkolleite ocorreu como um produto da oxidação do zinco na presença dos ânions Cl^- do líquido iônico.

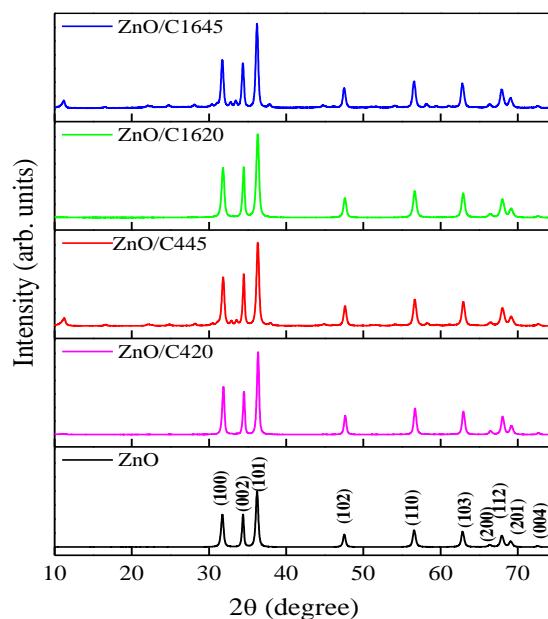


Figura 1. Análises de DRX do ZnO , ZnO/C420 , ZnO/C445 , ZnO/C1620 e ZnO/C1645

A Figura 2 mostra o espectro de fotoluminescência e a deconvolução de três picos para o ZnO , ZnO/C420 , ZnO/C445 , ZnO/C1620 e ZnO/C1645 . O espectro do ZnO apresenta uma banda larga, com o máximo de emissão centrado em 2,0 eV. Quando os líquidos iônicos C4MI.Cl e C16MI.Cl foram adicionados, o máximo de emissão mudou para 1,86 eV para ambos os LIs, independente da concentração utilizada. Para verificar a contribuição de cada pico individual

das amostras, realizou-se a deconvolução usando o programa PickFit com a função da área de Voigt (Figura 2 (b)-(f)). O espectro de ZnO tem três componentes com energia centrada em 2,22 (verde), 1,97 (laranja) e 1,78 eV (vermelho) (Figura 2 (b)). A análise de deconvolução mostra uma porcentagem maior de contribuição na região do verde (43,1%), que pode estar relacionada a defeitos rasos. Os espectros de ZnO/C420, ZnO/C445, ZnO/C1620 e ZnO/C1645 mostram a contribuição dos três componentes localizados nos mesmos valores de energia que o ZnO (Figura 2 (c)-(f)); a deconvolução destes espectros mostra um deslocamento de seus máximos de emissão para a esquerda (vermelho), acompanhada por uma diminuição da contribuição do verde. No entanto, para a amostra ZnO/C1645, a porcentagem de cor laranja é igual à do ZnO puro e a porcentagem de cor verde aumenta com o aumento da concentração do LI. Essas mudanças nas contribuições podem ser explicadas pelo fato de que, com a adição de líquido iônico no óxido, a densidade de defeitos rasos diminui e emergem defeitos profundos remanescentes.

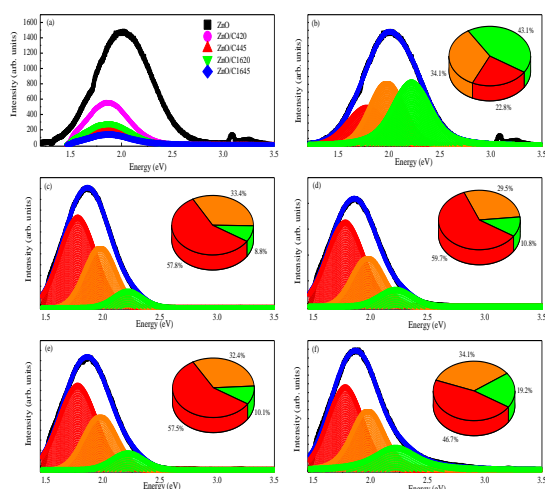


Figura 2. Comparação da intensidade das curvas de fotoluminescência para todas as amostras (a) e curva de fotoluminescência e deconvolução de três picos do ZnO (b), ZnO/C420 (c), ZnO/C445 (d) ZnO/C1620 (e) e ZnO/C1645 (f).

A performance de degradação fotocatalítica do corante RhB foi realizada para investigar a atividade fotocatalítica do ZnO, C16MI.Cl, ZnO/C420, ZnO/C445, ZnO/C1620 e ZnO/C1645, conforme mostrado na Figura 3. Observa-se que a degradação do corante atinge um máximo de 63% para a amostra ZnO/C1645, enquanto que para o óxido puro o máximo de degradação foi de apenas 30% no mesmo

intervalo de tempo.

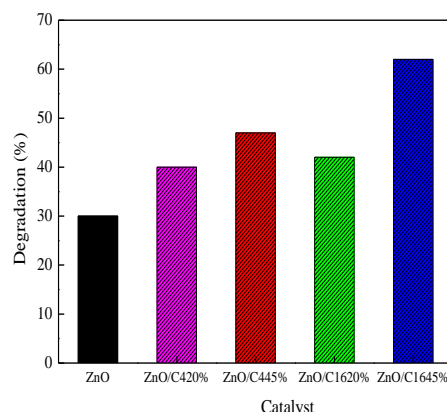


Figura 3. Desempenho fotocatalítico do ZnO, C16MI.Cl, ZnO/C420, ZnO/C445, ZnO/C1620 e ZnO/C1645 para a degradação de RhB.

Com o intuito de elucidar o mecanismo de fotodegradação da RhB, foram realizados experimentos utilizando a amostra ZnO/C1645, que apresentou melhores resultados. Nessas análises de fotodegradação, adicionou-se eliminadores, a saber: radical hidroxila, buraco, radicais de superóxido e um aceitador de elétrons. Para todos os testes, cada eliminador foi adicionado separadamente na solução de corante e ZnO/C1645. A Figura 4 mostra os resultados dos testes de atividade fotocatalítica, que foram realizados para propor um mecanismo fotocatalítico.

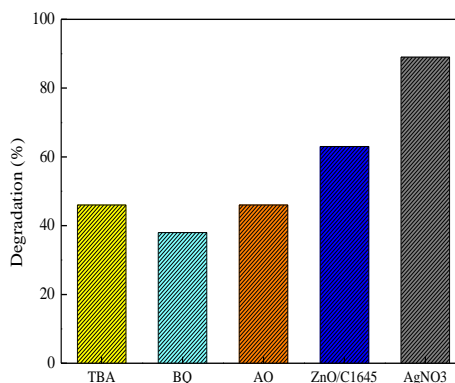


Figura 4. Desempenho fotocatalítico da amostra ZnO/C1645 para a degradação da RhB com a adição de eliminadores.

Com uma diminuição de cerca de 25% na taxa de degradação, o radical superóxido pode ser a principal espécie reativa durante a degradação fotocatalítica do corante.

4. Conclusões

O desempenho fotocatalítico revelou que a degradação do corante atinge 63% para a amostra ZnO/C1645, enquanto que para o óxido puro atinge 30% no mesmo intervalo de tempo. Essa melhora no desempenho fotocatalítico pode ser atribuída à formação do simonkolleite. O aprimoramento da atividade fotocatalítica após a formação da fase de simonkolleite pode ser atribuído aos íons Zn^{2+} , que são úteis para inibir a recombinação do par elétron-buraco e aumentar as reações de transferência de carga interfacial.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à FAPESP (2013/07296-2) e à CAPES pelo apoio desta pesquisa.

6. Referências

- [1] J. McCann, B. N. Ames, *PENAS*, USA, 73 (1976) 959.
- [2] S. D. Richardson, C. S. Wilson, K. A. Rusch, *Ground Water Monit.Rem.*, 42 (2004) 678.
- [3] C.C. Chen, P. Liu and C.H. Lu, *Chem. Eng. J.*, 144 (2008) 509.
- [4] M. R. Hoffmann, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69.
- [5] G. Elango, S. M. Roopan, *J. Photochem. Photobiol.*, 155 (2016) 34.
- [6] S. Ma, J. Xue, Y. Zhou, Z. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 7272.
- [7] Z. Zsilák, E. Szabó-Bárdos, O. Fónagy, O. Horváth, K. Horváth, P. Hajós, *Catal. Today*, 230 (2014) 55.
- [8] C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, 348 (2006), 243.

EFFECTO DEL CARBONO EN CATALIZADORES DE CoMoS/C

Hernández Lima Roberto I., Alonso Núñez G., J. Noé Díaz de León, Sergio Fuentes Moyado

Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ensenada, Baja California, México.

*E-mail: g5_hern16cnyn.unam.mx

Resumen

En este trabajo se estudia la influencia de la cantidad de carbono sobre la actividad catalítica del Co/MoS₂ en la reacción de HDS del 3-metil tiofeno, para ello previamente se sintetizó n-polipirrol y tiomolibdato de amonio (ATM). Se prepararon tres soluciones usando 2 g de ATM y se les adicionaron 12, 6.4 y 2.4 mL de n-polipirrol (como fuente de carbono) para generar ATM-A, ATM-B y ATM-C, respectivamente. Estos materiales se impregnaron con una solución de acetato de cobalto (Co=0.42Mo) dando como resultado los precursores catalíticos CoATM-A12, CoATM-B6 y CoATM-C2 los cuales se sometieron a un tratamiento hidrotermal siendo posteriormente calcinados para obtener los catalizadores de CoMoS/C12 (A), CoMoS/C6 (B) y CoMoS/C2 (C), respectivamente. Se midió la actividad catalítica en el 3-Metil tiofeno a 280°C, 300 °C y 320 °C.

Un óptimo en la cantidad de carbono dispersa las láminas de fase activa con un mejor tamaño y apilamiento llevándose a cabo la reacción de HDS con mayor actividad. El catalizador B es el que presenta mejores propiedades catalíticas debido a un óptimo en la cantidad de carbono a partir del polipirrol.

Palabras clave: carbono, CoMoS, HDS, catalizadores.

Abstract

In this work, the influence of the amount of carbon on the catalytic activity of Co/MoS₂ in the HDS reaction of 3-methyl thiophene is studied being previously synthesized n-polypyrrole and ammonium thiomolybdate (ATM). Three solutions of 2 g of ATM were prepared and to these 12, 6.4 and 2.4 mL of n-polypyrrole (as a carbon source) were added to generate ATM-A, ATM-B and ATM-C, respectively. These materials were impregnated with a cobalt acetate solution (Co = 0.42 Mo) to generate the catalytic precursors CoATM-A12, CoATM-B6 and CoATM-C2 which were treated in hydrothermal conditions and subsequently calcined to obtain the CoMoS/C12 (A), CoMoS/C6 (B) and CoMoS/C2 (C) catalysts, respectively. The catalytic activity was measured with the 3-methyl thiophene at 280 °C, 300 °C and 320 °C.

An optimal amount of carbon disperses the sheets in a better quantity and stacking of the catalytic material to carry out the HDS reaction with a higher activity. Catalyst B presented the best catalytic properties due to an optimum amount of carbon obtained from the polypyrrole.

Keywords: Carbon, CoMoS, HDS, Catalysts.

1. Introducción.

Hoy en día, la industria tiene como principal reto disminuir compuestos contaminantes existentes en el petróleo. Es por ello que surge la necesidad de desarrollar catalizadores para su aplicación en procesos de hidrot ratamiento (HDT) de mayor actividad y estabilidad.

Uno de los procesos de HDT más implementados es la hidrodesulfuración (HDS), el cual hace uso de catalizadores a base de sulfuros de metales de transición principalmente [1]. El MoS_2 y WS_2 soportados en alúmina son algunos de los más usados [2,3]. Los catalizadores másicos de estos compuestos, dependiendo del método de síntesis y condiciones de descomposición de las tiosales precursoras, han mostrado presentar grandes variaciones en el área superficial específica y en la estructura [4,5], lo que influye directamente en la actividad catalítica final de los mismos.

Alonso *et al* [6-8] ha reportado catalizadores de MoS_2 sintetizados a partir de distintas tiosales de alquilamonio, estos catalizadores presentan propiedades texturales que se correlacionan con la actividad catalítica en la reacción de HDS. Por otra parte, se ha reportado que los catalizadores de MoS_2 son promovidos por una sal de Co [9], aumentando la actividad catalítica de los mismos, dando lugar a catalizadores de CoMoS . Debido a esto, el presente trabajo estudia el efecto del carbono en los catalizadores CoMoS auto-soportados en C donde C es el carbono obtenido al descomponer n-polipirrol.

El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto en las características estructurales, superficiales y morfológicas, que se presenta al agregar distintas proporciones de n-polipirrol (como fuente de carbono) en los catalizadores de CoMoS/C .

Así mismo, se evaluará la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores de CoMoS/C (con distintas proporciones de carbono), en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del 3-metil, tiofeno(3MTF).

2. Experimental

2.1. Preparación n-Polipirrol.

La síntesis de n-polipirrol se llevó a cabo agregando por goteo 680 μL de ácido sulfúrico (98%, J.T Baker) a 30 ml de Pirrol (98%, Sigma Aldrich) en un vaso de precipitado. (sintetizar polipirrol con ácido se reporta en [10]) Posteriormente, el sobrenadante se apartó y etiquetó como n-polipirrol.

2.2. Síntesis de tiomolibdato de amonio (ATM)

El ATM se sintetizó mediante la reacción en solución acuosa seguida por Bezverkhyy *et al* (2001), entre $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (81%, Jalmek) y $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (40-48%, Sigma Aldrich) [11].

2.3. Tratamiento hidrotermal.

Se prepararon tres soluciones de 2 g. de ATM en 10 mL de agua cada una, a estas soluciones se les adiciona 12, 6.4 y 2.4 mL de n-polipirrol (como fuente de carbono), las cuales se identifican como ATM-A, ATM-B y ATM-C respectivamente.

Posteriormente, los materiales de ATM-A12, ATM-B6 y ATM-C2, se secaron a 80 °C durante 3 h. Cada uno de los materiales se impregnaron con 10 mL de una solución 19 M de acetato de cobalto (99.995%, Sigma Aldrich) con una relación $\text{Co}=0.42\text{Mo}$ reportada por Chianelli *et al* (1994) como la más activa, los materiales impregnados se dejan reposar por 3 días [12], para generar los precursores catalíticos CoATM-A12 , CoATM-B6 y CoATM-C2 . Estos materiales se sometieron a un tratamiento hidrotermal utilizando 15 ml de tolueno (99.5%, Faga-Lab) a 180 °C durante 15 h, utilizando una rampa de 5 °C/min. Finalmente, los materiales se separaron del tolueno mediante decantación.

2.4. Síntesis de catalizador.

Los precursores CoATM-A12 , CoATM-B6 y CoATM-C2 se calcinaron a 400°C durante 2 h en un flujo de Ar de 0.02 L/min con una rampa de calentamiento de 1°C/min para obtener los catalizadores de CoMoS/C12 (A), CoMoS/C6 (B) y CoMoS/C2 (C) respectivamente.

Finalmente, los catalizadores A, B y C, se almacenaron y etiquetaron para su posterior caracterización.

2.5. Caracterización.

La morfología de los materiales se estudio por microscopia electrónica de barrido - espectroscopia de energía dispersa (SEM-EDS) y Microscopia electrónica de transmisión (TEM) utilizando un microscopio electrónico de transmisión Jeol-2010 utilizando un microscopio Jeol JIB-4500, la cristalinidad de los catalizadores fue caracterizada mediante la técnica de difracción de rayos-X (DRX) utilizando un difractor Philips. El área superficial y porosidad de los catalizadores fue determinada por análisis BET utilizando N_2 .

Finalmente, la actividad catalítica fue obtenida a partir de la reacción de HDS del 3MT en un reactor de flujo continuo de cama empacada. Las

condiciones de reacción fueron un flujo de 40 cm³/min operando a presión atmosférica y evaluando a 280°C, 300 °C y 320 °C.

3. Resultados y discusión.

3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes de los catalizadores A, B y C se muestran en la Figura 1. Los sólidos presentan superficies grumosas tipo esponja y no homogéneas, esto se debe a la descomposición del polipirrol durante el tratamiento térmico puede deberse a la descomposición de la fase orgánica del n-polipirrol presente en la muestra, en general los tres materiales presentan una morfología similar.

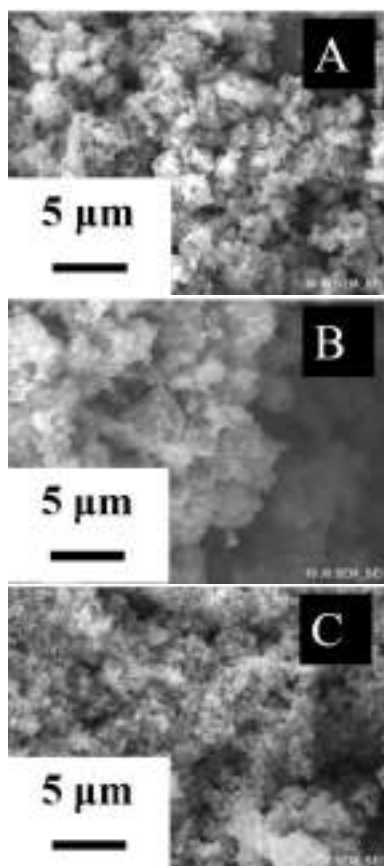


Figura 1. Micrografías de SEM de los catalizadores A, B y C

3.2 Espectroscopia de energía dispersiva.

En la figura 2 se muestran los espectros de energía dispersiva obtenidos para A, B y C. Es posible notar la presencia de Mo, Co, C y S en los tres catalizadores A, B y C, donde se nota claramente una mayor cantidad de carbono en el catalizador A.

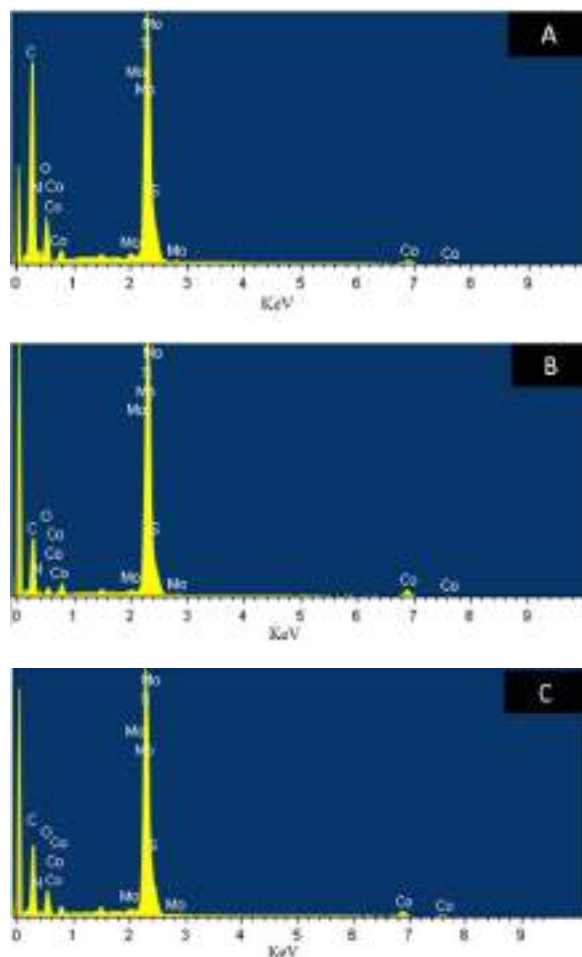


Figura 2. Espectros de energía dispersiva para catalizadores A, B y C.

3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La figura 3 muestra los patrones de rayos-X para los catalizadores A, B y C preparados con distintas proporciones de carbono. Estos patrones presentan coherencia con los patrones de rayos X de estructuras típicas de MoS₂ pobremente cristalinas, los cuales están reportados por Wang *et al* (1997) [13].

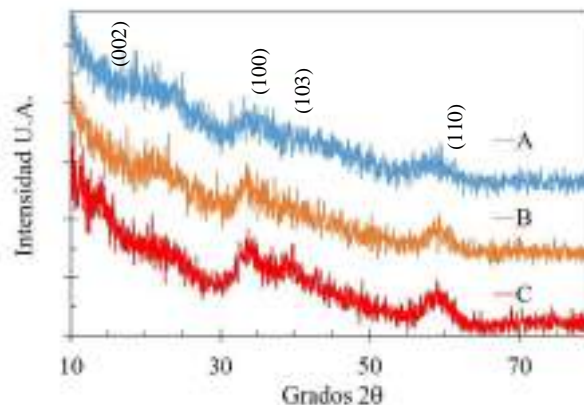


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X obtenidos en los catalizadores A, B y C.

Se pueden notar los picos característicos de los planos cristalinos del MoS₂ para los catalizadores A, B y C (002), (100), (103) y (10). Sin embargo, solo el patrón de difracción del catalizador C muestra todos los picos bien definidos, esto se debe a una menor cantidad de carbono en la muestra. En el patrón de difracción del catalizador B muestra el plano (002) menos perceptible, por lo que su estructura cristalina es menor que la del catalizador C. El patrón de difracción del catalizador A, muestra todos los picos menos intensos, lo que significa una alta dispersión del MoS₂ (fase activa) en el carbono, pero además presenta la cristalinidad más pobre con respecto a los catalizadores B y C [13].

Debido a lo anterior, es posible pensar que la presencia de carbono altera la cristalinidad de las muestras, disminuyendo conforme este se aumenta. Esto puede verse de una manera análoga en lo que reporta Alonso *et al* [14].

3.4 Microscopia electrónica de Transmisión (TEM)

La figura 4 muestra las Micrografías TEM de los catalizadores A, B y C. En las imágenes se puede observar la presencia de estructuras laminares de MoS₂ y el efecto del carbono en la distribución de estas. Así mismo, se pueden encontrar apilamientos con una distancia interplanar de 0.613 nm correspondiente al plano (002), lo cual concuerda con lo que reporto lee Kheng Tan *et al* (2014).

Para el análisis de las micrografías se tomaron en cuenta dos aspectos, la longitud de las laminillas y el apilamiento de estas. Se realizó el histograma de los dos aspectos anteriormente mencionados para cada una de las muestras, utilizando de 100 a 150 cristalitas para cada conteo los cuales se reportan en la figura 5.

En la micrografía del catalizador A se observan laminillas cortas y muy dispersas, en la micrografía del catalizador B se observa con mayor detalle los cristalitas de MoS₂ con un mayor apilamiento de las laminillas y en el catalizador C, se observa una mayor longitud de las lamillas y mayor apilamiento en el plano (002) con parado con los catalizadores A y B. Es to se puede ver en el análisis estadístico reportado en la figura 5. La mayor longitud y mayor apilamiento de los cristales se observa muy marcada en el catalizador C con respecto al catalizador A y B, esto puede deberse a que el catalizador C presenta menor cantidad de carbono. La longitud de los cristales del catalizador C es de hasta 45 nm. En general, los resultados de TEM y concuerdan con los patrones de difracción de difracción de rayos-X en los tres catalizadores.

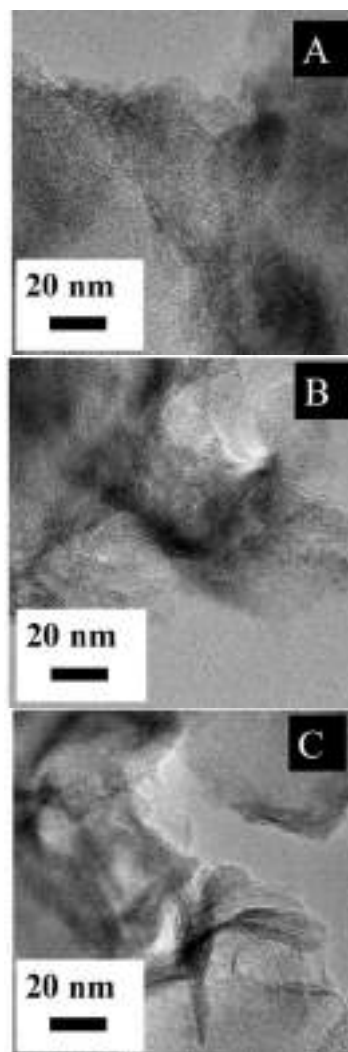


Figura 4. Micrografías de TEM de los catalizadores A, B y C.

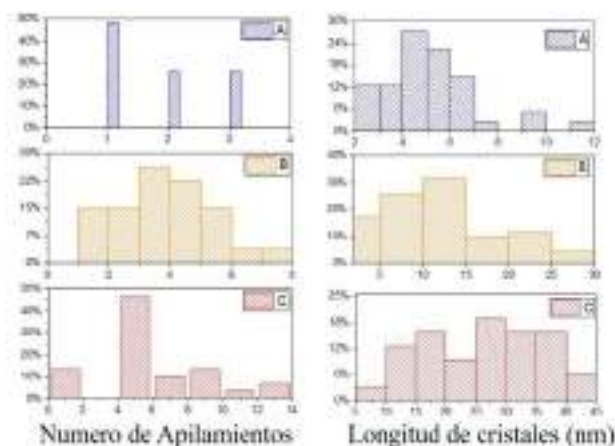


Figura 5. Distribución de número de apilamientos y de longitud de cristales para los catalizadores A, B y C.

3.5 Área superficial y porosidad.

En la figura 6 se presentan las isotermas de los catalizadores A, B y C. las isotermas presentan histéresis del tipo H3, la histéresis no es muy

desarrollada característica de materiales con porosidad baja, lo que indica que no presenta una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Esto es típico de los catalizadores de partículas laminares [15].

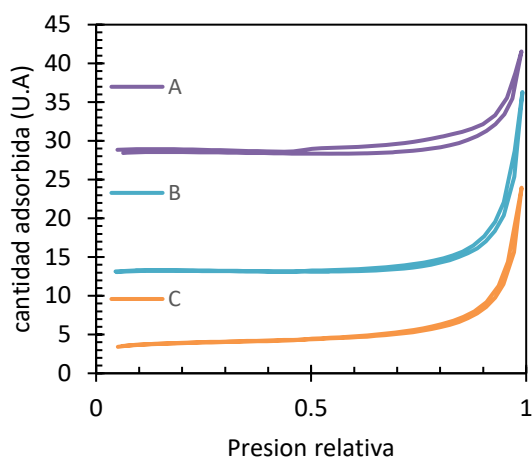


Figura 6. Isotermas de adsorción y desorción de los catalizadores A, B y C.

La tabla 1 muestra el área superficial obtenida para cada catalizador y el tamaño de los poros.

Tabla 1. Área superficial, volumen de poro y tamaño promedio de poro.

| Cat. | Área superficial (m ² - g ⁻¹) | Volumen de poro (cm ³ - g ⁻¹) | Tamaño promedio de poro (Å) |
|------|--|--|-----------------------------|
| A | 10 | 0.01 | 193 |
| B | 10 | 0.04 | 304 |
| C | 12 | 0.03 | 221 |

La tabla 1 muestra que se obtuvieron materiales con una baja área superficial que va de 10-12 m²/g y poros con diámetros promedio entre 193-304 Å tipo mesoporoso. La presencia carbono en los tres catalizadores influye en la baja el área superficial. Se puede indagar que el carbono tapa los poros del catalizador y puede impedir la adsorción de moléculas.

3.6 Actividad catalítica y Selectividad

En la figura 8 se muestran las velocidades de reacción a 320, 300 y 280 °C en la reacción de HDS de 3MTF utilizando los catalizadores A, B y C.

Se obtuvo que el catalizador B presentó una mayor velocidad de reacción en las tres temperaturas de reacción respecto a los

catalizadores C y A. Con los análisis de TEM, podemos sugerir que la mayor actividad catalítica (catalizador B) se puede deber a un óptimo en el tamaño y longitud de los cristalitas de 4 láminas de MoS₂ y 10 nm respectivamente, pero también influye la distribución de la fase activa en el carbono y la cantidad de carbono y en el catalizador B se tiene la mejor dispersión de la fase activa CoMoS.

Por difracción de rayos-X, se observa que el catalizador A no presenta el plano (002) o se pierden los cristalitas en la gran cantidad de carbono, además se nota que el carbono no aporta área superficial, sino que tapa los poros donde se encuentran los sitios activos de la fase CoMoS.

Debido a lo anterior, es posible notar que el carbono dispersa y evita apilamientos del MoS₂ y esto afecta la actividad catalítica, mostrando que con una dispersión alta y apilamientos casi nulos la actividad catalítica disminuye como en el caso del catalizador A, el cual tiene más carbón que las muestras B y C. Así mismo, cuando se tiene un apilamiento muy marcado y longitudes de las láminas muy grandes (30 a 40 nm), la actividad catalítica también decrece como en el caso del catalizador C. Por otra parte, es posible ver que la actividad catalítica aumenta cuando se tiene un número medio de apilamientos donde se mantiene parcialmente la estructura cristalina y existe una dispersión de láminas en el material como el caso del catalizador B.

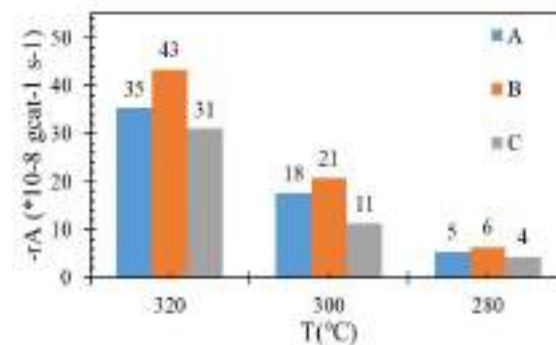


Figura 8. Velocidades de reacción de la HDS del 3MTF a 320, 200 y 280°C utilizando los catalizadores A, B y C.

La hidrodesulfuración HDS del 3-metil, tiofeno (3MTF) puede llevarse a cabo por dos rutas la de hidrogenación HYD y la de desulfuración directa DSD.

En la tabla 2 se muestran las velocidades de reacción y la relación HYD/DSD de la reacción de hidrodesulfuración a 320, 300 y 280°C utilizando los catalizadores A, B y C.

Tabla 2. Velocidades de reacción y selectividad (relación HYD/DSD) para la reacción de HDS de 3MT a 320, 300 y 280°C.

| T(°C) | r_{HDS} (*10 ⁻⁸ g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) | | | HYD/DSD (*10 ⁻²) | | |
|-------|---|-------|------|---------------------------------|-----|-----|
| | 320 | 300 | 280 | 320 | 300 | 280 |
| A | 35.25 | 17.74 | 5.33 | 4.8 | 7.0 | 11 |
| B | 43.33 | 20.76 | 6.30 | 3.2 | 5.3 | 8.5 |
| C | 30.09 | 11.35 | 4.38 | 3.3 | 5.6 | 8.9 |

Figura 9. Tabla de velocidades de reacción y relación HYD/DSD.

En general los tres catalizadores A, B y C presentaron una selectividad hacia la ruta DSD con respecto a la HYD. Tal y como se reporta para los catalizadores de CoMoS en E.Lecrenay et al [31].

4 Conclusiones

Un óptimo en la cantidad de carbono dispersa las láminas con mejor tamaño y apilamiento del material catalítico para llevar a cabo la reacción de HDS con mayor actividad. El catalizador B es el que presenta mejores propiedades catalíticas debido a un óptimo en la cantidad de carbono a partir del polipirrol.

Los catalizadores presentan selectividad hacia la ruta de DSD como típicamente lo hacen los catalizadores de CoMoS.

5 Agradecimientos

Se agradece al proyecto SENER-CONACyT 117373, así también a Eloisa Aparicio, Miguel Estrada, Jose Manuel Romo Herrera, Francisco Ruiz e Israel Gradilla por su apoyo técnico en la caracterización de los materiales

6 Referencias

- [1] R.Prins and G.A. Somovjai., *Catal.Rev-Sci.Eng.* **31** (1989)1.
- [2] C.H.O Teh and Wie-HinPan, "Supported,self-Promoted Molybdenum and Tungsten Sulfide Bis(Tetrathiomolibdate) precursors, and their preparation", US Patente No.4,514,517,(1985)
- [3] R.R. Chianelli, *Catal.Rev.Eng.* **26** (1984)361.
- [4] R.Frety, M.Breysse, M.Lacroix and M. Vrinat, *Bull.Soc.Chim.Belg.* **93**(1984)663.

- [5] K.Ramanathan and S.Weller, *J.Catal.* **95**(1985) 249.
- [6] G.Alonso *et al.* *Catal.Lett.* **52** (1998) 55.
- [7] G.Alonso *et al.* *Catal.Today* **43** (1998) 117.
- [8] G.Alonso *et al.* *Appl.Catal.A;General* **197** (1998) 5
- [9] R.R. Chianelli and M.Daage, *Adv. Catal.* **40** (1994)77.
- [10] McMurry, J., Química Orgánica, 5ª. Edición, México, Ed. International Thomson Editores, S.A. de C.V., 2001.
- [11] I. Bezverkhyy, P. Afanasiev, C. Geantet, and M. Lacroix, *Journal of Catalysis*, 204 (2001) 495-497.
- [12] R.R. Chianelli and M.Daage, *Adv. Catal.* **40** (1994)77.
- [13] Wang, H. W *et al*, *Sci*, 32, (1997), 497.
- [14] G. Alonso *et al*, *Journal of catalysis*, 208 (2002), 359-369.
- [15] Lee Kheng Tan, Bo Liu, Jing Hua Teng, Shifeng Guo, Hong Yee Lowd and Kian Ping Loh. *Nanoscale*, 6,(2014), 10584.
- [16] E.Lecrenay, K.Sakanishi and I. Mochida, *Catalysis Today*, 39, (1997) 13.

REFORMA DO ETANOL COM CATALISADOR NiCu/Na₂O/Nb₂O₅ ADERIDO EM ESTRUTURA METÁLICA

Luis Guilherme Zacharias Sindferski, Isabela Dancini-Pontes, Sérgio Henrique Bernardo de Faria, Marcos de Souza

Departamento. de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá, Brasil

*E-mail: msouza2@uem.br

Resumo

O propósito deste trabalho foi investigar a reação de reforma a vapor do etanol utilizando catalisador de NiCu/Na₂O/Nb₂O₅ estruturado em substrato metálico. Primeiramente o catalisador em pó foi preparado via método de impregnação úmida no suporte de Nb₂O₅ com os nitratos de níquel, cobre e sódio. Para deposição do catalisador no monólito previamente oxidado por tratamento térmico. Para a deposição foi utilizado o método *dip-coating* em dispersão contendo 15% de catalisador em massa, seguido de calcinação a 773 K no final do processo. Os catalisadores em pó e estruturado foram caracterizados por FTIR, análise textural (BET e MEV). Os resultados mostraram que o processo de revestimento altera algumas características do catalisador, no entanto, na reação química, essas mudanças são desprezíveis, apesar de o monólito poder ter colaborado para a formação de acetaldeído, devido a ocorrência de falhas apresentadas pela camada catalítica, as quais expõe a superfície metálica oxidada.

Palavras chave: Hidrogênio, monólito, reforma do etanol.

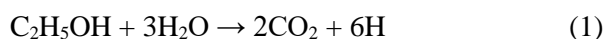
Abstract

The purpose of this work was to investigate the steam reforming of ethanol using NiCu/Na₂O/Nb₂O₅ adhered in metallic structure. First, the powdered catalyst was prepared by wet impregnation of Nb₂O₅ support with nickel, copper and sodium nitrates. In order to adhere the catalyst to the thermally oxidized monolith it was used dip-coating method and slurry with 15% mass of catalyst, followed by calcination at 773 K at the end of the process. The powdered and structured catalysts were characterized by FTIR, BET textural analysis and SEM. The results show that the dip-coating process alters some characteristics of the catalyst, however, in the chemical reactions these changes are negligible, forming the expected products such as H₂, ethene, acetaldehyde and others. But the monolith may have contributed to produce acetaldehyde from flaws exhibited by the catalytic coating, which exposed the oxidized metal surface.

Keywords: Hydrogen, monolith, ethanol reforming.

1. Introdução

O hidrogênio foi identificado como fonte de energia ideal para levar adiante o desenvolvimento sustentável, este composto é extremamente limpo e o único subproduto após sua queima é a água, e pode ser utilizado em células combustíveis para gerar energia com alta eficiência [1]. Aliado às tecnologias limpas, existe a reforma a vapor do etanol para produzir H₂, uma vez que o etanol pode ser produzido a partir da fermentação de biomassa, apresentando-se como um sistema neutro em geração de CO₂, além da vantagem do etanol ser menos tóxico que o metanol e mais seguro de ser manipulado e estocado [2]. A reação completa de reforma do etanol com vapor é endotérmica, apresentada pela Equação 1, mas dependendo das condições do sistema reacional e do tipo de catalisador pode apresentar diferentes rotas e subprodutos.



Para aplicações como essa, na qual o objetivo é reduzir gastos de energia e o impacto ambiental, o uso de estruturas monolíticas como suporte para catalisadores oferece redução da queda de pressão, evita bloqueios e caminhos preferenciais no reator e oferece boa estabilidade estrutural e térmica [3]. Para impregnar o catalisador na estrutura, um dos métodos mais simples e versáteis é o revestimento por mergulhos que permite recobrir superfícies metálicas com boa homogeneidade e adesão da fase ativa [4]. Com esse intuito, o objetivo desse trabalho é impregnar catalisador contendo pentóxido de nióbio em monólito metálico de liga FeCrAl para a reforma do etanol com vapor d'água e verificar quais as conseqüências do processo de revestimento por mergulhos em algumas características do catalisador e da reforma do etanol.

2. Procedimento Experimental

O catalisador em pó foi sintetizado a partir da impregnação úmida de nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂.3H₂O), nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O) e nitrato de sódio (NaNO₃) em Nb₂O₅, que foi previamente obtido a partir da calcinação do ácido nióbico (HY-340, CBMM) a 773 K durante 5 h. As massas impregnadas de cobre, níquel e óxido de sódio foram 1%, 5% e 0,1% respectivamente. Depois da impregnação, o precursor foi seco a 373 K durante 24 h e calcinado a 773 K durante 5 h e depois triturado com o uso de almofariz e pistilo para diâmetro menor ou equivalente a 0,045 mm.

Monólito metálico de 400 cpsi (células por plegada quadrada) foi obtido a partir da usinagem de uma colméia de escapamento automotivo de liga FeCrAl sem catalisador, para diminuir o diâmetro do monólito de 35 para 15 mm, esta peça foi lavado e enxaguado com acetona pura e então calcinado a 1173 K durante 24 h em atmosfera ambiente.

Uma dispersão contendo 15% em massa de catalisador em pó em água deionizada foi utilizada para realizar a impregnação do catalisador na estrutura metálica, processo também conhecido como *dip-coating*. O monólito teve a velocidade de mergulho e de retirada da dispersão regulada em 3 cm/min, e permaneceu durante 1 min dentro da dispersão. Posteriormente fez-se a remoção do excesso de catalisador por sopro de ar e secagem a 373 K por 30 min. O processo foi repetido até que se atingiu 300 mg de catalisador aderido, e então calcinado a 773 K durante 5 h.

A viscosidade da dispersão foi medida em um reômetro Brookfield modelo DV-III com *spindle* 18, na temperatura de 298 K.

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas no equipamento Quanta 250 equipado com detector de raios-x capaz de realizar análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDX).

As espectroscopias no infravermelho com transformada de fourier (FTIR) foram realizadas num aparelho Bruker mVertex 70V com o acessório de refletância total atenuada (ATR).

A análise textural BET do catalisador na forma de pó e estruturado foi conduzida pela adsorção/dessorção de N₂ na temperatura de vaporização de N₂ líquido utilizando o equipamento NOVA 1200 Quantachrome. As amostras foram previamente submetidas à vácuo na temperatura de 573 K.

O catalisador estruturado foi mergulhado em água e então submetido à ultrassom na frequência de 40 kHz, 132 kW de potência, durante 30 min, para avaliar a aderência.

O teste catalítico foi conduzido com alimentação de mistura líquida de etanol e água deionizada na proporção molar 1:10, utilizando N₂ como gás de arraste na relação 2,5 N/C, ou seja, 2,5 mol de N₂ para cada mol de etanol. A mistura líquida foi alimentada na velocidade de 0,25 g/min. A reação ocorreu a 773 K, no entanto o catalisador foi previamente ativado *in situ* com mistura N₂ e H₂ (40 vol.% H₂) com fluxo de 50 cm³/min, e aquecimento de 373 K por 0,5 h, 473 K por 1 h e

773 K por 5 h. A fração leve foi analisada em linha no equipamento Trace GC Thermo Finnigan, enquanto que a pesada foi separada por condensação e analisada no Varian 3300.

3. Resultados e Discussão

O objetivo do tratamento térmico em atmosfera ambiente no monólito metálico é criar uma camada de metal oxidado rugosa que melhora a aderência por ancoragem das partículas de catalisador, como descrito na literatura [5][6]. A Figura 1 exibe o incremento da rugosidade pela camada de metal oxidado formado principalmente por α - Al_2O_3 [7].

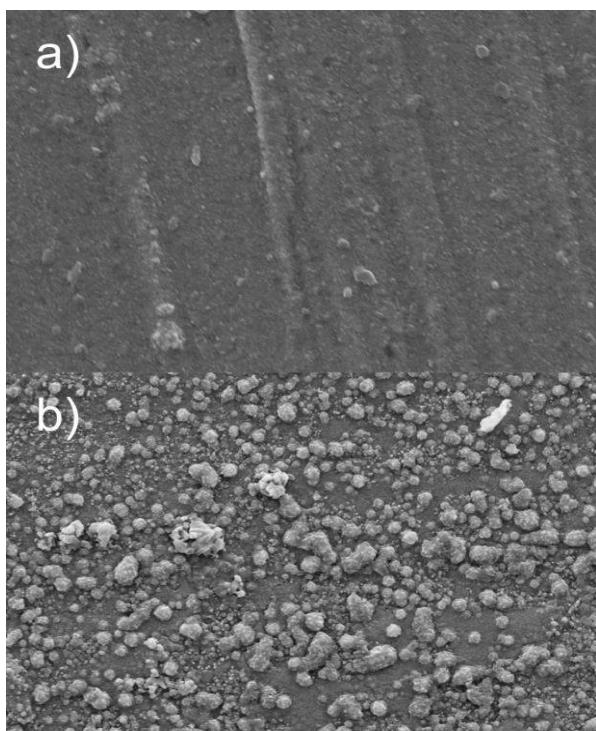


Figura 1. Imagens de MEV do monólito de FeCrAl, ampliação de 4000x. a) antes e b) depois do tratamento térmico

Esse resultado é comprovado pelo EDX (Figura 2) caracterizando a oxidação da superfície metálica pelo aumento de oxigênio, e também pela maior quantidade de alumínio detectada.

Usualmente, faz-se uso de modificadores para regular as propriedades da dispersão, em geral para aumentar a viscosidade e melhorar a aderência, como a alumina [8][9], no entanto o uso da alumina altera as características do catalisador contendo óxido de nióbio, principalmente causando o aumento da acidez do catalisador [10][11][12] e também aumento da área superficial BET [6], e modificadores como o álcool polivinílico podem levar o catalisador a

perder área superficial e reduzir a atividade [13], portanto a fim de preservar as propriedades do catalisador o uso de modificadores de dispersão foi dispensado. A viscosidade obtida foi 11 mPa.s que é um valor relativamente baixo se comparado à faixa de viscosidade ótima (de 5 a 30 mPa.s), resultando, portanto, numa grande quantidade de mergulhos para aderir a quantidade de 300 mg de catalisador. A faixa de viscosidade ótima reflete numa camada homogênea e com boa aderência [9][4]. No teste de aderência, 66 %, em massa, da fase ativa manteve-se aderida ao monólito metálico e provavelmente o uso de modificadores poderia contribuir para um melhor resultado.

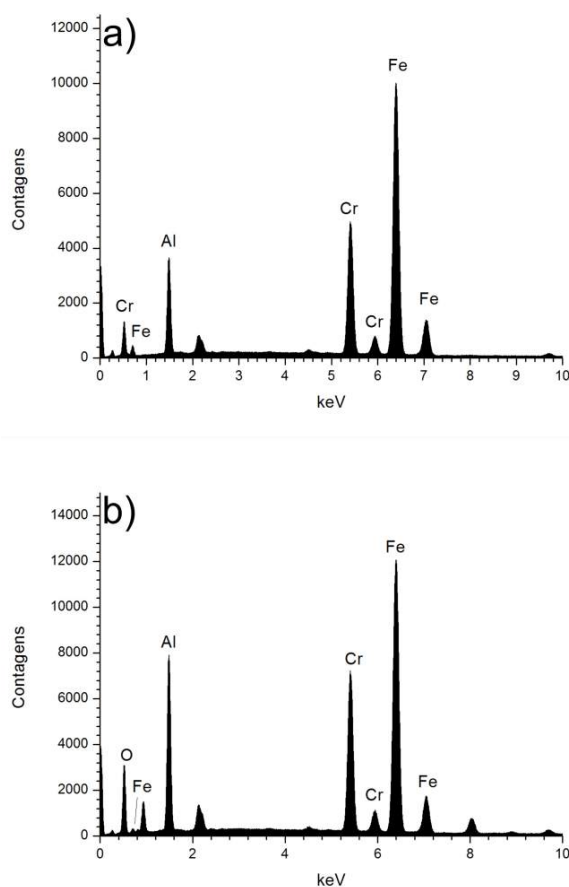


Figura 2. EDX do monólito de FeCrAl. a) antes e b) depois do tratamento térmico.

Na Figura 3 mostra-se a quantidade de massa em % de catalisador aderido em cada mergulho do processo. A partir do segundo mergulho nota-se um comportamento linear no incremento de massa, sugerindo que o incremento é causado pela deposição de camada sobre camada e não por crescimento de grãos cristalinos [8]. O catalisador na forma de pó apresenta tendência de formar aglomerados (Figura 4), mas apresentou-se com boa dispersão após o processo de impregnação da fase ativa no substrato metálico, resultando numa cobertura bastante homogênea (Figura 5), embora

apresente algumas regiões escuras que representam pontos deficientes na cobertura, expondo parcialmente o monólito.

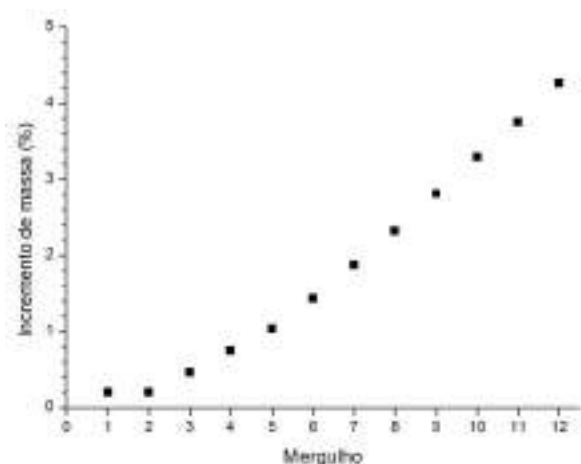


Figura 3. Incremento de massa por cada mergulho no processo de impregnar catalisador na superfície metálica.

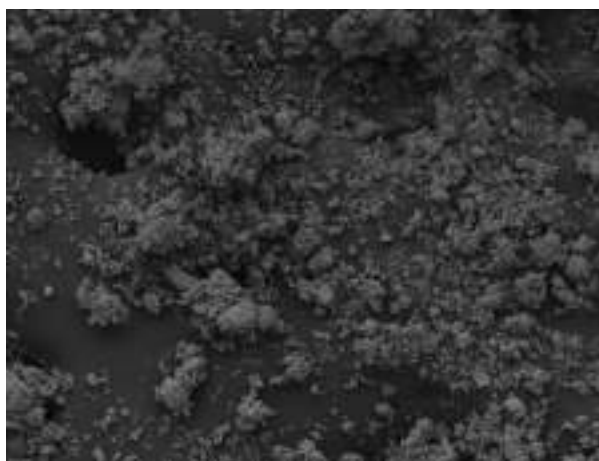


Figura 4. MEV do catalisador em pó, aumento de 500x.

Análises de FTIR foram feitas tanto com o catalisador em pó quanto com o catalisador estruturado a fim de verificar se os tratamentos térmicos do processo de impregnação causaram modificações na estrutura cristalina do catalisador $\text{NiCu}/\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. O ombro que acontece nas proximidades de 800 cm^{-1} (Figura 6) é referente à ligação Nb-O-Nb , o mesmo ocorre com as bandas entre 740 e 580 cm^{-1} que caracteriza estrutura cristalina do Nb_2O_5 , observado em ambas as linhas [9]. O ombro em 800 cm^{-1} e a banda em 550 cm^{-1} caracteriza $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ de estrutura ortorrômbica [10], e são mais pronunciados no catalisador aderido. A diferença entre as linhas em bandas menores que 900 cm^{-1} indicam mudança na estrutura cristalina do óxido de nióbio causado pelo tratamento térmico do *dip-coating* [9], já a diferença na banda que ocorre em 1600 cm^{-1} ,

aproximadamente, sugere a presença de sítio ácido de Lewis [11], uma vez que esse tende a adsorver água da atmosfera.

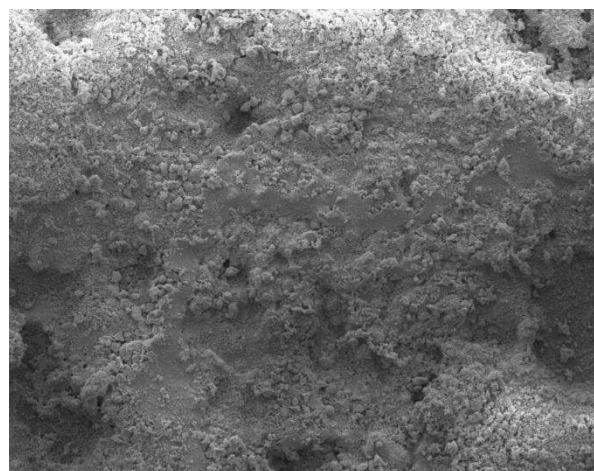


Figura 5. MEV do catalisador recoberto a superfície metálica após 12 mergulhos e posterior calcinação a 773 K por 5 h.

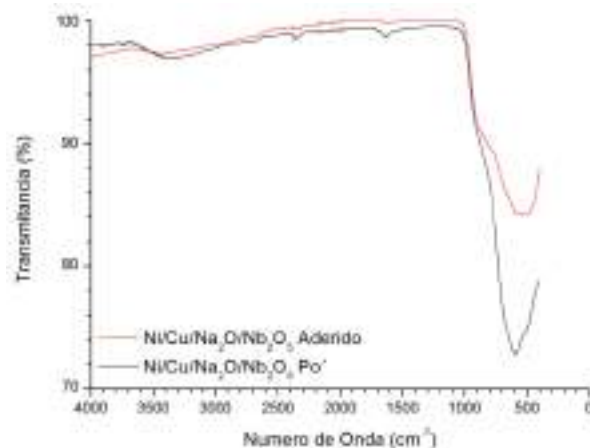


Figura 6. FTIR - ATR do catalisador em pó (linha preta) e do catalisador aderido ao monólito (linha vermelha).

Nos testes de adsorção/dessorção de N_2 , foram obtidos os valores de área superficial BET de $68,72$ e $2,44\text{ m}^2/\text{g}$ para os catalisadores em pó e aderido no monólito, respectivamente. A redução grande da área superficial após o *dip-coating* se deve à grande massa do monólito e é comum autores desconsiderarem essa massa [6][12][13]. Se descontada a massa do monólito, a área superficial BET é de $46,7\text{ m}^2/\text{g}$. O raio de poro encontrado foi de $29,7 \cdot 10^{-10}\text{ m}$ para o pó e $18,6 \cdot 10^{-10}\text{ m}$ para o catalisador aderido. Nota-se diminuição no tamanho de poros após o tratamento térmico. Esse resultado está de acordo com o obtido na espectroscopia FTIR, sugerindo que a variação da estrutura deve ter reduzido o tamanho dos poros e da área superficial BET, mas

sem afetar a estrutura mesoporosa, enquadrando-se como um material metaestável [14].

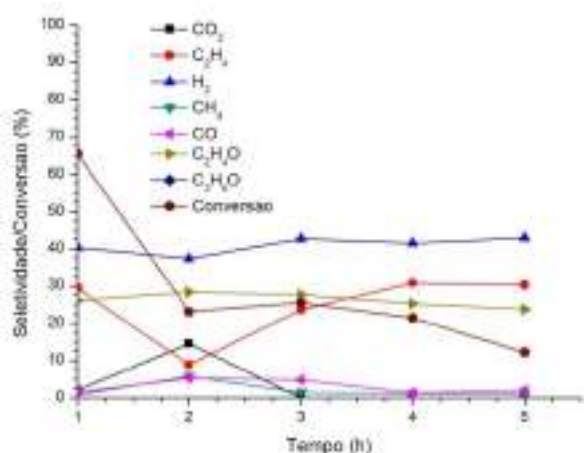
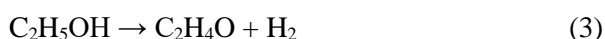
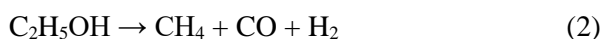
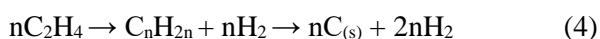


Figura 7. Conversão e seletividade em função do tempo de reação do catalisador NiCu/Na₂O/Nb₂O₅ em estrutura metálica FeCrAl.

O teste catalítico realizado com o catalisador NiCu/Na₂O/Nb₂O₅ apresentou moderada seletividade para H₂ e formou outros produtos como o eteno, acetaldeído, CO, CO₂ e CH₄ (Figura 7). A presença de acetaldeído indica que a conversão não foi completa [15][16], Porém a seletividade para o acetaldeído supera o esperado para catalisador com suporte de Nb₂O₅ contendo 5% Ni, 1% Cu e 0,1% Na₂O, menor que 20% [17][18], o que pode explicar esse acontecimento são as partes da estrutura do monólito oxidado que contém quantidades pequenas de Cr₂O₃ e alumina[19], estudos com catalisadores contendo óxido de cobre e cromo suportados em alumina apresentaram seletividade de 50% para acetaldeído [20], sugerindo então, que o monólito oxidado exposto contribuiu com o aparecimento de acetaldeído na reação de reforma e esse óxido tende a desidrogenar o etanol para acetaldeído. O hidrogênio formado é atribuído principalmente à decomposição do etanol em CH₄ e CO e à desidrogenação do etanol em acetaldeído, como mostrado nas equações 2 e 3, respectivamente.



Ao iniciar a reação, o catalisador estruturado mostrou uma boa conversão, sofrendo com a desativação em pouco tempo devido à formação de coque. O principal fator que levou a formação de coque é a polimerização do mesmo, como na Equação 4:



Houve alta seletividade no início da reação enquanto a atividade do catalisador estava alta e ambas (seletividade e atividade) decaem na segunda hora reacional, sugerindo a formação de coque. Posteriormente, a seletividade do eteno volta a subir, enquanto a conversão cai, o que pode estar relacionado com o incremento relativo da acidez da superfície do catalisador, como sugere Alonso et al. [21].

4. Conclusões

O processo de revestimento do monólito metálico se mostrou satisfatório, formando uma camada de catalisador homogênea que cobre grande parte da superfície metálica. Partes do monólito que ficam expostas por motivos de falhas na camada de catalisador podem ter participado da reação de reforma colaborando com o aparecimento de acetaldeído.

O tratamento térmico do processo de revestimento causou pequena modificação na estrutura do catalisador, quando comparados os catalisadores estruturado e em pó, que de maneira geral não alterou seu desempenho na reação.

Hidrogênio é o produto com maior seletividade, no entanto além de uma diversidade grande de outros produtos gerados esse tipo de catalisador gera muito coque, causando rápida desativação.

5. Agradecimentos

Esse estudo foi conduzido com o suporte da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES - Brasil.

6. Referências

- [1] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 3238–3247.
- [2] B. Bej, N.C. Pradhan, S. Neogi, *Catalysis Today*, 237 (2014) 80–88.
- [3] A. Casanovas, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca, *Catalysis Today*, 138 (2008) 187–192.
- [4] L.C. Almeida, F.J. Echave, O. Sanz, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 175 (2010) 25–33.
- [5] F.J. Echave, O. Sanz, I. Velasco, J.A. Odriozola, M. Montes, *Catalysis Today*, 213 (2013) 145–154.
- [6] V.G. Milt, S. Ivanova, O. Sanz, M.I. Domínguez, A. Corrales, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, *Applied Surface Science*, 270 (2013) 169–177.

- [7] D. Wu, Y. Zhang, Y. Li, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56 (2017) 175–184.
- [8] M. Guiotto, M. Pacella, G. Perin, A. Iovino, N. Michelon, M.M. Natile, A. Glisenti, P. Canu, *Applied Catalysis A: General*, 499 (2015) 146–157.
- [9] T. Ikeya, M. Senna, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 105 (1988) 243–250.
- [10] M.P.F. Graça, A. Meireles, C. Nico, M.A. Valente, *Journal of Alloys and Compounds*, 553 (2013) 177–182.
- [11] J. Datka, A.M. Turek, J.M. Jehng, I.E. Wachs, *Journal of Catalysis*, 135 (1992) 186–199.
- [12] L.M. Martínez T, D.M. Frías, M.A. Centeno, A. Paúl, M. Montes, J.A. Odriozola, *Chemical Engineering Journal*, 136 (2008) 390–397.
- [13] M.I. Domínguez, A. Pérez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Applied Catalysis A: General*, 478 (2014) 45–57.
- [14] H. Pérez, P. Navarro, M. Montes, *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010) 325–332.
- [15] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P.R. de la Piscina, *Journal of Catalysis*, 209 (2002) 306–317.
- [16] G. Rabenstein, V. Hacker, *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 1293–1304.
- [17] I. Dancini-Pontes, M. DeSouza, F.A. Silva, M.H.N.O. Scaliante, C.G. Alonso, G.S. Bianchi, A. Medina Neto, G.M. Pereira, N.R.C. Fernandes-Machado, *Chemical Engineering Journal*, 273 (2015) 66–74.
- [18] F. Alves Da Silva, I. Dancini Pontes, G.T. Wurzler, C.G. Alonso, A. Medina Neto, M.H.N.O. Scaliante, M. Desouza, N.R.C. Fernandes-Machado, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 8111–8119.
- [19] D. Pan, R. Zhang, H. Wang, C. Lu, Y. Liu, *Journal of Alloys and Compounds*, 684 (2016) 549–555.
- [20] S. Tayrabekova, P. Mäki-Arvela, M. Peurla, P. Paturi, K. Eränen, G.E. Ergazieva, A. Aho, D.Y. Murzin, K. Dossunov, *Comptes Rendus Chimie*, (2017) 1–16.
- [21] C.G. Alonso, A.C. Furtado, M.P. Cantão, O.A. Andreo dos Santos, N.R. Camargo Fernandes-Machado, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 3333–3341.

SBA-15 MODIFICADA CON FÓSFORO COMO SOPORTE CATALÍTICO PARA REACCIONES DE INTERÉS ENERGÉTICO

J. C. Navarro, L. M. Martínez T, M. A. Centeno, J. A. Odriozola

Departamento de Química Inorgánica - Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto CSIC - Universidad de Sevilla. Avda. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain

**E-mail: juancarlos.navarro@icmse.csic.es*

Resumen

Se sintetizaron y caracterizaron sílices mesoporosas tipo SBA-15 con fósforo en su estructura como posibles soportes catalíticos. Para la síntesis se utilizaron ácido fosfórico y fosfato amónico como precursores de fósforo. Se emplearon además el copolímero pluronic 123 como agente director de estructura y EtOH para dispersar el precursor de fósforo. Se realizaron modificaciones en la síntesis sol-gel habitual variando las relaciones molares de los precursores, el tipo de precursor de fósforo y los tiempos de agitación y añejamiento, para lograr una alta incorporación de fósforo en la estructura sin pérdida apreciable de superficie específica. Los sólidos sintetizados se caracterizaron tanto textural como estructuralmente por adsorción de N₂, DRX, FRX, TEM y RMN de sólidos. La mayor incorporación de fósforo se obtuvo al utilizar fosfato amónico y se obtuvieron sólidos tipo SBA-15 con altas superficies específicas y alta porosidad. Sobre los materiales preparados se realizó también la incorporación de nanopartículas de oro por el método coloidal. El uso de un tratamiento térmico con H₂/aire sintético disminuyó el tamaño de las nanopartículas de oro, obteniéndose nanopartículas entre 2 y 5 nm. El sistema Au/SBA-15 modificado con fósforo se plantea como posible catalizador para reacciones de interés medioambiental y energético.

Palabras clave: SBA-15-fósforo, Au/SBA-15, sílice mesoporosa, silicofosfatos SIPOs

Abstract

Modified mesoporous silica SBA-15 with phosphorous were synthesized and characterized. These solids were proposed as catalytic supports. Phosphoric acid and ammonium phosphate were used as phosphorus precursors, pluronic P123 as template and ethanol to disperse the phosphorus precursors. Modifications in the usual sol-gel synthesis were made to achieve high phosphorus incorporation in the structure without appreciable loss of specific surface area. These consist in the variation of molar ratios of the precursors, type of phosphorus precursor, agitation and aging times. The solids were characterized by N₂ adsorption/desorption, XRD, XRF, TEM and solid-state NMR. The maximum phosphorus incorporation was obtained with ammonium phosphate precursor so that an SBA-15-type solid with high specific surface and high porosity was obtained. In addition, gold nanoparticles were incorporated on the synthesized materials with the colloidal method. The use of a thermal treatment with H₂ / synthetic air decreased the size of the gold nanoparticles. Gold nanoparticles between 2 and 5 nm were obtained. So that Au / SBA-15 system modified with phosphorus could be a good catalyst for reactions with environmental and energy interest.

Keywords SBA-15-phosphorus, Au/SBA-15, mesoporous silica, silicophosphate SIPOs.

1. Introducción

Tanto la reacción de desplazamiento del gas de agua, water-gas-shift (WGS) como la reacción de oxidación preferencial de CO (CO-PrOx), son fundamentales en multitud de procesos industriales, p.e. obtención de hidrógeno [1].

La reacción de WGS está limitada por el equilibrio y, además, opera a tiempos de residencia relativamente altos, lo que da lugar a reactores muy voluminosos y a menudo a un conjunto de reactores, uno de alta temperatura para favorecer la velocidad de reacción a expensas de disminuir la conversión, seguido de otro de baja temperatura que permite ajustar el contenido final de monóxido de carbono a niveles suficientemente bajos.

El paso limitante de la velocidad es la disociación del agua, esencialmente en el soporte, y su difusión hasta el centro metálico activo. Por ello disponer de soportes capaces de adsorber y disociar agua a elevadas temperaturas debería favorecer la actividad del catalizador, ya que la actividad específica del centro metálico es elevada en tanto el suministro de agua sea elevado [2].

Los materiales basados en silicofosfatos (SIPOs) se conocen como por ser buenos conductores protónicos. Estos materiales presentan enlaces Si-O-P y similitud en la coordinación entre los átomos de fósforo y silicio, presentando tanto los fosfatos $[PO_4]^{3-}$ como los silicatos $[SiO_4]^{4-}$, estructuras cristalinas basadas en unidades tetraédricas [3].

Usualmente los SIPOs se sintetizan por el método sol-gel y muestran conductividades del orden de $2 \cdot 10^{-2}$ S/cm a temperatura ambiente [4]. Este valor se puede modificar con el aumento en la temperatura y con el aumento en la cantidad de fósforo incorporado. Esto último está directamente relacionado con el precursor de fósforo empleado, ya que la volatilidad de los fosfatos es alta con la temperatura. Como precursores de fósforo se emplean habitualmente ácido fosfórico y trietilfosfato [5]. Los resultados además demuestran que el aumento en la concentración de fósforo, va en detrimento de la superficie específica. Es por esto que, aunque se puede pensar en los SIPOs como buenos candidatos para usarse como soportes catalíticos en reacciones donde la conductividad protónica sea importante, las bajas superficies específicas que tienen, en torno a 4 y 30 m²/g [3,6], hace que sea necesario buscar otra ruta de preparación para favorecer las propiedades texturales y a su vez la mayor incorporación de fósforo. Una solución podría ser usar una sílice mesoporosa de alta

superficie, a la cual se le pueda incorporar fósforo y otros metales de interés catalítico, sin pérdida de superficie.

SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) es una sílice mesoporosa desarrollado en 1998 por Zhao *et. al* [7]. Este material presenta un alto interés catalítico debido a su estrecha distribución de tamaño de poros en la región de mesoporos (2-30 nm), fruto de su estructura altamente ordenada de poros hexagonales, una elevada superficie específica (500-1000 m²/g) y una gran actividad química superficial, que permite la fácil modificación de sus propiedades catalíticas y de adsorción. Es un material inerte, no es tóxico, muestra elevada biocompatibilidad [8] y alta estabilidad térmica [9]. Su utilización en catálisis [10,11] es amplia. Puede emplearse en: adsorción [12-14], detección química, [15], inmovilización [16], como sistema suministrador de medicamentos [17,18], y para la separación mediante técnicas cromatográficas [19-21].

Para la síntesis de la SBA-15 se emplea habitualmente el método sol-gel [22]. El método sol-gel es un proceso en el que los óxidos inorgánicos pueden ser preparados a baja temperatura mediante hidrólisis o policondensación de los precursores en disolución [23]. Este método no solo evita emplear altas temperaturas, sino que permite obtener alta homogeneidad y pureza, además de conseguir alta superficie específica y materiales con elevada porosidad a bajas temperaturas [24], lo que tiene un elevado interés en aplicaciones catalíticas [25]. La síntesis de SBA-15 incluye 4 pasos principales: (i) síntesis del nanocompuesto de polímero orgánico-sílice empleando una fuente de sílice y un co-polímero tribloque como agente estructurante, (ii) añejamiento del compuesto a temperatura moderada, (iii) lavado y filtración (opcional) del sólido obtenido, (iv) la eliminación de agente estructurante por extracción y/o calcinación. Se controlan parámetros como el pH de la disolución, la estequiometría de los distintos componentes, la naturaleza de los precursores y la temperatura [22]. De ellos depende que se forme la mesoestructura típica de la SBA-15.

En este trabajo se estudió la síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA-15 por el método sol-gel, a las cuales se les incorporó fósforo, forzando la sustitución de Si por P para formar enlaces Si-O-P. Se llevaron a cabo modificaciones en la síntesis sol-gel habitual variando las relaciones molares de los precursores, la fuente de fósforo y los tiempos de agitación y añejamiento, para lograr una alta incorporación de fósforo en la mesoestructura de la SBA-15, sin pérdida apreciable de superficie

específica. Con el fósforo se espera que se promueva la conductividad protónica de estos sólidos, haciéndolos interesantes como soportes catalíticos en reacciones como WGS. Por otro lado, y dado el interés que suscita el oro como catalizador en reacciones como WGS y CO-PrOx entre otras [2], y debido además a que existen pocos estudios en la literatura que muestren que es posible obtener materiales activos basados en Au/SiO₂, se estudió también la incorporación de nanopartículas de oro en estas sílices mesoporosas modificadas con fósforo. Para ello se empleó un método coloidal para la incorporación de nanopartículas de oro y se propuso un tratamiento térmico final para disminuir el tamaño del metal y aumentar su dispersión. Los resultados más representativos de la investigación se muestran en este resumen.

2. Experimental

2.1. Preparación del soporte mesoporoso SBA-15

Los reactivos que se emplearon para llevar a cabo la preparación fueron los siguientes: tetraethyl ortosilicate (TEOS) (97%), Pluronic P123 Surfactant y ácido Clorhídrico (37%).

La preparación del soporte mesoporoso SBA-15, se llevó a cabo tras la modificación del método propuesto en la literatura [22], empleando la siguiente relación molar: 1 TEOS : 0,017 P123 : 6 HCl : 160 H₂O. Para la síntesis se disolvió P123 en una disolución acuosa de ácido clorhídrico, bajo agitación a 50°C. Tras la completa disolución del P123, se agregó TEOS gota a gota con agitación vigorosa. Una vez agregado, se cortó la agitación y se mantuvo el gel a 50°C durante 24 h. Pasado este tiempo se aumentó la temperatura a 80°C y se dejó 48 h más a esa temperatura. El sol obtenido se filtró y se lavó con abundante agua desionizada. Luego se secó toda la noche a 80°C y se calcinó a 550°C durante 6 h empleando una velocidad de calentamiento de 1°C/min

2.2. Incorporación de fósforo en la estructura SBA-15

Se emplearon los mismos reactivos usados en la síntesis del soporte mesoporoso SBA-15. Como precursores de fósforo se emplearon ácido fosfórico (85%) y fosfato amónico. Se usaron las siguientes relaciones molares: 1 TEOS : 0.017 P123 : 6 HCl : 160 H₂O : 0.5 P : 4 EtOH. De nuevo se preparó una disolución acuosa de HCl, donde se disolvió el P123 bajo agitación a 50°C. Paralelamente se preparó una disolución de TEOS y EtOH manteniéndose 2 h en agitación a

temperatura ambiente. Tras este tiempo se le adicionó una disolución acuosa con el precursor de fósforo (ácido fosfórico o fosfato amónico) y se dejó en agitación otras 2 h más. Esta nueva mezcla TEOS / EtOH / H₂O / precursor de P se agregó gota a gota a la primera mezcla HCl / P123 bajo agitación vigorosa. Tras la completa incorporación, se cortó la agitación y se mantuvo el gel a 50°C durante 24 h. Luego se aumentó la temperatura a 80°C y se mantuvo otras 48 h. Nuevamente el sol obtenido se filtró y se lavó con abundante agua desionizada y se secó toda la noche a 80°C, por último, se calcinó a 550°C durante 6 h usando una velocidad de calentamiento de 1°C/min

2.3. Incorporación de Au en el soporte mesoporoso SBA-15

Los reactivos empleados fueron: borohidruro de sodio (98%), polivinil alcohol PVA y ácido cloroaurico HAuCl₄.

Para la incorporación de Au en la SBA-15 modificada con fósforo se llevó a cabo la síntesis coloidal [26]. Se utilizaron las siguientes relaciones molares: 1 Au : 0,85 PVA : 10 NaBH₄ como agente reductor.

Se preparó una disolución del precursor de oro a la que se añadió PVA. Se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 20 min. Transcurrido este tiempo se adicionó el silicofosfato y se agregó gota a gota el agente reductor, NaBH₄. La mezcla se mantuvo en agitación durante 6 h. Luego se centrifugó a 18000 rpm durante 20 min. Esta operación se repitió de 2 a 3 veces, lavando con agua el sólido tras cada centrifugado, hasta que se observó la decoloración completa de la disolución de oro y la coloración rosa pálido del soporte. El sólido obtenido se filtró y se secó toda la noche a 100°C.

Por último, se llevó a cabo un tratamiento térmico a 150°C en una atmósfera de 10% de H₂/N₂ (100 mL/min de flujo total) durante 2 h, con una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Posteriormente se aumentó la temperatura a 300°C, con una velocidad de calentamiento de 2°C/min, en aire sintético (30 mL/min) durante 2 h más.

3. Resultados y discusión

Los resultados de DRX confirman la formación de la mesoestructura típica de la SBA-15 (Fig. 1). Se observan principalmente 3 picos de difracción, los cuales corresponden a los planos (100), (110) y (200) característicos de una disposición de poros

hexagonales bidimensionales bien definida [22]. Esta mesoestructura y arreglo de poros se confirma además por microscopia electrónica de transmisión TEM (Fig. 2).

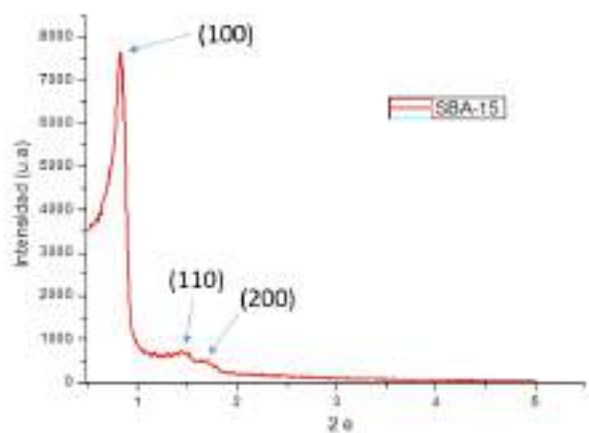


Figura 1. Difractograma de rayos X para la muestra SBA-15 sin modificar.

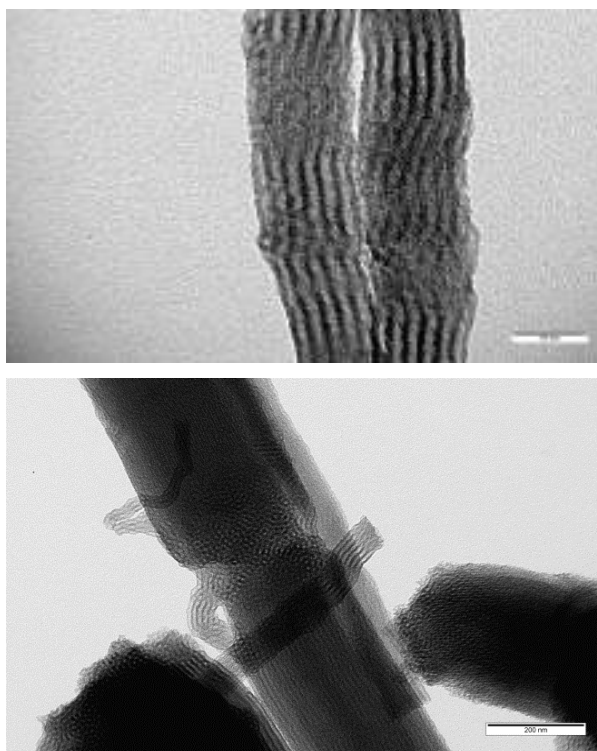


Figura 2. Micrografías TEM para la muestra SBA-15.

La figura 3 muestra la isoterma de adsorción/desorción de la SBA-15. Esta isoterma corresponde al tipo IV característica de los sólidos mesoporosos. La Tabla 1 resume las principales características texturales obtenidas de la isoterma de adsorción/desorción. En este caso el sólido sintetizado presenta una superficie de 895 m²/g, un volumen de poro de 6,2 m³/g y un diámetro de

promedio de poro de 1,2 nm. La superficie específica en este caso es más alta que la reportada en la literatura para sólidos SBA-15 preparados, con relaciones molares similares a las empleadas en este trabajo [22].

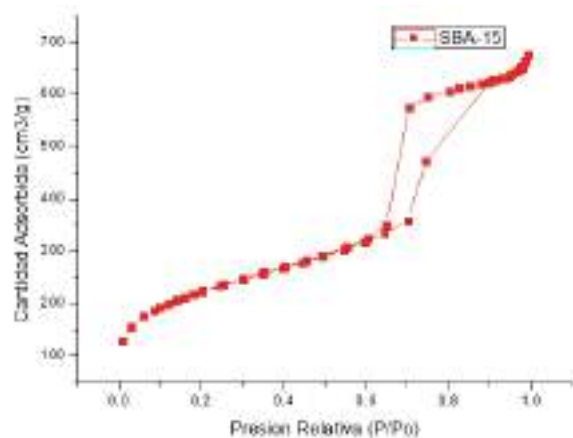


Figura 3. Isotherma adsorción/desorción de N₂ para la SBA-15 sin modificar.

Tabla 1. Superficie específica (S_{BET}), diámetro de poro (D_{poro}) y volumen de poro (V_{poro}) para los sólidos SBA-15 sin modificar y modificados con fósforo

| Muestra | S_{BET} (m ² /g) | D_{poro} (nm) | V_{poro} (cm ³ /g) |
|------------------------------|----------------------------------|--------------------|------------------------------------|
| SBA-15 | 895 | 1,20 | 6,2 |
| SBA-15 ácido fosfórico | 848 | 1,18 | 6,2 |
| SBA-15 fosfato amónico | 840 | 1,05 | 5,8 |

Tras la incorporación de fósforo en la SBA-15 se continúan observando los picos de difracción típicos de la mesoestructura de la SBA-15 (Fig. 4). Sin embargo, la intensidad de los picos de difracción disminuye con respecto al sólido sin modificar, siendo estos menos intensos en la muestra preparada a partir de fosfato amónico. Así el arreglo de poros hexagonales se ve menos afectado por el ácido fosfórico, que en principio conserva mejor la mesoestructura.

Los resultados de DRX sugieren que la incorporación de fósforo modifica de alguna manera la mesoestructura del sólido de la sílice mesoporosa y/o que esta no se encuentra tan

ordenada como en el sólido de referencia SBA-15. En ambos casos con fósforo se obtuvieron altas superficies específicas (tabla 1), muy superiores a los reportado para SiPOs [3,6]. Sin embargo, los valores de la Tabla 1 son menores con respecto al sólido sin modificar, lo que está de acuerdo con la modificación y/o pérdida de la mesoestructura tras la incorporación de fósforo sugerida por los resultados de difracción de rayos X. La mayor disminución de la superficie específica, del tamaño de poro y del volumen de poro observado para la muestra preparada con fosfato amónico, se debe seguramente a una mayor incorporación de fósforo que de alguna manera se aglomera y cubre los poros.

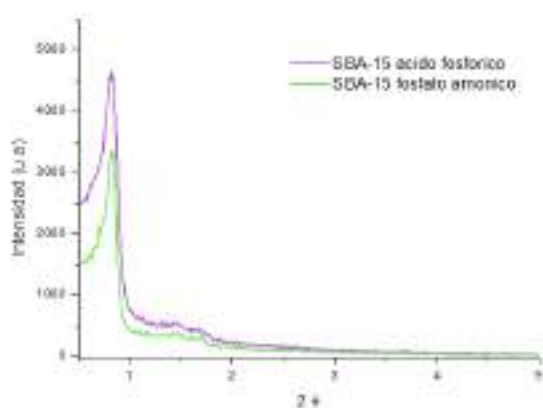


Figura 4. Difractograma de rayos X para muestras de SBA-15 modificadas con fósforo

La Tabla 2 muestra los resultados de fluorescencia de rayos X en % en peso atómico para los sólidos SBA-15 modificados con fósforo.

Tabla 2. Fluorescencia de rayos X para las muestras SBA-15 modificadas con fósforo expresadas en porcentaje atómico

| Muestra | % O | % P | % Si |
|------------------------|-------|------|-------|
| SBA-15 ácido fosfórico | 53,25 | 0,32 | 46,43 |
| SBA-15 fosfato amónico | 52,29 | 2,08 | 45,63 |

Se observa que la incorporación de fósforo se favorece cuando se emplea fosfato amónico en lugar de ácido fosfórico. En este caso se logró la incorporación de 2,08% en peso de fósforo frente a 0,32% en peso de fósforo usando ácido

fosfórico. Estos valores corresponden a relaciones molares de Si:P de 24:1 partiendo de fosfato amónico frente a una relación molar de Si:P de 160:1 usando ácido fosfórico. La menor incorporación de fósforo cuando se empleó ácido fosfórico seguramente se debió a que parte de la mezcla TEOS/EtOH/H₂O/H₃PO₄ hidrolizó durante la agitación, lo cual afectó la homogeneidad de la disolución y la adición gota a gota a la mezcla P123/HCl. Aunque la cantidad de fósforo incorporado en la SBA-15 es relativamente pequeña frente a lo que se incorpora en materiales como los SIPOs, la ruta de síntesis empleada en este trabajo es prometedora debido a que se sustituye parte de Si por P y se mantiene la alta superficie específica de la SBA-15, su mesoestructura y porosidad. La mejor ruta de síntesis fue aquella partiendo de la mezcla de fosfato amónico /EtOH y adicionándola gota a gota en la disolución P123/HCl.

Para ampliar las vías catalíticas de aplicabilidad de la SBA-15 modificada con fósforo, se estudió la incorporación de nanopartículas de oro siguiendo la ruta coloidal. En este caso se obtuvieron nanopartículas de oro soportadas en sílices mesoporosas con estructura SBA-15 y modificadas con fósforo con altas superficies específicas. El tamaño promedio de las nanopartículas de oro estuvo entre 2 y 5 nm. Estos valores concuerdan con el color rosa pálido final observado en el sólido. El uso de una corriente de hidrógeno a 150°C previo a la calcinación en atmósfera de aire sintético, favoreció la disminución de tamaño de las nano partículas de oro y se garantizó además la correcta eliminación de los restos de PVA.

4. Conclusiones

Se sintetizaron sílices mesoporosas con estructura SBA-15 modificadas con fósforo, como alternativa a los típicos conductores protónicos SIPOs discutidos en la literatura. La incorporación de nanopartículas de oro de tamaños entre 2 y 5 nm también se realizó siguiendo el método coloidal. Se favorecieron la disminución de tamaño y dispersión de las nanopartículas de oro empleando un tratamiento térmico con H₂ y con aire sintético.

Los sólidos tipo SBA-15 mostraron superficies específicas muy altas en comparación con los valores reportados para los SIPOs, haciéndolos interesantes como soportes para diferentes reacciones catalíticas en donde la conductividad protónica, favorecida por la formación de los enlaces Si-O-P, sea importante. El sólido más

prometedor fue aquel preparado a partir de una mezcla de fosfato amónico y EtOH, en donde se logró una alta incorporación de átomos de fósforo.

5. Agradecimientos

Al Ministerio Español de Economía y Competitividad (ENE2012- 37431-C03-03) por su apoyo económico, cofinanciado por fondos FEDER de la Unión Europea y de la Junta de Andalucía (TEP-8196).

6. Referencias

- [1] M. González Castaño, S. Ivanova, O. H. Laguna, L. M. Martínez Tejada, M. A. Centeno, J. A. Odriozola. *Appl. Catal. B: Environmental* 200 (2017) 420.
- [2] T. Ramírez Reina, S. Ivanova, O. H. Laguna, M. A. Centeno, J. A. Odriozola. *Appl. Catal B: Environmental* 197 (2016) 62.
- [3] Ph. Massiot, M. A. Centeno, I. Carrizosa, J. A. Odriozola. *J. Non-Cryst. Solids* 292 (2001) 158.
- [4] M. Nogami, R. Nagao, C. Wong, T. Kasuga, T. Hayakawa. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9468.
- [5] A. Matsuda, T. Kanzaki, Y. Kotani, M. Tatsumisago, T. Minami. *Sol. State Ionics* 139 (2001) 113.
- [6] Y. K. Kim, R. E. Tressler. *J. Mater. J. Mat. Science* 29 (1994) 2531.
- [7] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [8] W. Zhao, J. Gu, L. Zhang, H. Chen, J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8916.
- [9] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [10] X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1763.
- [11] S. A. Quintella, R. M. A. Saboya, D. C. Salmin, D. S. Novaes, A. S. Araújo, M. C. G. Albuquerque, C. L. Cavalcante Jr, *Renew. Energy* 38 (2012) 136.
- [12] M. Guan, W. Liu, Y. Shao, H. Huang, H. Zhang. *Microporous Mesoporous Mater.* 123 (2009) 193.
- [13] A. Katiyar, S. Yadav, P. G. Smirniotis, N. G. Pinto, *J. Chromatogr. A* 1122 (2006) 13.
- [14] A. Salis, M. S. Bhattacharyya, M. Monduzzi, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 7996.
- [15] V. S. Lin, C. Y. Lai, J. Huang, S. A. Song, S. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2009) 11510.
- [16] Y. Li, G. Zhou, C. Li, D. Qin, W. Qiao, B. Chu, *Colloids Surf. A* 341 (2009) 79.
- [17] L. B. Fagundes, T. G. F. Sousa, A. Sousa, V. V. Silva, E. M. B. Sousa, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 3496.
- [18] A. Sousa, D. Maria, R. Sousa, E. Sousa, J. Mater. Sci 45 (2010) 1478.
- [19] J. Zhao, F. Gao, Y. Fu, W. Jin, P. Yang, D. Zhao, *Chem. Commun.* 7 (2002) 752.
- [20] T. Yasmin, K. Müller, K. *Chromatogr. A* 1218 (2011) 6464.
- [21] X. Liu, L. Li, Y. Du, Z. Guo, T. T. Ong, Y. Chen, S. C. Ng, Y. Yang, *J. Chromatogr. A.* 1216 (2009) 7767.
- [22] S. M. Lopes dos Santos, K. A. Barros Nogueira, M. de Souza Gama, J. D. Ferreira Lima, I. J. da Silva Junior, D. C. Silva de Azevedo. *Microp. Mesop. Mat.* 180 (2013) 284.
- [23] C. J. Brinker, G.W.S., *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing.* Academic Press, Boston, MA, (1990).
- [24] R. D. Gonzalez, T. Lopez, R. Gomez., *Catal. Today*, 35 (1997) 293-317.
- [25] Pajonk, G.M., *Catal. Today*, 35 (1997) 269.
- [26] C. Megías-Sayago, L. F. Bobadilla, S. Ivanova, A. Penkova, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, *Catal. Today* 279 (2017) 148.

AVALIAÇÃO DO USO DE PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO MCM-41 IMPREGNADAS COM AMINAS PARA REMOÇÃO DE CO₂

Juliana Soares de Sousa^a, Meiry Gláucia Freire Rodrigues^b, Genaro Zenaide Clericuzi^{a,*}

^a Universidade Federal da Paraíba/Departamento de Engenharia Química, João Pessoa, Brasil

^b Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais/ Departamento de Engenharia Química/ Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Brasil

*E-mail: meiry.rodrigues@ufcg.edu.br

Resumo

Emissões associadas ao petróleo e gás natural incluem as fugas de CO₂ durante a cadeia produtiva, produtos da etapa de refino, e da queima de combustíveis fósseis para a geração de energia, sendo ela responsável por 90% das emissões somente nas refinarias. Materiais mesoporosos impregnados com aminas tornaram muito atraentes no meio científico devido às características facilitadoras de captura de CO₂. Desta forma, foi sintetizado material mesoporoso MCM-41, que foi impregnado com pentaetileno-hexamina (PEHA) para ser avaliado como suporte para a remoção de CO₂. A sua caracterização envolveu análises de DRX, FT-IR, TG/DTG e BET para confirmar suas propriedades estruturais. Para medir a capacidade de adsorção do CO₂, utilizou-se um microadsorvedor acoplado à uma suspensão magnética para gerar isotermas experimentais de adsorção. O MCM-41 obteve a maior capacidade de captura máxima, de 11,99 mmol/gads, e isoterma favorável para uso em processos cíclicos. Os suportes impregnados com aminas obtiveram capacidade de captura inferiores, pois apesar de serem controlados pela cinética da reação, sob baixas temperatura de 25°C a alta aglomeração dos grupos volumosos de aminas dificultou o acesso das moléculas de CO₂ aos sítios ativos. Entretanto, suas isotermas se mostraram adequadas para uso em processos operados sob altas pressões.

Palavras chave: Captura de CO₂, MCM-41, aminas.

Abstract

Emissions associated with oil and natural gas include CO₂ leakage during the production chain, refining products, and the burning of fossil fuels for energy generation, which accounts for 90% of the emissions in a refinery only. Mesoporous materials impregnated with amines have become very attractive in the scientific environment due to their facilitating characteristics of CO₂ capture. Hence, the mesoporous material MCM-41 was synthesized and subsequently impregnated with pentaethylenehexamine (PEHA) to be evaluated as a support for CO₂ adsorption. Its characterization involved analyzes of XRD, FT-IR, TG / DTG and BET to confirm its structural properties. To measure the adsorption capacity of CO₂, a microadhesive coupled to a magnetic suspension was used to generate experimental adsorption isotherms. MCM-41 obtained the highest maximum capture capacity of 11.99 mmol / gads and a favorable isotherm for use in cyclic processes. The amine-impregnated supports obtained lower capture capacity because, despite being controlled by the kinetics of the reaction, at low temperatures of 25°C the high agglomeration of the amine bulky groups made difficult the access of the CO₂ molecules to the active sites. However, its isotherms proved to be suitable for use in processes operated under high pressures.

Keywords: CO₂ capture, MCM-41, amines.

1. Introdução

O dióxido de carbono (CO₂) é um composto com [1], a quantidade total de CO₂ no planeta era constante e sua distribuição pelas camadas da atmosfera era balanceada até o advento da Revolução Industrial. Desde então, o crescimento populacional, assim como a industrialização dos países, ocasionou um aumento na demanda de energia proveniente de combustíveis fósseis, sendo estes a principal causa da emissão essencial para a realização do processo de fotossíntese, conferindo desta forma sua importância para a manutenção da vida na Terra. De acordo de CO₂ na atmosfera [2].

Apesar do Brasil emitir menos gases poluentes comparado a maioria dos outros países, o dióxido de carbono contabiliza 90% [3] dos gases de efeito estufa emitidos pelo país [4]. Somando-se a isto o quadro hidrológico desfavorável e o aumento do consumo de energia dos setores residencial e comercial, houve um consequente aumento da participação dos combustíveis fósseis na matriz energética brasileira [5].

Deste modo, o desenvolvimento de métodos efetivos para a captura e sequestro de CO₂ provenientes de combustíveis fósseis é de extrema importância [6], pois possibilita o seu uso com menor dano ao meio ambiente enquanto fontes alternativas são desenvolvidas e gradualmente implementadas.

Neste cenário, os materiais mesoporosos e suas características facilitadoras de captura de CO₂ os tornaram muito atraentes no meio científico [7]. Em especial, as peneiras moleculares de sílica, MCM-41 e MCM-48, impregnadas com aminas, possuem nível de captura 30 vezes maior que a sua estrutura sem modificação [8]. Para sintetizar estes materiais, o método de impregnação por via úmida se mostra como método simples, barato e eficiente na incorporação de grupos na superfície interna dos materiais mesoporosos.

Este trabalho possui o intuito de sintetizar adsorventes do tipo MCM-41 e funcionalizá-los com aminas, de modo a estudar a eficiência do uso de peneiras moleculares na captura de dióxido de carbono, utilizando um microadsorvedor acoplado à uma suspensão magnética para gerar isotermas experimentais de adsorção.

2. Experimental

2.1. Síntese e Impregnação do material mesoporoso MCM-41

A síntese da MCM-41 foi feita adaptando-se o método de síntese hidrotérmica de [9]. Primeiro, preparou-se uma solução aquosa de TMAOH e CTMABr à 50°C e constante agitação por duas horas à temperatura ambiente e então envelhecida por 24h. O gel formado é inserido em autoclave, levada à estufa por 48h à 150°C sob pressão autógena e circulação de ar. Ao término da síntese o sólido foi lavado com água destilada e seco em estufa à 100°C. Em seguida foram calcinados em mufla à 550°C por 6h.

O material mesoporoso foi impregnado pelo método de impregnação por via úmida. Inicialmente as amostras são secas a 100°C durante duas horas. Então prepara-se soluções da pentaetilenohexamina 0,5M usando etanol como solvente. Pesa-se a massa do suporte seco. Depois mede-se os volumes das soluções de aminas necessários para obter os carregamentos, 25% de amina, desejados e os agita em 10 mL de etanol até dissolução. Em seguida, adiciona-se lentamente a massa do suporte pesado sobre o novo volume de solução etanólica e agita-se por 2 h em temperatura ambiente. A solução é decantada de um dia para o outro e por fim, o solvente é evaporado em estufa à 80°C.

2.2. Caracterização dos materiais

Difratometria de Raios-X

Para analisar as propriedades de estrutura do suporte foram realizadas difratometrias de raios X com um difratômetro da Bruker, modelo D8 Advance Davinci em uma varredura angular de 1 a 10°. Utilizou-se radiação de CuK α e filtro de níquel com voltagem de 40kV e corrente de 40mA. O feixe de raios X foi defasado em relação à amostra em uma velocidade de 0,5 min⁻¹ e passo de 0,02°.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção das amostras calcinadas e não calcinadas foram obtidos na região do infravermelho médio entre 500-4000 cm⁻¹. O equipamento utilizado foi do modelo Vertex 70 da Bruker, sendo o KBr o meio dispersante.

2.3. Ensaios de adsorção de CO₂

Para determinação da capacidade de adsorção de CO₂ do adsorvente utilizou-se um microadsorvedor acoplado a uma suspensão magnética, da Rubotherm, para gerar isotermas experimentais de adsorção. A metodologia de análise consistiu na medida da massa do adsorvente à proporção que ocorre o fenômeno de adsorção do adsorvato, sendo executada

basicamente em quatro etapas: medida do efeito do empuxo sem amostra, reativação da amostra, medida do efeito do empuxo com amostra e medida da massa adsorvida.

Foi utilizado 1g de MCM-41 no ensaio, que foi ativado com fluxo gasoso de gás hélio a fim de retirar as moléculas fisissorvidas e impurezas. A temperatura de ativação do MCM-41 sintetizado foi de 120°C, haja vista que sua análise térmica apontou dessorção de água de sua superfície à esta temperatura e estabilidade térmica do material. Após estabilização da massa o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e mantido sob vácuo. A medição da massa adsorvida foi executada numa faixa de pressão de 1-30 bar à 25°C. A seguir, os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir (Equação 1) segundo uma regressão não linear.

$$q = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (1)$$

Sendo, q = Capacidade de adsorção; q_m = Capacidade de adsorção máxima; K = Parâmetro relacionado à energia de ligação entre adsorbato e adsorvente e C_e = Concentração do adsorbato (ou pressão).

3. Resultados e discussão

A Figura 1 e 2 mostram os difratogramas das amostras de MCM-41 como não-calcinado e calcinado, respectivamente. Em ambas as amostras os quatro picos característicos do MCM-41 referentes aos planos (100), (110), (200) e (210) estão presentes, sugerindo a formação da fase hexagonal com alta organização dos canais mesoporosos [9].

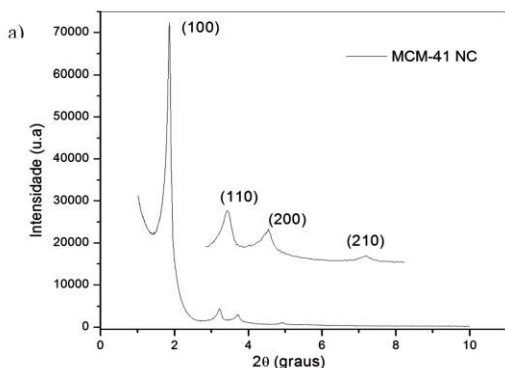


Figura 1. Difratograma de raios X da amostra de MCM-41-não calcinada.

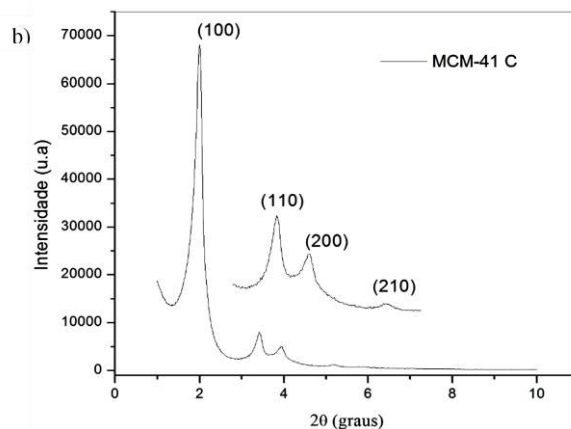


Figura 2. Difratograma de raios X da amostra de MCM-41-calcinada.

Com base nos difratogramas de raios X observamos que houve um deslocamento do ângulo 2θ referente ao pico de reflexão do plano (100) de 1,858 para 1,987 na amostra calcinada. O valor do parâmetro de rede na amostra calcinada foi menor, o que pode estar relacionado à condensação dos grupos silanóis e à contração da rede de sílica. Também observamos que a intensidade do pico de reflexão do plano (100) foi menor na amostra calcinada, mas que a intensidade dos picos de um modo geral aumentou. Isso já era esperado, pois a liberação dos canais porosos através da calcinação resulta em maior contraste de densidade eletrônica, resultando em maior reflexão dos raios X. Este resultado implica em um maior ordenamento estrutural do material.

Na Figura 3 se encontram os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), para verificar a eliminação completa do direcionador orgânico CTMA+ contido nos poros da peneira sintetizada:

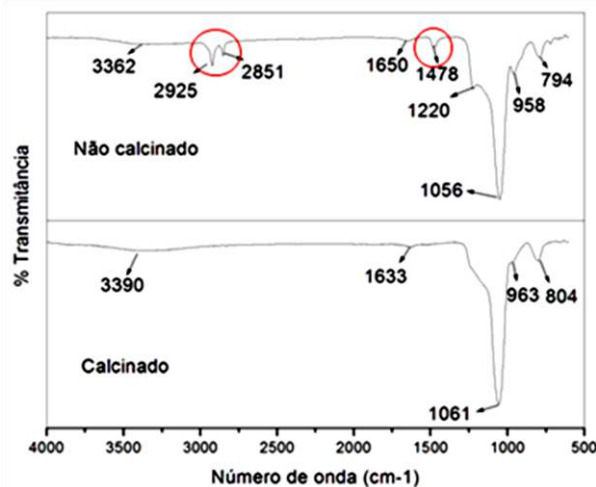


Figura 3. Espectro de infravermelho para MCM-41 não calcinado e calcinado.

Verifica-se que na amostra não calcinada estão presentes duas bandas em 2925 e 2851 cm^{-1} referentes aos estiramentos das ligações C-H (CH_2 e CH_3) presentes no surfactante. Encontra-se também banda de deformação das ligações em 1478 cm^{-1} . Em 3362 cm^{-1} encontra-se a banda referente as hidroxilas presentes na água adsorvida e grupos silanóis na superfície. Às moléculas de água, acompanha-se uma banda em 1650 cm^{-1} em relação à vibração de deformação. Já as bandas de absorção em 1056 e 1220 cm^{-1} se referem à vibração de estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si. Percebe-se que a banda em 1220 cm^{-1} fica menos resolvida quando os materiais são calcinados devido ao deslocamento da banda de 1056 cm^{-1} em direção a maiores números de onda. Em 958 cm^{-1} encontra-se vibrações do grupo Si-OH e em 650-795 cm^{-1} picos de absorção de sílica livre. A amostra calcinada deve apresentar as mesmas características da não calcinada, exceto pelas bandas dos grupos orgânicos. Logo, a eliminação do direcionador orgânico CTMABr foi confirmada. O espectro também se assemelha com os dados espectrais do MCM-41 de [10], assegurando a sua formação.

Os padrões de difratometria para as amostras impregnadas com 25% de amina estão indicadas na Figura 4. Observa-se que o perfil geral da difratometria se manteve, agora somente com três picos, referentes aos planos 100, 110 e 200. Além dos ângulos 2θ serem deslocados levemente para a esquerda, a resolução dos picos reduziu-se em intensidade consideravelmente, levando ao desaparecimento completo dos picos de maior ângulo. O preenchimento dos poros do suporte com as aminas, leva a um espalhamento de elétrons menor durante a execução do teste, o que se reflete nos deslocamentos de ângulo e redução de intensidade observados.

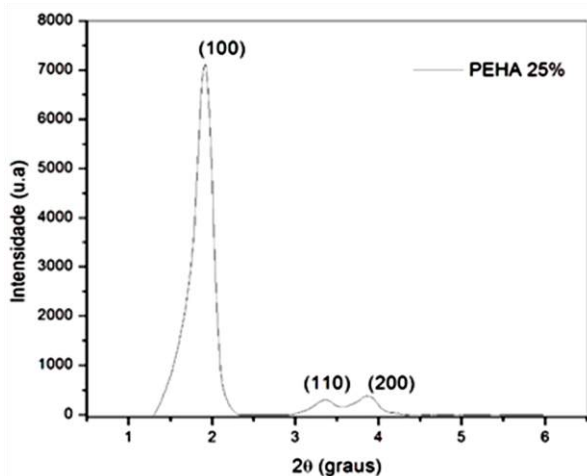


Figura 4. Difratograma de raios X da amostra PEHA 25%.

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada para confirmar a presença da pentaetilenohexamina. A partir da observação de seus espectros, observa-se o aparecimento das bandas 1481 cm^{-1} e 1637 cm^{-1} , referentes ao estiramento vibracional dos grupos C-N, e às vibrações de deformação dos grupos -NH- e -NH₂ para o adsorvente com 25% de amina. A Figura 5 exibe os espectros de infravermelho das amostras PEHA 25% comparada com uma amostra de MCM-41 calcinado com umidade adsorvida em sua superfície.

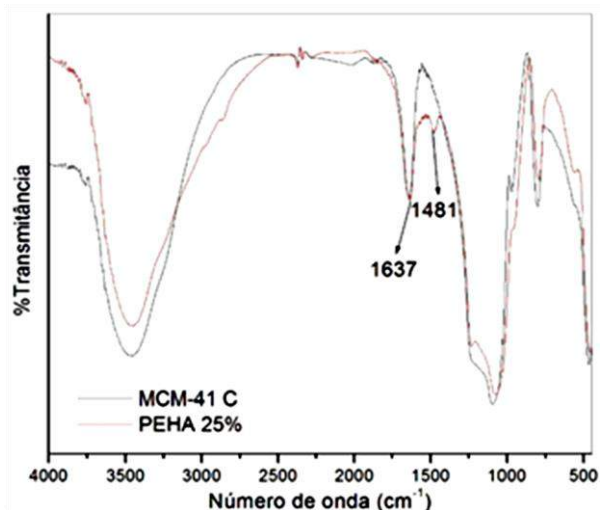


Figura 5. Espectro de infravermelho para MCM-41 calcinado e PEHA 25%.

A Figura 6 representa a isoterma de adsorção de CO_2 do MCM-41 calcinado, assim como os parâmetros ajustados ao modelo de Langmuir, em um fluxo de 100% CO_2 à 25°C. Os pontos são os dados experimentais e a curva representa o modelo de Langmuir melhor ajustado aos dados.

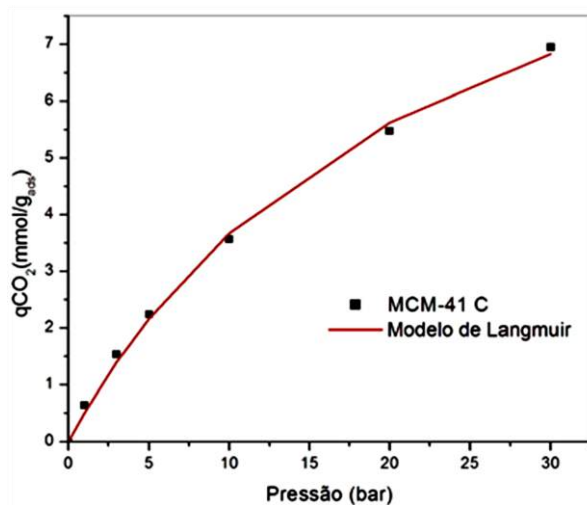


Figura 6. Isoterma de adsorção de CO_2 à 25°C pelo MCM-41

O alto coeficiente de correlação da curva (r^2) de 99,783% aponta que o modelo de Langmuir se ajustou bem aos dados experimentais. Neste experimento, o soluto é o gás CO_2 , e o modelo indica que sua capacidade adsorptiva máxima é de 11,99665 $\text{mmol/g}_{\text{ads}}$.

Já o parâmetro de Langmuir, K , é a razão entre as velocidades de adsorção e de dessorção, $\frac{K_a}{K_d}$. Ele está relacionado à energia de adsorção e é dependente da temperatura. O fato deste ensaio para o MCM-41 sintetizado resultar em baixo valor para o parâmetro de Langmuir, $0,04405 \text{ bar}^{-1}$, mostra que a velocidade de dessorção é muito mais rápida que a de adsorção. Isto decorre das ligações entre o gás e o suporte serem fracas, provenientes de fisissorção, e por isso o alcance da capacidade máxima de adsorção ocorre somente sob altas pressões. Este comportamento se reflete na curva do modelo ajustado aos dados experimentais, que atinge seu máximo sob altas pressões.

Analisando-se o perfil da isoterma, observa-se que a mesma possui um incremento gradual das quantidades adsorvidas. De acordo com [11], este perfil é viável para ser aplicado em um processo cíclico e dinâmico com dessorção sob vácuo. Este resultado é relevante para a captura de CO_2 , pois após o carregamento do suporte com gás, ele deve ser regenerado para ser aplicado novamente em um novo ciclo de adsorção, o que poderia ocorrer em um processo do tipo VPSA (*Vacuum Pressure Swing Adsorption*).

A Figura 7 representa as isotermas de adsorção de CO_2 em MCM-41 impregnado com PEHA à carregamentos de 25% w.t, em fluxo de 100% CO_2 à 25°C

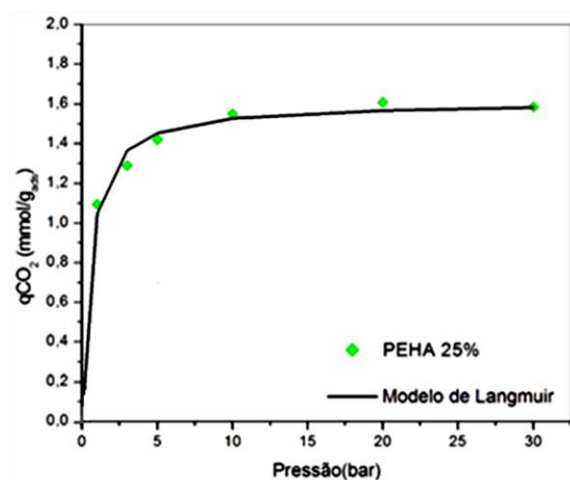


Figura 7. Isotherma de adsorção de CO_2 à 25°C pelo MCM-41 impregnado com amina.

O coeficiente de correlação do modelo de Langmuir aos dados experimentais foi de 99,425% para a amostra PEHA 25%, indicando novamente alto grau de fidelidade ao ensaio experimental.

Analisando-se a Figura 7, nota-se que a inserção de polietileno-hexamina nos poros do adsorvente causou uma mudança no seu perfil de adsorção, comparado ao adsorvente calcinado. Ao invés de obter aumento da fração adsorvida de CO_2 gradualmente, agora tem-se um comportamento pseudo-Langmuir, em que há uma rápida e alta taxa de adsorção nas pressões baixas com posterior estagnação, indicando saturação do adsorvente. Ou seja, o suporte impregnado com amina apresentou isoterma retangular, como predito por [12]. Estes resultados estão de acordo com os perfis encontrados por [13] e [14].

A Figura 8 representa as isotermas de adsorção de CO_2 em MCM-41 impregnado com PEHA à carregamento de 25% w.t, em fluxo de 25% CO_2 e 75% N_2 à 25°C.

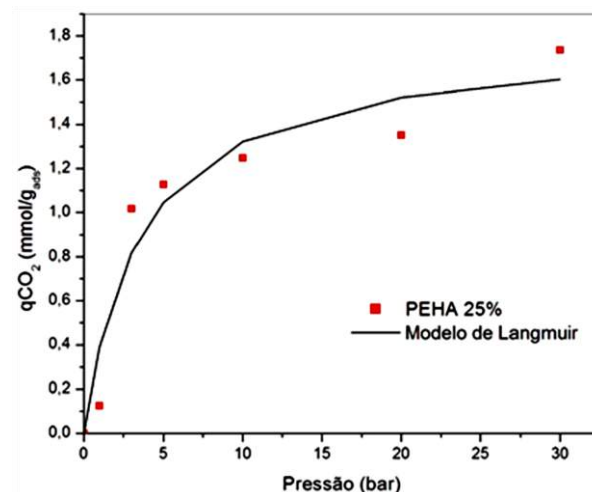


Figura 8. Isotherma de adsorção de CO_2 com PEHA 25% em corrente de 25% CO_2 e 75% N_2 .

Através deste ensaio é possível avaliar a seletividade do suporte frente a CO_2 . Obteve-se coeficiente de correlação entre o modelo teórico de Langmuir e os dados experimentais de 93,18%. O parâmetro de Langmuir encontrado foi de $0,27937 \text{ bar}^{-1}$, e a capacidade de adsorção máxima foi $1,79441 \text{ mmol/g}_{\text{ads}}$. Analisando os valores dos parâmetros encontrados, tem-se que o K encontrado foi da ordem de 10x maior comparado ao MCM-41 sem impregnação, mostrando mais uma vez que a adsorção ocorreu via ligações fortes de quimissorção, com taxa maior de adsorção. Quando comparado ao valor das isotermas de adsorção com corrente 100% de CO_2 , o valor é menor, pois apesar das aminas terem afinidade alta com o CO_2 , a quantidade de

moléculas de CO₂ disponível para ligação é menor comparado à mesma quantidade de sítios ativos, e então a taxa de adsorção é mais lenta. Apesar da velocidade da adsorção ser mais lenta, a quantidade de moléculas de CO₂ capturadas foi até mesmo maior, mostrando a alta seletividade deste adsorvente quanto ao CO₂.

4. Conclusões

As análises de difração de raios X demonstraram que as peneiras moleculares MCM-41 apresentaram picos característicos da estrutura MCM-41, evidenciando formação da estrutura bem definida de mesoporos. Em relação às análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, comprovou-se a eficiência da retirada do direcionador presente da estrutura da peneira molecular MCM-41.

Os resultados demonstram que os dois modelos descrevem bem as curvas de equilíbrio, sendo que o modelo de Langmuir possui coeficiente de correlação mais elevado.

Foi possível confirmar que a calcinação reduz a capacidade de adsorção máxima da amostra, uma vez que o direcionador presente na amostra não-calcinada, interage com diferentes grupos funcionais, presentes na estrutura do corante reativo azul BF-5G.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelo suporte financeiro, ao CETENE, Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) e a Universidade Federal da Paraíba.

6. Referências

[1] Yang, S.T.; Kim, J.; Ahn, W.S. *Microporous and Mesoporous Materials*, 135, 90-94, 2010.
[2] Chatti, R.; Bansawal, A.K.; Thote, J.A.; Kumar, V.; Jadhav, P.; Lokhande, S.K.; Biniwale, R.B.; Labhsetwar, N.K.; Rayalu, S.S. *Microporous and Mesoporous Materials*. 121, 84-89, 2009.
[3] Elkamel, A., Ba-shammakh, M., Douglas, P., Croiset, E. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 760-776, 2008.

[4] Chen, C.; Son, W. J.; You, K. S; Ahn, J. W.; Ahn, W. S. *Chemical Engineering Journal*, 161, 46-52, 2010.
[5] Franchi, R.; Harlick, P.J.E.; Sayari, A. *Studies in surfaces science and catalysis*, 156, 879-886, 2005.
[6] Costa, I. V. L., 2009. *Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético)- COPPE, UFRJ, Brasil*.
[7] Ntiamoah, A.; Ling, J.; Xiao, P.; Webley, P.A.; Zhai, Y. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55, 703-713, 2016.
[8] Song C., *Catalysis Today*, 115: 2–32. 2006.
[9] Barbosa, M.N. 104f, 2009. *Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009*.
[10] Basumatary, A.K., Kumar, R. V., Ghoshal, A.L., Pugazhenti, G.. *Journal of Membrane Science* , 475, 521–532, 2015.
[11] Stragliotto, F.M.; Pereira, A.C.; Bezerra, D.O.; Azevedo, D.C.S. *VIII COBEC-IC*; 2009 Jul 27-30.
[12] Riboldi, L., Bolland, O. *Energy Procedia*, 114, 2390-2400, 2017.
[13] Ahmed, S.; Ramli, A.; Yusup, S. *Fuel Processing Technology*, 167, 622-630, 2017.
[14] Cavenati, S.; GRANDE, C.A.; RODRIGUES, A.E. *Journal of Chemical Engineering*, 49, 1095-1101, 2004.

EFFECTO DEL AGUA DE REHIDRATACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS Mg(Al)O SINTETIZADOS POR COMBUSTIÓN Y SU INFLUENCIA CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE CIANOETILACIÓN DE ALCOHOLES

Alejandra Santana-Cruz^{a,*}, Adrián Moran-Velázquez^a, Jorge Flores-Moreno^{a,*}, María de Jesús Martínez-Ortiz^b, Ariel Guzman-Vargas^b, Enrique Aduna-Espinosa^a

^aLaboratorio del Área de Química de Materiales, Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

^bLaboratorio de Investigación en Materiales Porosos, Catálisis Ambiental y Química Fina, UPALM, ESQUIE Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México.

*E-mail: sca@correo.azc.uam.mx

Resumen

La síntesis de los óxidos mixtos MgAl(O), se realizó mediante el método de combustión, en el cual una solución de nitratos Mg²⁺ y Al³⁺ con glicina se hace reaccionar a temperaturas elevadas, la reacción ocurre en una mufla a una temperatura de 450 °C. El proceso de obtención de hidróxidos dobles laminares (HDL) mediante rehidratación de óxidos mixtos, ocurrió en un reactor de lecho fijo en forma de U, realizando un estudio sobre la influencia de la cantidad de agua en el proceso de rehidratación. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron, difracción de rayos-X, y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Este material en su forma de HDL presenta sitios básicos de Brønsted y ácidos de Lewis, por lo que puede ser evaluada en la reacción de cianoetilación de alcoholes. En cuanto a la reacción de cianoetilación, se presentaron conversiones mayores al 90 % a las 2 h, siendo ligeramente mejor el sólido con relación Mg/Al = 2

Palabras clave: Óxidos Mixtos, combustión, rehidratación, cianoetilación.

Abstract

The synthesis of mixed oxides MgAl(O), was made by the combustion method, in which a solution of nitrates Mg²⁺ and Al³⁺ with glycine react at high temperature, the reaction takes place in a muffle at 450 °C of temperature. The obtaining process of layered double hydroxides (LDH) by rehydration of mixed oxides, was made in a fixed bed reactor in U-shape, conduct a study on the influence of the amount of water in the rehydration process. The characterization techniques were X-ray diffraction, and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). This material in its LDH shape has basic sites of Brønsted and acid sites of Lewis, so they can be evaluated in the cyanoethylation reaction of alcohols. Finally, the cyanoethylation reaction, it presents conversions greater than 90% at a time of 2 h, being slightly better the solid with Mg/Al = 2 relation.

Keywords: Mixed oxides, combustion, rehydration, cyanoethylation.

1. Introducción

Recientemente el método de combustión ha emergido como una importante técnica para la síntesis y procesamiento de cerámicos avanzados, entre ellos óxidos mixtos de Mg y Al. De acuerdo a la naturaleza de los reactantes, elementos o compuestos y la exotermicidad, la síntesis por combustión tiene distintas variantes entre ellas: síntesis por combustión autopropagada a altas temperaturas [1], síntesis por combustión a baja temperatura [2], síntesis de solución en combustión, entre otros [3].

La síntesis de óxidos mixtos de Mg y Al para formar una estructura tipo espinela ($MgAl_2O_4$) mediante el método de solución en combustión ha sido reportada, variando el tipo de combustible [4] o incluso usando mezcla de combustibles [5-6]. Cambiar el tipo de combustibles le proporciona características fisicoquímicas diferentes al material.

En literatura se ha reportado la síntesis exitosa de óxidos mixtos por el método de solución en combustión usando sacarosa como combustible. Dado que la entalpía requerida para la formación de enlaces Mg-O es menor a aquella necesitada para la formación de enlaces Al-O, en ausencia de combustible o con deficiencia de él, se generan defectos en la creación de los óxidos mixtos, generando fases de óxido de magnesio, pero con la cantidad adecuada de combustible y debido a que la capacidad calorífica del óxido de magnesio es relativamente baja (47-53 J/ K mol), este material requiere poca energía para incrementar su temperatura, en consecuencia se incrementa la vibración en la red y esto permite la incorporación de átomos de Al, un óxido mixto es el resultado, precursor para la formación de hidrotalcitas por hidratación [7]

En la literatura se puede encontrar que óxidos mixtos de Mg y Al, son transformados con relativa facilidad a su forma de hidrotalcitas por su efecto memoria y su estabilidad estructural [8], si la estructura no es regenerada de manera correcta se presenta la forma periclase típica de los óxidos mixtos de Mg y Al, en las hidrotalcitas frescas, la región interlaminar está ocupada normalmente por aniones como carbonatos e hidróxidos, sin embargo, se ha encontrado mejor actividad catalítica cuando la región interlaminar está ocupada por aniones OH^- , esto se logra rehidratando.

El proceso de rehidratación se puede llevar a cabo por distintos métodos, como reconstrucción en fase líquida o intercambio directo de iones en un HDL ya sintetizada [9], el método usual consiste en

poner un flujo de agua descarbonatada en una corriente de N_2 en diferentes periodos de tiempo.

En la reconstrucción se aíslan los óxidos mixtos de carbonatos en una corriente inerte, normalmente de nitrógeno, y se rehidratan para contener solamente OH^- [10-11] este tipo de material se conoce como meixnerita, materiales tipo meixnerita o hidrotalcitas activadas [12]

Este trabajo pretende explorar el método de solución en combustión como una alternativa en la síntesis de materiales tipo meixnerita, un derivado de las hidrotalcitas con mayor potencial básico y su aplicación en la reacción de cianoetilación de alcoholes.

2. Experimental

2.1 Síntesis de óxidos mixtos de Mg y Al

La preparación de los óxidos mixtos se realizó con el método de solución en combustión reportado por Dávila y colaboradores [7]. Como precursores se usaron nitrato de aluminio noahidratado [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] y nitrato de magnesio hexahidratado [$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$], como combustible se utilizó glicina [$C_2H_5NO_2$] [13], la cantidad de combustible deseada se calcula con el método reportado en la literatura [14], de manera general se ocupando un ligero exceso que compensa posibles pérdidas. Una vez obtenida la solución que contiene al combustible y las sales metálicas, se evaporó el exceso de agua hasta que el líquido adquirió un aspecto de gel. Posteriormente el gel se introdujo en una mufla precalentada a 450 °C, la mezcla hizo autoignición al cabo de unos segundos liberando una gran cantidad de gases, su volumen aumentó y se formó un sólido de textura espumosa. Para remover los posibles restos carbonosos se necesitó moler el material y hacer un tratamiento térmico a 450 °C en una mufla durante 12 h que los eliminó.

2.2 Obtención de óxidos mixtos rehidratados

La obtención de óxidos mixtos rehidratados se hizo en un reactor de lecho fijo en forma de U equipado de una placa porosa para colocar el sólido en estudio. Durante el proceso de rehidratación, el reactor se introdujo en un horno tubular para mantener al sólido a 80 °C. El agua de rehidratación (X, Y, Z... mL) se colocó por un extremo del reactor, este flujo mantuvo un porcentaje de humedad relativa y gracias al flujo de nitrógeno ésta es arrastrada en forma de vapor y llevada hacia el sólido.

2.3 Técnicas de caracterización

La caracterización estructural por difracción de rayos-X (XRD) se llevó a cabo en un difractómetro Philips X'PERT PRO, las muestras se analizaron en forma de polvo en un intervalo de 4 a 80 en 2θ . Los espectros de infrarrojo (FTIR) se obtuvieron en un espectrofotómetro NICOLET MAGNA IR 750.

2.4 Evaluación catalítica

La evaluación catalítica se llevó a cabo en la reacción de cianoetilación de alcoholes, la cual permite al mismo tiempo evaluar los sitios básicos de Brønsted y ácidos de Lewis. Las condiciones de reacción fueron similares a las reportadas en la literatura [15]. Típicamente 20 mL de metanol son agregados a 5.319 mL de acrilonitrilo con 200 mg de catalizador, en agitación constante a 50 °C, idealmente el catalizador debe tener intercalada solamente por moléculas de agua, se toman alícuotas periódicamente y son analizadas por medio de un cromatógrafo de gases.

3. Resultados y discusión

3.1 Óxidos mixtos sintetizados y rehidratados

La nomenclatura usada para la identificación de los óxidos mixtos recién sintetizados será X-Mg(Al)O, para el material después de tratamiento térmico X-Mg(Al)O-T y para los óxidos mixtos después de ser rehidratados X-Mg(Al)O-RT, donde X representa la relación molar Mg^{2+}/Al^{3+} y T representa el tiempo sometido a la humedad relativa usada en la rehidratación, así para un sólido rehidratado por 120 min y relación molar 2 será 2-Mg(Al)O-R120.

En la Figura 1 se pueden ver un par de ejemplos de los patrones de difracción de los óxidos mixtos sintetizados con relación molar $Mg/Al = 3$ y 2 (superior e inferior respectivamente), éstos coinciden con los óxidos mixtos de magnesio aluminio Mg(Al)O reportados en la literatura (JCPDS-45-0946), cuyos planos característicos son el 111, 200 y el 220. El patrón de difracción es idéntico al obtenido con la fase periclase del MgO, esto se debe a la gran dispersión de los átomos de Al dentro de la estructura.

El tamaño promedio de cristal es obtenido usando la ecuación de Scherrer, para conocer este tamaño de partícula en los óxidos mixtos solamente es necesario usar el pico de difracción obtenido en el plano 200, este tamaño es mayor al obtenido en la literatura por co-precipitación [16]. El tamaño de partícula es nanométrico, para la relación 3 fue de 4.5 nm y relación 2 fue de 5.1 nm.

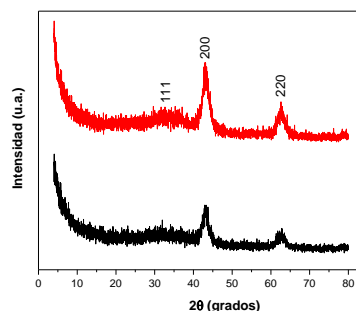


Figura 1. Difractogramas de los sólidos 2-Mg(Al)O y 3-Mg(Al)O antes de tratamiento térmico.

La rehidratación de óxidos mixtos conduce de manera espontánea a un compuesto tipo HDL, mediante difracción de rayos-X es posible comprobar este cambio de estructura, el difractograma obtenido (Figura 2) contiene los picos característicos de esta estructura.

Con el método de rehidratación se obtuvo un porcentaje de humedad relativa de alrededor de 52 % para todos los casos.

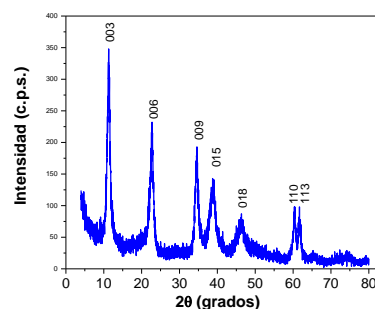


Figura 2. Difractograma de los óxidos mixtos 3-Mg(Al)O-R luego de rehidratación

El análisis grupos funcionales por espectroscopia de infrarrojo se hizo antes y después de la rehidratación. Los grupos funcionales y la ubicación en un espectro de infrarrojo, perteneciente a este tipo de compuestos son (Tabla 1):

Tabla 1. Grupos funcionales presentes en compuestos tipo HDL.

| Grupo funcional | Ubicación de la banda (cm^{-1}) |
|--|-------------------------------------|
| Estiramiento de los grupos OH ⁻ | 3460 |
| Estiramiento de los grupos CO ₃ ²⁻ | 1360 |
| Torsión de grupos OH ⁻ | 1646 |
| Grupos M-O donde M = Mg o Al | 800-400 |

3.2 Efecto del agua de rehidratación sobre óxidos mixtos y su evaluación en la reacción de cianoetilación de alcoholes

3.2.1 Relación molar Mg/Al = 3

En relación a la cantidad de agua de hidratación, la Figura 3 muestra cuatro difractogramas en orden descendente de sólidos sintetizados con relación molar Mg/Al = 3, tiempo de rehidratación, de abajo a arriba en minutos, 87, 116, 144 y 160, el difractograma 1, tiene presencia mayoritariamente de una difracción tipo óxidos mixtos, mientras que en el 2 comienza a presentar picos característicos una estructura HDL, el siguiente difractograma presenta la mejor estructura, con picos intensos y bien definidos, llegando a cierto punto la estructura comienza a corromperse, como puede verse en el último difractograma, es decir, la cantidad de agua de rehidratación tiene un efecto claro en la estructura del sólido rehidratado, tiempos pequeños de rehidratación no tienen un efecto reconocible y su estructura general sigue siendo de óxidos mixtos, pero se incrementa la cantidad el tiempo paulatinamente la intensidad de los picos aumenta, es decir el agua de rehidratación tiene un doble efecto, el primero consiste en la transformación de la estructura tipo periclasa y el segundo la reformación a una tipo HDL.

En relación a la estructura laminar se puede inferir que el reacomodo de los átomos forma las láminas con carga parcialmente positiva, que permite la retención de aniones, cuando ambas cargas son balanceadas se obtiene un sólido con alta cristalinidad, los difractogramas 3 y 4 escalados a la misma dimensión son prácticamente iguales.

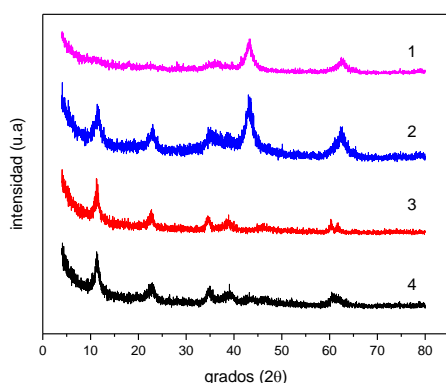


Figura 3. Difractogramas 3-Mg(Al)O-R, tiempo de rehidratación, de abajo hacia arriba en minutos, 87, 116, 144 y 160.

La Tabla 2, se muestra el porcentaje de conversión obtenido en la reacción de cianoetilación de metanol con distintos tiempos de

rehidratación, para observar la tendencia de la conversión con respecto al tiempo de rehidratación, la estructura determina las propiedades, es claro que una cristalinidad mejor tiene mejores resultados dentro de la reacción, si bien este no fue el objetivo del trabajo.

Tabla 2. Conversiones sólidos obtenidos por combustión.

| Número | Tiempo de rehidratación (min) | Conversión |
|--------|-------------------------------|------------|
| 1 | 87 | 4.5 |
| 2 | 116 | 0.9 |
| 3 | 144 | 98.8 |
| 4 | 160 | 58.6 |

3.2.2 Relación molar Mg/Al = 2

En cuanto a relación molar de Mg/Al = 2 mostrados en la Figura 4, con tiempo de rehidratación, de abajo hacia arriba en minutos, 116, 145, 174 y 188 el grado de rehidratación tiene repercusión en la cristalinidad. Un hecho importante aparece, aunque la intensidad varía, todos poseen picos de difracción bien definidos, la formación de un compuesto HDL no es garantía de obtener buenas conversiones (Tabla 3).

Se debe recordar la función para la que fue creado el catalizador, promover la reacción proporcionando sitios básicos de Brönsted y ácidos de Lewis, la primera es proporcionada por los OH dentro de la unidad octaédrica tipo brucita y la acides es proporcionada por la presencia de átomos trivalentes en las láminas, el grupo funcional OH, es intercalado en el catalizador por medio de la rehidratación, que incrementa la cantidad de sitios activos, de esta manera, el mejor equilibrio entre estas dos funciones puede generarse aun cuando la cristalinidad no sea estrictamente la mejor, dicho de otra manera, la reacción alcanzará mejores resultados cuando el equilibrio de sus propiedades ácidas y básicas sea el adecuado.

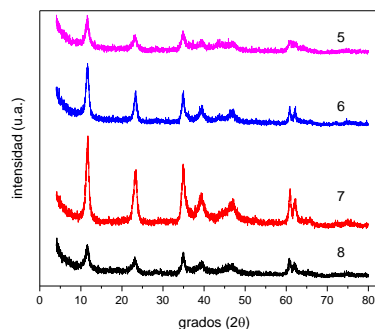


Figura 4. Difractogramas 2-Mg(Al)O-R, tiempo de rehidratación, de arriba hacia abajo en minutos, 116, 145, 174 y 188.

Tabla 3. Conversiones sólidos obtenidos por combustión.

| Número | Tiempo de rehidratación (min) | Conversión |
|--------|-------------------------------|------------|
| 5 | 116 | 0 |
| 6 | 145 | 14 |
| 7 | 174 | 99.54 |
| 8 | 188 | 86.29 |

Observando el avance de reacción a través del tiempo (Figura 5), es posible percibir que la relación molar de 2 tiene mejores resultados, ambos sólidos alcanzan una conversión de más del 95 % a los 120 min.

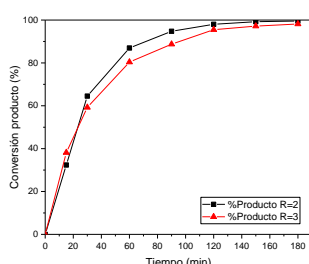


Figura 5. Porcentaje de conversión, sólidos 2-Mg(Al)O-R2.7 y Mg(Al)O-R2.25.

Confrontando los difractogramas obtenidos, se puede advertir que la relación molar de 2 obtiene mejores cristalinidades, sin embargo, esto no es reflejo de mejores conversiones, un cambio de apenas 0.45 mL provoca un cambio importante en la conversión, no así en su estructura, la misma idea prevalece, la reacción tendrá mejores conversiones cuando haya un buen equilibrio entra aniones y la carga positiva en las láminas, responsables de la actividad catalítica del material.

Las velocidades de reacción fueron determinadas para ambos sólidos con las mejores conversiones, se muestra la comparación con sólidos preparados por coprecipitación en la misma reacción (Tabla 4).

Tabla 4. Comparación conversiones obtenidas con sólidos preparados por combustión y coprecipitación con mismas relaciones molares.

| Relación molar Mg/Al | Tiempo de rehidratación (min) | Velocidad de reacción x 10 ³ (mol/g cat min) | |
|----------------------|-------------------------------|---|-----------------|
| | | Combustión | Coprecipitación |
| 2 | 174 | 6.01 | 13 |
| 3 | 144 | 5.52 | 24 |

4. Conclusiones

El método de combustión es un método rápido para la obtención de óxidos mixtos Mg(Al)O nanométricos con relaciones molares $Mg^{2+}/Al^{3+} = 2$ y 3. El efecto de la cantidad de agua en el óxido mixto relación 3 es apreciado dado que transcurre para la obtención de un hidróxido doble laminar bien estructurado, sin residuos de óxido mixto, mientras que para relación 2, a mayor tiempo la cristalinidad del material de va perdiendo. Se alcanzan conversiones mayores al 90% a las 2 h en la reacción de cianoeilación, con velocidades de reacción menores a las preparadas por coprecipitación.

5. Referencias

- [1] C. Suryanarayana, *Pergamon Materials Series. Elsevier Science*. (1999).
- [2] K., Xie P. Zhan W Yan, Jin L. Zhan W. *Science of Sintering*, 44 (2012) 211.
- [3] Patil, C. Kashinath, S. T. Aruna, and Tanu Mimani. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 (2002) 507.
- [4] R. Ianoş, I. Lazău. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2008) 931.
- [5] Bai, Jiahai, L. Juncheng, Chengfeng Li, Guochang Li, Qingyang Du. *Elsevier* 22 (2011) 72.
- [6] R. Ianoş, L. Ioan, C. Păcurariu, and P. Barvinschi. *Materials Research* (2008)
- [7] V. Dávila, E. Lima, S. Bulbulian, and P. Bosch. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107 (2008) 240.
- [8] Cherepanova, V. Svetlana, N. Natalya, Leont'Eva, B. Aleksey, Arbuzov, A. Vladimir, Drozdov, B. Olga, Belskaya, and V. Nina, Antonicheva. *Journal of Solid State Chemistry* (2015)
- [9] Miyata, S. *Clays and Clay Minerals* 31 (1983): 305.
- [10] H. Pfeiffer, L. Martínez, E. Lima, J. Flores, M. A. Vera, J. S. Valente. *Journal of Physical Chemistry C*. (2010).
- [11] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari. *Catalysis Today* (2) (1991): 173–301.
- [12] M. Campanati, S. Franceschini, O. Piccolo, A. Vaccari, A. Zicmanis. *Catalysis Communications* (2004) 145.
- [13] Bera, Parthasarathi, M. S. Hegde, and K C Patil. *Current Science* 80 (2001) 1576.
- [14] Jain, S. R., K. C. Adiga, and V. R. Pai Verneker. *Combustion and Flame*.40 (1981) 71.
- [15] J. Valente, H. Pfeiffer, E. Lima, J. Prince, and J.Flores. *Journal of Catalysis* 279 (2011) 196.
- [16] O. D. Pavel, R. Birjega, M. Che, G. Costentin, E. Angelescu, and S. Serban. *Catalysis Communications*. 9 (2008) 1974.

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA REFORMA A VAPOR DO ETANOL COM CATALISADORES Co/SiO₂: EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE LANTÂNIO

M. G. B. Balduino, J.M. Assaf

Laboratório de catálise/Dpto. Engenharia Química/Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, Brasil

**E-mail: ma_branquinho@yahoo.com.br*

Resumo

O processo de reforma a vapor tem se mostrado eficiente na produção de hidrogênio, que pode ser obtido a partir de compostos renováveis e pouco poluentes. Entretanto, tem-se a preocupação com a desativação dos catalisadores utilizados nesse processo devido à formação de depósitos de carbono em sua superfície. Neste trabalho estudou-se a preparação de catalisadores de Co suportados em lantânio e sílica, em diferentes proporções, obtidos através do método de impregnação sequencial via úmida, para a reforma a vapor do etanol. Análises de DRX identificaram a fase espinélio Co₃O₄ no catalisador Co/SiO₂, enquanto nos demais dopados com lantânio não se observou formação de picos correspondentes à esta fase. Sua presença levou à redução de tamanho de partículas, resultando em um composto de baixa cristalinidade. Os resultados de TPR mostraram picos correspondentes à redução de Co₃O₄ para CoO e Co⁰, sequencialmente, ratificando os resultados de DRX. As análises de área superficial específica (BET) indicaram que a adição de lantânio ocasiona a redução do tamanho das partículas de cobalto e o volume de poros do catalisador também se reduzem, devido a um aumento na dispersão. Os resultados obtidos evidenciaram que os catalisadores são estáveis e apresentam alto valor de conversão neste processo de reforma (> 90%), sendo promissor o catalisador CoLa₂SiO₂.

Palavras chave: Etanol, catalisadores, reforma.

Abstract

The steam reforming process has been shown to be efficient in the production of hydrogen, can be obtained through renewable and low polluting compounds. However, there is concern about the deactivation of the catalysts used in this process due to the formation of carbon on its surface. In this work the preparation of Co catalysts supported in lanthanum and silica were studied in different proportions, obtained by the wet sequential impregnation method, for the steam reforming of ethanol. DRX analysis identified diffraction peaks related to the Co₃O₄ spinel phase only in the Co/SiO₂ catalyst; the doped with lanthanum did not presented peaks corresponding to this phase. Its presence has led to the reduction of particle size, resulting in a compound of low crystallinity. The TPR results showed peaks corresponding to the reduction of Co₃O₄ to CoO and Co⁰, sequentially, ratifying the results of DRX. Specific surface area (BET) analyzes indicated that the addition of lanthanum causes the reduction of the cobalt particles and the pore volume of the catalyst due to an increase in dispersion. The results showed that the catalysts are stable and presents a high conversion (> 90%) in this reforming process, the catalyst CoLa₂SiO₂ being the most promising.

Keywords: Ethanol, catalysts, reforming.

1. Introdução

A busca pela sustentabilidade energética se intensificou nos dias atuais. O hidrogênio desempenha um papel fundamental nessa busca porque é um importante transportador de energia e seu uso em células de combustível produz energia sem liberar gases poluentes [1]. O etanol é uma fonte renovável de energia e sua utilização na produção de hidrogênio é capaz de reduzir substancialmente a quantidade de CO₂ liberada na atmosfera, desempenhando um papel importante na redução do uso de combustíveis fósseis prejudiciais ao meio ambiente [2].

2. Experimental

2.1 Preparação de catalisadores

O suporte e os catalisadores foram preparados através do método de impregnação por via úmida, em duas etapas: inicialmente adicionou-se de nitrato de lantânio a uma suspensão de SiO₂ comercial e levou-se à agitação. Em seguida, a mistura foi transferida para um rotaevaporador mantido a 90°C, para remover a água. O material impregnado foi seco a 110°C durante 12 horas e calcinado a 650°C durante 3 horas sob um fluxo de ar de 30 mL/min. Após esse procedimento, uma solução de Co(NO₃)₂·6H₂O foi adicionada à suspensão anterior, a fim de obter um teor de 10% em peso de metal, seguido de secagem e calcinação nas mesmas condições citadas anteriormente. O mesmo procedimento de síntese foi realizado para o catalisador isento de lantânio, utilizando as mesmas condições. Com isso, a partir das cargas empregadas, os catalisadores neste trabalho foram nomeados em CoSiO₂ que não contém lantânio, CoLa1SiO₂ e CoLa2SiO₂ que representa 10% e 20% de teor mássico de lantânio, respectivamente. A carga de cobalto para os três catalisadores foi de 10% (m/m).

2.2 Caracterização de catalisadores

Espectroscopia de Emissão Atômica de Plasma (ICP-AES), Difração de Raio X (DRX), Redução a Temperatura Programada com hidrogênio (RTP-H₂) e Fisissorção de Nitrogênio pelo método B.E.T. foram aplicadas para caracterizar os catalisadores.

2.3 Teste catalítico

Os testes na reforma a vapor de etanol foram realizados com 150 mg de catalisador, num reator de quartzo de leito fixo operado a pressão atmosférica. O catalisador foi inicialmente

reduzido com H₂ (fluxo 30 mL/min) a 650°C por 60 minutos e a reação foi executada a 550°C. Água e etanol (3:1 molar) foram aquecidos a 200°C e alimentados ao reator. Nitrogênio foi utilizado como diluente e gás transportador. A composição dos efluentes do reator foi determinada por cromatografia em fase gasosa. Os gases foram analisados em linha e os vapores condensáveis (etanol, acetona e acetaldeído) foram recolhidos em um condensador e posteriormente analisados.

3. Resultados e discussão

Os DRX do suporte e catalisadores são mostrados na Figura 1. O suporte misto apresenta um halo de baixa intensidade referente ao LaSiO₂ em 2θ~22°, típico da estrutura da sílica amorfa (JCPDS 29-0085) e outro em 2θ ~28° decorrente da formação da estrutura hexagonal de hidróxido de lantânio (JCPDS 83-1344). Nos catalisadores contendo lantânio, não se observam picos de difração característicos de espécies Co₃O₄, indicando que sua adição levou à dispersão das partículas de cobalto. O catalisador CoSiO₂ exibe picos de difração relacionados a espécies com estrutura espinélio Co₃O₄ (JCPDS 42-1467).

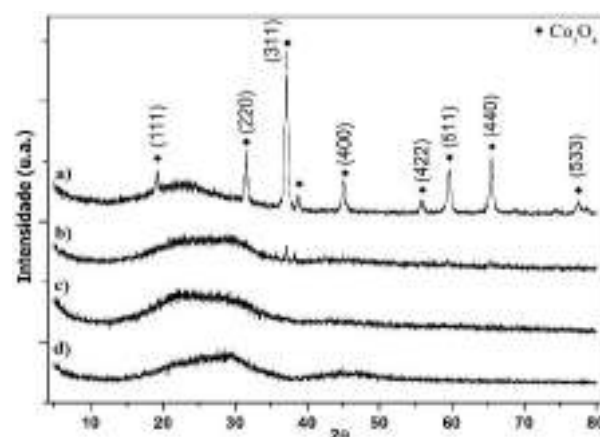


Figura 1. DRX dos catalisadores: a) CoSiO₂, b) CoLa1SiO₂, c) CoLa2SiO₂, d) LaSiO₂

Os resultados de RTP-H₂ do catalisador CoSiO₂ (Figura 2) mostram picos a 326°C e 377°C, relativos à redução de Co₃O₄ em duas etapas (Co³⁺→Co²⁺→Co⁰). No catalisador CoLa1SiO₂ observou-se o mesmo comportamento, nas temperaturas de 284°C e 353°C. O perfil de redução do catalisador CoLa2SiO₂ mostrou uma redução direta de Co³⁺ para Co⁰ a 320°C. Os picos em altas temperaturas (877°C e 813°C) indicam uma forte interação de partículas menores de Co com o suporte, atribuída à formação de silicato de cobalto, comumente descrito para esses catalisadores [3].

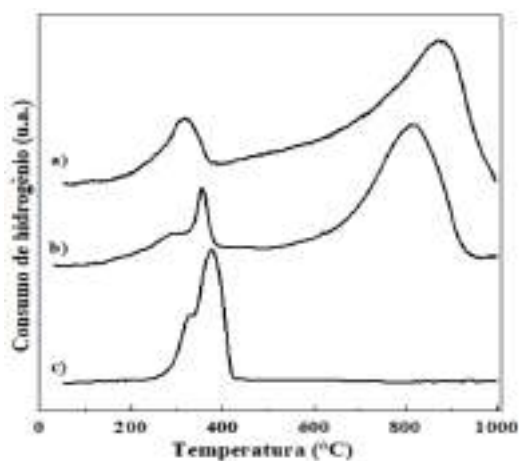


Figura 2. RTP – H₂ dos catalisadores: a) CoLa₂SiO₂, b) CoLa₁SiO₂, c) CoSiO₂

As quantidades mássicas de cobalto e lantânio, determinadas por ICP, são mostradas na Tabela 1 e estão próximas das cargas nominais esperadas. Estudos mostram que La₂O₃ apresenta menor área superficial específica quando comparada à SiO₂. Assim, ao combinar estes compostos, obteve-se valores intermediários.

Tabela 1. Composição e propriedades texturais dos catalisadores

| Catalisador | Co ^a | La ^a | SBET ^b (m ² /g) | Vp ^b (cm ³ /g) |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|--|---|
| LaSiO ₂ | - | 24 | 78 | 0,44 |
| CoSiO ₂ | 9,9 | - | 147 | 0,54 |
| CoLa ₁ SiO ₂ | 9,8 | 14 | 126 | 0,46 |
| CoLa ₂ SiO ₂ | 9,9 | 22 | 118 | 0,44 |

^a (m/m%) – ICP ^b (BET)

Verifica-se uma diminuição da área específica e volume de poros dos catalisadores com o aumento do teor de La. Este comportamento foi similar ao da literatura, onde os autores observaram que o mesmo ocorreu em catalisadores de ouro suportados em lantânio e cério, e atribuíram esse comportamento às nanopartículas dos metais da fase ativa que estariam bem dispersos na superfície do suporte, podendo resultar em alguma obstrução dos poros [4]. Existem outros autores que também confirmam este comportamento e o atribuem considerando que ao diminuir o tamanho de partícula da fase ativa, essas partículas penetram mais facilmente no interior do poro, obstruindo-o [5, 6].

Os ensaios catalíticos foram realizados a 550°C,

por 24h. A Figura 3 mostra os resultados de conversão de etanol em H₂, CH₄, CO₂ e CO. Os catalisadores apresentaram boa eficiência, produzindo cerca de 3 mols de hidrogênio por mol de etanol alimentado, sendo os melhores resultados observados com o catalisador CoLa₂SiO₂ (Figura 3c), que contém maior teor de lantânio. Houve baixa produção de CO e CH₄ em todos os catalisadores, o que é um bom resultado para a reforma do vapor de etanol, uma vez que uma menor carga de metano na corrente de saída indica aumento da produção de hidrogênio.

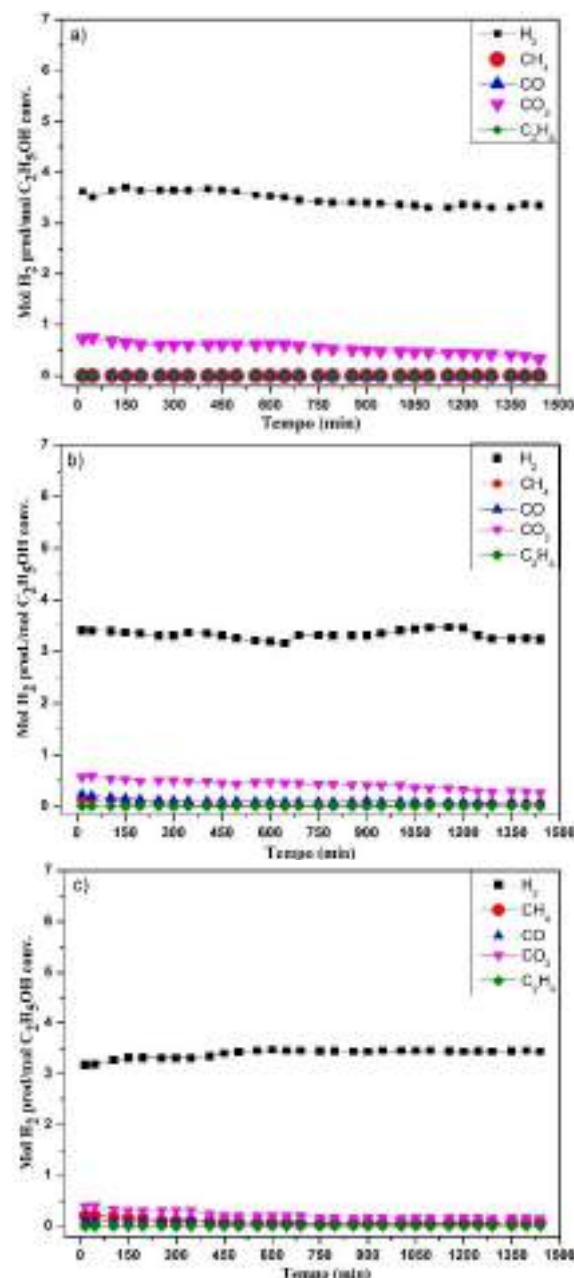


Figura 3. Produtos gasosos da reação etanol / água (3/1) a 550°C em CoSiO₂ (a), em CoLa₁SiO₂ (b) e em CoLa₂SiO₂ (c).

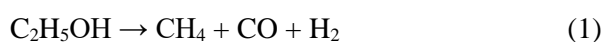
A literatura reporta a formação de carbono em

catalisadores de cobalto, que resulta em desativação. Durante as reações descritas neste trabalho foi possível constatar que os catalisadores dopados com lantânio apresentaram menores quantidades de carbono formado. A literatura sugere que o óxido de lantânio reage com o carbono depositado na superfície do catalisador, formando um composto denominado oxicarbonato de lantânio ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), sendo que sua presença contribui para minimizar a desativação por recobrimento ou formação e filamentos de carbono [7].

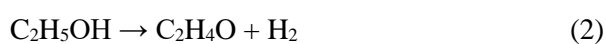
Os valores de conversão de etanol com os catalisadores CoSiO_2 , CoLa1SiO_2 e CoLa2SiO_2 foram iguais a 99%, 96% e 95%, respectivamente. O catalisador CoSiO_2 mostrou a maior conversão, com uma ligeira diminuição após a adição de lantânio.

Analisando a distribuição dos principais produtos gasosos e dos líquidos majoritários (acetaldeído e acetona), pode-se inferir que as reações paralelas predominantes foram, possivelmente:

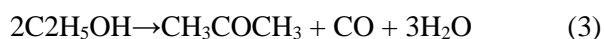
decomposição do etanol em metano:



desidrogenação do etanol a acetaldeído:



decomposição do etanol a acetona:



e reação de deslocamento gás-água (WGS):



4. Conclusões

Observaram-se altas conversões, indicando bom desempenho dos catalisadores na reforma a vapor de etanol. O método sequencial de impregnação por via úmida provou ser eficaz na preparação de catalisadores. O lantânio aumenta a dispersão da fase ativa no suporte, melhorando as propriedades da superfície metálica, promovendo a reação desejada. O hidrogênio foi o principal constituinte da corrente de efluentes da reação, sem formação significativa de subprodutos. O catalisador CoLa2SiO_2 mostrou-se promissor para a reforma a vapor de etanol, com melhor produção de hidrogênio e baixa formação de produtos indesejáveis.

5. Referências

- [1] Vizcaíno AJ, Arena P, Baronetti G, Carrero A, Calles JA, Laborde M, et al. *Int. J Hydrogen Energy* 2008.
- [2] Ni, M.; Leung, D.Y.C.; Leung, M.K.H. *Int J Hydrogen Energy* v. 32, p. 3238–3247, 2007.
- [3] Rodrigues; E. L. ; Bueno, J.M.C. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 232, 147-158. M.
- [4] Wang, Y.; Liang, S.; Cao, A.; Thompson, R.L.; Veser, G. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.99, p.89-95, 2010.
- [5] Andonova S, Ávila, C.N.; Arishtirova, K.; Bueno, J.M.C.; Damyanov, S. *Applied Catalysis B: Environmental*. 105, 346–360, 2011.
- [6] Ávila-Neto, C.N.; Zanchet, D.; Hori, C.E., Ribeiro, R.U.; Bueno, J.M.C. *Journal of Catalysis*. 307, 222–237, 2013.
- [7] Profeti, L.P.R; Habitzheuter, F.; Assaf, E.M. *Química Nova*, v. 35, 2012.

GOLD SUPPORTED CATALYSTS IN SOLVENT FREE PEROXIDATIVE OXIDATION OF 1-PHENYLETHANOL UNDER MILD CONDITIONS

Ekaterina Pakrieva^{a,*}, Ana P.C. Ribeiro^b, Ekaterina Kolobova^a, Luísa M.D.R.S. Martins^b, Sónia A.C. Carabineiro^d, Armando J.L. Pombeiro^b, Nina Bogdanchikova^d, A. Pestryakov^a

^a *Research School of Chemistry & Applied Biomedical Sciences, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Av. 30, 634050 Tomsk, Russia*

^b *Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal*

^c *Laboratório de Catálise e Materiais, Laboratório Associado LSRE-LCM, Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Rua Dr Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal*

^d *Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, Post box 14, 22800 Ensenada, México.*

*E-mail: epakrieva@mail.ru

Resumo

A sociedade moderna necessita cada vez mais de processos catalíticos sustentáveis. A investigação em catálise está a ser desenvolvida para obter-se uma solução através do desenvolvimento de catalisadores heterogéneos eficientes para aplicações relacionadas com o meio ambiente. O controlo preciso das condições catalíticas e experimentais fornece uma base importante para os estudos das relações estrutura-desempenho em catálise. Neste trabalho, abordamos a eficácia do catalisador à base de ouro na oxidação do 1-feniletanol. O papel do suporte, bem como a influência da quantidade de ouro suportada e do pré-tratamento redox na oxidação de 1-feniletanol serão discutidos.

Palavras chave: ouro, catálise heterogénea, oxidação de álcoois

Abstract

Modern society has an ever-increasing demand for environmentally friendly catalytic processes. Catalysis research is working towards a solution through the development of effective heterogeneous catalysts for environmental applications. Precise control of the catalyst and experimental conditions provides an important foundation for the studies of structure-performance relationships in catalysis, which are critical to design new processes with optimized catalytic action for practical applications. In this work, we address gold-based catalyst effectiveness in 1-phenylethanol oxidation. The role of support modifier, as well as influence of gold loading and redox pretreatment atmosphere in the oxidation of this alcohol will be discussed.

Keywords: Gold, heterogeneous catalysis, alcohol oxidation

1. Introduction

Alcohol oxidation is one of the most important transformations in industrial organic chemistry and a challenging process in terms of green chemistry [1,2]. Traditional methods involve the use of toxic, expensive stoichiometric metal oxidants and harmful organic solvents, and they often require vigorous reaction conditions [3,4]. Catalysis research is working towards a solution through the development of effective heterogeneous catalysts for environmental applications. Gold nanoparticles (Au NPs), especially when loaded on adequate supports, can successfully oxidize alcohols in aqueous media by means of air, O₂, or H₂O₂ [5]. However, it must be stressed that the catalytic activity of gold is strongly sensitive to many factors, such as gold dispersion, preparation method, nature of the support, Au-support interface, etc. [6-8], therefore this research topic still needs further study.

Previously, we investigated Au supported catalysts in the aerobic oxidation of 1-octanol [9,10], a representative of the less reactive alcohols, whose physical properties impose constraints to implementation of green chemistry approaches. It has been found the formation of the active surface responsible for the catalytic properties is strictly dependent on the modifying additives used for better metal-support interaction and as a tool for transforming and stabilizing gold active sites. It is expected that these catalysts will exhibit better catalytic characteristics in the oxidation of more reactive alcohols.

Therefore, in the present work, we continue investigating Au/TiO₂ based catalysts, unmodified and modified with lanthanum oxide, aiming to improve their performance in the selective oxidation of 1-phenylethanol under mild conditions.

2. Experimental

Titania P25 (Degussa) was used as the starting support and was modified by impregnation with aqueous solution of La(NO₃)₃·6H₂O in a molar ratio Ti/La = 40. Au was loaded on the supports with a nominal loading of 0.5 and 4 wt% using HAuCl₄·3H₂O as precursor, by deposition-precipitation with urea, followed by vacuum drying at 80 °C for 2 h [11-13].

Catalysts were characterized by adsorption of N₂ at -196°C, X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-Vis

spectroscopy (DRS), transmission electron microscopy (TEM) and STEM-HAADF (scanning transmission electron microscopy-high angle annular dark field).

The catalytic properties towards 1-phenylethanol oxidation were studied using catalyst samples without treatment or after pre-treatment at 300 °C in H₂ or O₂ atmosphere.

The catalytic tests were carried out in a batch reactor operated under atmospheric conditions at the temperature 80 °C for 6 h and the stirring reaction mixture was as follows: 1.27 μmol of Au were introduced in 1-phenylethanol (6 mmol) as the substrate, Bu^tOOH (TBHP, 70% aqueous solution v/v, 12 mmol) as the oxidizing agent, no base added and solvent-free medium.

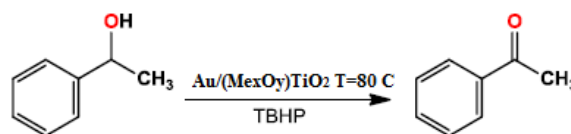
Chromatographic analyses were undertaken by using a Fisons Instruments GC 8000 series gas chromatograph with a SGE BP-20 (WAX) capillary column.

3. Results and discussion

The results showed that the gold content, support nature and the pre-treatment atmosphere can affect catalytic and electronic properties of the gold catalysts.

It was found, as expected, that both unmodified and modified samples in the oxidation of phenylethanol proved to be much more active than the oxidation of 1-octanol.

Taking into account a higher alcohol/gold ratio, which was about 5000, the samples even in the as-prepared state, despite the low activity in the first hours, reached more than 50% of acetophenone yield after 6 hours of the reaction (Scheme 1).



Scheme 1. Oxidation of 1-phenylethanol towards acetophenone on Au/(Me_xO_y)/TiO₂ catalysts.

Thus, moreover, both oxidative and reductive treatments of catalysts, regardless of the loading of gold, positively influenced their catalytic activity. It was caused by decomposition of gold precursor (inactive Au³⁺ complex with urea) and formation of active surface [14]. The catalytic results are presented in Tables 1 and 2.

Table 1. Yield of 1-phenylethanol to acetophenone, using Au/TiO₂ as catalyst («1» is 0.5% Au/TiO₂, «2» is 4% Au/TiO₂ without treatment, treated in O₂ or H₂ – designated «as», «pO₂» and «pH₂», respectively).

| Time, min | Yield of acetophenon, % | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------|------|
| | 1_pO ₂ | 2_pO ₂ | 1_pH ₂ | 2_pH ₂ | 1_as | 2_as |
| 5 | 5.3 | 13.7 | 12.2 | 22.0 | 0.3 | 1.3 |
| 15 | 17.9 | 32.0 | 25.2 | 33.3 | 0.9 | 1.4 |
| 30 | 30.1 | 48.6 | 39.5 | 46.4 | 1.0 | 1.8 |
| 60 | 43.2 | 65.4 | 54.9 | 74.7 | 2.5 | 5.5 |
| 120 | 68.8 | 98.7 | 89.7 | 100.0 | 8.7 | 12.7 |
| 180 | 80.7 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 15.8 | 28.1 |
| 240 | 98.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 28.0 | 45.3 |
| 360 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 50.9 | 81.7 |

As in the oxidation of 1-octanol [9], the sample modified with lanthanum oxide demonstrated the best catalytic performance (Table 2). 98% yield of acetophenone was achieved already in 1 h when 4% Au/La₂O₃/TiO₂ pre-treated in H₂ was used.

Table 2. Yield of 1-phenylethanol to acetophenone, using Au/La₂O₃/TiO₂ as catalyst («1» is 0.5% Au/La₂O₃/TiO₂, «2» is 4% Au/La₂O₃/TiO₂ without treatment, treated in O₂ or H₂ – «as», «pO₂» «pH₂» respectively)

| Time, min | Yield of acetophenone, % | | | | | |
|-----------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|------|
| | 1_pO ₂ | 2_pO ₂ | 1_pH ₂ | 2_pH ₂ | 1_as | 2_as |
| 5 | 13.9 | 15.2 | 14.8 | 25.4 | 0.9 | 1.3 |
| 15 | 37.8 | 22.0 | 31.1 | 41.2 | 1.2 | 1.4 |
| 30 | 48.5 | 39.8 | 44.5 | 54.9 | 1.9 | 1.5 |
| 60 | 60.7 | 67.2 | 54.7 | 98.1 | 6.0 | 2.2 |
| 120 | 96.3 | 100.0 | 88.2 | 100.0 | 28.7 | 7.5 |
| 180 | 99.9 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 53.8 | 18.2 |
| 240 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 42.4 |
| 360 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 84.4 |

The N₂ adsorption and EDX analysis (Table 3) showed that the textural properties and the content of gold cannot be the reason for the different catalytic behaviour of the catalysts.

Table 3. Textural properties of supports and catalysts, analytical content of Au (the samples were pretreated in H₂ at 300 °C for 1 h)

| Samples | S _{BET} , m ² /g | | Au content wt.% by EDX |
|--|--------------------------------------|----------|------------------------|
| | Support | Catalyst | |
| 0.5% Au/TiO ₂ | 54 | 54 | 0.4 |
| 4% Au/TiO ₂ | 54 | 50 | 4.0 |
| 0.5% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ | 48 | 47 | 0.5 |
| 4% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ | 48 | 43 | 3.3 |

XRD analysis of the spectra showed the absence of reflections related to gold and modifier, indicating small sizes of gold particles and metal oxides (less than 3-4 nm, i.e., less than the sensitivity threshold of the X-ray diffraction method) or their X-ray amorphous structure.

According to results from UV-vis spectroscopy, for pretreated samples, only plasmon attributed to Au NPs was found, with no meaningful variation of NPs among the samples.

TEM and STEM-HAADF measurements did not show direct correlations between the average Au particle size and catalytic properties of the samples. On each samples we observed a number of nanoparticles in the range 1-7 nm with different distribution. However, in our previous studies we showed that most part of them is “spectacular” of the oxidation processes on gold catalysts and can take part in the reaction only at higher temperatures (>200 °C) [9, 10, 15-17]. The gold active sites are subnanometer species above the threshold of the technique (<1nm).

XPS measurements showed that gold formed different electronic states on the support surface – ions Au⁺ and Au³⁺, charged clusters Au_n^{δ+}, and neutral gold nanoparticles. The ratio among these states depends strongly on the support and additives nature (Table 4).

Table 4. Effect of gold content (0.5 or 4 wt.%) and redox treatment (H₂ or O₂) on contribution of different electron states of Au calculated according to XPS for Au/TiO₂ and Au/La₂O₃/TiO₂ samples.

| Sample | The Au ^(0, 1+ or 3+) content in the samples, % | | |
|--|---|------------------|------------------|
| | Au ⁰ | Au ¹⁺ | Au ³⁺ |
| 0.5% Au/TiO ₂ _H ₂ | 91 | 9 | 0 |
| 0.5% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ _H ₂ | 80 | 20 | 0 |
| 0.5% Au/TiO ₂ _O ₂ | 84 | 16 | 0 |
| 0.5% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ _O ₂ | 65 | 35 | 0 |
| 4% Au/TiO ₂ _H ₂ | 73 | 14 | 11 |
| 4% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ _H ₂ | 81 | 19 | 0 |
| 4% Au/TiO ₂ _O ₂ | 89 | 11 | 0 |
| 4% Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂ _O ₂ | 83 | 17 | 0 |

Therefore, the modification of titanium dioxide with transition metal oxides, in particular lanthanum oxide with electron-donor properties, the choice of the optimum gold content on the support surface (4 wt.% of Au) and the selection of optimal pretreatment (in an hydrogen atmosphere at 300 °C for 1 h) allowed the greatest surface concentration of the active sites on

support surface and, as a consequence, to achieve the best catalytic results.

4. Conclusions

1. It was demonstrated that the Au/La₂O₃/TiO₂ is an effective catalytic system for 1-phenylethanol oxidation under mild conditions similar to the requirements of the "green chemistry" (T = 80 °C, TBHP as green oxidant, without the use of alkali and solvent).

2. The features of the formation and stabilization of active sites of gold in Au/M_xO_y/TiO₂ catalysts were investigated. The influence of the nature of the support, gold content and pre-treatment atmosphere on catalytic properties of gold systems is determined primarily by the action of these factors on the electronic state of the deposited metal.

5. Acknowledgments

Financial support from the Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal, for fellowships SFRH/BPD/90883/2012 to A.P.C.R. and for the UID/QUI/00100/2013, UID/NAN/50024/2013 and PTDC/QEQ-ERQ/1648/2014 projects is gratefully acknowledged. SACC also acknowledges FCT for Investigador FCT program (IF/01381/2013/CP1160/CT0007). E. Pakrieva is grateful to the «Scholarship of the President of the Russian Federation for training abroad in 2017/18 years» as well.

6. References

- [1] B. Barati, M. Moghadam, A. Rahmati, V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, *Inorg. Chem. Commun.* 29 (2013) 114.
- [2] V.C. Corberán, M.E. González-Pérez, S. Martínez-González, A. Gómez-Avilés, *Appl. Catal. A: Gen.* 474C (2014) 211.
- [3] G. Tojo, M. Fernández, *Oxidation of Primary Alcohols to Carboxylic Acids: A Guide to Current Common Practice*, Springer, Berlin, 2006.
- [4] M. Zhao, J. Li, Z. Song, R. Desmond, D.M. Tschäen, E.J.J. Grabowski, P.J. Reider, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 5323.
- [6] S. Overbury, V. Schwartz, D. Mullins, W. Yan, and S. Dai, *J. Catal.* 241 (2006) 56.
- [7] M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, et. al., *J. Catal.* 197, (2001) 113.
- [8] L.M. Molina, M.D. Rasmussen, B. Hammer, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 7673.

- [9] Y. Kotolevich, E. Kolobova, E. Khramov, M.H. Farias, Ya. Zubavichus, et. al., *J. Mol. Catal.* 427 (2017) 1.
- [10] Y. Kotolevich, E. Kolobova, G. Mamontov, E. Khramov, J.E. Cabrera Ortega, et. al., *Catal. Today* 278 (2016) 104.
- [11] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634.
- [12] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A: Gen.* 291 (2005) 62.
- [13] R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today* 107–108 (2005) 768.
- [14] E. Kolobova, Y. Kotolevich, E. Pakrieva, G. Mamontov, et al., *Molecules* 21 4 (2016) 486.
- [15] A.N. Pestryakov, V.V. Lunin, N. Bogdanchikova, O.N. Temkin, E. Smolentseva, *Fuel* 110 (2013).
- [16] N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, M.H. Farias, J.A. Diaz, M. Avalos, et. al. *Sol. St. Sciences* 10 7 (2008) 908.
- [17] N. Bogdanchikova, AN. Pestryakov, I. Tuzovskaya, T.A. Zepeda, M.H. Farias, H. Tiznado, et. al. *Fuel* 110 (2013) 40.

NANOTUBOS DE TiO₂ CON DEPÓSITOS DE ÓXIDO DE TÁNTALO PARA LA PRODUCCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO CON UTILIZACIÓN DE GLICEROL COMO AGENTE DE SACRIFICIO

Alexander Bervian^a, Eliane Coser^a, Cesar Aguzzoli^b, Juan Bussi^c, Andrea De León^c, Melisa Olivera Rohrer^c, Célia de Fraga Malfatti^{a,*}

^aLAPEC/PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Prédio 43427, Sala 221, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil

^bPGMAT, Universidade de Caxias do Sul – UCS, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 - Caxias do Sul, RS, Brasil

^cCátedra de Fisicoquímica y Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies/DETEMA/Facultad de Química/Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

*E-mail: materiaisxenergia@gmail.com

Resumen

Se obtuvieron nanotubos de TiO₂ con distintas cantidades de óxido de tántalo depositadas en su superficie mediante anodización de láminas de titanio, depósito de tántalo a través de la técnica de *sputtering* y posterior tratamiento térmico. Los materiales obtenidos fueron caracterizados utilizando Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (FEG-SEM), Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS) y ensayos fotoelectroquímicos con empleo de luz visible. Los resultados del análisis SEM-FEG muestran la presencia de depósitos de óxido de tántalo en la superficie de los nanotubos. Asimismo, mediante la técnica de XRD fue posible identificar picos característicos correspondientes al óxido de tántalo y al TiO₂ en su estructura anatasa. A partir del análisis de DRS, se observó que las muestras de nanotubos de TiO₂ con depósitos de tántalo exhiben mayor *band-gap* que las muestras de nanotubos de TiO₂. Los ensayos fotoelectroquímicos por su parte mostraron que todos los materiales son activados por absorción de fotones de luz visible en el rango de voltaje aplicado. En cuanto al empleo de glicerol como agente de sacrificio, se observó que el agregado de éste en solución acuosa favorece los procesos de separación de cargas aumentando, en consecuencia, la fotocorriente generada.

Palabras clave: Fotoelectrocatalisis, nanotubos de dióxido de titanio (TiO₂), *sputtering*, depósito de tántalo, anodización.

Abstract

TiO₂ nanotubes arrays with different superficial tantalum oxide quantities were obtained by anodic oxidation of titanium sheets, tantalum sputtering deposition and subsequent thermal treatment. The obtained materials were characterized by Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM), X-Ray Diffraction (XRD), UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) and photoelectrochemical assays in the visible spectrum range. The presence of scattered clusters of tantalum oxide over TiO₂ nanotubes surface is shown by FEG-SEM analysis. Moreover, TiO₂ anatase phase and tantalum oxide is evidenced by XRD diffraction patterns. According to DRS results, samples of TiO₂ nanotubes with tantalum deposits exhibit a higher band gap than the TiO₂ nanotubes samples. Photoelectrochemical analysis reveals that all synthesized materials are activated by visible light in the applied voltage range. Regarding the utilization of glycerol as a sacrificial agent, glycerol in aqueous solution has a positive effect on charge separation enhancing, consequently, photocurrent density.

Keywords: Photo-electrocatalysis, titanium dioxide (TiO₂) nanotubes, sputtering, tantalum deposition, anodic oxidation.

1. Introducción

Los procesos de fotocatalisis heterogénea utilizan materiales semiconductores en combinación con el empleo de luz y generan, de este modo, pares electrón-hueco que promueven, en contacto con distintos compuestos, reacciones redox en condiciones experimentales sumamente ventajosas: temperatura ambiente y presión atmosférica. En tal sentido, estos procesos son investigados en relación con distintas aplicaciones de interés, tales como la degradación parcial o total de contaminantes en agua y aire, así como la producción de hidrógeno a partir de soluciones acuosas [1]. En lo que refiere a la producción de hidrógeno, distintos compuestos orgánicos (alcoholes, aldehídos, ácidos, etcétera) son utilizados como agentes oxidantes de sacrificio, previniendo los procesos de recombinación de electrones y huecos [2]. En particular, el glicerol puede ser utilizado como agente de sacrificio y, en condiciones apropiadas, puede ser totalmente degradado de acuerdo a la siguiente estequiometría: $C_3H_8O_3 + 3H_2O + hv \rightarrow 7H_2 + 3CO_2$ [3]. Lo anterior resulta interesante porque el glicerol es un residuo de la industria de producción de biodiesel.

Entre los materiales semiconductores empleados como fotocatalizadores, los basados en el dióxido de titanio (TiO_2) son los más citados en la literatura debido a su alta actividad catalítica, ausencia de toxicidad y bajo costo [4]. Sin embargo, el TiO_2 presenta valores de *band-gap* (~3.2 eV para la anatasa) que lo hacen útil sólo con luz de longitud de onda inferior a 360 nm. Ello impide su actividad en el rango visible (400 a 800 nm), por lo que, al utilizarlos con luz solar, sólo se aprovecha una pequeña fracción: la ultravioleta, que representa entre un 3-5% del total del espectro solar.

Para extender la utilidad del TiO_2 en el rango de luz visible, se ha recurrido a distintas técnicas que permiten modificar sus propiedades; en particular las que permiten reducir el *band-gap* y/o la recombinación de pares electrón-hueco. En virtud de ello, se reporta que la síntesis de nanotubos de TiO_2 dopados con metales de transición, mediante anodización de placas de titanio y posterior dopaje, exhiben un aumento de la capacidad de absorción de luz visible [6]. La decoración con distintos metales tales como la plata y el tántalo, mostró que la absorción de luz se extiende a longitudes de onda mayores [7,8]. Este resultado se atribuye a la disminución del *band-gap*, menor resistencia a la transferencia de carga y mayor densidad de pares electrón-hueco.

En lo que refiere a la utilización de nanotubos de dióxido de titanio para la producción de hidrogeno por descomposición de agua, distintos trabajos muestran la influencia benéfica del agregado de alcoholes como agentes de sacrificio; a saber, metanol, etanol y glicerol, entre otros [9]. Se ha observado que la presencia de estos compuestos aumenta la producción de hidrógeno; atribuyéndose a la mayor capacidad de los mismos para transferir electrones al semiconductor irradiado. En concordancia con lo anterior, estudios fotoelectroquímicos muestran un aumento de la fotocorriente generada en soluciones conteniendo glicerol [10]. Sin embargo, en la literatura no se reportan estudios del comportamiento de nanotubos de TiO_2 con empleo de luz visible.

El presente trabajo tiene por objetivo evaluar, la activación con luz visible de nanotubos de TiO_2 decorados con tántalo y la influencia que el glicerol ejerce sobre los procesos fotocatalíticos que tienen lugar en soluciones acuosas del mismo.

2. Experimental

2.1 Materiales y preparación de las muestras

Los nanotubos de TiO_2 (TNTs) se obtuvieron a partir de placas de Ti con grado de pureza 2 – ASTM–F67 [11] (pureza 99,8% (m/m)), espesor 0,6 mm, Realum). El proceso de limpieza de las muestras fue llevado a cabo utilizando ultrasonido durante 15 minutos con una mezcla de desengrasante aniónico y agua desionizada (DI) en proporciones 1:1, siendo consecutivamente secadas con aire a temperatura ambiente. Las anodizaciones fueron realizadas mediante una celda electroquímica de 2 electrodos; la placa de Ti fue empleada como electrodo de trabajo y una placa de platino fue utilizada como contraelectrodo. Los electrodos fueron conectados a una fuente de alimentación (Minipa MPC 303 DI) y la adquisición del multímetro (Multimeter Minipa ET-2076A) fue efectuada con el *software* TCXX; la distancia entre los electrodos se fijó en 2 cm [12]. La anodización fue ejecutada sin agitación, aplicando un potencial de 60 V, con rampa de 1 Vs^{-1} ; durante 60 minutos a temperatura ambiente ($23\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$) [13]. El electrolito orgánico consistió en una mezcla de glicerol (Synth – pureza: 99,5%) y etilenglicol (Synth – pureza: 99,0%) en proporción 2:1 (volumen) [14]. Lo que precede se fijó considerando su influencia en la geometría de los nanotubos a formar. El porcentaje de fluoruro de amonio (NH_4F) empleado fue de 0,75% (m/m) (Synth – pureza: 98,0%), siendo disuelto en 10% (m/m) de agua desionizada. El pH del electrolito se encuentra en el rango 4,5-5, y la

viscosidad en 106,6 Pa.s.

El depósito de tántalo metálico (Ta) sobre los nanotubos de TiO_2 fue realizado mediante *magnetron sputtering*, utilizando una fuente de potencia con corriente continua (DC) y un blanco de tántalo con una pureza de 99,9%. Se empleó una cámara de vacío con una presión de trabajo de 3×10^{-3} Pa. La corriente se fijó en 250 mA y la potencia empleada fue de 87,5 W. El tiempo de *sputtering* se ajustó entre 10 s y 20 s para obtener muestras con distintas cantidades de Ta.

Las muestras de nanotubos de TiO_2 sin y con tratamiento por *sputtering*, fueron finalmente tratadas térmicamente a 450 °C durante 3 h con una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} [15]. Las muestras fueron denominadas con la siguiente nomenclatura: TNT para la muestra sin depósitos de Ta, Ta-TNT-10s y Ta-TNT-20s, para las muestras tratadas mediante *sputtering* de Ta durante 10 s y 20 s, respectivamente.

2.2 Caracterización

La morfología de los nanotubos de TiO_2 con y sin depósito de tántalo, fue evaluada a través de imágenes obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (FEG-SEM) utilizando un equipo MIRA3 (TESCAN), operado a 15 kV y 50.000x de magnificación.

La estructura cristalina fue evaluada mediante Difracción de Rayos X (XRD), empleando un difractómetro SHIMADZU modelo XRD 6000, operado a 40 kV y 30 mA, y una fuente de rayos X de $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å). Las medidas se realizaron con pasos de 0,05° y tiempo de conteo de 2 s por paso. Los datos obtenidos se procesaron con el software X'Pert HighScore.

Las propiedades ópticas de las muestras fueron estudiadas utilizando Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS), con un equipo Carry 5000. Los espectros fueron registrados en el rango de longitudes de onda comprendido entre 200 y 800 nm, y las contribuciones por dispersión fueron removidas empleando la función Kubelka-Munk [16]. Para estos análisis, se utilizó una esfera integradora y BaSO_4 como referencia.

2.3 Ensayos fotoelectroquímicos

Las medidas fotoelectroquímicas fueron realizadas haciendo uso de un potenciostato Autolab (PGSTAT 100N). Los experimentos se realizaron en una celda de cuarzo, empleando tres electrodos. Las muestras de nanotubos fueron utilizadas como electrodo de trabajo y como contraelectrodo se utilizó una placa de Pt. Se realizaron dos series ensayos; en la primera se

utilizó una solución acuosa de Na_2SO_4 0,1M, empleando un electrodo de plata/sulfato de plata ($\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$) como electrodo de referencia. En la segunda se utilizó una solución acuosa de KOH 0,1 M con glicerol 0,1 M; como electrodo de referencia fue empleado un electrodo de mercurio/óxido de mercurio (Hg/HgO). La voltametría de barrido lineal se realizó con una rampa de 10 mVs^{-1} , tanto en ausencia de luz (oscuro) como en presencia de ésta (claro). Como fuente de luz se usó un simulador solar (Newport) con lámpara de xenón (Oriol) y filtro AM 1.5 G, obteniendo radiación con longitudes de onda por encima de 400 nm. La intensidad de la luz fue calibrada por medio de un fotodiodo para obtener una respuesta de 0,263 mAWm^{-2} (1 sol de iluminación) [12,14,17].

3. Resultados y discusión

La Figura 1 presenta las imágenes FEG-SEM de vista superior de las muestras de nanotubos. Se verifica que el diámetro de los nanotubos es de 244, 208 y 199 nm para las muestras TNT, Ta-TNT-10s y Ta-TNT-20s, respectivamente. Estos valores están de acuerdo con lo esperado ya que, mayores tiempos de *sputtering* proporcionan un mayor depósito de partículas sobre la superficie de los nanotubos reduciendo, en consecuencia, el diámetro de los mismos, conforme con lo reportado en la literatura [8]. En las imágenes se destaca la presencia de nanoaglomerados sobre la superficie de los nanotubos de TiO_2 sometidos al proceso de *sputtering*.

En la Figura 2 se presentan los difractogramas de DRX de las muestras de TNT y de Ta-TNT. En todos los casos fue posible identificar los picos característicos correspondientes a la anatasa y al titanio metálico. Para las muestras de Ta-TNT también se identificaron picos correspondientes al pentóxido de tántalo (Ta_2O_5) en 29,366° y 30,002°.

La Figura 3 presenta los resultados obtenidos a partir del ensayo de DRS. Se observa que los valores de *band gap* para las muestras sintetizadas exhiben una tendencia ascendente en el siguiente orden: TNT (3,13 eV) < Ta-TNT-10s (3,28 eV) < Ta-TNT-20s (3,31 eV). Con ese ordenamiento se concluye que el decorado con tántalo aumenta el *band-gap* de la muestra. Lo antedicho es coherente con el hecho de que el Ta_2O_5 puro presenta valores de *band-gap* mayores que el TiO_2 [11]. Estos resultados muestran un efecto contrario al reportado por Yan y col. [8], lo que puede ser justificado por las diferentes condiciones empleadas en las síntesis respectivas de nanotubos (electrolito, potencial, tiempo y *sputtering*).

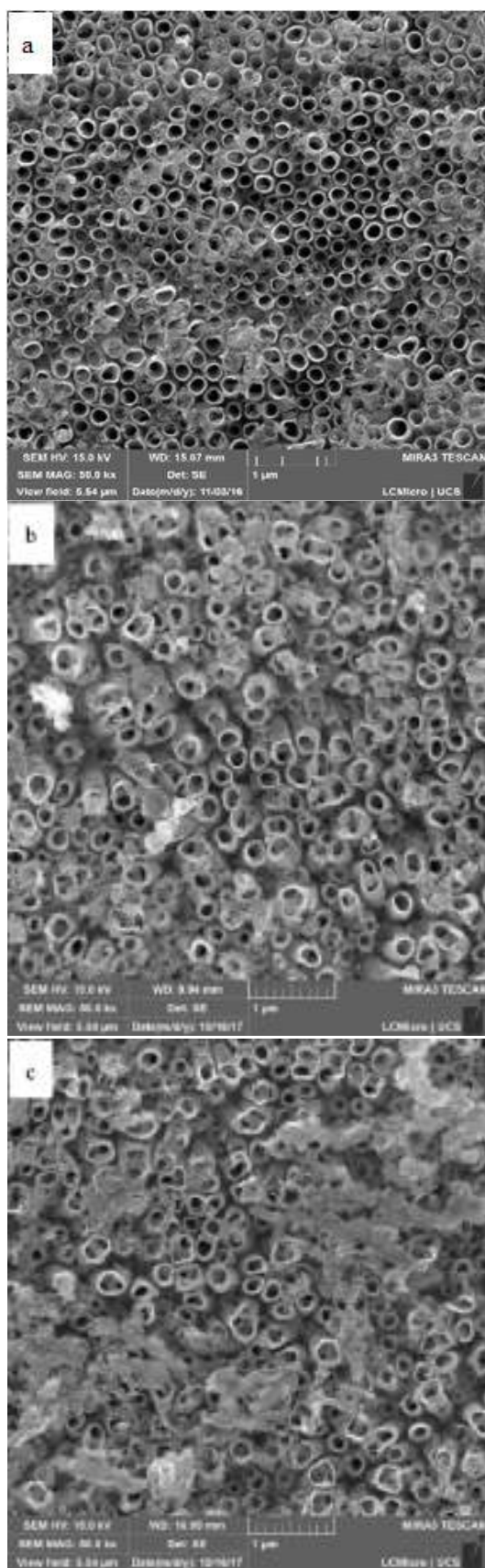


Figura 1. Imágenes FEG-SEM de vista superior de los nanotubos de TiO₂ (a) TNT. (b) Ta-TNT-10s. (c) Ta-TNT-20s.

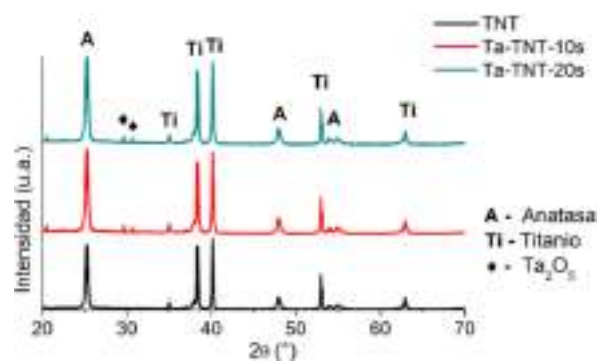


Figura 2. Difractogramas de las muestras preparadas.

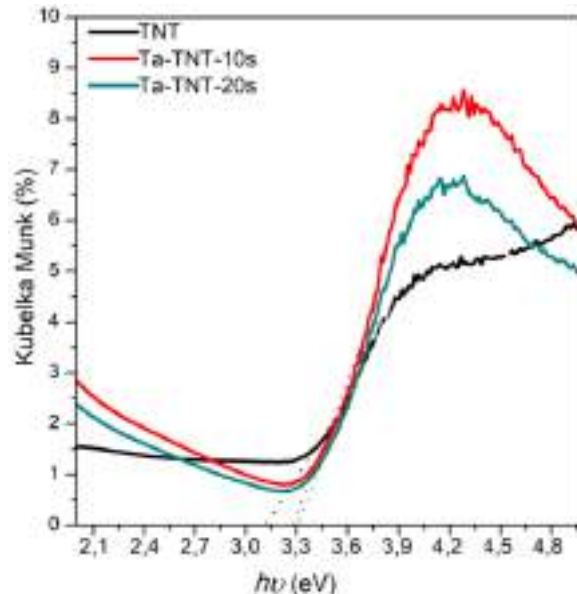


Figura 3. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis.

El gráfico de la Figura 4 muestra los resultados de la densidad de fotocorriente para las muestras TNT y Ta-TNT en solución de Na₂SO₄ 0,1M. En todos los casos, se observa una tendencia creciente de la corriente al aumentar el potencial. También se aprecia que en ausencia de luz la corriente generada es prácticamente nula en todo el rango de potenciales aplicado. Las muestras de TiO₂ con depósitos de tántalo presentaron mejores resultados de fotocorriente en relación con las muestras sin tántalo en todo el intervalo de potenciales (-0,6 a +0,8V). A partir de -0,3V se aprecia claramente que la densidad de fotocorriente es mayor para la muestra con mayor tiempo de *sputtering* (Ta-TNT-20s). También se aprecia que la fotocorriente de esta muestra mantiene una tendencia marcadamente creciente hasta el máximo potencial aplicado. El valor de fotocorriente de la muestra Ta-TNT-20s a 0,8 V es 0,9 mA cm⁻², 8 veces superior al de la muestra sin tántalo y es ligeramente superior al reportado en bibliografía [8].

De acuerdo a los resultados, el efecto positivo del óxido de tántalo sobre los valores de fotocorriente no puede atribuirse a una mayor captación de luz visible, en la medida de que se constata que el *band-gap* aumenta con la presencia de Ta en los nanotubos. Por otro lado, el Ta sí podría estar contribuyendo con el aumento de la densidad de fotocorriente mediante la disminución de la velocidad de recombinación de electrones y huecos fotogenerados.

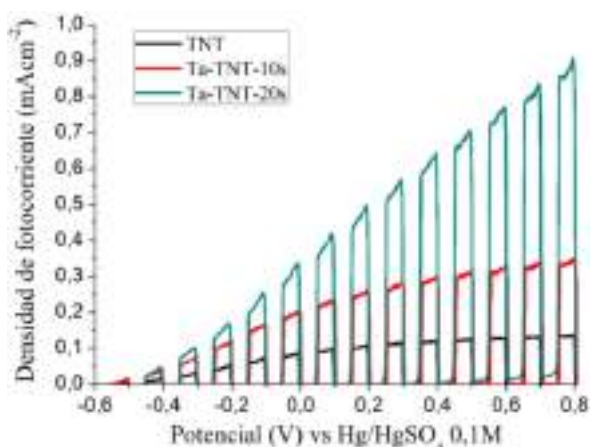


Figura 4. Densidad de fotocorriente en presencia y en ausencia de luz, en función del potencial en solución de Na₂SO₄ 0,1M.

La Figura 5 presenta los resultados de densidad de fotocorriente en presencia de glicerol para todas las muestras, así como también una curva comparativa de densidad de fotocorriente para la muestra TNT sin la presencia de glicerol. Se aprecia que el empleo de glicerol permite obtener densidades de corriente mayores, siendo este aumento más acentuado para potenciales más bajos (V < 0,4 V).

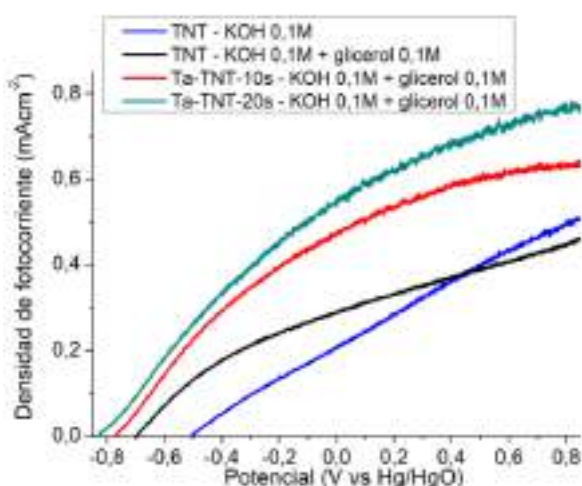


Figura 5. Densidad de fotocorriente con soluciones KOH 0,1M y KOH 0,1M + glicerol 0,1M para muestras Ta-TNT y TNT.

El mayor valor de fotocorriente encontrado es para la muestra Ta-TNT-20s (0,753 mAcm⁻² para un potencial de 0,85 V). El efecto positivo del glicerol está de acuerdo con el estudio realizado por Palmas y col. [10] y es atribuido a la disminución de la velocidad de recombinación de cargas debido a la mayor facilidad de oxidación del glicerol con respecto al agua.

A través de los resultados obtenidos en este experimento es posible concluir que el mayor valor de fotocorriente fue obtenido para la muestra Ta-TNT-20s en solución acuosa conteniendo glicerol.

4. Conclusiones

Nanotubos de TiO₂ sintetizados mediante una técnica de anodización presentan un *band-gap* de 3,13 V. El depósito de tántalo metálico mediante la técnica de *sputtering* durante 10 y 20 s conduce a valores de *band-gap* superiores, lo que puede atribuirse al óxido de tántalo formado luego del tratamiento térmico, el cual tiene *band-gap* superior al TiO₂. Las muestras de nanotubos con depósito de tántalo presentan mayores valores de fotocorriente que los nanotubos sin tántalo, lo que puede atribuirse a la contribución del óxido de tántalo a la reducción de la velocidad de recombinación de cargas fotogeneradas en todo el rango de potenciales aplicado. El agregado de glicerol a la solución del electrolito conduce a mayores valores de fotocorriente, lo que también puede atribuirse a su influencia positiva sobre la separación de cargas evitando su recombinación.

5. Agradecimientos

El presente trabajo fue realizado con apoyo de FAPERGS, CNPq y CAPES, entidades del gobierno brasileiro enfocadas a la formación de recursos humanos, que a partir de los programas CAPES/PROEX y CAPES/UDELAR (proyecto 047/13) apoyó la ejecución de este trabajo. Este estudio también fue realizado gracias a la mutua colaboración entre el Laboratório de Laser e Óptica y la UFRGS (análisis de Espectroscopia por Refletancia Difusa). A los autores les gustaría agradecer al LCMIC.

6. Referencias

- [1] M. Kaneko, I. Okura (Eds.). *Photocatalysis: Science and Technology*, Heildeberg, Kodansha-Springer, 2002.
- [2] A. Galinska, J. Walendziewski, *Energy and Fuels*, 19 (2005) 1143.
- [3] V.M. Daskalaki, D.I. Kondarides, *Catalysis Today*, 144 (2009) 75.
- [4] A. Fujishima, X. Zhang, *Comptes Rendus Chimie*, 9 (2006) 750.
- [5] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 3581.
- [6] Z. Liu, Z. Liu, T. Cui, J. Zhang, Y. Zhao, J. Han, K. Guo, C. Domenico, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24 (2014) 700.
- [7] J. Kong, C. Song, W. Zhang, Y. Xiong, M. Wan, Y. Wang, *Superlattices and Microstructures*, 109 (2017) 579.
- [8] Y. Yan, J. Lee, X. Cui, *Vacuum*, 138 (2017) 30.
- [9] M.P. Languer, F.R. Scheffer, A.F. Feil, D.L. Baptista, P. Migowski, G.J. Machado, D.P. de Moraes, J. Dupont, S.R. Teixeira, D.E. Weibel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 1444.
- [10] S. Palmas, A. Da Pozzo, M. Mascia, A. Vacca, R. Matarrese, *International Journal of Photoenergy*, (2012) 7.
- [11] ASTM F67, *ASTM International*, 13 (2006) 1.
- [12] Z. Liu, X. Zhang, S. Nishimoto, M. Jin, D.A. Tryk, T. Murakami, A. Fujishima, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 253.
- [13] E. Coser, A. Bervian, S. Khan, A. De León, J. Bussi, S.A. Pianaro, R.B. Otto, C.F. Malfatti, *Renewable Energy and Power Quality Journal*, 1 (2017) 468.
- [14] A. Bervian, E. Coser, S. Khan, S.A. Pianaro, C. Aguzzoli, J.S. Marcuzzo, M.R. Baldan, C.F. Malfatti, *Materials Research*, 20 (2017) 962.
- [15] S. Naghibi, A. Jamshidi, O. Torabi, R.E. Kahrizsangi, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 11 (2014) 901.
- [16] P. Kubelka, *Journal of the Optical Society of America*, 38 (1948) 448.
- [17] *Photoelectrochemical Water Splitting*. Z. Chen, H.N. Dinh, E. Miller (Eds.), New York, Springer-Verlag, 2013.
- [18] K. Kukli, J. Aarik, A. Aidla, O. Kohan, T. Uustare, W. Sammelseg, *Thin Solid Films*, 260 (1995) 135.

MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS NO SILICOALUMINOFOSFATO SAPO-11 ATRAVÉS DE DIFERENTES METODOLOGIAS PARA OBTENÇÃO DE MESOPOROS

Soraya Lira Alencar^{a,*}, Rosângela Pedrosa Carvalho^a, Maritza Montoya Urbina^{a,b}, Laryssa Plentz Gomes Vasconcelos^a, Antonio Osimar Sousa da Silva^a, Luciene Santos de Carvalho^b

^a *Laboratório de Síntese de Catalisadores/Engenharia Química/Centro de Tecnologia/Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Al, 57072-900, Brazil*

^b *Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 59072-970, Brazil*

*E-mail: soraya.alencar@gmail.com

Resumo

O SAPO-11 foi modificado estruturalmente através de modificações na síntese e de tratamento ácido pós-síntese com o objetivo de obter um sistema mesoporoso livre. Foram obtidas amostras puras de SAPO-11 com a relação Si/Al= 0,3 e Al/P=1, e sintetizadas utilizando o método hidrotérmico; estático e agitado. As análises foram caracterizadas por Difração de Raios-x, DRX; Análises Termogravimétrica e Termodiferencial, ATG-ATD; Análises Textural, Medidas de acidez e Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura. A mistura reacional foi estudada por DRX, para verificar a presença de fases intermediárias antes da formação da estrutura do SAPO-11. Foram realizados processos de modificação após a obtenção da estrutura. O tratamento com ácido a diferentes concentrações resultou na presença de um leve aumento na mesoporosidade das amostras finais. O material obtido apresentou mudanças na acidez do catalisador, desde que mantidas maiores molaridades do ácido e condições intermediárias de temperatura.

Palavras chave: SAPO-11, síntese, mesoporos.

Abstract

SAPO-11 was modified structurally through modifications in the synthesis and post-synthesis acid treatment in order to obtain a free mesoporous system. Pure samples of SAPO-11 with Si/Al= 0,3 e Al/P=1 were obtained using the hydrothermal method; static and agitated. The analyzes were characterized by X-ray Diffraction, XRD; Thermogravimetric and Thermodiformal Analyzes, ATG-ATD; Textural Analyzes, Acid Measurements and Scanning Electron Microscopy Analyzes. The reaction mixture was studied by XRD to verify the presence of intermediate phases before the formation of the SAPO-11. The modified synthesis was not efficient for this purpose, only increase the microporous volume of the material; while the acidic treatment with HCl resulted in a free mesoporous system through dealumination, with no major changes in the acidity of the catalyst, provided that higher molarities of the acid and intermediate temperature conditions were maintained.

Keywords: SAPO-11, synthesis, mesoporous.

1. Introdução

Com o crescente número de aplicações dos catalisadores em diferentes processos, os estudos acerca da otimização de catalisadores também aumentaram. Essas otimizações visam, além de evidenciar as características próprias de cada catalisador a diminuir custos. Uma das modificações principais é a de ordem difusional, provocados por dificuldades de acesso ao sistema de poros [1].

No caso dos silicoaluminofosfatos, grande parte dos estudos é direcionada à solução da reatividade dos reagentes obtidos por diferentes fontes e em condições de síntese mais brandas [2]. Variações nos parâmetros de síntese do SAPO-11 (natureza dos reagentes, condições de cristalização) influenciam na formação e pureza do material. Alfonso *et al.* [2] observaram que variações na fonte de Al resultavam na formação de fases heterogêneas e de fases densas $\text{AlPO}_4\text{-T}$ (tridimita). Foi sugerido que fontes de Al menos cristalinas (DRX) possuem maior grau de reatividade no processo de sínteses. Em contrapartida, ainda que os aluminossilicatos apresentem maior sucesso quando aplicadas modificações pós-sínteses, a aplicação de tratamentos ácido-base em silicoaluminofosfatos [3] está sendo inicialmente estudada.

2. Experimental

As sínteses realizadas obedeceram a relação estequiométrica $0,1\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{DPA}:50\text{H}_2\text{O}$, onde foram utilizados sílica fume (99%, Sigma-Aldrich) como fonte de silício; Catapal A ou Catapal B (72%) como fonte de alumínio; ácido ortofosfórico ($\geq 85\%$, Sigma-Aldrich) como fonte de fósforo; Dipropilamina (DPA - 99%, Sigma-Aldrich) como direcionador da estrutura. As sínteses foram realizadas utilizando o método hidrotérmico estático e agitado.

2.1 Metodologia de síntese

• Síntese padrão

A síntese do gel reacional seguiu a metodologia empregada por Urbina, 1998 [4], sendo as amostras submetidas a processo de cristalização a 170°C , por 20-22 horas. Após a síntese, as amostras foram lavadas com água destilada, centrifugadas e secas a 100°C por 12 horas. A amostra sintetizada com a fonte de alumínio que apresentou melhor cristalinidade passou por modificações estruturais para verificação de sua influência nas propriedades físico-químicas.

• Síntese modificada

Nesta metodologia a solução com as fontes de alumínio e fósforo foi submetida a processos de envelhecimento a 100°C para diferentes tempos de cristalização, sendo realizadas análises de Raios-X para verificação de formação ou não de fases. Após estes procedimentos, foi realizada a adição dos reagentes. A cristalização ocorreu em condições estáticas a 170°C , por 20 horas. A lavagem e secagem das amostras seguiu a mesma forma que a síntese padrão.

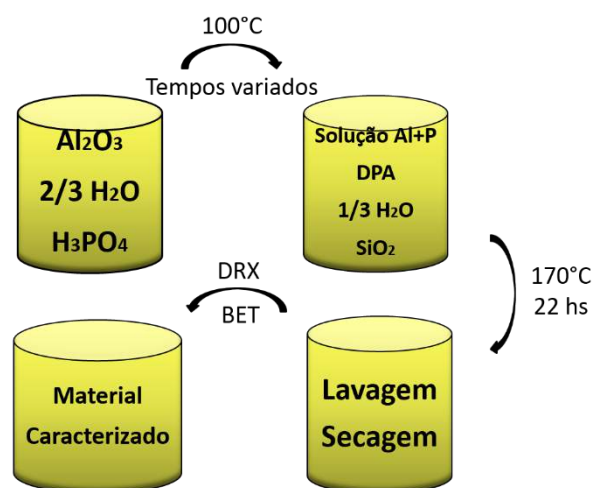


Figura 1. Esquema da realização da síntese modificada

• Modificações pós-síntese

A segunda forma de modificação estrutural utilizada foi à modificação pós-síntese por tratamento ácido. As amostras sintetizadas pelo método de síntese padrão foram calcinadas a 500°C , por 6 horas e submetidas a tratamentos com diferentes concentrações de ácido clorídrico e diferentes temperaturas por 1 hora. A metodologia de lavagem e secagem seguiu a mesma que as anteriores.

2.2 Caracterizações

• Difractometria de raios-X (DRX)

A verificação da(s) fase(s) obtida(s) e do grau de organização da estrutura do catalisador foi feita por DRX em um equipamento Shimadzu modelo XRD-6000. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de $3\text{-}50^\circ$ com taxa de $2^\circ/\text{min}$.

• Área superficial específica (BET)

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas em um equipamento ASAP 2020, Micromeritics. A análise foi dividida em duas etapas: tratamento da amostra (desgaseificação), submetendo-as a 350°C sob vácuo abaixo de $10\text{-}3 \text{ mmHg}$ durante 9 horas. Em seguida, as amostras

foram analisadas de forma a obter dados de área superficial, diâmetro e volume de poro.

- Medidas de acidez (TPD-NH₃)

As amostras submetidas a medidas de acidez passaram por pré-tratamento a 500 °C em atmosfera de hélio a 30 mL.min⁻¹. Em seguida, a temperatura era reduzida a 100 °C e as amostras submetidas à corrente de amônia, para o processo de adsorção química por 65 minutos. O processo de dessorção consistia na remoção das moléculas de NH₃ fisissorvidas por 1 hora a 100 °C, em vazão de hélio 30 mL.min⁻¹. Os termogramas foram obtidos através do aquecimento de 100 a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob vazão de hélio de 30 mL.min⁻¹.

3. Resultados e discussão

A escolha da modificação na fonte de alumínio ocorreu com o intuito de verificar a influência da fonte na obtenção da fase cristalina SAPO-11.

Utilizando o difratograma padrão para a estrutura, AEL, da International Zeolite Association (IZA, 2018), pode-se constatar, Figura 2, que ambas as fontes, favoreceram a sínteses da estrutura AEL, resultando numa fase correspondente pura, com ênfase em picos mais intensos e definidos na amostra sintetizada a partir da Catapal A.

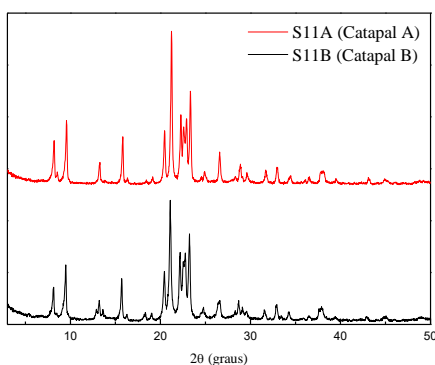


Figura 2. Diagramas de Difração de Raios-x para amostras de SAPO-11 sintetizadas com diferentes fontes de alumínio para $t_{\text{crist}}=22\text{h}$

3.1 Síntese modificada

Esta série de experimentos utilizou a CATAPAL A como fonte de Al. A solução de alumínio e fósforo foi submetida a tempos de tratamento térmico (cristalização) de 2, 12, 19 e 24 horas, em duplicatas. Foram retiradas amostras para serem analisadas por DRX, verificando ou não a presença de fases intermediárias, antes da continuação da preparação da mistura reacional. Os resultados estão apresentados na Figura 3.

Para os tempos até 12 horas, houve a formação de picos na faixa de 20-25°. Tais picos foram identificados como da fase densa AlPO-Tridimita [5], adicionalmente, na amostra com 12 horas observou-se um pico de difração característico da fase Berlinita (entre 25° e 30°) [6]. Quando analisados os tempos superiores as 12 horas, verificou-se que não houve formação de fases, caracterizando material amorfo.

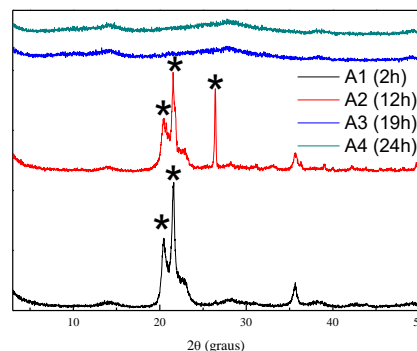


Figura 3. Diagramas de Difração de Raios-x para amostras envelhecidas de de Al+P (*picos de fases densas)

O segundo conjunto de misturas reacionais, foram submetidas a adição dos componentes para formação do gel uma vez finalizado o tempo de envelhecimento (AL + P). Foi adicionada a fonte de silício, homogeneização do sistema, adição do direcionador de estrutura DPA, homogeneização e cristalização durante 22 horas. A formação ou não de fase precursora durante o tratamento prévio de envelhecimento se mostrou decisiva na obtenção de fase pura, como mostrado na Figura 4.

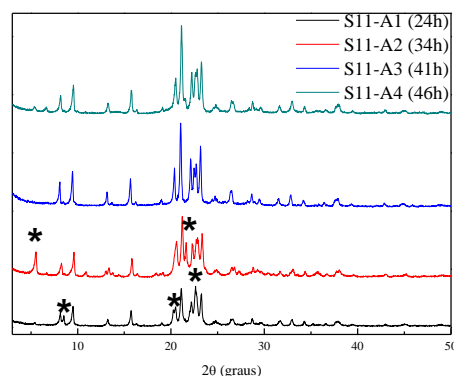


Figura 4. Amostras de SAPO-11 sintetizadas a partir de tratamento térmico das fontes de reagentes (*picos de outras fases)

As amostras que apresentaram fases precursoras definidas também apresentaram formação de fases secundárias, identificada como a fase SAPO-31,

assim como uma diminuição na intensidade dos picos característicos do SAPO-11. O aparecimento de outras fases foi promovido pela utilização de direcionadores com especificidade baixa para uma estrutura específica. A utilização de direcionadores, que permitem a síntese de diferentes estruturas, assim como a mudança nos parâmetros de síntese, promove o aparecimento de outras estruturas na mistura de sínteses. [5].

A amostra S11-A2, obtida com 12 horas de fase precursora, contém, ainda, uma mistura de fases (SAPO-11 + VPI-5) [7]. Nos trabalhos apresentados por Davis *et. al*, 1989 [8] o VPI-5 aparece como fase precursora responsável pela formação da MCM-9, quando misturada ao SAPO-11. Um dos parâmetros que podem favorecer seu desaparecimento é o aumento do tempo de cristalização.

As amostras sintetizadas a partir de pré-tratamento de 19 e 24 horas apresentaram picos de difração característicos da estrutura AEL, mostrando-se uma fase pura, SAPO-11 puro. Este resultado está em concordância com o estudo realizado por Alfonzo *et.al.*, 1995 [2], onde os materiais com maior pureza são obtidos a partir de reagentes com estrutura amorfa, os tornando mais reativos quando aplicado em sínteses.

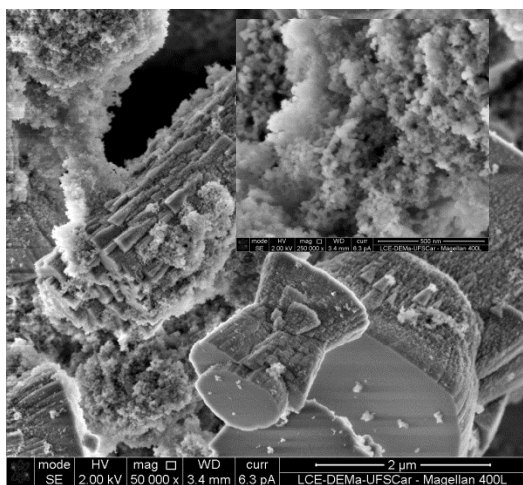


Figura 5. MEV da amostra S11-A3 com detalhe da superfície.

Na micrografia da Figura 5 observasse cristais de 2-5 µm formados por multiplacas agregadas. Na superfície pode-se observar, ainda, material secundário que poderia ser nanocristais em formação. Não foi observada a presença de material amorfo.

3.2 Modificação pós-síntese

A seleção dos agentes modificadores foi baseada tanto na literatura quanto na facilidade e custo de

obtenção. Assim, com base em Bassan, 2015 [9], foi utilizado o ácido clorídrico como agente modificador. O uso de bases como agente modificador se mostrou insatisfatório, pois independente das condições de tratamento, ocorria colapso total da estrutura do catalisador.

Na figura 5 encontra-se apresentado o Diagrama de Difração de Raio-x para as amostras modificadas com tratamentos ácidos.

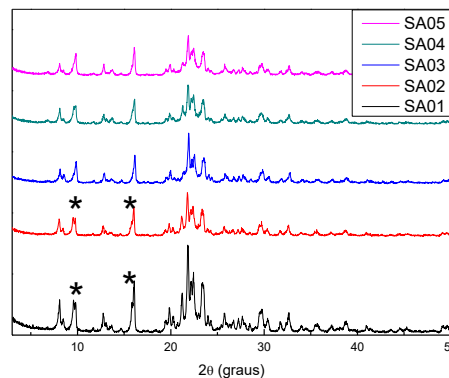


Figura 5. Amostras de SAPO-11 após tratamento com HCl (SA01- tratamento com HCl 0,1M a 50°C; SA02- tratamento com HCl 0,05M a 50°C; SA03- tratamento com HCl 0,01M a 50°C; SA04- tratamento com HCl 0,01M a 75°C; SA05- tratamento com HCl 0,01M a temperatura ambiente) (*picos de outras fases)

De acordo com os difratogramas, nota-se que o uso de HCl 0,1M provocou um aumento na intensidade dos picos característicos, indicando um aumento na cristalinidade da estrutura AEL, ainda que tenham ocorrido pequenos indícios de decomposição de alguns picos de menor intensidade. Por outro lado, a diminuição da intensidade dos picos do SAPO-11, em detrimento do aparecimento de picos de outras fases, devido a diminuição da molaridade, mesmo quando aplicadas em diferentes temperaturas, pode indicar um início de colapso, mudanças estruturais ou algum bloqueio no sistema de poros do catalisador, onde há melhor remoção utilizando condições menos brandas no tratamento das amostras [3].

Através das análises de área superficial, volume de micro e mesoporos, como mostrado na Tabela 1, observasse que as amostras obtidas diminuíram na sua área específica em relação a amostra original (S11A), observasse uma diminuição nos valores obtidos para os volumes de microporos e volumes de mesoporos. As Isotermas de adsorção características, se referem a Isotermas do Tipo 1, figura 6, de acordo com a classificação da IUPAC de Materiais microporosos. Para as amostras

SA01 e SA02 observasse que o volume do macroporo medido pela análises teve um ligeiro aumento.

A modificação no tratamento das amostras de SAPO-11 resultou em uma diminuição da área superficial e do volume de microporo, o que poderia indicar o efeito determinante nas propriedades texturais do material dos diferentes agentes modificadores da estrutura. Natureza química, concentração, tempo e temperatura de tratamento parecem ser os parâmetros que mais afetam ao processo de transformação da estrutura.

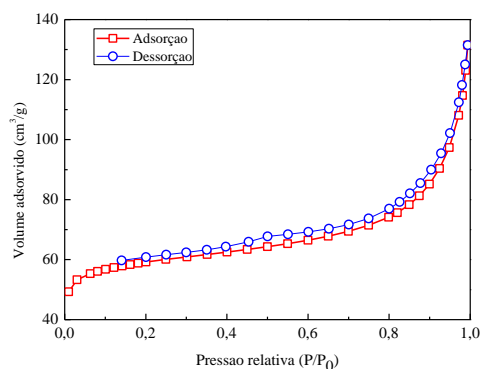


Figura 6 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C das Amostras de SAPO-11 após tratamento com HCl (SA02)

Tabela 1. Resultados das análises de adsorção de N₂ a 77 K das estruturas SAPO-11 modificados

| Amostra | Área superficial (m ² /g) | V _{microporo} (cm ³ /g) | V _{mesoporo} (cm ³ /g) |
|---------|--------------------------------------|---|--|
| S11A | 230.8 | 0.084 | 0.072 |
| S11-A3 | 269.0 | 0,084 | - |
| SA01 | 192.1 | 0.068 | 0.088 |
| SA02 | 200.4 | 0.068 | 0.099 |
| SA03 | 186.6 | 0.068 | 0.064 |
| SA04 | 190.8 | 0.067 | 0.064 |
| SA05 | 178.8 | 0.062 | 0.061 |

O ligeiro aumento na mesoporosidade do material, para as amostras submetidas ao tratamento de modificação, poderia indicar que as entradas dos poros da estrutura sofreram modificação, por, possivelmente, desaluminização (retirada dos alumínio terminais da estrutura). Isto, possivelmente por que a quantidade presente de Si no meio reacional disponível era menor que a de Al [10].

As amostras do SAPO-11 que foram submetidas a tratamento com baixas molaridades sofreram uma diminuição do volume de micro e mesoporos, assim como sua cristalinidade,

indicando que o tratamento não foi suficiente para provocar desaluminização e posterior formação de mesoporos livres. Concentrações maiores para as soluções de trabalho levaram a um colapso total da estrutura, isto reforçado pelo trabalho apresentado por [11].

Para o tratamento com HCl 0,05M, nota-se um aumento de cristalinidade e o valor de área superficial próxima à amostra original, grande volume de mesoporos, confirmado pelo comportamento da isoterma de adsorção de N₂; uma possível explicação para tal pode estar em uma reorganização na configuração estrutural do catalisador, seguida por seu colapso parcial e remoção mais eficiente de impurezas do interior dos poros por tratamento pós-síntese [9].

Com o intuito de estudar as modificações na acidez do SAPO-11 de acordo com o tratamento ácido aplicado, foram realizadas análises de TPD-NH₃, apresentadas na Figura 6.

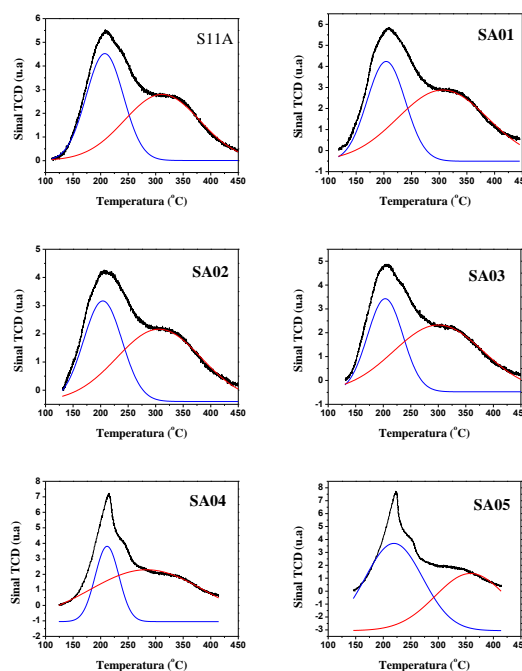


Figura 6. TPD-NH₃ das amostras antes e após tratamento com HCl a diferentes condições

A Figura 6 apresenta as curvas de TPD-NH₃ das amostras submetidas a tratamento, observa-se, em todos os casos, a presença de um pico de baixa intensidade na faixa de temperatura de 100 a 250 °C. Esse pico está associado à dessorção de amônia proveniente de sítios ácidos de Lewis moderados (LOK et al., 1985). Para as amostras SA04 e SA05 a variação na molaridade do tratamento ácido provocou um ombro perto da temperatura de 260 °C, isto poderia representar sítio de Bronsted com menor força ácida. Com o

aumento da temperatura, observa-se um pico que representa a dessorção de amônia em sítios de acidez forte [12]. Poderia concluir que o número e força dos sítios ácidos do SAPO-11 depende do meio reacional onde as amostras são sintetizadas.

4. Conclusões

Silicoaluminofosfatos cristalinos foram preparados pelo método hidrotérmico em condições estáticas. No processo de preparação foram envelhecidos géis reacionais para verificar a possível formação de intermediários. Dependendo do tempo de cristalização fases condensadas foram obtidas. Os géis que apresentaram fases amorfas, progrediram até a obtenção de estruturas homogêneas do SAPO-11. Materiais cristalinos foram modificados com soluções ácidas. Observou-se que dependendo das condições do tratamento se obteve matérias que apresentaram ligeiras modificações na mesoporosidade, do material. A força ácida dos sítios obtidos teve forte dependência das condições de preparação. As medidas de área superficial específica denotaram materiais com excelente área superficial que teve uma diminuição com as condições de tratamento após o processo de sínteses.

O material se mostrou bastante sensível às modificações, evidenciando a necessidade de cuidados com as especificações dos tratamentos empregados e estudos nessa área para a obtenção de materiais com propriedades modificadas.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Síntese de Catalisadores LSCat/CTEC/UFAL, CNPq, FAPEAL, à Universidade Federal de Alagoas/UFAL por todo conhecimento e apoio recebidos.

A SASOL North America Inc pelas amostras cedidas para a realização deste estudo.

6. Referências

- [1] Baughman, Adam C.; Huang, Xinqun ; Martin, Lealon L. *Journal of Power Sources*, 210 (2012) 402
- [2] M. Alfonzo, J. Goldwasser, C.M. López, F.J. Machado, M. Matjushin, B. Mendez, M.M. Ramirez de Agudelo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 98 (1995) 35.
- [3] D. Verboekend, M. Milina, J. Ramírez, *Chem. Mater.*, 26 (2014) 4552.
- [4] M. Montoya-Urbina, D. Cardoso, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, T. Blasco, V. Fornés, *Journal of Catalysis*, 173 (1998) 501.

- [5] C.M. López, V. Escobar, M. E. Arcos, L. De Nobrega, F. Yáñez, L.V. Garcia, *Catalysis Today*, 133 (2008) 120.
- [6] Y. Liu, W. Qu, W. Chang, S. Pan, Z. Tian, X. Meng, M Rigutto, A. Made, L. Zhao, X. Zheng, F.S. Xiao. *Journal of Colloid and Interface Science*, 418 (2014) 193.
- [7] U.S. Thakur, R. Tomar. *Microporous and Mesoporous Materials*, 201 (2015) 258.
- [8] M.E. Davis, P.E. Hathaway, C. Montes, *Zeolites*, 9 (1989).
- [9] I. Bassan. Catalisadores bifuncionais à base de silicoaluminofosfato e fosfatos de nióbio para emprego em reações de hidroisomerização e hidrocrackeamento do n- hexadecano. UFRN, Natal, Brasil, 2015.
- [10] M. Liu, W. Wei, O.V. Kikhtyanin, L. Xiao, A.V. Toktarev, G. Wang, A. Zhao, M.Yu. Smirnova, G.V. Echevsky. *Microporous and Mesoporous Materials*. 181 (2013) 132.
- [11] H. Song, Z. Liu, W. Xing, R. Feeng, Z. Yan, L. Zhao, Z. Zhang, X. Gao, *Appl Petrochem Res*, 4 (2014) 389.
- [12] S. Zhang, Sheng-Li Chen, P. Dong, G Yuan, K. Xu., *Applied Catalysis A: General* 332(2007) 46.

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DE SÍNTESES NA ZEÓLITA ZSM-12 (MTW) UTILIZANDO CÁTIONS INORGÂNICOS DE COMPENSAÇÃO DA ESTRUTURA

Soraya Lira Alencar^{a,*}, Antonio Osimar Sousa da Silva^a, Bruno José Barros da Silva^a, Julyane Rocha Santos^a, Lenivaldo Valério de Sousa Júnior^b, Maritza Montoya Urbina^a, Nehemias Rodrigues de Alencar Júnior^c

^a *Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat)/Centro de Tecnologia (CTEC)/Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Maceió, Brazil.*

^c *Laboratório de Tecnologias Limpas (Lateclim)/Dpto. de Engenharia Química/Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, Brazil.*

^c *Instituto Federal de Alagoas (IFAL)/Campus São Miguel dos Campos, São Miguel dos Campos, Brazil.*

*E-mail: soraya.alencar@gmail.com

Resumo

Zeólitas são minerais aluminossilicatos, cristalinos, microporosos, com propriedades especiais que permitem aplicações como catalisadores, adsorventes e trocadores iônicos na indústria química e petroquímica. Estudos são realizados com o objetivo de encontrar uma rota econômica e viável para a produção em escala industrial. Diversos parâmetros influenciam a cristalização de zeólitas, tais como: composição molar da mistura reacional (sílica, alumina, hidróxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos) e temperatura. Estudou-se a síntese da ZSM-12 (MTW) via metodologia convencional (hidrotérmica) a diferentes temperaturas e relações dos cátions inorgânicos (Li^+ e Na^+), com o agente orgânico direcionador de estrutura MTEACl (cloreto de metiltriethylamônio). As zeólitas sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), adsorção física de N_2 (método BET), espectroscopia na região do infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises térmicas (TG/DTG). Verificou-se a obtenção das zeólitas ZSM-12 com alta pureza e cristalinidade em 24 h de síntese a 170 °C, tempos de sínteses menores do que os relatados na literatura. Pelas análises de difratometria de raios X e os resultados do programa de refinamento de estrutura pelo método de Rietveld, GSAS II, os parâmetros de rede das estruturas zeolíticas das ZSM-12, confirmam suas purezas e cristalinidades.

Palavras chave: ZSM-12 (MTW), zeólitas, cristalização.

Abstract

Zeolites are aluminosilicates, crystalline, microporous minerals with special properties that allow their application as catalysts, adsorbents and ion exchangers in the chemical and petrochemical industry. Studies are carried out with the aim of finding a economical and viable route for industrial scale production. Parameters influence the crystallization of zeolites, among which: reagent molar fractions (silica, alumina, alkali metal and alkaline earth hydroxides) e temperature. ZSM-12 (MTW) synthesis was studied through conventional (hydrothermal) methodology at different temperatures, and inorganic cations (Li^+ and Na^+), with the organic structure agent directing MTEACl (methyltriethylammonium chloride). The zeolites synthesized were characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption (BET method), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and thermal analysis (TG / DTA). The ZSM-12 zeolite was obtained with high purity and crystallinity in 24 h of synthesis at 170 °C, lower synthesis times than those reported in the literature. By the X-ray diffraction analysis and the Rietveld method, the network parameters of the ZSM-12 zeolite structures confirm their purity and crystallinity.

Keywords: ZSM-12 (MTW), zeolites, crystallization.

1. Introdução

Devido às variadas aplicações práticas, a síntese de novos materiais microporosos é uma das maiores atividades na ciência dos materiais. A ZSM-12 é uma zeólita com alto teor de sílica sintetizada pela primeira vez por Rosinski e Rubin em 1974 [1], possui um sistema de poros unidimensionais com aberturas elípticas formadas por 12 tetraedros TO_4 ($T = Al$ ou Si) com diâmetro de $5,6 \times 6,2 \text{ \AA}$ [2], sendo considerada uma zeólita de poros grandes, denominada de MTW (FTC) segundo a IZA. Os parâmetros de rede da célula unitária da ZSM-12 encontrados por Fyfe e colaboradores em 1990 [2], através do método de refinamento Rietveld, são: $a = 24,8630 \text{ \AA}$, $b = 5,01238 \text{ \AA}$, $c = 24,3275 \text{ \AA}$ em $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107,7215^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$.

Por causa de suas propriedades, a ZSM-12 está se tornando o foco de numerosos estudos catalíticos à procura de um catalisador otimizado seletivo, especialmente para as reações que ocorrem em refino de petróleo, como a isomerização, a alquilação, a hidroisomerização, o hidrocraqueamento e a oligomerização. Fatores como a composição da mistura reacional (proporção de silício e alumínio, presença de cátion inorgânico e agente orgânico direcionador de estrutura, quantidade de água etc), a natureza e a pureza dos reagentes, o pH do gel, a presença de semente, a temperatura de cristalização e as condições de envelhecimento desempenham papéis muito importantes na síntese hidrotérmica. Através da identificação e da escolha dos parâmetros ideais de síntese, é possível obter uma determinada fase cristalina com alto grau de pureza. Dessa forma a possibilidade da variação dos parâmetros de síntese das zeólitas torna a otimização das propriedades dos materiais uma tarefa desafiadora

2. Experimental

2.1. Avaliação dos Parâmetros de Sínteses da ZSM-12 (MTW)

2.1.1. Temperatura

A síntese da ZSM-12 (MTW) foi adaptada da metodologia de Araújo e colaboradores em 2005 [3], os materiais precursores foram misturados em proporções estequiométricas para se obter um gel: $20MTEA:XLi_2O:YNa_2O:Al_2O_3:80SiO_2:2000 H_2O$ com o hidróxido de sódio (Merck) e hidróxido de lítio (Sigma-Aldrich), a pseudoboemita Catapal®B (Sasol), de Al; o cloreto de metiltriethylamônio – MTEACL (Sigma-Aldrich), como agente orgânico direcionador de estruturas; sílica gel 60 (Fluka), de Si e a água destilada como solvente.

Foram obtidas amostras a $140^\circ C$ (Z01); $150^\circ C$ (Z02); $160^\circ C$ (Z03) e $170^\circ C$ (Z04), em tempos de sínteses: 24, 48, 72, 96 e 120 h e com relações de $Li/(Na+Li) = 0,25$ (Z05), 0,50 (Z06), 1,0 (Z07) O processo de cristalização foi realizado em condições estáticas, sob pressão autógena, na temperatura selecionada. Após a cristalização o material foi separado e lavado com água destilada aquecida, até pH próximo a 7 e seco em estufa a $100^\circ C$ por 12 h. As amostras foram calcinadas e trocadas segundo Araújo e colaboradores em 2005 [3].

2.2. Caracterização

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro, Shimadzu, XRD-6000, $CuK\alpha$, 30 kV, 30 mA filtro de Ni de 2θ de $3-40^\circ$, velocidade de goniômetro de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e $0,02$ graus. O percentual de cristalinidade foi calculado utilizando os picos da região; $20,4-21,5^\circ$ e $24,8-27,3^\circ$. O percentual do rendimento foi calculado a partir das relações das massas do gel e sólido teórico e real.

O Método Rietveld (MR) [4], para refinamento das estruturas foi aplicado através do código GSAS (*General Structure Analysis System*) [5], acessado por meio da interface EXPGUI [6]. A função *Pseudo-Voigt* foi utilizada para traçar os perfis dos picos de difração da fase cristalina identificada e a largura a meia altura (FWHM) dos picos foi obtida para calcular o diâmetro médio de cristalito (D_{hkl}) para um plano h, k, l, através da Equação de Scherrer [7]. A estrutura cristalina foi refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado, com base nessa estrutura, aproxime-se o máximo possível do difratograma observado, possibilitando, dessa forma, a análise quantitativa de materiais policristalinos. Os refinamentos deste trabalho foram realizados utilizando o CIF ZSM12Code40137, fornecido pelo site da IZA (*International Zeolite Association*)[†].

As análises térmica, foram realizadas numa termobalança, Shimadzu, DTG 60H, $10^\circ C \cdot \text{min}^{-1}$ de temperatura ambiente até $800^\circ C$, em N_2 e $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Em todas os experimentos, foram utilizados cadinhos de alumina de $70 \mu\text{L}$ e uma massa de amostra de, aproximadamente, 10 mg. As propriedades texturais dos materiais sintetizados, foram determinadas por meio da adsorção/dessorção de N_2 , usando o método de BET, a $-196^\circ C$, Micromeritics, ASAP 2020. A

[†] Disponível em: <http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/mat_xrd.php?STC=MTW>. Acesso em jan. 2017.

amostra foi conduzida a um pré-tratamento, aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 6 horas, ar sintético $130\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), foram obtidos no espectrômetro Shimadzu 26000, comprimento de onda de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ e resolução 4 cm^{-1} . Com o objetivo de avaliar a morfologia dos cristais de ZSM-12, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Shimadzu VEGA3, com detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE). O material foi metalizado em um Sanyu Electron, modelo Quick Coater SC-701 com platina (10 mA por 5 min) e ouro (10 mA por 6 min), utilizando um sistema de revestimento (Quorum Technologies LTD, shford, modelo Q150R).

3. Resultados e discussão

Através dos difratogramas de raios X, verifica-se a obtenção da fase MTW sem a presença de contaminantes IZA-structure A amostra Z04-24h foi relacionada como amostra padrão. A temp. utilizada no processo de cristalização acelerou a velocidade de nucleação do sistema, atingindo condições de cristalização ótimas. Dessa forma, para temperaturas maiores, foram obtidos tempos menores de cristalização, para condições de sínteses com composições iguais. Esse comportamento observa-se nos difratogramas de raios X, apresentados na Figura 1 e Figura 2. O material sintetizado foi altamente cristalino e puro [8].

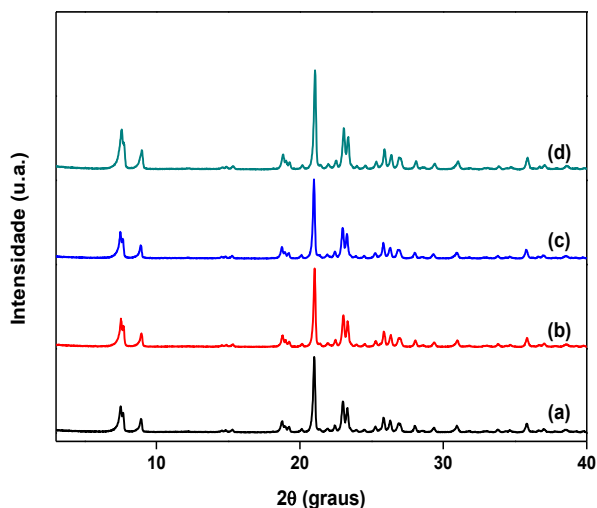


Figura 1 – Difratogramas de raios X das amostras (a) Z01-72h; (b) Z02-48h; (c) Z03-48h e (d) Z04-24h

A Figura 2 apresenta as curvas de cristalização das zeólita ZSM-12 para diferentes temperaturas de cristalização e aos seguintes tempos de sínteses: 24, 48, 72, 96 e 120 h.

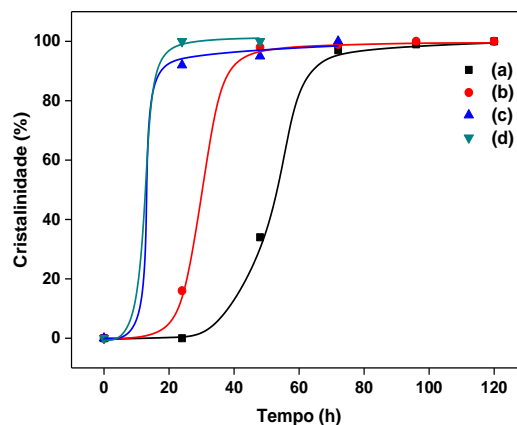
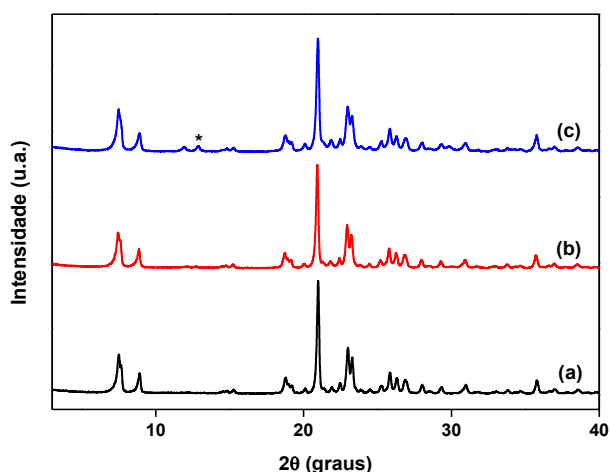


Figura 2 – Perfis de cristalização das ZSM-12: (a) Z01 ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$); (b) Z02 (150°C); (c) Z03 ($160\text{ }^{\circ}\text{C}$) e (d) Z04 ($170\text{ }^{\circ}\text{C}$)

A curva sigmóide, característica da formação das zeólitas, foi visualizada nas diversas temperaturas de síntese. Aumentando a temperatura, a curva de cristalização se torna mais íngreme e há diminuição nos tempos de cristalização, sendo observada uma maior reatividade da mistura reacional. Ao aumentar a temperatura com tempos de cristalização maiores se produz a formação de fases mais estáveis. Desta forma, a zeólita mordenita foi observada a partir de 96 h de síntese a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 72 h na de $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os resultados encontrados estão de acordo com os de Katovic e Giordiano em 1997 [9], os quais realizaram sínteses na faixa de temperatura de cristalização de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, com o brometo de tetraetilamônio (TEABr) e o brometo do metiltriethylamônio (MTEABr) como agentes orgânicos direcionadores de estruturas, a fim de evitar.

Para as amostras preparadas com pseudoboemita e com diferentes teores do cátion Li, observou-se para a relação $(\text{Li}/(\text{Li} + \text{Na}) = 1,0)$ que o grau de cristalinidade só atingiu o máximo com 48 h de síntese. A amostra Z09-48h apresentou um pequeno pico de contaminação, relatado também por Yoshikawa, Zones e Davis [10], decorrente da quantidade em excesso de cátions Li^+ , provocando a formação de uma fase de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), como mostra a Figura 3.

Os perfis de cristalização das sínteses da ZSM-12, com diferentes relações de cátions Li a 170°C , apresentaram um tempo de 24 h para 100% de cristalinidade nas sínteses Z05 e Z06, de acordo com a Figura 4. A Tabela 1 descreve as composições iniciais dos géis, as condições de reação e os resultados dessas sínteses.



* Dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Figura 3 – Difratomogramas de raios X das amostras: (a) Z05-24h; (b) Z06-24h e (c) Z07-48h, ($\text{Li}/(\text{Li} + \text{Na}) = 0,25; 0,5$ e $1,0$ respectivamente

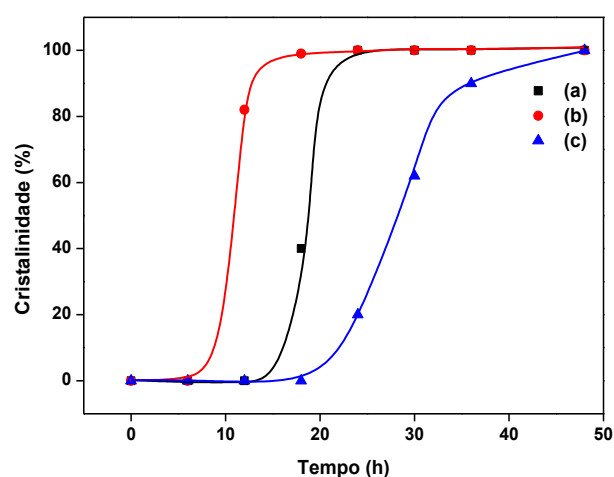


Figura 4 – Perfis de cristalização das ZSM-12: (a) Z05; (b) Z06 e (c) Z07

Tabela 1 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas: Z12-07, Z12-08 e Z12-09

| Amostra | Condição ^a | | Produto ^b | |
|---------|-----------------------|--------------------|----------------------|--|
| | (Li/(Li + Na)) | C (%) ^c | R (%) ^d | |
| Z05-24h | 0,25 | 100 | 79 | |
| Z06-24h | 0,5 | 100 | 60 | |
| Z07-48h | 1,0 | 100 | 69 | |

^a($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) = 25; ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) = 80; ($(\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})/\text{SiO}_2$) = 0,125; ^bFase = ZSM-12; ^cEstático; T = 170 °C; ^dCristalinidade; ^eRendimento do sólido.

As ZSM-12 produzidas com o cátion Li apresentaram características similares à ZSM-12 com Na^+ (como cátion de compensação). A pureza da fase (100 % MTW) das amostras foi confirmada pela aplicação do refinamento de Rietveld, com a sobreposição dos padrões

experimental (observado) e (calculado), com fatores excelentes de confiabilidade, na Figura 5 apresentasse um exemplo dos resultados obtidos.

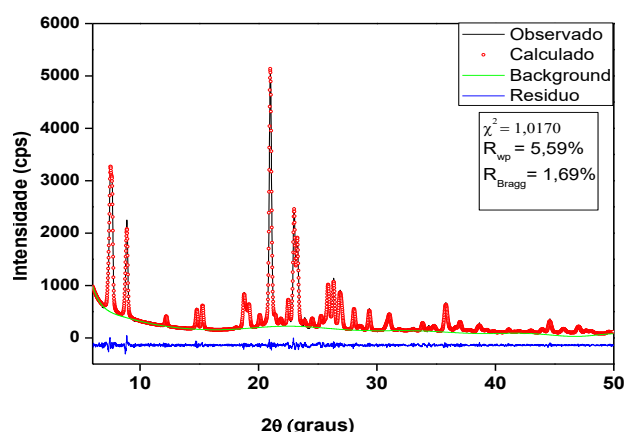


Figura 5 – DRX experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da zeólita: HZ04-24h

Na Tabela 2, está apresentado um resumo dos dados obtidos par ao refinamento.

Tabela 2 - Parâmetros de rede, das amostras HZ

| Amostra | Parâmetros de rede (Å) | |
|----------|------------------------|-----------|
| HZ04-24h | 24,943064 | 90° |
| | 5,018382 | 107,9076° |
| | 24,425333 | 90° |
| HZ05-24h | 24,972759 | 90° |
| | 5,025274 | 107,7747° |
| | 25,361433 | 90° |
| HZ06-24h | 24,960835 | 90° |
| | 5,025274 | 107,6433° |
| | 25,361433 | 90° |

Tabela 3 - Tamanho de cristalito e microdeformação das células unitárias das amostras HZ

| Amostra | Tamanho de Cristalito (nm) | Microdeformação (%) |
|----------|----------------------------|---------------------|
| HZ04-24h | 103,5009 | 0,86 |
| HZ05-24h | 108,8701 | 0,65 |
| HZ06-24h | 107,7712 | 0,93 |

Através dos refinamentos, foi observado que as amostras possuem fase única, grupo espacial C 1 2/c 1, fórmula química $\text{Si}_{112}\text{O}_{56}$, volumes das células unitárias (V) e densidades (ρ_{calc}) similares as encontradas por [2,11] Os fatores obtidos de confiabilidade R_{wp} , χ^2 e R_{Bragg} confirmam a pureza da fase (100 % MTW).As variações da perda de massa e a faixa de temperatura associada aos diversos eventos de decomposição das amostras foram similares para as diferentes amostras obtidas. Na Figura 6 apresentasse as Curvas de perda ATG-DTG da amostra Z01-72h.

Tabela 4 - Dados dos cristais HZ12 e parâmetros finais de refinamento pelo MR

| | HZ04-24h | HZ05-24h | HZ06-24h |
|--|-------------|-------------|-------------|
| Grupo Espacial | C 1 2/c 1 | C 1 2/c 1 | C 1 2/c 1 |
| a (Å) | 24,9431(12) | 24,9728(11) | 24,9608(11) |
| b (Å) | 5,01838(16) | 5,02527(13) | 5,02582(13) |
| c (Å) | 24,4253(8) | 24,3614(8) | 24,3815(8) |
| V (Å ³) | 2909,29(19) | 2911,30(18) | 2914,76(17) |
| ρ_{calc} (g·cm ⁻³) | 1920 | 1919 | 1919 |
| R _{wp} (%) | 5,59 | 5,40 | 5,66 |
| R _{exp} (%) | 1,07 | 1,052 | 1,113 |

As curvas TG das zeólitas ZSM-12 apresentam resultados similares, quatro etapas principais de perda de massa: (I) Dessorção de água intracristalina; (II) Saída do MTEA⁺ ligado fracamente à superfície; (III) Decomposição do direcionador MTEA⁺ fortemente ligado à superfície e saída dos fragmentos orgânicos (possivelmente compensando cargas na estrutura); (IV) Remoção de coque e fragmentos amínicos formados a partir dos produtos da decomposição do direcionador orgânico.

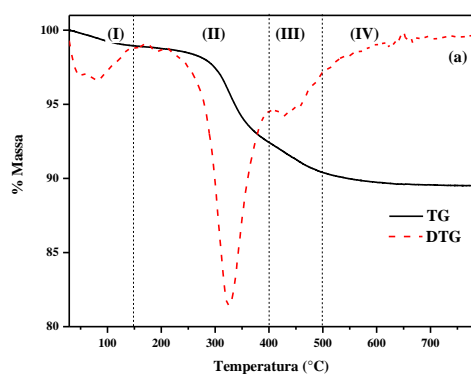


Figura 6 – Curvas de perda de massa (TG) e derivada da perda de massa (DTG) da amostra Z01-72h

A maior parte do agente orgânico foi removida a $T < 400$ °C nas zeólitas ZSM-12 sintetizadas. A pequena perda de massa que ocorre acima dessa temperatura indica que a calcinação para remoção das moléculas de MTEA não deve ser realizada apenas em atmosfera inerte, pois a decomposição do direcionador orgânico produz uma considerável quantidade de coque e resíduos amínicos, os quais devem ser removidos em atmosfera oxidante, como o ar sintético.

As isotermas de adsorção de nitrogênio a -196 °C de amostras selecionadas da zeólita ZSM-12 estão apresentadas na Figura 7. Os resultados mostraram que as zeólitas sintetizadas a diferentes temperaturas com diferentes relações de cátions apresentaram perfis de isotermas do Tipo I, característicos de materiais microporosos os quais absorvem grande quantidade de nitrogênio em pressões relativas baixas. Para as amostras sintetizadas com as relações $(\text{Li}/(\text{Li} + \text{Na})) = 0,5$ e 1,0, a predominância de microporos e a presença de mesoporos secundários estão demonstradas pela apresentação de uma histerese do Tipo H4, conforme mostram as Figuras 7b, comprovando que elas não possuem estruturas mesoporosas bem definidas. Pelos valores obtidos de área superficial específica foi observado, que, a medida em que houve uma diminuição no teor de direcionador, a área superficial também sofreu uma diminuição, sendo coerente com a falta de espécies volumosas para preencher os canais e as cavidades da zeólita no momento da síntese.

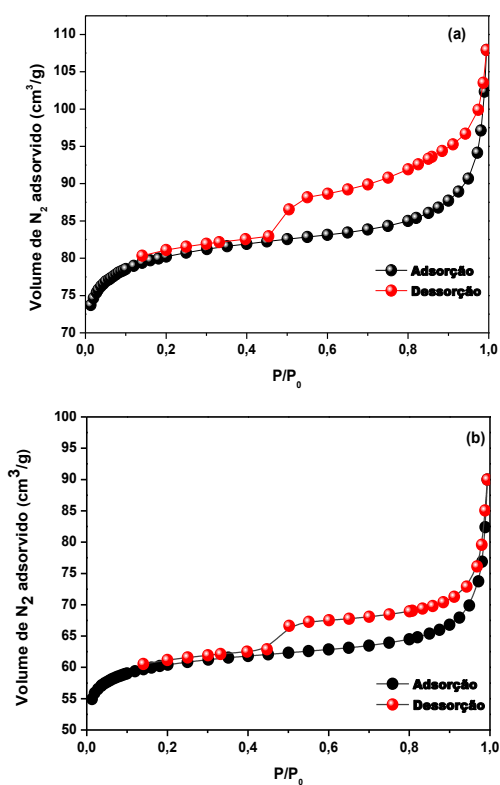


Figura 7 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C das amostras: (a) Z01-72h; (b) Z02-48h

Observa-se, porém, para as amostras sintetizadas a 140°C e 150°C, a predominância de microporos e a presença de mesoporos secundários, apresentando uma histerese do Tipo H4. Para esse tipo de histerese, os materiais não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas, comprovando que eles não possuem estruturas mesoporosas bem definidas.

Nas análises de espectrometria na região do infravermelho as bandas referentes às vibrações internas dos tetraedros TO_4 e as referentes às ligações entre eles foram observadas nas zeólitas estudadas. Foram observadas bandas na região de $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída a ligações externas dos tetraedros e a observada em torno de 570 cm^{-1} decorrente de ligações internas das estruturas zeolíticas. A banda em 785 cm^{-1} é atribuída à ligação C-Cl devido à presença do MTEACl, sendo esses valores próximos aos descritos por Moraes e colaboradores em 2010 [12].

Nas análises de MEV, foram observados microcristais da ZSM-12 com morfologias, cristais cúbicos e hexagonais [2], isto é atribuído a modificação na composição dos materiais. A micrografia da amostra Z06-24h ampliada 15.000 vezes é mostrada na Figura 8. Essa imagem indica que esse material é formado pelo aglomerado de cristais com formato, em sua maioria, cilíndrico e com tamanho médio entre 1 e $2 \mu\text{m}$, com ausência de material amorfo. Verificamos, então, que a inserção do cátion lítio na síntese da ZSM-12 modificou a morfologia do cristal.

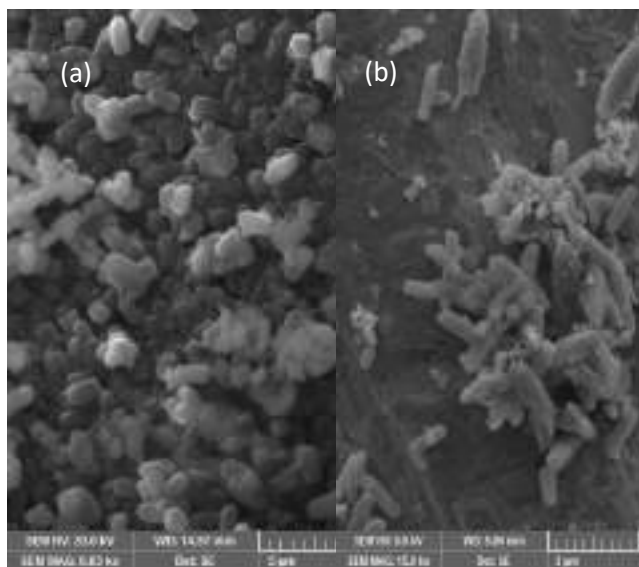


Figura 8 – Micrografias de varreduras das amostras: (a) Z04-24h (ampliação 6 KX) (b) Z06-24h (15 KX)

4. Conclusões

As preparações das zeólitas ZSM-12, nas condições de síntese utilizadas, promoveram a obtenção do material homogêneo com alto grau de cristalinidade para temperaturas menores de cristalização, o que melhora a relação custo benefício do material. Em relação à inserção do cátion de lítio nas sínteses das ZSM-12, percebeu-se que as propriedades da estrutura não foram afetadas para as amostras sintetizadas na presença de direcionador orgânico. Isso indica que as

amostras são estáveis termicamente. Os dados dos refinamentos indicaram que o método de síntese empregado foi eficiente na produção das ZSM-12, com elevada pureza e cristalinidade. Os parâmetros de confiabilidade dos refinamentos estão dentro dos valores aceitáveis, com os valores do R_{Bragg} e χ^2 próximos de 1 e o valor de R_{wp} próximo de 5% para as amostras refinadas. Por meio dos refinamentos, foi observado que as amostras possuem fase única de zeólita ZSM-12, monoclinicas, com grupo espacial C 1 2/c 1.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem aos organismos financiadores pela sua contribuição para com o desenvolvimento deste: PETROBRAS - ANP, LSCAT/CTEC/UFAL. A SASOL North America Inc pelas amostras cedidas para a realização deste estudo.

6. Referências

- [1] E. J. Rosinski, M. K. Rubin, US Patent US3832449A, 1974.
- [2] C. A. Fyfe, H. Gies, G. T. Kokotailo, B. Marler, D. E. Cox, *Journal of Physical Chemistry A*, 94 (1990) 3718.
- [3] A. S. Araújo, A. O. S. Silva, M. J. B. Souza, A. C. S. L. S. Coutinho, J. M. F. B. Aquino, J. A. Moura, A. M. G. Pedrosa, *Adsorption*, 11 (2005), 159.
- [4] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography*, 2 (1969) 65.
- [5] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Los Alamos Nat. Lab., New Mexico, USA, Report, LAUR (2004) 86.
- [6] B. H. Toby, *Journal of Applied Crystallography*, 34 (2001) 210.
- [7] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Goettingen*, 26 (1918) 98
- [8] S. Gopal, K. Yoo, P. G. Smirniotis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 49 (2001) 149.
- [9] A. Katovic, G. Giordano, *Synthesis of porous materials: zeolites, clays, and nanostructures*. M. L. Occelli, H. Kessler (Eds.) Marcel Dekker, New York, United States, 1997, 127.
- [10] M. Yoshikawa, S. I. Zones, M. E. Davis, *Microporous Materials*, 11 (1997) 127
- [11] J. Sinthuran, C. -M. Cheng, C. -H. Cheng, *Microporous and Mesoporous Materials*, 201 (2015) 24
- [12] M. R. F. S. Moraes, D. B. Jesus, C. D. Santos, S. W. M. Machado, A. M. G. Pedrosa, M. J. B. Souza, *Sci. Plena*, 6 (2010) 12.

CRISTALIZAÇÃO E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA ZSM-23 SINTETIZADA COM DIFERENTES COMPOSTOS ORGÂNICOS

Nehemias Rodrigues de Alencar Júnior^{b,*}, Bruno José Barros da Silva^a, Lenivaldo Valério de Sousa Júnior^c, Lais Renise Ávila Sarmento^a, Soraya Lira Alencar^a, Paulo Henrique Leite Quintela^d, Antonio Osimar Sousa da Silva^a

^aLaboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat)/Centro de Tecnologia (CTEC)/Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Maceió, Brazil.

^bInstituto Federal de Alagoas (IFAL)/Campus São Miguel dos Campos, São Miguel dos Campos, Brazil.

^cLaboratório de Tecnologias Limpas (Lateclim)/Dpto. de Engenharia Química/Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, Brazil.

^dLaboratório de Catálise/Dpto. de Engenharia Química/Universidade Federal de Sergipe (UFS), Aracaju, Brazil.

*E-mail: nehemiasrodrigues@gmail.com

Resumo

A síntese da zeólita ZSM-23 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ foi estudada utilizando quatro compostos orgânicos (isopropilamina, etilenoglicol, pirrolidina e N, N-dimetilformamida) atuando como agentes direcionadores de estrutura (SDA). A difratometria de raios X (DRX) indicou a obtenção da ZSM-23 altamente cristalina em todos os sistemas reacionais. As curvas termogravimétricas (TG/DTA) apresentaram cinco regiões principais de perda de massa, onde a perda total das amostras variou entre 8 e 15%. As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a -196°C indicaram a obtenção de materiais com valores semelhantes para microporosidade e área superficial, tendo a amostra sintetizada com pirrolidina os melhores resultados de área superficial e volume de poros, além de apresentar uma mesoporosidade secundária mais expressiva ($V_{\text{meso}} = 0,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Os espectros de infravermelhos (FTIR) mostraram as bandas características de estruturas zeolíticas. As curvas de dessorção de amônia á temperatura programada (TPD- NH_3) apresentaram dois eventos entre 100 à 350°C e 350 à 650°C , respectivamente, com a amostra obtida com etilenoglicol apresentando uma maior densidade de sítios ácidos ($607 \mu\text{mol}$ de $\text{NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$).

Palavras chave: ZSM-23; Isopropilamina; Etilenoglicol; Pirrolidina; N, N-dimetilformamida.

Abstract

The synthesis of zeolite ZSM-23 with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ratio was studied using four organic compounds (isopropylamine, ethylene glycol, pyrrolidine and N, N-dimethylformamide) acting as structural directing agents (SDA). X-ray diffraction (XRD) indicated the obtaining of highly crystalline ZSM-23 in all reaction systems. The thermogravimetric curves (TG/DTA) presented five main regions of mass loss, where the total loss of the samples varied between 8 and 15%. The nitrogen adsorption/desorption isotherms at -196°C indicated the obtaining of materials with similar values for microporosity and surface area, and the sample synthesized with pyrrolidine had the best results of surface area and pore volume, besides showing a secondary mesoporosity more expressive ($V_{\text{meso}} = 0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Infrared spectra (FTIR) showed the characteristic bands of zeolitic structures. The programmed temperature ammonia desorption curves (TPD- NH_3) presented two events between 100 and 350°C and 350 and 650°C , respectively, with the sample obtained with ethylene glycol showing a higher density of acid sites ($607 \mu\text{molNH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$).

Keywords: ZSM-23; Isopropylamine; Ethylene glycol; Pyrrolidine; N, N-dimethylformamide.

1. Introdução

A ZSM-23 (*Zeolite Socony Mobil-23*) é uma zeólita com altas razões de Si/Al (SAR) e estrutura topológica MTT (*Mobil Twenty Three*), contendo canais unidimensionais de 10 anéis não interconectados e poros em forma de gota com diâmetro de 0,52 x 0,45 nm [1]. A ZSM-23 foi sintetizada pela primeira vez por Plank e colaboradores em 1976 usando pirrolidina como agente orgânico direcionador de estrutura [2]. Posteriormente, cátions de amônio diquaternários foram utilizados em um novo procedimento de síntese patenteado por Valyocsik em 1984 [3]. KZ-1, ISI-4, EU-13, e SSZ-32 são zeólitas isoestruturais a ZSM-23, onde estas foram sintetizadas com pirrolidina ou com outras aminas neutras como a isopropilamina ou dimetilamina. Uma estrutura análoga rica em alumínio (Si/Al = 20–40) foi preparada com hidróxido de diisopropilimidazólio e patenteada pela Chevron com o código de SSZ-32 [4-6].

A ZSM-23 exibe excelente atividade catalítica e seletividade de forma para a hidroisomerização de parafinas de cadeia longa [7-9], isomerização de xilenos [10-11], e isomerização esquelética de n-buteno [12]. Recentemente, foi descrito a utilização ZSM-23 como catalisador na produção de etileno e propileno no craqueamento catalítico de misturas de alcenos C4 [13]. O interesse contínuo na estrutura MTT é ilustrado nas numerosas patentes recentes relativas às suas aplicações em hidrocrackeamento, isomerização ou reações de metátese de olefinas leves [14-17], tão como patentes com enfoque em modificações da estrutura pela inserção de outros átomos metálicos ou modificação das rotas de síntese para diminuir o tamanho de partícula e morfologia [18-23].

Este trabalho teve como objetivo sintetizar a zeólita ZSM-23 utilizando quatro compostos orgânicos diferentes, isopropilamina, etilenoglicol, pirrolidina e N,N-dimetilformamida, e avaliar as propriedades físico-químicas dos materiais obtidos através das técnicas de caracterização de DRX, TGA/DTA, FTIR, TPD-NH₃ e adsorção/dessorção de nitrogênio à -196 °C.

2. Experimental

2.1 Síntese das zeólitas ZSM-23

As sínteses foram realizadas com silicato de sódio (Quimesp, 29,6% SiO₂ e 9,2% Na₂O), sulfato de alumínio (Merck, 99%), ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich, 99%), isopropilamina-IPA

(Sigma-Aldrich, 99%), etilenoglicol-ETG (Dinâmica, 99,5%), N,N-dimetilformamida-DMF (Sigma-Aldrich, 99,8%), pirrolidina-PYR (Sigma-Aldrich, 99%) e água destilada.

O preparo do gel de síntese foi realizado com as seguintes composições molar:

100I PA:30 Na₂O:1 Al₂O₃:100 SiO₂:27,6 H₂SO₄:
2000 H₂O (Amostra M1);

666,7 ETG:30 Na₂O:1 Al₂O₃:100 SiO₂:22,08 H₂S
O₄:2000 H₂O (Amostra M2);

45 PYR:30 Na₂O:1 Al₂O₃:100 SiO₂:27,58 H₂SO₄:
2000 H₂O (Amostra M3);

67 DMF:36 Na₂O:1 Al₂O₃:100 SiO₂:3 H₂SO₄:350
0 H₂O (Amostra M4).

Um procedimento típico de síntese consiste nas seguintes etapas:

- (i) Adição do silicato de sódio em 30% H₂O;
- (ii) Adição do sulfato de alumínio sódio em 30% H₂O, e posterior adição do H₂SO₄;
- (iii) Adição de (ii) em (i), seguida de agitação até homogeneização da mistura;
- (iv) Adição do orgânico (IPA, ETG, PYR e DMF) em 40 % H₂O;
- (v) Adição de (iv) em (iii), com agitação até formar uma mistura homogênea.

A cristalização foi realizada em um reator Parr 4520, sob agitação de 400 rpm à 170 °C por 20 horas. O sólido resultante do processo de cristalização foi recuperado por filtração a vácuo, sendo lavado até pH neutro e seco em estufa a 120 °C por 12 horas.

2.2 Tratamento térmico e troca iônica

As amostras obtidas foram submetidas a calcinação sob fluxo de ar de 100 ml.min⁻¹ com rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ até 550 °C por 6 horas. Posteriormente, os materiais foram submetidos a troca iônica utilizando solução de nitrato de amônia (Merck, 99%) de 1 mol.L⁻¹ sob agitação de 20 rpm por 2 horas à 80 °C, este procedimento sendo repetido por 3 vezes. Por fim, foi repetido o procedimento de calcinação.

2.3 Caracterizações

As análises de difratometria de raios - X foram realizadas utilizando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α (λ = 0,1542 nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2 θ entre 3 e 40°, com velocidade de goniômetro de 2°.min⁻¹ e passo de 0,02°. Os perfis de DRX foram utilizados para estimar a cristalinidade dos materiais, usando os picos na região 2 θ de 19,2 à 23,4° e o diâmetro médio de cristalito foi determinado usando a

equação de Scherrer ($24,80^\circ$ plano hkl [006]). As medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio à -196°C foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020 no intervalo de pressões relativas P/P_0 entre 0,01 e 1,0. Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier da VARIAN modelo 660-IR, na região de $400-4000\text{ cm}^{-1}$. As curvas TG/DTA foram medidas em uma termobalança Shimadzu DTG-60H, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera de ar com vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, de temperatura ambiente até 800°C . Os perfis de TPD de NH_3 foram obtidos em um equipamento SAMP3 (Termolab, Brasil), com detector de condutividade térmica, na faixa de 100 a 800°C , com uma taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob vazão de hélio de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3. Resultados e discussão

A Figura 1 mostra o perfil de DRX das amostras sintetizadas. Nessa é possível verificar que há a formação de fases cristalinas em todas as sínteses. A partir das reflexões de Bragg da estrutura microporosa da ZSM-23 [24], constatou-se que os materiais obtidos apresentam uma difratograma típico dessa zeólita. Isso indica que os métodos de sínteses empregados foram efetivos para a obtenção da zeólita ZSM-23 altamente cristalina com os quatro compostos orgânicos utilizados nesse trabalho.

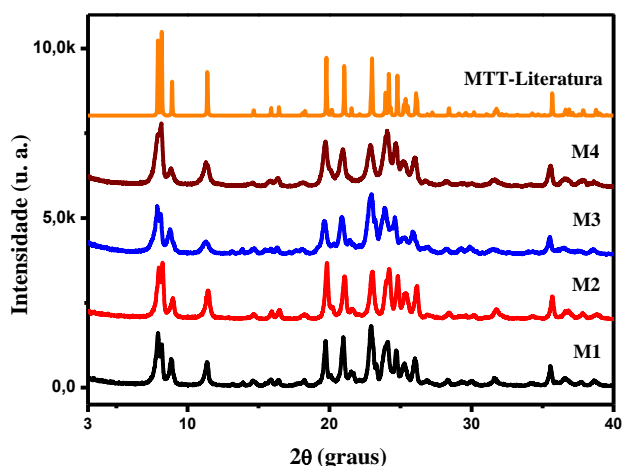


Figura 1. Perfis de DRX das amostras sintetizada e do padrão IZA da zeólita ZSM-23 (fase MTT).

A Tabela 1 apresenta os valores das cristalinidades relativas e diâmetro de cristalito obtidos a partir dos difratogramas das amostras de ZSM-23 sintetizadas. Esses resultados indicam que os materiais apresentam comportamento semelhantes, com grau de cristalinidade superior a 90% (comparado a amostra M1, que foi

considerada 100% cristalina). Enquanto que o diâmetro dos cristalitos variou de 20 a 31 nm, dependendo do tipo orgânico usado na síntese da amostra.

Tabela 1. Resultados obtidos dos DRX.

| Amostra | Cristalinidade (%) | Diâmetro de cristalito (nm) |
|---------|--------------------|-----------------------------|
| M1 | 100* | 25 |
| M2 | 92 | 31 |
| M3 | 95 | 21 |
| M4 | 90 | 20 |

* Amostra Padrão

As curvas TG/DTA das amostras (Figura 2) mostram que durante o aquecimento é possível identificar cinco regiões principais de perda de massa: (I) dessorção de água superficial, (II) dessorção de água intracristalina, (III) decomposição do composto orgânico fisissorvida a estrutura, (IV) decomposição do composto orgânico quimissorvida a estrutura e saída dos fragmentos orgânicos (possivelmente compensando cargas na estrutura) e (V) remoção de coque e decomposição de fragmentos dos compostos orgânicos [25]. O percentual de perda de massa total das amostras, medidos em relação a massa inicial, foram: M1=8, M2=15, M3=13 e M4=13%.

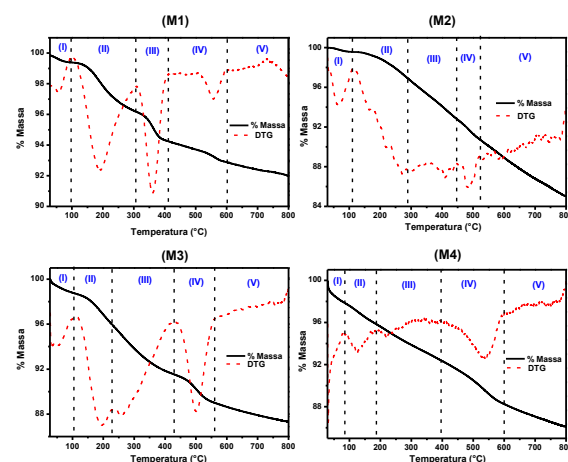


Figura 2. TG/DTA das amostras de ZSM-23.

Na Figura 3 são mostradas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio sobre as amostras de ZSM-23. Essas medidas mostram que todos os materiais sintetizados adsorvem o nitrogênio com uma isoterma do tipo I, segundo classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), que é característica de materiais microporosos, como as zeólitas. A característica marcante desse tipo de isoterma

principal é a adsorção de grandes quantidades de nitrogênio em baixas pressões relativas (próximas à zero). Adicionalmente, foram observadas histereses nas amostras M3 e M4, a partir de pressões relativas superiores a 0,4, que podem indicar a existência de mesoporosidade. A causa desse fenômeno não está clara, mas possivelmente é o resultado do preenchimento/esvaziamento de poros irregulares formados pelo contato ou intercrescimento entre os cristais ou partículas que formam esses materiais.

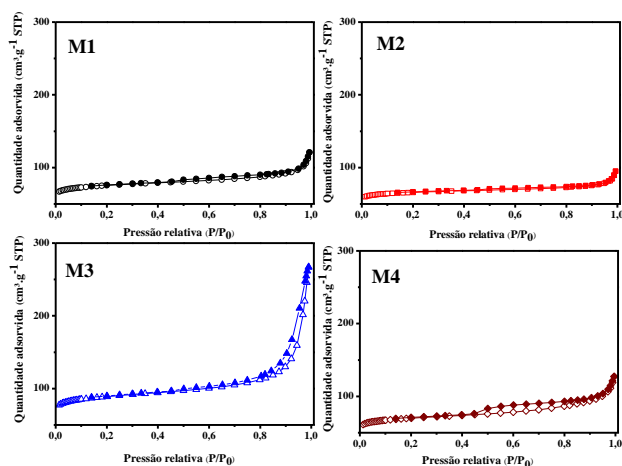


Figura 3. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras de ZSM-23.

Os valores reportados na literatura para as áreas superficiais da ZSM-23 variam drasticamente entre 101 à 273 m².g⁻¹ [26] ou moderadamente 295 a 335 m².g⁻¹ [27]. Esses valores de área resultaram em volume de microporos, que variam de 0,01 a 0,09 cm³.g⁻¹.

Ernst e colaboradores [28] mediram uma área superficial de 280 m².g⁻¹ para amostras de ZSM-23 preparadas com pirrolidina, enquanto que Parker e Bibby [29] reportaram valores de 160 m².g⁻¹. A patente da *Mobil Corporation* de 1978 que primeiro reivindica a síntese de ZSM-23 [30], apresenta o valor de 218 m².g⁻¹ para a área superficial de um material preparado com pirrolidina. Na Tabela 2 estão resumidos os dados obtidos a partir das curvas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C. Valores semelhantes para microporosidade e área superficial foram obtidos para as amostras M1, M2 e M4, com A_{micro} = 207-225 m².g⁻¹, V_{total} = 0,13-0,16 cm³.g⁻¹ e V_{micro} = 0,08-0,09 cm³.g⁻¹. Observou-se uma maior diferença nos valores de área externa, onde as amostras M1 e M4 apresentaram valores próximos, de 59 e 56 m².g⁻¹, respectivamente, já a amostra M2 apresentou o valor de 37 m².g⁻¹, indicando que a utilização de etilenoglicol favorece a formação de cristais maiores em relação aos outros agentes orgânicos, pois é fácil

inferir que, em materiais policristalinos, quanto menor a área externa total maior serão os cristais ou partículas que formam a amostra. Essa constatação é corroborada pelos valores de diâmetro médio de cristallitos apresentados na Tabela 2. A amostra M3 foi a que apresentou o maior valor de área externa, A_{EX} = 80 m².g⁻¹, além de valores de A_{micro} = 254 m².g⁻¹, V_{total} = 0,31 cm³.g⁻¹ e V_{micro} = 0,10 cm³.g⁻¹. Esses resultados indicam que o material apresenta uma porosidade secundária considerável na faixa de mesoporoso (V_{meso} = V_{total} - V_{micro} = 0,21 cm³.g⁻¹).

Tabela 2. Resultados obtidos da adsorção e dessorção de N₂.

| Amostra | A _{BET} m ² /g | A _{ex} m ² /g | A _{micro} m ² /g | V _{total} cm ³ /g | V _{micro} cm ³ /g |
|---------|---------------------------------------|--------------------------------------|---|--|--|
| M1 | 284 | 59 | 225 | 0,16 | 0,09 |
| M2 | 250 | 37 | 213 | 0,13 | 0,09 |
| M3 | 334 | 80 | 254 | 0,31 | 0,10 |
| M4 | 263 | 56 | 207 | 0,16 | 0,08 |

Na Figura 4 são mostrados os espectros de absorção no infravermelho das amostras de ZSM-23 na região de 400 a 4000 cm⁻¹. Todas as amostras analisadas apresentaram bandas de absorção típicas das estruturas dos aluminossilicatos. As vibrações observadas em torno de 790 e 1085 cm⁻¹ correspondem respectivamente aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações externas entre os tetraedros TO₄ (T = Si ou Al), enquanto que a banda de absorção próxima a 1220 cm⁻¹ está associada ao estiramento assimétrico das ligações internas dos tetraedros TO₄. De forma análoga, as bandas de absorção localizadas em torno de 560 e 630 cm⁻¹ são atribuídas a vibrações simétricas internas aos tetraedros [31].

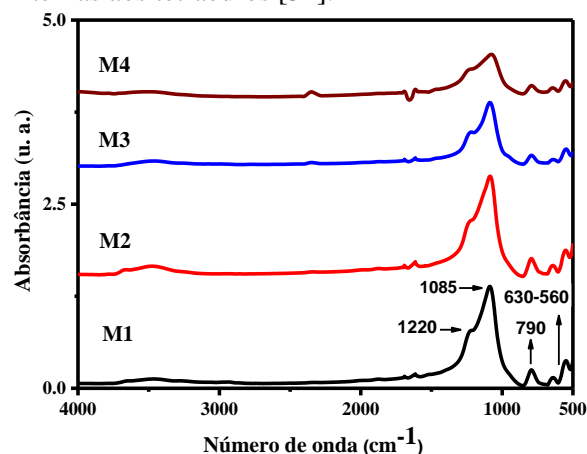


Figura 4. Espectros na região do infravermelho das amostras de ZSM-23 sintetizadas.

A Figura 5 mostra as curvas de TPD-NH₃ das amostras de ZSM-23, onde foi observado a presença de dois eventos de dessorção, o primeiro foi mais intenso, sendo localizado na faixa de temperatura de 100 à 350 °C, foi atribuído à dessorção de amônia proveniente de sítios ácidos de Brønsted fracos ($\equiv\text{Si}(\text{OH})\text{Al}\equiv$) e/ou de sítios ácidos de Lewis de força moderada ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$, íons Na⁺). O segundo evento, de menor intensidade, localizado entre 350 e 600 °C, caracteriza a dessorção de amônia, principalmente, de sítios de forte acidez [32]. É possível inferir que a área abaixo da curva do evento que ocorre em menor temperatura é maior do que a do pico de alta temperatura, indicando que as amostras de ZSM-23 possuem uma proporção maior de sítios de força ácida moderada.

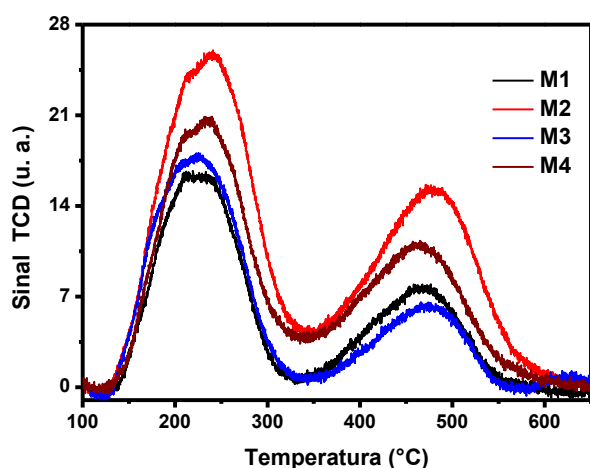


Figura 5. TPD-NH₃ das amostras de ZSM-23.

Assumindo a estequiometria de uma molécula de NH₃ por sítio ácido, o número total e a distribuição dos sítios ácidos podem ser obtidos a partir da contribuição de cada pico para o perfil total de TPD. Modelando os picos com uma curva gaussiana foi possível estimar a contribuição de cada evento na acidez total dos materiais. Esses dados estão listados na Tabela 3, onde se observa que a densidade total de sítios ácidos, segue a seguinte ordem: M2 > M4 > M1 > M3. Essa ordem está relacionada inversamente ao SAR das amostras (concentração de Al), conforme indicado na Tabela 3, onde se observa que a amostra M2 apresenta o menor SAR e, portanto, a maior concentração de Al.

Tabela 3. Resultados obtidos dos TPD-NH₃.

| Amostra | ^a SAR mol/mol | ^b S ₁ μmol/g | ^c S ₂ μmol/g | ^d S _{total} μmol/g |
|---------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|
| M1 | 79 | 237 | 139 | 376 |
| M2 | 55 | 383 | 225 | 607 |
| M3 | 85 | 272 | 94 | 367 |
| M4 | 67 | 291 | 153 | 444 |

^aRazão SiO₂/Al₂O₃ (estimada assumindo que todo o Al do gel foi incorporado na fase sólida (calculado como: SAR do gel x rendimento em sólidos)

^bS₁ = Sítios de acidez moderada (T = 100 à 350 °C)

^cS₂ = Sítios de acidez forte (T = 350 à 600 °C)

^dS_{total} = Acidez total (S₁ + S₂)

Essa correlação entre a concentração de Al numa zeólita e a sua acidez é amplamente aceita na literatura [33], sendo que para cada alumínio em posição tetraédrica na rede uma zeólita, deve haver um cátion de compensação monovalente ou um próton para manter a eletroneutralidade da estrutura. Implicando que a acidez de uma zeólita onde os cátions de compensação foram trocados por prótons é diretamente proporcional a quantidade de Al na rede.

4. Conclusões

No trabalho foram estudadas diferentes rotas para a cristalização da ZSM-23 utilizando isopropilamina, etilenoglicol, pirrolidina e N,N-dimetilformamida como agente orgânico direcionador de estrutura. Todas as sínteses resultaram em materiais com a estrutura MTT altamente cristalina (grau de cristalinidade superior a 90%).

A partir da Equação de Scherrer verificou-se que o diâmetro médio dos cristalitos quase não sofre influência do tipo de orgânico empregado, isto ocorre devido às grandes semelhanças nas condições de sínteses (géis de composição similar, temperatura e tempo de cristalização idênticos).

As curvas de TG/DTA apresentaram um comportamento semelhante com cinco regiões principais de perda de massa. Os FTIR apresentaram bandas de absorção típicas das estruturas dos aluminossilicatos com estrutura MTT.

Os resultados de adsorção/dessorção de N₂ à -196°C apresentaram valores semelhantes para microporosidade e área superficial para as amostras M1, M2 e M4, com A_{micro} = 207-225 m².g⁻¹, V_{total} = 0,13-0,16 cm³.g⁻¹ e V_{micro} = 0,08-0,09 cm³.g⁻¹. Observou-se uma maior diferença nos valores de área externa, onde as amostras M1 e M4 apresentaram valores próximos, de 59 e 56 m².g⁻¹, respectivamente, já a amostra M2 apresentou o valor de 37 m².g⁻¹,

indicando que a utilização de etilenoglicol favorece a formação de cristais maiores em relação aos outros agentes orgânicos. A amostra M3 foi a que apresentou o maior valor de área externa, $AEX = 80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, além de valores de $A_{\text{micro}} = 254 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $V_{\text{total}} = 0,31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $V_{\text{micro}} = 0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Esses resultados indicam que o material apresenta uma porosidade secundária considerável na faixa de mesoporoso.

A partir dos perfis de TPD-NH₃, foi possível estimar a contribuição de cada evento na acidez total dos materiais. Observou-se que a densidade total de sítios ácidos, segue a seguinte ordem: $M2 > M4 > M1 > M3$. Essa ordem está relacionada inversamente ao SAR das amostras (concentração de Al).

5. Agradecimentos

À UFAL, CNPq, Capes e Petrobrás.

6. Referências

- [1] B. Wang, Q. Gao, J. Gao, D. Ji, X. Wang, J. Suo, *Appl. Catal. A-Gen.*, 274 (2004) 167-172.
- [2] C. J. Plank, E. J. Rosinski, M. K. Rubin, *US Patent* 4076842, 1978.
- [3] W. Valyocsik, *US Patent* 4490342, 1984.
- [4] M. Sugimoto, K. Takatsu, N. Kawata, T. Konishi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28 (1986) 193-200.
- [5] L. M. Parker, D.M. Bibby, *Zeolites*, 3 (1983) 8-11.
- [6] S. I. Zones, *US Patent* 5053373, 1991.
- [7] C. S. L. Narasimhan, J. W. Thybaut, G. B. Marin, P. A. Jacobs, J. A. Martens, J. F. Denayer, G. V. Baron, *J. Catal.*, 220 (2003) 399-413.
- [8] W. Huybrechts, G. Vanbutsele, K. J. Houthoofd, F. Bertinchamps, C. S. L. Narasimhan, E. M. Gaigneaux, J. W. Thybaut, G. B. Marin, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Catal. Lett.*, 100 (2005) 235-242.
- [9] S. Ernst, G. T. Kokotailo, R. Kumar, J. Weitkamp, in: M. J. Philips, M. Ternan (Eds.), *Proceedings of the Ninth International Congress on Catalysis*, vol. 1, Calgary, Canada, and The Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1998.
- [10] R. Kumar, P. Ratnasamy, *J. Catal.*, 116 (1989) 440-448.
- [11] S. J. Rane, D. K. Chakrabarty, *Appl. Catal.*, 75 (1991) 281-288.
- [12] S.V. Donk, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *Appl. Catal. A: Gen.*, 212 (2001) 97-116.
- [13] B. Wang, Q. Gao, J. Gao, D. Ji, X. Wang, J. Suo, *Appl. Catal. A: Gen.*, 274 (2004) 167-172.
- [14] L. A. Chewter, M. J. F. M. Verhaak, J. Van Westrenen, *US Patent* 2009/0187057.
- [15] J. E. Bauer, J. G. Moscoso, *US Patent* 2009/0155142 A1.
- [16] T. L. M. Maesen, B. Smit, E. Beerdsen, *US Patent* 2007/0029229 A1.
- [17] D. H. Powers, K. M. Webber, *US Patent* 2003/0181777 A1.
- [18] A.W. Burton, Jr., *US Patent* 2007/0128106 A1.
- [19] A.W. Burton, Jr., *US Patent* 7682600, 2010.
- [20] A.W. Burton, Jr., S. Zones, *US Patent* 7157075, 2007.
- [21] J. A. Biscardi, D. P. Fong, P. Marcantonio, *US Patent* 7390394, 2008.
- [22] S. J. Miller, *US Patent* 6099820, 2000.
- [23] S. J. Miller, *US Patent* 2008/0159953, 2008.
- [24] TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 5th edition, Amsterdam, Elsevier, 2007.
- [25] R. Kumar, P. Ratnasamy, *Journal of Catalysis*, 121 (1990) 89-98.
- [26] W. Huybrechts, G. Vanbutsele, K. J. Houthoofd, F. Bertinchamps, C. S. L. Narasimhan, E. M. Gaigneaux, J. W. Thybaut, G. B. Marin, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Catal. Lett.* 100 (2005) 235-242.
- [27] B. Wang, Q. Gao, J. Gao, D. Ji, X. Wang, J. Suo, *Appl. Catal. A: Gen.* 274 (2004) 167-172.
- [28] S. Ernst, R. Kumar, J. Weitkamp, *ACS Symp. Ser.* 398 (1989) 560-573.
- [29] L. M. Parker, D. M. Bibby, *Zeolites* 3 (1983) 8-11.
- [30] C. J. Plank, E. J. Rosinski, M. K. Rubin, *US Patent* 4076842, 1978.
- [31] E. M. Flanigen, H. Khatami, H. Szymanski, *Zeolites* 1 (1974) 201-229.
- [32] B. M. Lok, B. K. Marcus, C. L. Angell, *Zeolites*, 6 (1986) 185-194.
- [33] R. Szostak, *Molecular sieves: principles of synthesis and identification*, Van Nostrand Reinhold, 1989.

CONVERSÃO DE ETANOL A PRODUTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO SOBRE ÓXIDOS DE NÍOBIO E ZIRCÔNIO MODIFICADOS

Victória Gonçalves F Pereira^{a*}, Clarissa Perdomo Rodrigues^b, Fabio Souza Toniolo^a

^aNUCAT/Programa de Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

^bLACCO/DICAP/Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasil

*E-mail: victoria@peq.coppe.ufrj.br; toniolo@peq.coppe.ufrj.br

Resumo

Diversos produtos podem ser obtidos utilizando etanol como matéria-prima. Dentre esses, cresce o interesse nos produtos obtidos a partir da desidrogenação do etanol, como acetato de etila, butadieno e butanol. Catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$, $\text{Cu-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ e $\text{Ag-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ foram caracterizados segundo suas propriedades texturais, estruturais, ácido-básicas e oxirredutoras por fluorescência de raios X, difração de raios X, fisissorção de N_2 , redução a temperatura programada e dessorção a temperatura programada de NH_3 e CO_2 , e avaliados na reação de conversão de etanol. A atividade catalítica e distribuição de produtos foram investigadas em diferentes temperaturas (300-450 °C) e velocidades espaciais (0,4-15,6 h^{-1}). Os testes catalíticos mostraram que o aumento de temperatura favoreceu a reação de desidratação de etanol, aumentando o percentual de etileno. Por outro lado, a adição de prata e cobre promoveu a reação de desidrogenação do etanol, obtendo percentuais elevados de acetaldeído em 300 °C (~80%). Ao diminuir a velocidade espacial, os percentuais de butadieno e acetato de etila aumentaram, enquanto acetaldeído diminuiu. Portanto, o estudo foi interessante para entender as condições reacionais mais adequadas para obter os produtos de interesse, todavia, os catalisadores apresentaram predomínio de sítios ácidos, levando a grandes quantidades dos produtos de desidratação, ou seja, etileno e éter etílico.

Palavras-chave: etanol, nióbia, zirconia, prata, cobre.

Abstract

Several compounds can be obtained using ethanol as a resource. The interest in the compounds from ethanol dehydrogenation has been growing, as ethyl acetate, butadiene and butanol. Catalysts $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$, $\text{Cu-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ and $\text{Ag-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, N_2 adsorption-desorption isotherms, temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption of CO_2 and NH_3 to investigate their textural, structural, acid-base and redox properties and evaluated in ethanol conversion. The catalytic activity and product distribution were investigated at different temperatures (300-450 °C) and space velocities (0.4-15.6 h^{-1}). Catalytic tests showed that the increase in temperature favored ethanol dehydration, increasing ethylene molar fraction. However, the addition of silver and copper promoted ethanol dehydrogenation, leading to high percentages of acetaldehyde at 300 °C (~80%). At this temperature, we observed that by decreasing the space velocity, the butadiene and ethyl acetate molar fraction increased and acetaldehyde decreased. Therefore, this study was interesting to better understand the suitable reaction conditions to obtain the desired products, but since the catalysts showed mostly acid sites, they led to high formation of dehydration products, i.e., ethylene and diethyl ether.

Keywords: ethanol, niobia, zirconia, silver, copper.

1. Introdução

Diante da crescente preocupação com a sustentabilidade, a indústria vem buscando a diversificação dos insumos químicos, grande parte baseados em fontes fósseis, como petróleo e gás natural. Diante disso, o etanol é considerado uma fonte de energia renovável promissora. Além do uso como combustível menos poluente e aditivo para gasolina, o etanol é matéria-prima para obtenção de produtos de maior valor agregado por meio de processos catalíticos.

Diversos produtos aplicáveis na indústria podem ser obtidos a partir de etanol por meio de catálise heterogênea, como etileno, acetaldeído, acetona, acetato de etila, éter etílico, butadieno, butanol, entre outros, de modo que a seletividade é determinada pelas propriedades catalíticas e condições reacionais empregadas. Etileno e éter etílico são obtidos a partir da desidratação do etanol sobre catalisadores ácidos, enquanto o acetaldeído é obtido a partir da desidrogenação do etanol sobre catalisadores básicos e é um intermediário para obtenção de outros produtos, como acetato de etila, butanol e butadieno, cuja síntese requer catalisadores com sítios ácidos e básicos [1].

A síntese de produtos obtidos a partir da desidrogenação do etanol desperta o interesse no meio acadêmico, visto que ainda carece de melhorias para aplicação industrial. Além de características ácidas e básicas, a presença de metais de transição nos catalisadores, como Ag e Cu, pode aumentar a seletividade para compostos da desidrogenação do etanol, uma vez que esses metais facilitam essa etapa de reação [2,3,4].

A zircônia (ZrO_2) é amplamente aplicada como suporte de catalisadores devido a suas propriedades físico-químicas, como estabilidade em altas temperaturas, resistência mecânica e à corrosão química. É um óxido com sítios ácidos e básicos [5], já tendo sido aplicado em reações de conversão de etanol, obtendo altas seletividades para acetato de etila e butadieno [2,3,6].

A nióbia (Nb_2O_5) é um óxido estável, com estrutura complexa, tem características ácidas e propriedades redox [7], o que faz com que seja aplicada em reações de desidrogenação. Embora sejam encontrados alguns estudos na literatura [8], a conversão de etanol em outros produtos utilizando nióbia foi muito pouco explorada, o que desperta interesse. Junto a isso, o Brasil é o maior produtor de nióbio do mundo, sendo responsável por mais de 90% da produção mundial desse metal, o que aumenta o interesse em estudar esse composto, como valorização de

um produto brasileiro.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho dos catalisadores Nb_2O_5/ZrO_2 , $Cu-Nb_2O_5/ZrO_2$ e $Ag-Nb_2O_5/ZrO_2$ na conversão de etanol a produtos de maior valor agregado.

2. Experimental

2.1. Síntese dos Catalisadores

ZrO_2 monoclinica (Saint Gobain-Norpro) foi utilizada como suporte para os catalisadores 5% p/p Nb_2O_5/ZrO_2 , 5% p/p $Cu-Nb_2O_5/ZrO_2$ e 5% p/p $Ag-Nb_2O_5/ZrO_2$. O suporte foi previamente calcinado em mufla com ar estático a 500 °C por 12 h, sob taxa de aquecimento 5 °C/min. O método utilizado no preparo dos catalisadores foi a impregnação ao ponto úmido. Para impregnação da fase de nióbio utilizou-se o precursor oxalato de nióbio amoniacal $((NH_4)[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2].3H_2O$; Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração); para as fases de cobre e prata utilizou-se o acetato de cobre monohidratado $((CH_3COO)_2Cu.H_2O$, Quimibras Indústrias Químicas S/A), e o nitrato de prata ($AgNO_3$, Sigma-Aldrich), respectivamente. Os catalisadores suportados foram calcinados a 550 °C por 6 h, a 2 °C/min.

2.2. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de fisissorção de N_2 a -196°C para determinar a área específica usando o método BET (ASAP 2020, Micromeritics); fluorescência de raios X (FRX, S8 Tiger, Bruker); difração de raios X (DRX, Miniflex Rigaku), redução a temperatura programada (TPR- H_2); dessorção a temperatura programada de NH_3 e CO_2 (TPD- NH_3 e TPD CO_2 , Espectrômetro de Massas Quadrupolo QMS 422 Pfeiffer) e análise termogravimétrica (STA 7300 HITACHI).

2.3. Avaliação catalítica

Os testes catalíticos iniciais foram realizados em um reator de leito fixo (tubo em U) a 300, 350, 400 e 450 °C e pressão atmosférica, usando 40 mg de catalisador. As amostras foram secas sob fluxo de hélio a 200 °C por 1 h. Uma corrente 5% etanol/hélio de vazão 80 mL/min foi alimentada no reator. A corrente de saída do reator foi analisada on line em um CG *Varian CP 3380*, equipado com uma coluna *PoraPLOT Q*, um detector de condutividade térmica (TCD) e um detector de ionização de chama (FID). A distribuição de produtos foi obtida em base isenta de água. O efeito da velocidade espacial (s, vazão mássica de etanol e hélio/massa de catalisador) também foi avaliado, entre 0,4-15,6 h^{-1} , variando

massa de catalisador e vazão etanol/hélio.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos catalisadores

Os teores mássicos obtidos por FRX foram: 4,2% de nióbia para o catalisador Nb₂O₅/ZrO₂, 5,1% de cobre para Cu-Nb₂O₅/ZrO₂ e 4,7% de prata para Ag-Nb₂O₅/ZrO₂. A síntese dos catalisadores foi satisfatória, uma vez que os teores obtidos foram próximos aos nominais.

Os valores de área específica obtidos pelo método BET foram: 70 m²/g para o suporte ZrO₂, 70 m²/g para o catalisador Nb₂O₅/ZrO₂, 55 m²/g para Cu-Nb₂O₅/ZrO₂ e 63 m²/g para Ag-Nb₂O₅/ZrO₂. A redução na área específica pode ser devido ao bloqueio dos poros do suporte durante a impregnação das fases de Nb₂O₅, Cu e Ag.

A Figura 1(a) apresenta o perfil de difração do suporte zircônia, identificado como fase monoclinica (m-ZrO₂, JCPDS 37-1484). Os catalisadores Nb₂O₅/ZrO₂, Cu-Nb₂O₅/ZrO₂ e Ag-Nb₂O₅/ZrO₂ (Figuras 1(b), 1(c) e 1(d), respectivamente) também apresentaram a fase zircônia monoclinica (m-ZrO₂), mas não foram identificados picos referentes à nióbia ou a fases contendo Cu e Ag. Isso sugere alta dispersão da nióbia e dos metais Cu e Ag no suporte zircônia, obtendo cristais muito pequenos, indetectáveis à técnica de DRX, ou que as fases estejam amorfas.

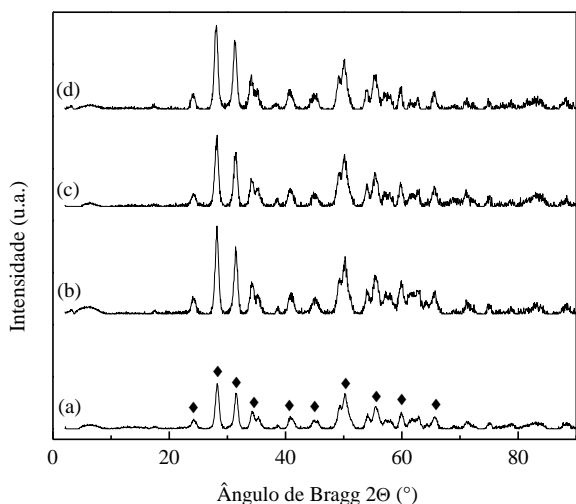


Figura 1. Difratomogramas das amostras calcinadas: (a) ZrO₂; (b) Nb₂O₅/ZrO₂; (c) Cu-Nb₂O₅/ZrO₂; (d) Ag-Nb₂O₅/ZrO₂. Os picos indicados correspondem à fase (♦) m-ZrO₂ JCPDS 37-1484.

Com o intuito de investigar se as fases impregnadas são amorfas ou se estão bem dispersas, foi obtido o perfil de difração de raios X dos catalisadores mássicos, ou seja, os sais precursores submetidos ao mesmo tratamento térmico da síntese. Os difratogramas encontram-

se na Figura 2. A Figura 2 (a) apresenta o perfil da nióbia, identificada como fase ortorrômbica (o-Nb₂O₅, JCPDS 27-1003), a Figura 2 (b) apresenta o perfil de óxido de cobre monoclinico (m-CuO, JCPDS 48-1548) e a Figura 2 (c) apresenta o perfil de prata cúbica (c-Ag, JCPDS 04-0783). Os perfis de difração obtidos indicaram que as fases impregnadas têm possivelmente estruturas cristalinas, que não foram identificadas nos catalisadores suportados por encontrarem-se bem dispersas sobre o suporte.

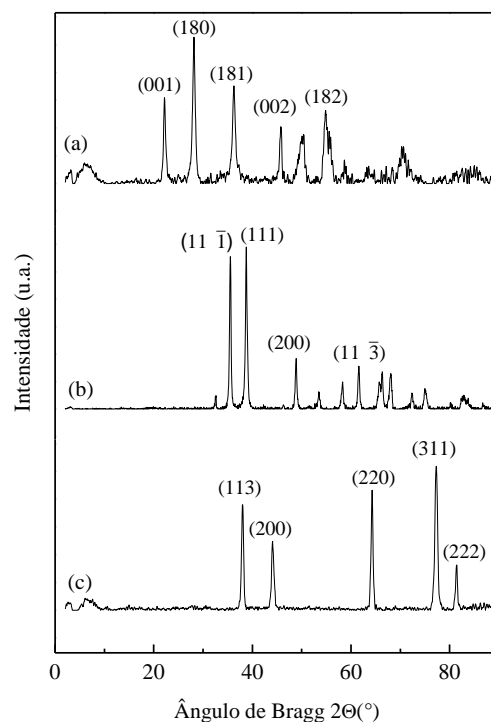


Figura 2. Difratomogramas dos precursores calcinados: (a) o-Nb₂O₅ JCPDS 27-1003; (b) m-CuO JCPDS 48-1548; (c) c-Ag JCPDS 04-0783.

A Figura 3 apresenta os perfis de TPR dos catalisadores. O perfil do suporte ZrO₂ (Figura 3(a)) apresentou um pequeno pico de redução em 274 °C, que pode ser atribuído à redução da superfície do material pela abstração de espécies de oxigênio superficiais. O catalisador Nb₂O₅/ZrO₂ também apresentou um pequeno pico de redução em 552 °C, atribuído a redução de camadas superficiais da nióbia (Figura 3(b)). O pico em 196 °C no perfil do catalisador Cu-Nb₂O₅/ZrO₂ (Figura 3(c)) é relativo à redução do cobre, que obteve grau de redução de 83 %. A não redução total do cobre pode ser em razão da presença de partículas de cobre com alta dispersão e forte interação com o suporte. O catalisador Ag-Nb₂O₅/ZrO₂ apresentou picos de redução em 125 e 80 °C (Figura 3(d)), que não são, todavia, significativos, com apenas 2% de grau de redução. Por outro lado, observou-se que houve redução em temperatura ambiente, o que foi constatado

pela diferença entre os volumes mortos medidos, com grau de redução para a fase Ag₂O de 32%, além da análise de DRX do catalisador mássico indicar que a prata já se encontra em sua fase metálica após a calcinação.

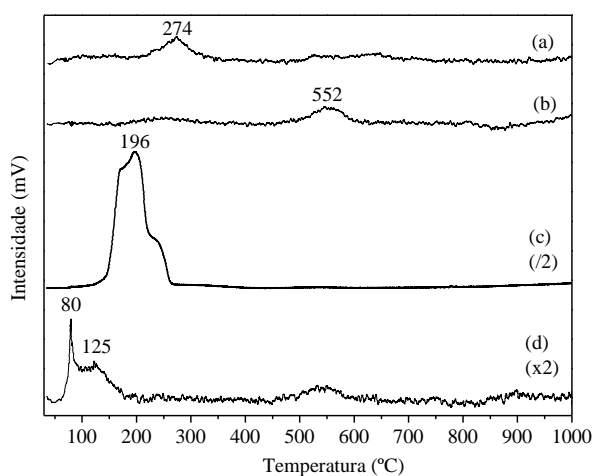


Figura 3. Perfis de TPR: (a) ZrO₂; (b) Nb₂O₅/ZrO₂; (c) Cu-Nb₂O₅/ZrO₂; (d) Ag-Nb₂O₅/ZrO₂. Condições: 10 %v/v H₂/Ar (30mL/min), taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As Figura 4(a) e 4(b) apresentam os TPDs de CO₂ e NH₃, respectivamente, e a Tabela 1 a quantidade de sítios básicos e ácidos totais dos catalisadores.

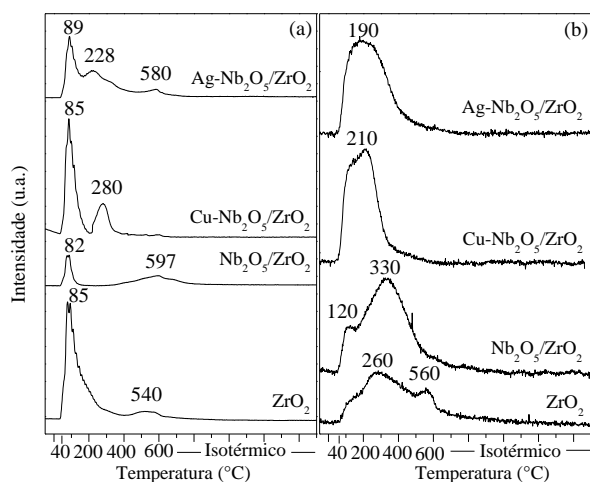


Figura 4. (a) Perfis de TPD de CO₂. Condições: CO₂ puro (60 mL/min), taxa de aquecimento 10 °C/min. (b) Perfis de TPD de NH₃. Condições: 4% NH₃/He (60 mL/min), taxa de aquecimento 10 °C/min.

Tabela 1. Quantidade total de sítios ácidos e básicos.

| Catalisadores | Sítios básicos/massa (μmol/g _{cat}) | Sítios ácidos/massa (μmol/g _{cat}) |
|---|---|--|
| ZrO ₂ | 30 | 307 |
| Nb ₂ O ₅ /ZrO ₂ | 9 | 555 |
| Cu-Nb ₂ O ₅ /ZrO ₂ | 22 | 369 |
| Ag-Nb ₂ O ₅ /ZrO ₂ | 23 | 428 |

Adição de nióbia acrescentou sítios ácidos à zircônia, o que é coerente, visto que é um óxido com características ácidas [7]. Entretanto, observou-se o deslocamento dos picos de dessorção para temperaturas mais baixas, indicando que o catalisador apresentou caráter ácido mais fraco que o suporte. Ao adicionar as fases de Cu e Ag, houve uma redução nos sítios ácidos em relação à Nb₂O₅/ZrO₂, possivelmente devido ao bloqueio de sítios ácidos durante a impregnação, sendo seus sítios ácidos de força média. Por outro lado, a adição de nióbia ocasionou a perda na quantidade total de sítios básicos da zircônia, possivelmente devido ao bloqueio de sítios básicos durante a impregnação. Já ao adicionar as fases de Ag e Cu, houve um aumento na quantidade de sítios básicos, acrescentando sítios básicos de força média.

3.2. Avaliação catalítica

O efeito da temperatura de reação na conversão de etanol e na distribuição de produtos foi investigado entre 300 e 450 °C, na velocidade espacial de 15,6 h⁻¹ e pressão atmosférica. Foram considerados os valores de conversão inicial, para 30 min de reação. A Figura 5 mostra a variação da conversão com a temperatura para todos os catalisadores.

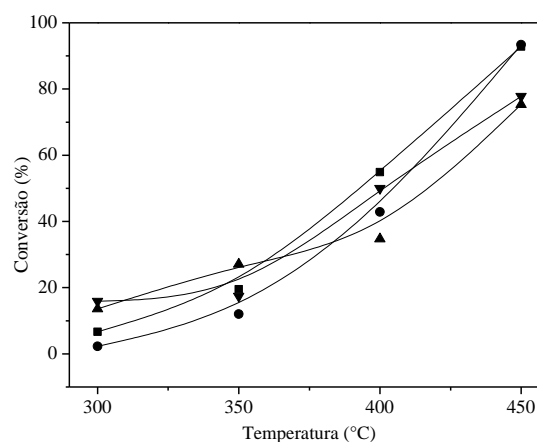


Figura 5. Conversão do etanol em função da temperatura de reação: (■) ZrO₂; (●) Nb₂O₅/ZrO₂; (▼) Cu-Nb₂O₅/ZrO₂ e (▲) Ag-Nb₂O₅/ZrO₂.

Observou-se um aumento significativo da conversão de etanol com o aumento da temperatura para todos os catalisadores. Na temperatura mais baixa, 300 °C, os catalisadores com cobre e prata apresentaram maior conversão (15,9% e 13,6%, respectivamente), de modo que a adição desses metais aumentou a atividade catalítica [3,4].

Foram obtidos como principais produtos acetaldeído e etileno, seguidos por éter etílico e acetato de etila. Butadieno, butanol, crotonaldeído e butiraldeído também foram identificados para Ag-Nb₂O₅/ZrO₂ e Cu-Nb₂O₅/ZrO₂ em 300 e 350 °C. Traços de propeno e acetona também foram identificados para Nb₂O₅/ZrO₂ e ZrO₂ em 400 e 450 °C. As Figuras 6 e 7 mostram a variação do percentual molar de etileno e de acetaldeído, respectivamente, em função da temperatura.

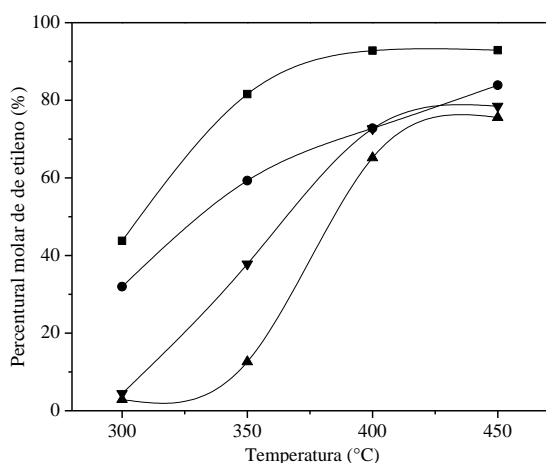


Figura 6. Percentual molar de etileno em função da temperatura de reação. (■) ZrO₂; (●) Nb₂O₅/ZrO₂; (▼) Cu-Nb₂O₅/ZrO₂ e (▲) Ag-Nb₂O₅/ZrO₂.

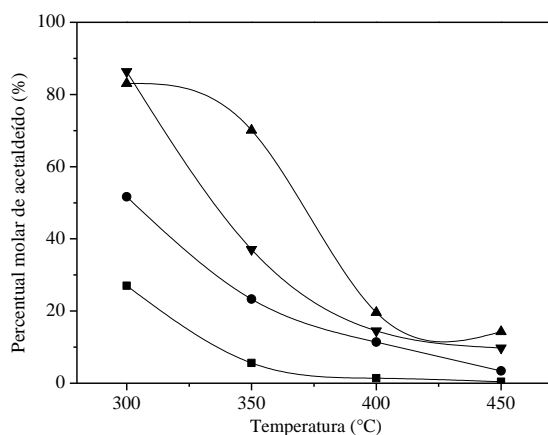


Figura 7. Percentual molar de acetaldeído em função da temperatura de reação. (■) ZrO₂; (●) Nb₂O₅/ZrO₂; (▼) Cu-Nb₂O₅/ZrO₂ e (▲) Ag-Nb₂O₅/ZrO₂.

Observou-se que ao aumentar a temperatura, o percentual de etileno aumentou, enquanto o de acetaldeído diminuiu. Sendo assim, o aumento de temperatura favoreceu a reação de desidratação do etanol em detrimento da reação de desidrogenação, de modo que a menor temperatura é a mais favorável à obtenção de acetaldeído. O mesmo foi observado por outros autores [6]. A adição de Ag e Cu promoveu a reação de desidrogenação, obtendo 83,6% e 86,4% de acetaldeído em 300 °C para Ag-Nb₂O₅/ZrO₂ e Cu-Nb₂O₅/ZrO₂, respectivamente

O catalisador Cu-Nb₂O₅/ZrO₂ foi selecionado para os testes variando a velocidade espacial, uma vez que obteve o maior percentual de acetaldeído, em 300 °C (86%). A influência da velocidade espacial na distribuição de produtos pode ser observada na Figura 8. Ao diminuir a velocidade espacial, o percentual molar de acetaldeído diminuiu, enquanto os percentuais de acetato de etila, butadieno e butanol aumentam. Todavia, o percentual de butanol atingiu um máximo de apenas 3,8%, enquanto que o acetato de etila atingiu 7,5% e butadieno 12,8%.

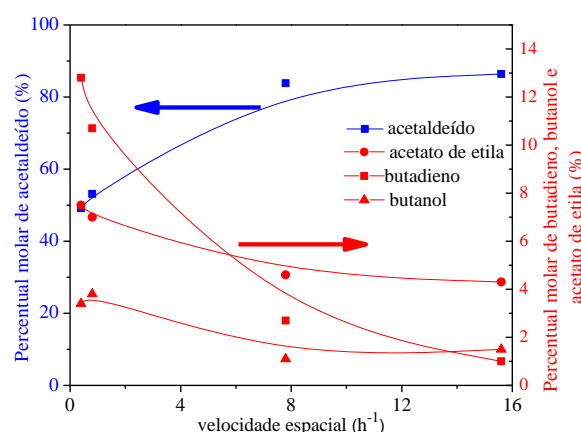


Figura 8. Influência da velocidade espacial na distribuição de produtos para Cu-Nb₂O₅/ZrO₂. Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300 °C; s: 0,4-15,6 h⁻¹ (5% Et/He).

Foram realizados testes de estabilidade para todos os catalisadores em 0,4 h⁻¹ e 300 °C, porém Ag-Nb₂O₅/ZrO₂ obteve maior conversão que os demais, sendo realizado um teste em 2,31 h⁻¹ para que todos tivessem conversões semelhantes. A Figura 9 mostra os testes de estabilidade de 24 h, em 300 °C e conversões semelhantes (~20%) para todos os catalisadores. O suporte ZrO₂ e Nb₂O₅/ZrO₂ permaneceram estáveis durante as 24 h de reação, contudo, Cu-Nb₂O₅/ZrO₂ e Ag-Nb₂O₅/ZrO₂ apresentaram perda de atividade catalítica nas primeiras 12 h de reação, tornando-se estáveis após isso.

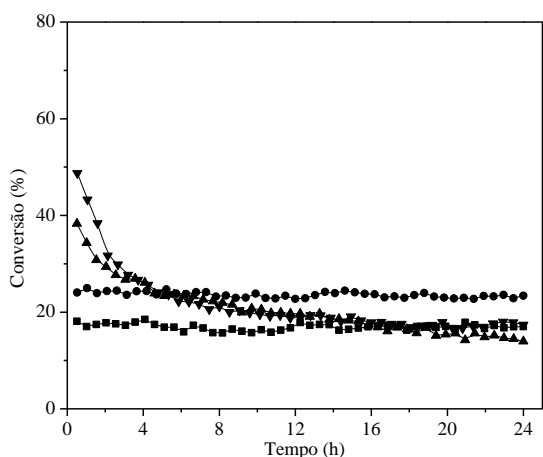


Figura 9. Conversão de etanol em função do tempo de reação: (■) ZrO_2 ; (●) Nb_2O_5/ZrO_2 ; (▼) $Cu-Nb_2O_5/ZrO_2$ e (▲) $Ag-Nb_2O_5/ZrO_2$; isoconversão (~20%).

A variação da distribuição de produtos com o tempo de reação também foi avaliada e encontra-se na Figura 10. O suporte ZrO_2 e Nb_2O_5/ZrO_2 mantiveram a distribuição de produtos estável durante as 24 h de reação. Já para $Cu-Nb_2O_5/ZrO_2$ e $Ag-Nb_2O_5/ZrO_2$, observou-se que os percentuais de etileno e éter etílico aumentaram consideravelmente, enquanto os de acetaldeído, butadieno e acetato de etila diminuíram nas primeiras 12 h de reação. Isso sugere que os sítios de desidrogenação (metais Cu e Ag) foram os que sofreram desativação, favorecendo o aumento dos produtos de desidratação.

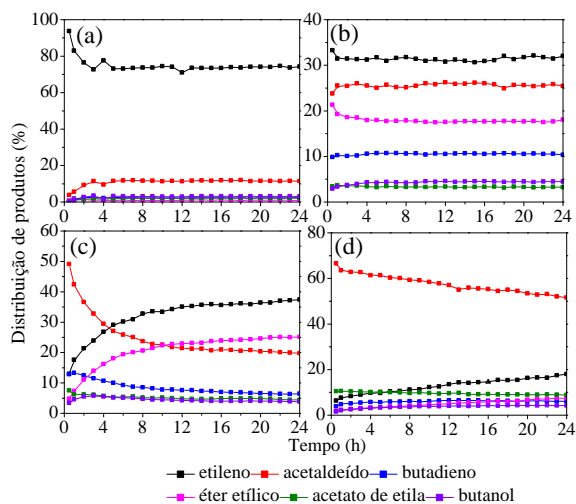


Figura 10. Distribuição de produtos em função do tempo de reação: (a) ZrO_2 ; (b) Nb_2O_5/ZrO_2 ; (c) $Cu-Nb_2O_5/ZrO_2$ e (d) $Ag-Nb_2O_5/ZrO_2$; isoconversão (~20%).

A análise termogravimétrica dos catalisadores após 24 h de reação foi realizada para verificar a formação de coque. Os percentuais de perda de massa relativos a carbono depositado foram: 1,4% para ZrO_2 , 1,0% para Nb_2O_5/ZrO_2 , 1,0% para $Cu-$

Nb_2O_5/ZrO_2 e 2,1% para $Ag-Nb_2O_5/ZrO_2$. A desativação dos catalisadores com Ag e Cu não pode ser atribuída à deposição de carbono, visto que os percentuais obtidos foram baixos e semelhantes aos dos catalisadores estáveis. A análise de DRX dos catalisadores após o teste foi realizada para investigar se houve sinterização dos metais. Fases de Ag e Cu ainda não foram identificadas, de modo que não se pode constatar o aumento do tamanho de cristalito. Outra hipótese para desativação é o envenenamento dos catalisadores por forte quimissorção de etanol ou de produtos, como acetaldeído, porém, essa hipótese não foi investigada nesse trabalho.

4. Conclusões

Os resultados mostraram que a rota de desidrogenação é favorecida na menor temperatura (300 °C), sendo a obtenção de acetaldeído maior em menores tempos de contato, enquanto acetato de etila e butadieno são obtidos em maiores tempos de contato. A adição de Ag e Cu acrescentou sítios básicos ao catalisador e promoveu a etapa de desidrogenação. Entretanto, os catalisadores apresentaram maior quantidade de sítios ácidos em relação a sítios básicos, levando a grandes quantidades dos produtos de desidratação, etileno e éter etílico.

5. Agradecimentos

Agradecimento ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro à pesquisa.

6. Referências

- [1] T. Riihtonen; V. Eta; S. Hyvärinen; L.J. Jönsson; J.P. Mikkola. *Advances in Chemical Engineering*, 1ª ed, Burlington, Elsevier, 2013, 42.
- [2] V.L. Sushkevich, I.I. Ivanova, E. Taarning, *ChemSusChem* (2014) 2527.
- [3] I.C. Freitas, S. Damyanova, D.C. Oliveira, C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 381 (2014), 26.
- [4] G.V. Mamontov, M.V. Grabchenko, V.I. Sobolev, V.I. Zaikovskii, O.V. Vodyankina, *Applied Catalysis A: General*, 251 (2016), 161.
- [5] C.P. Rodrigues, P.C. Zonetti, L.G. Appel, *Chemistry Central Journal*, 11 (2017), 1.
- [6] S. Da Ros, M.D. Jones, D. Mattia, M. Schwaab, F.B. Noronha, J.C. Pinto, *Applied Catalysis A: General*, 530 (2017), 37.
- [7] I. Nowak, M. Ziolk, *Chemical reviews*, 99 (1999), 3603.
- [8] M. Nishimura, K. Asakura, Y. Iwasawa. *Chemical Communications* (1986).

EFEITO DO TEOR E DO TIPO DE DOPANTE (Mg E Mn) NAS PROPRIEDADES DOS CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE FERRO DESTINADOS A WGRS

Larissa Soares Lima^{a*}, Mariana Santos Rodrigues^a, Rodrigo Souza Ribeiro^a, Maurício de Almeida Pereira^b, Maria Luiza Andrade^a

^a Universidade Salvador - UNIFACS, Salvador, Brasil.

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano, Catu, Brasil.

*lari-soares95@hotmail.com

Resumo

O óxido de ferro é amplamente utilizado como catalisador na reação de *WGRS* (*water gas reaction shift*). No entanto, ele pode sinterizar e desativar durante o processo, fazendo-se necessário melhorar as suas propriedades texturais. É conhecido que a adição do dopante e o uso de diferentes métodos de síntese podem influenciar nas características texturais do sólido. Dessa forma, nesse trabalho foram sintetizados catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com magnésio e manganês, utilizando o método de co-precipitação. Através da difração de raios X observou-se a presença das fases cristalinas com estrutura romboédrica da hematita e cúbica da magnetita do óxido de ferro, assim como a fase cúbica do óxido de magnésio, ferrita de magnésio, óxido de manganês e trióxido de dimanganês. Através dos espectros de infravermelho foram evidenciadas as bandas de absorção características das ferritas e dos demais compostos presentes na amostra. A adição do magnésio e do manganês proporcionou o aumento da área da superficial específica dos sólidos, destacando-se a razão 2:1, evidenciando que a presença desses dopantes foi benéfica para a propriedade textural dos mesmos.

Palavras chave: Catálise, Óxido de Ferro, Óxido de Magnésio, Óxido de Manganês, Hidrogênio.

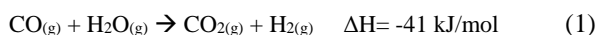
Abstract

Iron oxide is widely used as a catalyst in the *WGRS* (*water gas reaction shift*) reaction. However, it can sinter and deactivate during the process, making it necessary to improve its textural properties. It is known that the addition of the dopant and the use of different synthesis methods may influence the textural characteristics of the solid. Thus, in this work, catalysts based on iron oxide doped with magnesium and manganese were synthesized using the co-precipitation method. Through the diffraction of X-rays was observed the presence of the crystalline phases with rhombohedral structure of hematite and cubic of iron oxide magnetite, as well as the cubic phase of magnesium oxide, magnesium ferrite, manganese oxide and dimanganese trioxide. The absorption bands characteristic of the ferrites and the other compounds present in the sample were evidenced by the infrared spectra. The addition of magnesium and manganese provided an increase in the specific surface area of the solids, with a 2:1 ratio, showing that the presence of these dopants was beneficial for their textural properties.

Keywords: Catalysis, Iron oxide, Magnesium Oxide, Manganese Oxide, Hydrogen.

1. Introdução

O hidrogênio é um dos produtos químicos mais importantes para a indústria petroquímica, e um dos principais processos para a sua produção é a reação de deslocamento de monóxido de carbono com o vapor d'água (*Water Gas Shift Reaction - WGSR*), conforme mostra a Equação 1 [1].



A *WGRS* é uma reação reversível e moderadamente exotérmica, sendo favorecida por baixas temperaturas e excesso de vapor. Entretanto, para se obter conversões viáveis, do ponto de vista econômico, são necessárias altas temperaturas. Por isso, na maior parte das plantas industriais, esse processo é conduzido em dois estágios: o primeiro deles exige temperaturas superiores a 350 °C (*High Temperature Shift* ou reação de *HTS*) e o segundo ocorre em temperaturas inferiores a 200°C (*Low Temperature Shift*, ou reação de *LTS*) [1,2].

Os catalisadores industriais para a etapa de *HTS* são óxidos de ferro dopados com óxido de cromo (Cr_2O_3 ou CrO) e cobre (CuO), que apresentam alta estabilidade no desempenho e são resistentes à sinterização e a vários venenos [1-3]. Esses materiais são comercializados na forma de hematita (alfa- Fe_2O_3) e são reduzidos a magnetita (Fe_3O_4) *in situ*, usando-se o gás de processo, uma mistura de monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio, metano e argônio. Essa redução é exotérmica e deve ser controlada, de modo a evitar danos ao catalisador e ao reator. Em processos industriais, a reação é controlada pela adição de excesso de vapor d'água, o que aumenta os custos de operação [1, 4].

Entretanto, observa-se um declínio na atividade catalítica desses materiais, ao longo da sua vida útil, atribuído à diminuição da área superficial específica [4]. Além disso, a elevada toxicidade de espécies contendo cromo, como Cr^{6+} , aliado as restrições ambientais impostas por alguns países ao descarte desses compostos, tem incentivado novas pesquisas em sistemas isentos de cromo.

Dessa forma, existe a demanda pelo desenvolvimento de novos catalisadores não tóxicos que apresentem áreas superficiais específicas elevadas e estáveis e que possam operar sob baixos conteúdos de vapor d'água. Isto tem motivado o desenvolvimento de muitos trabalhos, em nível internacional [1, 4-6].

O efeito de dopantes sobre as propriedades texturais e sobre o desempenho de catalisadores de ferro é estudado em diversos trabalhos [6-8].

Devido às propriedades catalíticas, à sua ocorrência no País e ao seu baixo custo, o uso do óxido de ferro ainda é comercialmente mais atrativo. Alguns estudos resultaram em uma formulação promissora (óxido de ferro dopado com alumínio e cobre) [6].

Neste contexto, o presente trabalho visa avaliar a presença e o teor do magnésio e manganês, nas propriedades dos catalisadores baseados em óxido de ferro, destinados a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

2. Experimental

Os catalisadores baseados em óxidos de ferro foram sintetizados pelo método de co-precipitação, variando-se o teor do dopante, magnésio ou manganês, mantendo as razões ferro/(dopante) 2, 5, 10, 20, totalizando 9 amostras (incluindo o óxido de ferro sem dopante).

No processo de síntese por co-precipitação os sais precursores (nitratos de ferro e magnésio) foram adicionados lentamente a um béquer sob agitação constante, junto com o agente precipitante (hidróxido de sódio), mantendo o pH em 9. Após a precipitação, os sólidos foram deixados em maturação por 30 min, posteriormente lavados com água deionizada, secos na estufa à 120 °C por 12h e calcinados por 4h à 500 °C, obtendo-se assim os respectivos óxidos. O procedimento de síntese foi aplicado igualmente para os catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com manganês, mudando apenas sal precursor. As amostras sintetizadas foram nomeadas da seguinte forma: Fe, Fe/Mg 2, Fe/Mg 5, Fe/Mg 10, Fe/Mg 20, Fe/Mn 2, Fe/Mn 5, Fe/Mn 10, Fe/Mn 20, de acordo com o tipo e teor do dopante.

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier utilizando-se espectrofotômetro da Perkin Elmer 100 FT-IR, modelo spectrum 100S, operando na região de 4000 a 450 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações por espectro.

Para a caracterização por difração de raios X, empregou-se um equipamento Philips PW 1740, expondo as amostras a uma radiação $\text{CuK}\alpha$, em uma faixa de 2θ entre 20 e 80°.

As áreas superficiais específicas (S_g) dos catalisadores foram calculadas a partir do método Brunauer, Emmett e Teller (BET), utilizando-se um equipamento da Micromeritics modelo ASAP 2020, por adsorção de nitrogênio.

3. Resultados e discussão

Os grupos funcionais presentes nas amostras foram identificados pela espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os espectros das amostras de óxido de ferro sem dopante calcinado e não calcinado, estão apresentados na Figura 1.

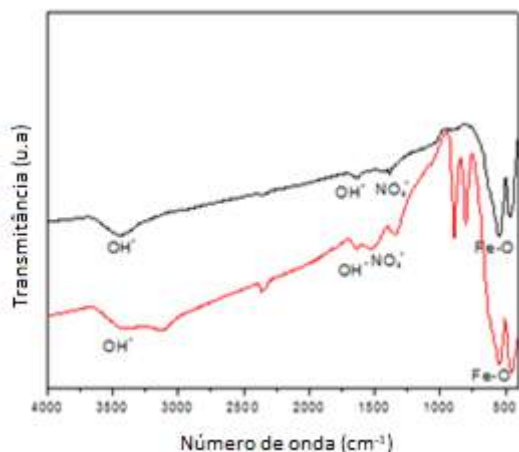


Figura 1. Curvas de FTIR do óxido de ferro sem dopante calcinado (—) e sem calcinar (—).

Na Figura 1, pode-se observar, nos espectros de ambas as amostras, a presença das bandas características do óxido de ferro (500 cm^{-1}). Também foram encontradas bandas referentes aos íons hidroxila provenientes da água (3400 cm^{-1}), e do agente precipitante (1602 cm^{-1}), assim como dos íons nitratos (1385 cm^{-1}). No entanto, essas bandas foram menos evidentes na amostra calcinada, demonstrando que o processo de calcinação foi eficiente para a remoção de parte desses íons [9]. O efeito da calcinação também foi evidenciado para as outras amostras sintetizadas, independente do tipo e teor do dopante.

A Figura 2 apresenta os espectros das amostras Fe/Mn 5, Fe/Mg 5, Fe/Mn 20 e Fe/Mg 20, após a calcinação. Foi possível observar, em todos os espectros, a presença da banda característica do óxido de ferro, na faixa de $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Foram identificadas as bandas referentes à presença de água ($3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) e do agente precipitante (1602 cm^{-1}) [10]. Além disso, foi possível identificar também a presença de bandas correspondentes aos íons nitratos (1385 cm^{-1}), justificada pela utilização do nitrato de ferro, magnésio e manganês, na etapa de síntese [11]. Pode-se observar que o perfil dos espectros para cada conjunto de amostra foi similar entre si, independente do teor de manganês ou magnésio no sólido. Os mesmos grupos funcionais presentes na amostra de óxido de ferro sem dopante (Figura

1) foram evidenciados nas amostras do óxido de ferro dopado [9,12].

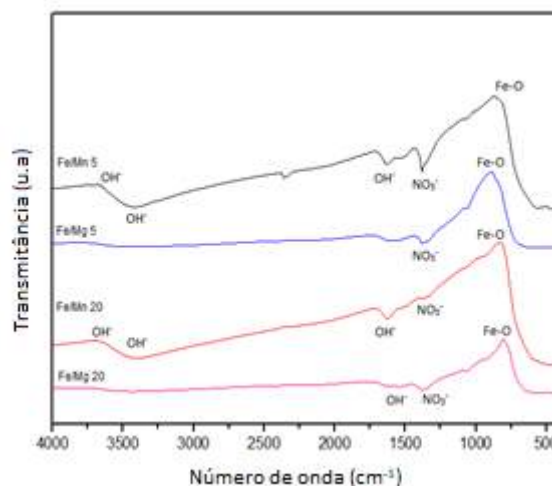


Figura 2. Curvas de FTIR dos catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com diferentes razões molares de manganês (Fe/Mn 5; Fe/Mn 20) e de magnésio (Fe/Mg 5; Fe/Mg 20).

Os difratogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com magnésio e manganês estão apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Através da análise qualitativa da Figura 3, pode-se observar no difratograma da amostra de ferro sem dopante (Fe) a presença de picos referentes à fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), com estrutura do tipo romboédrica ($24,12^\circ$, $33,12^\circ$, $35,52^\circ$, $40,88^\circ$, $49,5^\circ$, $54,09^\circ$, $57,47^\circ$, $64,03^\circ$, $71,91^\circ$), e à fase magnetita (Fe_3O_4), com estrutura cúbica ($29,94^\circ$, $43,17^\circ$, $62,5^\circ$), de acordo com as fichas ICSD (015840) e ICSD (050567), respectivamente. Além disso, os picos referentes às fases hematita e magnetita do óxido de ferro também foram identificadas nos difratogramas das amostras dopadas com magnésio. A magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) possuem estruturas cristalográficas semelhantes, do tipo espinélio, não sendo possível então diferenciá-las pelos difratogramas. No entanto, a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é um sólido de cor marrom e a Fe_3O_4 apresenta uma coloração preta. Dessa forma, a partir da cor das amostras obtidas, conclui-se que a espécie predominante na amostra Fe/Mg 5:1 é a maghemita e nas demais magnetita [12,13,14].

Ademais, nas amostras de óxido de ferro dopadas com magnésio, foram identificadas fases referentes ao óxido de magnésio, com estrutura cúbica cristalina ($62,79^\circ$ e $43,12^\circ$) e à ferrita de magnésio com estrutura cúbica cristalina ($30,24^\circ$, $35,57^\circ$, $43,12^\circ$, $57,3^\circ$, $62,79^\circ$), conforme as fichas ICSD (064930) e ICSD (076176), nesta ordem.

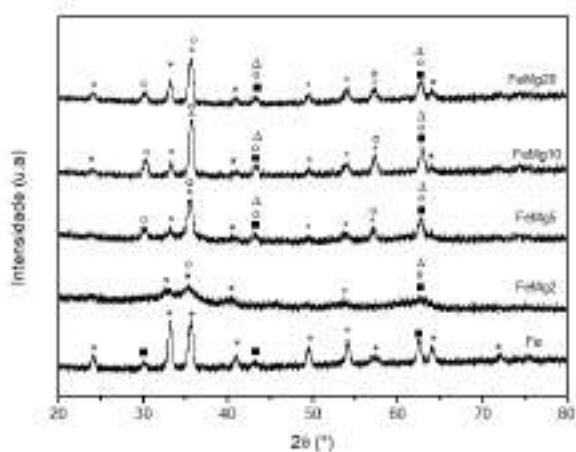


Figura 3. Difratomogramas de raios X do óxido de ferro (Fe) e dos catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com magnésio, em diferentes razões molares. (*) fase hematita com estrutura romboédrica; (■) fase magnetita com estrutura cúbica; (Δ) óxido de magnésio com estrutura cúbica; (o) ferrita de magnésio com estrutura cúbica.

A partir dos difratogramas de raios X dos catalisadores de óxido de ferro dopados com manganês, apresentados na Figura 4, foram identificadas nas amostras Fe/Mn 10 e Fe/Mn 20, as fases hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), com estrutura do tipo romboédrica ($49,01^\circ, 53,74^\circ, 57,17^\circ, 63,42^\circ, 71,32^\circ$), magnetita (Fe_3O_4), com estrutura cúbica ($62,02^\circ$), óxido de manganês com estrutura cúbica ($35,25^\circ, 40,22^\circ, 69,04^\circ$) e o trióxido de dimanganês com estrutura cúbica ($23,51^\circ, 32,70^\circ, 74,9^\circ$), de acordo com as fichas ICSD (015840), ICSD (050567), ICSD (018006) e ICSD (009090), respectivamente. Por outro lado, foi possível perceber que as amostras com maiores teores de manganês (Fe/Mn 2 e Fe/Mn 5) apresentaram características amorfas, indicando que houve uma redução na cristalinidade dos sólidos com o aumento do teor de manganês ou uma diminuição no tamanho de partícula.

Analisando os espectros das Figuras 3 e 4, pode-se concluir que fases cristalinas do óxido de ferro não sofreram alterações, independente do tipo de dopante utilizado.

Os valores de área superficial específica do óxido de ferro dopado estão apresentadas na Tabela 1. A amostra do óxido de ferro sem dopante apresentou um valor de área de $16 \text{ m}^2/\text{g}$. De acordo com a Tabela 1, constatou-se que a adição do magnésio e manganês levou a um aumento nesse valor, independente do teor do dopante. Em todos os casos, a presença do manganês favoreceu a elevação da área superficial

específica, em comparação com as amostras contendo magnésio, com exceção da combinação Fe/dopante 10. A amostra Fe/Mn 2 apresentou maior valor de área superficial específica, indicando que a presença desse dopante, nesta proporção, é benéfica na propriedade textural desses sólidos.

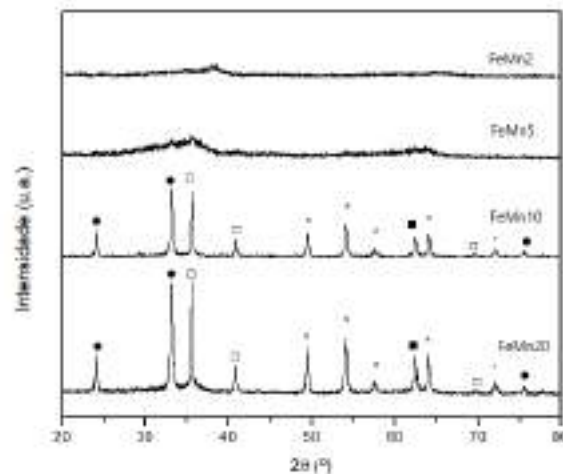


Figura 4. Difratomogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com manganês em diferentes razões molares (*) fase hematita; (■) fase magnetita; (□) óxido de manganês com estrutura cúbica; (●) trióxido de dimanganês com estrutura cúbica.

Tabela 1. Valores de áreas superficiais específicas dos catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com magnésio e manganês em diferentes razões molares.

| Amostras (Fe/Mg) | Sg (m^2/g) | Amostras (Fe/Mn) | Sg (m^2/g) |
|------------------|------------------------------|------------------|------------------------------|
| Fe/Mg 2 | 82 | Fe/Mn 2 | 155 |
| Fe/Mg 5 | 64 | Fe/Mn 5 | 121 |
| Fe/Mg 10 | 47 | Fe/Mn 10 | 18 |
| Fe/Mg 20 | 35 | Fe/Mn 20 | 80 |

4. Conclusões

A partir dos procedimentos experimentais realizados foi possível notar que a adição do magnésio e manganês no óxido de ferro ocasionou algumas modificações nas propriedades do óxido. Os espectros do FTIR apresentaram resultados similares, independente do dopante utilizado. Nos difratogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com magnésio, observou-se uma maior variedade de estruturas cristalinas. Por outro lado, catalisadores dopados com manganês (Amostras Fe/Mn 2 e Fe/Mn5) apresentaram estruturas amorfas, o que

permite concluir que um menor teor do óxido de manganês contribui para formação de estruturas cristalinas. No entanto, a dopagem do óxido de ferro com manganês levou a um aumento da área superficial específica do sólido, em comparação aos catalisadores dopados com magnésio. Dessa forma, pode-se concluir que a presença do magnésio e manganês é benéfica para a propriedade textural do óxido de ferro, conduzindo a formação de sólidos com elevada área superficial específica, com relação ao óxido puro.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à UFBA e à UNIFACS pela oportunidade de realização das sínteses e análises, a FAPESB e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

6. Referências

- [1] E. Fuentes, F. Aires, S. Prakash, A. Faro Jr, T. Silva, J. Assaf, M. Rangel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 815.
- [2] Z. Tao, Y. Yang, M. Ding, T. Li, H. Xiang, Y. Li, *Catalysis Letters*, 117:3-4 (2007) 130.
- [3] Y. Yang, H. Xiang, Y. Xu, L. Bai, Y. Li, *Applied Catalysis A- General*, 266 (2004) 181.
- [4] Y. Liu, T. Hayakawa, K. Suzuki, S. Hamakawa, T. Tsunoda, T. Ishii, M. Kumagai, *Applied Catalysis A*, 223 (2002) 137.
- [5] M. Souza, E. Quadro, M. Rangel, *Quim Nova*, 21 (1998) 428.
- [6] G. Araújo, M. Rangel, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130 (2000) 1601.
- [7] M. Rangel, R. Sasaki, F. Galembeck, *Catalysis Letters*, 33 (1995) 237.
- [8] L. Fonseca, T. Albuquerque, M. Souza, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 91 (2007) 127.
- [9] M. Gonçalves, L. Oliveira, M. Guerreiro, *Química Nova*, 31 (2008) 518.
- [10] M. Morales, M. Muñoz-Aguado, J. García-Palacios, F. Lázaro, C. Serna, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 183 (1998) 232.
- [11] M. Fernandes, E. Kawachi, *Química Nova*, 33 (2010), 1242.
- [12] J. Suave, L. Leme, M. Moreira, *In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo, Brasil, 2014*, 1.
- [13] M. Yamaura, R. Camilo, L. Sampaio, M. Macêdo, M. Nakamura, H. Torna, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 279 (2004) 210.
- [14] P. Heitmann, G. Silva, P. Paiva, A. Ferreira, *Cerâmica*, 60 (2014) 429.

EFFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS DE OXALATO DE HIERRO(II) COMO PRECURSOR DE CATALIZADORES PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH

Esteban Sepúlveda, Jhon Pérez, Andrés Moreno*

Grupo Química de Recursos Energéticos y medio Ambiente, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y naturales, Universidad de Antioquia (UdeA), Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia.

**E-mail: jorge.moreno@udea.edu.co*

Resumen

Se evaluó el efecto del método de síntesis del $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que es utilizado como precursor en la preparación de catalizadores para la síntesis de Fischer-Tropsch. Se emplearon tres métodos: de precipitación, usando agua-etilenglicol (Fe-EG), de reflujo (Fe-RE) e hidrotérmico (Fe-HT). Los precursores fueron posteriormente tratados bajo atmósfera de CO a 360 °C por 4 h. Los sólidos se caracterizaron por XRD, SEM, TGA, Raman y TEM. De acuerdo con XRD se obtuvo $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en todos los casos, con diferencias en la morfología, observada por SEM. El análisis XRD para los sólidos carburizados presentó señales para $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ y Fe_7C_3 ; además, análisis TGA y Raman indican la presencia de material carbonoso, el cual, de acuerdo con el análisis TEM, recubre las partículas de los carburos. La actividad catalítica fue evaluada a 280 °C, 20 bar, $\text{H}_2 / \text{CO} = 1$ y $\text{GHSV} = 24 \text{ NLg}^{-1}\text{h}^{-1}$. El catalizador obtenido a partir del precursor Fe-EG presentó el mayor rendimiento hacia la producción de hidrocarburos, probablemente asociado al menor orden (mayor reactividad) en el recubrimiento de material carbonoso de las partículas de carburo de hierro. Sin embargo, el catalizador derivado del precursor Fe-RE presentó la mayor selectividad (64%) hacia hidrocarburos C_{5+} , lo que parece estar asociado a la mayor fracción de la fase $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, y la naturaleza de los planos cristalinos expuestos en este catalizador.

Palabras clave: Fischer-Tropsch, morfología, oxalato de hierro(II), hidrocarburos, carburo de hierro.

Abstract

The effect of the synthesis method of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was evaluated, a precursor which was used for the preparation of Fischer-Tropsch synthesis catalysts. Three methods were used: precipitation, using water-ethylene glycol (Fe-EG), reflux method (Fe-RE) and hydrothermal method (Fe-HT). The precursors were subsequently treated under CO atmosphere at 360 °C for 4 h. The solids were characterized by XRD, SEM, TGA, Raman and TEM. According to XRD, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was obtained in all cases, with differences in the morphology observed by SEM. XRD analysis for carburized solids showed signals for $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ and Fe_7C_3 ; moreover, the TGA and Raman analysis indicated the presence of carbonaceous material, which, according to the TEM analysis, covers the particles of the carbides. The catalytic activity was evaluated at 280 °C, 20 bars, $\text{H}_2 / \text{CO} = 1$ and $\text{GHSV} = 24 \text{ NLg}^{-1}\text{h}^{-1}$. The catalyst obtained from the Fe-EG precursor had the highest yield to hydrocarbons, which is probably due to the low order (higher reactivity) of the carbonaceous shell of the iron carbide particles. However, the catalyst obtained from the Fe-RE precursor had the highest selectivity towards C_{5+} hydrocarbons (64%), which seem to be associated to the higher fraction of the $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ phase, and the nature of the exposed crystal planes of this catalyst.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, morphology, iron(II) oxalate, hydrocarbons, iron carbide.

1. Introducción

La síntesis de Fischer-Tropsch (F-T) permite la producción de combustibles limpios a partir de gas de síntesis ($H_2 + CO$), el cual a su vez puede ser obtenido del gas natural, la biomasa y el carbón. Por lo tanto, la síntesis F-T es una alternativa al uso del petróleo para producción de olefinas livianas e hidrocarburos líquidos en el rango de las gasolinas (C_5-C_{11}) y el diésel ($C_{12}-C_{22}$). Actualmente, a nivel industrial se emplean catalizadores a base de Fe para la síntesis de F-T [1], ya que éstos presentan ventajas que los hacen atractivos para la aplicación a gran escala, entre las que se encuentran su bajo costo, fácil manejo, flexibilidad en condiciones de operación, baja selectividad hacia metano y actividad catalítica en la reacción de desplazamiento agua-gas (WGSR, $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$), la cual permite aumentar el contenido de H_2 cuando la relación H_2/CO es inferior a 2 [2].

El interés en nuevos catalizadores a base de hierro radica en mejorar propiedades como la estabilidad, conversión y selectividad. Trabajos recientes sugieren que la morfología de óxidos de hierro empleados como precursores catalíticos tiene gran influencia sobre estas propiedades en la síntesis de F-T [4-5]. Hong et al. [5] empleando como precursor $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ con morfología cubica, obtienen, luego de un proceso térmico bajo atmósfera de CO, un sólido de tipo *core-shell* ($\gamma-Fe_5C_2@C$) con excelente desempeño catalítico en la síntesis de F-T.

Dependiendo del método de síntesis es posible modificar sus propiedades morfológicas del $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ [6]; sin embargo, no existen reportes científicos sobre el efecto del método de síntesis del $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ sobre el desempeño de catalizadores derivados de éste para la síntesis de F-T. Por tal motivo, en este trabajo se proponen métodos de síntesis de $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ que inducen a diferencias significativas en la morfología y se evalúa su efecto en formación de carburos de hierro (Fe_xC) y su desempeño catalítico en la síntesis de F-T.

2. Experimental

2.1. Preparación y caracterización de los precursores

Se emplearon tres metodologías de síntesis del $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$. En una primera metodología de síntesis se utilizaron soluciones de ácido oxálico dihidratado ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 98 %, Alfa Aesar), y sulfato de hierro y amonio ($NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, Merck, > 99 %) en una mezcla agua/etilenglicol (1:9), a 80 °C con agitación por una hora. En un segundo y tercer método de síntesis se empleó

nitrate de hierro nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Panreac 98 %) disueltos en una solución de agua con D(+)-glucosa anhidra y polivinilpirrolidona (PVP, wt 40000); para el segundo método la mezcla de reacción fue llevada a reflujo por 4 horas hasta la precipitación del $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$, mientras que para el tercer método de síntesis, la mezcla de reacción se introdujo en un autoclave y llevada a síntesis hidrotérmica a 100 °C por una hora [5]. En todo los casos, los sólidos fueron lavados, secados, y denominados como Fe-EG (EG: Etilenglicol), Fe-RE (RE: Reflujo) y Fe-HT (HT: Hidrotérmico). Finalmente, la preparación de los catalizadores fue llevada a cabo mediante un programa de carburización bajo atmósfera de CO (90 % en N_2) empleando una velocidad de calentamiento de 2 °C / min hasta 360 °C, con una isoterma de 4 horas. Luego del proceso de carburización los sólidos fueron enfriados a temperatura ambiente y pasivados empleando una mezcla aire/Ar (10/90).

2.2. Caracterización de precursores y catalizadores

La morfología de los precursores sintetizados se observó mediante espectroscopía electrónica de barrido empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL 7100F, con un cañón de electrones de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG) La estructura de los sólidos fue determinada por difracción de rayos X (XRD) en un difractor Panalytical X'PERT PRO MPD, equipado con ánodo de cobre ($Cu K\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$). La adquisición de datos se realizó entre 10 - 90° 2 θ , con paso de 0.026° y tiempo de paso de 50 s. La estabilidad térmica fue determinada por análisis termogravimétrico (TGA), empleando un equipo TA Instruments Q500, en atmósfera oxidante (aire sintético), a 5 °C / min hasta 900 °C y una isoterma de 10 minutos.

Con el fin de identificar las fases de carburos, los análisis de XRD fueron realizados con mayor detalle empleando un ánodo de cobalto ($Co K\alpha_1 = 1.7929 \text{ \AA}$), la adquisición de datos se realizó para 2 θ entre 10 - 90° con paso de 0.013° y tiempo de paso de 60 s. El análisis de espectroscopía Raman fue realizado empleando un espectrómetro Raman (Renishaw, Ltd), en el rango 100 a 3000 cm^{-1} usando un láser de 632 nm y tiempo de exposición de 4 s, a condiciones ambiente. Se realizó análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un equipo Tecnai F20 Super Twin. Las muestras se dispersaron en acetona y se sonicaron durante 15 minutos antes de ser depositadas sobre una rejilla de níquel revestida de carbono.

2.3. Evaluación catalítica

Las reacciones se realizaron en un reactor de lecho fijo en acero inoxidable de 32 cm de largo y diámetro interno de 0.9 cm. El catalizador (50 mg) se mezcló con 1.0 gramo de arena de cuarzo y la reacción se llevó a cabo a 280 °C, 20 bar sin pretratamiento del catalizador. La mezcla de reacción ($H_2 / CO / N_2 = 45 / 45 / 10$) se alimentó a un flujo de 20 mL / min (GHSV de 24 NL gcat⁻¹ h⁻¹). Los productos y gases CO, H₂, N₂ y CO₂ fueron analizados en línea utilizando un sistema de cromatografía gaseosa con detectores FID y TCD.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los precursores

Los resultados de difracción de rayos X (Fig. 1) indican solo la formación del oxalato de hierro FeC₂O₄·2H₂O (ICSD 19901), lo que confirma que las metodologías empleadas son adecuadas para la preparación de este precursor, especialmente las síntesis Fe-RE y Fe-HT, en las cuales se parte de una sal de Fe³⁺ que se transforma a Fe²⁺ durante las condiciones hidrotérmicas y de reflujo, mientras que la fuente de especies oxalato es la glucosa. Esta metodología ya ha sido reportada, donde además se controla la morfología del oxalato de hierro obtenido empleando PVP [5] y residuos orgánicos obteniendo oxalatos sin una morfología definida [7].

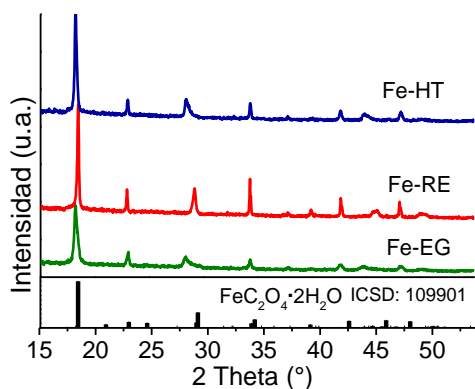


Figura 1. XRD para los oxalatos obtenidos.

De acuerdo con los resultados de SEM (Fig. 2), la muestra Fe-EG presenta una morfología de barras, con longitud entre 10-20 μm, y ancho de 0.300-0.350 μm, mientras que las muestras Fe-RE y Fe-HT presentan una morfología cúbica, sin embargo, el Fe-RE presentó un menor tamaño (4-7 μm) en comparación con Fe-HT (15-20 μm). La morfología de barras empleando una mezcla de agua/etilenglicol ha sido reportada anteriormente [6]. La alta viscosidad de esta suspensión polimérica modifica la movilidad de las partículas primarias en suspensión, así como sus tasas de colisión efectiva. Además, el predominio de

C₂H₂O₂ favorece la adsorción de estas especies en la superficie ionizada de las partículas en crecimiento, lo que causa un efecto de impedimento estérico.

En el caso de los métodos de síntesis Fe-RE y Fe-HT, el componente principal para el control de la morfología obtenida fue el PVP, el cual estabiliza la superficie, modificando el crecimiento, ayudando a la dispersión de las partículas, y eventualmente puede actuar como agente reductor [8]. En el presente caso, es posible que los grupos funcionales asociados a la pirrolidona en el PVP presenten afinidad por algunas especies de hierro, las cuales se distribuyen en las cavidades de las cadenas de polímeros dificultando su agregación, mientras los grupos nitrogenados del PVP ayudan en la dispersión de partículas. Estos efectos de adsorción favorecen la morfología cúbica observada.

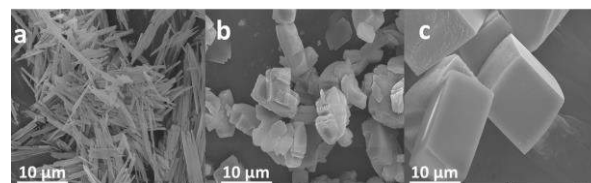


Figura 2. Morfología de los precursores a) Fe-EG, b) Fe-RE, c) Fe-HT.

Aunque los oxalatos presentan diferentes morfologías y tamaños, la estabilidad térmica en atmósfera oxidante (aire sintético) es similar en los tres casos (Fig. 3). Se observaron 2 pérdidas en peso, la primera (20 %), la cual corresponde a la deshidratación del FeC₂O₄·2H₂O, y un segundo evento (35 %), que se puede atribuir a la reacción del FeC₂O₄ con O₂ para formar Fe₂O₃ [6].

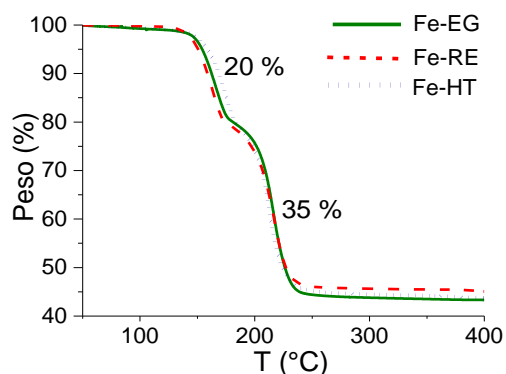


Figura 3. Estabilidad térmica TGA bajo atmósfera oxidante para los precursores.

3.2. Caracterización de los sólidos después de carburización.

Según los resultados de XRD, luego del proceso de carburización todos los sólidos están constituidos por una mezcla de carburos de hierro

χ -Fe₅C₂, θ -Fe₃C y Fe₇C₃ (Fig. 4). La identificación de estos carburos por XRD es difícil debido a que todos presentan señales en un ángulo 2 θ cercano, así, la señal con mayor intensidad para el carburo Fe₇C₃ se encuentra en 2 θ = 52,6° plano (121) (ICSD: 99018), para el carburo θ -Fe₃C se encuentra en 2 θ = 52,7° plano (031) (ICSD: 99018), el carburo χ -Fe₅C₂ presenta la señal más intensa en 2 θ = 51,8° plano (10-5) para la estructura triclinica (ICSD: 181367) [9], la cual fue usada para el ajuste matemático y cuantificación del porcentaje de fases en lugar de la estructura monoclinica [10]. Adicionalmente también se observa la presencia de material carbonoso grafitico con una señal alrededor de 2 θ = 30,6°.

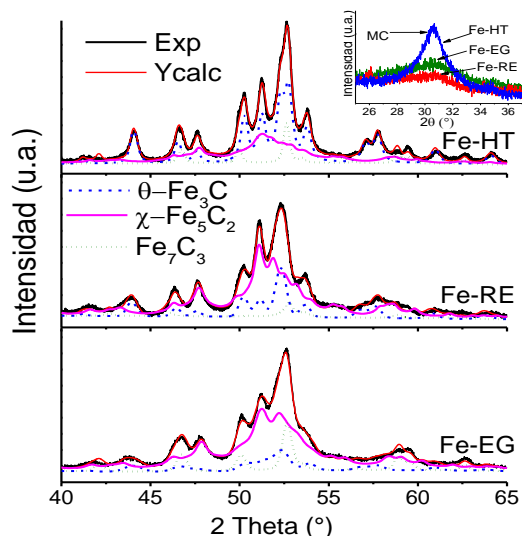


Figura 4. XRD para los sólidos después del proceso de carburación.

Se nota además una señal característica de la fase θ -Fe₃C 2 θ alrededor de 57,7° correspondiente al plano (221), la fase de carburo Fe₇C₃ presenta señal característica fue observada para el plano (022) a 2 θ = 59,4°. El sólido derivado del precursor Fe-HT muestra picos correspondientes principalmente al carburo θ -Fe₃C con una señal correspondiente al material carbonoso de mayor intensidad, indicando un mayor contenido de material carbonoso, esto se corroboró por TGA en atmósfera oxidante (Fig. 5).

Tabla 1. Fases de carburo (%) según XRD y contenido de Fe y material carbonoso.

| Muestra | Fases por XRD (%) | | | Fe ^a (%) | MC ^a (%) |
|---------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|
| | Fe ₃ C | Fe ₅ C ₂ | Fe ₇ C ₃ | | |
| Fe-HT | 52.8 | 36.2 | 11.0 | 58.9 | 41.1 |
| Fe-RE | 22.1 | 71.5 | 6.5 | 74.1 | 25.9 |
| Fe-EG | 25.5 | 59.7 | 14.9 | 73.8 | 26.2 |

^a Fe y material carbonoso (MC) según análisis TGA.

La cuantificación por medio de refinamiento Rietveld empleando el programa FullProf Suite es

presentado en la Tabla 1. De acuerdo con el ajuste realizado, el catalizador derivado del precursor Fe-HT presenta el mayor contenido de la fase θ -Fe₃C, 52,8 %, mientras que los demás catalizadores presentan mayor contenido de la fase χ -Fe₅C₂, 71,5 % y 59,7 % para Fe-RE y Fe-EG, respectivamente. El carburo Fe₇C₃ se ha encontrado en algunos catalizadores para la síntesis F-T [11].

De acuerdo con los resultados de estabilidad térmica (Fig. 5), los sólidos obtenidos presentan estabilidad hasta 150 °C, con un comportamiento similar en todos los casos, A temperatura superior, inicialmente se presenta la ganancia de peso debido a la oxidación de los carburos de hierro, posiblemente formando oxcarburos y posteriormente óxido de hierro como Fe₂O₃. Al final del análisis TGA se registra un peso residual para el Fe-HT de 84 %, que fue superior para los demás sólidos (105 %). El menor peso residual para el Fe-HT indica un mayor contenido de material carbonoso (41,1 %) con respecto a los catalizadores Fe-RE y Fe-EG (26 %), (ver Tabla 1).

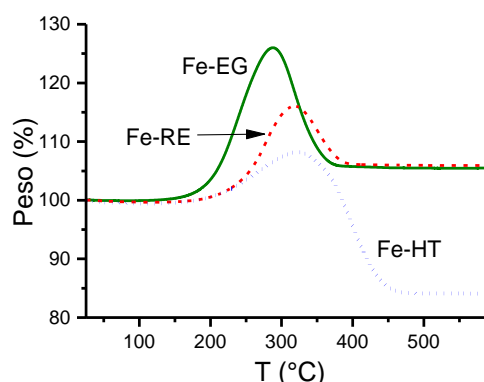


Figura 5. Estabilidad térmica bajo atmósfera de aire sintético para los carburos.

Adicionalmente, el análisis de espectroscopía Raman (Fig. 6) sugiere que el material carbonoso para el sólido Fe-HT es más ordenado según la relación de intensidades de las bandas D₁ y G. La más baja relación I_{D1}/I_G = 1.3 indica que el material carbonoso para este sólido es más ordenado o se encuentra en mayor proporción, lo cual está de acuerdo con el análisis termogravimétrico y con la señal de 2 θ alrededor de 30,6° en XRD. La relación I_{D1}/I_G para el sólido obtenido por el método Fe-EG es de 1,8, lo cual indica una menor cantidad de material carbonoso grafitico, que puede asociarse con la menor estabilidad frente al O₂ observada en el análisis TGA. La forma en la que se encuentra este material carbonoso en los sólidos fue observada por TEM (Fig. 7). Las micrografías TEM muestran que después del proceso de carburación las partículas de carburo de hierro se encuentran embebidas en el material

carbonoso, formado vía reacción de Boudouard $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$.

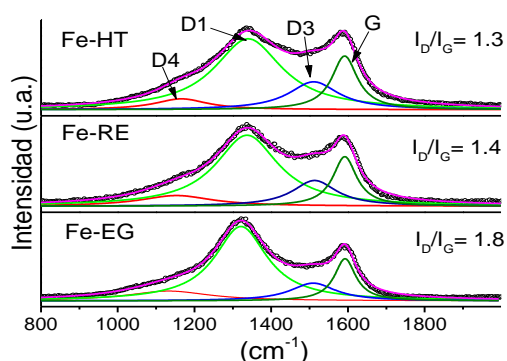


Figura 6. Espectros Raman para los catalizadores.

Las micrografías TEM para el Fe-HT indican que en algunas zonas solo se encuentra material carbonoso, y en algunos casos como en la Fig. 7a se observan filamentos de material carbonoso y partículas de carburo, las cuales según XRD corresponden principalmente a $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, con una forma alargada, como se ha reportado en otros estudios [14-15]. Por otro lado, los catalizadores Fe-EG y Fe-RE no presentan, según las micrografías TEM, la formación de filamentos de material carbonoso; sin embargo, el catalizador Fe-EG presenta una distribución de partículas más homogéneas centrada en 11 nm mientras que el sólido Fe-RE presenta dos tipos de partículas, unas entre 40 – 90 nm y otras menores a 10 nm.

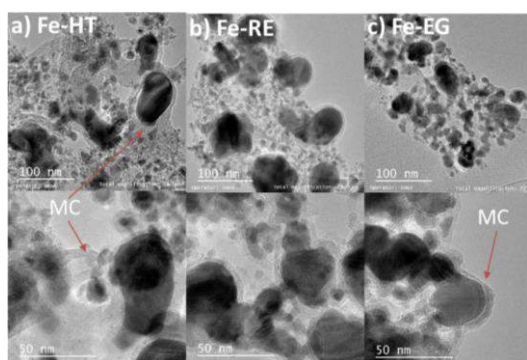


Figura 7. Micrografías TEM para el sólido Fe-EG después de activación.

La caracterización para los catalizadores muestra que existe un efecto importante del método de síntesis del $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en el contenido de las fases de carburos y en la formación de material carbonoso (Tabla 1), lo cual parece estar asociado al tamaño de los cristales de $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como se observó por SEM (Fig. 2). Adicionalmente, de los resultados XRD se pudo apreciar que los precursores de oxalato con partículas más pequeñas (i.e., los sólidos Fe-EG y Fe-RE) formaron, después de carburación, un mayor contenido de la fase de carburo $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$.

3.3. Efectos en la síntesis Fischer-Tropsch.

La conversión de CO fue relativamente estable durante 100 horas de reacción (Fig. 8). La conversión para el sólido Fe-EG entre 50 – 100 horas de reacción fue en promedio de 51.6 %, (ver Tabla 2), la cual fue mayor en comparación de la conversión de los otros catalizadores, 30.0 % y 30.5 % para Fe-RE y Fe-HT, respectivamente. La mayor conversión para el Fe-EG parece estar asociada con el menor orden del material carbonoso presente en el catalizador (Fig.6), lo cual puede permitir una mayor reactividad; esto se ve reflejado en el TGA en atmósfera oxidante. Adicionalmente, se observó un aumento de conversión durante las primeras 25 horas de reacción para este catalizador, lo que sugiere una modificación en el catalizador, probablemente un cambio de fase de los carburos; sin embargo, aunque este comportamiento es observado en muchos catalizadores no es ampliamente discutido.

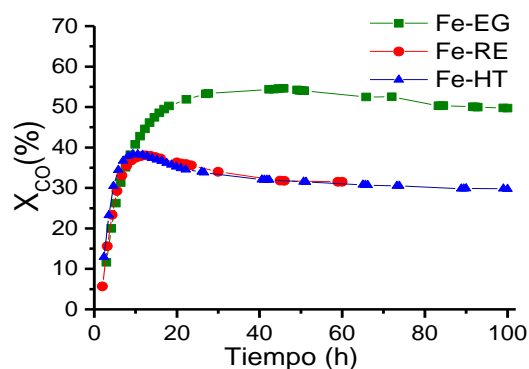


Figura 8. Conversión de CO durante el tiempo de reacción.

Por otro lado, no se presentaron diferencias significativas en la conversión del Fe-RE y Fe-HT, pese a su mayor contenido de la fase $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, (71.5 %, Tabla 1); esto muestra que a pesar del alto contenido de esta fase de carburo predominan otras características del catalizador, posiblemente el tamaño de partícula, el cual no fue posible determinar para el Fe-HT.

Los catalizadores presentan además diferentes selectividades; en el caso de los sólidos Fe-RE y Fe-HT con conversiones similares, el Fe-RE, alcanza una selectividad de 63.9 % hacia C_{5+} con 11.27 % de selectividad a metano en comparación con el catalizador Fe-HT, el cual presentó una selectividad de 53.8 % y 19.2 % para C_{5+} y metano, respectivamente. La mayor selectividad hacia hidrocarburos pesados puede estar relacionada con el mayor contenido de la fase $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ y los planos expuestos. En efecto ha sido reportado que algunos planos como (510) de la fase $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ favorecen la formación del enlace C-C y presentan mayor

energía para la formación del CH₄ [14]. Estos trabajos basan sus conclusiones considerando una estructura monoclinica, sin embargo una estructura triclinica se ha reportado como una mejor descripción de este carburo [11- 12].

Por otro lado, el catalizador derivado del precursor Fe-EG, aunque fue el más activo y estable, presentó una selectividad de solo 51.1 % para C₅₊, aunque con baja selectividad hacia metano 13.8 %, con una mayor selectividad hacia hidrocarburos C₂-C₄, 34.5 %, en comparación con los demás sólidos, 24.8 % y 27.0 % para Fe-RE y Fe-HT, respectivamente. Adicionalmente, el catalizador que presentó mayor contenido de olefinas en la fracción C₂-C₄ fue el Fe-RE con una relación O/P = 1.3 (Tabla 2); la mayor proporción en olefinas puede estar asociado con la presencia de partículas de mayor tamaño [15].

Tabla 2. Conversión selectividad (mol C/mol_{total}) y actividad, durante 50 - 100 horas de reacción.

| Muestra | Fe-HT | Fe-RE | Fe-EG |
|---|-------|-------|-------|
| X _{CO} | 30.5 | 34.0 | 51.6 |
| X _{H₂} | 58.3 | 59.0 | 69.9 |
| X _{H₂} /X _{CO} | 1.91 | 1.74 | 1.35 |
| FTY ^a | 0.41 | 0.45 | 0.54 |
| CO ₂ | 27.5 | 25.0 | 37.1 |
| CH ₄ | 13.4 | 11.3 | 19.2 |
| C ₂ -C ₄ | 34.5 | 24.8 | 27.0 |
| C ₅₊ | 52.1 | 63.9 | 53.8 |
| O/P (C ₂ -C ₄) | 0.76 | 1.37 | 0.62 |

^aFTY moles de CO convertidos a hidrocarburos por gramo de Fe por segundo: mol_{CO} gFe⁻¹ s⁻¹ x10⁻⁴, libre de CO₂).

En la Tabla 2 se observa además una mayor selectividad hacia CO₂ para el catalizador Fe-EG, la cual está directamente relacionada con una mayor contribución de la reacción desplazamiento agua-gas (wáter-gas shift: WGS). La menor selectividad hacia CO₂ para los catalizadores derivados de los precursores Fe-HT y Fe-RE indican un menor aporte de la WGS, [2], esto se evidencia además por la mayor conversión de H₂ con respecto al CO, lo cual se indica con la proporción relativa entre ambas conversiones (Tabla 2). Es de notar que aunque el catalizador Fe-EG mostró la mayor selectividad hacia CO₂, igualmente este catalizador presentó el mayor rendimiento hacia la producción de hidrocarburos normalizado por la masa de hierro presente en cada catalizador (i.e., FTY). Por otro lado, aunque el sólido Fe-EG presenta la mayor conversión, el catalizador Fe-RE presenta la mayor selectividad

hacia C₅₊, esto posiblemente asociado a los diferentes sitios activos expuestos en cada caso.

4. Conclusiones

En este trabajo se muestra que existe un efecto del método de síntesis de FeC₂O₄·2H₂O sobre las propiedades y desempeño del catalizador obtenido luego de la activación bajo atmósfera de CO. Se encontró que el método de síntesis Fe-EG empleando agua/etilenglicol permite la obtención de carburos con recubrimiento de material carbonoso con un mayor desorden, lo cual puede proporcionar al catalizador una mayor reactividad frente al CO. Por otro lado, la preparación de partículas de menor tamaño (4-7 μm) y morfología cubica para el FeC₂O₄·2H₂O, por el método Fe-RE, favorecen la formación de la fase χ-Fe₅C₂ (71 %); la presencia de esta fase y la naturaleza de los planos cristalinos expuestos pueden ser responsables de un mayor rendimiento hacia hidrocarburos C₅₊ (64 %), lo cual podría deberse a que ciertas morfologías favorecen la presencia de diferentes sitios activos. Finalmente, la síntesis de FeC₂O₄·2H₂O con morfología cúbica y de mayor tamaño (15-20 μm), favorece la formación de la fase θ-Fe₃C junto con un alto contenido de material carbonoso.

5. Referencias

- [1] E. de Smit and B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 2758.
- [2] D. B. Bukur, B. Todici, and N. Elbashir, *Catal. Today*, 275 (2016) 66.
- [3] B. Wang *et al.*, *Catal. Letters*, 147 (2017) 1153.
- [4] J. Tu *et al.*, *Catal. Commun.*, 59 (2015) 211.
- [5] S. S. Y. Hong *et al.*, *Nanoscale*, 7 (2015) 16616.
- [6] W. Zhou, K. Tang, S. Zeng, and Y. Qi, *Nanotechnology*, 19 (2008) 65602.
- [7] L. Guo, J. Sun, J. Wei, Z. Wen, H. Xu, and Q. Ge, *J. Energy Chem.*, 26 (2017) 632.
- [8] K. M. Koczur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, and S. E. Skrabalak, *Dalt. Trans.*, 44 (2015) 17883.
- [9] H. E. du Plessis, J. P. R. de Villiers, G. J. Kruger, A. Steuwer, and M. Brunelli, *J. Synchrotron Radiat.*, 18 (2011) 266.
- [10] H. E. du Plessis, J. P. R. de Villiers, and G. J. Kruger, *Zeitschrift für Krist.*, 222 (2007) 211.
- [11] S. Jang *et al.*, *New J. Chem.*, 41 (2017) 2756.
- [12] N. Bost, M. R. Ammar, M. L. Bouchetou, and J. Poirier, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 36 (2016) 2133.
- [13] N. Bost *et al.*, *Vib. Spectrosc.*, 8 (2016) 157.
- [14] T. H. Pham *et al.*, *ACS Catal.*, 5 (2015). 2203.
- [15] A. Nakhaei Pour and M. R. Housaindokht, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 14 (2013) 204.

CATALISADOR MAGNÉTICO Fe₃O₄/g-C₃N₄ PARA A SÍNTESE FOTOCATALÍTICA DE BENZALDEÍDO

Maria J. Lima, Adrián M.T. Silva, Cláudia G. Silva, Joaquim L. Faria*

Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

**E-mail: jlfaria@fe.up.pt*

Resumo

O catalisador de nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) foi sintetizado por policondensação térmica a partir da dicianodiamida e posteriormente modificado por tratamento térmico a 500 °C. O material resultante foi combinado com nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ (5, 10, 20 % em massa) com vista a facilitar a separação do catalisador do meio reacional. Apenas o material com a quantidade mais elevada de Fe₃O₄ (*i.e.* 20 %) permitiu a separação efetiva do composto através da aplicação de um campo magnético. O material foi testado na oxidação fotocatalítica em meio aquoso do álcool benzílico a benzaldeído, usando radiação UV (392 nm) gerada por meio de LEDs. Os resultados mostram um rendimento idêntico em benzaldeído ($\approx 62\%$) para ambos catalisadores (g-C₃N₄ e respetivo material magnético) após 240 min de irradiação. O material magnético mostrou uma diminuição na atividade fotocatalítica na primeira reutilização, mas estabilizou na seguinte reutilização. A incorporação de nanopartículas magnéticas criou uma vantagem significativa no processo fotocatalítico, tornando a separação do catalisador do meio reacional mais fácil e mais económica.

Palavras chave: Oxidação seletiva, benzaldeído, fotocatalise, g-C₃N₄ magnético, nitreto de carbono

Abstract

The graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) catalyst was obtained by initial thermal polycondensation of dicyandiamide and further modification by a thermal treatment at 500 °C. The resulting g-C₃N₄ catalyst was combined with magnetic nanoparticles (5, 10, 20 wt.% of Fe₃O₄) to enable the catalyst separation from the reaction medium. Only the catalyst with the higher load of Fe₃O₄ (*i.e.* 20 %) was able to be efficiently separated from the composite by the application of a magnetic field. The material was tested for the photocatalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in aqueous medium, under UV-LED (392 nm) irradiation. The results show similar benzaldehyde yield ($\approx 62\%$) for both bare and magnetic g-C₃N₄ catalyst after 240 min of irradiation. The magnetic composite shows a decrease in the photocatalytic activity in the first reutilization, which stabilized in further photocatalytic reaction. The incorporation of magnetic nanoparticles added a significant advantage to the photocatalytic process regarding the easy and inexpensive separation of the catalyst from the reaction medium.

Keywords: Selective oxidation, benzaldehyde, photocatalysis, magnetic g-C₃N₄, carbon nitride

1. Introdução

O benzaldeído (BAL) é o aldeído aromático mais simples, sendo frequentemente utilizado como precursor químico em várias aplicações industriais (ex. indústrias agroquímica, alimentar e farmacêutica). Estima-se que o mercado do benzaldeído mantenha a taxa de crescimento anual média de 1.60% de 225 M\$ US em 2013 para 236 M\$ US em 2016, atingindo em 2021, 242 M\$ US.

A síntese industrial de BAL é geralmente levada a cabo na presença de catalisadores homogêneos, solventes orgânicos e em condições severas de temperatura e pressão. Por outro lado, a fotocatalise heterogênea é uma alternativa promissora em vários aspetos, por comparação a esses processos convencionais, uma vez que se utiliza luz para a ativação do catalisador (ao invés de temperatura), é um processo heterogêneo com a possibilidade de recuperação fácil do catalisador e utiliza água como solvente.

O uso de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ como fotocatalisador heterogêneo foi descrito recentemente para a síntese de BAL através da oxidação do álcool benzílico (BA). A ativação por excitação de luz UV e visível e a posição favorável das bandas de condução e de valência são características importantes que demonstram a possibilidade da utilização do catalisador $g\text{-C}_3\text{N}_4$ na síntese de compostos orgânicos [1]. Ainda assim, uma das principais questões relativas à aplicação industrial da fotocatalise heterogênea é a difícil recuperação e reutilização do catalisador após a reação. A imobilização do catalisador e o uso de partículas magnéticas podem ser alternativas capazes de superar essas limitações [3, 4].

Neste trabalho, tornou-se o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ magnético à custa de nanopartículas de Fe_3O_4 . Os materiais preparados foram utilizados para a conversão fotocatalítica seletiva de BA em BAL em meio aquoso, a pH natural, a temperatura ambiente, a pressão atmosférica e utilizando LEDs UV como fontes de irradiação eficientes e de baixo custo.

2. Experimental

O catalisador $g\text{-C}_3\text{N}_4$ foi sintetizado por policondensação térmica da dicianodiamida, sendo posteriormente tratado a 500°C (CN_T). Para tornar o catalisador CN_T magnético, foram preparados diferentes compósitos com várias quantidades de Fe_3O_4 (5, 10 e 20 % em massa). Para esse fim, soluções de precursores contendo Fe^{2+} e Fe^{3+} foram adicionados a uma suspensão de CN_T . Para a precipitar o óxido de ferro, o pH foi aumentado através da adição de amônia. O catalisador 20 %

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CN}_T$ foi o único que apresentou resposta magnética (Fig. 1).

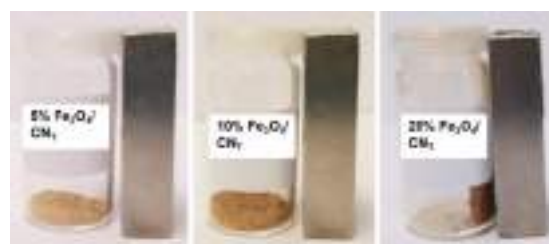


Figura 1. Comportamento magnético dos compósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CN}_T$.

Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varrimento (SEM), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de infravermelho e de UV-vis no modo de refletância difusa e espectroscopia de fluorescência (PL).

Os catalisadores CN_T e 20% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CN}_T$ foram testados para a oxidação fotocatalítica de BA em BAL em meio aquoso. As reações foram realizadas num reator de vidro sob irradiação de LEDs UV (392 nm) por 240 min. Foi utilizada uma solução aquosa de BA (1,5 mM, pH = 5,6) com uma carga de catalisador de 1 g L^{-1} . A suspensão resultante foi saturada durante com argon durante toda a reação fotocatalítica. Durante a reação, foram recolhidas amostras periodicamente para a determinação da concentração de BA e BAL por HPLC.

3. Resultados e discussão

No espectro de XRD do catalisador CN_T (Fig. 2 a), é clara a presença de um pico de difração a $2\theta \approx 27,6^\circ$. Este pico é identificado com o plano cristalino (002), característico do empilhamento das camadas de C_3N_4 [5]. É também observado um pico mais fraco a $2\theta \approx 13,0^\circ$, atribuído ao plano (100) característico das unidades poliméricas de tri-s-triazina (JPCDS No. 87-1526). Após a combinação com nanopartículas magnéticas, foram observados diferentes picos de difração correspondentes aos planos cristalinos (220), (311), (400), (422), (511) e (440), concordantes com a estrutura cristalina da magnetite (Fe_3O_4 ; JCPDS No. 75-0033) [6].

A análise termogravimétrica do material 20% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CN}_T$ (Fig. 2b) revelou uma pequena diferença do valor nominal relativamente ao valor teórico, tendo-se obtido 18%, o que evidencia alguma perda no processo de incorporação do material ferroso.

A atividade fotocatalítica do catalisador magnético 20% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CN}_T$ foi testada e comparada com o catalisador CN_T .

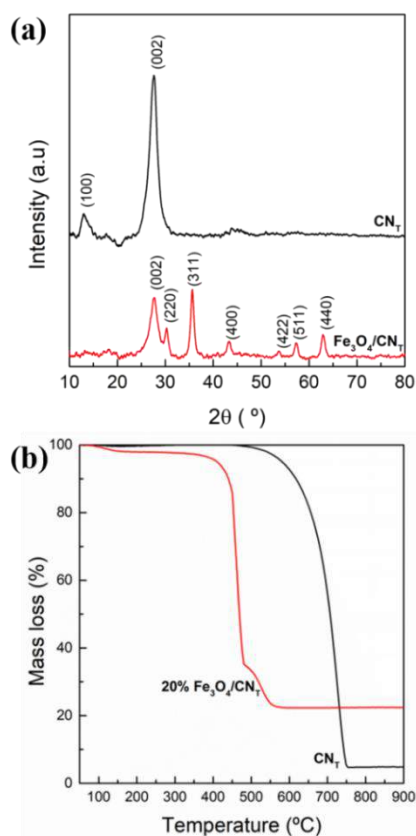


Figura 2. Difractograma de raios-X (a) e análise termogravimétrica (b) de CN_T e 20% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CN}_T$.

Foram também realizadas reações de reutilização para verificar a estabilidade do material compósito (Fig. 3).

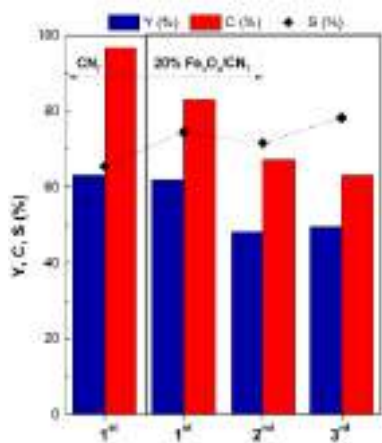


Figura 3. Conversão (C) de BA, rendimento (Y) e seletividade (S) para BAL utilizando CN_T e 20% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CN}_T$ (3 utilizações consecutivas) após 240 min de reação.

Os resultados mostram que para a primeira utilização dos catalisadores CN_T e 20 % $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CN}_T$, o rendimento para BAL é semelhante (aprox. 62%), o compósito apresentando maior seletividade para o BAL (75%).

Após a primeira reutilização do catalisador 20 % $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CN}_T$ foi verificada uma diminuição da

atividade fotocatalítica (rendimento para BAL diminuiu de 62% para 48%), tendo a atividade do compósito estabilizado na segunda reutilização (Fig. 3).

4. Conclusões

Neste trabalho foi descrita a utilização de um catalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CN}_T$ para a oxidação fotocatalítica seletiva de BA para BAL. O fotocatalisador preparado, contendo propriedades magnéticas não apresenta perda de atividade face ao fotocatalisador não magnético, e mantém um grau de atividade significativo ao longo de três ciclos consecutivos. As propriedades magnéticas conferem ao catalisador preparado a vantagem de fácil separação e reutilização.

5. Agradecimentos

Este trabalho é um resultado do projeto "AIProcMat@N2020 - Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020" (NORTE-01-0145-FEDER-000006), financiado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), sob o acordo de parceria PORTUGAL 2020, através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) e pelo Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 – Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo FEDER através do COMPETE 2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT). C.G.S. agradece ao Programa Investigador FCT (IF/00514/2014) financiado pelo Fundo Social Europeu (FSE) e pelo Programa Operacional Potencial Humano. M.J.L. agradece à FCT pela sua bolsa de Doutoramento (PD/BD/52623/2014).

6. Referências

- [1] M.J. Lima, A.M.T. Silva, C.G. Silva, J.L. Faria, *Journal of Catalysis*, 353 (2017) 44.
- [2] W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y.H. Ng, S.-T. Yong, S.-P. Chai, *Chemical Reviews*, 116 (2016) 7159.
- [3] M.J. Lima, C.G. Silva, A.M.T. Silva, J.C.B. Lopes, M.M. Dias, J.L. Faria, *Chemical Engineering Journal*, 310 (2017) 342.
- [4] M.J. Lima, M.E. Leblebici, M.M. Dias, J.C.B. Lopes, C.G. Silva, A.M.T. Silva, J.L. Faria, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014) 11116.
- [5] W. Xing, C. Li, G. Chen, Z. Han, Y. Zhou, Y. Hu, Q. Meng, *Applied Catalysis B: Environmental*, 203 (2017) 65.
- [6] W. Cheng, K. Tang, Y. Qi, J. Sheng, Z. Liu, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 1799.

INMOVILIZACIÓN DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN TIPO PALADIO-SALOPHEN EN POLÍMEROS POROSOS PARA REACCIONES DE ACOPLAMIENTO DE HECK

Claudio Mella^{a*}, Gina Pecci^a, Cristian H. Campos^a, Cyril Godard^b, Carmen Claver^b

^a *Departamento de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.*

^b *Laboratorio OMICH, Departamento de Química Física e Inorgánica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España.*

*E-mail: claudiomella@udec.cl

Resumen

Se estudió la inmovilización del sistema N,N-bis (3-alilsalicilideno) o-fenilendiamina Pd (II) a través de la síntesis de resinas poliméricas de gran superficie, para su uso como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C. Las resinas poliméricas se sintetizaron mediante polimerización en suspensión de divinilbenceno comercial (DVB) como entrecruzador, AIBN como iniciador y los co-monómeros acrilato de metilo (MA) y N, N-bis (3-alilsalicilideno) o-fenilendiamina (AS), este último fue sintetizado previo a la polimerización. Estas resinas fueron posteriormente contactadas con Pd(OAc)₂ para obtener los catalizadores. Se estudió el efecto de la carga AS (1, 2, 5, 10% en peso) sobre las propiedades texturales de los materiales. La caracterización se realizó por medio de microscopía SEM, UV-Vis en estado sólido, FT-IR(ATR), RMN CP-MAS, Raman e ICP-OES. Para todos los catalizadores se consiguió la inmovilización del compuesto de coordinación y se mantuvo la mesoporosidad con elevada S_{BET} (> 600 m²g⁻¹). Los sistemas fueron activos en la reacción de acoplamiento de Heck utilizando como sustratos halogenuro de arilo iodobenceno y como alquenos estireno o metilacrilato en presencia de trietilamina (TEA) como base.

Palabras clave: Inmovilización, Paladio, Salophen, Polímeros Porosos, Acoplamiento C-C.

Abstract

The immobilization of the N, N-bis (3-allylsalicylidene) or p-phenylenediamine Pd (II) system was studied through the synthesis of large surface polymer resins, for use as catalysts in C-C coupling reactions. The polymeric resins were synthesized by suspension polymerization of commercial divinylbenzene (DVB) as crosslinker, AIBN as initiator and the co-monomers methyl acrylate (MA) and N, N-bis (3-allylsalicylidene) o-phenylenediamine (AS), the latter synthesized prior to polymerization. The resins were subsequently contacted with Pd(OAc)₂ to obtain the desired system. The effect of the AS content (1, 2, 5, 10% wt) on the thermal stability and textural properties of the materials is also reported. The characterization was carried out by SEM microscopy, solid state UV-Vis, FT-IR (ATR), CP-MAS NMR, Raman, and ICP-OES. The characterization results indicate that the metal complex is successfully immobilized maintained the mesoporosity with larger specific S_{BET} (> 600 m²g⁻¹). All the catalytic systems were active in the Heck C-C coupling reaction employing as aryl halide iodobenzene and as alkenes styrene or methyl acrylate using triethylamine as base.

Keywords: Immobilized catalyst, Palladium, Salophen, porous polymer, C-C coupling.

1. Introducción

La utilización de materiales poliméricos como soportes catalíticos ha aumentado de manera progresiva, debido a las variadas propiedades que pueden ser diseñadas en este tipo de materiales [1]. Especialmente son utilizados en la inmovilización de catalizadores homogéneos, para favorecer su uso y reutilización. Como ejemplo se pueden obtener materiales totalmente inertes, o en su contraparte realizar modificaciones para obtener sólidos/líquidos fuertemente ácidos/básicos, entre otros. Dentro de la literatura se destaca la utilización de resinas poliméricas tipo Merrifield para la inmovilización de sistemas homogéneos [2]. Estas resinas se caracterizan por su elevada estabilidad térmica y mecánica, aunque también presentan superficies específicas bajas que pueden provocar limitaciones difusionales y/o operacionales en una reacción catalítica. Por otra parte, se conoce un método que posibilita la síntesis de resinas poliméricas altamente entrecruzadas, con características de mesoporosidad y elevada superficie específica, por medio de la polimerización radicalaria en presencia de un agente porógeno [3,4]. Este tipo de síntesis pueden dar solución al problema de las limitadas superficies específicas evitando la pérdida de estabilidad mecánica y térmica. Por otra parte, la utilización de compuestos de coordinación de Pd, actualmente se presenta como una de las piedras angulares de la síntesis orgánica, destacando las reacciones de acoplamiento de carbono, tales como Heck, Suzuki, Negishi, Sonogashira, Hiyama, que en su mayoría iniciaron como procesos catalíticos homogéneos. Frente a la nueva visión de Química Verde, la cual está orientada hacia una Química Sustentable, con procesos limpios y sistemas reutilizables, es que actualmente muchos de los esfuerzos están centrados en la inmovilización de este tipo de compuestos de coordinación para obtener catalizadores activos, fácilmente separables y reutilizables.

En relación a las reacciones de acoplamiento de C-C, la mayoría de los reportes demuestran que los mejores sistemas catalíticos son los basados en compuestos de coordinación en base a ligandos del tipo fosfinas o aril-carbenos [5]. Estos ligandos muestran elevada actividad y selectividad hacia los compuestos de interés, sin embargo, presentan una dificultad operacional, ya que son muy sensibles a la desactivación cuando se exponen al aire, además de dificultar su reutilización.

Distintos autores [6-8] han reportado que los

ligandos del tipo SALEN o SALOPHEN han mostrado una potencial aplicación en variadas reacciones de acoplamiento C-C, especialmente en la reacción de Heck y la principal ventaja de este tipo de ligando es su gran estabilidad en atmósfera oxidante.

Este trabajo reporta la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de resinas poliméricas que incluyen en su estructura, como co-monómero, al ligando tetradentado, N,N'-bis(3-allsalicilidene)-o-fenilenediamina (AS) para generar catalizadores soportados de Pd para la reacción de acoplamiento C-C del tipo Heck. Este estudio consideró como variables de estudio la carga de ligando en los catalizadores y como reacciones de acoplamiento se estudió como sustrato iodobenceno (IB) en la producción de (E, Z)-estilbeno y cinamato de metilo empleando como alquenos al estireno (St) y al metil acrilato (MA), respectivamente.

2. Experimental

Los reactivos utilizados para la síntesis de resinas se usaron sin purificación previa, mientras que los reactivos para las reacciones catalíticas fueron secados según los protocolos estándar.

La síntesis del ligando AS se realizó siguiendo la metodología reportada por He y col. [9] y la síntesis de las resinas poliméricas se llevó a cabo de acuerdo a lo reportado en literatura [3,4]. Se utilizó 60% en masa de divinilbenceno (DVB) como entrecruzador y 1% en masa de azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador radicalario, mientras la masa de AS y MA se variaron de acuerdo a lo que se muestra en la Tabla 1. Cabe destacar que se sintetizó una resina sin la incorporación del co-monómero AS como material control en las caracterizaciones. Los co-monómeros, iniciador y porógeno (tolueno) se mezclaron y luego se suspendieron sobre fase acuosa (20% de NaCl y 0.2% de hidroxietilcelulosa (HEC)) y se utilizaron 10 ml min⁻¹ de flujo de N₂ a 70°C (14 h) y 88°C (4 h). La relación en volumen monómero/porógeno y fase orgánica/fase utilizada en ambos casos fue 1:3. Las resinas poliméricas obtenidas se lavaron con agua y acetona, en un aparato Soxhlet por 48h, y luego se secaron al vacío a 80°C. Luego los materiales se contactaron con Pd(CH₃COO)₂ para obtener los catalizadores inmovilizados.

Las resinas poliméricas se caracterizaron por adsorción-desorción de N₂ a -196°C, microscopía electrónica de barrido (SEM), RMN en estado sólido, UV-Vis en estado sólido, IR (ATR) y Raman. Los catalizadores se caracterizaron además por ICP-OES. Finalmente, se realizaron las reacciones de acoplamiento de Heck para los

alquenos (MA) y St con IB, las que se llevaron a cabo en sistema un Carousel, conectado a línea de vacío-inerte (Argón), a 120°C utilizando DMF como solvente, 700 rpm de agitación magnética y 10 mg de catalizador. Se utilizaron relaciones molares IB: Pd= 2000 e IB: alqueno: TEA= 1:1,25:2, mientras que la conversión se midió por medio de GC-MS Marca Agilent modelo 5975C y una columna capilar HP-5ms.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización Textural y morfológica de resinas AS(x)

La caracterización de las resinas poliméricas por medio de adsorción-desorción de N₂ a -196°C (Figura 1) muestran isothermas tipo IV según la clasificación IUPAC, correspondiente a materiales mesoporosos, además es posible observar un ciclo de histéresis de tipo H1 para los materiales con menor carga de AS, el cual se transforma en un ciclo de histéresis H2 para la mayor carga de AS, debido a la presencia de poros mucho más irregulares al aumentar el contenido de AS.

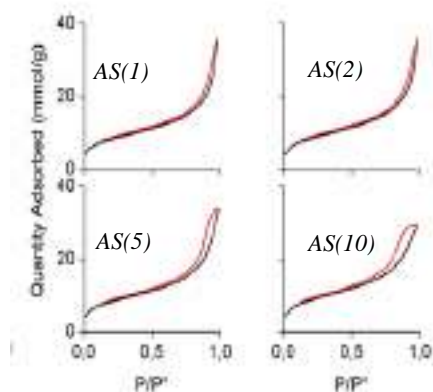


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C de las resinas poliméricas.

Se observa una dependencia de la superficie específica y diámetro de poro (Tabla 1) que se relaciona directamente con el aumento de la cantidad de AS en el material.

Tabla 1. Características texturales de las resinas poliméricas.

| Resina | %masa | | S _{BET} , m ² g ⁻¹ | V _{poro} , cm ³ g ⁻¹ | D _{poro} , nm |
|--------|-------|----|--|--|---------------------------|
| | MA | AS | | | |
| AS(0) | 39 | 0 | 668 | 1.17 | 25.2 |
| AS(1) | 38 | 1 | 663 | 1.16 | 23.7 |
| AS(2) | 37 | 2 | 679 | 1.18 | 23.9 |
| AS(5) | 34 | 5 | 685 | 1.10 | 20.1 |
| AS(10) | 29 | 10 | 705 | 0.95 | 12.5 |

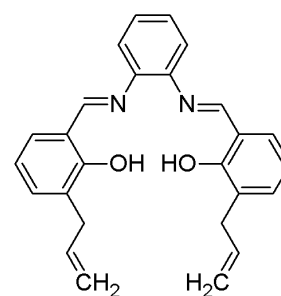


Figura 2. Estructura química del co-monómero AS.

Por otra parte, la caracterización por SEM muestra una morfología esférica (Figura 3) típica de una resina polimérica sintética, con diámetros de grano entre 140 y 220 μm.

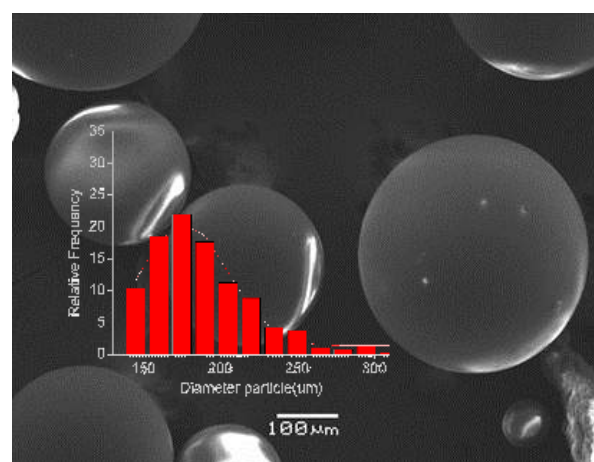


Figura 3. Micrografía SEM resina polimérica AS(1).

3.2. Caracterización espectroscópica de las resinas AS(X).

La caracterización por RMN en estado sólido se puede separar en 2 segmentos importantes. El primero se observa en la zona de los aromáticos (121 a 153 ppm) con el perfil típico de una resina entrecruzada en base a DVB [11] junto con la señal correspondiente los metilenos de la cadena polimérica principal a 33 ppm y los metilos correspondientes al etilbenceno contenido como impureza en la composición de DVB comercial. El segundo segmento considera dos señales asociados al monómero MA, la señal a 184 ppm correspondiente al grupo carbonilo mientras que la señal a 58 ppm, correspondiente al metilo del grupo metoxilo, esta última señal que se puede observar como un hombro respecto de la cadena principal de la resina polimérica, el cual disminuye a medida que aumenta la cantidad de AS en las resinas poliméricas. Además, la señal correspondiente a los grupos C=O, también muestra un comportamiento idéntico al descrito anteriormente. No se observan señales

correspondientes al monómero AS, pues se solapan con las señales correspondientes a los grupos aromáticos presentes en el DVB.

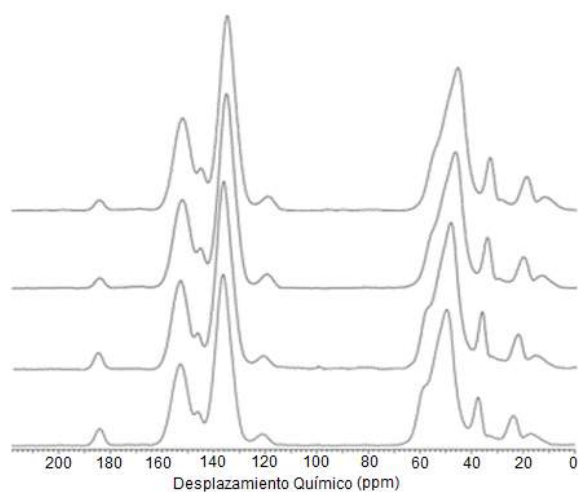


Figura 4. Espectros de RMN CP-MAS de las resinas AS(x); x=1,2,5 y 10.

La caracterización por medio de ATR (Figura 5.a) muestra disminución de las señales correspondientes al C=O y C-O del MA, junto al incremento de las bandas correspondientes al δCOH del monómero AS a 754 y 1480 cm^{-1} , mientras que la caracterización por medio de espectroscopía Raman (Figura 5.b) presenta un incremento particular a 1630 cm^{-1} relacionado con el grupo imino del ligando AS, además de las señales relacionadas al ligando AS entre 1200 y 1400 cm^{-1} respecto a la resina blanco, AS(0), además del incremento de la señal a 1000 cm^{-1} , correspondiente a anillos aromáticos al sustituir el MA con el ligando AS que presenta 3 anillos aromáticos en la estructura. Por otra parte, los resultados de la caracterización por medio de UV-Vis en estado sólido (Figura 5.c), presenta la absorción correspondiente a la transición $n\rightarrow\pi^*$ del grupo imino a 352 nm , la cual aumenta en absorbancia a medida que AS aumenta en la composición nominal de la resina polimérica. Al considerar la caracterización espectroscópica en su conjunto, se confirma la inserción del ligando AS en la estructura de la resina polimérica.

3.3 Caracterización textural, morfológica y composicional de catalizadores PdAS(x).

La caracterización por isotermas de adsorción-desorción a -196°C de los catalizadores PdAS(x) no muestra variaciones respecto de la superficie específica en comparación a las resinas poliméricas AS(x), como se resume en la tabla 2, sin embargo, la caracterización por SEM (Figura

6) muestra una notable diferencia respecto de las resinas originales, ya que las esferas de las resinas se fracturan completamente al ser contactadas con $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. La cuantificación de la cantidad de Pd en los catalizadores PdAS(x), por medio de ICP-OES (Tabla 2) muestra un contenido de Pd menor respecto al nominal.

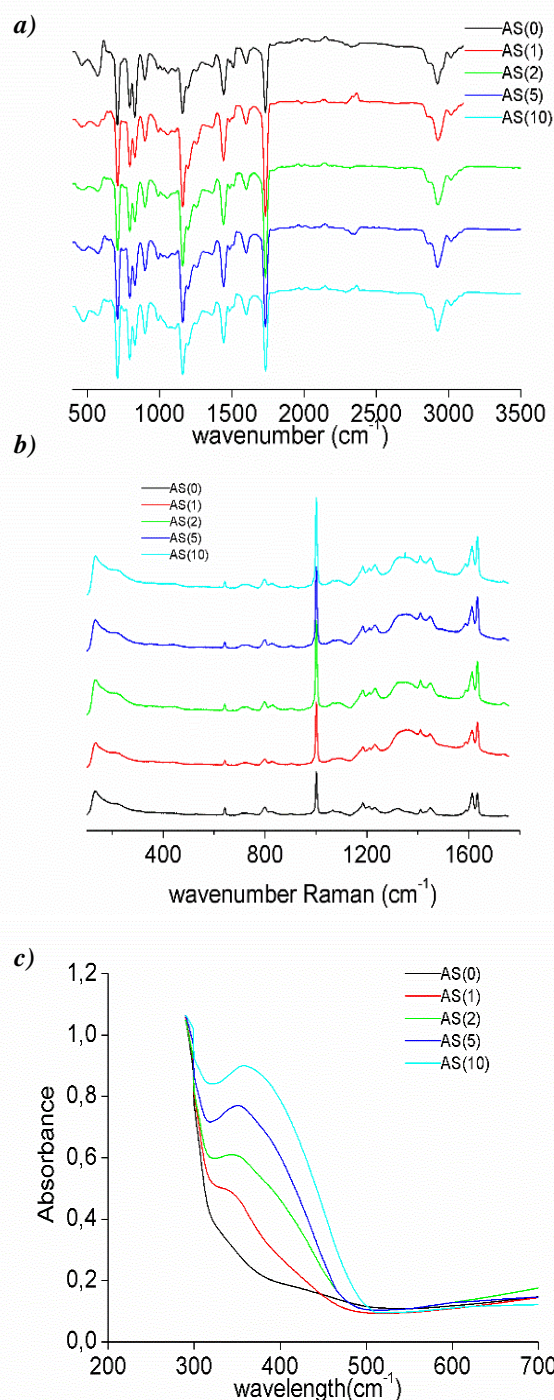


Figura 5. a) ATR. b) Raman. c) UV-Vis sólidos de las resinas poliméricas AS(x).

Tabla 2. Caracterización textural y por ICP-OES de los catalizadores Pd-AS(x).

| Catalizador | Pd (%) ^(a, b) | Eficiencia (%) ^(c) | S _{BET} , (m ² g ⁻¹) |
|-------------|--------------------------|-------------------------------|--|
| PdAS(0) | 0 (0) | --- | 668 |
| PdAS(1) | 0,071(0,27) | 26,6 | 660 |
| PdAS(2) | 0,130(0,53) | 24,5 | 671 |
| PdAS(5) | 0,306(1,32) | 23,2 | 689 |
| PdAS(10) | 0,706(2,60) | 27,1 | 713 |

^aMedido por ICP-OES, previa digestión de la muestra por microondas. ^bEn paréntesis la cantidad nominal de Pd esperada. ^c% eficiencia considerando el Pd en las muestras respecto del nominal.

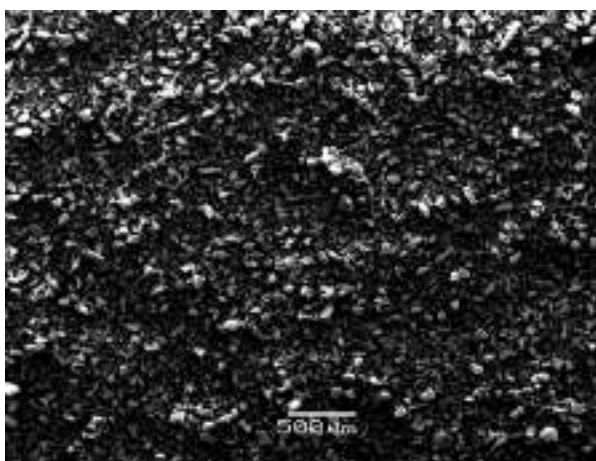


Figura 6. Micrografía SEM del catalizador PdAS(10).

3.4 Actividad Catalítica.

Las reacciones catalíticas se resumen en la Tabla 3 donde se observa que todos los catalizadores son activos en la reacción de Heck para la formación de (E,Z)-estilbeno y cinamato de metilo empleando trietilamina (TEA) como base. En la Figura 7 se observa un esquema de las reacciones a estudiar. En el caso de la reacción empleando IB y St, se observa una conversión moderada y elevada selectividad hacia el Z-estilbeno, sin presentar diferencias considerables entre los catalizadores. Para MA, se observa una elevada actividad y selectividad completa hacia el Z-cinamato de metilo, destacando los catalizadores PdAS(5) y PdAS(10). En ninguno de los casos se detectan productos de homocoplamiento, así como tampoco productos de deshalogenación.

A pesar de la baja carga de Pd que presentaron los sistemas se obtienen conversiones

considerables, además de utilizar una alta relación molar IB: Pd, similares a las utilizadas en reacciones homogéneas, aunque los sistemas inmovilizados presentan la ventaja de ser fácilmente separados desde el medio de reacción por filtración.

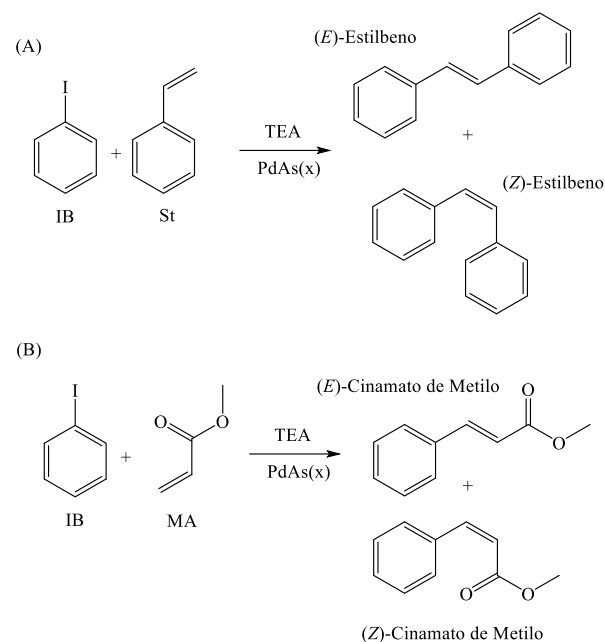


Figura 7. Esquema de reacción de acoplamiento de C-C. (A) Formación de estilbeno y (B) Formación de cinamato de metilo

Tabla 3. Actividad catalítica en reacciones de IB con St e IB con MA. Condiciones de reacción T=120°C, 700rpm de agitación magnética y ambiente inerte utilizando las relaciones molares IB:Pd=2000 y IB:Alq :TEA = 1:1,25:2 .

| Catalizador | Alqueno | X% | S% |
|-------------|---------|-------------------|--------------------|
| | | IB ^(a) | Z:E ^(a) |
| PdAS(1) | St | 46,9 | 17:83 |
| | MA | 86,7 | 0:100 |
| PdAS(2) | St | 56,8 | 17:83 |
| | MA | 92,4 | 0:100 |
| PdAS(5) | St | 64,8 | 16:84 |
| | MA | 99,8 | 0:100 |
| PdAS(10) | St | 80,5 | 15:84 |
| | MA | 99,7 | 0:100 |

^aMedido a las 5 horas de reacción.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que es posible sintetizar catalizadores que sean activos y selectivos en reacciones de acoplamiento de Heck, en base a un compuesto de coordinación tipo Pd-Salophen inmovilizado en resinas poliméricas porosas con elevada superficie específica, utilizando como método de síntesis la polimerización por suspensión en presencia de un agente porógeno.

Además, se destaca la actividad catalítica de un sistema heterogéneo, en relaciones molares elevadas, que son comparables a las condiciones utilizadas en reacciones catalíticas homogéneas.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Proyecto FONDECYT 1170083 y C. Mella a CONICYT por la beca de Doctorado Nacional 21150195 y al grupo de investigación OMICH.

6. Referencias

- [1] Lu, J.; Toy, P. H. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 815-838.
- [2] Leadbeater, N. E.; Marco, M., *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3217-3274.
- [3] Campos, C. H.; Belmar, J. B.; Jeria, S. E.; Urbano, B. F.; Torres, C. C.; Alderete, J. B, *RSC Advances* **2017**, *7*, 3398-3407.
- [4] Wei, J.; Zhao, X.; Yan, J, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *92*, 2681-2688.
- [5] Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 3009-3066.
- [6] Che Soh, S. K.; Shamsuddin, M.. *Journal of Chemistry* **2013**, *2013*, 8.
- [7] Borhade, S. R.; Waghmode, S. B. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 3423-3429.
- [8] Movassagh, B.; Parvis, F. S.; Navidi, M.. *Applied Organometallic Chemistry* **2015**, *29*, 40-44.
- [9] He, F. F.; Wang, H. Q.; Wang, Y. Y.; F Wang, X.; Zhang, H. S.; Li, H. L.; Tang, J. H. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2013**, *295*, 167-177
- [10] Yu, B.; Xu, T.; Cong, H.; Peng, Q.; Usman, M. *Materials* **2017**, *10*, 440.
- [11] Law, R. V.; Sherrington, D. C.; Snape, C. E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2868-2875.

OBTEÇÃO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO POROSO ATRAVÉS DO USO DE SURFACTANTE

Luiz G. Possato^{a,*}, Leandro Martins^b, Sandra H. Pulcinelli^a, Celso V. Santilli^a

^a Grupo de Físico-Química de Materiais - GFQM/Dpto. de Físico-Química/Instituto de Química, UNESP - Univ. Estadual Paulista, Rua Prof. Francisco Degni 55, 14800-060 Araraquara, SP, Brasil.

^b Grupo de Pesquisa em Catálise - GPCat/Dpto. de Bioquímica e Tecnologia Química/Instituto de Química, UNESP - Univ. Estadual Paulista, Rua Prof. Francisco Degni 55, 14800-060 Araraquara, SP, Brasil.

*E-mail: luizgustavo@iq.unesp.br

Resumo

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de óxido de magnésio poroso obtidos pelo método sol-gel através do uso do surfactante Pluronic P123. Os materiais foram avaliados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), isotermas fisissorção de N₂, porosimetria por intrusão de mercúrio, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dessorção à temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂). Os resultados mostraram a diminuição sistemática da cristalinidade do óxido de magnésio com o aumento da concentração do surfactante na síntese sol-gel. Isso é relacionado com a evolução da área específica do óxido de magnésio de 1,7 m²/g para mais de 50 m²/g na amostra S4 através da formação de poros nas regiões de meso e macroporos. As imagens de MEV auxiliaram na visualização dos macroporos de aproximadamente 20 μm nas amostras com maior concentração de surfactante durante a síntese. Além disso, modificação superficial permitiu o aumento da quimissorção de CO₂ de 378 μmol de CO₂/g de amostra no padrão MgO para 1529 μmol de CO₂/g na amostra S4 e o aumento da concentração de sítios básicos fortes.

Palavras chave: Óxido de magnésio, MgO, sol-gel, óxidos porosos, óxidos básicos.

Abstract

This abstract presents the development of porous magnesium oxide obtained by the sol-gel method using the surfactant Pluronic P123. The materials were evaluated by X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption isotherms, mercury intrusion porosimetry, scanning electron microscopy (SEM) and CO₂ temperature programmed of desorption (TPD-CO₂). The results showed the systematic decrease of the magnesium oxide crystallinity with the increase of the surfactant concentration in the sol-gel synthesis. This is related to the evolution of magnesium oxide the specific area from 1.7 m²/g to more than 50 m²/g in the sample S4 through the formation of pores in the meso and macropore regions. MEV images support in the visualization of macropores of approximately 20 μm in the samples with the highest concentration of surfactant during the synthesis. In addition, the surface modification allowed the increase of the CO₂ chemisorption from 378 μmol CO₂/g of sample in the MgO standard to 1529 μmol of CO₂/g in the sample S4 and increasing the concentration of strong basic sites.

Keywords: Magnesium oxide, MgO, sol-gel, porous oxides, basic oxides.

1. Introdução

O desenvolvimento de materiais com alta área de superfície é de grande interesse em várias áreas da pesquisa científica, como por exemplo, na catálise. O controle da alteração das propriedades físico-químicas dos catalisadores permite o prolongamento da atividade catalítica, evitando processos de desativação, como a sinterização da fase ativa do catalisador [1–3].

A conjugação do método sol-gel com o uso de surfactantes como o copolímero tribloco Pluronic P123 é muito adequada para obtenção de catalisadores ou suportes de catalisadores com elevada área de superfície e distribuição controlada do tamanho poros [1,4]. Neste contexto, destaca-se o óxido de magnésio, que apresenta propriedades químicas muito favoráveis às reações de reforma de compostos orgânicos para a produção de hidrogênio, no entanto sua baixa área de superfície é um aspecto limitante que deve ser suplantado para a melhorar o desempenho catalítico global.

O estudo sistemático de condições de síntese para a obtenção de MgO poroso com maior área superficial foi desenvolvido com vistas a tornar as reações de reforma mais eficientes na abstração de hidrogênio. Este trabalho teve o desenvolvimento de MgO poroso obtido pelo método sol-gel através do uso do surfactante Pluronic P123. Os materiais obtidos neste trabalho apresentam um grande potencial para aplicação como catalisadores e suportes de catalisadores.

2. Experimental

Quatro amostras (S1 a S4) de MgO porosas foram preparadas na presença do surfactante Pluronic P123. 0,2362 g do surfactante foram solubilizados em 3 mL de água a 60 °C sob agitação de uma haste mecânica a 544 rpm. A essa mistura, foi adicionado 2,5630 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ até que houvesse a completa solubilização do sal. 5 gotas de NH_4OH (28%) foi adicionado e o pH resultante foi 10. O gel resultante foi seco em estufa a 60 °C por 24 h. Após isso, o material foi calcinado em mufla com taxa de aquecimento de 1 °C/min até 190 °C e essa temperatura foi mantida por 2 h. O aquecimento continuou com a mesma taxa anterior até 600 °C onde permaneceu por mais 2 h. Esta proporção de reagente resultou na síntese da amostra S1. Neste caso, a razão em mol de Pluronic P123/MgO foi de 0,004. Mais três amostras S2, S3 e S4 foram preparadas com a razão P123/MgO 0,008, 0,016 e 0,032, respectivamente. A amostra sem Pluronic foi sintetizada (P123/MgO = 0) foi nomeada de MgO.

As fases cristalinas presentes nas amostras

calcinações foram analisadas por difração de raios X, usando um difratômetro Siemens D5000, com radiação $Cu K\alpha$ selecionada por um monocromador curvo de grafite. Os dados foram coletados na região 5 a 100° em 2 θ , com passo de 0,02° com tempo de contagem de 4 s.

A distribuição de tamanho de poros na região de macro e mesoporos das amostras também foi determinada por porosimetria de intrusão de mercúrio através de um equipamento AUTOPOREIII (Micromeritics) com porta amostras (penetrômetro) para sólidos de volume 3,6316 mL e constante capacitiva de 10,79 $\mu L/pF$. A pressão aplicada durante os ensaios foi entre 3,45 kPa e $3,45 \times 10^5$ kPa.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando um microscópio Inspect S50 (FEI) operado a 10 kV, com um detector de elétrons secundários em uma distância de trabalho de 10 mm. Após 1 h em banho ultrassônico, uma suspensão consistindo da amostra e de acetona foi depositada sobre o suporte de alumínio recoberto com ouro.

A basicidade das amostras foi avaliada pela técnica de dessorção à temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2) em que 100 mg do material foi inicialmente aquecido a 600 °C, em rampa de 20 °C/min, sob o fluxo de He (50 mL/min) e mantido nessa temperatura por 1 h para que impurezas adsorvidas nas amostras fossem eliminadas. Posteriormente, o forno foi resfriado a 100 °C e foi alimentado CO_2 a 60 mL/min durante 1 h. Foi realizada a purga com He (30 mL/min) por 1 h e houve o aquecimento a 600 °C, em rampa de 10 °C/min, para que houvesse a dessorção. O evento de dessorção de CO_2 foi monitorado por um espectrômetro de massas Pfeiffer PrismaPlus QMG 220 ($m/z = 44$).

3. Resultados e discussão

A amostra MgO utilizada como padrão, sem o surfactante Pluronic P123, apresentou picos finos de difração de raios X relacionados à estrutura cristalina de MgO (Fig. 1). A referência utilizada para o procedimento de indexação foi o padrão JCPDS PDF 43-1022. Além disso, nenhum outro pico relacionado a outra fase cristalina foi encontrado por difração de raios X, sugerindo que o material cristalino contém apenas MgO. A estrutura cristalina do MgO apresenta uma cela unitária cúbica com 4,2202 nm de aresta.

Os resultados de difração de raios X mostram a diminuição da intensidade dos picos em relação ao aumento da proporção P123/MgO. A amostra S1, a primeira contendo surfactante em sua preparação

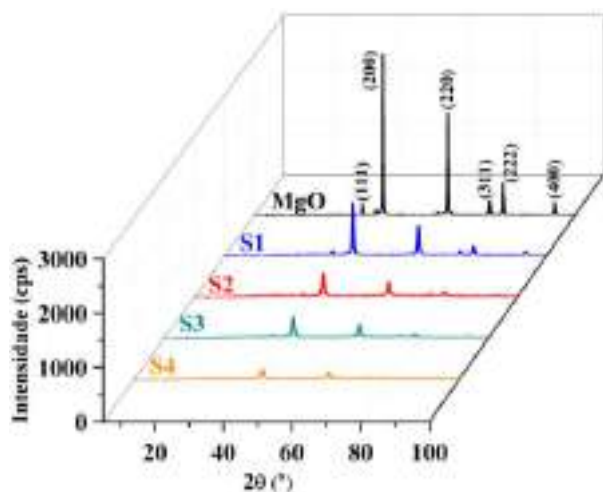


Figura 1. Efeito da proporção Pluronic P123/MgO (S1, S2, S3 e S4) nos difratogramas de raios X das amostras sintetizadas pelo método sol-gel.

(P123/Mg = 0,004), reduziu de quase 3000 cps o pico mais intenso (200) da amostra de MgO para 1000 cps (na mesma condição de análise). Esta diminuição pode estar relacionada com o desarranjo causado pela presença do surfactante na formação da fase cristalina. Apesar da redução considerável da cristalinidade, todos os picos da estrutura da MgO foram detectados após a calcinação do gel de síntese.

A intensidade das reflexões diminuiu ainda mais para a amostra S2 (P123/Mg = 0,008). Nesta amostra, os picos relacionados a reflexões menos intensas como (111) e (400) tenderam a desaparecer. A amostra de S3 (P123/MgO = 0,016) também apresentou redução da intensidade global das reflexões e a amostra S4 (P123/Mg = 0,032) foi a menos cristalina da sequência das amostras sintetizadas pelo método sol-gel. No último caso, apenas os dois picos mais intensos (200) e (220) foram detectados. Portanto, a cristalinidade da amostra mostrou dependências sistemáticas da concentração de Pluronic P123 na síntese.

O sinal normalizado do pico mais intenso (200) também foi analisado (Fig. 2). Dois acontecimentos são evidentes. Primeiro, houve um deslocamento para o ângulo mais baixo em função da concentração de P123. Esse resultado pode estar relacionado à expansão da cela unitária ocasionada pelo surfactante. A desordem causada pelo surfactante também contribuiu para a diminuição do tamanho do cristalito (Tabela 1). Esta segunda constatação é explicada pelo alargamento do pico (200) em função da série de concentração do surfactante. Embora as amostras S3 e S4 apresentassem baixa cristalinidade, o refinamento estrutural cristalino foi realizado pelo método de Rietveld como uma tentativa de quantificar a alteração dos parâmetros de cela e os resultados são

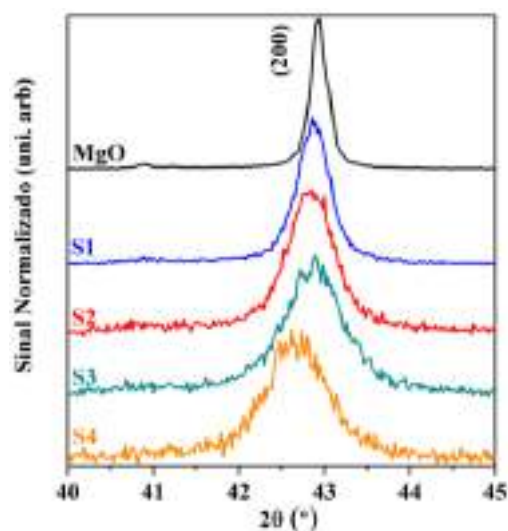


Figura 2. Sinal normalizado do pico (200) das amostras MgO e as amostras preparadas com P123.

apresentados na Tabela 1. De qualquer forma, os resultados qualitativos de difração de raios X já são relevantes para avaliar como o surfactante afetou a ordem atômica em longo alcance.

Um comportamento comum foi a expansão da cela unitária para a amostra preparada com o surfactante (Tabela 1). Por outro lado, o tamanho do cristalito diminuiu sistematicamente com a concentração do Pluronic P123. O defeito no controle do desenvolvimento da estrutura cristalina ocasionada pela presença do surfactante causou uma expansão da cela unitária e a diminuição do tamanho do cristalito de 77,7 nm no MgO para 17,2 nm na amostra S4 (amostra preparada com a maior concentração de P123).

Tabela 1. Razão molar surfactante P123/MgO e parâmetros cristalográficos para a amostra padrão MgO e as amostras preparadas com surfactante.

| Amostra | P123/ MgO | a (Å) | Cristalito (nm) |
|---------|--------------|--------|--------------------|
| MgO | 0 | 4,2202 | 77,7 |
| S1 | 0,004 | 4,2229 | 34,4 |
| S2 | 0,008 | 4,2213 | 23,5 |
| S3 | 0,016 | 4,2216 | 19,9 |
| S4 | 0,032 | 4,2261 | 17,2 |

A amostra MgO não apresentou nenhum indicio de formação de porosidade, de acordo com as isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio e porosimetria por intrusão de mercúrio (Fig. 3). A isoterma da amostra MgO é característica de um material não poroso e uma quantidade considerável de nitrogênio foi adsorvida na sua superfície (Fig. 3a). Apesar do tratamento com NH₄OH, a ausência do surfactante na síntese do material padrão MgO foi suficiente para garantir um suporte

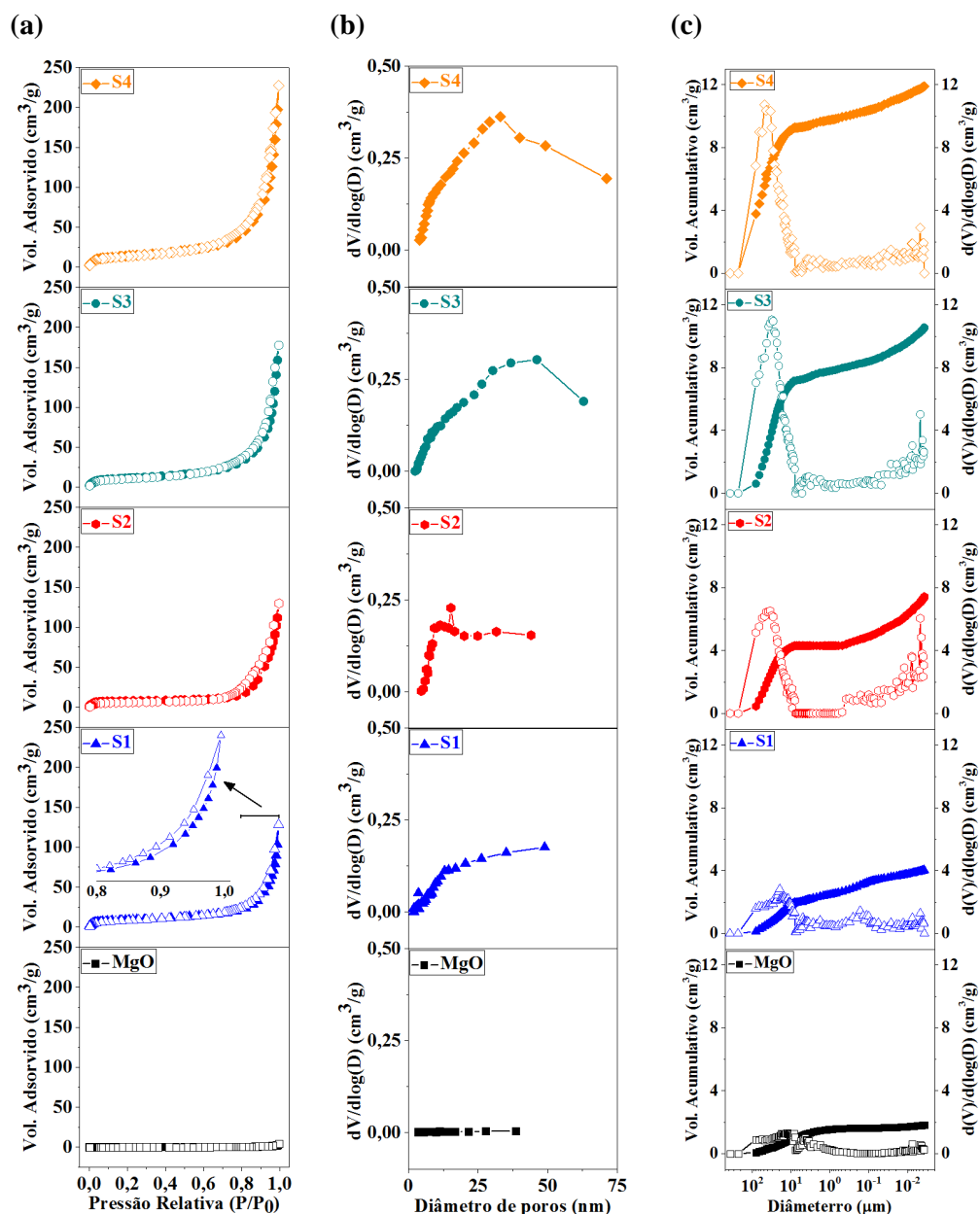


Figura 3. (a) Isothermas de adsorção e dessorção de N₂, (b) distribuição de poros pelo método BJH e (c) intrusão de mercúrio e distribuição de meso e macroporos.

sem qualquer tipo poros. O menor valor de área específica, 1,7 m²/g, também foi encontrado na amostra de MgO (Tabela 2).

A amostra S1 mostrou um aspecto diferente de isoterma em comparação ao MgO. A região entre 0,8 a 1,0 P/P₀ foi ampliada para facilitar a visualização da histerese e isso pode estar associado à formação de poros. Apesar desse resultado, não foi obtida muita informação da distribuição de tamanho de poros a partir do método BJH. Um pequeno incremento da curva de frequência de poros da amostra S1 foi verificado em comparação com MgO (Fig. 3b). No entanto, um tamanho médio de poros de 20 μm foi detecta-

Tabela 2. Área específica, volume de poros determinado por fisissorção de N₂ e volume introduzido por mercúrio através da porosimetria.

| Amostra | S _{BET} m ² /g | Vol. Poros cm ³ /g | Vol. Int. cm ³ /g |
|---------|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| MgO | 1,7 | 0,0 | 1,8 |
| S1 | 26,4 | 0,14 | 7,4 |
| S2 | 31,9 | 0,15 | 8,8 |
| S3 | 40,6 | 0,22 | 10,6 |
| S4 | 51,4 | 0,29 | 11,9 |

do por porosimetria por intrusão de mercúrio

(Fig. 3c). Com esse incremento de porosidade, a área superficial da amostra de S1 foi de 26,4 m²/g.

Semelhante à amostra S1, a amostra S2 mostrou uma isoterma de adsorção de nitrogênio com histerese e uma pequena contribuição de poros na região mesoporos, de acordo com a distribuição de poros BJH. Por outro lado, o volume de macroporos a 20 μm sofreu um aumento considerável, demonstrando o efeito positivo do surfactante na formação dos macroporos. A área superficial também foi melhorada, aumentando para 31,9 m²/g. Nota-se uma correlação entre a formação porosa e os resultados obtidos a partir da análise XRD. A melhoria da área superficial pela formação porosa resultou na diminuição da cristalinidade da amostra e na diminuição do tamanho do cristalito. A isoterma de fisissorção de nitrogênio para amostra S3 também revelou-se similar à S1 e S2 (Fig. 3a). Outro ponto foi o aumento considerável na família macroporos a 20 μm (Fig. 3c). Essa melhora no volume de poros contribuiu para aumentar ainda mais a área superficial (40 m²/g) em comparação com a amostra S1 e S2.

A maior concentração de surfactante na síntese da amostra S4 forneceu uma propriedade textural ainda mais adequada para a formação do óxido de magnésio poroso. Houve o aumento na adsorção de N₂ similar e a análise da porosimetria por intrusão de mercúrio revelou um pequeno no volume de mercúrio introduzido. A amostra S4 também mostrou a área de superfície máxima de 51,4 m²/g.

A forma das partículas e a estrutura porosa das amostras contendo surfactante é muito diferente da amostra de MgO (Fig. 4a). A amostra MgO revelou partículas pequenas com tamanho próximo de 1 μm (média) e aglomeradas em conjuntos com aproximadamente 20 μm. A imagem mais detalhada com maior magnificação pode ser visualizada na Fig. 4b. Na amostra S1 aparecem formas estendidas de cristais com aproximadamente 120 μm de comprimento, não sendo possíveis verificar de partículas bem definidas. Este resultado pode ajudar a explicar a redução da cristalinidade da amostra S1 em comparação com a referência MgO. Outro aspecto verificado foi a formação de uma pequena quantidade de poros com tamanhos micrométricos, o que é concordante com as propriedades de textura mostradas na Fig. 3.

A amostra de S2 revelou um aumento na quantidade poros em comparação com a amostra S1. Este resultado está de acordo com o aumento da proporção de P123/MgO. Coerentemente, foi possível ser visualizada uma grande quantidade de

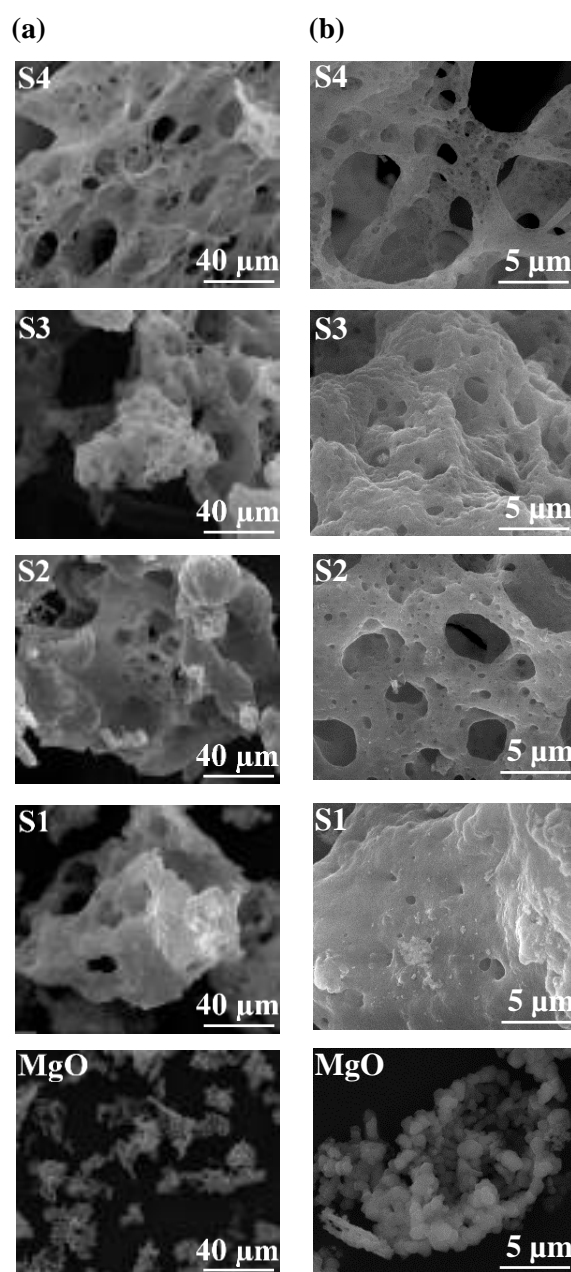


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura (a) magnificação de 2000 vezes e (b) magnificação de 10000 vezes.

poros na amostra S3. A amostra S4 mostrou a maior quantidade de poros, e isso está de acordo com a análise textural. O tamanho dos poros parece ser próximo de 20 μm, concordante com o tamanho da distribuição de poros determinada partir da porosimetria por intrusão de mercúrio. Outro aspecto observado foi a aparência singular da amostra S4, onde as paredes dos poros têm o aspecto de uma folha fina. Certamente, a presença de apenas duas pequenas reflexões no padrão de difração de raios X na amostra S4 está relacionada à textura porosa.

As análises de TPD-CO₂ revelaram o aumento da basicidade em todas as amostras preparadas com o surfactante, e em algumas delas, o aumento da

força do sítio básico (Fig. 5 e Tabela 3). A amostra MgO revelou 378 μmol de CO_2 por grama de amostra, com pico de dessorção a 240 $^\circ\text{C}$. A amostra S1, 821 $\mu\text{mol}/\text{g}$. Apesar do aumento da quantidade de sítios disponíveis, não houve diferenciação na distribuição de força dos sítios básicos. De modo similar, a amostra S2 teve um incremento da quantidade de CO_2 dessorvida, mas com a mesma proporção dos sítios básicos. Já as amostras S3 e S4, além das maiores quantidades de sítios básicos disponíveis, houve o aumento da temperatura de dessorção, para 270 $^\circ\text{C}$, indicando a formação de sítios mais fortes. É conhecido que o aumento de defeitos na superfície do óxido de magnésio favorece o aumento da força dos sítios básicos pois bordas, cantos e torções fornecem sítios O^{2-} com baixos números de coordenação, possibilitando maior força dos sítios [5]. A força dos sítios básicos foi determinada pela deconvolução das curvas de TPD- CO_2 em que até 150 $^\circ\text{C}$ são sítios fracos, de 150 a 270 $^\circ\text{C}$ sítios de força média e acima de 270 $^\circ\text{C}$ sítios básicos fortes, de acordo com Ferretti *et. al* [6].

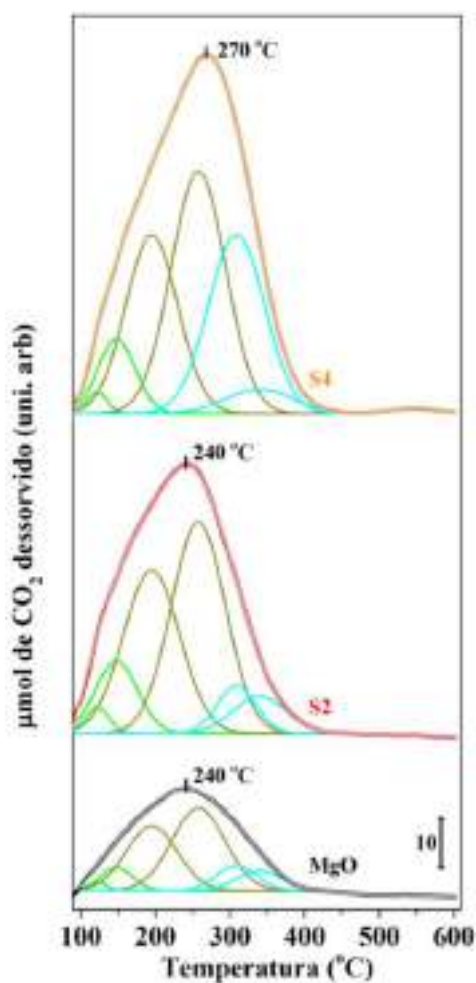


Figura 5. Curvas de dessorção de à temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2) para as amostras MgO, S2 e S4.

Tabela 3. Quantificação e distribuição de forças

dos sítios básicos através da técnica de TPD- CO_2 .

| Amostra | $\text{CO}_{2\text{ads}}^{(a)}$ | Fraco (%) | Médio (%) | Forte (%) |
|---------|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| MgO | 378 | 12 | 73 | 15 |
| S1 | 821 | 14 | 74 | 12 |
| S2 | 946 | 12 | 72 | 16 |
| S3 | 1187 | 14 | 62 | 24 |
| S4 | 1529 | 8 | 54 | 38 |

(a) μmol de CO_2 adsorvido/g de amostra.

4. Conclusões

Este trabalho mostra o desenvolvimento de óxido de magnésio poroso obtidos pelo método sol-gel através do uso do surfactante Pluronic P123. Os resultados mostraram a diminuição sistemática da cristalinidade do óxido de magnésio com o aumento da concentração do surfactante na síntese sol-gel que pode ser associado à evolução da área específica do óxido de magnésio de 1,7 m^2/g para mais de 50 m^2/g na amostra S4 através da formação de poros nas regiões de meso e macroporos. As imagens de microscopia eletrônica de varredura auxiliaram na visualização dos macroporos de aproximadamente 20 μm nas amostras com maior concentração de surfactante durante a síntese. A modificação superficial permitiu o aumento da quimissorção de CO_2 de 378 μmol de CO_2/g de amostra no padrão MgO para 1529 μmol de CO_2/g na amostra S4 e o aumento da concentração de sítios básicos fortes através da introdução de defeitos na superfície do material.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPES, CNPq e CAPES pelo auxílio financeiro.

6. Referências

- [1] M. Rezaei, M. Khajenoori, B. Nematollahi, *Powder Technol.* 205 (2011) 112.
- [2] L.-C. Chen, S.D. Lin, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 639.
- [3] L.G. Possato, T.F. Chaves, W.H. Cassinelli, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, L. Martins, *Catal. Today.* 289 (2017) 20.
- [4] W.H. Cassinelli, L. Martins, A.R. Passos, S.H. Pulcinelli, A. Rochet, V. Briois, C. V Santilli, *ChemCatChem.* 7 (2015) 1668.
- [5] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. Mifsud, *J. Catal.* 247 (2007) 223.
- [6] C.A. Ferretti, A. Soldano, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 346.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE H-ZSM5/SBA-15 MODIFICADOS CON MOLÉCULAS EXPANSORAS

Andrés Arturo Fragoso Montes de Oca^{a,*}, Sergio Odín Flores Valle^b, Salvador Alfaro^b, Berenice Del Río Carranza^a, Hervey Gamaliel Chavarría Escamilla^a, Israel Pala Rosas^b, José Antonio Toledo Antonio^a

^a *Laboratorio de Síntesis de Nanomateriales/Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México, México.*

^b *Laboratorio de Química Verde/Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas/Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México.*

*E-mail: aafragoso@imp.mx

Resumen

Desde el punto de vista ambiental, uno de los retos más importantes de la industria química es encontrar y proponer procesos y productos más limpios, con mejores rendimientos energéticos y menor producción de contaminantes, como lo son los gases de efecto invernadero. Una alternativa de combustible limpio es el biodiesel, aunque la producción de este biocombustible tiene la desventaja de los altos costos de producción, debido a un exceso de glicerol que se genera inevitablemente como subproducto. Sin embargo, estos costos pueden abatirse, en el sentido de que el glicerol puede utilizarse como materia prima para la producción de precursores y productos químicos de alto valor agregado, entre los procesos químicos de aplicación para el uso de glicerol, ésta la producción de acroleína y acetol mediante la reacción de deshidratación de glicerol vía catálisis ácida. En este trabajo se propone y presenta la síntesis de H-ZSM5/SBA-15 para su uso como catalizadores en la reacción de deshidratación de glicerol. Los materiales se prepararon utilizando métodos hidrotérmicos, además de utilizar moléculas expansoras (TMB, BTC), para modificar los tamaños de poro del soporte SBA-15. Las propiedades estructurales, texturales y morfológicas, se determinaron las técnicas de DRX, SAXS, BET, FTIR y MET.

Palabras clave: H-ZSM5, SBA-15, TMB, BTC.

Abstract

One of the most important challenges facing by the chemical industry is to find and propose cleaner processes to obtain green products that yields less pollutants, such as greenhouse gases. The biodiesel is an alternative of fuel clean, but the production of this biofuel has one economic disadvantage, has high costs of production due to excess glycerol produced as a byproduct. However, these costs can be reduced, because the glycerol can be used as raw material for the production of other precursors and chemicals with an added value. The Acrolein and Hydroxyacetone production are good chemical processes for the use of glycerol. The production of this products by the glycerol dehydration via acid catalysis. This work proposes and presents the synthesis of H-ZSM-5/SBA-15. The materials were prepared using hydrothermal treatments, and expanders molecules were used to modify pore size of SBA-15 support. The materials were characterized structural, textural and morphologically, using experimental techniques such as XRD, SAXS, BET, FTIR, and TEM.

Keywords: H-ZSM5, SBA-15, TMB, BTC.

1. Introducción

Uno de los retos más importantes de la industria química es la producción de precursores y productos químicos de alto valor agregado que no dependan del petróleo. La búsqueda de alternativas energéticas ha dado origen al desarrollo de nuevas tecnologías de entre las cuales el biodiesel ha sido una de las opciones más viables [1]. Sin embargo, económicamente aun presenta limitantes, debido a los altos costos de las materias primas. Por otra parte, el aumento en la producción de este biocombustible ha generado un exceso en la producción del glicerol [2]. Así, los procesos de valorización del glicerol significan una opción potencial para la producción de diversos químicos ya sea como precursores en la síntesis de otros materiales o como productos comerciales de valor agregado [3].

Bajo este contexto, una de las aplicaciones de este subproducto es la deshidratación del glicerol para producir principalmente acroleína y acetol. La acroleína es un intermediario común en varias reacciones químicas como en la producción de polímeros superabsorbentes, ácido acrílico, 1,3 propanodiol, entre otras aplicaciones [4].

En este proyecto se propone llevar a cabo la reacción de deshidratación de glicerol, mediante procesos de catálisis heterogénea empleando materiales catalíticos a base de zeolitas de tipo ácida soportadas en materiales mesoporosos del tipo SBA-15. Por un lado, las zeolitas son materiales microporosos a base de óxidos de aluminio y silicio y tienen alta capacidad de intercambio iónico, de ahí que puedan ser modificadas para adicionar o mejorar sus propiedades, como la acidez y el tipo de sitios ácidos, que pueden ser tipo Bronsted y Lewis, de los cuales los sitios ácidos de tipo Bronsted promueven la deshidratación de glicerol para la obtención acroleína [5]. Por otro lado, los materiales tipo SBA-15 pertenecen a una familia de óxidos de silicio mesoestructurados, estos materiales son de pared gruesa (3.1-6.4 nm), por lo tanto, tiene mayor estabilidad térmica [6]. También presentan una estructura periódica de arreglo hexagonal con poros cilíndricos y de tamaño uniforme con diámetros entre 2 a 50 nm, estos poros están interconectados con un sistema secundario de microporos, con diámetro de 2 nm [7].

Los materiales se prepararon utilizando métodos hidrotérmicos, además de utilizar moléculas expansoras (TMB, BTC), para aumentar los tamaños de poro del soporte SBA-15 y de esta forma mitigar los problemas difusivos durante la

reacción. Las propiedades estructurales, texturales y morfológicas, se determinaron mediante las técnicas de DRX, SAXS, BET, FTIR y TEM.

2. Experimental

2.1. Síntesis de las nanopartículas de H-ZSM-5

Los reactivos que se usaron en la síntesis son tetraetilortosilicato (TEOS), hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), sulfato de aluminio, agua desionizada, sílice coloidal (LUDOX) e hidróxido de amonio (NH_4OH).

Primero, se sintetizaron las semillas de silicio (SiO_2), que son una de las fuentes de silicio necesarias para la síntesis la zeolita. Se mezclaron los reactivos con la siguiente relación molar $\text{TEOS}:0.35\text{TPAOH}:15.96\text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente por 24 horas en un recipiente de teflón y después la solución obtenida se trasladó a un autoclave de acero inoxidable donde se mantuvo a 80°C por 72 horas bajo condiciones estáticas.

Para la síntesis la zeolita, se mezclaron los reactivos con la siguiente relación molar $\text{SiO}_2:0.1\text{Al}_2\text{O}_3:0.6\text{NH}_3:15\text{H}_2\text{O}$ y se mantuvo a temperatura ambiente bajo agitación constante por 72 horas y posteriormente se calentó a 90°C por 24 horas. Después se lavó con agua desionizada y se secó a 80°C por 12 horas para posteriormente ser calcinado a 450°C con una rampa de $1^\circ\text{C}/\text{minuto}$ por 6 horas bajo flujo de aire. En la etapa de calcinación la zeolita pasa de su forma amoniacal ($\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$) a su forma ácida (H-ZSM-5). Cabe mencionar que se sintetizó con NH_4OH como fuente alcalina por lo cual no necesita intercambio iónico en la post síntesis con cloruro de sodio.

2.2. Síntesis de la H-ZSM5/SBA-15 usando el método convencional

Los reactivos que se usaron en la síntesis son Pluronic (P123), ácido clorhídrico (HCl), agua desionizada, tetraetilortosilicato (TEOS), ácido trimesico (BTC), 1, 2, 3-trimetilbenceno (TMB) y las nanopartículas de H-ZSM-5 previamente sintetizadas.

Primeramente, se disolvieron 4 gramos de P123 y 150 ml de HCl 1.6 M a 40°C por 4 horas bajo agitación constante. Posteriormente, se agregó el agente expansor (relación peso (TMB o BTC)/P123=0.18) y se agitó durante 1 hora a la misma temperatura. A la solución obtenida, se le agregara la zeolita H-ZSM-5 con una relación peso de P123/H-ZSM-5=10 y se agitó durante 10 minutos a 40°C . A continuación, se agregó el TEOS gota a gota con una relación peso de TEOS/P123=2. La solución se traslada a un recipiente de teflón y es

sellada herméticamente en un autoclave de acero inoxidable, la cual es calentada a 110 °C por 24 horas bajo condiciones estáticas. Después se lavó con agua desionizada y se secó a 80 °C por 12 horas para posteriormente ser calcinado bajo flujo de aire a 500 °C con una rampa de 1 °C/minuto por 6 horas. Cuando se calina por combustión se pierden las moléculas orgánicas (agente expansor y el P123) quedando la parte inorgánica intacta.

2.3. Síntesis de la H-ZSM5/SBA-15 usando el método ultrasonido

Primeramente, se disolvieron 4 gramos de Pluronic 123 (P123) y 144 ml de HCl 1.7 M a 40 °C por 4 horas bajo agitación constante. Posteriormente, se agregó el agente expansor (relación peso (TMB o BTC) /P123=0.18) y se agitó durante 1 hora a la misma temperatura. A la solución obtenida, se le agregara la zeolita H-ZSM-5 con una relación peso de P123/H-ZSM-5=10 y se agitó durante 10 minutos a 40 °C. A la solución obtenida se la agregó el TEOS gota a gota con una relación peso de TEOS/P123=2. Después se continuó con la agitación a la misma temperatura durante 2 horas y posteriormente se trasladó la solución a un equipo de ultrasonido a 42 KHz por 2 horas. El gel obtenido se calentó a 100 °C por 12 horas en un autoclave de acero inoxidable bajo condiciones estáticas y luego fue lavado con agua desionizada. Para concluir, el material fue secado a 80 °C por 12 horas y después fue calcinado bajo flujo de aire a 500 °C por 6 horas con una rampa de 1 °C/minuto.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los materiales zeolíticos

3.1.1. Difracción de rayos X (DRX) de las nanopartículas de H-ZSM-5

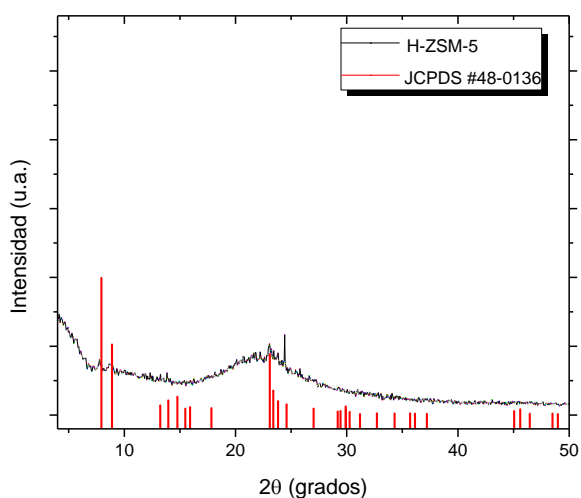


Figura 1. Difractograma de rayos X de las nanopartículas de H-ZSM-5.

En la Figura 1 se presenta el difractograma de las nanopartículas de la zeolita H-ZSM-5 que fue sintetizada, donde se puede observar un material parcialmente cristalino con un bajo ordenamiento. Sin embargo, se ilustra la presencia de reflexiones de baja intensidad que corresponden a la zeolita H-ZSM-5 (ficha cristalográfica JCPDS #48-0136), esto se debe a que los cristales sintetizados son muy pequeños. Además, se observa la presencia de sílice amorfa en el intervalo de 18 a 24 en el eje 2θ .

3.1.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de las nanopartículas de H-ZSM-5

En la Figura 2 se presenta los espectros infrarrojo del material zeolítico antes y después de calinar, donde las bandas entre 1220 y 1070 cm^{-1} están relacionadas con los estiramientos asimétricos de Si-O-Si, mientras que la banda 794 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico Si-O-Si. La banda de 960 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento Si-OH. Por último, la diferencia que presenta los espectros infrarrojos entre las zeolitas H-ZSM-5 y NH₄-ZSM-5 son las vibraciones de flexión de N-H en las bandas de 1490 y 650 cm^{-1} que se encuentran en la zeolita en su forma amoniacal en el cual la zeolita protonada no tiene.

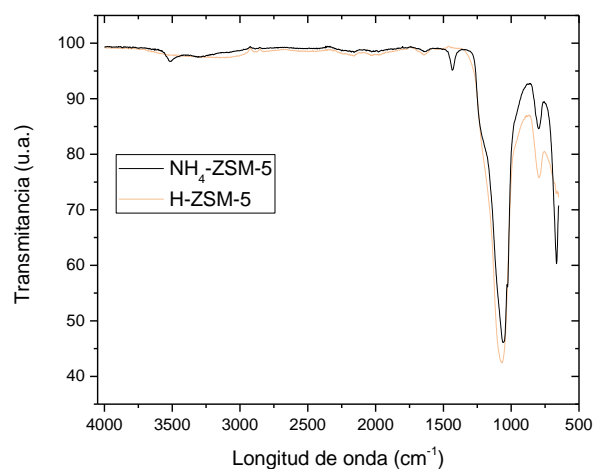


Figura 2. Espectro infrarrojo de las nanopartículas de H-ZSM-5.

3.2. Caracterización de los materiales SBA-15

3.2.1. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

En la Figura 3 se presenta los patrones de dispersión a bajo ángulo para la SBA-15 sintetizadas por el método convencional, la SBA-15 SIN EXPANSOR se identifica la reflexión (100) que corresponde a los patrones característicos de una estructura hexagonal. Los resultados indican que los materiales sintetizados con las moléculas expansoras como TMB y BTC presentan un comportamiento típico de materiales con estructura mesoporosa, aunque se observa un

desordenamiento apreciable, debido a la pérdida de reflexiones de una estructura hexagonal y la presencia de estructuras esféricas o en estado de transición.

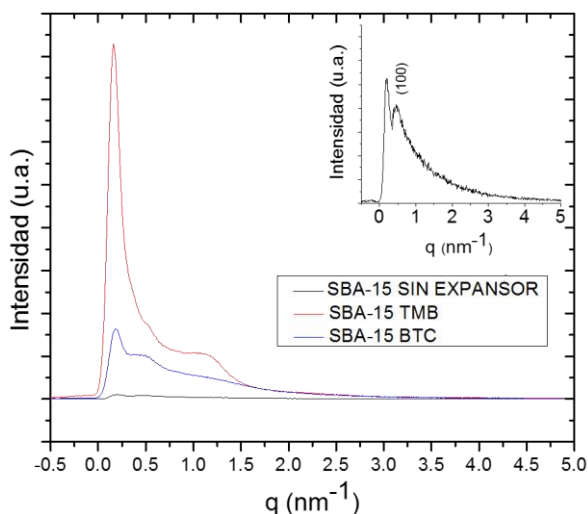


Figura 3. Patrones de dispersión de las SBA-15 sintetizadas por el método convencional.

En la Figura 4 se presenta los patrones de dispersión de rayos X a bajo ángulo para la SBA-15 sintetizadas por el método de ultrasonido, en el caso del material con la molécula expansora del BTC se identificaron los patrones de la SBA-15. Sin embargo, la SBA-15 SIN EXPANSOR y con el TMB presenta un comportamiento de los materiales mesoporosos pero se observa un desordenamiento apreciable.

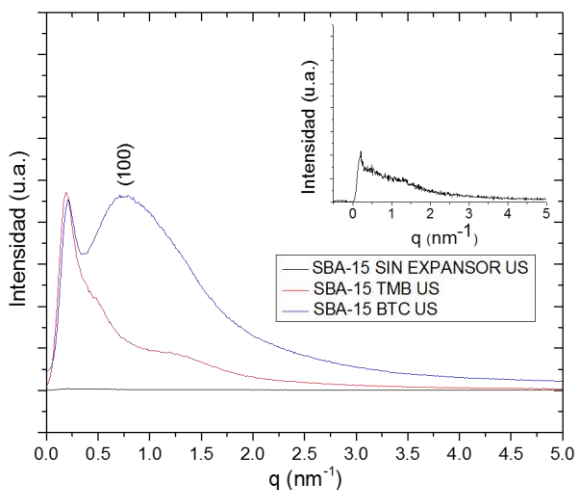


Figura 4. Patrones de dispersión de las SBA-15 sintetizadas por el método de ultrasonido.

3.2.2. Fisisorción de nitrógeno

En la Tabla 1 se presenta las propiedades texturales de los materiales SBA-15. El diámetro medio de poro y el volumen de poro se calcularon por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH), en el cual el diámetro y volumen de poro aumenta notablemente mediante la adición de agentes

expansores como el TMB y BTC, dando lugar a materiales con diámetros de poro por encima de los 5.4 nm. Sin embargo, la SBA-15 BTC US mostro lo contrario, es decir, disminuyo su diámetro de poro y volumen de poro debido a que aumento el espesor de la pared en lugar de incrementar el diámetro de poro.

Por otro lado, las áreas específicas aumentaron mediante la adición de agentes expansores de poro. Sin embargo, la SBA-15 BTC US mostro lo contrario, es decir, disminuyó su área específica debido a que aumento el espesor de pared.

Tabla 1. Propiedades texturales de las SBA-15.

| Muestra | S_{BET}^a | D_{pBJH}^b | V_{pBJH}^c |
|---------------|-------------|--------------|--------------|
| SBA-15 | 736.2 | 5.4 | 0.9 |
| SBA-15 TMB | 956.8 | 7.1 | 1.6 |
| SBA-15 BTC | 791.4 | 6.3 | 1.0 |
| SBA-15 US | 856.3 | 4.5 | 0.8 |
| SBA-15 TMB US | 942.3 | 5.4 | 1.3 |
| SBA-15 BTC US | 743.1 | 3.6 | 0.4 |

^a Área específica calculada mediante la ecuación BET.

^b Diámetro de poro calculado con el método de BJH.

^c Volumen de poro calculado con el método de BJH.

3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Las micrografías confirman que la adición de agentes expansores como el TMB producen una deformación estructural de la SBA-15, las cuales se presentan en la Figura 5. Esta deformación se debe al incremento del tamaño de poro por la adición de agentes expansores, los cuales penetran en el corazón hidrofóbico de la micela del surfactante, distorsionando la estructura de la SBA-15.

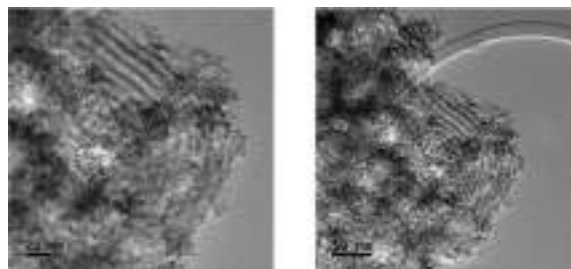


Figura 5. Micrografías obtenidas mediante MET para el material SBA-15 TMB.

Sin embargo, la adición del BTC y usando el método de ultrasonido mostro lo contrario ya que se mantuvo la estructura hexagonal de la SBA-15 y solo incremento el espesor del poro, ver Figura 6. Esto comprueba los resultados obtenidos en fisisorción de nitrógeno donde el diámetro medio de poro y volumen de poro no aumentó.

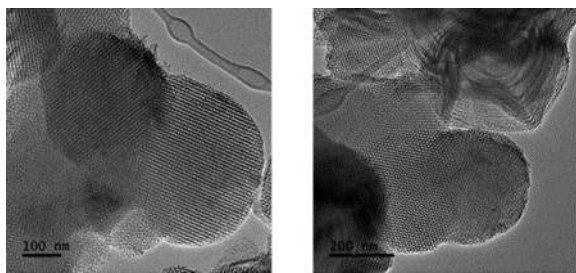


Figura 6. Micrografías obtenidas mediante MET para el material SBA-15 BTC US.

Cuando se sintetizó la SBA-15 SIN EXPANSOR por el método de ultrasonido, decreció totalmente la estructura y es amorfa, ver Figura 7.

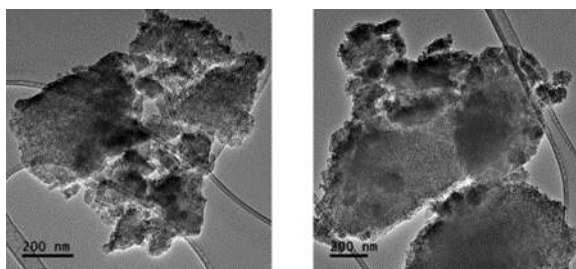


Figura 7. Micrografías obtenidas mediante MET para el material SBA-15 SIN EXPANSOR US.

3.3. Caracterización de los materiales H-ZSM-5/SBA-15

3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

Se realizaron dos diferentes análisis de difracción de rayos X, uno a bajo para analizar la parte de la SBA-15 y otro a ángulo alto para analizar la parte de la zeolita. Los difractogramas de rayos X a bajo ángulo para las H-ZSM-5/SBA-15 sintetizadas por el método convencional se muestra en la Figura 8, mientras que las sintetizadas por el método de ultrasonido se presenta en la Figura 9.

En primer lugar, los difractogramas a bajo ángulo para las muestras sintetizadas por el método convencional, la H-ZSM-5/SBA-15 SIN EXPANSOR se identifican las reflexiones (100), (110) y (200) que son característicos de una estructura hexagonal de la SBA-15. Los resultados indican que los materiales sintetizados con las moléculas expansoras como TMB y BTC presentan un decrecimiento de la reflexión (100) y la ausencia de las reflexiones (110) y (200). Esto tiene lugar debido a un incremento en el tamaño de poro causado por agentes expansores, los cuales pueden penetrar en el corazón hidrofóbico de la micela de surfactante, distorsionando la estructura de la SBA-15. Otro motivo por la cual se deformó la estructura es la presencia de la zeolita dentro y fuera de la estructura de la SBA-15.

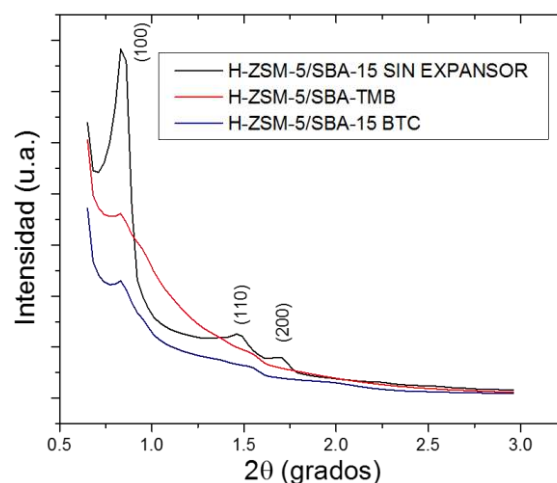


Figura 8. Difractogramas de rayos X de las H-ZSM-5/SBA-15 sintetizadas por el método convencional a bajo ángulo.

Los difractogramas para las muestras sintetizadas por el método de ultrasonido, en el caso del material con la molécula expansora del TMB se identifican las reflexiones (100), (110) y (200) que corresponden a patrones característicos de una estructura hexagonal de la SBA-15. Sin embargo, los resultados indican que los materiales sin agente expansor y BTC presentan un decrecimiento de la reflexión (100) y la ausencia de las reflexiones (110) y (200) característicos de la SBA-15.

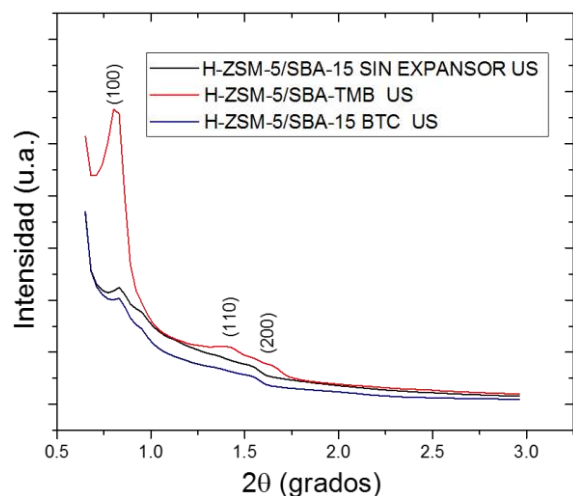


Figura 9. Difractogramas de rayos X de las H-ZSM-5/SBA-15 sintetizadas por el método de ultrasonido a bajo ángulo.

Los difractogramas a alto ángulo se presentan en la Figura 10 donde inicialmente no se observa de manera contundente el patrón de difracción JCPDS#48-0136 correspondiente a la zeolita H-ZSM-5. Esto puede deberse a varios factores, uno de ellos es el tamaño de partícula de la zeolita con respecto al SBA-15, otro factor es la concentración de zeolita con respecto al SBA-15, ya que en este caso, este último funciona como soporte de la zeolita, por lo que los nanocristales de zeolita

pueden estar dentro de las cavidades del SBA-15, de ahí que solo se vean algunos picos pequeños, sobre la protuberancia que aparece en el intervalo de 18 a 26 en el eje 2θ , la cual es característica de la sílice amorfa.

Con base a lo anterior se supone que los nanocristales de zeolita pueden estar dentro y fuera de la estructura porosa de la SBA-15, es por eso, que solo se observe la presencia de la sílice amorfa correspondiente a la SBA-15 principalmente.

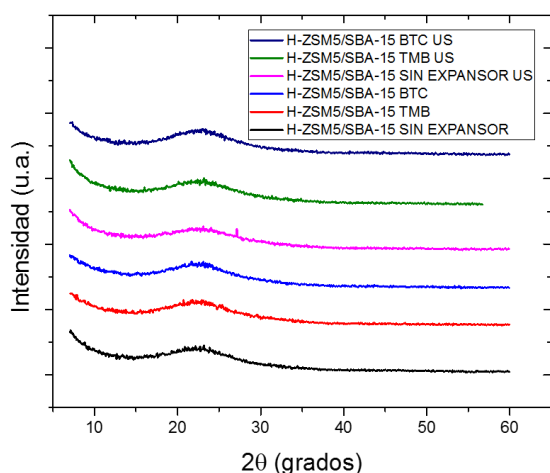


Figura 10. Difractogramas de rayos X de las H-ZSM-5/SBA-15 a ángulo alto.

3.3.2. Fisisorción de nitrógeno

En la Tabla 2 se presentan las propiedades texturales de los materiales H-ZSM-5/SBA-15. Donde, el diámetro medio de poro y volumen de poro se obtuvieron utilizando el métodos BJH, mientras que las áreas específicas se calcularon mediante el uso de la ecuación de BET. En principio, se puede observar que no hay una tendencia en los resultados, esto se debe a que son materiales compositos con estructuras heterogéneas en cuanto a su porosidad.

Tabla 2. Propiedades texturales de las H-ZSM-5/SBA-15.

| Muestra | S_{BET}^a | D_{pBJH}^b | V_{pBJH}^c |
|--------------------|-------------|--------------|--------------|
| HZSM5/SBA15 | 737.5 | 7.1 | 1.0 |
| HZSM5/SBA15 TMB | 597.4 | 6.3 | 1.1 |
| HZSM5/SBA15 BTC | 628.6 | 3.5 | 0.3 |
| HZSM5/SBA15 US | 723.8 | 3.6 | 0.5 |
| HZSM5/SBA15 TMB US | 921.9 | 6.3 | 0.9 |
| HZSM5/SBA15 BTC US | 723.5 | 3.8 | 0.2 |

^a Área específica calculada mediante la ecuación BET.

^b Diámetro de poro calculado con el método de BJH.

^c Volumen de poro calculado con el método de BJH.

Sin embargo, los resultados permiten suponer que

tanto los agentes expansores, como los nanocristales zeolíticos modifican tanto la estructura, como las cavidades de SBA-15 utilizado como soporte, como se mostró en los resultados de difracción de rayos X. Cabe mencionar que en la mayoría de las muestras tanto el tamaño de poro y área específica disminuyen. Lo anterior indicaría que la zeolita se encuentra dentro y fuera de la estructura de manera desordenada y obstruyendo los poros de la SBA-15.

4. Conclusiones

En base a los resultados se obtuvieron nanopartículas de zeolita H-ZSM-5 con el método propuesto parcialmente cristalinas con impurezas de sílice amorfa.

Se obtuvo la SBA-15 por ambos métodos, con y sin moléculas expansoras, las cuales presentaron impurezas de sílice amorfa.

También se obtuvo el composito H-ZSM-5/SBA-15. La estructura de la SBA-15 se deforma debido a la presencia de zeolita dentro y fuera de sus cavidades.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del proyecto SIP 20161862. AAFM, agradece al IPN el apoyo de la beca BEIFI otorgada y también se le agradece al CONACYT.

6. Referencias

- [1] Z. Wang, L. Wang, Y. Jiang, M. Hunger, J. Huang, *ACS Catal.*, 4 (2014) 1144.
- [2] H. Zhang, Z. Hu, L. Huang, H. Zhang, K. Song, L. Wang, Z. Shi, J. Ma, Y. Zhuang, W. Shen, Y. Zhang, H. Xu, Y. Tang, *ACS Catal.*, 5 (2015) 2548.
- [3] B. Katryniok, S. Paul, F. Dumeignil, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 1819.
- [4] A. Talebian-Kiakalaieh, N. A. S. Amin, H. Hezaveh, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40 (2014) 28.
- [5] B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, *Green Chem.*, 12 (2010) 2079.
- [6] D. Lin, Y. Jiang, Y. Wang, S. Sun, *Journal of Nanomaterials*, 3 (2013) 1819.
- [7] L. Cao, M. Kruk, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 357 (2010) 91.

EFFECTO DE LOS CATIONES DE HIERRO EN EL SISTEMA AgMORDENITA

P. Sánchez-López^{a,*}, Y. Kotolevich^a, F. Chávez-Rivas^b, S. Miridonov^c, S. Fuentes^a, V. Petranovskii^a

^a Dpto. Nanocatálisis/Centro de Nanociencias y Nanotecnología/Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, México

^b Escuela Superior de Física y Matemáticas/Instituto Politécnico Nacional/ Ciudad de México, México

^c Dpto. de Óptica/Centro de Investigación Científica de Educación Superior de Ensenada/Ensenada, México

*E-mail: perlaroe@cnyunam.mx

Resumen

La síntesis de sistemas bimetálicos Fe-Ag soportados en zeolita tipo mordenita con relación molar ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de 13, fue estudiada. Los cationes fueron incorporados a la mordenita por el método convencional de intercambio iónico a partir de disoluciones acuosas, a temperatura ambiente y 60 °C. Los materiales fueron caracterizados por; ICP-OES, DRX, UV-Vis, MET y XPS. Los resultados de XPS y UV-Vis de las muestras bimetálicas, revelan que bajo ciertas condiciones de preparación la plata iónica es reducida a plata metálica por la influencia de la transición de los cationes $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, y se encuentra principalmente como Ag^0 . La presencia de la estructura de la zeolita es determinante para que ocurra esta reacción redox.

Palabras clave: bimetálicos, mordenita, intercambio iónico.

Abstract

The synthesis of bimetallic Fe-Ag systems on mordenite type zeolite with molar ratio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) of 13 was studied. The cations were introduced into mordenite by the conventional aqueous solutions ion exchange method at ambient temperature and 60°C. The materials were characterized by ICP-OES, XRD, UV-Vis, TEM and XPS. The XPS and UV-vis results of bimetallic samples revealed that under certain preparation conditions ionic silver is reduced with the participation of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ions, and is present mainly in the form of Ag^0 . The zeolite structure is critical for this redox process.

Keywords: bimetallic, mordenite, ion exchange.

1. Introducción

En la estructura de la zeolita un átomo de Si^{4+} que ha sido remplazado por uno de Al^{3+} , genera un exceso de carga negativa; la cual es compensada por cationes extra-estructurales, usualmente Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , con el fin de conservar la neutralidad de la zeolita. Estos cationes son móviles y usualmente se someten a intercambio iónico [1]. Debido a esta propiedad intrínseca de las zeolitas, diversos cationes son intercambiados y evaluados en una gran variedad de reacciones y procesos químicos de separación. La interacción entre cationes de metales de transición (Fe, Co, Ni, Cu y Ag) soportados sobre diferentes estructuras de zeolitas han sido de interés en estudios catalíticos [2], como; la reducción catalítica selectiva de NOx en presencia de hidrocarburos o amoníaco [3–6], la oxidación de CO [7, 8], la oxidación catalítica de componentes orgánicos volátiles [9], activación de metano [10], entre otras. Los materiales bimetalicos han mostrado un efecto sinérgico en comparación con materiales monometalicos por sus diferentes propiedades fisicoquímicas; p. ej. potencial para reacciones redox. Por otro lado, el orden de deposición del componente en materiales binarios se ha estudiado como un criterio para mejorar la actividad catalítica y modificar las propiedades, i. e. crecimiento de cúmulos [11–14].

En particular, la mordenita en forma sintética debido a su pureza cumple en gran medida con los requisitos establecidos sobre tamices moleculares para procesos de sorción y catálisis.

En el presente trabajo se estudiarán tres criterios respecto a sistemas bimetalicos de Ag y Fe; i) el efecto del orden de incorporación de los cationes en los sistemas binarios, ii) el efecto de la temperatura durante el intercambio iónico y iii) el efecto del hierro sobre el estado de oxidación del sistema AgMOR.

2. Experimental

2.1 Estructura de la mordenita

Esta zeolita (Fig. 1) pertenece al sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial *Cmcm*, la celda unidad tiene las siguientes dimensiones: $a = 18.1 \text{ \AA}$, $b = 20.5 \text{ \AA}$, $c = 7.5 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Cuenta con un sistema de canales de anillos de 12 y 8 miembros (oxígeno) que están paralelos y se extienden a lo largo de la dirección [001] con diámetros de $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ y $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$, respectivamente; estos canales están interconectados por anillos de 8 miembros en la dirección [010].

2.2 Síntesis de los materiales

La mordenita (producto CBV-10A) fue suministrada por Zeolyst Internacional, el catión de compensación es Na^+ , con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 13 y área superficial de $425 \text{ m}^2/\text{g}$. Los precursores de plata y hierro, fueron sales de AgNO_3 y $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ a una concentración de 0.1 N. Los cationes fueron incorporados a la mordenita por el método convencional de intercambio iónico a partir de disoluciones acuosas durante 24 horas, a dos temperaturas, ambiente (T_a) y $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_{60}). Después del proceso de intercambio las muestras fueron; filtradas, lavadas con H_2O desionizada y secadas a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 horas. Durante todas las etapas las muestras fueron reservadas, evitando la exposición directa con la luz con el fin de evitar la reducción espontánea de los iones de plata. Se obtuvieron sistemas monometalicos y bimetalicos. La síntesis de bimetalicos incluye dos tipos de intercambio; i) modificando el orden en el que fueron incorporados los cationes a la mordenita primero Ag, después Fe y viceversa y ii) poniendo en contacto la zeolita con la mezcla de los dos cationes en disolución.

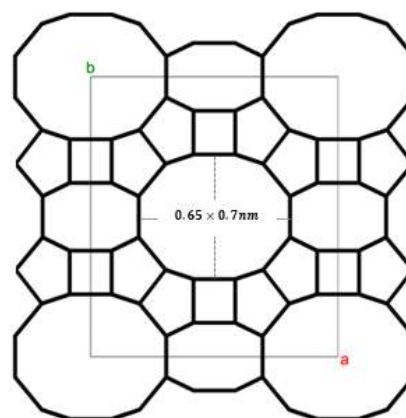


Figura 1. Mordenita vista a lo largo de la dirección [001].

2.3 Caracterización de las muestras

El análisis elemental cuantitativo de las muestras fue realizado por la técnica de Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma de Acoplamiento Inductivo ICP-OES (por sus siglas en inglés) en un espectrómetro Varian Vista-MPX CCD simultaneous, usando Argón para generar el plasma y nitrógeno para limpiar el sistema óptico.

Las propiedades texturales fueron determinadas a través de las isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) medidas en un aparato Micromeritics TriStar 3000. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ en vacío por 5 horas. El área específica de las muestras fue calculada por el método de Langmuir, los datos de la adsorción de nitrógeno fueron en el rango P/P_0

de 0.005-0.250. El volumen de poro acumulativo fue obtenido de las isoterms a $P/P_0=0.99$.

Los patrones de difracción de rayos-X fueron recolectados en un difractómetro Philips X'Pert, usando radiación Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.154$ nm). Las muestras fueron medidas en un rango 2θ de $5-55^\circ$ a 45 kV y 40 mA, con un tamaño de paso de 0.02° por segundo.

La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis se realizó en un espectrofotómetro Cary 100 en un rango de longitud de onda de 200-800 nm, con 0.1 nm de resolución. El espectro original de NaMOR fue restado a los espectros de absorbancia de la mordenita ya intercambiada con Ag y Fe.

La morfología de las muestras fue determinada por microscopía electrónica de transmisión (MET). Las mediciones se llevaron a cabo en un microscopio Jeol JEM-2010, operando a 200 kV con filamento de LaB_6 . Las imágenes fueron tratadas digitalmente con transformada de Fourier para mejorar las características periódicas presentes en los materiales.

Los estados de oxidación de la plata y el hierro se determinaron por espectroscopía de fotoelectrones emitidos de rayos-X XPS (por sus siglas en inglés) en un equipo SPECS con un detector Phoibos (DLD, HSA3500) y fuente monocromática de rayos-X de Al- $K\alpha$ a 1486.6 eV. Las escalas de las energías de amarre fueron calibradas con el programa CASA-XPS con referencia al pico de Si 2p a 102.7 eV; la precisión de la medida fue de ± 0.1 eV.

3. Resultados y discusión

Las síntesis de sistemas bimetalicos de plata y hierro soportados sobre mordenita mostraron claramente que las condiciones de preparación durante el proceso de intercambio iónico influyen en la cantidad de metal intercambiado. La composición elemental de las muestras se resume en la Tabla 1. La relación atómica entre silicio y aluminio (Si/Al) se calculó a partir de los datos experimentales encontrando una relación constante para todos los materiales (alrededor de 6.5), cuyos valores corresponden muy bien con la relación atómica de la mordenita sódica utilizada. La relación Na/Al, presentó una disminución significativa lo que nos confirma la efectividad del proceso de intercambio iónico con plata y hierro.

Las muestras monometálicas de plata a las dos temperaturas, obtuvieron el contenido de metal más alto de 4.9% atómico a T_a y de 5.4% atómico a T_{60} . De acuerdo a la capacidad teórica de intercambio en la mordenita podemos tener hasta 6.4% atómico para Ag^+ y 3.2% atómico para Fe^{2+} .

Para todos los sistemas bimetalicos la carga de plata fue menor que la capacidad teórica y experimental respecto al sistema monometálico, en gran parte debido a la presencia de hierro. Los resultados de sistemas bimetalicos con diferente orden de intercambio en la mordenita, mostraron que el segundo metal incorporado incrementa su capacidad de intercambio, p. ej. 3.8 a 4.4% atómico de plata en AgFeMOR y FeAgMOR a T_a , respectivamente. Esto puede deberse a que los sitios ya intercambiados de sodio por el primer metal, pueden estar siendo remplazados por el segundo metal intercambiado.

Tabla 1. Composición elemental por ICP-OES y propiedades texturales.

| Muestra | Ag | Fe | Si/Al ^a | Na/Al ^a | S_L^b | V_p^c |
|-------------------------|-----|-----|--------------------|--------------------|---------|---------|
| NaMOR | - | - | 6.5 | 1.2 | 429.5 | 0.20 |
| AgMORT _a | 4.9 | - | 6.3 | 0.35 | 421.6 | 0.18 |
| AgFeMORT _a | 3.8 | 0.9 | 6.6 | 0.16 | 430.6 | 0.18 |
| FeAgMORT _a | 4.4 | 0.6 | 6.5 | 0.18 | 419.8 | 0.18 |
| mAgFeMORT _a | 3.9 | 0.6 | 6.5 | 0.27 | 437.1 | 0.18 |
| FeMORT _a | - | 1.1 | 6.4 | 0.58 | 496.8 | 0.21 |
| AgMORT ₆₀ | 5.4 | - | 6.4 | 0.20 | 418.8 | 0.19 |
| AgFeMORT ₆₀ | 3.5 | 0.9 | 6.4 | 0.16 | 424.7 | 0.19 |
| FeAgMORT ₆₀ | 4.4 | 0.7 | 6.5 | 0.23 | 487.3 | 0.21 |
| mAgFeMORT ₆₀ | 4.0 | 0.7 | 6.5 | 0.25 | 443.7 | 0.20 |
| FeMORT ₆₀ | - | 1.3 | 6.4 | 0.56 | 497.6 | 0.22 |

^a Datos de ICP-OES (% atómico).

^b Calculada de la adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ (m^2g^{-1}).

^c Volumen de poro (cm^3g^{-1}) calculado por el método BJH.

Respecto al incremento de temperatura (T_{60}) durante el proceso de intercambio catiónico, observamos que este parámetro no influyó fuertemente en la cantidad de metal intercambiado.

Los resultados de área superficial y volumen de poro promedio se muestran en la Tabla 1. El intercambio de Ag a ambas temperaturas disminuyó el área superficial de NaMOR, debido al bloqueo de microporos por la presencia de plata (Figura 4a) mientras que, en el monometálico FeMOR se observó un incremento del área lo que nos sugiere ausencia de bloqueo de poros por especies no estructurales y una alta dispersión de hierro sobre la superficie de la zeolita (Fig. 4b y 4e). Asimismo, se observó un aumento en el tamaño de poro. Los resultados de volumen de poro promedio siguieron la misma tendencia que el área superficial para las muestras monometálicas.

Los sistemas bimetalicos no mostraron una correlación directa del área superficial con el catión intercambiado o la temperatura. En el caso del intercambio con mezcla de ambos cationes mAgFeMOR a ambas temperaturas, los resultados de área superficial tuvieron valores intermedios entre los monometálicos de Ag y Fe. En general, estos resultados nos indican una química compleja

de las soluciones involucradas en el proceso.

La técnica de difracción de rayos-X fue empleada para analizar los cambios en la cristalinidad de la mordenita antes y después del intercambio iónico. Los picos característicos de NaMOR se localizan a 6.50, 9.76, 22.18 y 25.60 en 2θ y corresponden a los planos (110), (200), (150) y (202), de acuerdo al patrón de difracción experimental (Figura 2). En la misma figura, se muestran los difractogramas de las muestras monometálicas y bimetalógicas a T_{60} , observándose que la intensidad de los picos característicos de la mordenita disminuye drásticamente en presencia de plata, específicamente para los planos (020) y (200); mientras que con Fe solo se vio afectado el plano (110). Estos cambios podrían indicarnos que la celda unitaria y la difracción de la mordenita está siendo afectada por efecto del intercambio catiónico. Cambios en la celda unitaria pueden ser fácilmente atribuibles a la incorporación de Ag y Fe en la mordenita; en el caso de Fe puede ocurrir la sustitución isomórfica de $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ en la estructura y debido a los diferentes enlaces; i.e. Fe-O (1.84 Å) sustituyendo Al-O (1.73 Å) y a su vez el remplazo de Si-O (1.62 Å) \pm 0.02, cambia la celda unitaria. En el caso de la plata, la formación de cúmulos de plata en los canales, puede modificar la intensidad de la difracción.

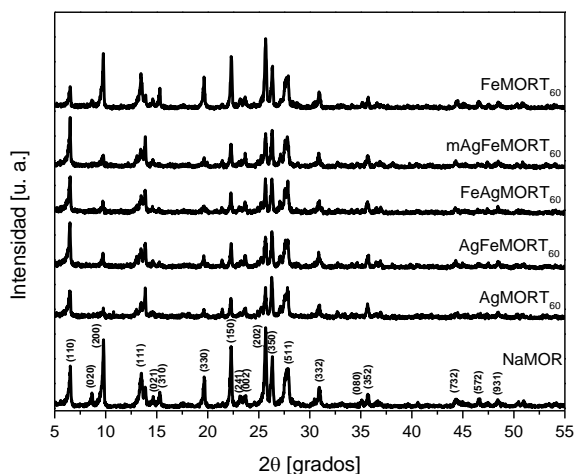


Figura 2. Patrones de difracción de NaMOR intercambiada con Ag y Fe a 60 °C.

En las Figuras 3a y 3b, se muestran los espectros de los sistemas monometálicos y bimetalógicos a T_a y T_{60} , respectivamente. Los espectros de AgMOR a T_a y T_{60} presentan contribuciones asignadas a tres especies; i) iones de Ag^+ , ii) cúmulos de plata y iii) nanopartículas de plata (Figura 3a y 3b).

La contribución con máximos a 208 nm y 222 nm son asignadas a la transición electrónica $[Kr] 4d^{10} \rightarrow [Kr] 4d^9 5s^1$ de iones de Ag^+ aislados, localizados en sitios de intercambio de la estructura

de la mordenita [16, 17].

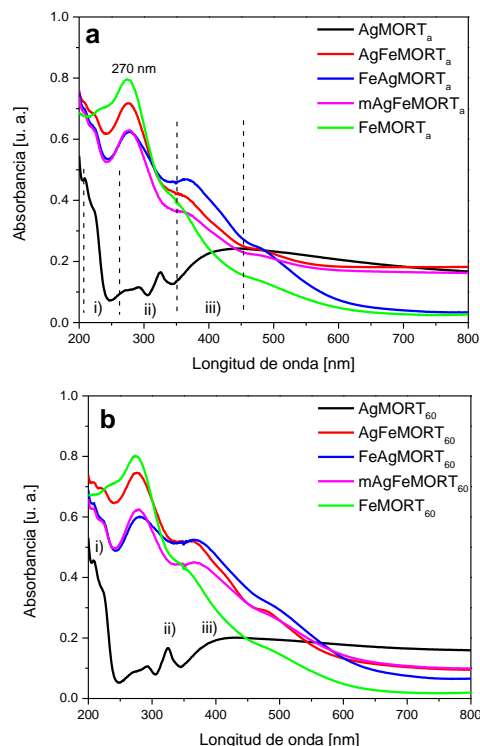


Figura 3. Espectros UV-Vis de muestras monometálicas y bimetalógicas; a) temperatura ambiente y b) a 60 °C.

Las dos bandas débiles, una centrada alrededor de 333 nm y otra en el intervalo de 400 a 650 nm, son atribuidas a pequeños cúmulos de plata Ag_m^{n+} ($3 < m < 5$) y a nanopartículas de plata metálica en el rango de nanómetros, respectivamente [18–20]. Por otro lado, en los monometálicos FeMOR a ambas temperaturas, se exhibe una fuerte absorción en el intervalo de 250 a 400 nm. Se aprecian dos máximos, uno claramente centrado a 270 nm que es comúnmente asignado a la transferencia de carga del oxígeno-al-hierro de iones Fe^{3+} en coordinación tetrahedral [21–23] y una contribución débil comprendida entre 420 y 550 nm, relacionada con transiciones $d-d$ [23]. La influencia de estas especies de Ag y Fe es notable en los sistemas bimetalógicos; en lo particular, se destaca la contribución de $Fe^{3+} \leftarrow O$ a 270 nm. Asimismo, los bimetalógicos mostraron una banda que inicia alrededor de 370 nm y termina a 450 nm, asignada al inicio de la formación de nanopartículas de plata.

En resumen, en los espectros de UV-Vis, las muestras monometálicas AgMOR y FeMOR contienen plata en forma iónica Ag^+ y hierro, principalmente como Fe^{3+} , respectivamente.

En la Figura 4, se muestran micrográficas por MET de muestras mono y bimetalógicas. En AgMOR se observan aglomerados a ambas temperaturas,

mientras que en FeMOR no hay presencia de éstos, indicando que los iones de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ están muy dispersos. En el caso de las muestras bimetalicas se observó la existencia de ciertos dominios, bien ordenados y con disposición geométrica impuesta por la red cristalina, como se muestra en la Fig. 5.

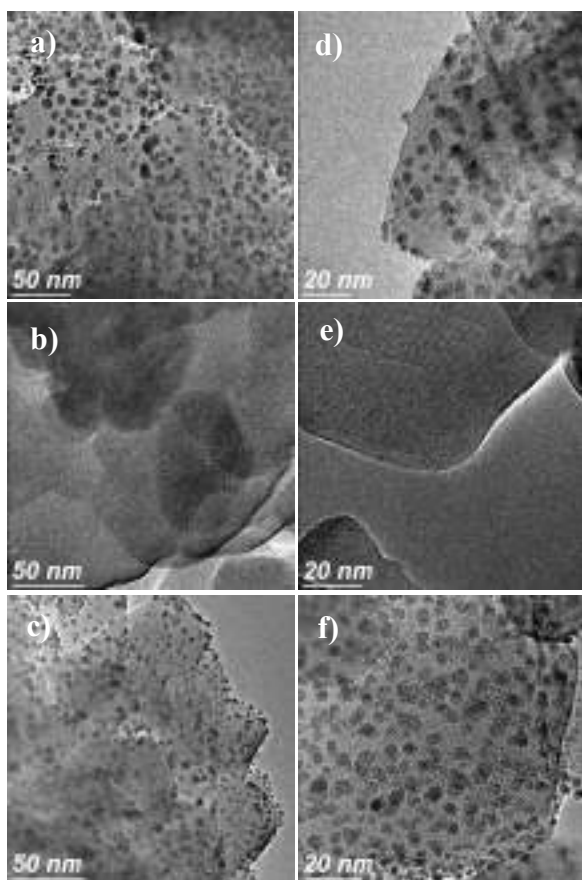


Figura 4. Micrografías por MET; a) AgMORT₆₀, b) FeMORT₆₀, c) AgFeMORT₆₀, d) AgMORT_a, e) FeMORT_a y f) mAgFeMORT_a.

El análisis por transformada de Fourier de las micrografías muestra frecuencias periódicas en ciertas direcciones de la estructura. Sin embargo, la posición y ubicación de los cúmulos en la mordenita no está aún determinada, ya que el canal principal esta interconectado con canales secundarios, de menor diámetro y perpendiculares al mismo. Está en curso un análisis de los planos y canales de la zeolita para determinar la posición de los cúmulos de plata.

Los espectros de XPS de Ag 3d_{5/2} y Fe 2p_{3/2} de las muestras mono y bimetalicas fueron obtenidos solo a temperatura ambiente. Los picos de fotoemisión de la plata 3d_{5/2} y 3d_{3/2} ($\Delta_{\text{metal}} = 6.0$ eV) presentaron buena resolución. La posición de los componentes de la muestra monometalica de plata corresponde muy bien con el estado de plata metálica a 368.8 ± 0.1 eV [24]. Estos picos también se presentaron en las muestras binarias con un pequeño desplazamiento en las energías de amarre

(alrededor de 0.7 eV), indicando que las muestras están parcialmente oxidadas o como una mezcla de $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$. De acuerdo a la energía de amarre del pico 2p_{3/2} de hierro, situado a 711.0 ± 0.2 eV, la especie presente corresponde a Fe^{3+} en forma de óxido. La posición de los componentes derivados de la deconvolución de los espectros se resume en la Tabla 2.

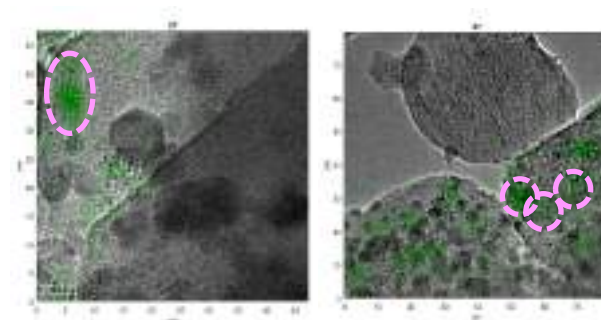


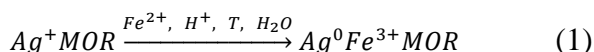
Figura 5. Análisis por Fourier de las micrografías de las muestras: AgFeMORT₆₀ (izquierda) y mAgFeMORT₆₀ (derecha). En color verde son enfatizados los dominios, con distancia entre cúmulos de 0.86 y 1.1 nm, respectivamente.

En conclusión, los espectros de XPS de sistemas bimetalicos revelaron que, la plata se presentó como Ag^0 y el hierro está completamente oxidado como Fe^{3+} . Los resultados nos sugieren que en los sistemas binarios AgFeMOR está ocurriendo una reacción redox (Ecuación 1); este mecanismo es inesperado ya que los potenciales electroquímicos de los iones en solución no fueron establecidos para que pasara este efecto. Durante la preparación de las muestras tampoco se aplicaron tratamientos de reducción y se evitó la exposición directa de luz; con el fin de evitar la reducción de la plata. Así podemos concluir que la estructura de la zeolita es determinante para que se lleve a cabo la reducción de Ag^+ por la transición de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Tabla 2. Posición de los picos de la deconvolución de los espectros de Ag 3d_{5/2} y Fe 2p_{3/2}, de las muestras a temperatura ambiente.

| Muestra | Energía de amarre (eV) | |
|------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| | Ag 3d _{5/2} | |
| | Ag ⁰ | Ag ⁺ /Ag ²⁺ |
| AgMORT _a | 369.0 | 367.0 |
| AgFeMORT _a | 369.7 | 367.7 |
| FeAgMORT _a | 368.8 | 366.8 |
| mAgFeMORT _a | 369.0 | 367.0 |
| | Fe 2p _{3/2} | |
| | Fe ³⁺ | Satelite |
| FeMORT _a | 711.4 | 716.0 |
| AgFeMORT _a | 711.9 | 718.6 |
| FeAgMORT _a | 711.6 | 718.3 |
| mAgFeMORT _a | 711.6 | 718.2 |

Las zeolitas son un sustrato muy adecuado para el control del crecimiento de cúmulos y pequeñas nanopartículas, ya sea dentro o fuera de las cavidades. La estabilización de estos cúmulos depende fuertemente de su interacción con la estructura, i. e. los canales restringen el tamaño de las agrupaciones de átomos y una baja relación molar ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), provee un ambiente adecuado para el crecimiento [25–27]. Por lo tanto, es posible que la aglomeración de átomos se ordene siguiendo la estructura de la zeolita, por efecto del intercambio iónico con metales de transición.



Actualmente se está llevando a cabo la evaluación de la actividad catalítica de estos catalizadores en la reacción de reducción del NO en presencia de hidrocarburos.

4. Conclusiones

A partir de los resultados experimentales podemos concluir que las especies predominantes son Ag^0 y Fe^{3+} en los sistemas bimetalicos AgFe, FeAg y mAgFe soportados en mordenita. Asimismo, se demostró que las condiciones de preparación en las muestras como, i) diferente orden de intercambio, ii) precursores de Ag y Fe, seleccionados y iii) temperatura durante el proceso de intercambio iónico; favorecen la reducción de los iones de plata intercambiados en mordenita por la influencia de la transición de los cationes de hierro $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; y se presenta principalmente como Ag^0 . Además de que la estructura de la zeolita es determinante para que ocurra un mecanismo redox. Por último, la presencia de Fe influye en la formación de cúmulos de plata; ordenados, con tamaños consistentes con los canales de la mordenita y una distribución geométrica impuesta por la estructura de la red cristalina.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la asistencia técnica de E. Smolentseva, M. Estrada, E. Aparicio, F. Ruiz, D. Domínguez y E. Flores. Este trabajo fue parcialmente soportado por el proyecto DGAPA-UNAM IN107817.

6. Referencias

- [1] W. M. H. Sachtler y Z. Zhang, *Adv. Catal.*, 39, 129–220, 1993.
- [2] J. Čejka, G. Centi, J. Perez-Pariente y W. J. Roth, *Catal. Today*, 179, 2–15, 2012.
- [3] P. Gilot, M. Guyon, y B. R. Stanmore, *Fuel*, 76, 507–515, 1997.
- [4] S. G. Aspromonte, E. E. Miró, y A. V. Boix, *Catal. Commun.*, 28, 105–110, 2012.
- [5] A. De Lucas, J. L. Valverde, F. Dorado, A.

- Romero y I. Asencio, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 225, 47–58, 2005.
- [6] P. Boroń *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 203, 73–85, 2015.
- [7] A. Simakov *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, 331, 121–128, 2007.
- [8] I. Kocemba *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, 519, 16–26, 2016.
- [9] B. Izadkhah, S. R. Nabavi, A. Niaei, D. Salari, T. Mahmuodi Badiki y N. Çaylak, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 2083–2091, 2012.
- [10] A. A. Gabrienko, S. S. Arzumanov, I. B. Moroz, A. V. Toktarev, W. Wang y A. G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C*, 2013.
- [11] P. A. Chernavskii, G. V. Pankina, R. V. Kazantsev y O. L. Eliseev, *ChemCatChem*, 1–9, 2018.
- [12] A. Tunyogi, F. Tanczikó, Z. Osváth y F. Pászti, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 266, 4916–4920, 2008.
- [13] K. M. Cook *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, 482, 275–286, 2014.
- [14] J. B. Park, S. F. Conner, and D. A. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 112, 5490–5500, 2008.
- [15] F. Schuricht *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 164, 135–144, 2012.
- [16] S. G. Aspromonte *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, 407, 134–144, 2011.
- [17] V. S. Gurin, V. P. Petranovskii y N. E. Bogdanchikova, *Mater. Sci. Eng. C*, 19, 327–331, 2002.
- [18] B. Concepción-Rosabal *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005.
- [19] E. Sayah, D. Brouri y P. Massiani, *Catal. Today*, 218–219, 10–17, 2013.
- [20] F. Chávez-Rivas *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 167, 76–81, 2013.
- [21] J. Gurgul, K. Łątka, I. Hnat, J. Rynkowski y S. Dzwigaj, *Microporous Mesoporous Mater.*, 168, 1–6, 2013.
- [22] P. Wu *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 20, 139–147, 1998.
- [23] S. Bordiga *et al.*, *J. Catal.*, 158, 486–501, 1996.
- [24] A. M. Fonseca y I. C. Neves, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013.
- [25] N. E. Bogdanchikova, V. P. Petranovskii, R. Machorro, Y. Sugi, V. M. Soto y S. Fuentes, *Appl. Surf. Sci.*, 150, 58–64, 1999.
- [26] N. Bogdanchikova, V. Petranovskii, S. Fuentes, E. Paukshtis, Y. Sugi y A. Licea-Claverie, *Mater. Sci. Eng. A*, 2000.
- [27] V. S. Gurin, V. P. Petranovskii, M.-A. Hernandez, N. E. Bogdanchikova y A. A. Alexeenko, *Mater. Sci. Eng. A*, 391, 71–76, 2005.

SINTESIS DE NANOPARTICULAS DE ORO USANDO EXTRACTOS DE PLANTAS MEXICANAS

Julia Aguilar-Pliego^{a,c,*}, Ramón Zárraga Nuñez^d, Javier Agundez^a, A. Mayoral^b, Joaquín Pérez-Pariente^{a*},

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Marie Curie, 2, 28049 Cantoblanco, Madrid, España

^b School of Physical Science and Technology ShanghaiTech University, China.

^c UAM-Azcapotzalco, Área de Química Aplicada, San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, Azcapotzalco, C.P. 02200, Ciudad de México, Mexico.

^d Departamento de Química. División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato,

*E-mail: apj@azc.uam.mx

Resumen

Hoy en día la investigación de las diferentes formas de síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) ocupa el interés de algunos investigadores. Generalmente la importancia de las nanopartículas de metales radica en su aplicación medicinal y biológica. En este trabajo la aplicación que se da a las AuNPs es para la catálisis heterogénea. Este método de síntesis implica la disolución de oro en “agua regia” (cloruro de amonio/ácido nítrico), y posteriormente se agregan extractos de plantas. En este estudio se usaron extractos de plantas originarias de México, la Hoja de Sapo (*Eryngium carlinae*, SF) y el Cuachalalate (*Amphipterygium adstringens*, CF). De esta solución resultante, se producen compuestos que funcionan como reductores y estabilizadores de partículas de oro. De los resultados de UV-V y TEM se observa que se forman nanopartículas de oro alrededor de 1-10 nm. Estas AuNPs son ancladas y estabilizadas a través de grupos de azufre que se encuentran inmovilizados sobre el soporte mesoporoso SH-SBA-15. Los materiales se caracterizaron por DR-X, UV-V, TGA y TEM.

Palabras clave. Nanoclusters de oro, materiales mesoporosos, catálisis, oxidación de ciclohexeno, extractos de plantas.

Abstract

Nowadays the investigation of the different forms of synthesis of gold nanoparticles (AuNPs) occupies the interest of some researchers. Generally, the importance of metal nanoparticles lies in their medicinal and biological application. In this work, the application given to applications is for heterogeneous catalysis. This method involves the dissolution of gold in aqua regia (ammonium chloride / nitric acid), and later plant extracts are added. In this case extracts from plants native to Mexico, the Sapo Leaf (*Eryngium carlinae*, SF) and the Cuachalalate (*Amphipterygium adstringens*, CF) were used. From this resulting solution, compounds that function as reducers and stabilizers of gold particles are produced. From the UV-V and TEM results it is observed that gold nanoparticles are around 2nm. These AuNPs are anchored and stabilized through sulfur groups that are immobilized on the mesoporous support SH-SBA-15. The materials were characterized by DR-X,UV-V, TGA and TEM.

Keywords: gold nanoclusters, mesoporous materials, catalysts, cyclohexene oxidation, plant extracts

1. Introducción

En los últimos años la síntesis de nanopartículas de oro han llamado la atención de algunos investigadores [1-3]. La importancia de saber hacer nanopartículas de oro es debido a las propiedades resultantes de los diferentes tamaños y formas de las nanopartículas de oro AuNPs, y su aplicación en la ciencia de los materiales, en la medicina, procesos biológicos y en catalisis [4-8]. En el caso de la catálisis heterogénea, la actividad catalítica y selectividad de estas nanopartículas dependerá de su tamaño y de su forma, del medio químico al que estén expuestas durante reacción y, si son inmovilizadas o soportadas sobre un soporte, la interacción con ese soporte. Los extractos de plantas pueden actuar como agentes reductores y agentes estabilizadores en la síntesis de nanopartículas [9]. Se sabe que el origen del extracto de la planta influye en las características de las nanopartículas [10, 11]. Esto se debe a que diferentes extractos contienen diferentes concentraciones y combinaciones de agentes reductores orgánicos [10]. Típicamente, una biorreducción efectuada por extracto de planta implica mezclar el extracto acuoso con una solución acuosa de la sal metálica relevante. La reacción ocurre a temperatura ambiente y generalmente se completa en pocos minutos. En vista de la cantidad de sustancias químicas involucradas, el proceso de biorreducción es relativamente complejo. Por lo tanto, el reto es preparar nanopartículas estables de oro con tamaños y formas controladas. En este trabajo se muestra la síntesis de AuNPs a partir de una disolución de oro metálico, disuelto en agua regia (agua regia hecha con cloruro de amonio/ácido nítrico) con extractos de plantas originarias de México, la Hoja de Sapo (*Eryngium carlinae*, SF) y el Cuachalalate (*Amphipterygium adstringens*, CF). Posteriormente las AuNPs formadas se soportaron en el material mesoporoso SBA-15 funcionalizado con grupos mercaptopropil SH-SBA-15, que actuará como catalizador en la reacción de oxidación de ciclohexeno en fase líquida con oxígeno molecular como oxidante que no se presentan los resultados en este trabajo [12,13].

2. Experimental

El material SH-SBA-15 se sintetizó como en [3]. Se disolvieron pepitas de oro (0.967 g Johnson-Matthey, 99.99%) en agitación suave en 150 g de agua regia. Esta última se preparó siguiendo una formulación antigua de ácido nítrico (Panreac, 65 wt%) y cloruro de amonio (Sigma-Aldrich, > 98

wt%), esta mezcla se hizo en una proporción de (4:1 p/p) y se calentó en baño de silicona a 50 °C. Esta solución tiene una proporción de 1:115 de oro-agua regia. Posteriormente esta solución de oro se dividió en dos partes (71 g c/u) y se agregó a una parte el extracto de la hoja de sapo (40 g) y a la segunda solución de oro el extracto de cuachalalate (40 g). Las soluciones de reacción se dejaron por 4 días. Una vez pasado este tiempo, se tomaron 10 g de cada solución de reacción, se les añadió 40 ml de agua destilada, posteriormente se agregó a cada una de las soluciones 5 g de cada extracto, respectivamente. La mezcla de reacción con el extracto de cuachalalate resultó con dos fases, por lo que se trasladó a un embudo de separación Figura 1. Posteriormente se impregnaron en agitación durante 3 horas en 300 mg de SH-SBA-15 y se agregaron 40 g de cada una de las soluciones de reacción (oro/agua regia/extracto), respectivamente. Resultando dos muestras impregnadas con la solución con las nanopartículas de oro; con cada extracto SF-SH-S y CF-SH-S.



Figura 1. Embudo de separación mostrando dos fases. En la parte inferior se encuentran las AuNPs

Posteriormente, las muestras obtenidas se caracterizaron por difracción de rayos-X con un equipo PANalytical X'pert Pro (radiación $\text{CuK}\alpha$), un espectrómetro UV-V Cary 5000 Varian, BET, TGA Perkin-Elmer TGA7, TEM. Y para conocer el contenido de oro de los sólidos se determinó mediante espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) con un espectrómetro ICP Winlab Optima 3300 DV Perkin-Elmer.

3. Resultados y discusión

El contenido de oro determinado por ICP-OES resultó ser de 1.13% en peso para la muestra SF-SH-S, y de 0.7 % en peso para la muestra CF-SH-S. En la Figura 2 se muestran los patrones de difracción de las muestras obtenidas, donde puede comprobarse que la fase SBA-15 (SH-S) permanece después de la impregnación de las AuNPs. Así mismo, en esta figura se indican los picos de difracción característicos, (100), (110) y (200) mostrando sólidos bien ordenados. En la Tabla 1 se observan los valores $d(100)$ y a_0 los cuales presentan pocas diferencias entre las dos muestras.

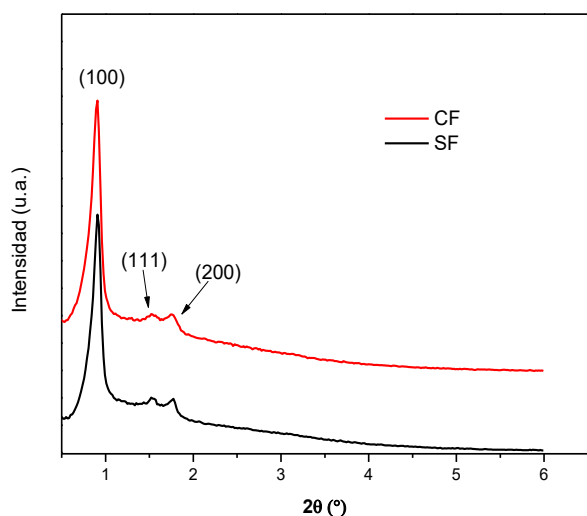


Figura 2. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras SH-SBA-15 impregnadas con Au.

Tabla 1. Propiedades estructurales de las muestras impregnadas con oro.

| Muestras | $d(100)$ nm | a_0 nm |
|----------|----------------|-------------|
| CF-SH-S | 9.7 | 11.24 |
| SF-SH-S | 9.5 | 11.07 |

En la Figura 3 los espectros de absorción de UV-V de los catalizadores, donde se puede observar, que en la muestra SF-SH-S (recuadro) se presenta una banda en 547 nm, valor un tanto cercano al valor del plasmón característico de las AuNPs (520 nm) [13]. Lo cual significa que podrían existir partículas de oro mayores a 2 nm. En la muestra CF-SH-S se observa una banda alrededor de 350 nm, que sugieren la presencia de clusters de oro estabilizados por grupos tiol y con

un diámetro de aproximadamente 0.8 nm [16].

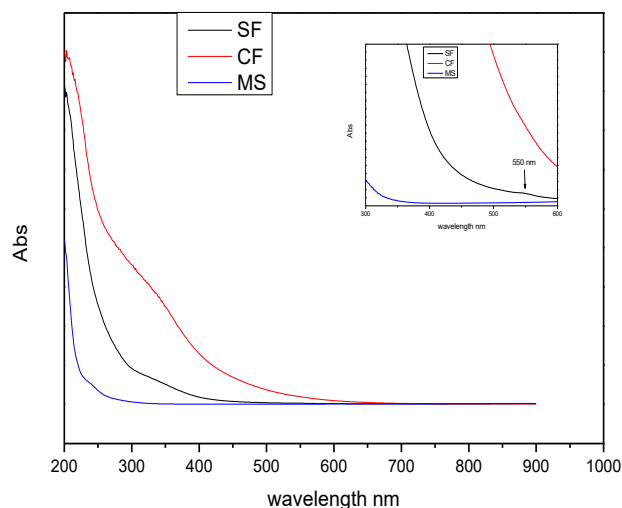


Figura 3. Espectros de absorción de UV-V de las muestras estudiadas. En el recuadro se muestra una banda cercana al plasmón característico de nanopartículas de Au alrededor de 520 nm.

Una imagen de STEM de la muestra CF-SH-S Figura 4, corresponde a una imagen típica de SBA-15 que muestra la disposición hexagonal de los poros en una estructura similar a un panal de abejas. Un acercamiento de la imagen permite la observación de un fuerte contraste particularmente en las paredes de los canales atribuidos a la presencia de oro debido a su dispersión en la SBA-15 [14].

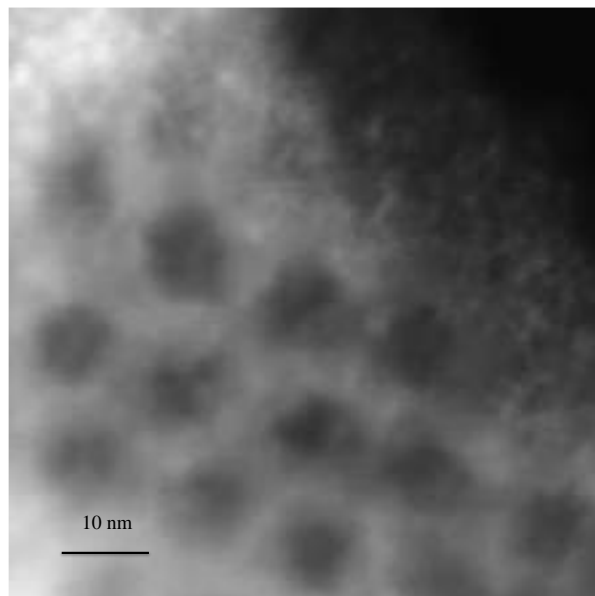
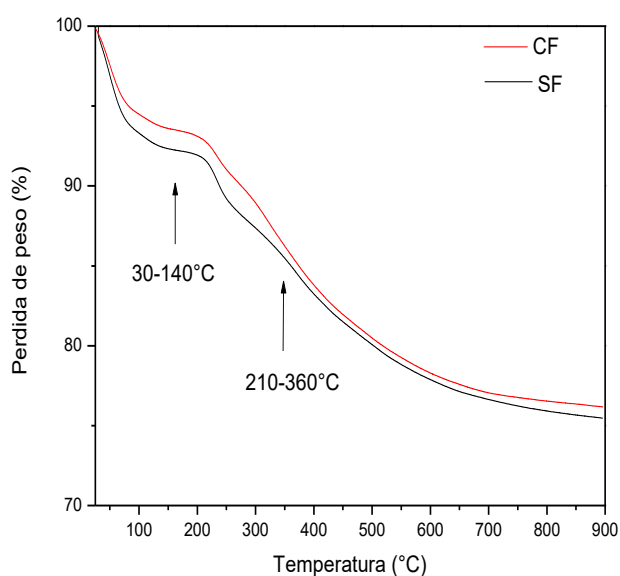


Figura 4. Imagen de STEM del material CF-SH-S

Del análisis de TGA (Figura 5) de las muestras estudiadas se observa una primera pérdida de peso a temperatura inferior a 150 °C correspondiente a

la pérdida de agua, una segunda y pronunciada pérdida de peso centrada en ~ 360 ° C que corresponde a los grupos funcionales del soporte SH-SBA-15. Comparando estos resultados con los de las muestras sintetizadas, se observa que los grupos tiol inicialmente presentes en el material han sido parcialmente oxidados a grupos sulfónicos [13]. Sin embargo, la cantidad total de grupos funcionales permanece prácticamente invariable tras la impregnación con oro.



4. Conclusiones

Las nanopartículas de oro se han preparado a partir de extractos de plantas originarias de México con una solución de oro en agua regia. Las nanopartículas de oro se inmovilizaron en materiales híbridos mesoporosos SH-SBA-15 funcionalizados con grupos mercaptopropilo. Las características estructurales de la SBA-15 no se ven afectadas por el procedimiento de inmovilización de las partículas de oro; sin embargo, algunos grupos tiol pueden oxidarse parcialmente en el proceso de impregnación en función de los parámetros de síntesis específicos.

5. Agradecimientos

Agradezco al Grupo de Tamices Moleculares del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid, ES, por la estancia permitida en su laboratorio.

6. Referencias

- [1] A.S.K. Hashmi, G.J. Hutchings, *Angew. Chem. Intl. Ed.* 45 (2006) 7896–7936. [SEP]
- [2] A. Corma, H. García, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2096–2126.
- [3] Y. Zang, X. Cui, F. Shi, Y. Deng, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2467–2505.
- [4] B. Ankamwar, *Euro J Chem*, 7 (2010);1334–9.
- [5] V. Armendáriz, I. Herrera, JR. Peralta-Videa, M. Jose-Yacamán H. Troiani, P. Santiago, *J Nanopart Res*, 6, (2004) 377–82.
- [6] I.R. Beattie, R.G. Haverkamp, *Metallomics* 3, (2011),628–32.
- [7] P.P. Gan, SFY. Li., *Rev Environ Sci Biotechnol* 11, (2012) 169–206.
- [8] JL. Gardea-Torresdey, E. Gomez JR. Peralta-Videa, JG. Parsons, H. Troiani, M. Jose-Yacamán. *Langmuir* 19, (2003),1357–61
- [9] V. Kumar, SK. Yadav. *J Chem Technol Biotechnol* 84, (2009),151–7.
- [10] K. Mukunthan, S. Balaji, *Int J Green Nanotechnol* 4, (2012),71–9.
- [11] J. Virkutyte, RS. Varma, *Chem Sci*, 2, (2011) 837–46
- [12] A. Mayoral, J. Agúndez, I.M. Pascual-Valderrama, J. Pérez-Pariente, *Gold Bull.* 47 (2014) 161–165.
- [13] J. Agundez, L. Martín ·A. Mayoral, J. Pérez-Pariente, *Catalysis Today*, 304, (2018), 172-180.
- [14] A. Mayoral, T. Carey, P.A. Anderson, I. Diaz, *Microporous Mesoporous Mater.* 166 (2013) 117–122.
- [16] G.H. Woehrlé, M.G. Warner, J.E. Hutchinson, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 9979-9981.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEOLITA ZSM-22: AVALIAÇÃO DA ACIDEZ E SELETIVIDADE NO CRAQUEAMENTO DE N-HEXANO

Nehemias Rodrigues de Alencar Júnior^{a,*}, Lenivaldo Valério de Sousa Júnior^b, Bruno José Barros da Silva^c, Soraya Lira Alencar^c, Paulo Henrique Leite Quintela^d, Camila Maria Teixeira^b, Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa^b, Jose Geraldo Andrade Pacheco^b

^a*Instituto Federal de Alagoas (IFAL)/Campus São Miguel dos Campos, São Miguel dos Campos, Brazil.*

^b*Laboratório de Tecnologias Limpas (Lateclim)/Dpto. de Engenharia Química/Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, Brazil.*

^c*Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat)/Centro de Tecnologia (CTEC)/Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Maceió, Brazil.*

^d*Laboratório de Catálise/Dpto. de Engenharia Química/Universidade Federal de Sergipe (UFS), Aracaju, Brazil.*

*E-mail: nehemiasrodrigues@gmail.com

Resumo

Diversas amostras da zeólita ZSM-22 foram sintetizadas pelo método hidrotermico assistido por sementes de cristalização, sem a presença de agentes direcionadores de estrutura, e com variações no SAR, basicidade, íons de compensação e solvente orgânico. Os sólidos resultantes foram caracterizados por DRX, adsorção de N₂, TPD-NH₃ e testados na reação de craqueamento do n-hexano. De modo geral, as amostras que apresentaram maior cristalinidade também apresentaram áreas superficiais específicas elevadas. A ZSM-22 se destaca pela alta seletividade para olefinas leves (propeno, propano, etano, eteno, isobuteno, etc), resultados esperados por se tratar de uma zeólita com sistema de poros unidimensional com anéis de 10 membros. O exemplar Z22-SEED, sintetizado com uso de direcionar orgânico de estrutura apresentou conversão inicial de 60% e seletividade para propeno de 36,3%. Já a segunda amostra com maior conversão, Z22-08/S, apresentou conversão de 23% e seletividade para o propeno de 38,5%.

Palavras chave: síntese da ZSM-22; craqueamento do n-hexano; acidez.

Abstract

Several samples of ZSM-22 zeolite were synthesized by the hydrothermal method assisted by crystallization seeds, without the presence of structural directing agents, and with variations in SAR, basicity, compensation ions and organic solvent. The resulting solids were characterized by XRD, N₂ adsorption, TPD-NH₃ and tested in the cracking reaction of n-hexane. In general, the samples that presented higher crystallinity also had high specific surface areas. ZSM-22 is characterized by a high selectivity for light olefins (propene, propane, ethane, ethene, isobutene, etc.), which is expected to be a zeolite with a 10-membered one-dimensional pore system. The Z22-SEED sample, synthesized with the use of organic structure directives, showed initial conversion of 60% and selectivity to propene of 36.3%. The second sample with higher conversion, Z22-08 / S, presented a 23% conversion and 38.5% selectivity for propene.

Keywords: synthesis of ZSM-22; cracking of n-hexane; acidity.

1. Introdução

O desenvolvimento de um catalisador eficiente para conversão de derivados de petróleo em olefinas leves é altamente desejável, principalmente, com o objetivo de suprir a crescente demanda de propeno [1]. A zeólita ZSM-22 que possui morfologia similar a agulhas, e com um sistema de canais unidimensionais formados por anéis de 10 membros (abertura de poros 0,46-0,57 nm) [2,3] ganha destaque nesse cenário. Em geral, a ZSM-22 é sintetizada na presença de direcionadores orgânicos como: 1,6-diaminohexano [2,4,5] e 1,8-diaminooctano [6]. Ernest e Weitkamp [7] demonstraram que diversos compostos químicos (em sua maioria aminas) podem ser utilizados como agentes direcionadores de estrutura para a síntese da ZSM-22.

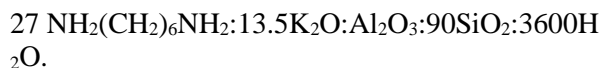
As aplicações mais estudadas para esses catalisadores de poros médios são em isomerização [8–11]. Porém, Jamil e colaboradores [2] estudaram a influência do tamanho do cristal da ZSM-22 em reações de craqueamento do nafta.

Neste trabalho foram sintetizadas diversas amostras da zeólita ZSM-22 de modo a identificar quais as melhores condições para cristalização da zeólita que maximiza as propriedades físico-químicas relacionadas à adsorção de N_2 e dessorção de amônia a temperatura programada. Finalmente, essas propriedades foram relacionadas ao comportamento catalítico na reação de craqueamento do n-hexano, utilizando com parâmetros a seletividade na produção de propeno.

2. Experimental

2.1 Síntese das zeólitas ZSM-22

Inicialmente foi sintetizada uma amostra para utilização como sementes de cristalização, que foi designada como ZSM-22_SEED. O gel de síntese para gerar essa amostra, contém o agente direcionador de estrutura 1,6-hexametileno-diamina, e foi ajustado com a seguinte composição molar:



As demais amostras foram sintetizadas utilizando o método de síntese assistido por sementes de cristalização (teor de sementes fixo em 10% em relação a SiO_2 necessária no meio reacional). Com a finalidade de auxiliar a formação da ZSM-22, empregou metanol como cosolvente, juntamente com água. Para melhor compreensão desse meio de síntese da ZSM-22,

utilizou-se um planejamento fatorial completo 2^4 (Tabela 1), resultando em 16 composições distintas.

Tabela 1. Parâmetros de síntese das amostras de ZSM-22: Concentração de Metanol ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{SiO}_2$), razão silício-alumínio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), alcalinidade (OH/SiO_2) e concentração do íon potássio K^+ ($(\text{Na}^+/\text{Na}^++\text{K}^+)/\text{SiO}_2$).

| Parâmetros | (-1) | (+1) |
|---|------|------|
| $\text{CH}_3\text{OH} / \text{SiO}_2$ | 0 | 4 |
| $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3(\text{SAR})$ | 50 | 100 |
| OH / SiO_2 | 0,2 | 0,4 |
| $(\text{Na}^+ / \text{Na}^++\text{K}^+) / \text{SiO}_2$ | 0 | 0,5 |

O procedimento detalhado de todas as sínteses é descrito na referência [12].

2.2 Tratamento térmico e troca iônica

Todas as amostras foram submetidas a calcinação sob fluxo de ar de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com rampa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas. A troca iônica foi feita, em triplicata, com solução de nitrato de amônia (Merck, 99%) de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sob agitação de 20 rpm por 2 horas à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Por fim, foi repetido o procedimento de calcinação.

2.3 Caracterizações

As análises de DRX foram realizadas em difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 3 e 40° , com velocidade de varredura do goniômetro de $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$. As medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio à $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020 no intervalo de pressões relativas P/P_0 entre 0,01 e 1,0. Os TPD de NH_3 foram realizados em um equipamento de TPD (Termolab, Brasil) modelo SAMP3, equipado com detector de condutividade térmica. Primeiramente, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ com passagem de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de hélio durante 40 minutos. A etapa de adsorção de amônia foi realizada a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, por 45 minutos, utilizando-se $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de mistura contendo 5 vol% de amônia em hélio. Ainda a 100°C , foi realizada uma purga com passagem de hélio durante 60 minutos, para remover a amônia fisissorvida na amostra. Finalmente as curvas foram obtidas na faixa de 100 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob vazão de hélio de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3. Resultados ediscussão

DRX

A partir das 16 composições avaliadas, 5 formaram a estrutura da zeólita ZSM-22, em sistema de cristalização estático (amostras: Z22-02/S, Z22-04/S, Z22-08/S, Z22-10/S e Z22-12/S), sendo o exemplar Z22-04/S o que apresentou maior intensidade dos picos de difração, no tempo de cristalização de 6 horas (sendo considerado um material 100% cristalino). A Figura 1 apresenta os difratogramas das amostras, bem como a suas respectivas cristalinidades relativas.

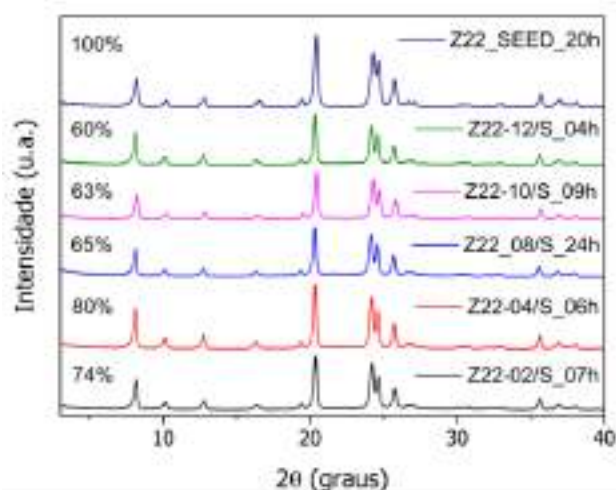


Figura 1. Difratogramas das amostras de ZSM-22 sintetizadas em condições estáticas e amostra sintetizada e usada como semente de cristalização (Z22-SEED). Valores de cristalinidade relativa no canto superior esquerdo.

Partindo da mesma composição molar do gel que apresentou maior cristalinidade no sistema estático (Z22-04/S), uma nova síntese foi realizada em sistema agitado (Z22-04/A). A agitação durante a síntese hidrotérmica promoveu uma redução no tempo de cristalização da ZSM-22 de 6h (estático para 4h (agitado) e um aumento da cristalinidade relativa de 100% para 119% (Figura 2).

Um terceiro teste, ainda tomando como base a composição da amostra Z22-04/S, foi realizado. Esse experimento, consistiu em reduzir a razão molar metanol/SiO₂ de 4 para 1 e agitar o meio reacional (amostra Z22-04/AF). Como resultado foi possível reduzir o tempo de síntese em 3 h, ou seja, a amostra que atingiu 100% de cristalinidade em 6 h, nessa nova condição foi obtida em 3 h com um grau de cristalinidade um pouco superior (106%), conforme mostrado na Figura 2.

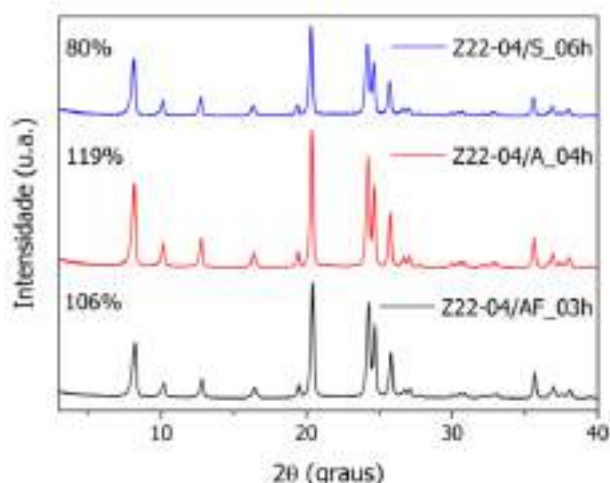


Figura 2. Difratograma das amostras Z22-04/S, Z22-04/A e Z22-04/AF. Valores de cristalinidade relativa no canto superior esquerdo.

Adsorção de N₂

A Tabela 2 resume as propriedades texturais das amostras derivadas das análises de adsorção de N₂.

Tabela 2. Propriedades texturais das zeólitas sintetizadas.

| Amostra | Área Superficial Específica (m ² /g) | | | V _{MIC} (cm ³ /g) ^a |
|-----------|---|-------------------------------|-------------------------------|--|
| | S _{BET} ^b | S _{MIC} ^a | S _{EXT} ^a | |
| Z22-SEED | 264 | 244 | 20 | 0,097 |
| Z22-02/S | 112 | 103 | 10 | 0,041 |
| Z22-04/S | 195 | 177 | 19 | 0,070 |
| Z22-08/S | 161 | 122 | 39 | 0,049 |
| Z22-10/S | 79 | 72 | 7 | 0,029 |
| Z22-12/S | 105 | 97 | 8 | 0,039 |
| Z22-04/A | 216 | 192 | 24 | 0,077 |
| Z22-04/AF | 255 | 184 | 71 | 0,075 |

^a Calculado pelo método *t-plot*. ^b Calculado pelo método BET.

As amostras cristalizadas em sistema estático apresentaram valores baixos de área superficial específica, dentre elas, pode-se destacar como melhor resultado, o material Z22-04/S, com área superficial específica de 195 m²/g. O mesmo fato foi observado nos valores de volume microporosos. Comparando a composição molar das amostras Z22-10/S e Z22-12/S, observamos que a redução do SAR provoca perda na cristalinidade do material e nas suas propriedades texturais. Nas amostras Z22-10/S e Z22-12/S (onde houve adição de potássio) podemos concluir que a cristalinidade não foi muito afetada, mas novamente a diminuição do SAR provoca perdas nas propriedades texturais.

Para as sínteses onde o gel reacional foi agitado os resultados de área superficial específica e volume de microporose aproximaram da amostra Z22-SEED, sendo o melhor resultado para a composição com menor valor de metanol.

TPD-NH₃

A dessorção de amônia a temperatura programada foi realizada para se obter e comparar a acidez dos catalisadores sintetizados. Através da modelagem do pico por curva gaussiana foi determinada a contribuição de cada tipo de sítio para a acidez total das amostras. A Figura 3 apresenta a curva de TPD-NH₃ da amostra Z22-SEED, tomada como referência.

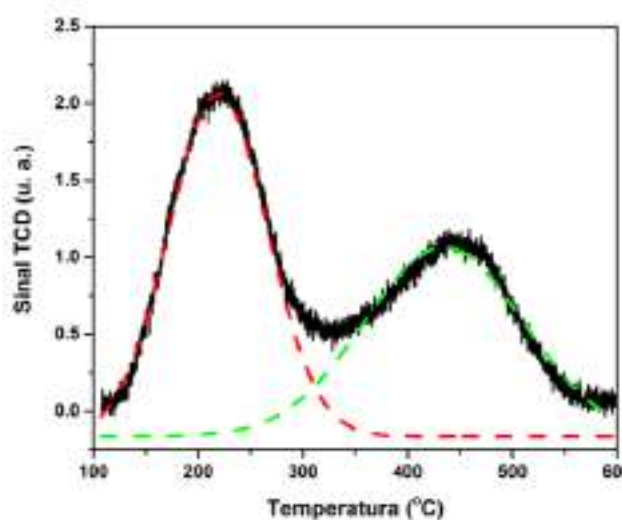


Figura 3. Curva de TPD-NH₃ da amostra Z22-SEED.

Os perfis de TPD-NH₃ das demais amostras apresentam curvas similares, variando em intensidade e não serão mostrados nesse trabalho.

Os picos resultantes foram classificados como: de acidez fraca (100-350 °C), sendo atribuídos à dessorção de amônia proveniente de sítios ácidos de Brønsted fracos e/ou de sítios ácidos de Lewis moderados, e picos de acidez forte (350-600 °C) caracterizado pela dessorção de amônia a altas temperaturas.

As modificações realizadas nas amostras Z22-04/S (sistema agitado; menor teor de metanol) promoveram o aumento na acidez dos catalisadores. Como esperado, a amostra com menor razão silício alumínio na composição do gel de síntese, apresentou maior acidez devido maior quantidade de alumínio incorporado a rede cristalina.

A Tabela 3 indica os valores de acidez para cada amostra sintetizada de acordo com as áreas abaixo das curvas do TPD- NH₃.

Tabela 3. Resultados obtidos dos TPD-NH₃.

| Amostra | ^a S ₁ μmol/g | ^a S ₂ μmol/g | ^c S _T μmol/g |
|-----------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Z22-SEED | 263 | 152 | 415 |
| Z22-02/S | 299 | 148 | 446 |
| Z22-04/S | 216 | 59 | 275 |
| Z22-08/S | 285 | 156 | 441 |
| Z22-10/S | 41 | 0 | 41 |
| Z22-12/S | 133 | 24 | 157 |
| Z22-04/A | 254 | 110 | 363 |
| Z22-04/AF | 243 | 131 | 373 |

^aS₁ = Sítios de acidez moderada (T = 100 a 350 °C);

^bS₂ = Sítios de acidez forte (T = 350 a 600 °C);

^cS_T = Acidez total (S₁ + S₂).

Craqueamento do n-hexano

A característica marcante das curvas de conversão de n-hexano (Figura 4) é que a amostra empregada como semente apresenta, praticamente o dobro da conversão alcançadas pelas demais amostras do estudo, apesar de algumas dessas amostras sintetizadas apresentaram acidez total similar (Z22-02/S, Z22-08/S, Z22-04/A e Z22-04/AF). Em materiais porosos não é somente a acidez que determina a performance catalítica, mas também o transporte de moléculas e a acessibilidade ao sistema de poros. As medidas de acidez com NH₃, parecem não detectarem problemas de acessibilidade nos poros da zeólita devido ao tamanho da molécula de NH₃ (cerca de 0,26nm). Por outro lado, a molécula de n-hexano possui um diâmetro cinético, em torno, de 0,43 nm, o que dificulta o acesso aos poros que possui algum tipo de restrição devido a defeitos estruturais. Dessa forma, a menor atividade dos materiais sintetizados com uso de metanol e sementes, pode ser atribuída a ser fenômeno, pois as medidas de adsorção de N₂ indicaram que essas amostras apresentam volumes de microporos de 30 a 60% inferiores aos da amostra semente, mesmo apresentando altas cristalinidades por DRX.

O perfil de perda de atividade com o tempo das amostras, indica que a desativação é muito lenta, sendo algo surpreendente para um catalisador com poros unidimensionais. Esse tipo de porosidade

apresenta uma forte tendência de desativação devido a obstrução da entrada dos poros pela deposição de materiais carbonáceos. Contudo, isto não foi observado nas amostras, a possível explicação para esse comportamento é a natureza siliciosa da zeólita ZSM-22. A baixa concentração de Al na rede dessa zeólita, gera uma acidez superficial mais distribuída (com sítios ácidos mais distantes) que dificultam as reações bimoleculares responsáveis pela deposição de coque e desativação dos catalisadores por bloqueio dos poros.

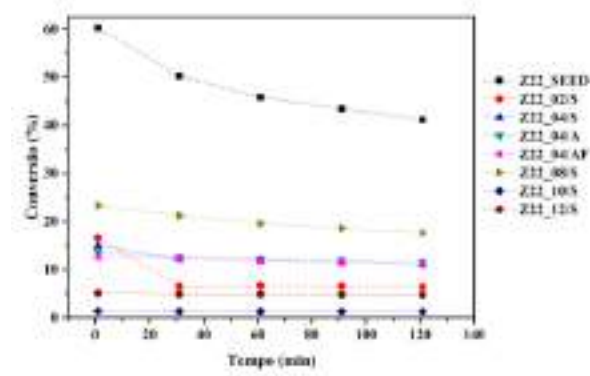


Figura 4. Conversão do n-hexano sobre as amostras de H-ZSM-22. Condições de reação: 550 °C, 1 atm.

Os resultados do craqueamento do n-hexano sobre as amostras de zeólita H-ZSM-22 apresentam alta seletividade para olefinas leves, especialmente propeno, resultado similar foi encontrado por Jamil e colaboradores[2]. A Figura 5 apresenta a conversão obtida para cada catalisador, a seletividade a moléculas pequenas (como propeno) é explicada pelo sistema de poros unidimensionais com anéis de 10 membros, que são apropriados para reações de seletividade de forma [13].

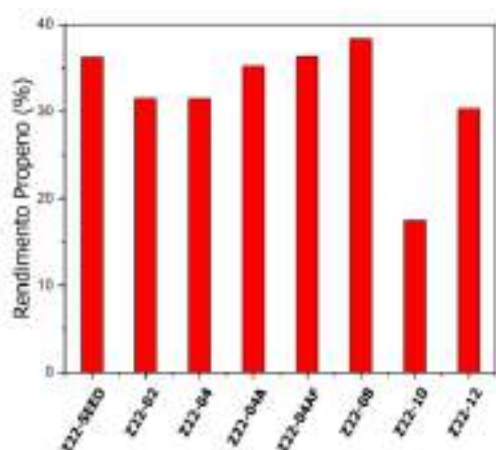


Figura 5. Rendimento percentual de propeno dos catalisadores de ZSM-22 sintetizados.

4. Conclusões

Nesse trabalho foi demonstrado que é possível se cristalizar a zeólita ZSM-22 com uso de sementes e com metanol como cosolvente em sistemas com e sem agitação durante o tratamento hidrotérmico. O emprego de agitação e menores concentrações de metanol geram uma rota de síntese rápida, com obtenção de amostras altamente cristalinas com cerca de 3 horas de cristalização, na temperatura de 170 °C e alcalinidade igual a 0,2.

As medidas de acidez por TPD de NH₃ indicam que muitos desses materiais apresentam acidez superficial similar as amostras obtidas pelas rotas convencionais com direcionadores orgânicos, como a amostra usada como sementes. Por outro lado, as propriedades texturais obtidas por adsorção/dessorção de N₂ indicam que os materiais obtidos por essa rota de síntese otimizada possuem defeitos estruturais e/ou materiais amorfos obstruindo parte dos microporos. Isso resulta numa performance catalítica, para a reação de craqueamento de n-hexano, inferior ao da amostra convencional. Portanto, é necessário se compreender melhor o processo de cristalização rápida da zeólita ZSM-22 com uso de metanol e sementes com objetivo de melhorar as propriedades texturais desses materiais, para se atingir um comportamento catalítico similar aos das amostras sintetizadas pelo método convencional com uso de direcionadores orgânicos.

5. Agradecimentos

A Universidade Federal de Alagoas, ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustível (ANP) e a Petróleo Brasileiros S.A. (PETROBRAS) pelo apoio financeiro.

6. Referências

- [1] A. Corma, F.V. Melo, L. Sauvanaud, F. Ortega, *Catal. Today* 107–108 (2005) 699–706.
- [2] A.K. Jamil, O. Muraza, M. Sanhoob, T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 110 (2014) 338–345.
- [3] G.T. Kokotailo, J.L. Schlenker, F.G. Dwyer, E.W. Valyocsik, *Zeolites* 5 (1985) 349–351.
- [4] A.K. Jamil, O. Muraza, *Microporous Mesoporous Mater.* 52 (2016) 130–139.
- [5] A.K. Jamil, O. Muraza, A.M. Al-Amer, *J. Ind.*

- Eng. Chem. 29 (2015) 112–119.
- [6] S. Teketel, W. Skistad, S. Benard, U. Olsbye, K.P. Lillerud, P. Beato, S. Svelle, ACS Catal. 2 (2012) 26–37.
- [7] S. Ernst, J. Weitkamp, J. Chem. Soc., Dalt. Trans. 48 (1989) 1879–1881.
- [8] D. Verboekend, K. Thomas, M. Milina, S. Mitchell, J. Perez-Ramirez, J.P. Gilson, Catal. Sci. Technol. 1 (2011) 1331–1335.
- [9] S. Parmar, K.K. Pant, M. John, K. Kumar, S.M. Pai, B.L. Newalkar, J. Mol. Catal. A Chem. 404–405 (2015) 47–56.
- [10] J.A. Martens, D. Verboekend, K. Thomas, G. Vanbutsele, J.-P. Gilson, J. Pérez-Ramírez, ChemSusChem 6 (2013) 421–425.
- [11] J. a. Martens, D. Verboekend, K. Thomas, G. Vanbutsele, J. Pérez-Ramírez, J.P. Gilson, Catal. Today 218–219 (2013) 135–142.
- [12] L. V Sousa, A.O.S. Silva, B.J.B. Silva, C.M. Teixeira, A.P. Arcanjo, R. Frety, J.G.A. Pacheco, Microporous Mesoporous Mater. 254 (2017) 192–200.
- [13] H. Abrevaya, in: J.C. and W.Y. Ruren Xu, Zi Gao (Ed.), Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, 2007, pp. 1244–1251.

NIÓBIO SULFATADO E APLICAÇÃO EM REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Natalia Rodrigues Marques Sturt, Sara Silveira Vieira, Flávia Cristina Camilo Moura*

Departamento de Química-Icex, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, Brasil

**E-mail: flaviamoura@ufmg.br*

Resumo

O óxido de nióbio hidratado (HY) foi modificação superficialmente com grupos sulfatos e foi observado um aumento de acidez no material que se mostrou muito ativo em reações de esterificação. O material foi caracterizado por adsorção/dessorção de N₂ apresentando área superficial específica de 140 m² g⁻¹ e diâmetro médio de poros de 3,6 nm. Redução a temperatura programada (TPR); espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR) e adsorção de piridina confirmaram a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. A atividade catalítica foi avaliada perante a conversão do ácido oleico com metanol para produção de oleato de metila. A quantificação foi realizada por RMN-¹H. O catalisador sulfatado foi eficiente para esterificação chegando a conversão de até 92%.

Palavras chave: catálise heterogênea, catalisador de nióbio, nióbio sulfatado, esterificação.

Abstract

Hydrated niobium oxide (HY) has been modified with sulfate groups. The material was characterized by adsorption/desorption of N₂ showing specific surface area of 140 m² g⁻¹ and average pore diameter of 3.6 nm. Programmed temperature reduction (TPR); infrared spectroscopy (FTIR-ATR) and pyridine adsorption confirmed the presence of Brønsted and Lewis acid sites. The catalytic activity was evaluated on the conversion of oleic acid with methanol to methyl oleate production. The quantification was performed by ¹H-NMR. The sulfated catalyst was efficient to esterification reactions showing up to 92% conversion.

Keywords: heterogeneous catalysis, niobium catalyst, sulfated niobium, esterification.

1. Introdução

Os materiais à base de nióbio têm recebido uma atenção crescente no campo da catálise heterogênea, dentre eles, o ácido nióbio, o pentóxido de nióbio e os óxidos mistos contendo nióbio foram estudados como catalisadores e suportes em muitas reações químicas importantes, especialmente quando são necessárias alta acidez e tolerância à água.[1-3] Uma característica desses materiais de nióbio é a presença de ambos os sítios ácidos de Brønsted e Lewis, o que torna seu uso interessante para diversas reações.[2,4]

Devido a preocupação com a diminuição dos combustíveis fósseis convencionais associado com o grande consumo e preocupação com a poluição ambiental, as fontes alternativas de energia vêm recebendo atenção.[5-8] Dentre estas fontes encontra-se o biodiesel que é um combustível alternativo produzido a partir de fontes renováveis através de reações de esterificação ou transesterificação.[5, 6, 9-12]

Normalmente na reação de esterificação são utilizados catalisadores ácidos minerais fortes como H_2SO_4 , HF e HNO_3 , porém, estes catalisadores são líquidos e inevitavelmente provocam muitos problemas, tais como corrosão de equipamento, dificuldade de separação dos produtos e poluição ambiental.[5, 10] Já os catalisadores ácidos sólidos são considerados como catalisadores ambientalmente amigáveis devido à fácil separação e recuperação, no entanto, eles possuem uma menor atividade catalítica em comparação com catalisadores homogêneos, o que faz com que novas pesquisas para o desenvolvimento de catalisadores com alta atividade catalítica e reutilização sejam necessários.[5,13]

Com isso, o objetivo desse trabalho foi a preparação e caracterização de um catalisador ácido sólido, bem como avaliação de seu desempenho na esterificação do ácido oleico com metanol como modelo de reação.

2. Experimental

2.1. Preparação e caracterização do material

Foi usado o nióbio comercial HY concedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Já o nióbio sulfatado foi preparado a partir da mistura com uma solução de H_2SO_4 (0,5 mol/L) sob refluxo a $80^\circ C$ por 3 horas, seguido de filtração e secagem em estufa. Posteriormente foi realizada a calcinação a $300^\circ C$ por 2 horas (300-HY/ SO_4^{2-}). Para comparar o

efeito da sulfatação sobre as propriedades catalíticas e estruturais, o nióbio puro, HY, foi calcinado a $300^\circ C$ (300-HY).

Os materiais foram caracterizados por adsorção/dessorção de nitrogênio em equipamento Autosorb-1, Quantachrome. A redução à temperatura programada (TPR), foi realizada num aparelho Chambet-3000 (Quantachrome), com detector TCD, corrente de 150 mA e atenuação de 16, sob fluxo de 22 mLmin^{-1} de uma mistura de 8% de H_2 em N_2 . Para identificação do grupo sulfato os espectros foram registrados na região de $1400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, resolução 4 cm^{-1} e 16 varreduras (Perkin Elmer modelo Frontier Single Range-MIR). As propriedades ácidas foram determinadas por infravermelho através da adsorção da molécula de piridina nos sítios ácidos do catalisador, onde as superfícies das amostras foram limpas através do aquecimento a $100^\circ C$ por 1h em fluxo de $N_2(g)$ seguida da a passagem de um fluxo de piridina por 2h a $50^\circ C$, após esse procedimento aumentou-se a temperatura para $100^\circ C$ sob fluxo de $N_2(g)$ durante 1h para remoção da piridina fisiossorbita, e só então o material foi analisado por infravermelho.

2.2. Testes catalíticos

Reações de produção de biodiesel por esterificação foram realizadas utilizando-se como reação modelo a conversão do ácido oleico a oleato de metila na presença de metanol. Os experimentos foram realizados em batelada a $100^\circ C$. Diferentes quantidades de ácido oleico foram adicionadas a 2,5 mL de metanol, de forma a alterar a razão ácido oleico/álcool.

Para se determinar a conversão, 1mL da mistura reacional foi recolhido e armazenado. Após completa evaporação do metanol, o produto da reação foi analisado por RMN de 1H em um espectrômetro Bruker DPX 200. Para calcular o rendimento da reação, uma curva de calibração foi construída usando oleato de metila puro e ácido oléico. O solvente utilizado foi o $CDCl_3$ contendo TMS (tetrametilsilano).

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterizações

Na Figura 1 está representada as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras que podem ser classificadas como sendo do tipo IV, onde todos os materiais apresentaram ciclo de histerese (H4) que é característico de material mesoporoso, além disso, a inclinação da isoterma com subida constante indica a presença de

mesoporos irregulares. Os materiais calcinados a 300°C apresentam um leve patamar entre 0,8 e 0,9 P/P_0 que é característico de isothermas do tipo IV, porém, voltam a subir, essa mudança no perfil pode ter ocorrido devido a uma organização da estrutura desses materiais decorrente do tratamento térmico que pode ter produzido mesoporos mais uniformes. É possível notar também a presença de microporos devido ao volume inicial de N_2 consumido, porém ao realizar o teste pelo método t-plot o volume de microporos é desprezível.

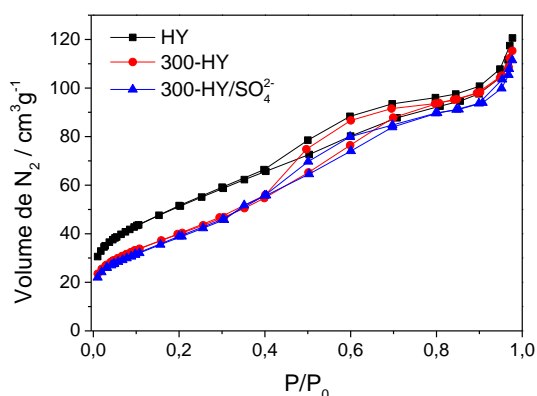


Figura 1. Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 dos materiais baseado em nióbio.

Analisando as propriedades texturais dos materiais apresentados na Tabela 1 observa-se que os valores de área superficial e volume de poros diminuem com a calcinação e sulfatação do material, porém o diâmetro médio dos poros calculado pelo método BJH de 3,6 nm, permaneceu constante para todos.

Tabela 1. Propriedades texturais dos materiais.

| Material | S_{BET} ($m^2.g^{-1}$) | Volume de poros ($cm^3.g^{-1}$) |
|---------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| HY | 182 | 0,139 |
| 300-HY | 144 | 0,136 |
| 300-HY/ SO_4^{2-} | 140 | 0,127 |

O diâmetro de poros encontrado para os materiais é um tamanho considerado ótimo para catálise, uma vez que permite a difusão de moléculas grandes, tais como a molécula do ácido oleico (2,3nm x 0,5nm), nesses poros e um maior acesso aos sítios ativos do material.

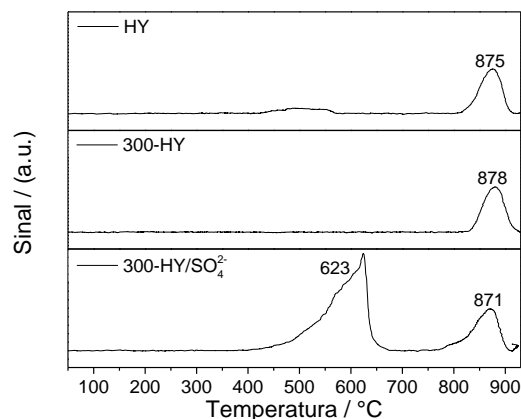


Figura 2. Perfis de redução em temperatura programada dos materiais.

A redução de espécies de nióbio estruturais (Nb_2O_5) ocorre a uma faixa de temperatura mais elevada como pode ser visto na Figura 2. A redução do nióbio ocorreu em 870°C que condiz com dados da literatura. [14-16] Na amostra sulfatada ($300-HY/SO_4^{2-}$), o pico largo de redução em aproximadamente 623°C pode ser atribuído à decomposição de espécies de sulfato em SO_2 e H_2S . [17-19] A inserção de grupos sulfatos também deslocou o pico de redução do nióbio para temperatura mais baixa indicando que pode existir uma forte interação entre os grupos de nióbio e sulfato.

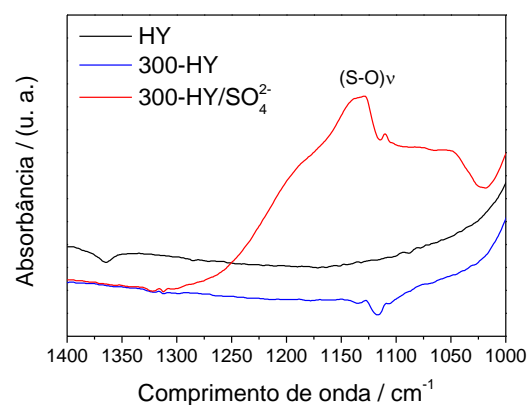


Figura 3. Identificação de grupos sulfatos por espectroscopia de infravermelho.

Os espectros de infravermelho apresentados na Figura 3 também comprovam a sulfatação através de um pico na região de 900-1340 cm^{-1} que são geralmente atribuídos ao alongamento simétrico e assimétrico das ligações S-O do HSO_5^- ou SO_4^{2-} . [20,21] Testes de quantificação dos grupos

sulfatos estão sendo realizados.

Para uma análise qualitativa dos sítios ácidos foi realizada adsorção de piridina seguida pela identificação via infravermelho na região de 1800-1400 cm^{-1} , cujos espectros são mostrados na Figura 4.

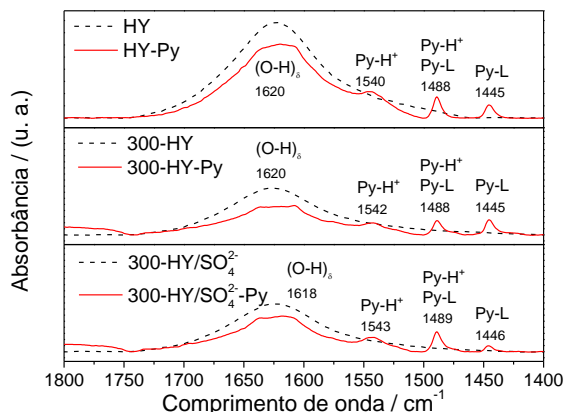


Figura 4. Identificação dos sítios ácidos de Brønsted (Py-H^+) e Lewis (Py-L) via infravermelho.

Observa-se que todos os materiais apresentaram sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. As bandas relativas à formação do íon piridinium devido à adsorção de piridina em sítios ácidos de Brønsted, indicados por Py-H^+ encontram-se entre 1545-1555 cm^{-1} . As bandas atribuída a coordenação da piridina com os sítios ácidos de Lewis por transferência de elétrons estão entre 1435-1455 cm^{-1} , indicado por Py-L . Em aproximadamente 1490 cm^{-1} observa-se, ainda, uma banda correspondente tanto à espécie de piridina coordenada quanto a piridina protonada.[22,23]

Pela deconvolução por curvas gaussianas é possível fazer a relação entre as intensidades das bandas em 1540 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} referentes aos sítios de Brønsted e de Lewis (I_B/I_L), onde encontra-se um valor de 1, 11 para a HY, 0, 71 para a 300-HY e de 1,99 para o material sulfatado (300-HY/ SO_4^{2-}). A calcinação do material de partida promoveu a redução dos sítios de Brønsted devido a remoção das hidroxilas superficiais, enquanto que a sulfatação promoveu um aumento desses sítios.

3.2. Testes catalíticos

O catalisador 300-HY/ SO_4^{2-} foi avaliado frente ao seu desempenho na reação de esterificação do ácido oleico. Como a reação de esterificação pode ser afetada por diversos fatores como relação de

álcool em óleo, concentração do catalisador, temperatura de reação, tempo de reação e velocidade de agitação [24,25], variou-se essas condições de modo a otimizar o desempenho desse material frente essa reação (Figura 5).

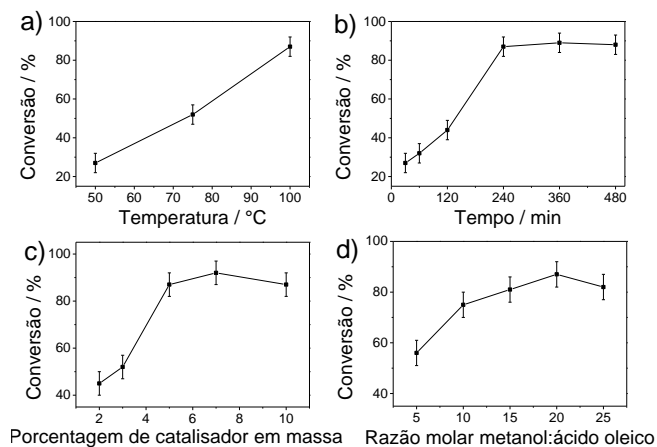


Figura 5. Efeito da reação de esterificação do ácido oleico com metanol do catalisador 300-HY/ SO_4^{2-} a) temperatura (5% de catalisador, razão molar metanol/ácido oleico 1:20 e 4 horas de reação); b) tempo (5% de catalisador, razão molar metanol/ácido oleico 1:20 e 100°C); c) quantidade de catalisador (razão molar metanol/ácido oleico 1:20, 4 horas de reação e 100°C) e d) razão molar de metanol/ácido oleico (5% de catalisador, 4 horas de reação, 100°C).

Avaliando esses quatro parâmetros (temperatura, tempo, quantidade de catalisador e razão molar) obteve-se a melhor conversão, cerca de 92%, na temperatura de 100°C com quatro horas de reação usando 5% ou 7% de catalisador e na razão molar de ácido oleico/metanol de 1:20.

A capacidade de reuso foi avaliada na razão molar de 1:20 com 5% de catalisador e 4 horas de reação para o material 300-HY/ SO_4^{2-} e para efeitos de comparação avaliou-se também o 300-HY.

Após cada uso dos catalisadores foram realizadas tríplexes lavagens com metanol e posteriormente secagem a 80°C por 12h. Observa-se na Figura 6 que houve uma perda de cerca de 24% de conversão no primeiro reuso, chegando a 70% de conversão, e uma conversão de 45% no segundo reuso. Do terceiro reuso em diante a conversão permaneceu constante, cerca de 17-22%.

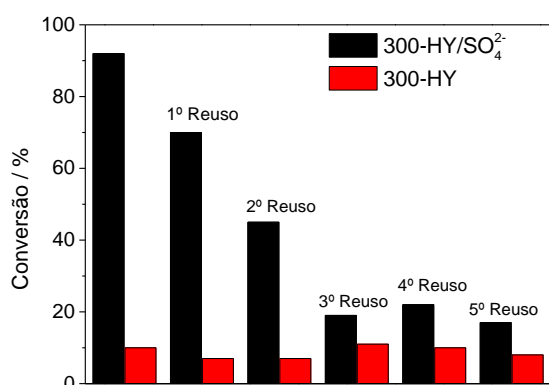


Figura 6. Capacidade de reuso e conversão dos catalisadores 300-HY e 300-HY/SO₄²⁻ na reação de esterificação.

O infravermelho dos catalisadores após os cinco reusos (Figura 7) mostra que a perda de atividade do catalisador pode estar associada a obstrução dos poros por moléculas de ácido oleico e oleato de metila adsorvidas na superfície dos mesmos, o que deixa os sítios ácidos do catalisador inacessíveis. Dessa maneira, novas maneiras de lavagem para o reuso desse material estão sendo testadas.

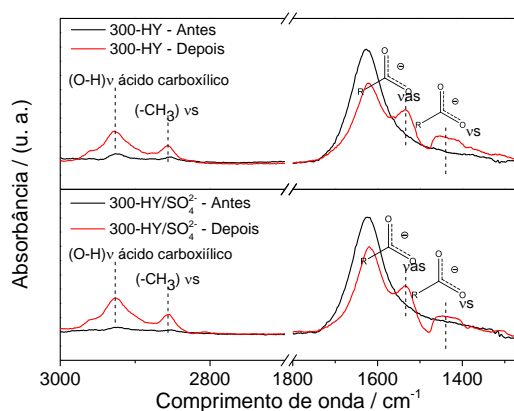


Figura 7. Espectros de infravermelho dos catalisadores 300-HY e 300-HY/SO₄²⁻ antes e depois da reação de esterificação.

4. Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que a sulfatação do nióbio não afetou significativamente a área superficial do material 300-HY/SO₄²⁻ (140 m² g⁻¹) nem seu tamanho médio de poros que foi de 3,6 nm, valor esse que permite a acessibilidade de moléculas grandes tal como a molécula de ácido oleico. Além disso, a modificação com grupos sulfatos promoveu um aumento da acidez de Brønsted, o que levou a maiores conversões, chegando a valores de até 92% dependendo das

condições utilizadas. Os resultados mostram que o material preparado através dessa rota de síntese é um material promissor para ser utilizado em reações que necessitem de elevada acidez de Brønsted.

5. Agradecimentos

Os autores desse trabalho agradecem ao INCT-Midas. Aos órgãos de fomento CAPES, FAPEMIG e CNPq. A CBMM pelas amostras de óxido de nióbio hidratado.

6. Referências

- [1] R. Turco, A. Aronne, P. Carniti, A. Gervasini, L. Minieri, P. Pernice, R. Tesser, R. Vitiello, M. Di Serio, *Catalysis Today*, 254 (2015) 99-103.
- [2] H.S. Oliveira, L.D. Almeida, V.A.A. De Freitas, F.C.C. Moura, P.P. Souza, L.C.A. Oliveira, *Catalysis Today*, 240 (2015) 176-181.
- [3] L.C.A. Oliveira, M. Gonçalves, M.C. Guerreiro, T.C. Ramalho, J.D. Fabris, M.C. Pereira, K. Sapag, *Applied Catalysis A: General*, 316 (2007) 117-124.
- [4] M.I. De Sairre, É.S. Bronze-Uhle, P.M. Donate, *Tetrahedron Letters*, 46 (2005) 2705-2708.
- [5] B. Zhen, H. Li, Q. Jiao, Y. Li, Q. Wu, Y. Zhang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 10374-10380.
- [6] Y. Pan, A. Alam, Z. Wang, J. Wu, Y. Zhang, Z. Yuan, *Bioresource Technology*, 220 (2016) 543-548.
- [7] M. Banchemo, G. Gozzelino, *Chemical Engineering Research and Design*, 100 (2015) 292-301.
- [8] J. De Araújo Gonçalves, A.L.D. Ramos, L.L.L. Rocha, A.K. Domingos, R.S. Monteiro, J.S. Peres, N.C. Furtado, C.A. Taft, D.A.G. Aranda, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 24 (2011) 54-64.
- [9] P. Yin, L. Chen, Z. Wang, R. Qu, X. Liu, S. Ren, *Bioresource Technology*, 110 (2012) 258-263.
- [10] L. Zhang, Y. Cui, C. Zhang, L. Wang, H. Wan, G. Guan, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 16590-16596.
- [11] A.M. Doyle, T.M. Albayati, A.S. Abbas, Z.T. Alismaeel, *Renewable Energy*, 97 (2016) 19-23.
- [12] Y. Li, S. Hu, J. Cheng, W. Lou, *Chinese Journal of Catalysis*, 35 (2014) 396-406.
- [13] T. Liu, Z. Li, W. Li, C. Shi, Y. Wang, *Bioresource Technology*, 133 (2013) 618-621.
- [14] M. Ziolek, I. Sobczak, *Catalysis Today*, 285 (2017) 211-225.

- [15] A. Ramanathan, R. Maheswari, D.H. Barich, B. Subramaniam, *Microporous and Mesoporous Materials*, 190 (2014) 240–247.
- [16] F.M.T. Mendes, C.A. Perez, R.R. Soares, F.B. Noronha, M. Schmal, *Catalysis Today*, 78 (2003) 449–458.
- [17] J. Arfaoui, L.K. Boudali, A. Ghorbel, *Applied Clay Science*, 48 (2010) 171–178.
- [18] B.-Q. Xu, W.M.H. Sachtler, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 112 (1997) 229–240.
- [19] L. Gu, X. Chen, Y. Zhou, Q. Zhu, H. Huang, H. Lu, *Chinese Journal of Catalysis*, 38 (2017) 607–615.
- [20] Y. Ren, L. Lin, J. Ma, J. Yang, J. Feng, Z. Fan, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165 (2015) 572–578.
- [21] P.Y. Zheng, C.C. Ye, X.S. Wang, K.F. Chen, Q.F. An, K.R. Lee, C.J. Gao, *Journal of Membrane Science*, 510 (2016) 220–228.
- [22] M.I. Zaki, M.A. Hasan, F.A. Al-Sagheer, L. Pasupulety, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 190 (2001) 261–274.
- [23] E. Selli, L. Forni, *Microporous and Mesoporous Materials*, 31 (1999) 129–140.
- [24] S. Soltani, U. Rashid, S.I. Al-Resayes, I.A. Nehdi, *Energy Conversion and Management*, 141 (2017) 183–205.
- [25] A. Alegría, J. Cuellar, *Applied Catalysis B: Environmental*, 179 (2015) 530–541.

DESARROLLO DE CATALIZADORES DE Rh Y DE Co PARA EL REFORMADO SECO Y COMBINADO DE BIOGÁS

Andrea Navarro-Puyuelo*, Inés Rejero, Ainara Moral, Fernando Bimbela, Luis M. Gandía

Grupo de Reactores Químicos y Procesos para la Valorización de Recursos Renovables, Institute for Advanced Materials (InaMat), Universidad Pública de Navarra, Pamplona, España.

**E-mail: andrea.navarro@unavarra.es*

Resumen

Se han estudiado los procesos de reformado seco y combinado con oxígeno (“oxy-CO₂”) de biogás para la producción de gas de síntesis en presencia de catalizadores de 0,5 % Rh/Al₂O₃ y 15 % Co/Al₂O₃, utilizando dos alúminas comerciales diferentes como soporte de los catalizadores. Se ha variado la relación O₂/CH₄ en la alimentación entre 0 y 0,12 operando el reactor a 700 °C y una velocidad espacial de 150 L N CH₄/(g_{cat}·h). Los catalizadores de Rh presentaron una notable actividad y estabilidad tanto en reformado seco como combinado, obteniéndose mayores valores de conversión de CH₄, rendimiento a H₂ y relación H₂/CO al aumentar la relación O₂/CH₄ alimentada. En condiciones de reformado seco, uno de los catalizadores de Co presentó unos resultados de actividad similares a los obtenidos con Rh, mientras que el otro se desactivó desde los primeros instantes de reacción. Estos resultados podrían atribuirse a las diferencias en la interacción metal-soporte que se infieren a partir de la caracterización. Por otro lado, al llevar a cabo procesos de reformado combinado con catalizadores de Co, éstos mostraron una rápida desactivación, que podría deberse a la reoxidación del metal.

Palabras clave: Reformado de biogás, gas de síntesis, reformado “oxy-CO₂”, catalizadores de Rh, catalizadores de Co.

Abstract

Syngas production by means of dry reforming and combined reforming with oxygen (“oxy-CO₂”) of biogas has been studied with 0.5 % Rh/Al₂O₃ and 15 % Co/Al₂O₃ catalysts, using two different commercial aluminas as catalyst supports. Different O₂/CH₄ ratios (between 0 and 0.12) have been tested at reaction temperature of 700 °C and a gas hourly space velocity of 150 L N CH₄/(g_{cat}·h). Rh catalysts presented a notable activity and stability both under dry and oxy-CO₂ reforming reaction conditions, attaining higher CH₄ conversions, H₂ yields and H₂/CO ratios when the O₂/CH₄ ratio was increased. In biogas dry reforming, one of the Co catalysts presented similar results to those obtained with Rh catalysts, whilst the other one presented a rapid deactivation. These results could be due to the different metal-support interactions inferred on the basis of the catalysts’ characterization. Regarding biogas oxy-CO₂ reforming with Co catalysts, these underwent a rapid deactivation that could be due to metal reoxidation.

Keywords: Biogas reforming, syngas, oxy-CO₂ reforming, Rh catalysts, Co catalysts.

1. Introducción

El tratamiento de los residuos sólidos orgánicos, como los residuos sólidos municipales en vertederos, las deyecciones de ganado o las aguas residuales urbanas mediante tecnologías de digestión anaeróbica ha provocado un aumento en la producción de biogás, una mezcla gaseosa compuesta principalmente por CH_4 y CO_2 . Dentro de las diferentes alternativas existentes para su aprovechamiento, una de las más prometedoras es el reformado de biogás para la obtención de gas de síntesis, y más concretamente, el reformado seco que permite la valoración simultánea del CH_4 y CO_2 . El gas de síntesis, compuesto por una mezcla de H_2 y CO , es utilizado en la industria como producto intermedio para la obtención de otros productos químicos de interés, como metanol, dimetil éter o hidrocarburos líquidos, mediante la síntesis de Fischer-Tropsch [1].

En la bibliografía se dispone de numerosos trabajos en los que se describe la utilización de catalizadores de Ni y Co en procesos de reformado seco, debido a su alta actividad y su moderado coste. Sin embargo, uno de los grandes inconvenientes de estos catalizadores es su rápida desactivación por depósitos de coque. Una alternativa es el desarrollo de catalizadores de metales nobles, como Rh, que presentan una elevada actividad específica y mayor resistencia a la coquización [2].

Si bien el proceso de reformado seco es la ruta directa para la obtención de gas de síntesis a partir de biogás, se están considerando alternativas a fin de superar algunas de sus características, como son la fuerte endotermicidad de la reacción y la rápida desactivación del catalizador por depósitos de coque. Una de estas estrategias consiste en acoplar el reformado seco con la oxidación parcial de metano mediante la incorporación a la alimentación de pequeñas cantidades de O_2 , proceso que se denomina habitualmente reformado combinado u “oxy- CO_2 reforming” [3]. En trabajos previos del grupo de investigación, se realizó un estudio preliminar de la utilización de catalizadores de Rh en procesos de reformado combinado de tipo oxy- CO_2 , con resultados muy prometedores [4].

El objetivo general de este trabajo es el estudio de catalizadores de Co y de Rh para la producción de gas de síntesis a partir de biogás mediante procesos de reformado seco y de reformado combinado de tipo oxy- CO_2 . Entre los objetivos específicos se incluyen estudiar el efecto de la naturaleza del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el de la concentración de O_2 en la alimentación sobre la actividad, selectividad a gas de síntesis y estabilidad del catalizador.

2. Experimental

2.1. Preparación y caracterización de catalizadores.

Para este estudio se prepararon cuatro catalizadores por el método de impregnación a humedad incipiente, utilizando como soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Spheralite 505 de Procatalyse y una alúmina de Alfa Aesar. Ambos soportes se molieron y tamizaron para conseguir una distribución de tamaños de partícula comprendida entre 100 y 200 μm .

Por un lado se prepararon dos catalizadores de 0,5 % Rh/ Al_2O_3 con las alúminas Spheralite y Alfa Aesar, denominados *Rh Sph* y *Rh AA* respectivamente. Antes de la etapa de impregnación, ambos soportes se acondicionaron mediante una calcinación previa en mufla durante 6 h a 750 °C. Para la impregnación se utilizó como precursor del rodio una disolución de nitrato de Rh (III) (Acros Organics), conteniendo un 10 % (m/v) de Rh en 20-25 % de ácido nítrico. Los sólidos obtenidos se secaron a 105 °C, sin efectuar ningún tratamiento posterior.

Por otro lado, se prepararon dos catalizadores de Co a partir de ambos soportes, que consistieron en un 15 % Co/ Al_2O_3 , nombrados *Co Sph* y *Co AA*. En este caso, los soportes se acondicionaron con una calcinación en mufla durante 4 h a 500 °C. El precursor de Co utilizado fue un nitrato de Co (III) hexahidratado (Acros Organics). Los sólidos se secaron a 105 °C y se calcinaron posteriormente a 500 °C durante 4 h.

Se utilizaron diferentes técnicas para la caracterización físico-química de los catalizadores, entre las que se incluyen ensayos de adsorción física de N_2 , reducción programada en rampa de temperatura (RTP), quimisorción de CO por pulsos, análisis por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión combinada con espectrometría de energía dispersiva de rayos X (TEM-EDS).

Los ensayos de adsorción física de N_2 se realizaron en un analizador volumétrico estático Micromeritics GEMINI V 2380 a la temperatura del nitrógeno líquido y con un pretratamiento de muestra a 200 °C durante 2 h, haciendo pasar una corriente de N_2 .

Los análisis de RTP se llevaron a cabo en un analizador automático AUTOCHEM II 2920 de Micromeritics, reduciendo las muestras desde temperatura ambiente hasta 950 °C bajo una atmósfera reductora de H_2 diluido en Ar (5 % H_2). En este mismo equipo se realizaron los ensayos de quimisorción de CO por pulsos a temperatura

ambiente con una mezcla 10 % de CO en He. En este caso, las muestras se redujeron previamente siguiendo los mismos protocolos de activación previos empleados en los ensayos catalíticos.

2.2. Ensayos de actividad catalítica.

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo (8 mm de diámetro interno) que opera en lecho fijo a presión atmosférica. Los análisis se realizaron en línea mediante un cromatógrafo de gases Agilent 6890 N, que cuenta con dos columnas cromatográficas conectadas en serie, una HayeSep Q Agilent J&W GC y una MolSieve 5A, y con un detector de conductividad térmica (TCD). Dichos análisis se llevaron a cabo a una temperatura constante de 85 °C en un tiempo de 5 min. En todos los casos, se trabajó con un lecho catalítico compuesto por una mezcla de 0,02 g de catalizador y 1 g de relleno inerte (α -Al₂O₃ comercial, Strem Chemicals).

Las reacciones se llevaron a cabo a 700 °C con relaciones molares O₂/CH₄ en la alimentación comprendidas entre 0 y 0,12 y a una velocidad espacial de 150 L N CH₄/(g_{cat}·h). La temperatura de reacción se alcanzó mediante una rampa de temperatura de 10 °C/min bajo un flujo de He. A continuación, en el caso de los catalizadores de Rh se mantuvo la temperatura de reacción durante 30 min en presencia de He, mientras que para los catalizadores de Co fue necesaria una etapa de reducción previa, para lo cual la temperatura se mantuvo a 700 °C durante 2 h haciendo pasar una corriente de H₂ y posteriormente una corriente de He durante 1 h. La alimentación para los dos tipos de catalizadores consistió en una mezcla certificada de gases compuesta por 54 % CH₄, 40 % CO₂ y 6 % N₂, añadiendo aire sintético (21 % O₂) en los casos de reformado de tipo oxy-CO₂.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los catalizadores.

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos por adsorción física de N₂, donde S_{BET} se refiere a la superficie específica determinada mediante el método BET, V_p es el volumen de poro específico total y D_p el diámetro promedio de poro determinados por el método BJH. Puede observarse que todos los catalizadores presentan resultados similares de área superficial (entre 200 y 170 m²/g), volumen de poro (0.59-0.36 cm³/g) y diámetro promedio de poro (8-5 nm).

En la Figura 1 se representan los perfiles RTP de los catalizadores *Co Sph* y *Co AA*. Puede verse que dichos perfiles presentan un pico a temperaturas relativamente bajas, en torno a 300 °C, y otro más

ancho a mayor temperatura, en torno a 400-600 °C. Las características de los picos en ambos catalizadores difieren lo que podría sugerir una diferente distribución de especies con alto y bajo grado de interacción del metal con el soporte. En el caso de *Co AA* se aprecia un mayor consumo de H₂ en el intervalo de altas temperaturas de reducción en comparación con *Co Sph*. Por lo que respecta a los catalizadores *Rh Sph* y *Rh AA* no se observaron consumos apreciables de H₂ debidos a la reducción de especies de Rh oxidado, en concordancia con la naturaleza de metal noble y la baja cantidad del metal presente en los catalizadores (0,5 %).

Tabla 1. Resultados de adsorción física de N₂.

| Muestra | S _{BET} (m ² /g) | V _p (cm ³ /g) | D _p (nm) |
|---------|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| Rh Sph | 167 | 0,45 | 7,5 |
| Rh AA | 200 | 0,59 | 8,1 |
| Co Sph | 186 | 0,36 | 5,3 |
| Co AA | 186 | 0,53 | 7,4 |

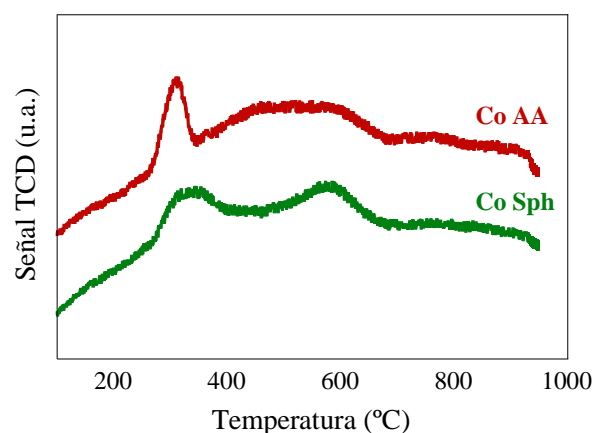


Figura 1. Perfiles de RTP de *Co AA* y *Co Sph*.

En cuanto a los ensayos de quimisorción de CO, en la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos de dispersión metálica y área de superficie metálica.

Tabla 2. Resultados de quimisorción de CO.

| Muestra | Dispersión metálica (%) | Superficie metálica (m ² /g _{metal}) | D _p metálico (nm) |
|---------|-------------------------|---|------------------------------|
| Rh Sph | 32,7 | 144 | 3 |
| Rh AA | 51,9 | 229 | 2 |
| Co Sph | 1,1 | 7 | 69 |
| Co AA | 2,1 | 14 | 51 |

Los catalizadores de Co presentaron en ambos casos valores de dispersión y superficie metálicas bajos, así como unos diámetros de cristales de metal altos, que pueden deberse a la relativamente

alta carga de metal. Por otro lado, se pueden observar unos valores de dispersión notablemente altos para *Rh Sph* y especialmente *Rh AA*, obteniéndose en ambos casos un diámetro de cristales de metal similares.

3.2. Ensayos de actividad catalítica.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de actividad catalítica en condiciones de reformado seco y de reformado tipo oxy-CO₂.

3.2.1. Ensayos en condiciones de reformado seco.

En la Figura 2 se presentan los resultados de la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de CH₄ obtenida con los catalizadores en los experimentos realizados en condiciones de reformado seco.

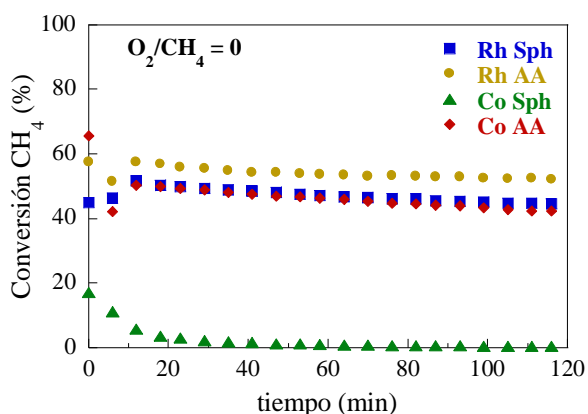


Figura 2. Evolución de la conversión de CH₄ con el tiempo en condiciones de reformado seco.

Puede observarse que los catalizadores *Rh Sph*, *Rh AA* y *Co AA* presentan un comportamiento similar, con un ligero descenso en la actividad catalítica a lo largo del tiempo y con unos valores finales tras 2 h en torno al 45 % de conversión de CH₄, si bien el catalizador *Rh AA* obtiene unos resultados ligeramente superiores, que podrían deberse a la muy alta dispersión metálica de este catalizador. Esta tendencia se mantiene tanto para la conversión de CO₂ (logrando valores en torno al 69 %), como para los rendimientos a H₂ (45 %) y a CO (55 %) para los catalizadores *Rh Sph*, *Rh AA* y *Co AA*. Por otro lado, el catalizador *Co Sph* sufre una rápida desactivación, resultando prácticamente inactivo tras tan solo 20 min de reacción. Resulta muy chocante que los catalizadores Co/Al₂O₃ presenten un comportamiento tan diferente. Dadas las condiciones de reformado seco, es muy probable que la principal causa de la desactivación sea el depósito de coque. Una posible explicación podría basarse en el hecho de que un menor grado de reducción, asociado a una mayor interacción del Co con la alúmina en *Co Sph* diera lugar a una

formación de coque más rápida o bien a un tipo de coque encapsulante con efectos más negativos sobre la actividad del catalizador.

Para los tres catalizadores que han presentado actividad en los ensayos de reformado seco, se ha representado en la Figura 3 la evolución la relación H₂/CO con el tiempo. Los dos catalizadores de Rh (*Rh Sph* y *Rh AA*) proporcionan valores estables de la relación H₂/CO que están muy próximos a 1, en concordancia con la estequiometría del proceso de reformado seco de metano. Por otro lado, al utilizar *Co AA* se observa una leve aunque paulatina disminución de la relación H₂/CO hasta alcanzar valores de 0,85 aproximadamente.

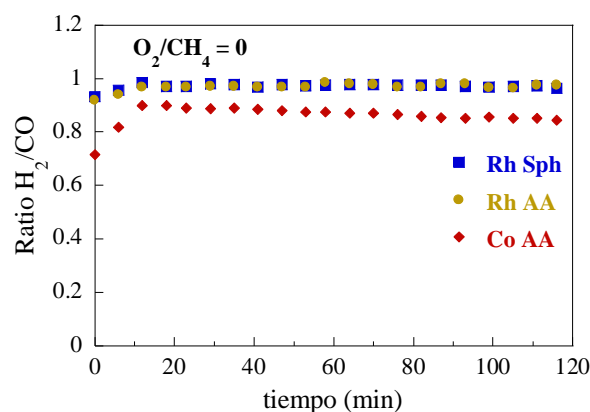


Figura 3. Evolución de la relación H₂/CO con el tiempo en condiciones de reformado seco.

3.2.2. Ensayos en condiciones de reformado combinado.

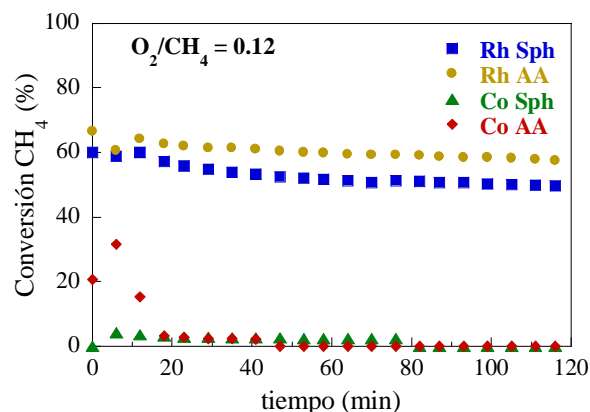


Figura 4. Evolución de la conversión de CH₄ con el tiempo en condiciones de reformado combinado con O₂/CH₄ = 0,12.

La evolución de la conversión de CH₄ a lo largo del tiempo para las reacciones de reformado combinado con una relación O₂/CH₄ en la alimentación de 0,12 se presenta en la Figura 4. Esta relación es tan solo muy ligeramente inferior a la que corresponde a la cantidad de oxígeno teóricamente capaz de reaccionar mediante oxidación parcial con el excedente de metano del

biogás una vez reaccionado con el CO₂ presente mediante reformado seco.

En este caso, los catalizadores *Rh Sph* y *Rh AA* presentaron un aumento en la conversión de CH₄ (valores tras 2 h del 55 %) con respecto a los resultados obtenidos en reformado seco (45 %), si bien se vuelve a apreciar un ligero descenso de la actividad catalítica. El catalizador *Rh AA* sigue proporcionando unos resultados ligeramente superiores con respecto a su homólogo *Rh Sph*, que, como se ha comentado previamente, podrían deberse a su mayor dispersión metálica. Asimismo, se ha observado un aumento en el rendimiento a H₂ (50 % frente a 45 %) y en la relación H₂/CO (1,2), mientras que la conversión de CO₂ (45 %) y el rendimiento a CO (52 %) disminuyen, hecho que cabe atribuir a la oxidación de parte del metano alimentado. En cuanto a los catalizadores de Co, el catalizador *Co Sph* no presentó actividad alguna a lo largo de las 2 h de reacción, mientras que con *Co AA* solo se observó actividad en los instantes iniciales, si bien se desactivó rápidamente. Este comportamiento puede deberse a que en las condiciones de reacción de reformado tipo oxy-CO₂ esté teniendo lugar la re-oxidación de parte del cobalto presente en el catalizador, dejando así de ser activo para catalizar las reacciones de reformado seco y de oxidación parcial del metano.

Con el fin de mejorar los resultados obtenidos se plantea identificar unas condiciones de reacción más adecuadas para preservar la función metálica del Co, especialmente trabajar con temperaturas de reacción más elevadas con el fin de que el metano pueda competir con el oxígeno para dar lugar a su oxidación parcial en lugar de reaccionar con el Co para producir óxido de Co.

4. Conclusiones

Los catalizadores *Rh Sph*, *Rh AA* y *Co AA* han presentado una notable actividad y estabilidad en la reacción de reformado seco, alcanzándose, en el caso de los dos primeros, valores para la relación H₂/CO cercanos a la unidad, y que se corresponden con el valor estequiométrico para dicha reacción. Por otro lado, el catalizador *Co Sph* se desactivó desde los primeros instantes de la reacción.

El reformado combinado de biogás con catalizadores de Rh permite aumentar la conversión de CH₄, el rendimiento a H₂ y la relación H₂/CO, manteniendo a su vez una buena estabilidad catalítica y valores de conversión de CO₂. Sin embargo, la utilización de catalizadores de Co en presencia de O₂ provoca su rápida desactivación debido probablemente a la re-

oxidación del metal.

5. Agradecimientos

Los autores desean expresar su gratitud al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) (ENE2015-66975-C3) y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) por la financiación del presente trabajo, así como por la ayuda pre-doctoral para la Formación de Personal Investigador concedida a Andrea Navarro (BES-2016-077866). Los autores también desean agradecer a la Universidad Pública de Navarra la Ayuda Posdoctoral concedida al Grupo de Reactores Químicos y Procesos para la Valorización de Recursos Renovables que ha permitido la contratación de la Dra. Inés Reyero.

6. Referencias

- [1] W.M. Budzianowski, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54 (2016) 1148-1171.
- [2] Q. Zhu, X. Zhao, Y. Deng, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 13 (2004) 191-208.
- [3] T.V. Choudhary, V.R. Choudhary, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 1828-1847.
- [4] A. Moral, I. Reyero, C. Alfaro, F. Bimbela, L.M. Gandía, *Catalysis Today*, 299 (2018) 280-288.

CATALIZADORES DE Ag e In DERIVADOS DEL Zr-MOF UiO-66 PARA LA OXIDACIÓN DE MONOXIDO DE CARBONO

Luis A. Lozano, Maria A. Ulla, Juan M. Zamaro*

Laboratorio de Fisicoquímica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-CONICET), Santa Fe (3000), Argentina

**E-mail: zamaro@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

En este trabajo se presenta en primera instancia una optimización de la obtención del Zr-MOF UiO-66 en condiciones eco-sustentables utilizando acetona como solvente de síntesis en remplazo de la tradicional, costosa y tóxica N,N-Dimetilformamida (DMF). Las caracterizaciones (XRD, SEM, BET), indican que se obtuvo un MOF con elevada cristalinidad, con nanocristales de unos 150 nm, alta superficie específica (1299 cm³/g) y buena estabilidad térmica. Posteriormente, los cristales del MOF sintetizado se utilizaron como molde para la obtención de catalizadores de Ag e In, que se ensayaron en la oxidación de CO a modo de ensayo test. Se obtuvo el sistema Ag/t-ZrO₂ (t: fase tetragonal) que fue activo y estable en reacción, como así también el sistema In/t-ZrO₂, que presentó una actividad algo menor. El estudio aporta información sobre la formación y características fisicoquímicas de nuevos sistemas de metal no noble/t-ZrO₂, mediante el empleo de este MOF como plantilla y el análisis de su potencial utilización como catalizadores heterogéneos de oxidación.

Palabras clave: MOF, Síntesis solvotérmica, Circonia, Ag/ZrO₂, In/ZrO₂, Catalizador, oxidación de CO.

Abstract

In this work, we first presents the obtention of the Zr-MOF UiO-66 under eco-sustainable conditions using acetone as synthesis solvent in replacement of traditional, expensive and toxic N,N-Dimethylformamide (DMF). The characterizations (XRD, SEM, BET) indicate that an MOF with high crystallinity, with nanocrystals of about 150 nm, high specific surface area (1299 cm³/g) and good thermal stability was obtained. Subsequently, the crystals of this MOF were used as a template to obtain Ag and In catalysts, which were studied in the oxidation of CO as a reaction test. We obtained the Ag/t-ZrO₂ system (t: tetragonal phase) that was active and stable in reaction, as well as the In/t-ZrO₂ system, which showed something low activity. The study provides information on the formation and physicochemical characteristics of new non noble metal-ZrO₂ systems, by using this MOF as a template and the analysis of its potential performance as heterogeneous oxidation catalysts.

Keywords: MOF, Solvothermal synthesis, Zirconia, Ag/ZrO₂, In/ZrO₂, Catalyst, CO oxidation.

1. Introducción

Las redes metal-orgánicas o *metal-organic frameworks* (MOFs) son una nueva clase de sólidos cristalinos porosos que están siendo investigados en diversas aplicaciones, como adsorción, separación, almacenamiento de gases y catálisis, entre otras [1]. Dentro de esta clase de materiales se encuentra el UiO-66, que consiste en una estructura con arreglos de átomos de Zr ligados entre sí por moléculas de Bencendicarboxilato (BDC). Este Zr-MOF fue sintetizado por primera vez en 2008 [1] y tradicionalmente se obtiene mediante tratamientos solvotérmicos a 120 °C en N,N-Dimetilformamida (DMF) como solvente [1-2]. Este último al ser tóxico y caro, incentiva a encontrar rutas de síntesis más ecológicas y económicamente sustentables. Con esta premisa analizamos los protocolos de síntesis de este MOF buscando condiciones más suaves de tratamiento solvotérmico y el reemplazando de la DMF.

Por otra parte, la oxidación de CO es una reacción importante en muchos procesos industriales y de connotación ambiental, dada la alta toxicidad de este gas y su papel contraproducente en electrocatalizadores de celdas para la producción de energía a partir del H₂. Para esta reacción se han propuesto formulaciones con diversos metales nobles como Pt, Pd, Ru, Rh, Au, y también no nobles como Cu, Ce, Co, Mg [3]. Asimismo, se ha remarcado la potencialidad de catalizadores de Ag, que han demostrado buena actividad catalítica y factores influyentes como métodos de preparación, activación y soportes [4]. Similarmente, el In (como óxido de indio), también ha demostrado actividad oxidativa de CO; sin embargo se encuentran pocos estudios para este fin [5].

Recientemente, se han utilizado MOFs como moldes (*templates*) y/o precursores, que mediante su descomposición, generan especies metálicas y óxidos bien dispersos con nanoestructuras porosas uniformes [6, 7]. El empleo de esta estrategia para obtener un soporte catalítico es interesante en comparación con los óxidos metálicos tradicionales. Las altas superficies específicas del UiO-66 permitirían lograr una buena dispersión de precursores metálicos en la etapa de impregnación. Luego, al calcinar y colapsar el MOF, esto llevaría a una alta dispersión de los metales incorporados y en íntimo contacto con el soporte inorgánico.

En este trabajo se muestra la obtención de UiO-66 reemplazando DMF por acetona y a 80 °C y posteriormente se explora su empleo como molde precursor de ZrO₂ modificado con especies de plata e indio que son analizados como catalizadores para la oxidación de CO.

2. Experimental

2.1. Reactivos

Se utilizó BDC (bencendicarboxilato, Aldrich), ZrCl₄ (Aldrich) y acetona (Cicarelli pro-análisis) para la obtención del UiO-66. Como precursores de las especies activas se emplearon AgNO₃ (Andes laboratorio) e In(NO₃)₃ hidratado (Aldrich).

2.2. UiO-66. Síntesis modificada

Se obtuvo una mezcla con cantidades equimolares de BDC y ZrCl₄ en acetona, en una relación molar BDC:ZrCl₄:acetona 1:1:1622, y se homogenizó por 25 min a temperatura ambiente. Luego de obtener la mezcla de síntesis, se colocó en autoclave a 80 °C por 24h. Luego, se centrifugó (10000 rpm, 5 min) y se recuperaron los sólidos. Se efectuaron dos lavados con etanol y finalmente se secaron en estufa a 80 °C toda la noche.

2.3. Preparación catalizadores M/UiO-66

A continuación se resume la metodología de preparación de cada material. La carga de fase activa metálica (M) se expresa como % másico referido a la masa del catalizador.

2.3.1. Catalizadores Ag/UiO-66

Se tomó 0,1 gr de UiO-66 evacuado (120 °C, 18h), y se dispersó en 2,3 mL de AgNO₃ acuoso (0,04M), agitándolo (250 rpm, 3h, temperatura ambiente). Luego, se sometió a irradiación ultravioleta ($\lambda=254,3$ nm; 2,3 W/m²) en agitación y calentamiento (250 rpm, 0,5h, 180 °C). Finalmente, se secó en estufa (3h, 120 °C). Así, se obtuvo el catalizador Ag(9%)/UiO-66; y con una solución 0,015M, el Ag(3.6%)/UiO-66.

2.3.2. Catalizador In/UiO-66

Fue preparado con una metodología análoga a la anterior, pero sin irradiación ultravioleta. Se impregnó 0,1 gr de UiO-66, y se dispersó en 2,3 mL de In(NO₃)₃ acuoso (0,042M). La carga para este catalizador fue del 10 % p/p.

2.3.3. Catalizador Ag,In/UiO-66

Se sintetizó con la metodología de Ag/UiO-66. Se mezclaron iguales volúmenes (1,1 mL) de In(NO₃)₃ (0,044M) y AgNO₃ (0,042M), ambos acuosos, y se dispersó 0,1 gr del UiO-66. El catalizador fue preparado para obtener una carga del 5% p/p de cada metal.

2.4. Caracterizaciones fisicoquímicas.

Se analizaron los sólidos mediante difracción de rayos X (XRD) con un equipo Shimadzu XD-D1 (2°/min; 2 θ = 5° a 60°; Cu K α λ = 1,5418 Å; 30 kV, 40 mA). Se efectuó Microscopía Electrónica de

Barrido (SEM) en un equipo JEOL JSM-35C (20 kV). Se efectuó microanálisis elemental y mapeo por Espectroscopia Dispersiva de Energía de rayos X (EDS). Las propiedades texturales se determinaron por isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. Se estudió la estabilidad térmica del MOF y la descomposición del In(NO₃)₃ por Análisis Termogravimétrico (TGA) en un equipo Mettler Toledo STAR^e con módulo TGA/SDTA851 (25 °C hasta 900 °C, 10 °C min⁻¹, N₂ ó Aire, 50 mL min⁻¹, STP).

2.5. Medición de la actividad catalítica

Se realizó en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo. Se evaluó 0,07 g del M/UiO-66. La composición de la corriente alimentada fue 1 % CO, 2 % O₂, 7.1 % N₂ (v/v) balanceada con He; y flujo total de 30 mL min⁻¹. Las temperaturas de medición se alcanzaron con rampas de calentamiento de 5 °C min⁻¹ y mesetas en cada punto de 8 min. Para analizar la composición de las corrientes gaseosas de entrada y salida del reactor se usó un cromatógrafo de gases en línea (Shimadzu GC-2014) con detector TCD. Antes de iniciar la reacción, los catalizadores se pretrataron con He y Aire a varias temperaturas y tiempos.

La conversión de CO, X; fue calculada como:

$X = ([CO]_{en} - [CO]_{sal}) / [CO]_{en}$; donde $[CO]_{en}$ es la concentración de CO de entrada y $[CO]_{sal}$, la de salida del reactor.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización del UiO-66

Siguiendo las condiciones de referencia [1] (DMF, 120 °C, 24h) se obtuvo la muestra UiO-66^(DMF) (Fig. 1), que presentó todas las señales de difracción del MOF, coincidentes con el difractograma simulado a partir de los datos cristalográficos del material (CCDC 733458). La estructura es cúbica simétrica y las principales señales corresponden a los planos (111), (200) y (600). Además, no se observan impurezas tales como restos de BDC, que presentan intensas señales en 17° y 27°, como se observa en la Fig. 1.

Para reemplazar la DMF, se analizaron diferentes protocolos de preparación de mezclas de síntesis, proporciones de solvente, temperatura y tiempo de tratamiento, obteniéndose resultados favorables en la síntesis del UiO-66 empleando acetona [8]. La etapa de homogenización de reactivos, tuvo un efecto crítico en el desarrollo del Zr-MOF en acetona y se obtuvieron resultados óptimos empleando una relación molar BDC:ZrCl₄:acetona 1:1:1622, preparada con agitación magnética y

tratada solvotérmicamente por 24h a 80 °C. El sólido obtenido mostró la estructura del UiO-66 con buena cristalinidad (Fig. 1). Este resultado es de gran trascendencia, ya que se reemplaza totalmente la DMF y emplean condiciones más suaves de síntesis. Además, este solvente con alta presión de vapor y pequeño diámetro cinético podría favorecer la etapa de activación [8].

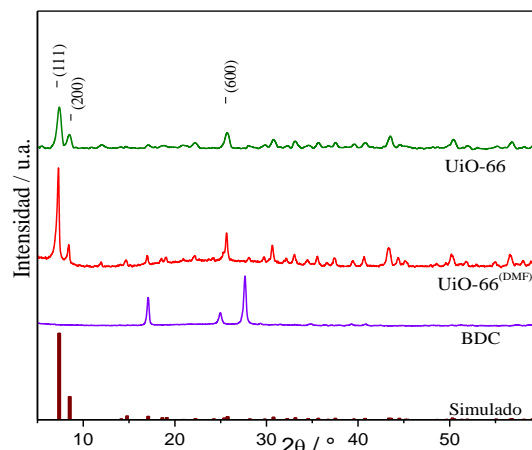


Figura 1. Difractograma del UiO-66 sintetizado. Se incluye patrón teórico del MOF simulado.

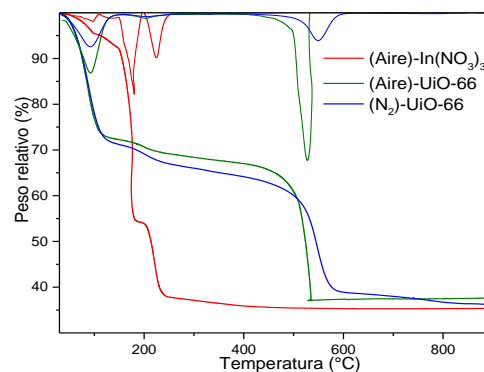


Figura 2. TGA del UiO-66 sintetizado. Se realizó en atmósfera inerte (N₂) y oxidativa (aire).

El MOF obtenido en condiciones optimizadas en acetona presentó isothermas de adsorción-desorción de N₂ Tipo Ib, características de materiales microporosos y una elevada superficie específica, de 1299 cm³/g. Esto lo torna interesante para su empleo como matriz de dispersión de fases activas.

El material sintetizado en acetona tiene una alta estabilidad térmica, con perfiles TGA similares a los reportados para cristales obtenidos en DMF [1], siendo estable hasta alrededor de 450 °C donde comienza el colapso estructural. La pérdida de masa en esta región fue aprox. la mitad de la estequiométrica, indicando que la estructura tiene menor cantidad de ligandos [2]. Por otra parte, el In(NO₃)₃ se descompone a 225 °C, correspondiendo a la evolución de los nitratos. Es decir que un tratamiento a 500 °C del MOF

impregnado con este precursor permitiría obtener un sólido de In/ZrO₂. El TGA no se hizo para el AgNO₃, dado que dicho precursor se descompuso por tratamiento con UV del MOF impregnado.

La imagen SEM del UiO-66 sintetizado (Fig. 6a), muestra que está constituido por nanocristales de morfología esférica con tamaño de 150 nm, y agregados en forma de racimo.

3.2. Desempeño y caracterización de los catalizadores.

La Figura 3 muestra las evaluaciones catalíticas. Cada catalizador, M/UiO-66 fue tratado con He a 160 °C por 1 h previo al 1^{er} ensayo (I). Este mismo sólido se mantuvo en atmósfera de reacción a 400 °C por 1h seguido de un tratamiento en He a 200 °C por 1 h y luego se realizó un 2^{do} ensayo (II). Por último, el mismo sólido se trató a 500 °C en aire por 1h y seguidamente se evaluó por 3^{ra} vez (III).

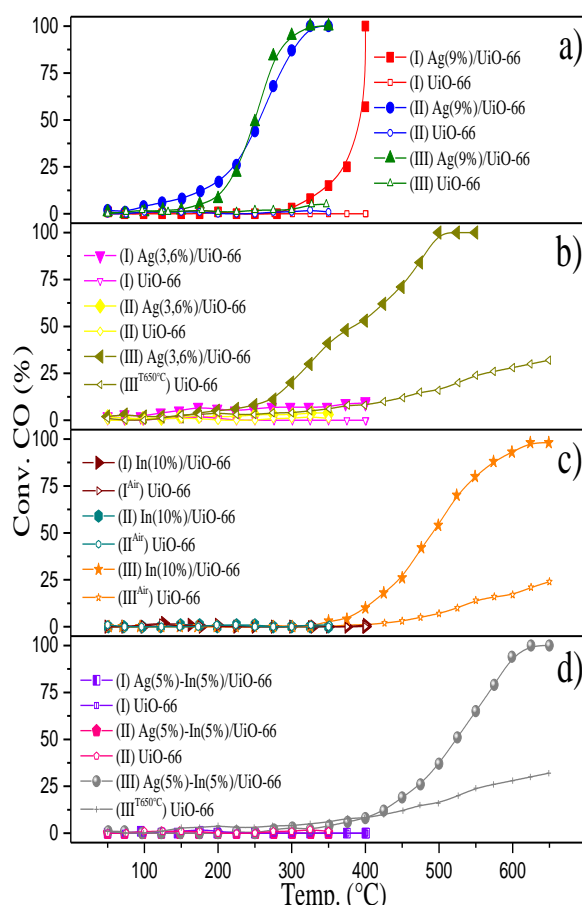


Figura 3. Evaluación catalítica de los materiales en la Oxidación de CO. a) Ag(9%)/UiO-66; b) Ag(3,6%)/UiO-66; c) In(10%)/UiO-66. d) Ag(5%),In(5%)/UiO-66. También se muestra la evaluación del UiO-66 sin carga activa.

Para el catalizador Ag(9%)/UiO-66, la evaluación (I) indica que las especies de Ag infiltradas en el MOF tienen nula actividad a temperaturas menores a 300 °C. A partir de dicha

temperatura, se observó un aumento de actividad, posiblemente por la formación del sistema Ag/ZrO₂. En la evaluación (II), se observó un abrupto salto de conversión, en línea con la hipótesis anterior. Se ha señalado que en catalizadores de Ag, tratamientos a altas temperaturas en atmósfera de oxígeno benefician su actividad, pudiendo inducir interacciones entre el metal y soporte [4]. Se exploró esta posibilidad con la evaluación (III), pero no se observaron diferencias significativas (Fig. 3a). Los perfiles de actividad para el catalizador con menor contenido de Ag (Fig. 3b, Ag(3,6%)/UiO-66), demuestran que con esta concentración de fase activa se obtiene una menor actividad.

Por otra parte, al MOF impregnado con In se le hizo un pretratamiento en aire a 260 °C por 1h para descomponer nitratos. En su evaluación (I) no presentó actividad, incluso luego de mantenerse en atmósfera de reacción a 400 °C (II), como se observa en la Figura 3c. Sin embargo, en el ciclo de evaluación (III) mostró actividad a partir de los 375 °C, indicando que el sistema In/ZrO₂ generado presenta un comportamiento interesante, si se lo compara con el encontrado en In₂O₃ bulk [5].

La adición de un 2^{do} componente en catalizadores de Ag, como por ejemplo un óxido, puede cambiar su estructura electrónica y propiedades superficiales, mejorando la estabilidad de las partículas de Ag [4]. Con este criterio se preparó un sólido conteniendo Ag e In en proporciones místicas similares. Sin embargo, puede observarse (Fig. 3d) que la combinación no mejoró la actividad catalítica, si se compara con la muestra monometálica de menor contenido de Ag (Fig. 3b). Esto puede deberse a una oclusión de Ag a raíz de las especies de indio.

Se remarca que el UiO-66 como tal y sin carga activa fue inactivo en esta reacción. Sólo presentó una mínima actividad la t-ZrO₂ originada a partir de la degradación del MOF a partir de los 400 °C (ensayo III). Ésta, fue siempre mucho menor que la de los catalizadores metálicos soportados.

El XRD del material fresco Ag(9%)/UiO-66 presentó las principales señales de difracción del MOF, y de especies de Ag₂O₃ ortorrómbico (Fig. 4). Mientras que en el material evaluado (III) Ag(5%)/UiO-66, se identificó Ag₍₀₎ soportada en un óxido de circonio con fase tetragonal (t-ZrO₂). También, se observaron leves señales entre 22° y 28°; adjudicadas a UiO-66, que indicarían que el tratamiento térmico en aire a 500 °C no descompuso totalmente el molde del catalizador. Esto se corroboró, por el perfil de difracción del Zr-MOF sin carga llevado a 650 °C (III^{T650°C}).

En tanto, no se observó diferencia entre el perfil de difracción de Ag(9%)/UiO-66 fresco y el MOF fresco impregnado con menor cantidad de Ag (Fig. 4). Sin embargo, derivó en un catalizador de Ag₍₀₎ soportado en óxido de circonio con fases monoclinica (m-ZrO₂) y tetragonal (Fig 5, (III) Ag(3,6%)/UiO-66). La existencia de ambas fases de ZrO₂, podría atribuirse a que con una menor cantidad de Ag y alta temperatura, se promovería una migración de dichas especies hacia la red cristalina del soporte, modificando su arreglo y disminuyendo su actividad (Fig. 3b).

El material fresco In(10%)/UiO-66 mantuvo la estructura del MOF, aunque su cristalinidad se redujo, pudiendo ser por la presencia de la fase activa. No se pudo determinar la especie de In presente ya que las señales principales del In₂O₃ (30,6; 35,5 y 51,1°) y del In(0) (32,9 y 39,3°) se interponen con algunas del MOF. Después de las evaluaciones catalíticas, este material mostró solo una fase t-ZrO₂, y tampoco se pudo determinar la presencia de In₂O₃ por coincidencia con las posiciones de las señales de la fase de ZrO₂ (Fig 5, (III) In(10%)/UiO-66).

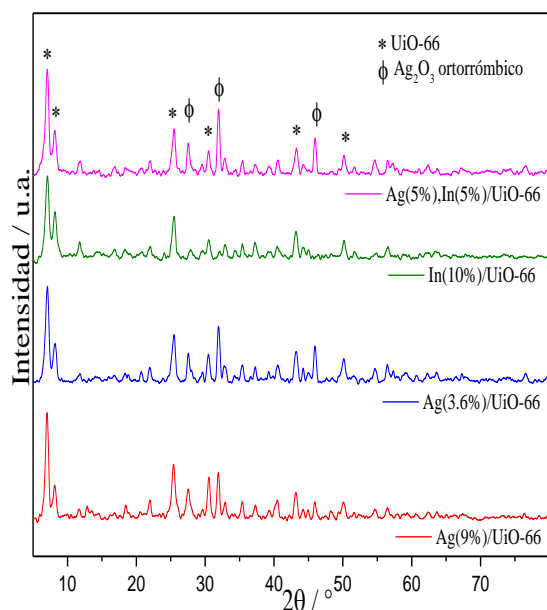


Figura 4. DRX de los catalizadores frescos.

Por último, el MOF fresco conteniendo Ag e In, también mantuvo la estructura del UiO-66, observándose las mismas señales XRD. En la muestra evaluada ((III) Ag(5%),In(5%)/UiO-66), se encontró principalmente t-ZrO₂ y Ag(0).

Al final de los ensayos catalíticos, la estructura del Zr-MOF sin impregnar (III) UiO-66 y (III*) UiO-66, derivaron en t-ZrO₂ [7]. Sin embargo, al comparar éstos con el XRD de (III) Ag(3,6%)/UiO-66, se evidencia que además de la alta temperatura de tratamiento, la impregnación de

Ag causa una evolución hacia la fase m-ZrO₂.

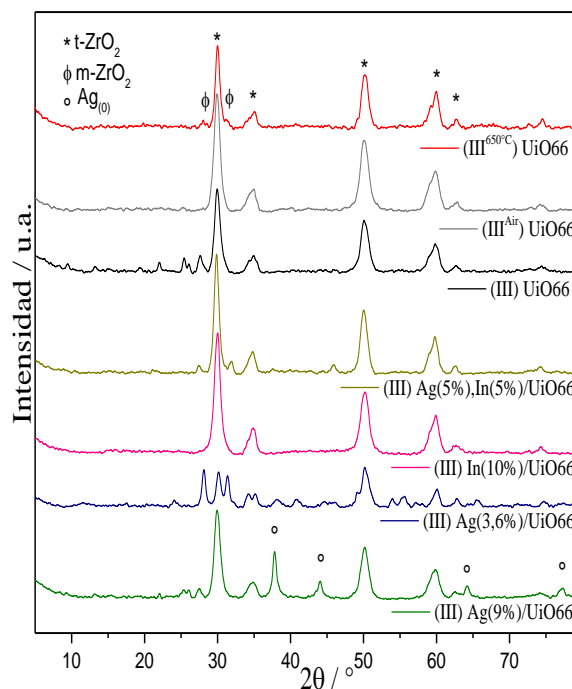


Figura 5. DRX de los catalizadores usados (obtenido al final de la evaluación III).

El sólido derivado del MOF como plantilla, tanto con o sin carga de fase activa, mantuvo la morfología esférica de los nanocristales originales del MOF (Fig 6), con partículas muy pequeñas y una distribución de tamaños entre los 90 y 120 nm. Sus agregados, fueron más aglomerados comparados al MOF fresco.

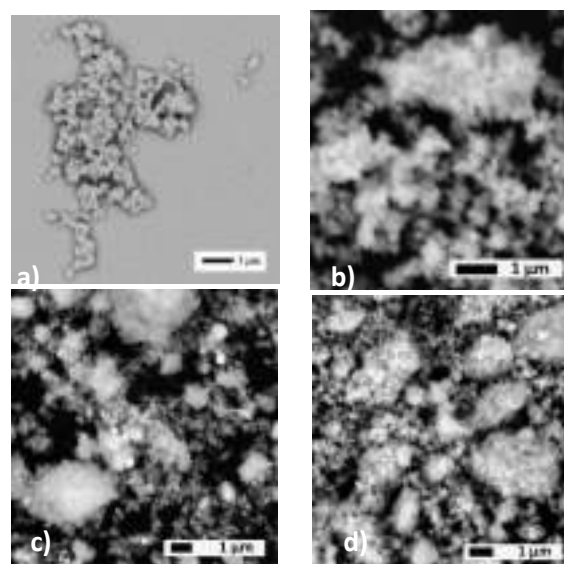


Figura 6. Imágenes SEM de los materiales: a) UiO-66 fresco; b) (III*)UiO-66; c) (III)Ag(9%)/UiO-66; d) (III) In(10%)/UiO-66.

El análisis por EDS en diversos sectores de las partículas de los sólidos indicó, que en los

catalizadores usados, las relaciones M/Zr fueron próximas al valor teórico. La distribución elemental obtenida por mapeo de los catalizadores fue muy homogénea, como puede observarse para la muestra (III) Ag(9%)/UiO-66 (Fig. 7). Esto señala que hay una mezcla muy íntima y dispersa de las fases activas con el soporte de circonia en el catalizador; no obstante para el catalizador preparado con plata (Fig 7d), también se observaron algunas pequeñas partículas esféricas cuyo componente principal es plata. Esto indicaría la existencia de un proceso de sinterización parcial para esa carga metálica.

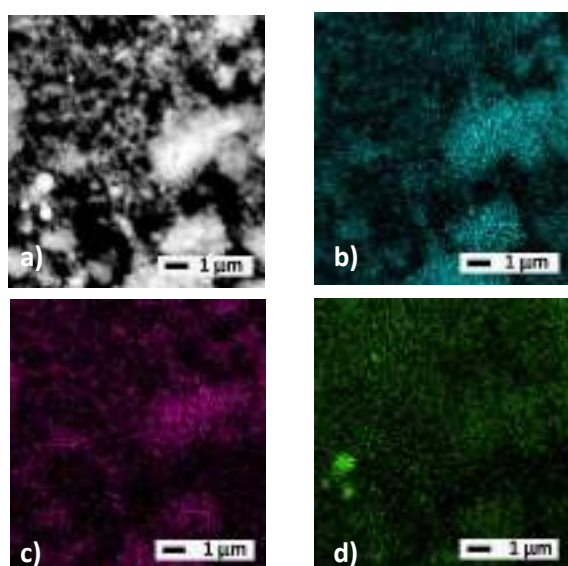


Figura 7. Mapeo elemental del catalizador (III) Ag(9%)/UiO-66: a) Imagen SEM; b) Mapeo de Zr; c); Mapeo de O; d) Mapeo de Ag.

4. Conclusiones

La evaluación sistemática de algunas variables de síntesis del UiO-66, permitió optimizar su ruta de obtención respecto a los protocolos tradicionales. Se demostró que con acetona, un solvente menos nocivo y más económico que la DMF, y temperatura de síntesis de 80 °C se obtuvo UiO-66. Éste, presentó elevada cristalinidad, partículas nanométricas y superficies específicas mayores a 1000 m²/g. Posteriormente, utilizando este MOF como plantilla, se obtuvieron catalizadores de Ag e In derivados, que se estudiaron en la oxidación de CO a modo de caracterización catalítica. Luego de un tratamiento en condiciones de reacción o en aire a temperaturas entre 400 y 500 °C, se obtuvo el sistema Ag/t-ZrO₂ que fue activo y estable. El agregado de una cantidad menor de Ag junto a tratamientos a temperatura mayores a 500 °C modificaría el arreglo cristalino del soporte, induciendo la formación de la fase monoclinica y

disminuyendo su actividad. La incorporación de especies In y tratamientos a 400-500 °C derivó en el sistema In/ZrO₂, que presentó actividad moderada, aunque comparable con lo reportado para In₂O₃ bulk. Los sólidos derivados mantuvieron una morfología esférica de partícula, similar al MOF original, con partículas de entre 90 a 120 nm. Además, se vio una distribución muy íntima y homogénea de las fases activas y el soporte de circonia.

Los resultados alcanzados señalan un potencial interesante del MOF Ui-O66, sintetizado en condiciones modificadas, para obtener fases altamente dispersas de indio y plata en un soporte de partículas nanométricas de circonia tetragonal. Estos materiales demostraron actividad catalítica y actualmente se están optimizando otras proporciones de carga activa, como también mejoras en los tratamientos térmicos de descomposición de la matriz del MOF.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET y el apoyo financiero de la ANPCyT (PICT 1299) y la Universidad Nacional del Litoral (CAI+D 0486) para la realización de este trabajo.

6. Referencias

- [1] J. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. Lillerud, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 13850.
- [2] S. Chavan, J. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynska, B. Civalieri, S. Jakobsen, M. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K. Lillerud, S. Bordiga, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 1614.
- [3] S. Royer, D. Duprez, *ChemCatChem*, 3 (2011) 24.
- [4] X. Zhang, Z. Qu, F. Yu, Y. Wang, *Chinese Journal of Catalysis*, 34 (2013) 1277.
- [5] M. Guo, F. Liu, J. Tsui, A. Voskanyan, A. Chin Ng, A. Djurišić, W. Chan, K-Y. Chan, *Materials Chemistry and Physics*, 153 (2015) 243.
- [6] Y. Song, X. Li, L. Sunb, L. Wang, *RSC Advances*, 5 (2015) 7267.
- [7] X. Yan, N. Lu, B. Fan, J. Bao, D. Pan, M. Wang, R. Li, *CrystEngComm*, 17 (2015) 6426.
- [8] L. Lozano, C. Iglesias, B. Faroldi, M. Ulla, J. Zamaro, *Journal of Materials Science*, 53 (2018) 1862.

CATALIZADORES ESTRUCTURADOS PtCu EMPLEADOS EN PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO

Leticia Gómez*, Brenda Sollier, Eduardo Miró, Alicia Boix

Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral - Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Santa Fe, Argentina

**E-mail: legomez@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

En este trabajo se presentan resultados de catalizadores bimetalícos PtCu/Al₂O₃, depositados sobre monolitos cerámicos de cordierita y sobre espumas de alúmina, para ser utilizados en la reacción de COPrOx. En primer lugar se prepararon catalizadores en polvo PtCu/Al₂O₃, con 0.5 % de Pt y 8 % de Cu mediante impregnación húmeda. Luego se depositaron por el método de washcoating sobre los dos tipos de estructuras. Los distintos catalizadores, que resultaron muy activos a baja temperatura de reacción, fueron evaluados conservando la relación masa de catalizador/caudal total. Además, los catalizadores se caracterizaron mediante XPS y TPR para analizar las especies activas y correlacionar con los resultados catalíticos.

Palabras clave: catalizadores estructurados, COPrOx, PtCu/Al₂O₃

Abstract

In this work, results of PtCu/Al₂O₃ bimetallic catalysts, deposited on cordierite ceramic monoliths and on alumina foams, to be used in the COPrOx reaction are presented. First, PtCu/Al₂O₃ powder catalysts were prepared with 0.5 % Pt and 8% Cu by wet impregnation. Then they were deposited by the washcoating method on the two types of structures. The different catalysts, which were very active at low reaction temperature, were evaluated at the same mass catalyst/total flow ratio. In addition, the catalysts were characterized by XPS and TPR to analyze the active species and correlate with the catalytic results.

Keywords: structured catalysts, COPrOx, PtCu/Al₂O₃.

1. Introducción

Una de las alternativas para producir hidrógeno destinado a alimentar celdas de combustible es mediante el reformado de alcoholes o hidrocarburos. Durante esta etapa se generan importantes cantidades de CO, las cuales deben ser disminuidas hasta un valor menor a 10 ppm antes de ingresar a la celda. Por esta razón generalmente el proceso continúa con la reacción de water gas shift, donde se reduce el contenido de CO hasta una concentración de 1%. Como aun es necesaria una posterior etapa de purificación, se ha postulado a la reacción de oxidación de CO como una de las mejores opciones para cumplir con el límite requerido [1,2]. Para esta reacción se han estudiado numerosos grupos de catalizadores, siendo aquellos basados en platino uno de los más estudiados, debido a las elevadas conversiones que con estos se alcanzan. Existen varios artículos que reportan el rol que cumple un co-cátion, como en este caso el Cu, el cual debilita la interacción entre el CO y el Pt, lo cual beneficia el proceso de oxidación de CO [3,4]. En este trabajo se muestran resultados de un catalizador preparado con una pequeña cantidad de Pt (0.5 %) y 8 % de Cu, mediante impregnación húmeda [5]. Por otro lado, la utilización de una estructura, en cuyas paredes o concavidades de los poros se deposita el catalizador conduce a la obtención de considerables ventajas si se lo compara con un lecho catalítico de partículas en polvo. Es decir, se disminuye considerablemente la caída de presión, se logra un mejor contacto entre reactivos gaseosos y catalizador, y se permite una mejor disposición del catalizador en el reactor [6,7]. A tal fin fueron preparados catalizadores sobre soportes cerámicos de cordierita y sobre espumas de alúmina a partir del polvo preparado previamente.

Estos catalizadores fueron evaluados en la reacción de oxidación preferencial de CO y luego caracterizados mediante SEM, TPR y XPS.

2. Experimental

2.1. Preparación de catalizadores.

Catalizadores en polvo. Se prepararon por impregnación húmeda. En primer lugar se impregnó Cu sobre Al_2O_3 en polvo (Puralox®, $230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a partir de una solución concentrada de $\text{Cu}(\text{NiO}_3)_2$, de forma tal de obtener 8% de Cu. Este sólido se calcinó a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y luego se le incorporó Pt, hasta conseguir 0.5% de Pt, partiendo de una solución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. Luego se calcinó a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas [5].

Catalizadores estructurados. Se utilizaron monolitos cerámicos de cordierita (Corning, 400 cpsi), y se cortaron piezas de un tamaño aproximado a $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, y 2 cm de longitud. Para la deposición del catalizador sobre sus paredes se preparó una suspensión acuosa (20% P/P) conteniendo únicamente al catalizador en polvo previamente preparado. Las piezas de cordierita se cubrieron con cinta de Teflon® en sus caras externas para evitar deposición de material catalítico sobre éstas, y luego se sumergieron en la suspensión, controlando la velocidad de ingreso y egreso. Se quitó el excedente mediante soplado y se secó en estufa. Este ciclo se repitió hasta conseguir una carga adecuada del material catalítico (aproximadamente 20% del peso de la cordierita). Por otro lado, también se utilizó como sustrato una espuma de alúmina (Goodfellow, 86 % porosidad, 12.7 mm de espesor). Se cortaron bloques de un tamaño similar al de los monolitos, y para la incorporación de la fase activa, en la etapa de inmersión se hizo atravesar la suspensión entre los poros de la espuma haciendo vacío para asegurar que toda la superficie de las cavidades estuviera en contacto con el material activo. Los pasos de soplado y secado se realizaron de la misma manera que en el caso anterior y se repitió el ciclo inmersión-soplado-secado hasta alcanzar la carga de catalizador adecuada. Finalmente ambos tipos de catalizadores estructurados fueron calcinados en mufla a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3h. Se evaluó la adherencia del film catalítico con el soporte mediante el seguimiento por pesada antes y después de colocar los catalizadores estructurados en un baño de acetona, en un equipo de ultrasonido. Se registró una pérdida del 23 % en el caso de los monolitos, luego de los 10 minutos del test, y luego se mantuvo constante. Mientras que la espuma mostró una pérdida mayor, alcanzando el 85 % a los 30 minutos.

2.2. Evaluación catalítica.

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de vidrio calefaccionado mediante un horno eléctrico. El catalizador en polvo se dispuso en el reactor sobre un lecho de cuarzo, mientras que cuando se evaluaron monolitos o espumas, los mismos se ubicaron dentro del reactor rodeados con lana de cuarzo compacta con el fin de direccionar el pasaje del caudal gaseoso a través de sus canales o poros. La corriente reaccionante consistió de 1% CO, 1% O_2 , 40% H_2 y se utilizó He para completar el balance. Todos los caudales gaseosos fueron medidos con controladores de flujo másico. Para todos los experimentos se utilizó una relación *Masa de catalizador / Caudal*

$total = 2,1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{min}$. Los productos de reacción fueron analizados con un cromatógrafo de gases Shimadzu 2014 equipado con TCD. La conversión de CO (X_{CO}) y la selectividad del O₂ hacia CO₂ ($S_{O_2 \text{ a } CO_2}$) se definen de la siguiente forma:

$$X_{CO} = [(C_{CO}^0 - C_{CO})/C_{CO}^0] \cdot 100 \%$$

$$S_{O_2 \text{ a } CO_2} = \frac{1}{2} [(C_{CO}^0 - C_{CO})/(C_{O_2}^0 - C_{O_2})] \cdot 100 \%$$

Donde C_{CO}^0 y $C_{O_2}^0$ representan las concentraciones iniciales de CO y O₂, respectivamente, y C_{CO} y C_{O_2} , las concentraciones de CO y O₂, respectivamente

2.3. Caracterización fisicoquímica

Reducción a temperatura programada, TPR. Se llevó a cabo en un equipo Micromeritis 2920, empleando una corriente de 2% H₂/Ar, con una rampa de 10°C/min hasta 900°C, utilizando 100 mg de muestra. Previo a la reducción, los catalizadores se trataron en corriente de Ar, a 200°C durante 1 hora.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS. Se utilizó un sistema multi técnica (SPECS) equipado con una fuente dual de rayos X de Mg/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 operando en un analizador de transmisión fixed (FAT) mode. Los espectros se obtuvieron con energía de paso de 30 eV con una fuente de rayos X de Al K α , operando a 200 W y 12 kV. La presión de operación de la cámara fue siempre menor a 5.9×10^{-9} Pa. Las regiones de los espectros adquiridos se tomaron para las regiones de Cu 2p, O 1s, Al 2p - Pt 4f, Pt 4d y C 1s (E.E. referencia para C = 284.6 eV). El procesamiento de los datos fue realizado con el programa Casa XPS (Casa software Ltda., UK).

Microscopia electrónica de barrido, SEM. Los catalizadores en polvo y estructurados fueron caracterizados utilizando un microscopio electrónico Phenom ProX.

3. Resultados y discusión

Los catalizadores en polvo y estructurados se evaluaron en la reacción de Oxidación Preferencial de CO.

Previamente, éstos se redujeron in situ con una corriente de H₂/He hasta 300 °C. La Figura 1 A y B muestra las curvas de conversión de CO y la selectividad hacia la reacción de oxidación de CO obtenidas con los tres catalizadores.

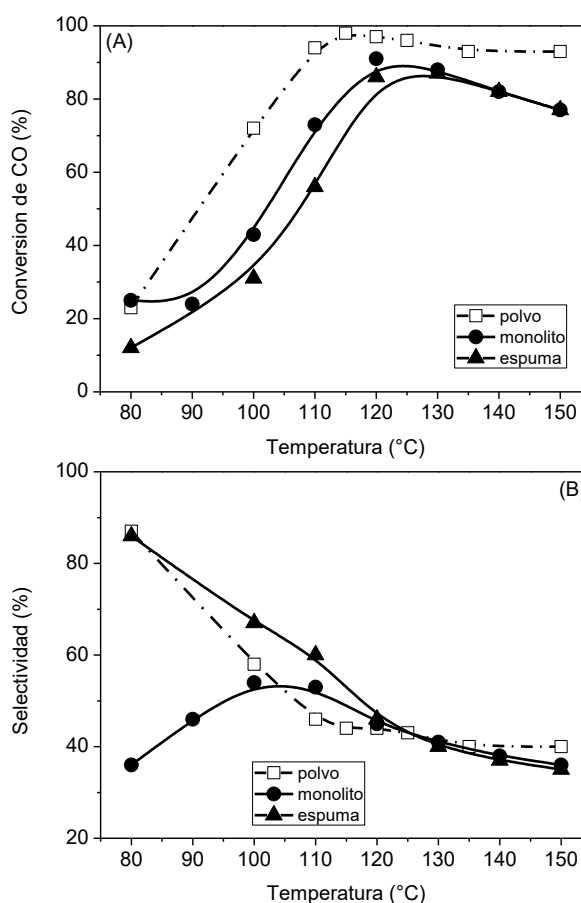


Figura 1. Evaluación catalítica de catalizadores en polvo, monolito y espuma. A: Conversión de CO, B: Selectividad O₂ a CO₂. Condiciones de reacción: 1% CO, 1% O₂, 40% H₂, He. W/F: 2.1 mg cm⁻³ min.

La figura A muestra que la conversión de CO alcanzó el 98 % de conversión a 115 °C cuando se evaluó el catalizador en polvo. Mientras que en las curvas de conversión obtenidas con los catalizadores estructurados se observa una tendencia muy similar entre ellas, alcanzando un máximo de conversión de CO de 91 y 87 % el monolito y la espuma, respectivamente a 120°C. Por otro lado, las curvas de selectividad del O₂ hacia la reacción de formación de CO₂ presentan una tendencia de decrecimiento al incrementarse la temperatura, en tanto que la curva correspondiente al monolito exhibe un máximo.

El sistema PtCu empleando catalizadores monolíticos ha sido reportado por varios autores en la literatura [8,9]. En ellos se muestra que se alcanza conversión total de CO en un rango similar de temperatura al presentado, pero utilizando mayores concentraciones de Pt en la mayoría de los catalizadores.

Por otro lado, los catalizadores fueron caracterizados mediante diferentes técnicas.

En primer lugar se analizó la morfología de las partículas de polvo y del cubrimiento. La Figura 2 presenta las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido. La primera de ellas (2 A) muestra la forma de las partículas de polvo, las cuales están formadas por aglomeraciones de partículas más pequeñas, tal como se ve en la magnificación (2 B). En la Figura 2 C se muestra una cara de un canal de un monolito de cordierita recubierto con el catalizador en polvo. En la misma se puede observar que el film catalítico está homogéneamente depositado sobre la estructura, cubriendo todos los macroporos de la cordierita. Por último las Figuras 2 E y F muestran el cubrimiento catalítico depositado en las cavidades de la espuma de alúmina.

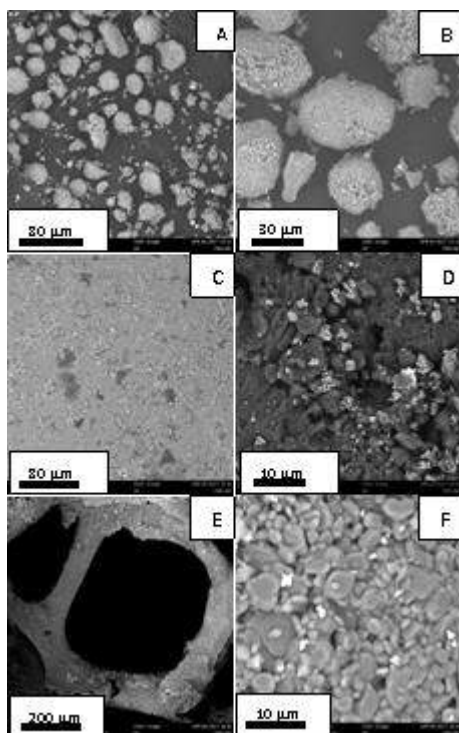


Figura 2. Micrografía de catalizador en polvo A y B, monolito C y D, y espuma E y F. (A la derecha la magnificación de la figura de la izquierda).

La reducibilidad de estos catalizadores se analizó mediante TPR. La Figura 3 muestra los perfiles de reducción de los tres catalizadores. Todos presentan un solo pico de reducción asimétrico, siendo la temperatura del máximo de 265 °C para el catalizador en polvo, y de 225 °C para los catalizadores estructurados. Este pico corresponde fundamentalmente a la reducción de CuO, mientras que la asimetría observada a menor

temperatura podría indicar la reducción de especies PtOx.

El hecho de observar una menor temperatura de reducción en el pico de los catalizadores estructurados con respecto a la del polvo probablemente se deba a una mejor distribución del flujo y/o mejor accesibilidad a las partículas de óxidos metálicos presentes en los catalizadores estructurados. Por otro lado, mediante este experimento se puede comprobar que toda la fase activa presente en estos catalizadores se encuentra reducida antes de comenzar con la reacción.

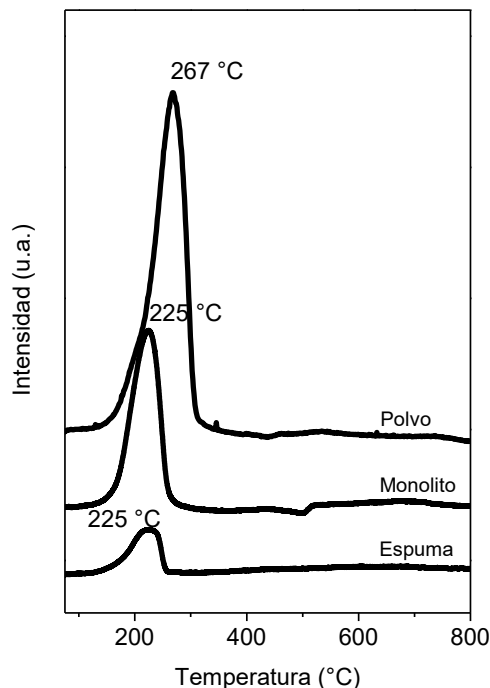


Figura 3. Perfiles de reducción de los catalizadores PtCu/Al₂O₃.

Los catalizadores fueron medidos mediante XPS con el objetivo de identificar el estado de oxidación de los componentes activos.

La Figura 4 A muestra los espectros correspondientes a la región Pt 4d_{5/2} obtenidos de los catalizadores en polvo y monolítico. La descomposición en tres componentes en el espectro del catalizador en polvo indica la presencia de tres especies de platino diferentes. La componente principal a 314.8 eV es asignada a Pt⁰, mientras que a 318.9 eV se asigna la señal a especies de Pt-O. El tercer pico, centrado a 312.6 se asigna a especies de Pt⁰, perteneciente a una aleación Pt-Cu [10]. Por otro lado, el catalizador monolítico presenta solo dos componentes, a 314.1 y 318.3 indicando la presencia de Pt⁰ y Pt-O.

Los espectros pertenecientes a la región Cu 2p, correspondientes a los tres catalizadores se

muestran en la Figura 4B. En todos se observa en la región de Cu 2p_{3/2} un pico principal a aproximadamente 931 eV, asignado a Cu⁰, y su correspondiente acoplamiento spin-orbital, con un pico a 951 eV, asociado a Cu 2p_{1/2}. Además se observó una pequeña asimetría en el lado izquierdo del pico, sugiriendo otro componente en menor concentración, asociado a Cu¹⁺.

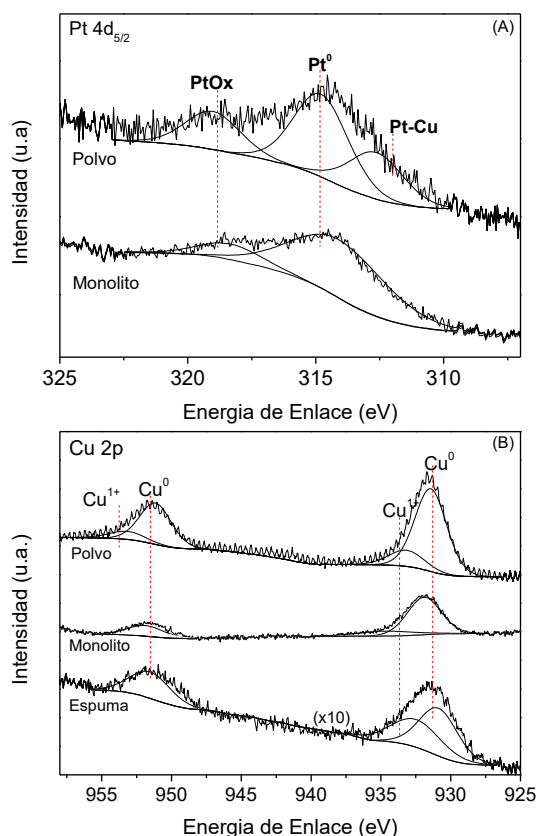


Figura 4. Espectros XPS de los catalizadores PtCu/Al₂O₃ reducidos in situ con H₂/He a 300 °C. (A): Región Pt 4d_{5/2} y (B): región Cu 2p.

De estos resultados se puede determinar que la presencia de una interacción superficial entre Pt-Cu como se observó en el caso de catalizador en polvo podría estar relacionada a su mejor desempeño catalítico, el cual es levemente superior al de los observados en los catalizadores estructurados

4. Conclusiones

Los resultados catalíticos indicaron que los catalizadores estructurados, resultaron muy activos para la reacción de COPrOx, alcanzando a 120 °C conversiones de CO de 91 y 87 % en el caso del monolito y la espuma, respectivamente.

Mediante microscopia electrónica de barrido se

comprobó que el film catalítico cubrió los macroporos de la cordierita, como así también las cavidades de la espuma de alúmina.

Por medio de TPR se observó que las especies activas en la reacción se encontraban totalmente reducidas antes de comenzar la reacción, mientras que por XPS se confirma que las especies están reducidas, aunque se observó una pequeña fracción de componentes oxidados superficialmente de Pt y Cu.

5. Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen a CONICET, ANPCyT y Universidad Nacional del Litoral.

6. Referencias

- [1] N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño, D. Duprez, *Topics in Catalysis*, 51 (2008) 76.
- [2] E. Duck Park, D. Lee, H. Chul Lee, *Catalysis Today*, 139 (2009) 280.
- [3] K. Liu, A. Wang, T. Zhang, *ACS Catalysis*, 2 (2012) 1165.
- [4] T. Komatsu, M. Takasaki, K. Ozawa, S. Furukawa, A. Muramatsu, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 10483.
- [5] L.E. Gómez, B.M. Sollier, M.D. Mizrahi, J.M. Ramallo López, E.E. Miró, A.V. Boix, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 3719.
- [6] F.C. Patcas, G. Incera Garrido, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 3984.
- [7] S. Govender, H.B. Friedrich, *Catalysts*, 7 (2017) 62.
- [8] O. Korotkikh, R. Farrauto, *Catalysis Today*, 62 (2000) 249.
- [9] Q. Zhang, L. Shore, R.J. Farrauto, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 10874.
- [10] A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, R.V. Gulyaev, V.I. Zaikovskii, O.A. Stonkus, I.G. Danilova, et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010) 57.

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ACIDEZ DE SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS**Mayara R. Alves^a, Mateus F. Paiva^a, Elon F. de Freitas^a, Luis C. Cides da Silva^b, Marcia C. A. Fantini^b, José A. Dias^a**^a*Laboratório de Catálise/ Instituto de Química/Universidade de Brasília, Brasília-DF, Brasil*^b*Instituto de Física/Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil*

*E-mail: mayara.resende.1600@hotmail.com

Resumo

Sílicas mesoporosas ordenadas são de crescente interesse na pesquisa devido a variedade de aplicações destes materiais. Além do processo de síntese e caracterização desses materiais porosos o estudo da acidez destes materiais está no topo do interesse de conhecimento de suas propriedades fundamentais. Assim, nesse trabalho quatro sílicas mesoporosas: MCM-41, SBA-15, SBA-16 e FDU-12, foram sintetizadas, caracterizadas e investigadas quanto a acidez. Foi utilizada para caracterização estrutural e de suas propriedades: SAXS, adsorção/dessorção de N₂ a baixa temperatura, FT-IR, TG/DTG, calorimetria de adsorção de piridina em fase líquida, TG/DTG de piridina. Os resultados mostraram a seguinte ordem de força dos sítios ácidos: FDU-12 (-74,6 kJ mol⁻¹), MCM-41 (-70,0 kJ mol⁻¹), SBA-16 (-67,8 kJ mol⁻¹) e SBA-15 (-43,1 kJ mol⁻¹). Os grupos silanol mais ácidos são aqueles relativos ao hidrogênio ligado em ponte a três grupos adjacentes, como ocorre na sílica gel, porém localizados predominantemente dentro dos mesoporos das sílicas. A quantidade total de sítios ácidos presentes nos materiais mesoporosos foi obtida por TG/DTG de piridina e mostrou a seguinte ordem: MCM-41 (0,90 mmol g⁻¹), SBA-16 (0,53 mmol g⁻¹), FDU-12 (0,63 mmol g⁻¹) e SBA-15 (0,46 mmol g⁻¹).

Palavras chave: sílicas mesoporosas, síntese e caracterização, acidez, calorimetria, TG/DTG de piridina.**Abstract**

Ordered mesoporous silicas are of increasing interest in research because of the variety of applications of these materials. In addition to the process of synthesis and characterization of these porous materials, the study of the acidity is at the top of the interest knowledge as fundamental property. Thus, four mesoporous silicas: MCM-41, SBA-15, SBA-16 and FDU-12 were synthesized, characterized and investigated for acidity. It was used for structural characterization and its properties: SAXS, adsorption/desorption of N₂ at low temperature, FT-IR, TG/DTG, liquid phase pyridine adsorption calorimetry, and pyridine TG/DTG. The results showed the following acidity order of strength for the strongest sites: FDU-12 (-74.6 kJ mol⁻¹), MCM-41 (-70.0 kJ mol⁻¹), SBA-16 (-67.8 kJ mol⁻¹) and SBA-15 (-43.1 kJ mol⁻¹). The most acidic silanol groups are those related to hydrogen bridged to three adjacent Si-OH groups, as occurs on silica gel, but located predominantly within the mesopores. The total amount of acid sites present in the mesoporous materials was obtained by pyridine TG/DTG and showed the following order: MCM-41 (0,90 mmol g⁻¹), SBA-16 (0,53 mmol g⁻¹), FDU-12 (0,63 mmol g⁻¹) and SBA-15 (0,46 mmol g⁻¹).

Keywords: mesoporous silica, synthesis and characterization, acidity, calorimetry, pyridine TG/DTG.

1. Introdução

Materiais mesoporosos ordenados de sílcio ganharam crescente interesse na pesquisa devido a características, tais como: elevada área específica; canal mesoporoso ajustável com estreita distribuição de tamanho; espessura da parede do poro controlável e superfície com propriedades modificáveis [1].

Intensos estudos têm favorecido a compreensão dos mecanismos de formação das fases mesoestruturadas, levando a preparação de muitos materiais, podendo ser aplicados em adsorção, separação e catálise [1]. Embora tenham sido realizados progressos consideráveis na síntese e caracterização desses materiais porosos, menos ênfase tem sido dada ao estudo da acidez de superfície e poro das sílicas mesoporosas (principalmente FDU-12 e SBA-16), sendo essa propriedade fundamental para as suas aplicações.

O objetivo dessa pesquisa foi sintetizar e investigar a acidez de quatro sílicas mesoporosas: MCM-41, SBA-15, SBA-16 e FDU-12. Foi utilizada para caracterização estrutural e de suas propriedades: SAXS, adsorção/dessorção de N_2 , FT-IR, TG/DTG, calorimetria de adsorção de piridina em fase líquida, TG/DTG de piridina. Assim, procurou-se determinar quantitativamente a distribuição dos sítios nas estruturas e obter dados termodinâmicos dos sítios nos sólidos sintetizados.

2. Experimental

2.1.1 Síntese da MCM-41

O material mesoporoso foi sintetizado usando o procedimento de coprecipitação conforme relatado anteriormente [2]. Em um balão de fundo redondo de 3 L foi adicionado 510 mL de $NH_3(aq)$ concentrado em 675 mL de água. A esta mistura, adicionou-se 18,25 mL de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC) em condições suaves ($35\text{ }^\circ\text{C}$) com agitação constante. Depois de alguns minutos, adicionou-se gota a gota 25 mL de tetraetilortossilicato (TEOS). Após 2 h, o produto resultante foi filtrado e lavado com água. O material foi seco e calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ (taxa de 5° min^{-1}) durante 5 h em um forno mufla.

2.1.2. Síntese da SBA-15

A sílica mesoporosa foi sintetizada de acordo com o procedimento descrito por Zhao e colaboradores [3]. Nesta síntese, 4 g de um copolímero tribloco (o surfactante Pluronic P123) foi solubilizado em 100 mL de HCl $1,6\text{ mol L}^{-1}$ e aqueceu-se a solução a uma temperatura constante de $35\text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação. Depois da completa solubilização, adicionou-se 7,5 mL do precursor de sílica TEOS sob agitação. Foi

distribuído este volume nas autoclaves e levou-se para estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h e depois filtrado e seco a $50\text{ }^\circ\text{C}$. O produto foi calcinado em um forno tubular a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h sob fluxo de nitrogênio, e depois a $540\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h sob fluxo de ar atmosférico, com uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

2.1.3. Síntese da SBA-16

A amostra de SBA-16 foi preparada como descrito em [5(a), 5(b)]: 2 g do copolímero tribloco Pluronic F127 foi adicionado a 120 mL de uma solução aquosa de $4,0\text{ mol L}^{-1}$ de HCl, após dissolução do molde adicionou-se 8,9 mL de TEOS seguida de agitação mecânica (400 rpm) e magnética da solução por um período de 24 h à temperatura ambiente. Após este período a solução foi transferida para uma autoclave de Teflon®, colocada em uma estufa com circulação de ar e mantida durante um período de 48 h para realização de um tratamento hidrotérmico em uma temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$. O produto sólido resultante foi recolhido por filtração, lavado até eliminação do cloreto e secado em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$. A remoção do molde é feita em duas etapas: 1) O sólido seco é colocado em um aparato de soxhlet e submetido a um refluxo em etanol durante 12 h. 2) Após a extração por solvente a amostra é secada e submetida a uma calcinação controlada a uma razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C/min}$, da temperatura ambiente até $540\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de N_2 (200 mL min^{-1}). Após atingir $540\text{ }^\circ\text{C}$ a atmosfera de N_2 é trocada para ar (200 mL min^{-1}) e mantido em isoterma durante 5 h.

2.1.4. Síntese da FDU-12

A amostra de FDU-12 foi sintetizada conforme a literatura [4]: 1,0 g de F127 e 2,5 g de KCl foram dissolvidos em 60 mL de HCl 2 mol L^{-1} . Depois adicionou-se 2,2 g de TMB e a mistura foi agitada a $15\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h em um recipiente fechado. Em seguida, adicionou-se 4,1 g de TEOS à mistura reacional resultante e mantida sob agitação mecânica (400 rpm) e magnética durante 24 h. A solução foi transferida para uma autoclave de Teflon® e levada para uma estufa com circulação de ar a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. O produto sólido foi recolhido por filtração e secado à temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$. O sólido seco foi calcinado sob condições controladas a uma razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $540\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de N_2 (200 mL min^{-1}) e trocada por ar ao atingir $540\text{ }^\circ\text{C}$, mantendo-se em isoterma durante um período de 5 h.

2.2. Caracterização dos materiais

2.2.1. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Os parâmetros experimentais utilizados para estas

medidas foram: comprimento de onda de raios X, $\lambda = 0.15418$ nm, 1,5 kW, colimado por um sistema de espelhos da Gobel e um sistema de 3 fendas, faixa de q de 0,13 até 3,4 nm⁻¹ e 20 min de exposição para a coleta de dados, em um equipamento Nanostar da Bruker.

2.2.2. FT-IR

Os espectros de infravermelho abrangendo a região de 4000-400 cm⁻¹ foram obtidos em um espectrômetro Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700, realizadas usando-se pastilhas de KBr, resolução de 4 cm⁻¹ e com 128 varreduras.

2.2.3. Propriedades texturais

Foi utilizado o equipamento ASAP 2020C da Micromeritics, usando nitrogênio gasoso (N₂) a -196 °C para o processo de adsorção e dessorção. A área específica foi baseada na isoterma de adsorção de Brunauer-Emmet-Teller (BET). O volume e diâmetro médio de poros foi baseado no modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH). As amostras foram pré-tratadas a temperatura de 300 °C por 4 h e sob vácuo, para retirada de água e degaseificação.

2.2.4. Adsorção gasosa de piridina (Py)

As amostras contidas em cadinhos de platina foram colocadas em um cadinho de porcelana, o qual foi inserido em um reator de vidro, adaptado a um forno tubular (Termolyne, F21100). Os sólidos foram desidratados em atmosfera de N₂ (100 mL min⁻¹) a 300 °C por 1 h, e em seguida foram resfriados a 100 °C. Mantendo essa temperatura, foi permitida a passagem de N₂ no sistema contendo piridina por 1 h. Após adsorção da piridina, a temperatura foi mantida a 120 °C com o fluxo de N₂ por mais 1 h para remover a piridina fisicamente adsorvida na superfície dos materiais [6].

2.2.5. Análises Térmicas (TG/DTG e TPD-TG)

A estabilidade térmica e a capacidade de dessorção de piridina dos materiais foram verificadas pelas curvas TG/DTG obtidas em um analisador térmico da TA-Instruments (SDT 2960) sob fluxo de 110 mL min⁻¹ de nitrogênio (99,999%) numa taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, na faixa de 25-700 °C.

2.2.6. Calorimetria em fase líquida

As titulações foram feitas no banho termostático do calorímetro a 28,0 °C. Em uma câmara de atmosfera inerte de N₂, 0,50 g da amostra e 25 mL de ciclo-hexano anidro foram adicionados a um Dewar. Após a estabilização e antes de iniciar a titulação é feita uma calibração do equipamento. Logo depois, adições entre 0,05 e 0,35 mL da solução de piridina em ciclo-hexano (0,1 mol L⁻¹) foram feitas em intervalos de 3 min e o aumento de

temperatura registrado. Após a titulação, foi feita uma segunda calibração de modo a se obter a energia equivalente do sistema (cal °C⁻¹) e assim calcular os calores liberados na reação de adsorção de piridina e as entalpias para todas as adições [7].

3. Resultados e discussão

As estruturas das sílicas mesoporosas foram investigadas utilizando a espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros das sílicas mesoporosas calcinadas, apresentaram absorções características das vibrações da rede de sílica, *i.e.*, em torno de 465, 800 e 1080 cm⁻¹, conforme Figura 1. A banda em torno de 1080 cm⁻¹ é referente ao estiramento assimétrico do tetraedro da rede de mesoporos atribuído ao grupo Si-O-Si. A banda em torno de 800 cm⁻¹ é relativa ao estiramento simétrico da ligação (Si-O-Si) e a banda em 465 cm⁻¹ está relacionada ao modo de vibração de deformação (Si-O-Si) [8]. A banda em torno de 1640 cm⁻¹ é atribuída a presença de moléculas de água adsorvidas na superfície. A banda larga centrada em 3450 cm⁻¹ relaciona-se aos grupos OH da água adsorvida sobreposta aos dos grupos silanóis [8].

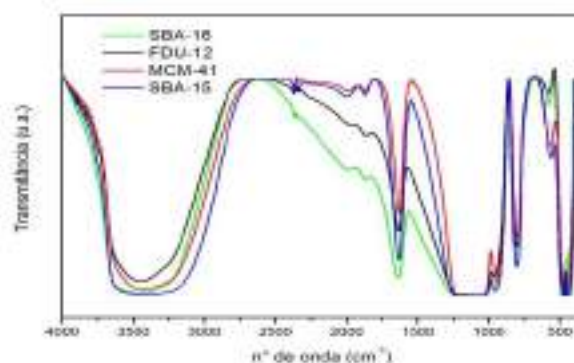


Figura 1. Espectros de FT-IR das sílicas mesoporosas: SBA-16, FDU-12, MCM-41 e SBA-15.

As isotermas de sorção de nitrogênio (Figura 2) foram utilizadas para analisar as propriedades texturais das sílicas mesoporosas sintetizadas usando os modelos BET e BJH. As principais propriedades das amostras em investigação são resumidas na Tabela 1.

Na região de valores de pressão relativa entre 0,2 < p/p₀ < 0,95 ocorreu a adsorção da segunda e terceira camadas de N₂, a qual é acompanhada pela condensação nos mesoporos. Em todas as amostras, observou-se uma alta adsorção de N₂ a baixas pressões relativas (p/p₀ < 0,1), juntamente com a condensação capilar característica nos mesoporos a p/p₀ ~ 0,41, p/p₀ ~ 0,42, p/p₀ ~ 0,65 e p/p₀ ~ 0,43, para MCM-41, FDU-12, SBA-15 e SBA-16, respectivamente. Materiais do tipo MCM-41 possuem isotermas do tipo IV característica de materiais mesoporosos. No caso dos materiais do

tipo SBA-15, as isotermas apresentam perfil semelhante, porém com a presença de histerese do tipo H1, associada a materiais porosos compostos por partículas esféricas uniformes ordenadas, de acordo com a classificação da IUPAC [1].

As amostras FDU-12 e SBA-16 exibem uma isoterma de sorção de nitrogênio tipo IV e um loop de histerese tipo H2 (Figura 2A e 2B) indicando materiais mesoporosos com poros tipo gaiola. Muitos adsorventes porosos originam este tipo de histerese, a que corresponde uma distribuição de tamanhos e formas de poros definida. Por vezes associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com um gargalo estreito e corpo largo. Os laços de histerese da FDU-12 apresentaram etapas de condensação íngremes localizados em pressões relativas de 0,85-0,88 e etapas de evaporação capilares muito íngremes no limite inferior da histerese de adsorção-dessorção (pressão relativa 0,48-0,49) [1, 3, 5].

Os padrões de SAXS das sílicas mesoporosas são mostrados na Figura 3 e estão de acordo com dados de materiais sintetizados por métodos convencionais [2-5]. Todas as amostras apresentam os típicos picos de difração confirmando um alto nível de cristalinidade dos poros (ou ordem estrutural de longo alcance). Em relação a SBA-15, observa-se três reflexões de Bragg em baixo ângulo indexada nas posições (100), (110) e (200). A ocorrência dessas reflexões corresponde a sílica mesoporosa cujos sinais de difração observados são atribuídos à disposição periódica dos canais paralelos, sugerindo a formação da mesoestrutura com simetria hexagonal $p6mm$ [3].

Tabela 1. Propriedades texturais das sílicas mesoporosas sintetizadas.

| Amostra | SBA-15 | SBA-16 | MCM-41 | FDU-12 |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| $S(m^2/g)^a$ | 683 | 704 | 1069 | 671 |
| $P_s(nm)^b$ | 7,6 | 7,1 | 2,6 | 17,4 |
| $V_p(cm^3/g)^c$ | 1,2 | 0,4 | 0,9 | 0,5 |

^aSBET = área específica pelo método BET;

^b P_s = tamanho de poro pelo método BJH;

^c V_p = volume de poro pelo método BJH.

A estrutura da SBA-16 é caracterizada por uma rede tridimensional de poros tipo gaiola que estão dispostos em uma estrutura cúbica de corpo centrado e conectados através de pequenos mesoporos. O resultado da análise de SAXS indica que, nas condições experimentais utilizadas neste estudo, a SBA-16 exibe padrões de difração bem

resolvidos, sugerindo uma mesoestrutura ordenada representativa do grupo espacial cúbico $Im3m$ [5].

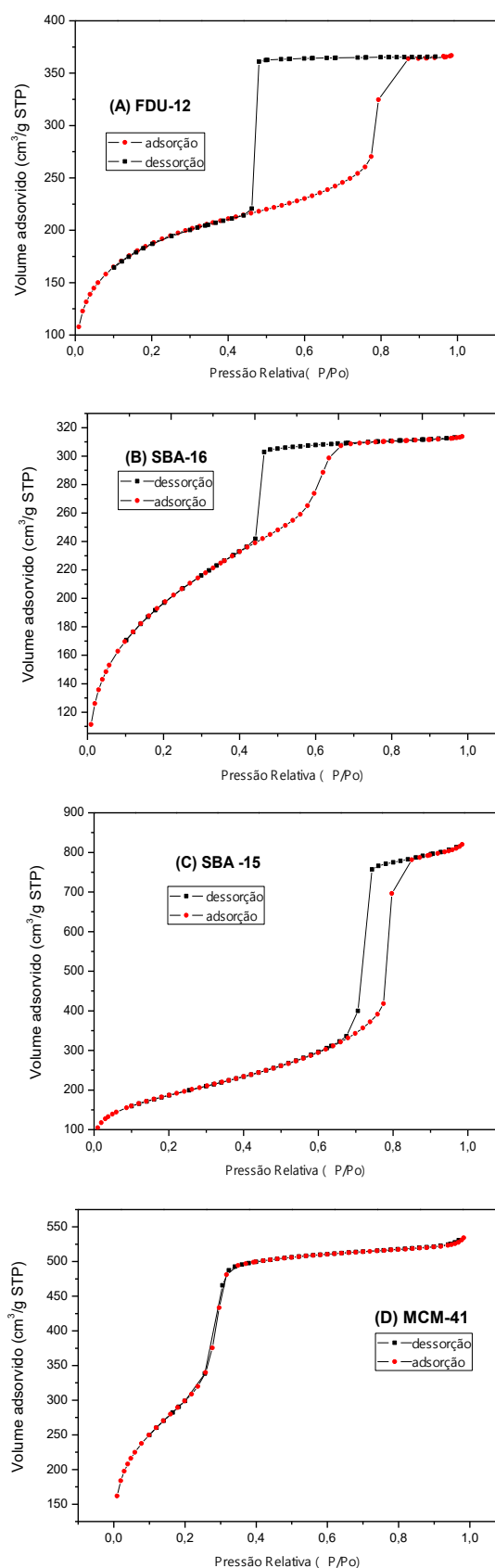


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das sílicas mesoporosas: a) FDU-12; b) SBA-16; c) SBA-15 e MCM-41.

A amostra sintetizada FDU-12 exibiu padrões característicos de uma estrutura cúbica de face centrada ($Fm\bar{3}m$) [4].

Na análise de SAXS da MCM-41, observam-se três picos correspondentes as reflexões de índice (100), (110) e (200). O plano (100) exibe uma forte reflexão, que é deslocado para um valor maior, indicando a contração da rede causada pela remoção do modelador e posterior condensação de grupos silanol, conforme relatado anteriormente para materiais MCM-41. As duas últimas reflexões indicam que o material sintetizado é composto por uma disposição hexagonal altamente ordenada [2].

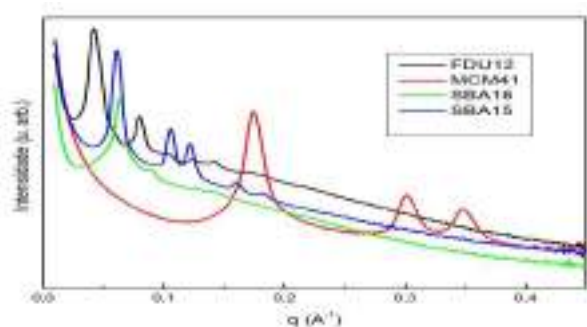


Figura 3. Padrões de SAXS das sílicas mesoporosas: SBA-16, FDU-12, MCM-41 e SBA-15.

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros de rede calculados a partir dos picos de difração dos dados de SAXS.

Tabela 2. Parâmetro de rede (a).

| | SBA-15 | SBA-16 | MCM-41 | FDU-12 |
|--------|-------------|-------------|------------|-----------|
| a (nm) | 11,92 ±0,07 | 13,98 ±0,02 | 4,18 ±0,01 | 21,5 ±2,7 |

A acidez das sílicas mesoporosas SBA-15, SBA-16, FDU-12 e MCM-41 foram analisadas com experimentos envolvendo a interação de cada sílica em uma atmosfera contendo piridina (Py), seguida pela análise de TG/DTG para a quantificação do número total de sítios ácidos provenientes da dessorção das moléculas de piridina adsorvidas nos sólidos (Tabela 3).

O número de sítios ácidos foi determinado por análise quantitativa das curvas de TG/DTG dos catalisadores após adsorção de piridina. Primeiro, determinou-se as perdas de massa associadas à dessorção de água e piridina dos sítios ácidos. Cada perda de massa, relacionada com a dessorção de piridina a partir do sítio ácido, foi normalizada e convertida de modo a expressar o número de milimols de piridina adsorvida neste sítio por grama de sólido anidro, utilizando a Equação (1):

$$n = \frac{m_{py} - m_{cat}}{(m_{ini} - m_w)MM_{py}} \quad (1)$$

onde, m_{py} é a perda de massa de piridina; m_{cat} é a perda de massa do sólido na ausência de piridina, m_{ini} é a massa inicial do sólido; m_w é a perda de massa de água e MM_{py} é a massa molar de piridina. A normalização é obrigatória para garantir que o grau de hidratação e a massa da amostra sejam o mesmo entre os sólidos. [9]

As curvas de TG mostram duas perdas de massas, sendo uma perda abaixo de 120 °C atribuída a liberação de água adsorvida e a outra na faixa de 120-250 °C, devido a dessorção de piridina.

TPD e FTIR são os métodos mais extensivamente usados para monitorar a acidez de catalisadores, utilizando diversas moléculas provas (amônia, piridina, monóxido de carbono, etc). [14, 15]. Em nosso grupo de pesquisa, [2, 6, 7, 9, 10] essa investigação tem sido realizada por meio da técnica de TG/DTG com molécula sonda de piridina e tem se mostrado eficiente para tal aplicação. No caso de sílicas mesoporosas, Enumula e colaboradores [14] relataram por meio do perfil de NH₃-TPD, que a SBA-16 não apresenta qualquer dessorção apreciável de amônia. Gallo e colaboradores [15] ao investigar a SBA-15, utilizando espectroscopia de infravermelho com moléculas provas de amônia e piridina também não observaram acidez. Os resultados apresentados por estes pesquisadores não são comparáveis ao descrito neste trabalho, pois as condições experimentais são diferentes. No entanto, indicam a necessidade de se desenvolver novos métodos de quantificação de acidez em sílicas mesoporosas.

Para complementar a caracterização ácida dos materiais, experimentos de titulação calorimétrica de adsorção de Py foram realizados. Por meio desse método é possível a obtenção da força (entalpia) média dos sítios ácidos dos sólidos e diferenciar os mais fortes dos mais fracos, pela obtenção de diferentes valores de entalpia [10-13].

As medições de entalpia das sílicas mesoporosas foram realizadas e os resultados da análise ajustados consideraram que os sólidos sintetizados possuem dois sítios reativos diferentes. A entalpia (ΔH) para a interação da piridina do primeiro sítio da amostra MCM-41 foi de -70,0 kJ mol⁻¹ e a entalpia para o segundo sítio foi de -48,3 kJ mol⁻¹, sendo o segundo consideravelmente mais fraco que o primeiro. A sílica mesoporosa SBA-15 apresentou valores de entalpia de -43,1 e -31,6 kJ mol⁻¹, respectivamente. O valor de entalpia para o primeiro sítio da amostra SBA-16 foi de -67,8 kJ mol⁻¹ e para o segundo sítio -62,0 kJ mol⁻¹. Por fim, a FDU-12 apresentou

entalpias de $-74,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-69,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ para os sítios mais fortes e mais fracos, respectivamente.

Tabela 3. Quantidade de piridina quimicamente adsorvida por grama de amostra.

| Amostra | n_T de Py (mmol g^{-1})* |
|---------|---------------------------------------|
| SBA-15 | 0,46 |
| SBA-16 | 0,53 |
| FDU-12 | 0,63 |
| MCM-41 | 0,90 |

*Número total (n_T) de sítios ácidos determinados por análise de TG/DTG das amostras após adsorção gasosa de piridina.

O grupo silanol mais ácido, o qual é o sítio mais reativo, está relacionado a três grupos adjacentes que podem se ligar ao hidrogênio e estão predominantemente localizados dentro dos mesoporos das sílicas [10]. Drago e colaboradores [12] relataram dados termodinâmicos por análise Cal-Ad de sílica-gel evacuada a $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Os valores indicaram dois diferentes sítios reativos: $\Delta H_1 = -23,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta H_2 = -13,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Com os dados preliminares das entalpias, foi possível observar que os sítios mais fortes foram obtidos para a sílica FDU-12 ($-74,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) seguido de perto pela MCM-41 ($-70,0 \text{ kJ mol}^{-1}$). Como o tamanho da abertura dos poros da FDU-12 é significativamente superior ao da MCM-41, pode-se inferir que o acesso da piridina aos sítios mais fortes (sítios de ligação de H em pontes) foi facilitado, formando ligações ligeiramente mais fortes. A presença destes sítios nos mesoporos das sílicas tem sido proposta para a MCM-41, e similar localização deve ser encontrado nas superfícies da FDU-12, SBA-15 e SBA-16. Outro parâmetro importante é a quantidade total de sítios ácidos presentes nos materiais mesoporosos. Pode-se ver claramente que a MCM-41 foi a sílica mesoporosa que apresentou maior número de sítios ácidos, seguida da SBA-16, FDU-12 e SBA-15. Um cálculo da distribuição desses sítios em função da força (fraco, médio e forte) será efetuado para uma comparação mais detalhada.

4. Conclusões

Esse trabalho descreveu a síntese, caracterização e propriedades ácidas das sílicas mesoporosas com estrutura cúbica SBA-16 e FDU-12 e mesoestrutura hexagonal SBA-15 e MCM-41. As análises de SAXS e FT-IR confirmaram que a síntese adotada produz sólidos com poros de ordem estrutural de longo alcance. Estudos de acidez por titulação calorimétrica e análises de adsorção de piridina por TG mostraram que dentre as sílicas mesoporosas sintetizadas, a MCM-41 apresentou o maior número

de sítios ácidos. Em relação a força dos sítios, obtidas por calorimetria, as sílicas mesoporosas sintetizadas possuem dois sítios ativos diferentes, mais fortes dos os da sílica-gel. Os sítios mais fortes encontrados foram na FDU-12, os quais estão associados a hidrogênio ligado em ponte a três grupos Si-O adjacentes, como na sílica gel, porém localizados dentro dos mesoporos das sílicas.

5. Agradecimentos

DPI/IQ/UnB, CAPES, MCT/CNPq, FINATEC, FAPDF, FINEP/CTPetro/CTInfra e Petrobras.

6. Referências

- [1] Z. A. AL Othman, *Materials*, 5 (2012) 2874.
- [2] A. A. Costa, G. F. Ghesti, J. L. Macedo, V.S. Braga, M.M. Santos, J.A. Dias, S.C.L. Dias *Journal Molecular Catalysis. A Chemical*, 282 (2008) 149.
- [3] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, H. G. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [4] M. Kruk, C. M. Hui, *Microporous and Mesoporous Materials*, 114 (2008) 64.
- [5](a) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society*, 120 (1998) 6024 (b) M. G. Rafal, E. G. Bogna, J. Mietek, *Journal of Materials Chemistry*, 16 (2006) 819.
- [6] G. F. Ghesti, J. L. Macedo, V. C. I. Parente, J. A. Dias, S. C. L. Dias, *Microporous and Mesoporous Materials.*, 100 (2007) 27.
- [7] E. F. Freitas, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2017.
- [8] M. M. Mokhtar, S. N. Basahel, T. T. Ali, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 46.
- [9] F. A. C Garcia, V. S. Braga, J. C. M. Silva, J. A. Dias, S. C. L. Dias, J. L. B. Davo, *Catalysis Letters*, 119 (2007) 101.
- [10] P.R.S. Braga, A.A. Costa, J.L. Macedo, G.F. Ghesti, M.P. de Souza, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *Microporous and Mesoporous Materials*, 139 (2011) 74.
- [11] R. S. Drago, C.E. Webster, J.M. McGilvray, *Journal of the American Chemical Society*, 120 (1998) 538.
- [12] C.W. Chronister, R.S. Drago, *Journal of the American Chemical Society*, 115 (1993) 4793.
- [13] Y.Y. Lim, R.S. Drago, M.W. Babich, N. Wong, P.E. Doan, *Journal of the American Chemical Society*, 109 (1987) 169.
- [14] S.S. Enumula, V. R. B. Gurram, R. R. Chada, D. R. Burri, S. R. R. Kamaraiu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426 (2017) 30.
- [15] J. M. R. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H. O. Pastore, *Langmuir*, 26 (2010) 5791.

MEMBRANAS CATALÍTICAS POLIMÉRICAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL - EFEITO DA ADIÇÃO DE K-CARRAGENANO EM MEMBRANAS DE PVA

Rúbia Risso, Márcia Ventura, Claudia Duarte, Isabel Fonseca, Joaquim Vital*

Departamento de Engenharia Química e Bioquímica/Faculdade de Ciências e Tecnologia/Universidade NOVA de Lisboa, Lisboa, Portugal

**E-mail: jsmv@fct.unl.pt*

Resumo

Membranas catalíticas compósitas foram preparadas com blendas de poli (álcool vinílico) (PVA) e *k*-carragenano (KCA), em diferentes composições percentuais em peso, e reticuladas com 1,6-Diisocianato de hexametileno (HDI). Processo de inversão de fases foi realizado após a reticulação. CaO derivado de cascas de ostras foi sintetizado, tratado com ciclos de hidratação e empregado como catalisador estando disperso na matriz polimérica. As membranas catalíticas foram utilizadas na síntese de biodiesel por transesterificação do óleo de soja e caracterizadas pela medição de espessura e do grau de inchamento, bem como pelas análises de FTIR, SEM e EDS. A lixiviação de catalisador da membrana foi também determinada. Os resultados da caracterização indicam que o KCA é eliminado na etapa de inversão de fases. Assim, a presença de KCA durante a formação da membrana e sua posterior eliminação afetou fortemente a estrutura da membrana levando ao aparecimento de poros. Os resultados evidenciam que a capacidade de absorção é maior quanto maior a porosidade da membrana, e a lixiviação de catalisador é minimizada com a presença de KCA na preparação da membrana.

Palavras chave: Membrana catalítica, PVA, *k*-carragenano, CaO, biodiesel.

Abstract

Composite catalytic membranes were prepared with poly (vinyl alcohol) (PVA) and *k*-carrageenan (KCA) blends, in different percent compositions, and cross-linked with hexamethylene diisocyanate (HDI). The phase inversion process is performed after crosslinking. CaO derived from oyster shells was synthesized, treated with hydration cycles and employed as catalyst dispersed in the polymeric matrix. The catalytic membranes were used in the biodiesel synthesis by transesterification of soybean oil. The measurement of thickness and swelling degree, as well as FTIR, SEM and EDS analyses were used to characterized the membranes. The catalyst leaching was also determined. The characterization results indicate that the KCA is eliminated in the phase inversion process. Thus, the presence of KCA during the membrane formation and its subsequent elimination strongly affected the membrane structure with pore formation. The results show that the absorption is greater the greater the membrane porosity, and the catalyst leaching is minimized with the presence of KCA during the membrane preparation.

Keywords: Catalytic membrane, PVA, *k*-carrageenan, CaO, biodiesel.

1. Introdução

O desenvolvimento das energias renováveis tem sido o foco de diversos estudos e pesquisas com o principal objetivo de reduzir a dependência global dos combustíveis fósseis. Biodiesel, ou ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), é considerado uma alternativa promissora ao combustível diesel.

O biodiesel é produzido convencionalmente por transesterificação de óleos vegetais utilizando catalisadores homogêneos [1,2]. No entanto, a substituição pela rota heterogênea permite a redução do consumo de água de lavagem e a necessidade de tratá-la. Além disso, catalisadores heterogêneos podem ser recuperados e reutilizados no processo [3].

Resultados de testes de produção de biodiesel têm indicado o bom desempenho catalítico do CaO, produzido geralmente por decomposição térmica do CaCO₃ [4]. Conchas de ostra, mexilhão, amêijoia e ovo de galinha são exemplos de fontes ricas (>90%) em CaCO₃, além de serem resíduos de baixo valor agregado. A sua principal desvantagem, que se deve a menor basicidade e menor área de contato do material, é o longo tempo de reação requerido para alcançar conversões satisfatórias [5,6].

Outros desafios associados à produção convencional de biodiesel como as várias etapas de tratamento após a reação, o equilíbrio termodinâmico e a transferência de massa limitada podem ser minimizados através de tecnologias de intensificação de processo. O uso de membranas cataliticamente ativas e, em particular, o uso de reatores de membrana catalítica polimérica, pode oferecer vantagens específicas ao combinar reação química e separação dos produtos em uma única unidade de operação. Além disso, a constante remoção dos produtos do meio reacional possibilita superar a limitação causada pelo equilíbrio químico da reação de transesterificação [7,8].

Membranas catalíticas compósitas preparadas com blendas de PVA/KCA, em diferentes composições percentuais em peso, e reticuladas com HDI foram testadas na síntese de biodiesel por transesterificação do óleo de soja. Devido a bons resultados alcançados em trabalhos anteriores, o CaO tratado foi utilizado como catalisador. Dois ciclos de hidratação-desidratação-calcinação foram utilizados para aumentar a área superficial do catalisador.

2. Experimental

2.1 Materiais e preparação das membranas catalíticas

O óleo de soja refinado foi adquirido no mercado local. As cascas de ostras foram coletadas em restaurantes locais. PVA (≥99% hidrolisado), KCA e outros materiais químicos foram obtidos da Sigma-Aldrich Chemical Co Ltd.

As cascas de ostras foram submetidas a hidrólise básica (NaOH, 10%) para remoção dos materiais orgânicos, lavadas com água desionizada e secas durante a noite a 100 °C. O material limpo foi triturado em moinho de martelo e moído em moinho de bolas durante 24 h. A calcinação para conversão do CaCO₃ em CaO foi realizada em forno tubular a 900 °C durante 4 h sob fluxo de N₂. O CaO obtido foi submetido a dois ciclos de hidratação-desidratação-calcinação. Na etapa de hidratação, o CaO permaneceu suspenso em água durante 4 h e após, foi recuperado por centrifugação. Na etapa de desidratação, o produto foi seco a 100 °C durante a noite e então calcinado (900 °C, 4 h, N₂), fechando o ciclo.

O PVA foi dissolvido a 110 °C em solução de N,N-dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO) na razão volumétrica 80/20. Para adição do KCA, a temperatura foi reduzida para 90 °C. O catalisador foi adicionado à mistura após total dissolução do KCA. A carga de catalisador corresponde em todas as amostras a 20% da massa polimérica total. A massa polimérica total, e portanto a soma das massas de PVA e KCA, corresponde à percentagem mássica de 6%.

A mistura é vertida na preseça de N₂ líquido sobre uma fina camada de PVA, previamente preparada em placa de teflon, e mantida em frigorífico durante 2 h. A membrana é então suspensa e mantida por pelo menos 12 h em solução fria de DMF, DMSO e agente reticulante (HDI). O HDI é utilizado de forma a obter reticulação de 14%. A membrana reticulada é submetida ao processo de inversão de fases com metanol seco por 2 h e mantida em ambiente com umidade controlada até sua utilização.

Quatro membranas com proporções diferentes de PVA/KCA (100/0, 95/05, 90/10 e 80/20) foram preparadas e codificadas (%PVA%KCA).

2.2 Caracterização das membranas

As membranas catalíticas foram caracterizadas pela medição de espessura e do grau de inchamento (*swelling*), bem como pela espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

(FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS).

A espessura das membranas foi medida usando um micrômetro (Mitutoyo Corporation, precisão de 0,01 mm). As experiências de *swelling* foram realizadas por imersão de amostras das membranas em solventes apropriados (água, metanol, glicerol ou óleo de soja) durante 24 h à temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram removidas, pesadas ($m_{inchada}$) e secas em estufa a vácuo durante 24 h a 100 °C. Após secagem, foram novamente pesadas (m_{seca}). A Equação 1 foi utilizada para o cálculo de *swelling*.

$$Swelling (\%) = \frac{m_{inchada} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100 \quad (1)$$

Os espectros FTIR foram obtidos utilizando pastilhas com KBr em espectrofotômetro (Perkin-Elmer, FT-IR Spectrum 1000). As análises de SEM e EDS para investigação da morfologia e da composição química das membranas foram realizadas no laboratório MicroLab do Instituto Técnico Superior (equipamento JEOL, FEG-SEM 7001F com detector de energia dispersiva acoplado). Para as análises de FTIR, SEM e EDS, as amostras foram previamente secas em estufa a vácuo a 80 °C por 24 h.

2.3 Testes catalíticos

A atividade catalítica das membranas foi avaliada através de reações de transesterificação em reator batelada com óleo de soja (5 mL) e metanol seco (120 mL). As membranas foram cortadas em pequenos pedaços e adicionadas à mistura, a qual foi mantida sob agitação magnética em banho de óleo a 60 °C. Undecano foi utilizado como padrão interno. As amostras coletadas foram analisadas em equipamento de cromatografia gasosa (KONIK, HRGC 3000C) equipado com coluna capilar BGB-1 (30 m X 0,25 mm) e detector de ionização de chama.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização das membranas

A Figura 1 apresenta imagens e o valor da espessura média das três membranas preparadas com blendas de PVA/KCA.

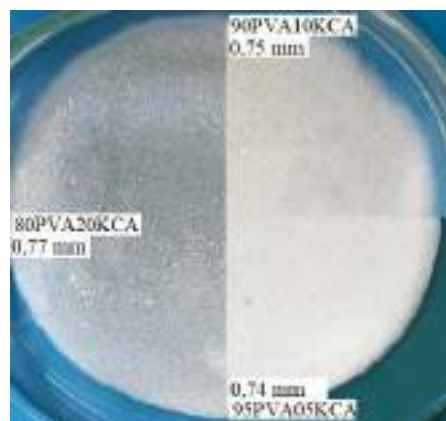


Figura 1. Imagens das membranas catalíticas preparadas com blendas de PVA/KCA.

Os resultados de EDS (não mostrados) de todas as amostras apontaram a presença de C, O e Ca, indicando a ausência de enxofre nas três membranas. Era expectável que certa quantidade de enxofre fosse detetada, uma vez que o elemento está presente na constituição do KCA (Figura 2).

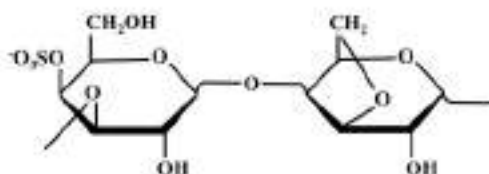


Figura 2. Estrutura molecular do carragenano tipo Kappa (KCA).

Nas imagens de SEM (Figuras 4, 5 e 6), é possível observar a presença de fendas/buracos na estrutura polimérica, especialmente na membrana preparada com maior concentração de KCA (Figura 6). Já a membrana 95PVA05KCA (Figura 4) tem sua estrutura mais próxima da forma densa expectável para membranas de PVA e observada na membrana 100PVA0KCA (Figura 3). Essa mesma observação pode também ser feita nas imagens da Figura 1. Ainda na Figura 3, é visível uma concentração maior de catalisador na superfície em comparação com as demais membranas, o que pode indicar que o CaO se distribui de forma mais homogênea ao longo da espessura da membrana na presença de KCA.

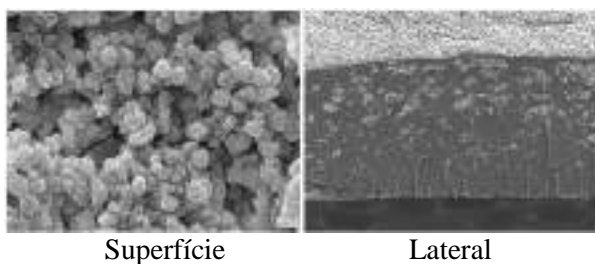


Figura 3. Imagens SEM da superfície (ampliação x 3.000) e da lateral (ampliação x 70) da membrana 100PVA0KCA.

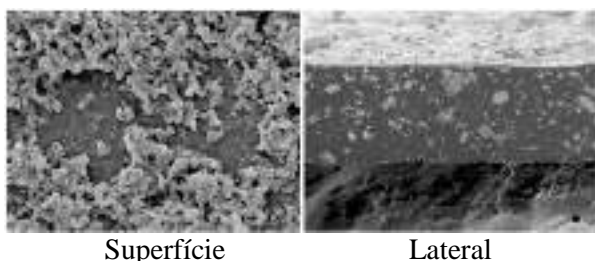


Figura 4. Imagens SEM da superfície (ampliação x 3.000) e da lateral (ampliação x 70) da membrana 95PVA5KCA.

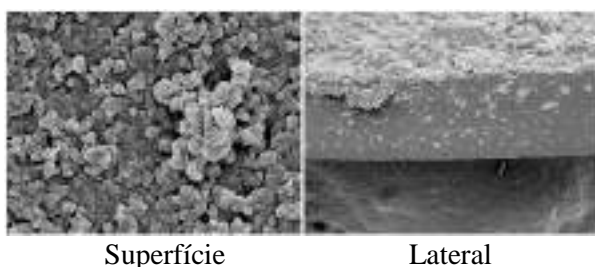


Figura 5. Imagens SEM da superfície (ampliação x 3.000) e da lateral (ampliação x 70) da membrana 90PVA10KCA.

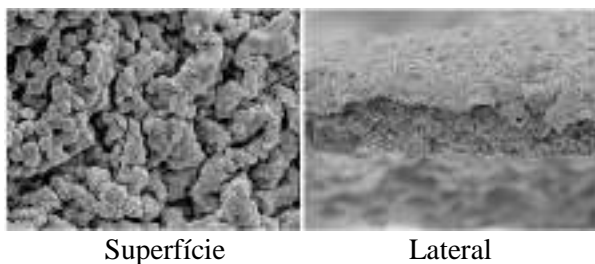


Figura 6. Imagens SEM da superfície (ampliação x 3.000) e da lateral (ampliação x 70) da membrana 80PVA20KCA.

Pelas imagens de SEM das vistas laterais das membranas, nota-se um aparente decréscimo da espessura com o aumento da concentração de KCA, ou seja, com o aumento da presença de fendas. Uma variação não observada nas medições feitas antes da secagem (Figura 1).

Os espectros de IR, com comprimentos de onda entre 4.000 e 500 cm^{-1} estão apresentados na Figura 7. Os dados foram obtidos no modo de

transmitância, convertidos para absorbância e normalizados. A região destacada entre 895,3 e 856,5 cm^{-1} corresponde às vibrações sindiotáticas e isotáticas do esqueleto de PVA, confirmando sua presença em todas as amostras.

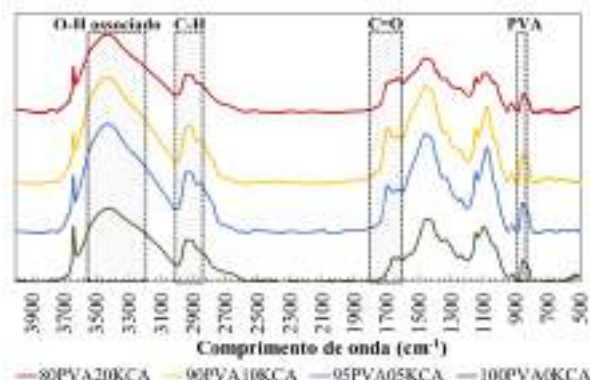


Figura 7. Gráfico com espectros de FTIR normalizados.

A fim de comparar e avaliar a presença de bandas características do KCA, os espectros de IR das membranas 80PVA20KCA e 100PVA0KCA estão na Figura 8 com comprimentos de onda entre 1.900 a 600 cm^{-1} . As bandas características a 930 e 840 cm^{-1} representaram C-O da 3,6-anidrogactose e C-O-SO⁴ da D-gactose, respectivamente. A banda a 1.220 cm^{-1} corresponde ao éster sulfato. As três bandas não são claramente visíveis, não sendo possível afirmar sobre a presença de KCA na membrana 80PVA20KCA.



Figura 8. Gráfico com espectros de FTIR normalizados das membranas 80PVA20KCA e 100PVA0KCA.

Na Figura 9, encontra-se o gráfico com os resultados percentuais da análise de *swelling*. Pode-se observar um aumento da capacidade de inchamento com o aumento da concentração de KCA na preparação da membrana. O aumento pode ser explicado pela presença das fendas ao longo de toda a espessura das membranas, as quais

possibilitariam às moléculas de solvente acederem mais facilmente a estrutura polimérica.

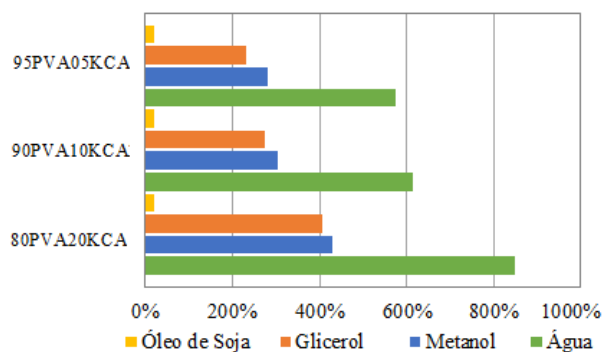


Figura 9. Gráfico com resultados da análise de *swelling*.

A lixiviação do CaO, inicialmente disperso na matriz polimérica, foi determinada no processo de inversão de fases e no teste catalítico de cada membrana. Os resultados encontram-se na Tabela 1. A membrana preparada com maior concentração de KCA garantiu uma maior retenção do catalisador. Apesar dos valores similares de lixiviação durante a reação com as membranas 90PVA10KCA e 80PVA20KCA, o tempo em que esta última esteve suspensa no meio reacional foi superior.

Tabela 1. Lixiviação de catalisador durante as etapas de inversão de fases e reação.

| Membrana | Lixiviação de CaO (%) | | |
|------------|-----------------------|--------|-----------------|
| | Inversão de fases | Reação | Tempo de reação |
| 95PVA05KCA | 6,6 | 5,2 | 3 h |
| 90PVA10KCA | 4,3 | 4,8 | 3 h |
| 80PVA20KCA | 3,4 | 4,7 | 5 h |

3.2 Testes catalíticos

Os resultados experimentais e as curvas cinéticas dos testes realizados com as membranas catalíticas estão na Figura 10. Um modelo cinético baseado no mecanismo de Eley-Rideal foi utilizado para ajustar os dados experimentais. Assumindo que uma molécula de triglicérido pode reagir simultaneamente com três aniões de metóxido formados pela adsorção de metanol à superfície do catalisador, e que a velocidade da reação de superfície é o passo determinante, a equação de taxa é dada pela Equação 1.

$$r = k_s C_T C_{MS}^3 \quad (1)$$

onde k_s é a constante de velocidade, C_T a concentração de triglicéridos e C_{MS} a concentração de sítios ativos com aniões de metóxido.

Uma vez que o modelo foi desenvolvido para catálise heterogênea básica, sem considerar resistências difusionais da membrana, e apresentou bom ajuste para os resultados das três reações, há uma forte indicação de que a atividade do catalisador lixiviado garantiu a totalidade da conversão do óleo.

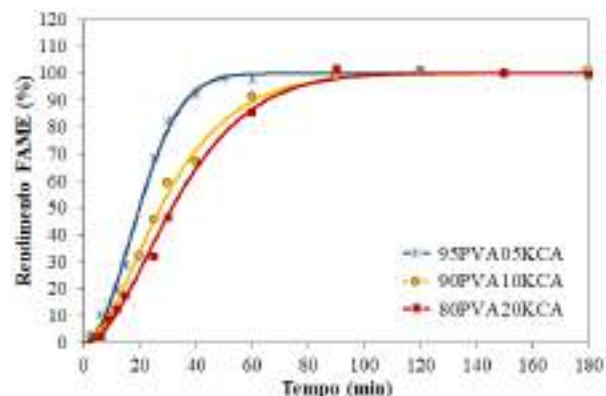


Figura 10. Gráfico com dados experimentais e curvas cinéticas calculadas para as reações de transesterificação.

As velocidades máximas das reações, calculadas pelas inclinações das curvas, seguem a ordem $0,55 < 0,61 < 0,94 \text{ mol min.kg}^{-1}$ para a sequência 80PVA20KCA, 90PVA10KCA, 95PVA05KCA, respetivamente. Conforme dados da Tabela 1, a velocidade é maior quanto maior a massa de catalisador lixiviado.

A fins comparativos, uma reação sob condições idênticas, porém sem a presença de membrana ou outro catalisador foi também realizada. A conversão de óleo em FAME atingiu 100% ao fim de 17 horas.

4. Conclusões

Membranas catalíticas compósitas com blendas de PVA/KCA em diferentes concentrações foram preparadas e testadas na produção de biodiesel. CaO tratado derivado de cascas de ostras foi empregado como catalisador. A presença de KCA no momento de formação da estrutura polimérica, e sua eliminação posterior na etapa de inversão de fases tiveram um efeito pronunciado nas propriedades morfológicas, de inchamento e de retenção do catalisador. Um aumento na concentração de KCA na blenda aumentou a presença de fendas/buracos ao longo de toda a espessura da membrana. Além disso, o aumento na concentração de KCA minimizou a lixiviação do catalisador. A avaliação da atividade catalítica das membranas ficou comprometida devido a lixiviação observada do CaO.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo Laboratório Associado para a Química Verde - Tecnologias e Processos Limpos-LAQV financiado por fundos nacionais através da FCT/MEC (UID/QUI/50006/2013) e co-financiado pelo FEDER, no âmbito do Acordo de Parceria PT2020 (POCI-01-0145-FEDER-007265). O trabalho também contou com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil.

6. Referências

- [1] H. S. Santana, D. S. Tortola, E. M. Reis, J. L. Silva, O. P. Taranto, *Chemical Engineering Journal*, 302 (2016) 752.
- [2] M. Mittelbach in *Advances in Biodiesel Production: Processes and Technologies*, R. Luque, J. A. Melero (Eds.), Cambridge, Woodhead Publishing Ltd, 2012, 1.
- [3] S. Yan, C. DiMaggio, S. Mohan, M. Kim, S. O. Salley, K. Y. S. Ng. *Topics in Catalysis*, 53 (2010) 21.
- [4] D. M. Marinkovića, M. V. Stankovića, A. V. Veličkovičb, J. M. Avramovičb, M. R. Miladinovičb, O. O. Stamenkovičb, V. B. Veljkovičb, D. M. Jovanovića, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56 (2016) 1387.
- [5] N. Viriya-Empikul, P. Krasae, W. Nualpaeng, B. Yoosuk, K. Faungnawakij, *Fuel*, 92 (2012) 239.
- [6] J. Boro, D. Deka, A. J. Thakur, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 904.
- [7] S.H. Shuit, Y. T. Ong, K. T. Lee, B. Subhash, S. H. Tan, *Biotechnology Advances*, 30 (2012) 1364.
- [8] L. Guerreiro, J. E. Castanheiro, I. M. Fonseca, R. M. Martin-Aranda, A. M. Ramos, J. Vital, *Catalysis Today*, 118 (2006) 166.

EVALUACION DE LA SENSIBILIZACION CON COLORANTE DE TiO₂ MEDIANTE LOS METODOS *IN SITU* Y *EX SITU*

J. Diaz-Angulo^a, A. Arce-Sarria^a, M. Mueses^b, F. Machuca-Martinez^a, Vitor J.P. Vilar^c

^a GAOX Group, School of Chemical Engineering, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

^b Photocatalysis and Solar Photoreactors Engineering, Department of Chemical Engineering, Universidad de Cartagena, Cartagena, Colombia

^c Laboratory of Separation and Reaction Engineering—Laboratory of Catalysis and Materials (LRSE-LCM), Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Porto, Porto, Portugal

*E-mail: jennyfer.diaz@correounivalle.edu.co

Resumen

TiO₂ nanopartículas fueron sensibilizadas con un colorantes (rojo de metilo) para extender la absorción de fotones del catalizador hacia la región de luz visible. Se preparó el catalizador sensibilizado mediante dos métodos *in situ* y *ex situ*. Se determinó la influencia de las concentraciones de TiO₂ y rojo de metilo (MR) y el método de preparación. Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor CPC a escala piloto con radiación solar. A partir de un mecanismo encontrado en la literatura se derivó un modelo cinético que incluye una velocidad de reacción para la degradación del diclofenaco y una para la degradación del colorante (*in situ*), la cual considera la concentración de disuelto ya que es crucial en la generación de especies oxidantes y un parámetro llamado efecto sensibilizante que cuantifica la absorción de fotones. Se encontró que la sensibilización con colorantes es una técnica simple y eficiente para extender la absorción fotónica del catalizador hacia la región de luz visible, además el método *in situ* mostró un mejor comportamiento bajo radiación solar en comparación con el método *ex situ* y la fotocatalisis convencional basada únicamente en TiO₂.

Palabras clave: Sensibilización, TiO₂, Reactor solar CPC, Rojo de metilo, diclofenaco.

Abstract

TiO₂ nanoparticles were sensitized with a dye (methyl red) to extend the photon absorption of the catalyst towards visible light region. The sensitized catalyst was prepared by two methods (*in situ* and *ex situ*). The influence of the concentrations of TiO₂ and methyl red (MR) and the method of preparation was determined. Tests were carried out in a pilot scale CPC reactor with solar natural radiation. From a mechanism found in the literature a kinetic model was derived, which includes one reaction rate for diclofenac degradation and one reaction rate for dye degradation, this model considers the concentration of dissolved oxygen since it is crucial in the generation of oxidizing species and a parameter called sensitizing effect that quantifies the absorption of photons. It was found that sensitization with dyes is a simple and efficient technique to extend the photonic absorption of the catalyst towards the region of visible light, besides by *in situ* method a better behavior under solar radiation compared to the *ex situ* method and conventional photocatalysis based only on TiO₂ was achieve.

Keywords: Sensitization, TiO₂, CPC solar reactor, Methyl Red, diclofenac.

1. Introducción

El dióxido de titanio es uno de los catalizadores más utilizados en fotocatalisis heterogénea para el tratamiento del agua. Absorbe energía en un rango de longitud de onda de 280-400 nm que corresponde al 5% del espectro solar (luz ultravioleta) por lo cual se han implementado varias técnicas para extender la absorción de fotones del catalizador hacia la región de la luz visible que representa más del 50% del espectro solar. Algunas de estas técnicas incluyen el dopaje con N, C, S, Ag, Co, WO₃ y la fotosensibilización con colorantes [1-3].

En el campo de la energía solar, las celdas solares sensibilizadas con colorante han sido ampliamente utilizadas como una alternativa prometedora a las celdas solares basadas en silicón convencional, debido a su alto coeficiente de extinción molar, baja toxicidad, costos relativamente bajos, alta estabilidad y síntesis fácil; por tanto el uso de colorantes se ha extendido hacia el campo del tratamiento de aguas por fotocatalisis heterogénea [4-6].

Entre los factores más influyentes para una buena sensibilización se encuentra la adsorción del colorante a la superficie del catalizador, por lo cual se han aplicado diferentes métodos para lograr una fuerte adsorción. Bauer y col., [7] prepararon una solución de colorante AO7, añadieron dióxido de titanio y después la solución se sometió a ultrasonidos durante 15 minutos. En Zyoud y col., [8] se mezcló en igual proporción una solución de colorante y una solución de catalizador, la solución final se refrigeró durante 15 minutos, se filtró a través de vidrio sinterizado y se secó a temperatura ambiente. Estos procedimientos fueron llevados a cabo a nivel de laboratorio lo cual en este trabajo esto se denomina sensibilización *ex situ*.

Por otro lado, algunos autores solo agregan el colorante al sistema catalizador-agua residual y agitan durante 15 o 30 minutos, lo que se denominado en este trabajo sensibilización *in situ* [9].

Por lo tanto el objetivo del presente trabajo es evaluar la degradación de diclofenaco mediante dos métodos de sensibilización *in situ* y *ex situ* para determinar cuál de estos es más eficiente a escala piloto.

2. Experimental

Se utilizó sal de diclofenaco sódico (15307-79-6) con una pureza del 99,5% p/p de Sigma Aldrich. El colorante sensibilizador fue rojo de metilo (©

Merck KGaA) (493-52-7) a una concentración de 99,8% p/p; dióxido de titanio (TiO₂) Se usó Degussa P-25 como catalizador. Además, se usó acetonitrilo grado analítico 99,99% V / V de Sigma Aldrich para preparar la fase móvil. Las estructuras moleculares del diclofenaco y el colorante se pueden ver en la Figura 1.

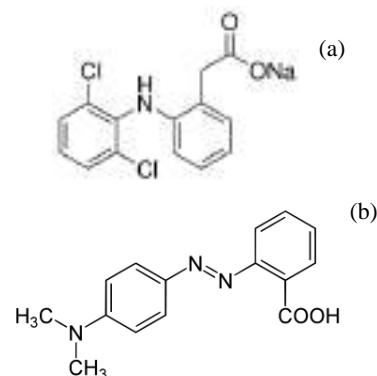


Figura. 1. Estructura molecular (a) Diclofenaco and (b) Rojo de metilo

Reactor

Las pruebas experimentales fueron llevadas a cabo en reactores CPC (Colector compuesto parabólico). En la Figura 2 se muestra una fotografía.

Los reactores constan cada uno de 10 tubos de vidrio borosilicato unidos con accesorios de PVC y reflectores parabólicos de aluminio. El área irradiada es de 1.1 m².

Método *in situ*

El método *in situ* consistió en añadir MR y TiO₂ directamente al tanque de recirculación del reactor, y agitar durante 30 minutos en completa oscuridad para promover la adsorción de DFC y MR sobre la superficie del catalizador. En la Figura 2 se muestra el reactor de CPC operando a condiciones *in situ*.



Figura .2. Método *in situ*

Método *ex situ*

El método *ex situ* corresponde a la adición MR directamente sobre la superficie del catalizador. Se prepararon soluciones de colorante a concentraciones de 2 y 4 mg/L, luego se añadió catalizador (0.1, 0.3 y 0.5g/L). Estas soluciones se agitaron durante 24 horas. El catalizador fue recuperado mediante centrifugación, filtración y

secado a temperatura ambiente. En la Figura 3 se observa una comparación entre el TiO₂ P-25 sin adición de colorante (a) y luego del tratamiento *ex situ* (b)

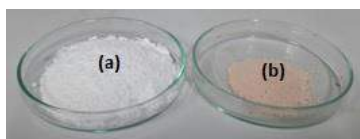


Figura 3. Catalizadores a) TiO₂, b) TiO₂-RM

3. Resultados y discusión

3.1. Espectroscopia raman

Los espectros Raman de TiO₂ and TiO₂-MR son mostrados en la Figura 4. Picos correspondientes al colorante no se aprecian en los espectros pero picos correspondientes a la fase anatasa del TiO₂ son claramente diferenciados 144 cm⁻¹ Eg, 198 cm⁻¹ Eg, 398 cm⁻¹ B1g, 515 cm⁻¹ A1g, 519 cm⁻¹ B1g superpuesto con 515 cm⁻¹ band and 640 cm⁻¹ Eg de acuerdo con Fang y col., [10].

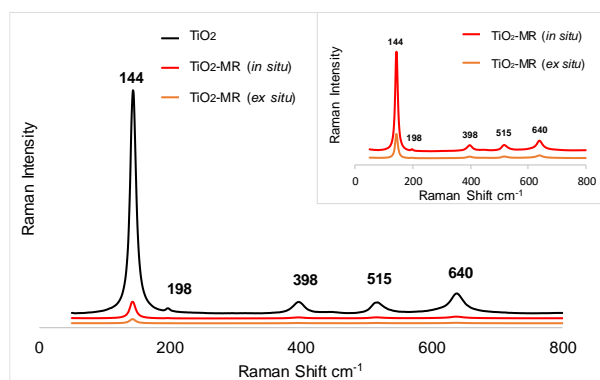


Figura 4. Espectros de Raman para TiO₂ y TiO₂-MR

3.2. Efecto del método de sensibilización

El efecto de dos métodos de sensibilización de catalizador (*in situ* y *ex situ*) se evaluó comparando los porcentajes de degradación de diclofenaco obtenidos en cada condición experimental.

La Figura 5 muestra los perfiles de degradación de diclofenaco usando el catalizador preparado por los métodos *in situ* y *ex situ*.

Se observa que los porcentajes de degradación fueron de 30.6% y 70.7% para los catalizadores preparados por los métodos *ex situ* e *in situ* respectivamente, usando una concentración de 0.1g/L de TiO₂.

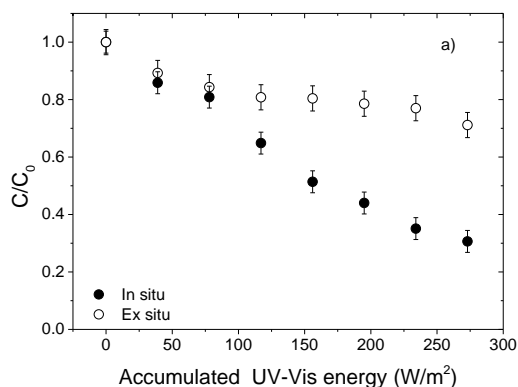


Figura 5. Comparación entre el método *in situ* y *ex situ*.

3.3. Efecto del tipo de iluminación

En la Figura 5 puede verse que bajo luz visible la degradación del diclofenaco fue mayor para ambos métodos de sensibilización en comparación con la fotocatalisis convencional usando dióxido de titanio, es decir, fue posible extender la absorción de luz del catalizador hacia la región de luz visible. Sin embargo bajo radiación solar, solo el método *in situ* mostró mejores resultados en la degradación de DFC en comparación con la fotocatalisis convencional.

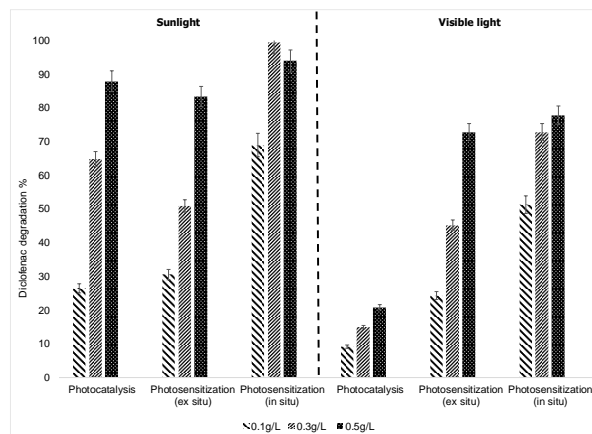


Figura 5. Efecto del tipo de luz en la sensibilización.

4. Conclusiones

Los catalizadores preparados por ambos métodos de sensibilización lograron absorber mayor energía en la región de luz visible, comparado con el TiO₂ sin sensibilizar. Sin embargo bajo radiación solar natural solo el catalizador preparado por el método *in situ* mostro mejor actividad fotocatalítica que el TiO₂.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del Valle, la Universidad de Cartagena y el SENA por financiar el proyecto 12030; Díaz-Angulo agradece al Instituto Colombiano de Ciencia y Tecnología por la financiación del estudio de doctorado.

6. Referencias

- [1] Ata, R., Sacco, O., Vaiano, V., Rizzo, L., Tore, G. Y., & Sannino, D. (2017a). Visible light active N-doped TiO₂ immobilized on polystyrene as efficient system for wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 348, 255–262.
- [2] Awasthi, K., Hsu, H. Y., Diao, E. W. G., & Ohta, N. (2014). Enhanced charge transfer character of photoexcited states of dye sensitizer on the N719/TiO₂ interface as revealed by electroabsorption spectra. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 288, 70–75.
- [3] Cheng, X., Wang, P., & Liu, H. (2015). Visible-light-driven photoelectrocatalytic degradation of diclofenac by N, S-TiO₂/TiO₂NTs photoelectrode: Performance and mechanism study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 1713–1719.
- [4] Fernández, J. A., Suan, A., Ramírez, J. C., Robles, J., Salcedo, J. C., Pedroza, A. M., & Daza, C. E. (2016). Treatment of real wastewater with TiO₂ - films sensitized by a natural-dye obtained from *Picramnia sellowii*. *Biochemical Pharmacology*, 4(3), 2848–2856.
- [5] Gmurek, M., Olak-Kucharczyk, M., & Ledakowicz, S. (2017). Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review. *Chemical Engineering Journal*, 310, 437–456.
- [6] Ishibashi, K., Fujishima, A., Watanabe, T., & Hashimoto, K. (2000). Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 134(1–2), 139–142.
- [7] Kathiravan, A., Chandramohan, M., Renganathan, R., & Sekar, S. (2009). Cyanobacterial chlorophyll as a sensitizer for colloidal TiO₂. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(5), 1783–1787.
- [8] Khanna, A., & Shetty, V. K. (2014). Solar light induced photocatalytic degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) dye with highly efficient Ag@TiO₂ core-shell nanoparticles: A comparison with UV photocatalysis. *Solar Energy*, 99, 67–76.
- [9] Nagai, S., Hirano, G., Bessho, T., & Satori, K. (2014). Vibrational Spectroscopy Raman spectroscopic study of dye adsorption on TiO₂ electrodes of dye-sensitized solar cells & *Vibrational Spectroscopy*, 72, 66–71.
- [10] Fang, Y., Li, Z., Yang, B., Xu, S., Hu, X., Liu, Q., Lu, D. (2014). Effect of dye structure on optical properties and photocatalytic behaviors of squaraine-sensitized TiO₂ nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(29), 16113–16125.

PREPARAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES MCM-41: INFLUÊNCIA DA CALCINAÇÃO NA REMOÇÃO CORANTE REATIVO AZUL BF-5G

**Luana do Nascimento Rocha de Paula^a, Gustavo Medeiros de Paula^a, Genaro Zenaide Clericuzi^b,
Meiry Gláucia Freire Rodrigues^{a,*}**

^a *Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais/ Departamento de Engenharia Química/ Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Brasil*

^b *Universidade Federal da Paraíba/Departamento de Engenharia Química, Cidade João Pessoa, Brasil*

*E-mail: meiry.rodrigues@ufcg.edu.br

Resumo

Este trabalho aborda o desenvolvimento de peneiras moleculares MCM-41, calcinada e não-calcinada para serem avaliadas no processo de remoção do corante reativo azul BF-5G. Os estudos experimentais contemplam a influência da calcinação na remoção de corantes. Foi avaliado o comportamento da adsorção do corante azul reativo, presente em solução aquosa, em função da variação da concentração inicial do corante azul reativo através das isotermas de adsorção, as quais foram obtidas com os dados experimentais de equilíbrio. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais. Com base nos resultados da caracterização, é possível confirmar a formação da estrutura mesoporosa MCM-41, além do desaparecimento total do surfactante presente nos poros da peneira molecular através do FTIR. Os resultados demonstram que os dois modelos descrevem bem as curvas de equilíbrio, sendo que o modelo de Langmuir possui coeficiente de correlação mais elevado.

Palavras chave: MCM-41, calcinação, isotermas, adsorção, corante reativo azul.

Abstract

This work approach the development of MCM-41 molecular sieves, calcined and uncalcined to be evaluated in the process of removal of the reactive blue dye BF-5G. Experimental studies consider the influence of calcination on dye removal. The adsorption behavior of the reactive blue dye present in aqueous solution was evaluated as a function of the variation of the initial concentration of the reactive blue dye through the adsorption isotherms, which were obtained with the equilibrium experimental data. The Langmuir and Freundlich models were fitted to the experimental data. Based on the results of the characterization, it is possible to confirm the formation of the mesoporous structure MCM-41, in addition to the total disappearance of the surfactant present in the molecular sieve pores through the FTIR. The results show that both models describe well the equilibrium curves, and the Langmuir model has a higher correlation coefficient.

Keywords: MCM-41, calcination, isotherms, adsorption, reactive blue dye.

1. Introdução

Cerca de um milhão de toneladas de corantes sintéticos são produzidos anualmente em todo o mundo. Destes, cerca de cem mil estão disponíveis no mercado [1] onde aproximadamente 280 mil toneladas por ano são descartadas como efluentes industriais a nível global [2].

Os efluentes gerados a partir dessas indústrias geralmente são difíceis de serem degradados ou removidos. O lançamento de efluentes de corante para o meio ambiente tem gerado uma grande ameaça para a saúde humana e o ecossistema, uma vez que os mesmos foram identificados como tóxicos, mutagênicos e até mesmo cancerígenos [3].

As tecnologias tradicionais para o tratamento de águas residuais têxteis incluem várias combinações de métodos biológicos, físicos e químicos, porém estes métodos requerem elevado capital e custos operacionais [4] e a maior parte ainda não é eficiente. Logo, a adsorção pode ser considerada uma alternativa eficaz frente aos métodos tradicionais, uma vez que a resistência de corantes para degradação torna a sua remoção dos efluentes têxteis complicada, porque é difícil de degradar as misturas (corantes e químicos adicionais) por processos convencionais de tratamento biológico [5].

Alguns dos métodos mais eficientes são as tecnologias baseadas na adsorção de efluentes para adsorventes micro e/ou mesoporosos, como carvão ativado [6], gel de sílica [7] e peneiras moleculares [8, 9].

Estudos recentes relataram que, para a adsorção de moléculas orgânicas, as peneiras moleculares MCM-41 foram utilizadas com a presença do surfactante. Devido à existência de uma parte catiônica presente no surfactante da MCM-41, as modificações são causadas tanto na área de contato químico quanto na porosidade do adsorvente, afetando positivamente o comportamento dos adsorventes [10].

Neste contexto, a contribuição deste trabalho é examinar o potencial da peneira molecular MCM-41 calcinada e não-calcinada como adsorvente na remoção de corante azul reativo BF-5G a partir de solução aquosa usando o método finito de banho.

2. Experimental

2.1 Síntese da peneira molecular MCM-41

A síntese da peneira molecular MCM-41 seguiu

o procedimento baseado em [11], onde utilizou-se uma mistura reacional com composição molar: 1,00 SiO₂: 0,27 CTABr: 0,19 TMAOH: 40,00 H₂O. Inicialmente, adicionou-se TMAOH e CTMABr à água destilada a 50 °C sob agitação, mantendo-se esta condição até a homogeneização da solução; após resfriamento até a temperatura ambiente (30 °C), adicionou-se a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional, agitando-se a solução por mais 2 h. Após a adição dos reagentes o pH do gel de síntese foi controlado, quando necessário com TMAOH ou HCl, até atingir um valor bem próximo a 10. Em seguida, o material foi levado à estufa para tratamento hidrotérmico à 150 °C durante 48 h, em cadinho de teflon envolvido em uma autoclave de aço inoxidável. Concluída esta etapa, o material obtido, com pH próximo à 10, foi filtrado à vácuo e lavado com água destilada, sendo em seguida colocado para secar a 60 °C por 24 h. Uma parte do material obtido foi calcinado, em mufla, com taxa de aquecimento de 10°C/min por 7 h, a uma temperatura de 600°C.

A Figura 1 apresenta o diagrama da síntese da peneira molecular MCM-41.

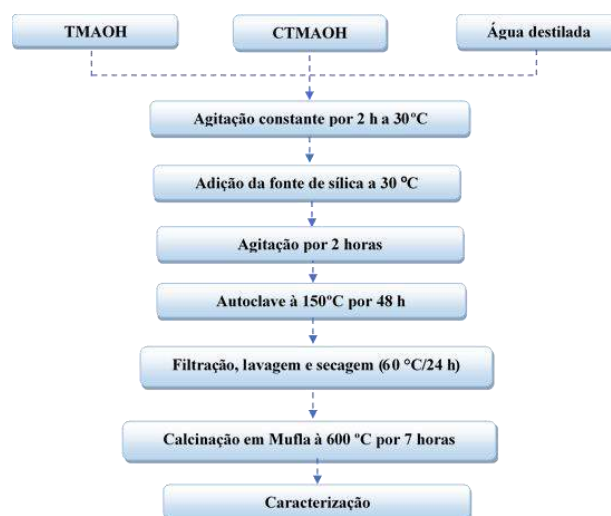


Figura 1. Diagrama da síntese das peneiras moleculares MCM-41 calcinada e não-calcinada.

2.2 Caracterização

Difração de Raios X (DRX): O aparelho utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 0,5 a 10°.

Espectroscopia na região do infravermelho: as análises de e foram conduzidas com o auxílio de um Avatar TM 360.

Avaliação do desempenho das peneiras moleculares MCM-41 calcinada e não-calcinada na remoção do corante reativo azul BF-5G

As peneiras moleculares MCM-41 calcinada e não-calcinada foram avaliadas no processo de remoção de corante reativo azul conduzido em sistema de banho finito.

Preparação da solução do corante reativo azul

Foi preparada uma solução a 1000 mg/L do corante reativo azul BF-5G, a partir da qual foram realizadas diluições, cuja absorbâncias foram analisadas em um espectrofotômetro UV-Visível para obtenção da curva de calibração. Em seguida, a solução-mãe foi diluída para uma concentração de 50 mg/L e os ensaios em banho finito, realizados.

Os testes foram realizados utilizando 50 mL da solução de corante reativo azul e concentração de 50 mg/L, mantidos constantes. O processo foi conduzido por 3 horas, à temperatura de 25 °C e agitação constante de 200 rpm numa mesa agitadora. Ao término do processo, as amostras foram filtradas.

Determinação da concentração final do corante

A concentração final do corante azul reativo presente na fase aquosa foi determinada através de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. O comprimento de onda de 620 nm para o corante reativo azul.

A Equação 1 foi utilizada para o cálculo da capacidade de adsorção (q_{eq}) do adsorvente utilizado.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Em que: C_0 : Concentração inicial da solução (mg/L); C_{eq} : Concentração final da solução (mg/L); m : massa do adsorvente utilizado (g); V : volume da solução (L); q_{eq} : capacidade de adsorção do adsorvente (mg/g de adsorvente).

2.3 Isotermas de adsorção

Os estudos foram realizados com variação da concentração, visando obter a influência desta variável no equilíbrio de adsorção.

A obtenção dos dados de equilíbrio entre a fase fluida (solução do corante reativo azul) e a fase sólida (MCM-41 calcinada e não-calcinada) foi

realizada utilizando a técnica de banho finito.

Os ensaios foram realizados colocando-se a solução de corante azul em erlenmeyers de 125 mL com concentrações entre 10 mg/L à 200 mg/L, em contato com os materiais.

Na Figura 2 está apresentada o processo de remoção do corante reativo azul.



Figura 2. Representação esquemática do processo de remoção do corante reativo azul para obter as isotermas.

3. Resultados e discussão

Na Figura 3 estão apresentados os difratogramas das peneiras moleculares MCM-41 calcinada e não-calcinada.

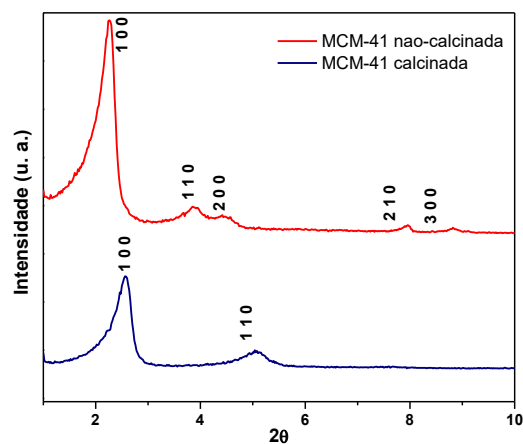


Figura 3. Difratogramas das amostras.

É possível observar que o padrão de DRX da peneira molecular MCM-41 apresentou picos característicos atribuídos aos planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) e (3 0 0). Segundo Beck et al. (1992) [12], o difratograma padrão do MCM-41 apresenta de três a cinco picos de reflexão dos planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) e (3 0 0). No entanto, a presença de um único pico de reflexão do plano (1 0 0) já evidencia a formação da estrutura mesoporosa. A presença dos cinco picos fornece a obtenção de um material de alta qualidade e de estrutura bem definida de mesoporos. Desta forma, a síntese da peneira molecular MCM-41 produziu um material com alto grau de ordenação e estrutura característica.

A Figura 4 apresenta os espectros na região do infravermelho das peneiras moleculares MCM-41 calcinada e não-calcinada.

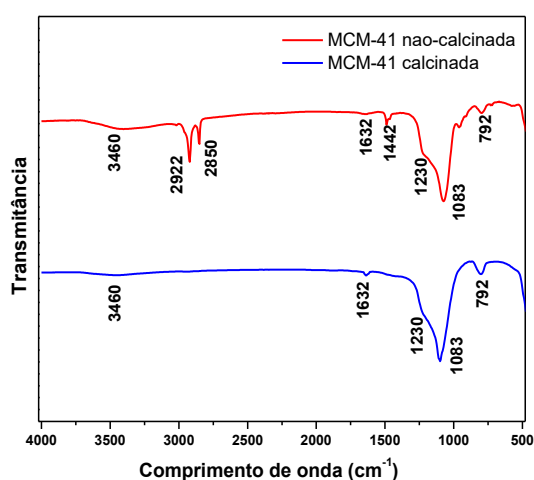


Figura 4. Espectros de Infravermelho das amostras.

Os espectros apresentam bandas compreendidas na região entre 500-4000 cm^{-1} para as amostras, características das vibrações fundamentais dos grupos funcionais específicos presentes na estrutura da peneira molecular MCM-41 [13].

A presença de largas bandas em torno de 3400 cm^{-1} e bandas mais estreitas em torno 1632 cm^{-1} , correspondem a adsorção de água pelos grupos silanóis localizados na superfície do material mesoporoso e a deformação vibracional do grupo OH da água adsorvida a partir de pontes de hidrogênio [14]. O surgimento de bandas em torno de 2922-2850 cm^{-1} , na amostra sintetizada, correspondem as bandas vibracionais de estiramento assimétrico da ligação entre C-H dos grupos CH_2 e CH_3 típicos de direcionadores de estrutura [10]; para a amostra calcinada essas bandas desaparecem evidenciando a completa remoção do direcionador da amostra após a calcinação.

Na região de 1000 a 1200 cm^{-1} , uma banda de 1083 cm^{-1} , correspondente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O.

As bandas em torno de 792 cm^{-1} , referem-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si na rede, muito comuns em materiais do tipo silicatos e aluminossilicatos.

Os modelos de Freundlich e Langmuir foram escolhidos para interpretar os dados experimentais.

O modelo empírico desenvolvido por [15] descreve sistemas heterogêneos da superfície do adsorvente e sua forma é dada pela Equação 2.

$$q_{eq} = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

A expressão matemática que governa o modelo de Langmuir [16] pode ser escrita como:

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

A concentração de corante em equilíbrio (mg/L), q_{eq} representa a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg/g), o que corresponde à capacidade máxima de adsorção necessária para cobrir a monocamada (mg/g), K_F e K_L representam, respectivamente, a constante de Freundlich relativa à capacidade de adsorção do adsorvente (L/mg) e da constante de Langmuir relacionada à energia de ativação (L/mg), se se refere à constante de Freundlich relacionado à heterogeneidade da energia do sistema e ao tamanho da molécula adsorvida (adimensional).

A Figura 5 apresenta dados de equilíbrio experimental para peneiras moleculares MCM-41 calcinada e não-calcinada.

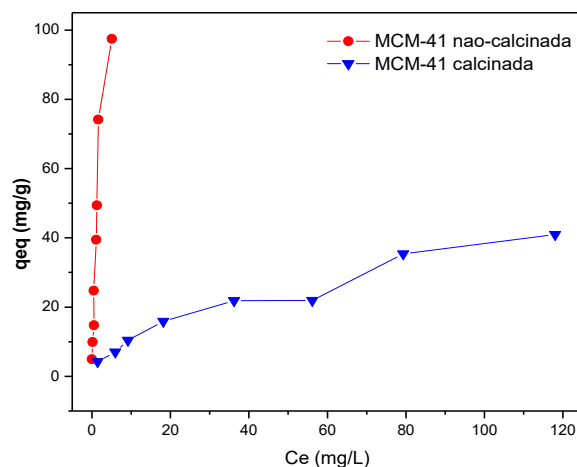


Figura 5. Isotermas de adsorção.

A avaliação da relação entre a quantidade de corante adsorvido e a concentração da solução por unidade de massa dos adsorventes foram explicadas pelo uso de diferentes isotermas para cada um dos materiais adsorventes (MCM-41 calcinada e não calcinada).

A Figura 6 mostra os ajustes aos dados de equilíbrio experimental para os modelos de Langmuir e Freundlich.

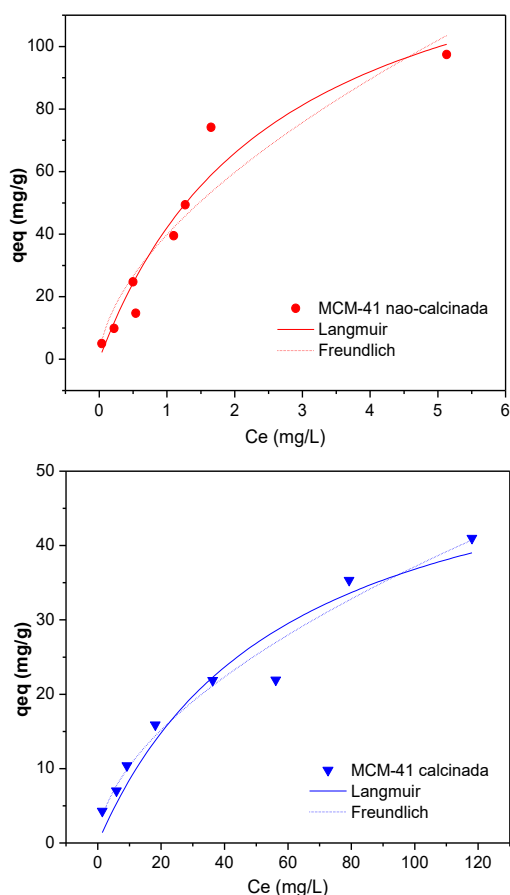


Figura 6. Ajustes dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich.

A Tabela 1 mostra os parâmetros obtidos nos modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela 1. Parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

| Langmuir | | | |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|
| MCM-41 | q_{max} (mg/g) | K_L (L.mg ⁻¹) | R^2 |
| não-calcinada | 151,9461 | 0,3831 | 0,9356 |
| calcinada | 58,5372 | 0,0169 | 0,9295 |
| Freundlich | | | |
| MCM-41 | K_F (L.mg ⁻¹) | N | R^2 |
| não-calcinada | 39,8741 | 1,7141 | 0,8907 |
| calcinada | 2,8790 | 1,8000 | 0,9644 |

A partir dos dados apresentados na Tabela 1, pode-se observar que tanto o modelo de Langmuir quanto o modelo de Freundlich apresentaram boas representações para os dados experimentais com um coeficiente de correlação igual ou superior a 0,8907 para as amostras. A redução da capacidade máxima de adsorção da MCM-41 calcinada está ligada às múltiplas possibilidades de interação da estrutura complexa da molécula do corante azul reativo BF-5G com o material.

No caso da MCM-41 não-calcinada, de acordo com Boukoussa, et al. (2013) [10], os anéis aromáticos podem interagir com o radical alquila do CTAB por interações hidrofóbicas; o grupo azo pode interagir com o grupo silanol presente na superfície do material mesoporoso através de ligações de hidrogênio; os grupos sulfônicos também podem interagir com a parte polar do driver através de interações eletrostáticas.

A baixa capacidade de adsorção do material calcinado é geralmente devida às interações de Van der Waals presentes entre as moléculas de corantes e as paredes dos mesoporos.

Em estudos anteriores realizados por Zhou et al. (2011) [17], descobriu-se que os materiais mesoporosos contendo o surfactante em sua estrutura foram caracterizados com baixa área superficial. Nessas condições, o surfactante pode limitar o acesso a áreas superficiais e restringir a difusão em seu meio, retendo o corante.

Essa retenção do corante ocorreu principalmente porque a superfície do material foi recoberta por moléculas de surfactantes (CTAB).

4. Conclusões

As análises de difração de raios X demonstraram que as peneiras moleculares MCM-41 apresentaram picos característicos da estrutura MCM-41, evidenciando formação da estrutura bem definida de mesoporos. Em relação às análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, comprovou-se a eficiência da retirada do direcionador presente da estrutura da peneira molecular MCM-41.

Os resultados demonstram que os dois modelos descrevem bem as curvas de equilíbrio, sendo que o modelo de Langmuir possui coeficiente de correlação mais elevado.

Foi possível confirmar que a calcinação reduz a capacidade de adsorção máxima da amostra, uma vez que o direcionador presente na amostra não-calcinada, interage com diferentes grupos funcionais, presentes na estrutura do corante reativo azul BF-5G.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro e a Texpal Química Ltda, Valinhos, São Paulo, Brasil pela doação do corante azul reativo ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV).

6. Referências

[1] Singh, K. Arora. S. *Crit. Rev. Environmental. Science Technologie*, 41 (2011), 807.
[2] Abidi, N. Errais, E. Duplay, J. Berez, A. Jrad, A. Scheafer, G. Ghazi, M. Semhi, K. Trabelsi-Ayadi, M. *Journal of Cleaner Production*, 86 (2014) 432.
[3] Wang, Y. Xie, Y. Zhang, Y. Tang, S. Guo, C. Wu, J. Lau, R. *Chemical Engineering Research and design*, 114 (2016), 258.
[4] Ramesh Babu, B. Parande, A.K. Raghu, S. Prem Kumar, T. *Journal Cotton Science*, 11 (2007), 141.
[5] Rajamohan, N. Rajasimman, M. *Engineering, Technology & Applied Science Research*, 3 (2013), 387.
[6] Silva, T. L. Ronix, A. Pezoti, O. Souza, L. S. Leandro, P. K. T. Bedin, K. C. Beltrame, K. K. Cazetta, A. L. Almeida, V. C. *Chemical Engineering Journal*, 303 (2016), 467.

[7] Han, H. Wei, W. Jiang, Z. Lu, J. Zhu, J. Xie, J. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 509 (2016), 539.
[8] Ahmed, K. Rehman, F. Pires, C. T. G. V. M. T. Rahim, A. Santos, A. L. Airoidi, C. *Microporous and Mesoporous Materials*, 236 (2016) p. 167.
[9] Lima, L. A. Mota, M. F. Rodrigues, M. G. F. *XXIV Congresso Iberoamericano de Catálisis*, Medellín, Colômbia, 2014.
[10] Boukoussa, B. Hamasha, R. Morsli, A. Bengueddach, A. *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2013), S2160.
[11] Cheng, L. Y. Jaenicke, S. Chuah, G. K. *Microporous Materials*, 12 (1997), 323.
[12] Beck, J. S. Vartuli, J. C. Roth, W. J. Leonowicz, M. E. Kresge, C. T. Schmitt, K. D. Chu, C. T. W. Olson, D. H. Sheppard, E. W. Mccullen, S. B. Higgins, J. B. Schlenker, J. L. *Journal of the American Chemical Society*, 114 (1992), 10834.
[13] Koh, C. A. Nooney, R. Tahir S. *Catalysis Letters*, 47 (1997), 199.
[14] Santos, S. C. R. Boaventura, R. A. R. *Journal of Hazardous Materials*, 291 (2015), 74.
[15] Freundlich H.M.F. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57 (1906), 385.
[16] Langmuir, I. *Journal of the American Chemical Society*, 40 (1918), 1361.
[17] Zhou, Y. Tao, Y. F. Yang, J. Lin, W. G. Wan, M. M. Wang, Y. Zhu, J. H. *Journal of Hazardous Materials*, 190 (2011), 87.

EFEITO DO TEOR DE NÍQUEL NAS PROPRIEDADES DOS CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE CÉRIO, DESTINADOS A DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO ETANO

Larissa Soares Lima^{a*}, Maria Luiza Andrade^a, Maria do Carmo Rangel^b

^a Universidade Salvador - UNIFACS, Av. Cardeal da Silva, Salvador, Bahia, Brasil.

^b Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia, 90650-001 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

*E-mail: lari-soares95@hotmail.com

Resumo

O emprego da reação de desidrogenação do etano é de extremo interesse mundial em razão das suas vantagens econômicas e ambientais, quando comparada aos processos tradicionais. Contudo, a chave para sua execução de forma lucrativa está relacionada com o desenvolvimento de um sistema catalítico eficaz, ativo e seletivo ao produto principal. Sendo assim, o presente trabalho propõe a síntese e caracterização de catalisadores baseados em óxidos de níquel e cério, com diferentes razões molares, através do método sol-gel. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por FTIR, DRX, medida de área superficial específica, espectroscopia Raman e TPR. As amostras sintetizadas apresentaram elevadas áreas superficiais específicas, sem formação de uma solução sólida entre o óxido de cério e de níquel. Através dos Espectros Raman, foi possível identificar o modo vibracional (F2g) da estrutura fluorita cúbica do óxido de cério, embora tais bandas possam também estar associadas ao óxido de níquel. A adição do óxido de níquel proporcionou a redução do óxido de cério em temperaturas mais baixas e a amostra com maior teor de níquel apresentou maior redutibilidade de espécies de níquel localizadas no *bulk* do sólido. Diante dos resultados apresentados, os catalisadores mássicos sintetizados mostram-se promissores para uma futura aplicação na ODHE.

Palavras chave: Etileno, Desidrogenação oxidativa, Etano, Óxido de Níquel, Óxido de Cério.

Abstract

The use of the dehydrogenation reaction of ethane is of extreme global interest because of its economic and environmental advantages when compared to traditional processes. However, the key to its profitable execution is related to the development of an effective, active and selective catalytic system to the main product. Thus, the present work proposes the synthesis and characterization of catalysts based on oxides of nickel and cerium, with different molar ratios, through the sol-gel method. The catalysts obtained were characterized by FTIR, X-ray diffraction, specific surface area measurement, Raman spectroscopy and TPR. The synthesized samples showed high specific surface areas without formation of a solid solution between the cerium oxide and nickel oxide. Through the Raman Spectra, it was possible to identify the vibrational mode (F2g) of the cubic fluorite structure of cerium oxide, although such bands could also be associated with nickel oxide. The addition of nickel oxide provided the reduction of cerium oxide at lower temperatures and the sample with higher nickel content showed greater reductibility of nickel species located in the bulk of the solid. In view of the presented results, the mass catalysts are promising for a future application in the ODHE.

Keywords: Ethylene, Oxidative Dehydrogenation, Ethane, Nickel Oxide, Cerium Oxide.

1. Introdução

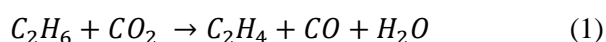
O eteno, também chamado de etileno, matéria-prima de baixo custo, com alta reatividade e disponibilidade, é responsável pela produção de inúmeros produtos químicos de extrema importância na indústria química, como o óxido de etileno, polietileno, solventes, entre outros [1].

Atualmente, existem diversas vias comerciais de obtenção do eteno, tais como o craqueamento do petróleo, desidrogenação catalítica do etano, desidratação do álcool etílico e destilação seca da hulha [2]. Atualmente, o craqueamento a vapor do etano ou nafta desponta como principal rota utilizada para produção do eteno, que corresponde em um processo endotérmico conduzido à elevadas temperaturas, tratando-se do processo de maior consumo energético da indústria química [3].

A desidrogenação oxidativa catalítica do etano (ODHE - *Catalytic Oxidative Dehydrogenation of Ethane*) consiste na segunda rota mais utilizada para produção de eteno, fundamentando-se na retirada de hidrogênio do alcano, sob calor e ação de um catalisador. A principal vantagem desse processo, dentre as rotas alternativas para produção de eteno, está associada à sua alta eficiência energética, uma vez que ele é conduzido em baixas temperaturas. Além disso, o uso de um oxidante moderado como o dióxido de carbono, em substituição ao oxigênio, diminui a oxidação das olefinas e a formação de coque [2,4].

Além dos benefícios econômicos, a utilização dessa rota apresenta uma importância ambiental, visto que há uma redução da emissão de gases do efeito estufa, como NO_x e CO_2 , em virtude da baixa temperatura de operação [2]. Ademais, o dióxido de carbono produzido pode ser aplicado como agente oxidante da reação, em razão do seu baixo custo e por ser um oxidante leve, reduzindo os impactos ambientais [5].

Diante das vantagens apresentadas pela ODHE, torna-se necessário realizar o estudo de sistemas catalíticos, no qual o catalisador seja altamente ativo e seletivo, utilizando como agente oxidante o dióxido de carbono. Tal reação é descrita pela Equação 1:



Os catalisadores baseados em óxido de níquel têm-se mostrado bastante promissores para essa reação, em virtude da sua capacidade de ativar parafinas leves em temperaturas relativamente baixas, apresentando elevada atividade catalítica [6]. No entanto, são catalisadores poucos seletivos

a eteno, formando óxidos de carbono, além de sofrerem desativação devido a formação de coque. Dessa forma, torna-se necessário adicionar um dopante em sua estrutura, a fim de que esta desativação seja reduzida [7].

Por outro lado, o óxido de cério estabiliza o sistema catalítico quando sujeito a altas temperaturas, apresentando capacidade de trocar oxigênio, além de possuir propriedade redox, o que permite fornecer espécies reativas de oxigênio, trazendo um aumento da atividade catalítica, estabilidade e reduzindo a tendência de formação de coque [8]. Dessa forma, a combinação do óxido de níquel com o óxido de cério pode apresentar resultados positivos, como o aumento da seletividade dos catalisadores.

Nesse contexto, o presente trabalho apresenta como objetivo o desenvolvimento de catalisadores baseados em óxidos de níquel e cério, destinados à produção do eteno, a partir da reação de desidrogenação do etano.

2. Experimental

Os catalisadores baseados em óxidos de níquel e cério foram preparados através do método sol-gel seguindo as seguintes razões molares dos óxidos de níquel e cério (níquel/cério): 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, originando as amostras NC0,5; NC1; NC2; NC3; NC4; NC5. Foram realizadas as hidrólises simultâneas de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com uma solução de 30% de hidróxido de amônio, através de uma bomba peristáltica, sob agitação magnética, à temperatura ambiente. O sol formado foi mantido sob agitação durante 30 minutos e mantendo pH igual a 11. Em seguida, os sólidos foram secos por 12 h a 120 °C, e calcinados a 450 °C, a uma taxa de 3 °C.min⁻¹ por 4h sob fluxo de 100 mL.min⁻¹ de ar sintético. Em seguida, os sólidos foram macerados e peneirados em 80 mesh.

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier utilizando-se espectrofotômetro da Perkin Elmer 100 FT-IR, modelo spectrum 100S, operando na região de 4000 a 450 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 acumulações por espectro.

As análises de difração de raios-X (DRX) foram executadas em um difratômetro de raios-X Shimadzu, modelo XRD-6100, com radiação ($K\alpha$) de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), no intervalo de 10 a 80°, com velocidade de 2 graus.min⁻¹.

As áreas superficiais específicas (Sg) dos sólidos foram calculadas a partir do método Brunauer, Emmett e Teller (BET), utilizando-se um equipamento da Micromeritics modelo ASAP 2020, por adsorção de nitrogênio.

Os espectros Raman foram obtidos por equipamento Jasco NRS-5100-Laser Raman Spectrometer (Serial Number B004561420), com varredura do espectro de 100-2000 nm.

As análises de redução à temperatura programada foram efetuadas em uma unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas com detector quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200. A análise ocorreu sob fluxo 30 mL.min⁻¹ de H₂/He (5% H₂ em mol) com variação de temperatura de 10 °C.min⁻¹ no intervalo de 30 a 1000 °C.

3. Resultados e discussão

Os espectros de FTIR das amostras NC0,5 e NC5 (antes e após a calcinação), são apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Foram identificadas bandas referentes aos íons nitratos (1388 cm⁻¹), grupos hidroxilas provenientes da água (3600-3000 cm⁻¹), do agente precipitante (1602 e 1630 cm⁻¹) e da deformação de moléculas de dióxido de carbono presentes no meio (1714 e 1723 cm⁻¹). Foi possível perceber que após a calcinação, houve uma redução nas bandas referentes aos íons nitratos, indicando que parte desses íons foi removido na calcinação, e outra parte pode estar retido no retículo cristalino do sólido. [9]. Além disso, foi identificada também, em 450 cm⁻¹, a banda relacionada ao estiramento de ligação Ce-O presente no óxido de cério (CeO₂) [10].

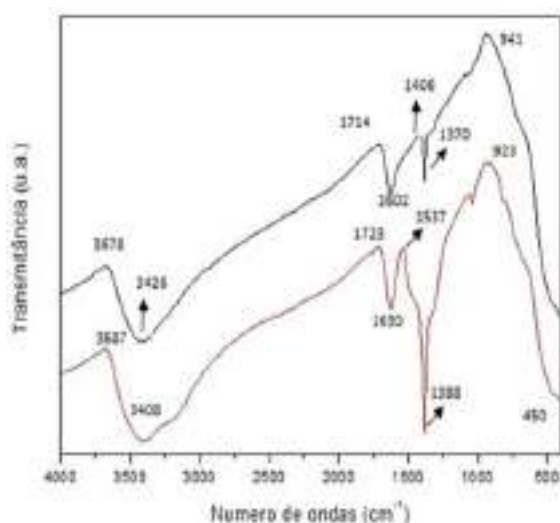


Figura 1. Espectros de FTIR da Amostra NC 0,5 antes (—) e após a calcinação (—).

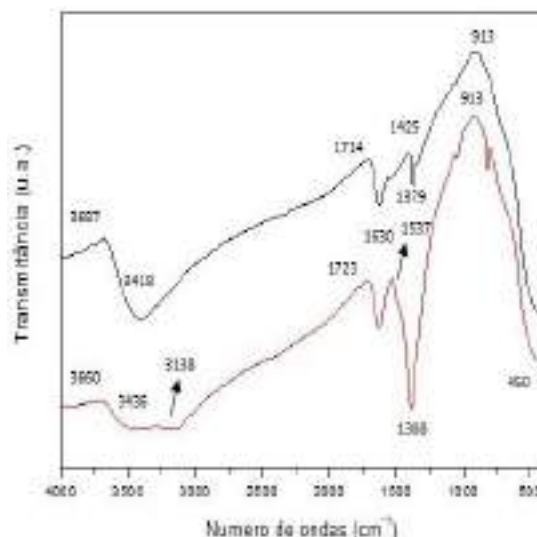


Figura 2. Espectros de FTIR da Amostra NC 5 antes (—) e após a calcinação (—).

A partir dos difratogramas de raios X, apresentados na Figura 3, foi possível identificar em todas as amostras a fase cúbica do óxido de cério (28°, 33°, 47°, 56° e 69°), de acordo com a ficha JCPDS (81-0792) e a fase cúbica do óxido de níquel (76° e 78°), conforme a ficha JCPDS (47-1049). Dessa forma, pode-se sugerir que não houve formação de uma solução sólida entre os óxidos, e que o óxido de níquel está presente como uma fase segregada.

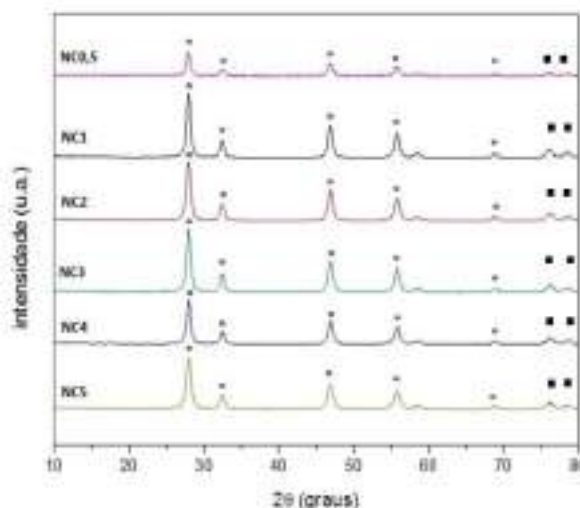


Figura 3. Difratogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de níquel e cério em diferentes razões molares NiO/CeO₂ (0,5;1;2;3;4;5):(o) fase cúbica do óxido de cério; (■) fase cúbica do óxido de níquel.

A temperatura de calcinação ou o método de síntese utilizado tem forte influência no valor da área superficial específica (Sg) dos catalisadores [11]. Nesse contexto, é de extrema importância obter um elevado valor de área superficial

específica, visto que a catálise consiste em um fenômeno de superfície [12]. Os valores de área superficial específica estão apresentados na Tabela 1. De acordo com a tabela, nota-se que não houve uma variação regular dos valores da área superficial específica dos sólidos sintetizados, independente do teor de óxido de níquel. Foi encontrado o valor mais elevado para a amostra NC5, com área superficial específica de 88 m²/g.

Tabela 1. Valores de área superficial específica dos catalisadores baseados em óxido de níquel e cério, em diferentes razões molares Ni/Ce (0,5;1;2;3;4;5).

| Amostras NC | Sg (m ² /g) |
|-------------|------------------------|
| NC 0,5 | 60 |
| NC 1 | 52 |
| NC 2 | 80 |
| NC 3 | 75 |
| NC 4 | 62 |
| NC 5 | 88 |

A partir da análise dos espectros Raman dos catalisadores mássicos baseados em óxidos de níquel e cério, apresentados na Figura 4, observa-se a presença de bandas estreitas na região de comprimento de onda que variam entre 464 a 457 cm⁻¹, características do modo vibracional (F_{2g}) da estrutura fluorita cúbica do óxido de cério (CeO₂), a qual está relacionada à vibração simétrica dos oito átomos de oxigênio em torno dos íons de cério [13]. Entretanto, tal banda pode estar também associada ao óxido de níquel, o que sugere que não houve formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e de níquel [14]. Dessa forma, a ideia de que o óxido de níquel está presente como fase segregada é reforçada, em concordância com os resultados de difração de raios X. Por outro lado, de acordo com a literatura [15, 16, 17], as bandas localizadas na região de 600 e 700 cm⁻¹ estão relacionadas com as vacâncias de oxigênio presentes na rede da céria, decorrentes do processo redox que ocorre no sólido.

Os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores baseados em óxidos de níquel e cério estão apresentados na Figura 5. O evento de redução do óxido de cério está relacionado com o processo redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ e com a capacidade de liberar oxigênio, o que facilita a remoção do

mesmo da rede do sólido [18].

A redução da amostra NC0,5 foi iniciada à 260°C, conforme evidenciado na Figura 5. Tal redução está relacionada com os íons de oxigênio que recobrem a superfície do óxido de cério, que são facilmente removidos em temperaturas mais baixas. A temperatura inicial de redução dessas espécies foi diminuindo gradativamente, à medida que aumenta o teor de óxido de níquel no sólido, de forma que a amostra NC5 possui uma maior redutibilidade, reduzindo-se a 150 °C. Dessa forma, é possível verificar que a presença do óxido de níquel propicia a redução do óxido de cério, em temperaturas mais baixas.

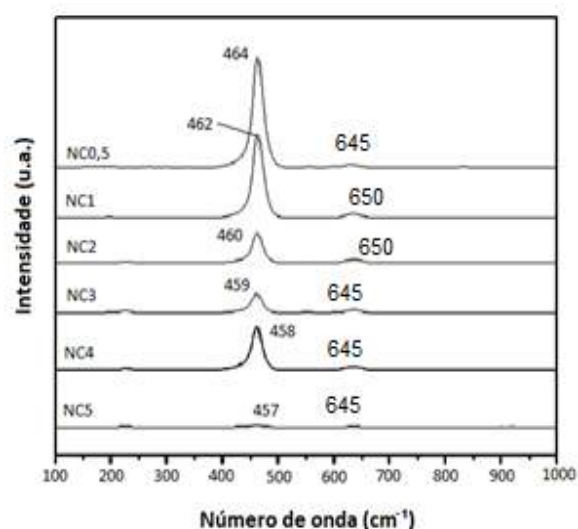


Figura 4. Espectros Raman na região de 100 a 1000 cm⁻¹ dos catalisadores baseados em óxido de níquel e cério em diferentes razões molares NiO/CeO₂ (0,5;1;2;3;4;5).

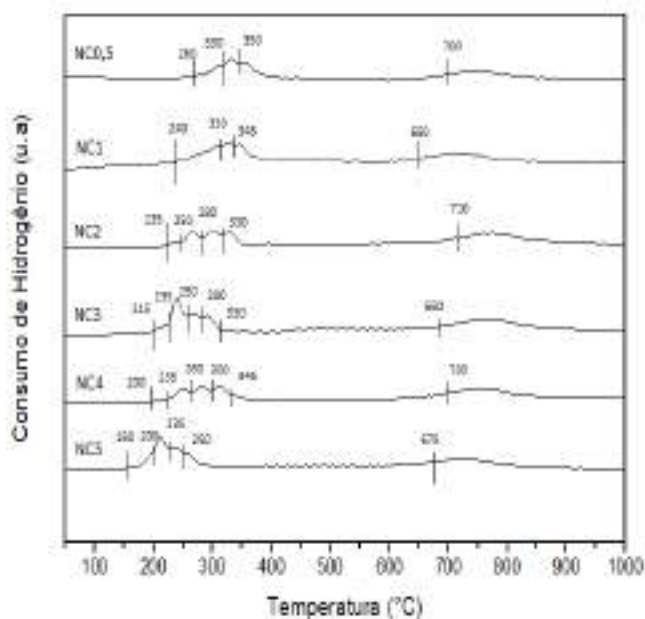


Figura 5. Perfis de TPR dos catalisadores baseados em óxido de níquel e cério em diferentes razões molares NiO/Ce₂O₃ (0,5;1;2;3;4;5).

Por outro lado, a redução do cério no *bulk* ocorre em temperaturas mais elevadas, acima de 600 °C, conforme mostra a Figura 5. Nesse processo, os ânions O²⁻ são eliminados do retículo, com a consequente formação do Ce₂O₃[19]. Na amostra com menor teor de níquel (NC 0,5), essa redução se iniciou à 700 °C e não foi observada uma variação regular da temperatura de redução com o aumento do teor de níquel, sugerindo diferentes interações entre os íons metálicos.

Além disso, os eventos localizados nas faixas de temperatura entre 150 °C e 350 °C estão relacionados à redução das espécies de óxido de níquel. A redução que se inicia em temperaturas mais baixas está relacionada com a redução de espécies de óxido de níquel localizadas na superfície do sólido, enquanto que os eventos de redução localizados em temperaturas mais elevadas estão relacionados à redução dessas espécies no *bulk*. Na amostra NC 0,5, a redução do óxido de níquel no *bulk* foi iniciada à 330 °C, com pico de redução também em 350 °C. À medida que aumenta o teor de níquel no sólido, esse evento de redução foi deslocado para temperaturas mais baixas, indicando uma maior redutibilidade do óxido de níquel [20].

4. Conclusões

Os catalisadores mássicos de óxidos de níquel e cério foram sintetizados e caracterizados com a finalidade de serem avaliados para uma posterior aplicação industrial na reação de desidrogenação oxidativa catalítica do etano. A partir da análise de FTIR foi possível notar que grupos funcionais, como os nitratos, não foram totalmente removidos pela calcinação, propondo que parte desses íons foi removido na calcinação, e outra parte pode estar retido no retículo cristalino do sólido. A partir da análise de difração de raios X, foi possível identificar os picos referentes à fase cúbica do óxido de cério (CeO₂) e à fase cúbica do óxido de níquel (NiO), sugerindo que não houve a formação de uma solução sólida entre os óxidos, e sim a presença do óxido níquel como fase segregada. Os catalisadores sintetizados apresentaram elevadas áreas superficiais, variando entre 52 a 88 m²/g, destacando-se a amostra NC5, que apresentou maior valor. A partir dos espectros Raman, foram observadas características do modo vibracional (F2g) da estrutura fluorita cúbica do óxido de cério (CeO₂), no entanto, tal banda pode estar também associada ao óxido de níquel, corroborando os resultados de DRX. A partir da análise de TPR, concluiu-se que a presença de níquel proporciona a redução do óxido de cério em temperaturas mais baixas e a redução de espécies de níquel localizadas no *bulk* do sólido. Diante dos resultados apresentados, os catalisadores mássicos baseados em óxidos de níquel e cério mostram-se promissores para uma futura aplicação na reação de desidrogenação oxidativa catalítica do etano.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao PPEQ e ao GCP, pela realização das análises e ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

6. Referências

- [1] H. Zimmermann, R. Walzl, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 12 (2003) 531.
- [2] T. Ren, M. Patel, K. Blok, *Energy*, 33 (2008) 817.
- [3] H. Zhu, H. Dong, P. Laveille, Y. Saih, V. Caps, J. Basset, *Catalysis Today*, 228 (2014) 58.
- [4] S. Wang, Z. Zhu, *Energy Fuels*, 18 (2004) 1126.
- [5] H. Arakawa, M. Aresta, J. Armor, M. Barteau, E. Beckmann, A. Bell, J. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. Dixon, K. Domen, D. Dubois, J.

- Eckert, E. Fujita, D. Gibson, W. Goddard, D. Goodman, J. Keller, G. Kubas, H. Kung, J. Lions, L. Manzer, T. Marks, K. Morokuma, K. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. Sachtler, L. Schmidt, A. Sen, G. Somorjai, P. Stair, B. Stults, W. Tumas, *Chemical Review*, 101 (2001) 953.
- [6] Q. Zhou, D. Zhou, Y. Wu, T. Wu, *Journal of Rare Earths*, 31 (2013) 669.
- [7] K. Resende, C. Dantas, E. Hori, *In: Anais do 15º Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, São Carlos, Brasil, 2009, 1.
- [8] S. Hosokawa, S. Imamura, S. Iwamoto, M. Inoue, *Journal of the European Ceramic Society*, 14 (2011) 2463.
- [9] I. Miguel-García, S. Parres-Esclapez, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, *Catalysis Communications*, 11 (2010) 848.
- [10] A. Mujtaba, K. Janjua, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 763 (2016) 125.
- [11] A. Zarkov, A. Stanulis, T. Salkus, A. Kezionis, V. Jasulaitiene, R. Ramanaustas, S. Tautkus, A. Kareiva, *Ceramics International*, 42 (2015) 3972.
- [12] *Catalytic Chemistry*. H. Lohse, Brooklyn, Chemical Publishing Company, 2000.
- [13] W. Hong, S. Iwamoto, S. Hosokawa, K. Wada, H. Kanai, M. Inoue, *Journal of Catalysis*, 277 (2011) 208.
- [14] S. Chan, I. Wachs, *Journal of Catalysis*, 103 (1987) 224.
- [15] G. P. Casali, T. Mazzo, E. Longo, R. Muccillo, *Cerâmica*, 60 (2014) 371.
- [16] Z. Khakpour, A. Youzbashi, A. Maghsoudipour, K. Ahmadi, *Powder Technology*, 214 (2011) 117.
- [17] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M. Martinez-Huerta, J. Fierro, *Applied Catalysis A: General*, 337 (2008) 86.
- [18] A. Holmgren, B. Andersson, *Journal of Catalysis*, 178 (1998) 14.
- [19] K. Chayakul, T. Srithanrana, S. Hengrasme, *Catalysis Today*, 175 (2011) 420.
- [20] M. Zangouei, M. Addolsamad, A. Mehdi, *Chemical Engineering Research Bulletin*, 14 (2010) 97.

UV-VIS *IN SITU* EN LA EPOXIDACIÓN CATALÍTICA DE PROPILENO CON CATALIZADORES DE ORO

Jose P. Ruelas-Leyva^{a*}, **A. Talavera-Lopez**^b, **O.U. Valdés Martínez**^b, **José R. Rosas Cedillo**^b, **Gustavo A. Fuentes**^b **Sergio A. Gómez**^b

^a *Facultad de Ciencias Químico Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Culiacán, México.*

^b *Departamento de Procesos e Hidráulica, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México D. F.*

*E-mail: jose.ruelas@uas.edu.mx

Resumen

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización de titanosilicatos mesoporosos conteniendo nanopartículas de Au, designadas como Au/Ti-SBA-16 y Au/Ti-KIT-6. Las muestras fueron obtenidas con dos diferentes rutas de impregnación de Ti, por síntesis directa (AS) y post-síntesis (PR), con relación molar teórica de Ti/Si 13%. Los sólidos obtenidos en las síntesis se evaluaron como catalizadores heterogéneos en la reacción de epoxidación de propileno. Los materiales se caracterizaron con Espectroscopia UV-Vis *in situ* de reflectancia difusa, Espectroscopia de absorción atómica, Adsorción-desorción de nitrógeno, Difracción de rayos X y Microscopia electrónica de alta resolución. En el UV- vis *in situ* el titanio mostró cambios en la coordinación después de reacción.

Palabras clave: Epoxidación de propileno, oro, UV-vis *in situ*, titanosilicatos, oxido de propileno.

Abstract

In this work it is described the synthesis and characterization of gold nanoparticles supported on mesoporous titanosilicates, designated as Au/Ti-SBA-16 y Au/Ti-KIT-6. The samples were obtained using two impregnation methods, direct synthesis (AS) and post synthesis (PR), with Ti/Si molar relation of 13%. The obtained solids were employed as catalyst in the propylene epoxidation. The materials were analyzed with *In situ* diffusive reflectance UV-Vis spectroscopy, Atomic absorption spectroscopy, Adsorption-desorption of nitrogen, X-Ray diffraction and High-resolution transmission electron microscopy. With *in situ* UV-Vis the titanium showed changes in its coordination after reaction.

Keywords: Propylene epoxidation, gold, *in situ* UV-Vis, titanosilicates, propylene oxide.

1. Introducción

El óxido de propileno (OP) es un compuesto de gran interés en la industria de los productos químicos finos, particularmente en el mercado de los polímeros [1]. Pero su producción requiere de reactivos tóxicos, corrosivos y explosivos. Por ello se han hecho esfuerzos para obtener alternativas limpias de producción. Durante el 2007, la producción de óxido de propileno ascendió a 7.5 millones de toneladas [2], el uso principal es la producción de poliéster (65%), que es usado para la producción de poliuretano (espumas). La segunda y tercer aplicación es la producción de propenglicol (30%) y propeno glicol éter (4%) respectivamente.

Actualmente, el óxido de propileno es producido por dos procesos diferentes en fase líquida: el proceso clorhidrina e hidropéroxido [2]; ambos se relacionan con altos costos ambientales. La desventaja de los procesos es la alta producción de subproductos, que alcanzan un volumen 3 veces mayor que el óxido de propileno. Haruta y col. (1998) descubrieron uno de los avances más prometedores en la epoxidación directa en fase gas con catalizadores de oro, en particular Au/TiO₂, debido a su eficiencia en la formación *in situ* de especies hidropéroxido durante la reacción con H₂ y O₂ [1]. Esta reacción atrajo considerable interés académico e industrial, a partir del número de publicaciones científicas. A pesar de esta atención, el modo de operación de estos catalizadores todavía no está claro, y se han propuesto varios mecanismos de reacción. En todos los casos, se observó que tanto la presencia de oro y óxido de titanio son necesarios para tener actividad catalítica. Aunque los catalizadores de Au/TiO₂ son muy selectivos (>90%), estos sistemas todavía necesitan mejoras para hacer atractiva su aplicación en un proceso industrial. La baja actividad (1-2%), el rendimiento de OP, eficacia de hidrógeno (30%), y la estabilidad del catalizador son los principales problemas que deben abordarse. La producción de óxido de propileno está influenciada por la naturaleza cristalina de los soportes, la fase anatasa del dióxido de titanio, da como resultado la formación del OP, en contraste la estructura de rutilo y amorfa del TiO₂ causaron la oxidación completa a CO₂. La sílice porosa se ha utilizado para soportar Ti y Au, sin embargo, una actividad ideal no se ha logrado. Se requiere una alta temperatura para crear enlaces de Ti-O-Si en la matriz, que son necesarios para la selectividad del OP.

Los titanosilicatos (TS-1) son un excelente catalizador de epoxidación de propeno cuando el peróxido de hidrógeno se usa como oxidante.

Cuando las nanopartículas de oro son compatibles con TS-1, los catalizadores son activos, sin embargo a baja temperatura, estos materiales son menos activos que los de Au/TiO₂. Suponiendo que la actividad es comparable en los sitios, se necesita una temperatura de reacción más alta para alcanzar una conversión idéntica a la del catalizador de Au/TiO₂. Por otro lado, la principal ventaja de las nanopartículas de oro depositadas en un soporte TS-1 es su capacidad de resistir la desactivación. El Ti se ha incorporado en materiales con áreas superficiales elevadas, tales como soportes de mesoporosos MCM-41 y MCM-48, utilizando diferentes técnicas de preparación, incluyendo la síntesis hidrotérmica y procedimientos sol-gel, encontrándose que el aumento de rendimiento del epóxido es dependiente del método y la cantidad de Ti incorporado en la sílice mesoporosa.

Los sitios de Ti coordinados tetraédricos dispersos en una matriz de sílice, el tamaño de las nanopartículas de oro, son importantes para un catalizador activo. El método utilizado más frecuente para obtener partículas de oro de tamaño nanométricas, adecuada es el proceso de deposición-precipitación reportado por Haruta y col. (1998) donde afirman que los requisitos para la epoxidación de propeno involucran sitios aislados de Ti combinados con nanopartículas de Au con tamaños entre 2-4 nm, soportes con mesoporos mayores a 5 nm para la dispersión efectiva de nanopartículas de oro en el interior los poros, y buena hidrofobicidad del soporte para una mejor desorción del óxido de propileno. Teniendo en cuenta el posible tipo de óxidos que podrían cumplir estos requisitos mesoporosos modificados de Ti-SBA-16 y Ti-KIT-6 son una opción adecuada. Las principales ventajas sobre materiales MCM-41 son la mayor estabilidad hidrotérmica, paredes más gruesas, y mayor tamaño de poro.

2. Experimental

Síntesis: La sílice pura de SBA-16 y KIT-6 se realizó por el método reportado por Kleitz y col. [3]. La impregnación del Ti se hizo utilizando dos rutas diferentes, es decir, el Ti fue incorporado en la estructura de la sílice por síntesis directa (AS) y post-síntesis (PR) con relaciones molares teóricas de Ti/Si (13%) [4]. Las nanopartículas de Au fueron depositadas en los titanosilicatos mesoporosos por deposición-precipitación con 0.5% en peso teórico [1].

Caracterización: El análisis elemental se hizo en un espectrofotómetro de Absorción Atómica Varian 220FS. La reflectancia difusa UV-vis *in*

situ en un espectrofotómetro Varian Cary 5000 equipado con una celda Praying Mantis a la misma velocidad espacial de las pruebas catalíticas. Las propiedades texturales de adsorción-desorción de N₂ se determinaron utilizando un Miromeritics ASAP 2010, antes del análisis las muestras fueron desgasificadas a 250 °C por 12 horas, las distribuciones de tamaño de poro se obtuvieron por el modelo BET. Los patrones de difracción de rayos X de bajo ángulo se realizaron en un D8 ADVANCED.

Pruebas Catalíticas: El sistema de reacción consiste en un micro reactor de cuarzo de 12.6 mm de diámetro y 44 cm de largo, con un disco poroso de cuarzo donde se coloca el lecho fijo que contiene 300 mg del catalizador. Se logra una velocidad espacial de 7000 ml/g-cat*h, al mantener una mezcla formada de cantidades estequiométricas de 10% O₂; 10% H₂; 10% C₃H₆; 70% N₂; a una temperatura de reacción de 150 °C, con un flujo total de 35 ml/ min a presión atmosférica. El sistema esta conectado en línea a un cromatógrafo de gases (AGILENT 6890N) con dos detectores FID y TCD, para el análisis de la alimentación y los productos de reacción.

3. Resultados y discusión

En las sílices mesoporosas tipo SBA-16 y KIT-6 se les impregno titanio con dos diferentes métodos hidrotérmicos, seguidos por la deposición de las nanopartículas de oro como se describió en la sección experimental, para obtener catalizadores Au/Ti-SBA-16 y Au/Ti-KIT-6 con los cuales se realizaron las pruebas catalíticas

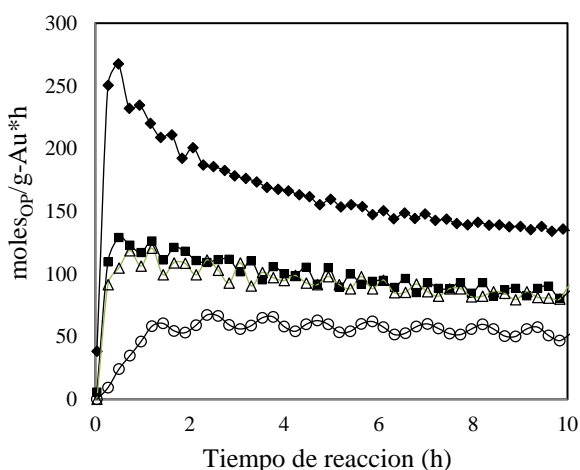


Figura 1. Rendimiento de OP
 ◆ Au/Ti-KIT-6 (PR) ■ Au/Ti-KIT-6 (AS)
 △ Au/Ti-SBA-16 (PR) ○ Au/Ti-SBA-16 (AS)

Los resultados de reacción muestran que el catalizador de Au/Ti-KIT-6 (PR) es el más activo en la formación de moles de óxido de propeno por gramo de Au con un tiempo de reacción de 10 h.

Se realizó la deconvolución del pico de Titanio encontrando tres bandas superpuestas en 220, 265 y 298 nm en los tres catalizadores se puede atribuir, respectivamente, al titanio en coordinación tetraédrica [(Si-O)₄-Ti] (banda aproximadamente en 220 nm), Titanio en coordinación octaédrica probablemente con la cadena de tipo Ti-O-Ti y/o estructuras de Ti-O-Si-O-Ti (banda a 265 nm), y pequeñas regiones-TiO₂ (banda a 298 nm) [5].

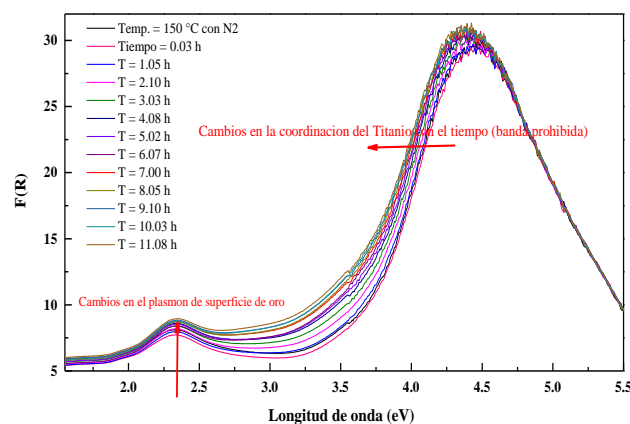
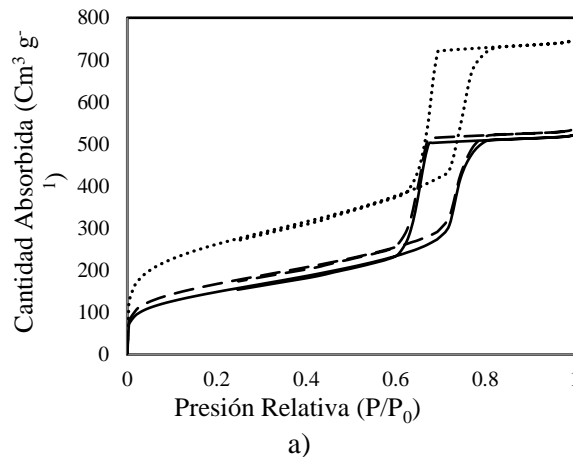


Figura 2 UV- vis *in situ* del catalizador Au/Ti-KIT-6 (PR).

En espectroscopia UV-vis *in situ* de reflectancia difusa de la Figura 2, se ven cambios en la coordinación del Titanio en los diferentes titanosilicatos mesoporosos frescos y después de realizar las pruebas catalíticas, además en 2.36 eV se observan cambios en el plasmón se superficie de las nanopartículas de Au.



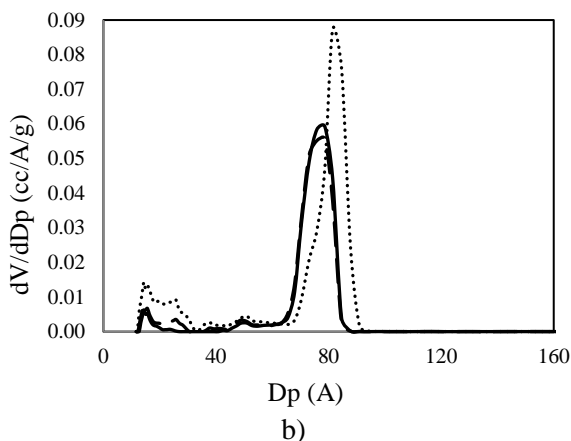


Figura 2. a) Isotermas de Adsorción-Desorción de N₂ b) Distribución de volumen de poro

--- KIT-6 --Ti-KIT-6 (PR) — Au/Ti-KIT-6 (PR)

Las isotermas y distribución de tamaño de poro de los materiales impregnados con Ti y Au observados en la Figura 3 a y b respectivamente, son isotermas del tipo IV presentando histéresis que es indicativo de mesoporos bien definidos, aun después de la impregnación de los metales. Las características de porosidad de los catalizadores se resumen en la Tabla 1 así como el contenido real de Ti, Si y Au.

Tabla 1 Características texturales de los catalizadores y absorción atómica

| Nombre | % Au real | Ti/Si (% mol) | Área BET (m ² g ⁻¹) | Vp ^(a) BET (cm ³ /g) | Dp ^(b) BET (nm) |
|-------------------|-----------|---------------|--|--|----------------------------|
| Au/Ti-KIT-6 (PR) | 0.17 | 11.64 | 618 | 0.81 | 8.3 |
| Au/Ti-KIT-6 (AS) | 0.13 | 16.43 | 674 | 0.94 | 8.7 |
| Au/Ti-SBA-16 (PR) | 0.06 | 5.6 | 631 | 0.40 | 5.8 |
| Au/Ti-SBA-16 (AS) | 0.11 | 12.8 | 772 | 0.65 | 6.8 |

(a) Volumen de poro

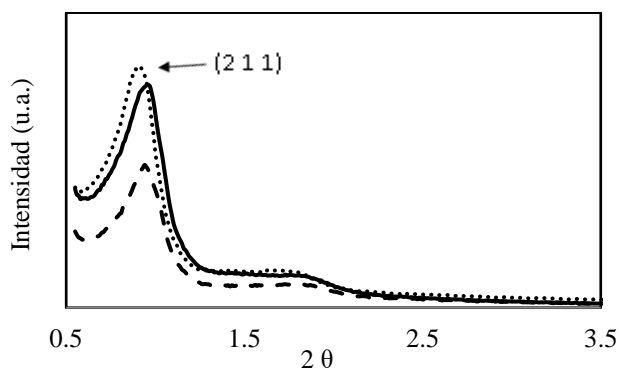


Figura 4 Difracción de rayos X de bajo ángulo --- KIT-6 --Ti-KIT-6 (PR) — Au/Ti-KIT-6 (PR)

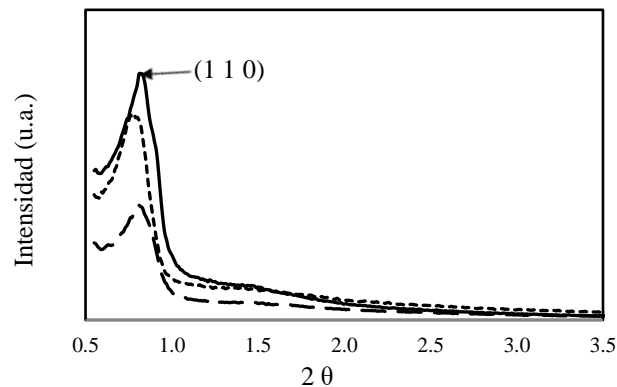
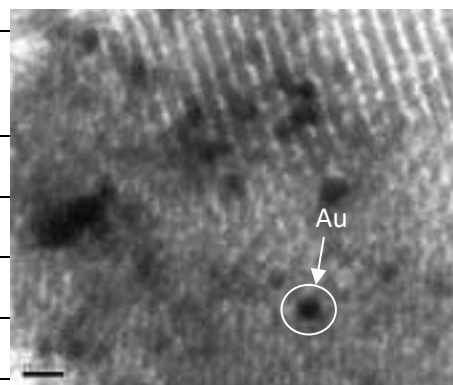
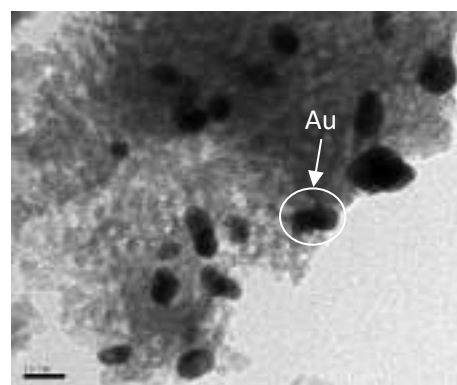


Figura 5 Difracción de rayos X de bajo ángulo --- SBA-16 --Ti-SBA-16 (PR) — Au/Ti-SBA-16 (PR)

Los patrones de difracción de rayos X de bajo ángulo observados en la Figura 4 exhiben un fuerte pico de difracción a los 0.89°, correspondiente a la reflexión (2 1 1) de la estructura cubica Ia3d característica de los materiales tipo KIT-6. Los catalizadores que se muestran en la Figura 5 donde se exhibe un pico de difracción a los 0.76°, correspondiente a la reflexión (1 1 0) de la estructura cubica Im3m de materiales tipo SBA-16 [6]. No se ven cambios significativos en los soportes después de impregnar el Ti y el Au, lo que indica que los catalizadores tiene un alto grado de orden en las estructuras.



a)



b)

Figura 6. Microscopias HR-TEM

a) Au/Ti-KIT-6 (PR) 13% fresco

b) Au/Ti-KIT-6 (PR) 13% Después de reacción

En las microscopias de transmisión de alta resolución de la Figura 6 a) se observan las nanopartículas de oro de un tamaño promedio de 8.6 nm en el catalizador fresco, así como la red de la silica y en la Figura 6 b) se puede apreciar el crecimiento de las nanopartículas del oro de un tamaño promedio de 12.5 nm, después de realizar las pruebas catalíticas.

4. Conclusiones

Los soportes de titanosilicatos mesoporosos con nanopartículas de Au depositadas, designadas como Au/Ti-SBA-16 (PR)-(AS) y Au/Ti-KIT-6 (PR)-(AS) son activos en la epoxidación de propeno, los resultados de reacción muestran que el catalizador de Au/Ti-KIT-6 (PR) (Figura 1) es el más activo en la formación de moles de óxido de propeno por gramo de Au con un tiempo de reacción de 10 hr, donde se observa que la actividad depende de la coordinación del Titanio y el tamaño de las nanopartículas de Au apreciando un crecimiento después de reacción. Las pruebas de Fisisorción de N₂ y los análisis de difracción de rayos X confirman que no cambia la estructura de los mesoporos.

5. Referencias

- [1] M. Haruta, Hayashi, K. Tanaka, *Journal of Catalysis*, 178 (1998) 566.
- [2] T.A. Nijhuis, M. Makkee, J.A. Moulijn, B.M. Weckhuysen, *Industrial. Engineering Chemical Resumes*, 45 (2006) 3447.
- [3] F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, *Chemical Communication*, (2003) 2136.
- [4] B. Nohair, S. MacQuarrie, C.M. Crudden S. Kaliaguine, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 6065.
- [5] S. Perathoner y col. *Microporous and Mesoporous Materials*, 90 (2006) 347–361
- [6] B. Hu, H. Liu, K Tao, C. Xiong, S Zhou, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 26385.

SÍLICA PARA CONVERSÃO CATALÍTICA DE GLICERINA RESIDUAL DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UM MÉTODO SUSTENTÁVEL PARA OBTER ÁCIDO FÓRMICO

Poliane Chagas^{a,*}, **Mariana A. Thibau A.**^a, **Cinthia C. Oliveira**^a, **Gabriela S. Caldeira**^b, **Patterson P. Souza**^b, **Luiz C. A. Oliveira**^a.

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antonio Carlos 6627, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

^b Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Av. Amazonas 5253, 30421-169, Belo Horizonte, MG, Brasil.

*E-mail: polianechagas@gmail.com

Resumo

No presente trabalho foi utilizado um silicato mesoporoso sintético, sem adição de metal, na conversão da glicerina loira, resíduo da produção de biodiesel. O principal produto obtido foi o ácido fórmico, um composto de elevado valor agregado, utilizado na indústria de polímeros, petroquímica e também como intermediário de diversas reações químicas. As reações foram feitas utilizando reatores operando em batelada (conversão aproximadamente 45%) e em fluxo contínuo (conversão máxima de 80%). Curiosamente, para a boa conversão e alta seletividade para o produto de clivagem oxidativa do glicerol (ácido fórmico), não houve necessidade de uso de metais suportados como nos demais trabalhos da literatura. Os defeitos na superfície do catalisador SiO₂ (identificados por MET e DRX à baixo ângulo) geraram sítios ácidos de Lewis (identificados por experimentos de adsorção de piridina), que por sua vez foram responsáveis por promover a ativação de peróxido de hidrogênio, agente oxidante utilizado. Os dados apresentados nesse trabalho sugerem de forma inédita que esses sítios ácidos reagem com o H₂O₂ gerando espécies ativas de oxigênio na superfície do catalisador. O catalisador apresentou uma área superficial BET igual a 1489 m² g⁻¹ e mesoporos com diâmetro médio de 40 Å.

Palavras chave: Glicerina residual, oxidação, desidratação, ácido fórmico, sílica sintética.

Abstract

A metal-free synthetic silica (Synthetic SiO₂) with high porosity (specific area of 1489 m²g⁻¹) was used in the conversion of residual glycerin from the production of biodiesel supplied by Petrobras. The reactions are carried out using reactors operating in continuous flow and batch. The material showed a high selectivity to formic acid (65% approximately in continuous flow and 45% in batch). Interestingly, for the good conversion and high selectivity for the oxidative cleavage product (formic acid) there was no need for the use of supported metals as in the other works of the literature. The surface defects in the synthetic SiO₂ generated Lewis acidity (identified by pyridine adsorption experiments), which in turn could activate the hydrogen peroxide that was used with oxidizing agent. The data presented in this work suggests, unprecedentedly, that these acid sites decompose the H₂O₂ generating active species of oxygen in the surface of the catalyst.

Keywords: residual glycerin, oxidation, dehydration, formic acid, synthetic silica.

1. Introdução

Existe hoje no mercado um grande volume de glicerina residual, oriunda da produção de biodiesel e conseqüentemente uma inerente necessidade de se consumir esse excedente [1][2]. Essa glicerina, após o processo de neutralização, apresenta aproximadamente 75% de glicerol, H₂O, metanol e sais dissolvidos [3][4], sendo que essas impurezas podem ocasionar a desativação dos catalisadores em diversas reações [5]. Porém, para que essa glicerina se torne pura, são necessários vários tratamentos onerosos, que torna a purificação da glicerina residual, muitas vezes, economicamente inviável, por isso a importância de transformar esse composto em produtos com elevado valor agregado.

Devido a elevada área específica BET, a acessibilidade de moléculas maiores aos seus poros e estabilidade térmica, os silicatos mesoporosos são bastante utilizados como suporte catalítico para diversos metais [6]. Porém, quando utilizados como catalisadores, os silicatos geralmente não apresentam uma boa performance. Existem vários relatos na literatura do uso de catalisadores com diferentes metais suportados em silicatos, na conversão do glicerol em diferentes produtos, no entanto, os autores na maioria das vezes, utilizam glicerina pura para seus testes.

O glicerol pode ser convertido em diversos produtos devido a versatilidade dessa molécula, sendo um deles, o ácido fórmico, que é um composto bastante estudado atualmente, pois é considerado um eficiente transportador de hidrogênio, podendo ser utilizado em células a combustível [7]. Além disso, os produtos de decomposição do ácido fórmico, podem ser utilizados diretamente em diferentes processos químicos [7].

O presente trabalho estuda o comportamento de um silicato mesoporoso sintético, SiO₂, usado diretamente como catalisador na presença de H₂O₂, na conversão da glicerina residual em ácido fórmico, utilizando reatores que operam em batelada e em fluxo contínuo.

2. Experimental

2.1. Síntese do catalisador SiO₂

O catalisador mesoporoso SiO₂ foi sintetizado a partir da completa solubilização de 16 g de CTAB (Brometo de Cetiltrimetil Amônio) em 300 mL de uma solução 0,3 mol.L⁻¹ de NaOH. À solução, foram adicionados lentamente 37 mL de TEOS e o sistema foi deixado sob agitação magnética por 24 horas. O sólido formado foi filtrado e lavado com H₂O destilada até pH 7. O SiO₂ obtido foi

submetido a um tratamento térmico a 550°C por 5 horas, para retirada do surfactante.

2.2. Caracterização do catalisador

A natureza ácida do material foi determinada pelo método de adsorção de piridina. Primeiramente, foram pesados 10mg material em pequenos cadinhos (a análise foi feita em triplicata), esses foram colocados em um tubo de quartzo dentro de um forno. Para a limpeza da superfície dos materiais, elevou-se a temperatura do forno até 100°C, permanecendo por 2 horas, sob um fluxo contínuo de N₂, logo após, a temperatura do forno foi diminuída para 50°C e sob um fluxo contínuo de piridina, os materiais permaneceram por 1 hora. Após a adsorção, a temperatura do forno foi elevada a 100°C e sob o fluxo de N₂, a piridina que estava fisiossorbida foi removida. Para a aquisição dos espectros na região do Infravermelho, foram feitas pastilhas do material com piridina adsorbida. Essas pastilhas foram feitas, misturando 10 mg dos materiais com 80 mg de KBr, prensando sob vácuo a 6 t/cm² por 3 minutos. Os espectros foram registrados na região de 1800-1400 cm⁻¹, passos de 2 cm⁻¹ e 32 scans.

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), utilizando-se um aparelho Rigaku Geigerflex, munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram realizadas sob corrente de 30 mA e tensão de 45kV. A velocidade utilizada foi de 20.min⁻¹ para a varredura entre os ângulos 10° < 2θ < 80° e de 10.min⁻¹ para a varredura entre os ângulos 1° < 2θ < 10°, usando-se constantes de tempo de 5 segundos por incremento.

As imagens de MET forneceram informações texturais e morfológica do material sintetizado. Essas foram obtidas por um microscópio Tecnai G2-20-FEI 2006 operando a 200 kV. A amostra foi dispersa em água com o auxílio de banho de ultrassom por 15 min e uma gota da solução foi colocada em uma grade suporte de cobre. Após a evaporação do solvente a grade foi recoberta com um filme polimérico para proteção do canhão de elétrons. As análises foram feitas no Centro de Microscopia da UFMG.

Os valores de área específica BET, as informações sobre a isoterma de adsorção e dessorção de N₂ e a distribuição de poros do material estudado foi obtida em um equipamento *Quantachrome Autosorb1*. As medidas foram realizadas utilizando nitrogênio (gasoso) com 40 ciclos de adsorção e dessorção. A amostra (100mg) foi degaseificada a temperatura de 200°C durante 15 horas antes da análise. Os dados obtidos foram analisados pelo método BET

(Brunauer, Emmett e Teller) e pelo método BJH para determinação do diâmetro de poro.

Foi realizada a degradação de peróxido de hidrogênio monitorando-se o volume de O₂ liberado. Para isso, o material foi colocado sob agitação dentro de um xilenque contendo água ou solução de quinolina e H₂O₂, 50%, e o volume de O₂ formado pela decomposição do H₂O₂ é acompanhado em função do tempo. Para o teste de decomposição de H₂O₂ foram utilizados 100 mg de catalisador, 5 mL de água destilada ou 5 mL de uma solução de quinolina 500 mg L⁻¹ e 3 mL de H₂O₂, 50%.

2.3. Testes catalíticos

A capacidade do catalisador SiO₂ de converter o glicerol residual à ácido fórmico foi averiguada primeiramente em um reator em batelada (Figura 1.A). Para isso, foram feitas reações em diferentes tempos (15, 30, 45, 60 e 120 minutos) e em diferentes velocidade de reação (500, 1000 e 1400 rpm), e todas foram feitas em uma mesma temperatura, 150°C e utilizando a mesma massa de catalisador, 50 mg.

Foram feitas três reações em um reator que opera sob fluxo contínuo, semelhante ao esquema da Figura 1.B. A carga de alimentação do reator consiste de uma mistura de glicerina residual e H₂O₂, 35%, 1:1 v/v e fluxo utilizado foi de 0,3 mL. min⁻¹. A cada hora de reação eram retirados todo o volume de produto formado durante esse período e uma alíquota de cada tempo foi analisada por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG-EM). Para as análises de CG-EM, utilizou-se um equipamento Agilent 7190 e os parâmetros usados foram: temperatura do injetor 225°C, volume de injeção 1 µL, fluxo de He de 1,3 mL min⁻¹, rampa de aquecimento de 3°C min⁻¹, de 90 a 150°C e coluna HP-5 (5% de polimetilfenilsiloxano). A conversão e seletividade foram determinadas a partir de uma curva de calibração.

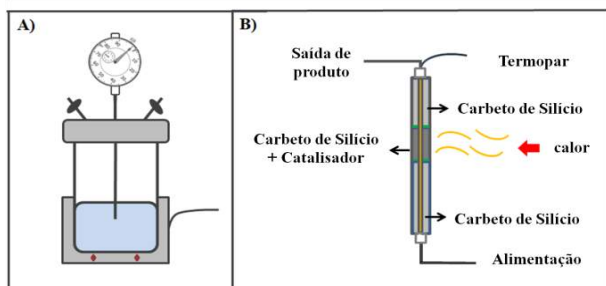


Figura 1: Esquema dos reatores utilizados nas reações, A. batelada e B. Reator em fluxo contínuo.

3. Resultados e discussão

3.1. Adsorção/dessorção de N₂

O catalisador SiO₂ apresentou uma área específica BET de 1489 m² g⁻¹ e a isoterma de adsorção/dessorção do tipo IV, típica de material mesoporoso com um diâmetro médio de poro igual 40 Å, como mostrado pela distribuição de poros.

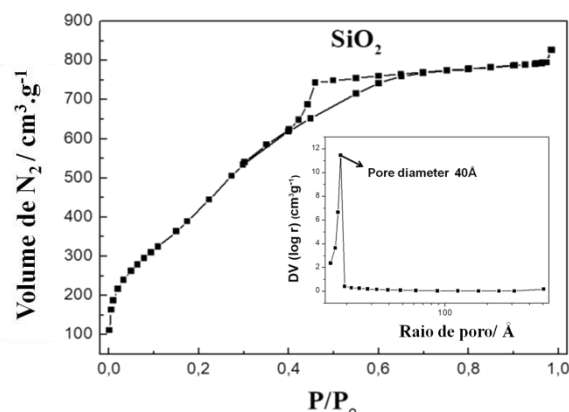


Figura 2: Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de poros para SiO₂.

O padrão de difração de raios X à baixo ângulo apresenta um pico de difração em 2θ = 2,7 (Figura 3A), que pode ser atribuído à formação de canais hexagonais, parecido ao da MCM-41. Porém, se comparado à literatura, observa-se um deslocamento desse pico de difração, que pode ser atribuído a uma possível organização desses canais em diferentes direções, o que não acontece para a MCM-41, que apresenta canais unidirecionais. Analisando o padrão de DRX com 2θ entre 10-80, Figura 3B, pode-se inferir que as paredes dos poros, que são formadas por Si e O, apresentam um perfil amorfo.

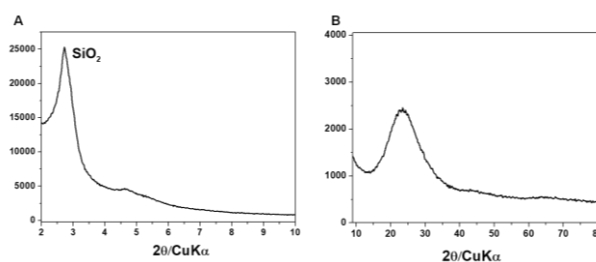


Figura 3: A. DRX à baixo ângulo para o catalisador SiO₂. B. DRX com 2θ entre 10-80 para o SiO₂ sintético.

As propriedades ácidas do material foram avaliadas por teste de adsorção de piridina. O espectro na região do Infravermelho após a adsorção da piridina está apresentado na Figura 4, mostrando que o SiO₂ apresenta somente a banda correspondente à piridina adsorvida nos sítios

ácidos de Lewis (1447 cm^{-1}). Esses sítios ácidos podem estar relacionados à existência de sítios vacantes sobre alguns átomos de Si.

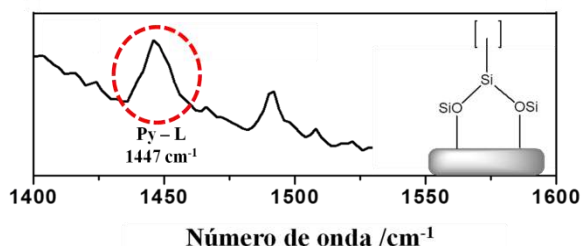


Figura 4: Espectro na região do Infravermelho após a adsorção da molécula de piridina nos sítios ácidos de Lewis do catalisador SiO_2 .

Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foram obtidas para o catalisador, assim como o Espectro de Perda de Energia do Elétron (EELS), Figura 5. No espectro de EELS não se observa a perda de energia de elétrons de outros elementos a não ser, o de Si, e esse por sua vez, apresenta um perfil de perda semelhante a estrutura do SiO_2 e não do elemento em seu estado fundamental, Figura 5A. Os canais hexagonais foram revelados quando o feixe eletrônico foi introduzido ao longo dos canais, Figura 5B. Quando o feixe foi introduzido perpendicular aos canais, pode-se observar uma pequena organização dos canais em variadas direções, Figura 5C. Os dados de MET corroboram aqueles obtidos por DRX.

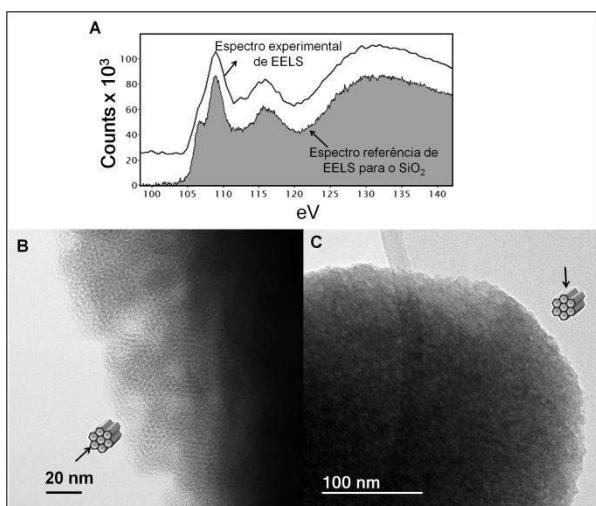


Figura 5: A. Espectro de EELS para o material SiO_2 . Imagens de MET para o catalisador, A. quando o feixe eletrônico foi inserido ao longo dos canais e C. quando o feixe foi introduzido perpendicular aos canais.

3.2. Testes catalíticos no reator em Batelada

Para determinar se as condições de reação

operam sob regime cinético, foram feitos testes de limitação difusional do catalisador SiO_2 na conversão da glicerina residual em diferentes tempos e velocidades de agitação. Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 6, onde percebemos que em todas as condições estudadas, a reação ocorre sob regime cinético, visto que se observa um mesmo comportamento em todas as condições. Além disso, a reação atingem o equilíbrio após 45 minutos de reação.

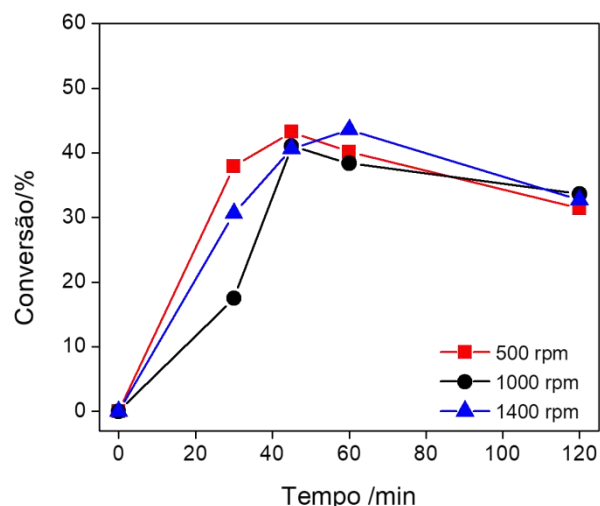


Figura 6: Gráfico das conversões em função do tempo em diferentes velocidades e tempo de reação, em uma temperatura de 150°C .

Porém, dentre as condições analisadas, aquela que apresentou uma maior seletividade para ácido fórmico foi em 60 minutos e com uma velocidade de agitação de 1000 rpm, como apresentado no gráfico da Figura 7. Nessas condições a conversão do glicerol residual foi de 39% e uma seletividade para ácido fórmico igual a 46%.

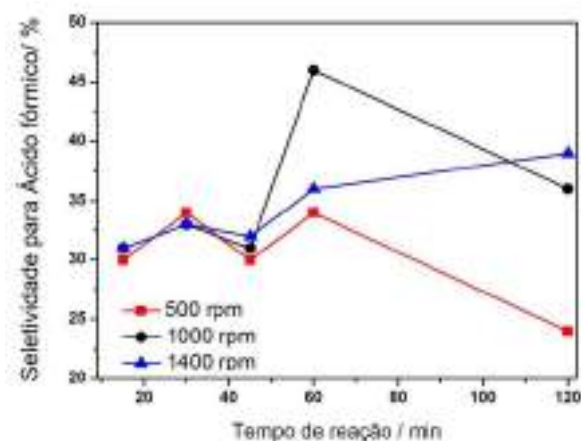


Figura 7: Seletividade para ácido fórmico em diferentes velocidades e tempos de reação, em uma temperatura de 150°C , utilizando o catalisador SiO_2 .

3.3. Testes catalíticos no reator em Fluxo

A reação de conversão do glicerol residual foi feita em um reator que opera em fluxo, a uma temperatura de 150°C, durante 7 horas ininterruptas. A conversão do glicerol e seletividade para ácido fórmico foram determinados por uma curva de calibração e os resultados estão apresentados nos gráficos da Figura 8.

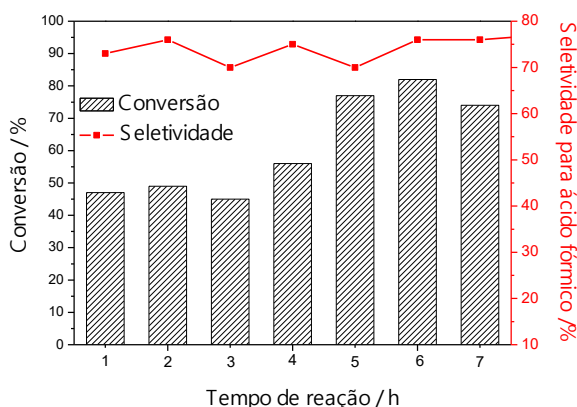


Figura 8: Conversão do glicerol residual e seletividade para Ácido fórmico, para a reação em um reator em fluxo.

O catalisador SiO_2 sintetizado apresentou uma boa atividade na conversão do glicerol residual e uma considerável estabilidade durante as 7 horas de reação, comprovando que as impurezas presentes no substrato não desativam o catalisador. Não encontra-se reportado literatura materiais sem a presença de uma fase ativa, ou seja, de um metal/óxido, com igual atividade, principalmente nas condições estudadas, utilizando um resíduo da produção de biodiesel (sem purificação). Além disso, consideramos como inédito também o uso de um reator em fluxo contínuo (que simula melhor as condições industriais) e uma sílica pura, sem metal impregnado ou dopado.

Foram feitas reações nas mesmas condições anteriores, porém, a primeira foi realizada na ausência do catalisador, ou seja, foram utilizados o glicerol e H_2O_2 . A outra, foi realizada na ausência do agente oxidante, H_2O_2 , ou seja, no reator havia o catalisador e a alimentação do mesmo foi feita somente com o glicerol residual. Os dados estão apresentados na figura 9 e comprovam a atividade sinérgica entre o catalisador e o agente oxidante.

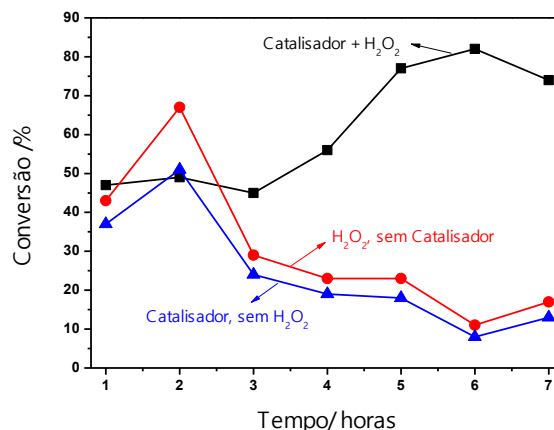


Figura 9: Conversão do glicerol residual em diferentes condições.

Um dos mecanismos proposto para a formação do ácido fórmico a partir do glicerol, sugere que ocorre a desidratação do glicerol e sucessivas clivagens oxidativas [8]. Logo, para que seja atendido esse mecanismo, é necessário um catalisador bifuncional, ou seja, que apresente sítios ácidos, que provoquem a desidratação do glicerol e sítios oxidantes para que as clivagens sejam possíveis.

Os sítios ácidos do SiO_2 sintético já foi comprovado nos testes de adsorção de piridina, logo, para comprovar a formação de sítios oxidantes no material, foram feitos testes de decomposição de H_2O_2 . Quando o teste é realizado na presença de um composto orgânico (no trabalho apresentado foi utilizado uma solução de quinolina) e o volume de O_2 formado, comparado ao teste sem orgânico é menor, pode-se inferir que o mecanismo ocorre via radicalar, pois no teste, o catalisador em contato com o H_2O_2 gera um radical que atua preferencialmente no composto orgânico e não na decomposição do H_2O_2 . Caso o perfil de formação de O_2 , tanto na presença quanto na ausência de orgânico, em função do tempo, sofra pequena ou quase nenhuma influência, o mecanismo de reação segue via vacância [9-11]. E a presença do mecanismo radicalar foi comprovada após os testes, pois como mostrado na Figura 10, o perfil de formação de O_2 é similar, na ausência ou na presença da quinolina.

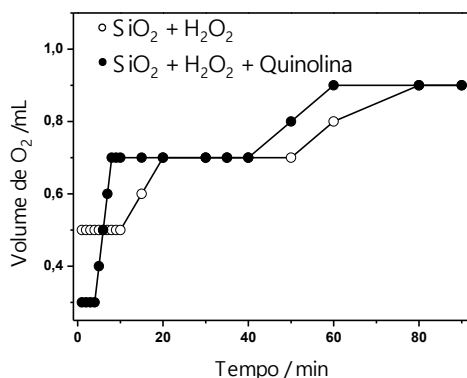


Figura 10: Perfil de formação de O₂ no teste de decomposição de H₂O₂ na ausência e na presença de quinolina.

Logo, pode-se concluir, que o catalisador sintetizado, SiO₂, apresenta a bifuncionalidade desejável para a formação do ácido fórmico a partir de glicerol, e que seus sítios oxidantes são formados pela deposição de um átomo de oxigênio em alguns dos seus sítios vacantes, como ilustrado na Figura 11.

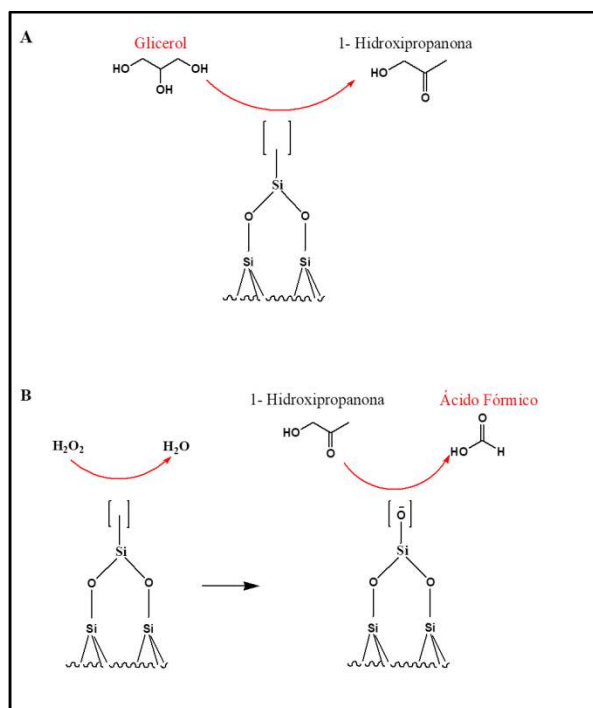


Figura 11: Esquema proposto para a formação do ácido fórmico a partir do glicerol, A. Desidratação do glicerol nos sítios ácidos de Lewis e Brønsted. clivagem oxidativa da 1-hidroxiopropanona nos sítios oxidantes formados no catalisador SiO₂.

4. Conclusões

Um catalisador de sílica pura foi sintetizado e esse apresentou uma elevada área específica BET (1489mg.g⁻¹), uma isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de poros

típica de materiais mesoporos. Pelos resultados de DRX à baixo ângulo e MET, pode-se comprovar a existência de canais hexagonais, organizados em diferentes direções.

O teste de adsorção de piridina comprovou a existência de sítios ácidos de Lewis, atribuídos a presença de vacância nos átomos de Si, e que esses, na presença de H₂O₂, podem formar sítios oxidantes. Os resultados apresentados mostram que foi obtido um catalisador bifuncional, capaz de converter o glicerol em ácido fórmico, passando por etapas de envolve a desidratação e clivagem oxidativa.

5. Agradecimentos

Agradecemos a Petrobrás pelo financiamento da pesquisa, ao órgão de fomento Fapemig, ao Centro de Microscopia e Departamento de Química da UFMG.

6. Referências

- [1] A. Beatriz, Y.J.K. Araújo, D.L. Lima, Quim. Nova 34 (2011) 306–319.
- [2] H. Duan, Y. Yamada, S. Sato, Appl. Catal. A Gen. 491 (2015) 163–169.
- [3] C.J. a. Mota, C.X. a. Da Silva, V.L.C. Gonçalves, Quim. Nova 32 (2009) 639–648.
- [4] M. Anitha, S.K. Kamarudin, N.T. Kofli, Chem. Eng. J. 295 (2016) 119–130.
- [5] C.X.A. da Silva, C.J.A. Mota, Biomass and Bioenergy 35 (2011) 3547–3551.
- [6] M. Vallet-Regí, A. Rámila, R.P. Del Real, J. Pérez-Pariente, Chem. Mater. 13 (2001) 308–311.
- [7] L. Piola, J.A. Fernández-Salas, F. Nahra, A. Poater, L. Cavallo, S.P. Nolan, Mol. Catal. 440 (2017) 184–189.
- [8] B. Katryniok, S. Paul, V. Belliere-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, Green Chem. 12 (2010) 2079–2098.
- [9] A.L. Teel, C.R. Warberg, D.A. Atkinson, R.J. Watts, Water Res. 35 (2001) 977–984.
- [10] R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, Water Res. 36 (2002) 2761–2768.
- [11] L.C.A. Oliveira, M. Gonçalves, M.C. Guerreiro, T.C. Ramalho, J.D. Fabris, M.C. Pereira, K. Sapag, Appl. Catal. A Gen. 316 (2007) 117–124.

CONVERSIÓN DE GLICEROL SOBRE ÓXIDOS DE HIERRO Y NÍQUEL SOPORTADOS

Nancy Martín*, Lourdes Rodríguez, Margarita Viniegra, Gilberto Córdoba

Dept. Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, CDMX, México.

**E-mail: mgnc@xanum.uam.mx*

Resumen

Se presenta el estudio de catalizadores a base de óxidos de hierro y níquel (Fe y Fe-Ni) soportados en una alúmina mesoporosa comercial. Los óxidos metálicos se sintetizaron por el método de humedad incipiente. Las muestras se caracterizaron por XRD, TPR-H₂, y adsorción de N₂. La actividad catalítica se evaluó en la reacción de deshidratación-deshidrogenación de glicerol en fase gas. En el catalizador de óxido de hierro y óxido de níquel, los resultados de TPR-H₂ mostraron que la presencia de níquel influye en la reducción de las especies de hierro. En la reacción, se observó el catalizador con mayor actividad fue el Ni/A, en tanto que el Fe/A y el Fe₁Ni₄/A mostraron actividad similar. Sin embargo, se modifica la selectividad del catalizador bimetalico formando una mayor cantidad de acroleína que la observada en el monometálico de hierro, donde se forma mayor cantidad de acetol. Los resultados obtenidos señalan que, la acidez y los pares rédox Fe²⁺/Fe³⁺ influyen en el comportamiento catalítico de estos óxidos, tanto en la actividad como en la selectividad.

Palabras clave: Glicerol, Acroleína, Fe_xO_y, Fe_xO_y-NiO, Óxidos Metálicos.

Abstract

The study of catalysts based on iron and nickel oxides (Fe and Fe-Ni) supported on a commercial mesoporous alumina is presented. The metal oxides were synthesized by the incipient moisture method. The samples were characterized by XRD, TPR-H₂, and N₂ adsorption. The catalytic activity was evaluated in the dehydration-dehydrogenation reaction of glycerol in the gas phase. In the iron oxide and nickel oxide catalyst, the results of TPR-H₂ showed that the presence of nickel influences the reduction of iron species. In the reaction, the catalyst with the highest activity was Ni/A, while Fe/A and Fe₁Ni₄/A showed similar activity. However, the selectivity of the bimetallic catalyst is modified by forming a greater amount of acrolein than that observed in the iron monometallic, where a greater amount of acetol is formed. The results obtained indicate that the acidity and the redox pairs Fe²⁺/Fe³⁺ influence the catalytic behavior of these oxides, both in the activity and in the selectivity.

Keywords: Glycerol, Acrolein, Fe_xO_y, Fe_xO_y-NiO, Metallic Oxides.

1. Introducción

El hierro es conocido como un catalizador activo o como un promotor en varias reacciones catalíticas, tales como la síntesis Fisher-Tropsch [1], la oxidación de CO [2], las reacciones tipo Fenton [3] y la reacción de desplazamiento de agua [4]. Entre las propiedades de los catalizadores a base de hierro están, el ser activo, su bajo costo y sus propiedades redox.

En materiales a base de hierro, es conocido que el hierro puede presentarse en diferentes formas, como especies $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ aisladas, varias formas de óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos [5] y la identificación de cada una de ellas por una técnica específica no es fácil. Además, a través de los diferentes tratamientos térmicos y durante la reacción el material puede sufrir cambios que no siempre son visibles. De igual forma, durante la reacción se pueden formar intermediarios con grupos hidróxidos que intervienen en la acidez del material y en consecuencia, en la selectividad hacia los productos [6].

F. Delgado y col. reportaron [6], que catalizadores a base de hierro son activos en la reacción de glicerol en fase gas produciendo una alta proporción de acroleína. También mostraron que el níquel puede influir en la selectividad de catalizadores de hierro.

Esto es, que la adición de un segundo metal como el Ni tiene un efecto sobre el comportamiento de catalizadores de Fe mejorando la actividad catalítica y modificando su selectividad, puesto que este metal es un catalizador muy activo en ciertas condiciones para la oxidación y la hidrogenación, ya que adsorbe tanto oxígeno como hidrógeno. Además, el níquel puede servir como semilla, para una mejor dispersión del hierro y una modificación de sus sitios activos [7].

En la reacción de reformado de metano el catalizador bimetálico NiFe resultó ser un catalizador más activo que el monometálico Ni debido a una estabilización del metal en el bimetálico [4].

Por su parte, en la aminación reductiva de isopropanol se observó que en catalizadores de NiFe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la reducibilidad del níquel resultó afectada por las especies de hierro presentes y en consecuencia, la actividad catalítica también [8].

De Oliveira y col. [9] estudiaron la reacción de deshidratación de glicerol con catalizadores ácidos, como zeolita β y zeolita Y para la formación de acroleína, pero ellos observaron

que además se obtenía otro producto, la hidroxiacetona (acetol).

En materiales reducibles los cambios en el estado de oxidación de las especies metálicas tienen un efecto importante en las propiedades ácidas del catalizador que a su vez influyen en la estabilidad del catalizador, puesto que tienen efecto en la deposición de carbón en la superficie [10]. En particular, en la deshidratación del glicerol, tanto la acidez como las propiedades redox del catalizador influyen en la actividad y la selectividad.

Por tanto, en este trabajo se plantea analizar el papel de las especies $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ cuando se agrega un segundo metal (en este caso el níquel) al hierro y si hay un efecto sinérgico entre el hierro y el níquel y cómo puede influir en el comportamiento catalítico en la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas.

2. Experimental

Se prepararon por el método de impregnación de humedad incipiente, catalizadores a base de óxidos monometálicos de Fe_xO_y y NiO (Fe/A y Ni/A) al 5% en masa de metal y tres bimetálicos con relaciones molares variables de Fe:Ni (1:1) (FeNi/A); Fe:Ni: 0.2-0.8 (Fe_2Ni_8) y Fe:Ni:0.8:0.2 (Fe_8Ni_2), soportados en una alúmina mesoporosa comercial (Sigma-Aldrich) (A). Se usaron como sales precursoras: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (Sigma-Aldrich). Luego, los catalizadores fueron calcinados en aire 2 h a 500 °C. Las muestras fueron caracterizadas a través de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 (BET), difracción de rayos X (DRX) y reducción a temperatura programada de hidrógeno (TPR- H_2).

Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de transformación de glicerol en fase gas a presión atmosférica y temperatura de 325 °C. La solución de alimentación al evaporador fue de 20 % w/w glicerol-agua, la cual se suministra por medio de una bomba de pistón con una velocidad de 3 mL/h y un volumen de 9 mL. La reacción se realiza en flujo de nitrógeno con una velocidad de flujo de 15 mL/min. La masa de catalizador para la reacción con el glicerol fue de 100 mg. Los compuestos fueron recolectados con un condensador a 0°C y analizados a diferentes tiempos en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Clarus 580 equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar.

3. Resultados y discusión

En la tabla 1 se muestran las propiedades texturales del soporte de alúmina comercial y los catalizadores sintetizados. No se observaron cambios notables en las propiedades texturales de los catalizadores Fe/A y Ni/A en relación al soporte comercial (A), lo cual muestra que la estructura mesoporosa se mantiene. En los óxidos con dos metales, el área superficial BET cambia ligeramente y el diámetro de poro disminuye, al incorporar los metales al soporte, lo cual sugiere que la impregnación de las especies de níquel o hierro presumiblemente bloquea algunos poros de la alúmina.

Tabla 1. Propiedades texturales de las muestras

| MUESTRA | Vp/cm ³ /g | dp/nm | Área/m ² /g |
|------------------------------------|-----------------------|-------|------------------------|
| A | 0.359 | 34.5 | 101.7 |
| Fe/A | 0.428 | 30.3 | 112.1 |
| Ni/A | 0.644 | 30.2 | 94.4 |
| FeNi/A | 0.840 | 21.9 | 115.3 |
| Fe ₁ Ni ₄ /A | 0.522 | 17.7 | 112.9 |
| Fe ₄ Ni ₁ /A | 0.499 | 17.5 | 113.9 |

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras en el intervalo de ángulos medios se dan en la Figura 1. Los dos primeros en la parte alta son los monometálicos y los tres últimos abajo, son los bimetálicos. No hay diferencias notables entre ellos. Se observan las reflexiones típicas de la alúmina (γ -Al₂O₃) (JCPDS 79-1558), en $2\theta \approx 37.5^\circ$, 45.7° y 66.7° , así como también las de los óxidos de hierro (Fe₂O₃ y Fe₃O₄) (JCPDS 89-0597 y 88-0315). Las reflexiones a $2\theta \approx 44^\circ$ pueden ser de una fase de óxido de níquel (NiO) (JCPDS 47-1049) interaccionando con especies de hierro, que se confunden con los de la alúmina. No se observan picos de difracción de Ni metálico. Los picos en $2\theta \approx 32^\circ$ y 38° debidos a la fase hematita de Fe₂O₃-Al₂O₃ y el pico a $2\theta \approx 68^\circ$ puede ser atribuido a la fase AlFeO₃ [7]. Al observarse los picos de difracción de la fase alúmina sugiere que las propiedades cristalinas de la alúmina no se ven afectadas por el metal.

Cabe mencionar que la presencia de óxidos de hierro, es favorable, pues son fases activas para la reacción de oxidación de glicerol [6].

En la Figura 2 se muestran los perfiles de reducción de hidrógeno (TPR) de los catalizadores. En la tabla 8 se dan las temperaturas de reducción de los picos de los TPR. Se observan dos etapas de reducción, un

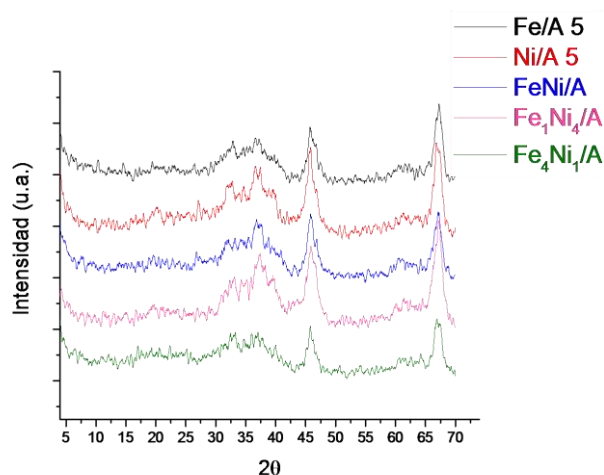


Figura 1. Difractogramas DRX de las muestras. De abajo hacia arriba: a) Fe₄Ni₁/A; b) Fe₁Ni₄/A; c) FeNi/A; d) Ni/A; e) Fe/A.

pico centrado en la región de más baja temperatura (pico α) en ≈ 300 - 375°C , debido a la reducción de especies de NiO ($\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^0$) que no interaccionan con el soporte, o a la reducción de especies de óxidos de hierro (Fe₂O₃ o Fe₃O₄). Un segundo pico (pico β) se ubica en ≈ 450 - 575°C , debido a la transformación Fe₂O₃ \rightarrow FeO [7] o a especies de Ni que interaccionan con el soporte. Otro pico (pico γ) se centra a temperatura mayor $>700^\circ\text{C}$, que se puede atribuir a especies de Ni o Fe que interaccionan más fuerte con el soporte (por ej. espinelas de NiAl₂O₄).

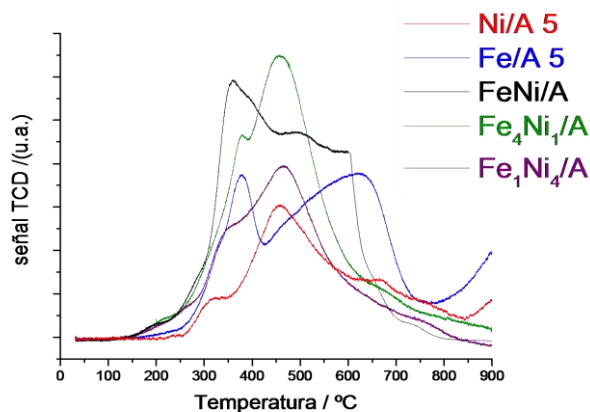


Figura 2. TPR-H₂ de las muestras

En los TPR de las muestras bimetálicas (picos de arriba), en relación a la monometálica de hierro, (parte media), se presentan con picos más estrechos que se superponen el primero con el segundo. Además, al comparar estos con la muestra monometálica Fe/A, se observa un corrimiento del pico β en los primeros hacia temperaturas menores, indicando que el níquel

favorece la reducción de las partículas de hierro (Tabla 2). Es notable que la reducción en ≈ 475 °C (pico β) procede con un mayor consumo de hidrógeno que los otros picos, esto puede atribuirse a que se deben reducir diferentes fases de metales que pueden estar interaccionando entre sí. Este efecto es más pronunciado en la muestra equimolar bimetálica (FeNi/A). El pico que se atribuye a la reducción del óxido de níquel se ve muy poco afectado.

Según la literatura [10,11] en catalizadores bimetálicos de NiFe la temperatura de reducción de los óxidos de níquel se desplazan a valores mayores por una interacción con las especies de hierro. Además, es posible una interacción entre las especies de níquel y hierro con la alúmina. Sin embargo, una reducibilidad de Fe a menor temperatura en los FeNi puede sugerir que la adición de Ni promueve la reducción de las partículas de óxido de hierro, como se reporta en la literatura [1, 12].

Tabla 2. Temperaturas máximas en el TPR-H₂

| CATALIZADOR | T/°C | | |
|------------------------------------|---------------|--------------|---------------|
| | Pico α | Pico β | Pico γ |
| Ni/A | 325 | 450 | >700 |
| Fe/A | 375 | 625 | >700 |
| FeNi/A | 350 | 525 | >700 |
| Fe ₁ Ni ₄ /A | 325 | 475 | >700 |
| Fe ₄ Ni ₁ /A | 375 | 450 | >700 |

Este resultado es interesante, ya que indica que tanto la presencia, como los cambios en las especies de hierro (Fe³⁺/Fe²⁺), de alguna manera están causando un efecto en el níquel, esto es, que existe algún tipo de interacción, que puede favorecer la actividad y selectividad catalítica en la transformación de glicerol en fase gas.

Los catalizadores se evaluaron en la transformación de glicerol en fase gas. Se midieron los valores de velocidad y selectividad de los catalizadores monometálicos y el bimetálico Fe₁Ni₄/A. Los valores de velocidad de reacción y de selectividad a 2.0 h de reacción y a 325 °C hacia los diferentes productos se presentan en la Tabla 3. Bajo nuestras condiciones de reacción los productos principales identificados fueron, la acroleína (AC), el alcohol alílico (AA), la hidroxiacetona o acetol (HA) y otros compuestos líquidos y gaseosos no identificados. La muestra más activa en la reacción de deshidratación/deshidrogenación de glicerol fue Ni/A, en tanto que Fe/A y Fe₁Ni₄/A mostraron menor actividad y fueron similares.

Tabla 3. Velocidades y selectividades obtenidas a 325 °C y 2 h de reacción.

| Catalizador | vx10 ⁴ molGlyc/s.g | %S | | |
|------------------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|
| | | AA | AC | HA |
| Ni/A | 20.0 | 95.52 | 2.69 | 1.79 |
| Fe/A | 7.2 | 0 | 29.25 | 70.75 |
| Fe ₁ Ni ₄ /A | 7.8 | 18.25 | 49.42 | 32.33 |

En cuanto a la selectividad se observan diferencias notables, el Ni/A presenta una mayor selectividad hacia el alcohol alílico y el Fe/A hacia la hidroxiacetona. En esta segunda muestra, en la primera hora de reacción, se observa la aparición de alcohol alílico que luego desaparece. Por su parte, en la muestra Fe₁Ni₄/A la mayor selectividad se orienta hacia la acroleína.

El glicerol es una molécula muy reactiva debido a la presencia de los grupos hidroxilos primarios y secundarios que pueden ser reemplazados por otros grupos. La reacción de deshidratación se da principalmente en presencia de sitios ácidos, en tanto que en presencia de metales puede haber hidrogenación o hidrogenólisis por la ruptura de enlaces C-O o de enlaces C-C de la molécula de glicerol.

La formación del alcohol alílico se produce a través de dos etapas, una de deshidratación del glicerol para formar la acroleína, con la participación de sitios ácidos, seguida por otra de hidrogenación (sitios redox) para formar el alcohol alílico, o (sitios Lewis) hacia el acetol. Cabe mencionar que en ambas rutas hay la formación de un intermediario enol, el cual se determina por la relación de los sitios ácidos Bronsted/Lewis que intervienen en la reacción [10]. En el Ni/A esta segunda etapa se da fácilmente, formando mayoritariamente alcohol alílico, pero no en el Fe/A, donde hay mayor formación de acetol. Al combinar los dos óxidos, la primera etapa es la que se favorece formando acroleína.

En materiales a base de hierro, es conocido que están presentes diferentes formas, como especies Fe²⁺/Fe³⁺ aisladas, varias tipo de óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos [13]. De igual forma, durante la reacción dada la alta presión parcial de agua, se pueden formar intermediarios con grupos hidróxidos que intervienen en la acidez del material y en consecuencia, en la selectividad hacia los productos [5]. Esto es, que tanto las propiedades ácidas como la presencia de pares redox afectan los sitios activos en la reacción.

Estos cambios observados en la selectividad se pueden atribuir a la presencia de diferentes especies parcialmente reducidas, mostradas en los

análisis de TPR-H₂, donde se observaron cambios en los picos de reducción de las especies de hierro al agregar el níquel. Es claro este efecto, del níquel sobre el hierro, el cual se vio reflejado en la selectividad del catalizador bimetalico donde se observó una mayor producción de acroleína.

Es necesario tener los valores de acidez y una caracterización estructural de los catalizadores y una caracterización para un análisis más profundo de estos resultados.

4. Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores soportados en una alúmina comercial, dos monometálicos de Fe/A y Ni/A y tres bimetalicos (Fe₁Ni₄/A; Fe₄Ni₁/A; FeNi/A). Se caracterizaron por las técnicas de fisiorción de nitrógeno, DRX y TPR-H₂.

Las propiedades texturales obtenidas por fisiorción de nitrógeno no mostraron diferencias notables entre el soporte y los catalizadores.

Los difractogramas DRX de los catalizadores revelaron la presencia de fases de óxido de níquel (NiO) y de óxidos de hierro (Fe₂O₄ y Fe₂O₃).

En el análisis de los perfiles de reducción de hidrógeno (TPR), se observó que la presencia del níquel favorece la reducción de las especies de Fe, en los catalizadores bimetalicos.

El catalizador más activo en la reacción de glicerol bajo nuestras condiciones fue el Ni/A. En cuanto a la selectividad se observaron diferencias notables entre los monometálicos y con el bimetalico. Estas diferencias se explican por diferencias en los sitios ácidos y redox en los catalizadores.

Una mayor selectividad hacia la acroleína en el bimetalico sugiere que el níquel afecta a las especies de hierro.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero a través del “Marco de Apoyo a Redes Temáticas de Colaboración 2015” bajo el N° de Convenio: 916001 y N° Proyecto: 12412810 PRODEP-SEP.

6. Referencias

- [1] Z. Feyzi y A.A. Mirza, *Petroleum Chemistry*, 5 (2012) 362.
- [2] J.A.H. Dreyer, H.K. Grossmann, J. Chen, T. Greb, B.B. Gong, P.H.L. Sit, L. Madler, W.Y. Teoh, *J. of Catalysis*, 329 (2015) 428.
- [3] X. Li, W. Liv, J. Ma, Y. Wen, Z. Wu, *Appl. Catal B*, 179 (2015) 239.

[4] T. Margossian, K. Larnier, F. Kumeich, C. Muller, C. Coperet, *ACS Pub.*, 7 (2017) 2942.

[5] F.J. García-Delgado, M. Viniegra, R. Arroyo, G. Córdoba y N. Martín, *Actas XXIV CICAT*, P337 (2014) Medellín, Colombia.

[6] Y. Liu, H. Tuysuz, Ch. J. Jia, M. Schwickardi, R. Rinaldi, A. H. Lu, W. Schmidt y F. Shut, *Chem. Comm.* 46 (2010) 1238.

[7] Y.M.Jin, A. K. Datye, *J. of Catalysis*, 196 (2000) 8.

[8] E. Hong, S. Bang, J.H. Cho, K.D. Jung, C.H. Shin, *Appl. Catal. A*. 542 (2017) 146.

[9] A.S. De Oliveira, S.T. Vasconcelos, J. R. De Sousa, J.M. Filho, A. E. Oliveira, *Chem. Eng. J.*, 168 (2011) 765.

[10] R.C.R. Santos, D.M.V. Braga, Pinheiro A.N., Freire V.N., Longhinotti y Valentini A., *Catal. Sci. &Technology*, 6 (2016) 4986.

[11] D. Tian, Z. Liu, D. Li, H. Shi, W. Pan, Y. Chang, *Fuel*, 104 (2013) 224.

[12] F.J. Delgado, M. Viniegra, G. Córdoba y N. Martín, *Actas XXV CICAT*, P447 (2016) Montevideo, Uruguay.

[13] T. Jiang, A. S. Poyraz, A. Iyer, Y. Zhang, Z.Luo, W. Zhong, R.Miao, A. M. El-Sawy, C.J. Guild, Y. Sun, D.A. Kriz and S.L. Suib. *J. of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 10454.

ANÁLISIS MEDIANTE HRTEM DE NANOPARTÍCULAS DE Ni SOPORTADAS EN CaO-SiO₂ EN EL REFORMADO EN SECO DE METANO

M. Camino Manjarrés^a, S.R.G. Carrazán^{a,*}, B. Faroldi^b, J. Múnera^b, L.M. Cornaglia^b, E. Gallegos^c, I. Rodríguez Ramos^c

^a *Departamento de Química Inorgánica/Facultad de Ciencias Químicas/Universidad de Salamanca, Salamanca, España. *E-mail: silviag@usal.es*

^b *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQUNL-CONICET/Facultad de Ingeniería Química/Universidad del Litoral, Santa Fe, Argentina.*

^c *Grupo de Diseño Molecular de Catalizadores Heterogéneos/Instituto de Petroleoquímica/ CSIC, Madrid, España *E-mail: silviag@usal.es*

Resumen

En este trabajo se analiza mediante HRTEM, la estabilidad, dispersión y el tamaño de partícula de nanopartículas de Ni soportadas en CaO(27)-SiO₂ después de 24 horas de reacción en el reformado seco de metano (DRM). La distribución de las partículas de Ni en el soporte es muy irregular, es decir existen zonas con muy poco contenido de Ni, en ambos catalizadores y algunas zonas con gran concentración de partículas de Ni, tanto en los sólidos pretratados en atmósfera de hidrógeno como en los usados en en la reacción de DRM, observándose en estos últimos la formación de gran cantidad de fibras de carbono.

Palabras clave: Ni, Nanopartículas, Soportes binarios de SiO₂, Dry reforming of methane.

Abstract

In this work, the stability, dispersion and particle size of Ni nanoparticles supported in CaO (27)-SiO₂ after 24 hours of reaction in dry methane reforming (DRM) is analyzed by HRTEM. The distribution of the Ni particles in the support is very irregular, both in the solids pretreated in hydrogen atmosphere and in those used in the DRM reaction, this means that, there are areas with very little Ni content, in both, reduced and used catalysts and some areas with a high concentration of Ni particles. The formation of a large amount of carbon fibers is also detected in the used catalysts.

Keywords: Rh, nanoparticles, SiO₂ binary supports, Dry reforming of methane.

1. Introducción

El objetivo de este trabajo es desarrollar catalizadores con alta actividad, bajo depósito de carbón y alta producción de hidrógeno en la reacción de DRM utilizando catalizadores de Ni soportados.

La naturaleza del soporte afecta la actividad catalítica del metal ya que modifica la superficie específica y las propiedades ácido-base del catalizador. Dado que en la reacción de DRM el CO₂ (ácido) se adsorbe y disocia sobre el catalizador, el carácter básico del catalizador podría promover la reacción. Por esta razón la adición de MgO, La₂O₃, u CaO sobre el soporte SiO₂ podría prevenir la formación de depósitos carbonosos y evitar la sinterización del metal. En este trabajo se ha elegido el CaO dado que éste es un material de partida de bajo coste.

Algunos autores [1,2] han investigado el efecto del Ca sobre catalizadores de Ni en la reacción de DRM. Hour y col [1] han mostrado que una pequeña cantidad de Ca aumenta la actividad de sólidos Ni/Al₂O₃, mientras que una gran cantidad de Ca origina una pobre estabilidad del catalizador, debido al depósito de coque.

En este trabajo, se analizan catalizadores con 5% y 10% en peso de Ni soportados en CaO(27)SiO₂, en la reacción de DRM con el objeto de estudiar el efecto del CaO sobre la estabilidad, dispersión y distribución de tamaño de partícula del Ni.

2. Experimental

2.1a. Soporte binario CaO(27)-SiO₂: se preparó por el método de impregnación a humedad incipiente de la SiO₂ (AEROSIL 200, previamente calcinada a 900°C) con la cantidad necesaria de Ca(NO₃)₂·4H₂O (Panreac PA) para obtener un contenido de 27% de CaO. El soporte impregnado se dejó reposar durante 2 h y luego se secó en estufa a 80°C toda la noche. Finalmente, el sólido obtenido se calcinó durante 6 h a 550°C en atmósfera de oxígeno para obtener tras la calcinación un 27% en peso de CaO [1].

2.1b. Catalizadores calcinados Ni(X)/CaO(27)-SiO₂-C: la impregnación del soporte binario con el metal Ni (5% y 10%) se realizó utilizando como sal precursora Ni(NO₃)₂·6H₂O (Panreac), utilizando el mismo procedimiento y protocolo experimental detallado en la sección anterior.

La denominación de los catalizadores será Ni(X)/CaO(27)-SiO₂, siendo X el porcentaje en peso del metal. Y añadiendo C, R o U al final del

nombre para el catalizador calcinado, reducido o usado, respectivamente.

2.1.c. Catalizadores reducidos Ni(X)PY)/CaO(27)-SiO₂-R: los catalizadores se redujeron en H₂ en una corriente de 30 mL/min de H₂ a 550°C durante 2 h.

2.2. Microscopia de transmisión de alta resolución HRTEM)

Los análisis mediante esta técnica de los catalizadores reducidos y usados se llevaron a cabo con un microscopio Jeol 2100F. Las imágenes se obtuvieron con las siguientes condiciones de operación: electrones producidos por un cañón de emisión de campo operado a 200 kV, con una resolución de 0.24 nm, un tamaño de haz TEM entre 20-200 nm, una magnificación entre 2000x-1500000x y un vacío de 10⁻⁵ Pa.

Los catalizadores reducidos (ver 2.1.c) se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y se molieron hasta tamaño polvo en un mortero de ágata. Finalmente, se suspendieron en un vial con aproximadamente 4 mL de etanol y se agitaron usando un baño de ultrasonidos durante unos minutos. Con ayuda de una pipeta Pasteur se añadió un par de gotas de dicha suspensión a una rejilla de microscopia de Cu (Lacey Carbon Film coated copper grid 3.0, 200 mesh, Pelco).

2.3. Tests catalíticos en reactor convencional de lecho fijo (tests de estabilidad)

Los catalizadores se pre-trataron en atmósfera inerte de Ar a 550°C durante 1h en reactor de lecho fijo y luego se redujeron in situ en H₂ a la misma temperatura durante 2h. Después de la reducción, la temperatura se ajustó a 550°C en atmósfera de Ar y finalmente, los catalizadores se mantuvieron 48 h en reacción (32% CH₄, 32% CO₂ y 36% Ar a presión atmosférica) utilizando una relación W/F elevada (W/F = 2.67 x 10⁻⁵ g h mL⁻¹) de tal forma que los valores de las conversiones de metano y de dióxido de carbono estuviesen próximas a los valores de equilibrio (catalizadores usados, Ni(X)/CaO(27)-SiO₂-U).

3. Resultados y discusión

La distribución de las partículas Ni en el soporte para los catalizadores Ni(X)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 5% y 10% (figuras 1 y 2) es muy irregular, es decir existen zonas con muy poco contenido de Ni, en ambos catalizadores (Figs. 1A y 2A) y algunas zonas con gran concentración de partículas de Ni (Figs. 1B y 2B).

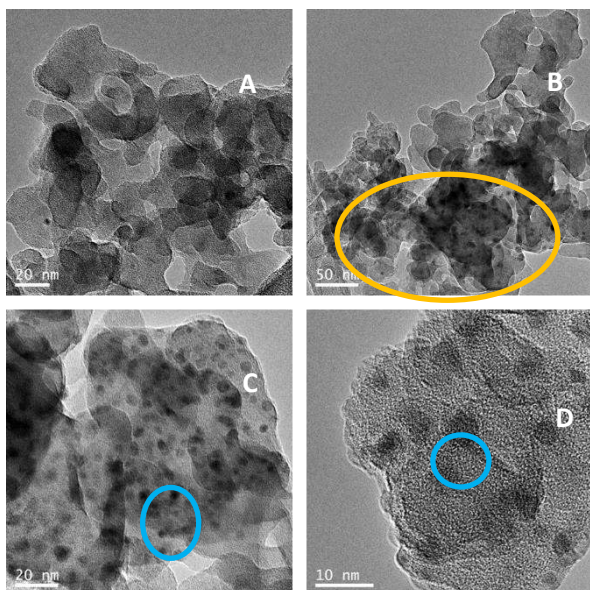


Figura 1. Micrografías HRTEM de Ni(5)/CaO(27)-SiO₂-R. Círculo amarillo: indica zona de alta densidad de partículas de Ni. C y D: micrografías de mayor resolución de las zonas de alta densidad (B) de partículas de Ni. Círculo azul: partícula de Ni.

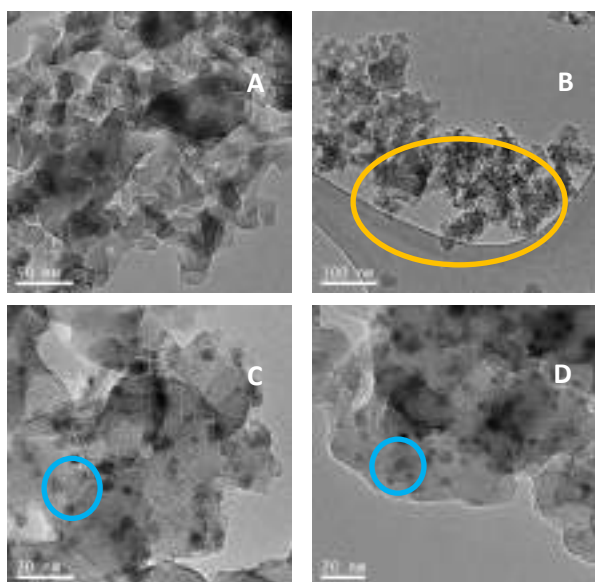


Figura 2. Micrografías HRTEM de Ni(10)/CaO(27)-SiO₂-R. Círculo amarillo: indica zona de alta densidad de partículas de Ni. C y D: micrografías de mayor resolución de las zonas de alta densidad (B) de partículas de Ni. Círculo azul: partícula de Ni.

El contraste del NiO respecto al soporte binario CaO-SiO₂ (mezcla de óxidos) es muy bajo, por esa razón sería muy difícil distinguirlo del CaO-SiO₂. De la misma forma que no distinguimos el CaO de la sílice. Habría alguna posibilidad si el Ni permaneciese metálico. Esto es difícil porque es muy sensible al aire. Aunque si se pasiva (sección 2.2.), enfriando en hidrógeno después de la reducción y cambiando a una mezcla 5% aire en inerte, se consigue una oxidación superficial que protege el núcleo de la partícula. Aunque en partículas pequeñas es difícil de controlar.

Las micrografías C y D corresponden a un análisis de mayor resolución de las zonas de alta densidad de partículas de níquel.

De esta forma lo que se observa en TEM son solo las partículas de Ni pasivadas, es decir cubiertas por una película de NiO. El núcleo de Ni de mayor densidad electrónica es lo que se está observando. De hecho, los bordes de las partículas de Ni no están bien definidos debido a la falta de contraste del NiO.

La distribución de las partículas Ni en el soporte después de la reacción de DRM, es similar a la encontrada en los catalizadores reducidos, encontrándose zonas con gran concentración de partículas de Ni y muchas zonas sin partículas de Ni.

El conteo de las partículas observadas en TEM nos permite hacer el cálculo del tamaño de partícula para los catalizadores reducidos, obteniéndose valores de 4.9 nm para el catalizador que contiene mayor carga de metal (10Ni), que es ligeramente superior al que contiene menor carga de Ni (5 %) que es de 4.7 nm (Figs 3A y 4 A), respectivamente. Para los catalizadores usados, estos valores son de 4.9 nm y 3.5 nm, respectivamente.

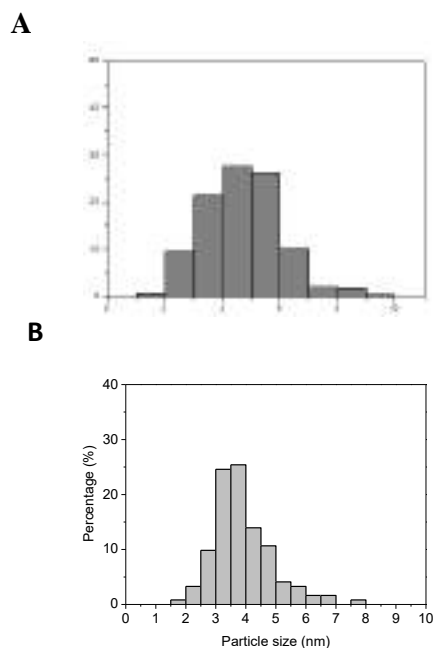


Figura 3. Histogramas para Ni (5) /CaO(27)-SiO₂ A) reducidos y B) usados.

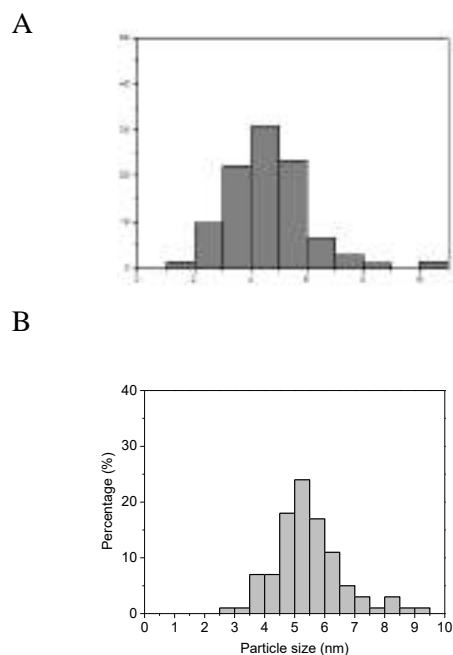


Figura 4. Histogramas para Ni (10) /CaO(27)-SiO₂ A) reducidos y B) usados.

Se observan muchas partículas de Ni encapsuladas y la formación de gran cantidad de fibras de carbono (whiskers) para ambos catalizadores usados (Figuras 5 y 6).

En la Fig. 5B es difícil observar si la partícula de Ni está en el extremo de la fibra de carbono.

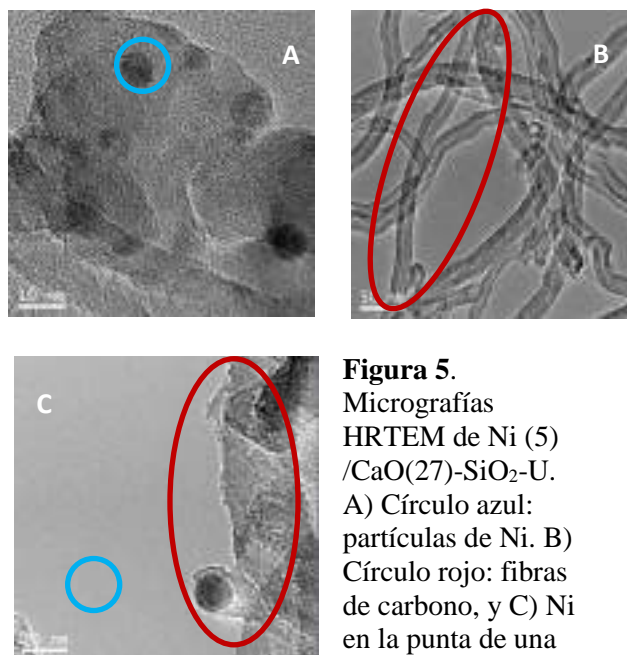


Figura 5. Micrografías HRTEM de Ni (5) /CaO(27)-SiO₂-U. A) Círculo azul: partículas de Ni. B) Círculo rojo: fibras de carbono, y C) Ni en la punta de una fibra de C.

Hay que tener en cuenta el método de preparación de las muestras para TEM (ver 2.2), en el cual se prepara una suspensión del catalizador en etanol y se aplica ultrasonidos. Los ultrasonidos pueden arrancar las fibras del catalizador, por lo cual sería imposible determinar cual es el principio o final de la fibra (Fig. 5B).

Sin embargo sí que se detecta la partícula de Ni en el extremo de la fibra de carbono en la Fig. 5C.

Un comportamiento similar muestra el catalizador Ni (10) /CaO(27)-SiO₂-U (Fig. 6).

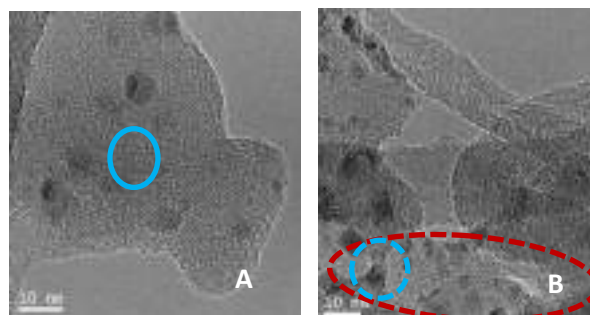


Figura 6. Micrografías HRTEM de Ni (10) /CaO(27)-SiO₂-U. Círculo azul: partícula de Ni. Círculo rojo: fibras de carbono.

En la Fig 6.B se observa la partícula de Ni en el extremo de la fibra.

4. Conclusiones

La distribución de las partículas de Ni es muy irregular en el soporte de SiO₂ modificado con CaO, existiendo dos tipos de zonas, una con alta concentración de partículas de Ni y otras con pequeña concentración de las mismas, tanto en los sólidos reducidos como en los probados en la reacción de DRM.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto CTQ2014-52956-C3-3-R del Ministerio de Economía y Competitividad, España, la financiación de este trabajo.

6. Bibliografía

[1] J. Hou, O. Yokota, T. Tatsuaki, T. Yashima, *App. Catal. A. Gen.* 253 (2003) 381.

[2] H.S. Roh, K.W. Jun, *Surv. Asia.* 12 (2008) 239.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO: EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE MANGANESO

Magally Cruz*, J. A. Toledo Antonio, Gustavo Marroquín

Laboratorio de Síntesis de Nanomateriales, Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México, México.

**E-mail: mcruzj@imp.mx*

Resumen

Este trabajo propone la sustitución gradual de Mo por Mn en catalizadores para hidrodesulfuración (HDS). Para formulación del soporte se empleó alúmina modificada con tetraetil ortosilicato (TEOS). Posteriormente, el soporte se impregnó, mediante el método de impregnación por mojado incipiente, con soluciones trióxido de molibdeno, acetato de cobalto, nitrato de manganeso y ácido fosfórico. Los prototipos se secaron a 120°C por 8 h y finalmente se calcinaron a 400°C durante 4°C con flujo de aire. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por fisisorción de N₂, Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX), espectroscopia Raman, Difracción de Rayos X (DRX) y Reducción a Temperatura Programada (RTP). A partir de la composición elemental de cada catalizador se calculó la relación molar Co/(Co+Mo+Mn), la cual fue muy similar a la nominal (~0.3). Se incrementó el 22% del área específica debido a la sustitución de Mo por Mn. Adicionalmente, la presencia de especies de polimolibdatos aumentó al incorporar manganeso.

Palabras clave: Manganeso, CoMoMnP, Molibdeno.

Abstract

This work proposes the gradual substitution of Mo for Mn in catalysts for hydrodesulfurization (HDS). For the formulation of the support, alumina modified with tetraethyl orthosilicate (TEOS) was used. Subsequently, the support was impregnated with solutions of molybdenum trioxide, cobalt acetate, manganese nitrate and phosphoric acid, using the incipient wetness impregnation method. The prototypes were dried at 120°C for 8 h and finally calcined at 400°C for 4°C under air flow. The catalysts were characterized by physisorption of N₂, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction (XRD) and Temperature Programmed Reduction (TPR). From the elemental composition of each catalyst, the molar ratio Co / (Co + Mo + Mn) was calculated, which was very similar to the nominal (~ 0.3). The effect of the replacement of Mo by Mn was evident by increasing 22% of the specific area, the reduced species showed an increase. Additionally, the presence of polymolybdate species increased in trimetallic catalysts.

Keywords: Manganese, CoMoMnP, molybdenum.

1. Introducción

La contaminación ambiental es un problema global asociado con los diferentes contaminantes emitidos en la combustión, en consecuencia, las legislaciones ambientales son cada vez más estrictas. El proceso de hidrodesulfuración (HDS) se ha utilizado para eliminar el azufre. En la HDS, los catalizadores más empleados consisten en grupos de MoS_2 promovidos por Co o Ni, y soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Topsøe [1] explicó que la actividad de los catalizadores de sulfuro de Mo promovida por Ni o Co depende de la formación de las llamadas fases activas "CoMoS" o "NiMoS".

El manganeso aún no se ha estudiado como catalizador en la hidrodesulfuración. Sin embargo, Gómez y cols. [2] explicaron que el MnS tiene una densidad de estados muy similar al MoS_2 y la adición ya sea Ni o Co, promueve el mecanismo de donación-retrodonación. Así, los sulfuros bimetálicos Co/Mn o Ni/Mn deben actuar como catalizadores. En este trabajo se estudió la influencia de las propiedades texturales y estructurales por la adición de manganeso a diferentes concentraciones al catalizador CoMoP. Los catalizadores sintetizados se caracterizaron por Análisis químico por EDX, fisisorción N_2 , DRX, Raman y RTP.

2. Experimental

2.1. Síntesis de los materiales catalíticos

Se modificaron 100 g de soporte cilíndrico de Al_2O_3 , obtenidos por extrusión de bohemita Versal, mediante la digestión de Tetraetil ortosilicato (TEOS) en solución acuosa. Posteriormente, el soporte se calcinó a 400°C por 4 h en un horno tubular vertical bajo un flujo de aire, empleando una rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Por otro lado, las soluciones de impregnación se prepararon mediante la digestión de MoO_3 , $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ y H_3PO_4 a 80°C en solución acuosa. Los extruidos se impregnaron empleando el método de impregnación por mojado incipiente y se secaron a temperatura ambiente. Posteriormente, los materiales impregnados se secaron a 120°C por 8 h y se calcinaron a 400°C por 4 h en un horno tubular vertical con flujo de aire. Los catalizadores calcinados se etiquetaron como CoMoMnP-0, CoMoMnP-0.25, CoMoMnP-0.5, CoMoMnP-0.75 y CoMoMnP-1, donde el número final representa el grado de sustitución de Mo por Mn de 0 a 1.

2.2. Caracterización de los materiales catalíticos

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados se determinaron por adsorción de N_2 a -198°C , en un analizador ASAP Micromeritics 2000. El área específica se calculó empleando la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET), mientras el tamaño de poro se determinó mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Antes de realizar el análisis, las muestras fueron degasificadas a 150°C por 6 h para remover impurezas fisisorbidas.

Para conocer la composición química de cada catalizador se utilizó la técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX) en un microscopio electrónico de barrido FEI Nova NanoLab DualBeam (FIB/SEM).

La difracción de rayos-X de los catalizadores se tomaron a temperatura ambiente con una radiación $\text{Cu K}\alpha$ en un difractómetro SIEMENS, modelo D-500. La intensidad de difracción fue medida en un intervalo de 4 a 80° θ , considerando un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 2s.

La espectroscopia Raman se realizó mediante un espectrómetro Yvon Jobin Horiba (T64000), equipado con un detector de cámara CCD. Como fuente de excitación, la línea de 514 nm de un sistema láser de iones láser Spectra Physics 2018 Argón/Kriptón se centró a través de un microscopio Olympus 1 BX41 equipado con un objetivo de aumento de 100X.

Los análisis por reducción a temperatura programada se realizaron en un equipo AMI-80 equipado con un detector de conductividad térmica. Se molieron 100 mg de catalizador a un tamaño de partícula de malla 100, posteriormente se colocaron en un reactor de cuarzo. Los materiales fueron calentados desde temperatura ambiente hasta 850°C bajo un flujo de 30 mL/min N_2/H_2 90/10 (vol./vol.).

3. Resultados y discusión

3.1 Propiedades texturales

Las propiedades texturales de cada catalizador obtenidas mediante la fisisorción de N_2 se muestran en la Tabla 1. Se observa que el área superficial aumenta hasta 22% cuando la sustitución de Mo por Mn se incrementa, logrando un valor máximo en los catalizadores CoMoMnP-0.5 y CoMoMnP-0.75

Tabla 1. Área superficial, volumen y tamaño de poro de los catalizadores sintetizados

| Muestra | S _{BET} (m ² /g) | V _p BJH (cm ³ /g) | DP _{BJH} (nm) |
|--------------|---|--|---------------------------|
| CoMoMnP-0 | 184 | 0.42 | 6.5 |
| CoMoMnP-0.25 | 209 | 0.47 | 6.1 |
| CoMoMnP-0.50 | 225 | 0.49 | 6 |
| CoMoMnP-0.75 | 225 | 0.5 | 6.1 |
| CoMoMnP-1 | 219 | 0.5 | 6.2 |

Adicionalmente, las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas para los catalizadores calcinados se presentan en la Figura 1. Los catalizadores muestran la misma forma de isoterma, de acuerdo con la IUPAC las isotermas corresponden al tipo IV, el cual es característico de materiales mesoporosos. Adicionalmente los prototipos poseen histéresis tipo H1, que es característica de poros cilíndricos.

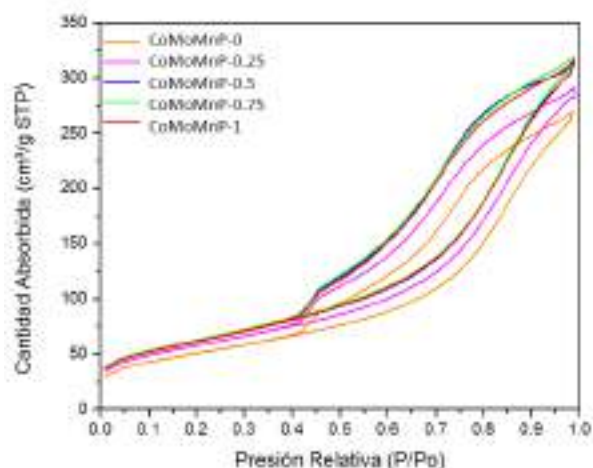


Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores sintetizados

3.2 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX)

La composición elemental de los catalizadores sintetizados se obtuvo mediante el análisis EDX y se muestra en la Tabla 2. Con base en los resultados de composición se calculó la relación molar Co / (Co + Mo + Mn) y el resultado es constante (~0.3 mol / mol).

Tabla 2. Composición elemental de cada catalizador

| Muestra | Elemento (%peso) | | | | | | |
|--------------|------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|
| | Mo | Mn | Co | P | Si | Al | O |
| CoMoMnP-0 | 11.6 | 0 | 3.9 | 1.6 | 2.6 | 35.3 | 45.1 |
| CoMoMnP-0.25 | 8.7 | 2.1 | 3.5 | 1.5 | 2.7 | 37.4 | 44.1 |
| CoMoMnP-0.5 | 7.6 | 3.8 | 3.0 | 1.3 | 2.5 | 37.8 | 44.0 |
| CoMoMnP-0.75 | 4.6 | 5.5 | 3.4 | 1.7 | 2.8 | 38.4 | 43.6 |
| CoMoMnP-1 | 0.0 | 7.8 | 3.8 | 1.7 | 2.9 | 40.9 | 43.0 |

3.3 Difracción de Rayos X

Para determinar las fases cristalinas de cada catalizador se empleó el método de difracción de Rayos X y los resultados se muestran en la Figura 2. Los patrones de DRX de los catalizadores muestran reflexiones que corresponden a la fase γ -alúmina (tarjeta IDCC 00-050-0741). Para los catalizadores CoMoMnP-0, CoMoMnP-0.25 y CoMoMnP-1 no aparecen señales de cristales de MoO₃, esto sugiere que la dispersión de MoO₃ sobre el soporte fue relativamente alta o el tamaño de cristales relativamente pequeño. Sin embargo, los difractogramas de los catalizadores CoMoMnP-0.5 y CoMoMnP-0.75 presentan pequeños cristales de MoO₂ y Mo₈O₂₃ (tarjetas IDCC 01-078-1073 e IDCC 00-005-0339, respectivamente) sugiriendo que la incorporación de Mn inhibe la interacción del Mo con el soporte.

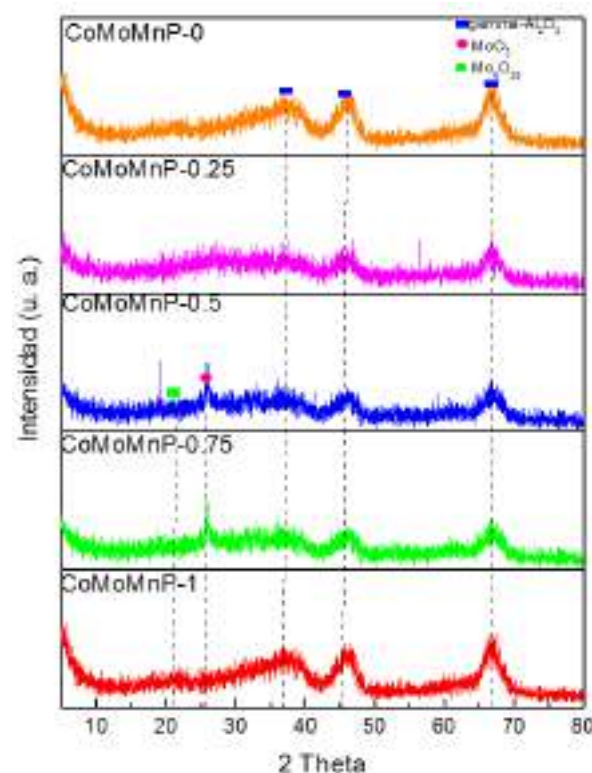


Figura 2. Patrones de difracción de Rayos X de los catalizadores sintetizados

3.4 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los catalizadores calcinados se muestran en la Figura 3. Se presentan bandas de vibración características del óxido de Mo en catalizadores soportados, a 218, 245-360 y 950 cm^{-1} . De acuerdo con la literatura la señal a 950 cm^{-1} se puede atribuir al estiramiento asimétrico del enlace Mo=O, las señales a 218 y 245-360 cm^{-1} resultan de la rotación de cadenas rígidas de MoO_4 así como de las vibraciones de tijereteo y flexión del enlace O-Mo-O [3]. La presencia de una banda ancha en los catalizadores CoMoMnP-0 y CoMoMnP-0.25 entre 800 y 900 cm^{-1} se podría asociar al estiramiento asimétrico de MoO, descartando la existencia de polimolibdatos superficiales. Sin embargo, el efecto de la sustitución de Mo por Mn es evidente en la espectroscopia Raman, se observa que los catalizadores trimetálicos CoMoMnP-0.5 y CoMoMnP-0.75 presentan bandas 930 y 945 cm^{-1} correspondientes a especies de MoO_4 y Mo_7O_{24} . Por otro lado, el catalizador CoMoMnP-1 no muestra señales de vibración.

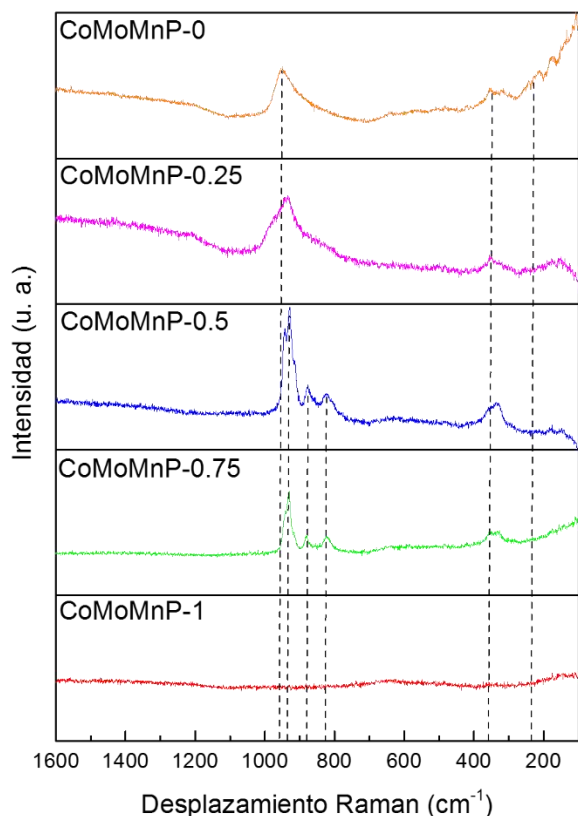


Figura 3. Espectros Raman de los catalizadores sintetizados

3.5 Reducción a Temperatura Programada (RTP)

Para conocer la interacción del metal con el soporte se realizó el análisis RTP. Los termogramas de cada catalizador sintetizado se muestran en la

Figura 4. El catalizador CoMoMnP-0 presenta un pico a aproximadamente 490°C, el cual podría asociarse a la reducción de especies de Mo^{6+} a Mo^{4+} en coordinación octaédrica. Adicionalmente, los catalizadores CoMoMnP-0.25 y CoMoMnP-0.5 muestran una señal a 585°C que podría asociarse a la reducción de Co^{2+} [4]. Para el catalizador CoMoMnP-0.75 esta señal se desplaza a una mayor temperatura. Los metales del catalizador CoMoMnP-1 no se reducen.

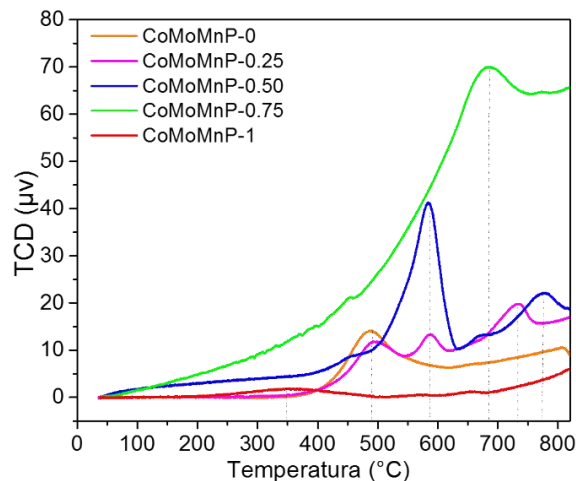


Figura 4. Análisis por Reducción a Temperatura Programada de cada catalizador sintetizado

4 Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos se determinó un incremento del 22% del área superficial en los catalizadores trimetálicos CoMoMnP-0.5 y CoMoMnP-0.75. Además, Las concentraciones de Co, Mo y Mn fueron similares a las nominales, manteniendo la relación molar $\text{Co} / (\text{Co} + \text{Mo} + \text{Mn})$ cercana a 0.3. Finalmente, aunque la adición de Mn inhibe la interacción del Mo con el soporte, provocando su cristalización, mediante el análisis por RTP se observó un incremento en las especies reducidas de los catalizadores trimetálicos. Por lo tanto, las especies superficiales están siendo reducibles y el proceso de sulfuración se podría favorecer.

5 Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el proyecto D.61048 del IMP. Se agradece a CONACYT – SENER por la beca otorgada.

6 Referencias

- [1] N.Y. Topsøe, H. Topsøe, *Journal of Catalysis*, 84 (1983) 386-401.
- [2] R. Gómez, R. Oviedo, J.M. Martínez, C. Amador, D.A. Dixon, *Surface Science*, 518 (2002) 163–173.
- [3] M. Dieterle, G. Weinberg and G. Mestl, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 (2002) 812–821.
- [4] A. Infantes-Molina, J. Mérida, E. Rodríguez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, A. Jiménez, *Applied Catalysis*, 286 (2005) 239-248.

ESTUDO DO EFEITO DA DOPAGEM DO ÓXIDO DE CÉRIO COM DIFERENTES TEORES DE PRASEODÍMIO NO DESEMPENHO DE CATALISADORES DE PT DEPOSITADOS SOBRE ALUMINA NA REFORMA SECA DO BIOGÁS

Israel R. Azevedo^{b*}, Andressa A. A. da Silva^a, Fábio B. Noronha^b, Lisiane V. Mattos^a

^a Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia, Rua Passo da Pátria 156 / Departamento de Engenharia Química, Niterói, CEP 24210-240, Brasil.

^b Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro (Brasil) Avenida Venezuela 82/Divisão de Catálise, Rio de Janeiro, CEP 20081-312, Brasil

*E-mail: israel.azevedouff@gmail.com

Resumo

Neste trabalho foi estudado o desempenho de catalisadores a base de platina suportada em CeO₂ dopado com diferentes teores de praseodímio (razão molar Ce/Pr = 0,1, 1, 4 e 9) depositados sobre alumina na reação de reforma seca do biogás a 1073 K. As amostras foram caracterizadas através de análises de BET, difração e fluorescência de raios X (FRX e DRX), redução a temperatura programada (TPR) e espectroscopia Raman. Na reação de reforma seca do biogás o catalisador com razão molar Ce/Pr = 1 apresentou maiores valores de conversão inicial e final de CO₂ e CH₄. Análise de espectroscopia Raman indicou a presença de carbono nos catalisadores com razão molar 1, 4 e 9.

Palavras-chave: reforma seca, produção de hidrogênio, catalisadores de platina, óxido de cério, biogás.

Abstract

This paper studied the performance of platinum-based catalysts supported on CeO₂ doped with different praseodymium contents (Ce/Pr molar ratio = 0.1, 1, 4 and 9), deposited on alumina and calcined at 673 K, in the dry reforming reaction of the biogas at 1073 K. The samples were characterized by BET analysis, X-ray diffraction (DRX), X-ray fluorescence (FRX), temperature programmed reduction (TPR) and Raman spectroscopy. In the dry reforming reaction of biogas, the catalyst with praseodymium content equal to 1 (Pt / CePr / Al₁) had higher values of initial and final conversion of CO₂ and CH₄. Raman spectroscopy analysis indicated the presence of carbon in catalysts with Ce/Pr = 1, 4 and 9.

Keywords: dry reform, H₂ production, platinum catalysts, cerium oxide, biogas.

1. Introdução

O aumento das emissões de gases poluentes, ocasionado pelo crescimento da população e do consumismo, acarretou no agravamento do efeito estufa e conseqüentemente nas alterações climáticas ao longo do planeta. Dados atualizados mostram que as emissões de CO₂ cresceram cerca de 1 Gt por ano na última década, alcançando em 2010 a marca de 49 Gt de emissão de CO₂, o maior volume registrado na história [1].

O emprego de fontes de energia renovável e uso de políticas que restrinjam ou diminuam o consumo de combustíveis fósseis são possíveis soluções para conter o aumento das emissões. Diante desse cenário, o uso do biogás, oriundo da biodigestão de materiais orgânicos, como fonte de energia renovável mostra-se uma alternativa promissora [2]. O Brasil, por ser um país baseado na produção agropecuária, possui um elevado potencial para a geração do biogás (20 bilhões de m³/ano), por meio da biomassa proveniente dessas atividades e que podem ser somadas aos resíduos orgânicos que são destinados aos aterros [3].

Uma tecnologia eficiente para o aproveitamento do biogás para a geração de energia elétrica seria a sua utilização na produção de H₂ para células a combustível do tipo membrana polimérica (PEM). Nesta abordagem, o biogás é convertido em gás de síntese em um reformador pela reação do metano com CO₂ ou reforma seca do metano (DRM), seguido por etapas de purificação do H₂. As principais vantagens da DRM (equação 1) residem no grande potencial para a obtenção dessa mistura (CH₄ e CO₂) e no seu baixo custo. Além disso, pesquisadores afirmam que essa reação possui menor custo comparadas a outras rotas [4].



No entanto, para que esta tecnologia seja viável economicamente, ainda é necessário o desenvolvimento de um catalisador ativo e resistente ao depósito de carbono nas condições de operação usadas na DRM.

Catalisadores à base de níquel depositados sobre suportes com elevada área específica destacam-se pela elevada atividade e baixo custo, sendo amplamente empregados na literatura para reações de reforma [5]. Entretanto, materiais contendo Ni como fase ativa tendem a desativar rapidamente durante a reforma, devido à formação de carbono. Por outro lado, materiais contendo metais nobres como fase ativa possuem grande resistência à desativação e elevada atividade, apesar do maior custo [6]. Além disso, o emprego de suportes com elevada área específica (como a alumina)

contribui para o aumento da dispersão desses metais sobre o material, o que evita a formação de carbono.

Trabalhos na literatura sugerem o uso de óxidos com propriedades redox (ex.: TiO₂, ZrO₂ e CeO₂) para aumentar a estabilidade dos catalisadores durante a reforma. Dentre esses materiais a céria é a que vem sendo mais estudada, principalmente devido suas propriedades. Pesquisas mostram que a céria possui grande capacidade de armazenamento de oxigênio e permite uma grande mobilidade desse, o que contribui para o chamado mecanismo de limpeza da superfície metálica, proposto por Noronha et al. (2001). Além disso, muitos autores ainda relatam que a dopagem da céria com outros metais (ex.: praseodímio) que consigam ser inseridos na rede cristalina do óxido de cério promovem o aumento das vacâncias, da redutibilidade desse óxido e da mobilidade do oxigênio, melhorando as propriedades desse material [7,8,9].

Portanto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver catalisadores de Pt suportados em óxidos a base de cério dopados com praseodímio e depositados em alumina. Foi estudado o efeito do teor de Pr na atividade e estabilidade dos catalisadores durante a DRM.

2. Experimental

2.1 – Síntese dos catalisadores

A síntese do suporte constituiu a primeira etapa do trabalho. Os precursores (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, Al₂O₃ e Pr(NO₃)₃.6H₂O foram solubilizados em água, misturados e mantidos em rotavapor sob rotação (80 rpm) por 2 horas. Posteriormente, foi realizada a secagem sob vácuo a 373 K. O sólido resultante permaneceu por 24 horas no interior de uma estufa a 373 K. Em seguida o sólido foi calcinado sob fluxo de ar sintético (30 mL/min) com a taxa de aquecimento igual a 10 K/min até alcançar 1073 K e permanecendo por 5 horas nessa temperatura. Em seguida, foi feita a impregnação seca do suporte com uma solução de H₂PtCl₆. O sólido obtido foi calcinado sob uma taxa de aquecimento igual a 10 K/min sob fluxo de ar sintético (30 mL/min) até a temperatura de 673 K, permanecendo nessas condições por 3 horas. Todos os catalisadores foram preparados de forma a conter 20% p/p de óxido misto (CeO₂ e Pr₆O₁₁ com razão de Ce/Pr iguais a 9, 4, 1 e 0,1) e 1% p/p de platina. Foi utilizada a seguinte nomenclatura: Pt/CePr/Al_razão de Ce/Pr.

2.2 – Caracterização dos catalisadores

A composição química foi determinada através da espectroscopia de fluorescência de raios X em um equipamento Epsilon 3 da Panalytical, que utiliza energia dispersiva, equipado com tubo de anodo de prata. O instrumento é equipado com detector de elevada resolução do tipo SSD (“Silicon drift detector”), requerendo 300 mg de massa das amostras.

Para as análises de difração de raios X foi utilizada a linha XRD1 do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncroton) no Instituto de pesquisa científica em Campinas. Os resultados foram utilizados para calcular o tamanho de cristalito, usando a equação de Scherrer, e para obtenção do parâmetro de rede das amostras. Além disso ainda foi realizada a difração de raios X in situ, durante a redução do material, com o objetivo de se analisar as alterações das estruturas na superfície do catalisador ao longo dessa etapa.

A área específica foi determinada pelo método BET utilizando um equipamento ASAP 2420 da Micromeritics. As amostras foram previamente tratadas sob vácuo a 573 K, por 1 hora. Em seguida foi feita a adsorção de N₂ a 77 K.

Os perfis de redução a temperatura programada (TPR) foram obtidos em um equipamento TPR/TPD 2900 Micromeritics, equipado com detector de condutividade térmica (TCD). As amostras foram pré-tratadas sob vazão de ar sintético a 673 K por 1 hora. Em seguida foi realizada uma purga com N₂ por 30 minutos e então resfriadas até temperatura ambiente. Então, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 10 K/min sob uma mistura de 10% de H₂ em N₂ (30 mL/min) até a temperatura de 1273 K e permanecendo por 1 hora nessa condição.

As análises pós-reação foram realizadas no espectrômetro Raman Witec – Alpha 300. Esse equipamento dispõe de lentes confocais de 50x a 100x. O comprimento de onda utilizado para a análise das amostras foi de 532 nm.

2.3 – Testes catalíticos

A reação de reforma do metano com CO₂ foi realizada em reator de quartzo a pressão atmosférica na temperatura de 1073 K, sob fluxo de 100 mL da mistura gasosa CH₄ e CO₂ (1:1), pelo período de 24 horas. Inicialmente, as amostras foram reduzidas da temperatura ambiente (40 mg de catalisador diluído em 60 mg de SiC) até 873 K e permanecendo por 90 minutos nessa temperatura. As medidas de conversão (X_R) e de seletividade foram calculados por meio das equações 2 e 3, respectivamente.

$$X_R = \frac{n_{Ri} - n_{Rf}}{n_{Ri}} \times 100 \quad (2)$$

Sendo: n_{Ri} o número de mols do reagente na alimentação e o n_{Rf} o número de mols não convertido.

$$S_{produto} = \frac{n_{produto}}{n_{total}} \times 100 \quad (3)$$

Onde: n_{produto} representa o número de mols do produto que sai na corrente de saída e n_{total} é o número de mols total de produto do processo.

3. Resultados e discussão

Os resultados das análises de espectroscopia de fluorescência de raios X mostraram que a composição química das amostras foi próxima dos valores nominais.

Tabela 1. Resultados das áreas específicas dos suportes

| Amostras | Área específica (m ² /g) |
|-------------|-------------------------------------|
| CePr/Al_0,1 | 91 |
| CePr/Al_1 | 116 |
| CePr/Al_4 | 125 |
| CePr/Al_9 | 122 |

O aumento da razão molar Ce/Pr levou a um aumento da área específica dos suportes. Os valores de área variaram de 91 a 125 m²/g quando a razão molar Ce/Pr aumentou de 0,1 para 4,0, como pode ser visto na Tabela 1. Além disso, a inserção da platina não ocasionou mudanças nesse parâmetro.

Os difratogramas apresentados na Figura 1 mostram as linhas características do óxido de cério (PDF#43-1002) em todas as amostras analisadas. Além disso, é possível observar as linhas características da θ-alumina (JCPDS#01-079-1559) e γ-alumina (JCPDS#01-074-4629). Não foi possível visualizar as linhas de difração do metal devido a sua baixa concentração. Foi observado também que o aumento do teor de praseodímio levou a uma grande diminuição na intensidade de todas as linhas correspondentes à céria e a um pequeno deslocamento das linhas características da céria que pode ser melhor observado na amostra 1%Pt/20%CePr/Al_0,1.

Esse deslocamento pode ser atribuído à fase PrO_2 (PDF# 00-024-1006) que possui valores das linhas muito próximos ao óxido de cério.

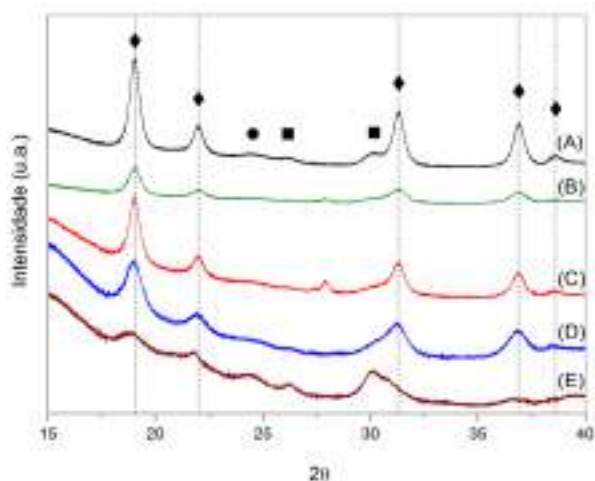


Figura 1 - Difratoograma dos catalisadores (A) Pt/Ce/Al; (B) Pt/CePr/Al₉; (C) Pt/CePr/Al₄; (D) Pt/CePr/Al₁; (E) Pt/CePr/Al_{0,1}. (◆ CeO_2 , (● $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$, (■ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$)

Os resultados dos parâmetros de rede, calculados no plano (111) do óxido de cério, são apresentados na Tabela 2. O aumento do teor de Pr levou ao aumento nos valores dos parâmetros de rede calculados. O aumento pode ser associado à presença de Pr^{3+} que possui raio iônico superior ao Ce^{+4} o que leva a expansão da rede. A Tabela 2 também apresenta os valores de diâmetro de cristalito calculados a partir da equação de Scherrer. Os resultados variaram entre 5 e 10 nm, aumentando com a razão molar Ce/Pr.

Tabela 2. Cálculo do parâmetro de rede e do tamanho do cristalito.

| Amostras | Tamanho de cristalito | Parâmetro de rede (nm) |
|---------------------------|-----------------------|------------------------|
| Pt/CePr/Al ₁ | 7,67 | 5,4504 |
| Pt/CePr/Al _{0,1} | 5,18 | 5,4274 |
| Pt/CePr/Al ₄ | 10,74 | 5,4129 |
| Pt/CePr/Al ₉ | 10,51 | 5,4084 |

* Calculado usando o plano (111) do CeO_2 .

O catalisador Pt/CePr/Al₁ ainda foi submetida à análise de DRX in situ, durante a redução da amostra (Figura 2). Os difratogramas mostram que ao longo da rampa de aquecimento as linhas de difração da céria são deslocadas, devido ao efeito térmico e também a redução do óxido. A partir dos cálculos propostos por Bonk et al. (2015) foi realizado o cálculo da fração de Ce^{3+} contido na amostra e o resultado mostrou que

aproximadamente 60% da céria foi reduzida ao fim da etapa de redução, enquanto que na literatura a amostra sem dopante preparada pelo mesmo método apresentou somente 35% [11].

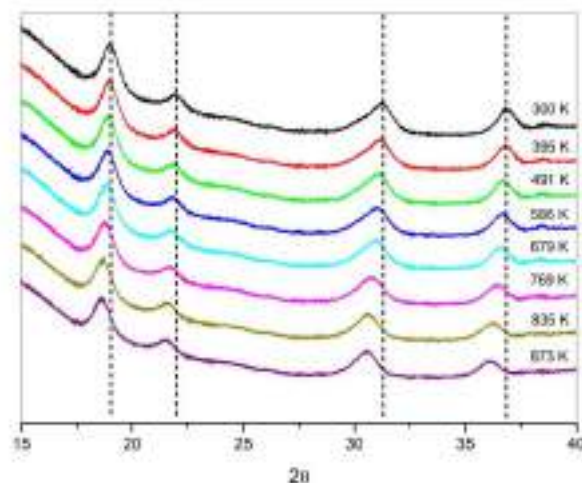


Figura 2 - Difratoogramas in situ do Pt/CePr/Al_{0,1} nas condições de redução, com isoterma final igual a 873 K.

A Figura 3 apresenta os perfis de TPR de todas as amostras. A amostra Pt/CePr/Al_{0,1} apresenta dois picos em 223 e 386 °C. O primeiro pico pode ser atribuído a redução do PtO_2 enquanto que o segundo pico corresponde a redução do Pr^{+4} a Pr^{+3} [11,12]. O aumento da razão Ce/Pr para 1 provocou o aparecimento de vários picos além daqueles observados anteriormente. Nota-se a presença de dois picos a baixa temperatura, que corresponderiam à redução do PtO_2 depositado nos óxidos de cério e praseodímio, respectivamente (174 e 223 °C). Além do pico de redução atribuído à redução do Pr^{+4} a Pr^{+3} , observa-se o aparecimento de um pico em 512 e um consumo largo de hidrogênio acima de 600 °C. Estes consumos de hidrogênio têm sido relacionados à redução do óxido de cério superficial e mássico [8].

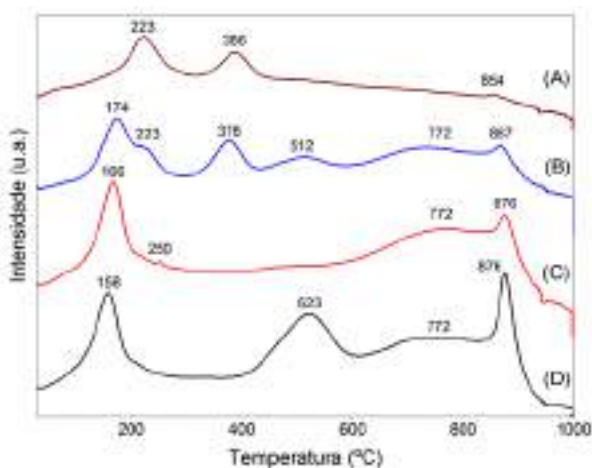
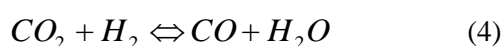


Figura 3 – Perfis de TPR das amostras catalisadores:(A)Pt/CePr/Al_0,1;(B)Pt/CePr/Al_1;(C) Pt/CePr/Al_4;(D) Pt/CePr/Al_9

Os resultados de conversão do metano estão apresentados na Figura 4. Os resultados mostram que todos os catalisadores são ativos durante a reforma, porém o catalisador Pt/CePr/Al_1 foi o que obteve as maiores conversões iniciais (>90%) de metano diferindo das demais amostras.

A conversão de CO₂ foi maior do que a do metano, evidenciando a ocorrência da reação reversa de “shift”. Além disso, todas as curvas apresentaram a mesma tendência de desativação ao longo do teste catalítico. Os resultados de seletividade mostraram que a razão H₂/CO apresentou resultados abaixo de 1, corroborando que houve a reação lateral citada acima, visto que essa reação provoca o consumo de hidrogênio (Equação 4).



Os catalisadores Pt/CePr/Al_4 e Pt/CePr/Al_9 apresentaram uma grande queda na conversão do metano ao longo da reação enquanto que os catalisadores com menor razão molar Ce/Pr permaneceram praticamente estáveis.

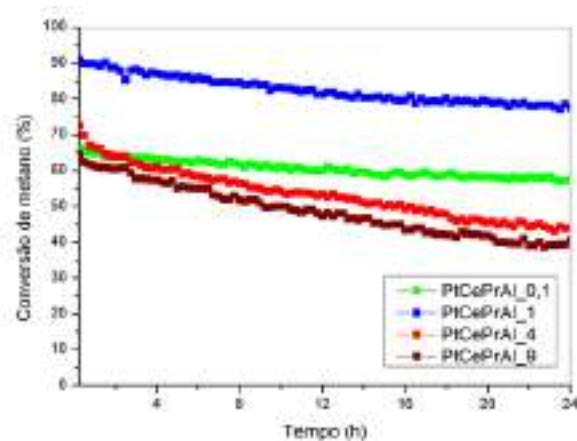


Figura 4 – Resultados dos testes catalíticos, condições: CH₄/CO₂ = 1; 1073 K; 24 horas de reação; 40 mg de catalisador.

A Tabela 3 resume os desempenhos catalíticos de todos os catalisadores e ainda mede a estabilidade dos materiais através do fator de estabilidade. Esse parâmetro é calculado levando em conta as conversões finais e iniciais de cada material, após 24 horas de reação, e considerando que a cinética de desativação é de primeira ordem (Equação 5). Mais uma vez é possível notar que o catalisador com o maior teor de praseodímio obteve a maior estabilidade ao longo da reforma.

$$Fator\ de\ estabilidade = \frac{\ln(1 - X_f)}{\ln(1 - X_i)} \quad (5)$$

Sendo: X_i a conversão inicial e X_f a conversão final.

A avaliação da ocorrência da formação de carbono sobre o catalisador durante a reforma foi realizada por meio da espectroscopia Raman. Os resultados obtidos evidenciaram a presença de carbono nas amostras de razão 9, 4 e 1. Não foi observado as bandas características do carbono no espectro do material Pt/CePr/Al_0,1, o que corrobora a boa estabilidade apresentada durante a reforma seca do metano.

A elevada estabilidade apresentada pelos materiais mais dopados, destacando-se o com maior teor de praseodímio, pode estar relacionado com o aumento da capacidade de armazenamento de oxigênio destas amostras, promovendo dessa forma uma maior ocorrência do mecanismo de limpeza, prevenindo a desativação do catalisador.

Tabela 3. Resultados do desempenho catalítico dos materiais e do fator de estabilidade após 24 horas de reação.

| Amostra | Reagentes | X f | X i | Fator de estabilidade |
|----------------|-----------------|-----|-----|-----------------------|
| Pt/CePr/Al_0,1 | CH ₄ | 58% | 65% | 0,81 |
| | CO ₂ | 67% | 74% | 0,82 |
| Pt/CePr/Al_1 | CH ₄ | 81% | 91% | 0,69 |
| | CO ₂ | 85% | 94% | 0,68 |
| Pt/CePr/Al_4 | CH ₄ | 44% | 72% | 0,45 |
| | CO ₂ | 57% | 81% | 0,51 |
| Pt/CePr/Al_9 | CH ₄ | 39% | 64% | 0,49 |
| | CO ₂ | 49% | 75% | 0,48 |

4. Conclusões

As análises de adsorção de N₂, mostraram que as amostras com maiores teores de cério obtiveram maiores áreas específicas. A fluorescência revelou que a composição dos materiais obtidos está próxima dos cálculos teóricos, previamente realizados. As linhas de difração da céria e da alumina foram observadas em todas as amostras (excetuando a amostra com maior dopagem), não sendo observado de forma nítida a presença das linhas de difração dos óxidos de praseodímio, já que essas espécies possuem linhas de difração próximas da céria. Além disso, através dos cálculos do parâmetro de rede foi possível observar que o aumento na dopagem contribuiu para o aumento desse parâmetro e para a diminuição do tamanho de cristalito. Os materiais contendo maior teor de Pr foram os que apresentaram melhores desempenhos catalíticos, tanto na conversão quanto na estabilidade durante a reforma seca do metano. Esse resultado pode ser atribuído ao aumento da capacidade de armazenamento de oxigênio, fato que pode ser observado pelo resultado do DRX in situ do Pt/CePr/Al_1 comparado a amostra sem dopante encontrado na literatura. Portanto, o aumento do teor de praseodímio nos catalisadores promoveu uma maior resistência aos processos de coqueamento, como foi observado nos resultados do Raman.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CAPES pelas bolsas concedidas aos alunos Andressa Andrade Alves da Silva e Israel Rangel Azevedo, aos laboratórios do Instituto Nacional de Tecnologia, da Universidade Federal Fluminense e ao laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS) em Campinas (SP).

6. Referências

- [1] *Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [2] P. Börjesson, M. Berglund, *Biomass and Bioenergy*, 30 (2006) 469.
- [3] *Biogás, a energia invisível*. C. J. Bley, Foz do Iguaçu: Centro Internacional de Energias Renováveis-Biogás, 2014.
- [4] L. Yang, X. Ge, C. Wan, F. Yu, Y. Li, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40 (2014) 1133.
- [5] J. Spivey, D. Pakhare, *Royal society of chemistry*, 43 (2014) 7813.
- [6] J. R. Rostrup-Nielsen, B. Hansen, *Journal of Catalysis*, 144 (1993) 38.
- [7] E. Ramirez-Cabrera, A. Atkinson, D. Chadwick, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 193.
- [8] P. P. Silva; F. A. Silva, L. S. Portela, L. V. Mattos, F. B. Noronha, C. E. Hori, *Catalysis Today*, 107 (2007) 734.
- [9] R. A. Rocha, E. N. S. Mucillo, *Cerâmica*, 47 (2001) 304.
- [10] A. Bonk, A. Remhof, A. C. Maier, M. Trottmann, M. V. Schlupp, C. Battaglia, U. F. Vogt, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2015) 118.
- [11] I. R. Azevedo, *Desenvolvimento de catalisadores de Pt suportados em óxido a base de céria e alumina para a reforma seca do biogás*. Dissertação de mestrado, Niterói, Universidade Federal Fluminense, 2017.
- [12] I. Tankov, K. Arishtirova, J. M. C. Bueno, S. Damyanova, *Applied Catalysis A*, 474 (2014) 135.

EFECTO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES Y ESTRUCTURALES EN γ - Al_2O_3 Y ZrO_2 SOL-GEL SOBRE La_2O_3

Daniela Salinas^{a,*}, Nestor Escalona^b, Gina Pecchi^c

^a Laboratorio Química/ Departamento de Química/ Facultad de Ciencias/ Universidad del Bío-Bío/ Concepción, Chile

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

^c Departamento de Físicoquímica/ Facultad de Ciencias Químicas/ Universidad de Concepción/ Concepción, Chile

*E-mail: dsalinas@ubiobio.cl

Resumen

Los soportes Al_2O_3 y ZrO_2 se sintetizan utilizando el método sol-gel. Los soportes se dopan con distintas cargas de La_2O_3 : 3%, 5%, 7% y 10% p/p para Al_2O_3 y 1%, 2%, 3% y 5% p/p para ZrO_2 . La formación de la monocapa de La_2O_3 estimada a través de migración electroforética resulta ser 7% La_2O_3 sobre Al_2O_3 ; LaA y 3% La_2O_3 sobre ZrO_2 , donde el 90% de la superficie de Al_2O_3 y el 71% de ZrO_2 es recubierta por La_2O_3 . Debido a las características ácido-base de estos óxidos mixtos, estos materiales y los respectivos soportes han sido utilizados como catalizadores en la reacción de transesterificación del aceite de canola comercial. El efecto del La_2O_3 sobre la Al_2O_3 no es tan significativo para la reacción de transesterificación, ya que el La_2O_3 es capaz de modificar el tipo de sitio ácido del catalizador LaA, gracias a la inter difusión $\text{La}^{3+}/\text{Al}^{3+}$, aun cuando se haya logrado una buena dispersión del lantano sobre la alúmina (0.23 mmol/g). En relación al efecto de dopaje de ZrO_2 y la monocapa de La_2O_3 el efecto es mucho más significativo, debido a la transformación parcial $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ permitiendo obtener sitios básicos de mayor fuerza, responsables del mejor resultado en la actividad catalítica (60% metil ésteres a las 5 h a 65°C por sobre 45% de metil ésteres a las 5h y 65°C para el catalizador LaA).

Palabras clave: Al_2O_3 , ZrO_2 , sol-gel, monocapa, transesterificación

Abstract

The Al_2O_3 and ZrO_2 support were prepared by sol-gel method and different La_2O_3 loading were prepared: 3, 5, 7% y 10 wt.% for Al_2O_3 and 1, 2, 3, 5 wt.% for ZrO_2 . The La_2O_3 monolayer was stimulated by electrophoretic migration and result to be: 7% La_2O_3 for Al_2O_3 support: LaA and 3% La_2O_3 for ZrO_2 support, also La_2O_3 monolayer catalysts with 90% coverage on Al_2O_3 and 71% on ZrO_2 were successfully obtained. The acid-basic behavior of these mixed oxides and supports allow using as catalysts for transesterification reaction of the commercial canola oil. The La_2O_3 does not modify strongly the textural properties of the Al_2O_3 for the transesterification reaction because the La_2O_3 over Al_2O_3 support is able to modify the nature of the acidity in the LaA catalyst, in context with the $\text{La}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ inter-diffusion although the largest La_2O_3 dispersion and monolayer formation over Al_2O_3 (0.23 mmol/g Al_2O_3) explain the catalytic performance. Much more significative the La_2O_3 monolayer effect in the ZrO_2 support was done. The presence of the new medium strength basic sites and the $m\text{-ZrO}_2$ structure, were responsible to the best catalytic activity (60% methyl ester at 5 h and 65°C above 45% methyl ester at 5hand 65°C for LaA catalyst).

Keywords: Al_2O_3 , ZrO_2 , sol-gel, monolayer, transesterification

1. Introducción

La preparación de materiales amigables con el medio ambiente ha tomado principal atención este último tiempo [1, 2]. Una de las rutas que calza con esta preparación amigable es el método sol-gel, el cual permite sintetizar materiales con propiedades texturales y estructurales determinadas [3, 4]. Asimismo, la incorporación de agentes dopantes permite la modificación en las características ácido base de los materiales que se sintetizan [5]. En base a ello, el La_2O_3 es un reconocido agente dopante que permite estabilizar a la alúmina en la conversión de etanol [6], incrementar la fuerza de los sitios básicos en $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ [7], o estabilizar al níquel en el catalizador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ para el reformado de CH_4 [8]. En relación a ello, algunos autores postulan que esta buena relación entre la Al_2O_3 y el La_2O_3 es producto de la parcial inserción de La^{3+} en la matriz de Al_2O_3 [6] y la inter difusión catiónica del par $\text{La}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ [9]. En relación a la zirconia, ZrO_2 se conoce que las distintas formas cristalográficas de ella (tetragonal, monoclinica y cúbica) donde dependiendo de la coordinación del Zr^{4+} con los O^{2-} es posible resaltar ciertas características por sobre otras del óxido [10]. Incluso, se postula la formación de una solución sólida $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, debido a la inserción de cationes Zr^{4+} en la La_2O_3 [11]. En el presente trabajo, se estudia el efecto que tendría la formación de una monocapa de La_2O_3 sobre estos soportes, lograr comprender los cambios en la estructura y textura que pudiesen tener tanto la Al_2O_3 como la ZrO_2 , principalmente las modificaciones en sus propiedades ácido base para contribuir como catalizadores en la reacción de producción de biodiesel a partir de un aceite de canola comercial.

2. Experimental

Los catalizadores $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ han sido preparados utilizando el método sol-gel [3]. Para ello, se utiliza: tri-sec-butóxido de aluminio al 97% de pureza, Aldrich, butóxido de zirconio al 80% m/m en butanol, Aldrich y acetyl-acetonado de lantano (III) hidratado, Aldrich como precursores metálicos de Al_2O_3 , ZrO_2 y La_2O_3 , respectivamente.

Los alcóxidos de aluminio y zirconia respectivamente, se someten a reacción de hidrólisis junto al acetyl-acetonado de lantano (III) hidratado, para formar la suspensión coloidal y posterior poli-condensación y gelificación bajo flujo a 80 °C, sobre agua destilada y 2-butanol

en una razón molar 1: 4 por 1 h. El gel obtenido es secado por evaporación de solvente y posteriormente calcinados en aire a 600°C por 6 h.

3. Resultados y discusión

Formación de monocapa: Previamente se ha estudiado el efecto de carga de La_2O_3 sobre Al_2O_3 y sobre ZrO_2 . Debido a que las áreas superficiales para ambos soportes resulta ser muy diferente entre ellas (Al_2O_3 : 339 m^2g^{-1} y ZrO_2 : 12 m^2g^{-1}) las cargas de La_2O_3 estudiadas fueron: 3%, 5%, 7% y 10% p/p para Al_2O_3 y 1%, 2%, 3% y 5% p/p para ZrO_2 . La Figura 1 muestra los resultados de área aparente recubierta (ASC, del inglés *area surface coverage*) en relación al contenido de La_2O_3 . A partir de esta Fig. 1 se estima la carga de La_2O_3 que permite la formación de monocapa sobre Al_2O_3 y en ZrO_2 , respectivamente. A través de migración electroforética se hicieron las determinaciones de los puntos isoelectrónicos desde gráficas de potencial zeta y pH de las respectivas soluciones. Los resultados de ASC fueron calculados desde la Ecuación 1 validada desde ISS y XPS [12].

$$\text{IEP} = \text{IEP}_{\text{La}_2\text{O}_3} \cdot X_{\text{La}_2\text{O}_3} + \text{IEP}_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ or } \text{ZrO}_2} \cdot (1 - X_{\text{La}_2\text{O}_3}) \quad (1)$$

Donde IEP corresponde al punto isoelectrónico de las respectivas especies (La_2O_3 , Al_2O_3 o ZrO_2) y $X_{\text{La}_2\text{O}_3}$ corresponde a la fracción de La_2O_3 sobre cada soporte.

De la gráfica de la Fig. 1 a) y b) se observa que ambas siguen la tendencia de Langmuir y por extrapolación de la parte lineal de la curva se ha estimado el contenido de La_2O_3 que forma la monocapa en cada uno de los soportes estudiados, 7% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y 3% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ [13]. A lo largo del resumen se utilizará como nomenclatura: A para el soporte Al_2O_3 , Z para el soporte ZrO_2 , LaA para: 7% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y LaZ para: 3% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Los resultados indican que el recubrimiento de La_2O_3 sobre la Al_2O_3 alcanza el 90% (ASC= 0.9) y en ZrO_2 el recubrimiento alcanza el 71% (ASC=0.71). Este recubrimiento de la monocapa corresponde a 5.2 átomos de La por nm^2 de Al_2O_3 [6] y corresponde a lo esperado considerando las distintas áreas que ambos soportes tienen. 5.5 átomos de La por nm^2 de ZrO_2 [14].

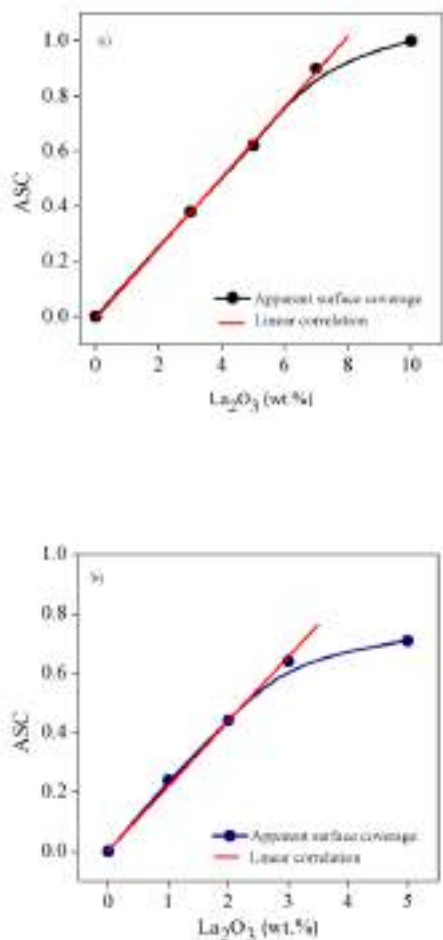


Figura 1. Formación de monocapa, a) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$; b) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

En la Tabla 1 se indican los IEP experimentales para los materiales y los respectivos soportes. Considerando el IEP de La_2O_3 ($\text{IEP}_{\text{La}_2\text{O}_3}=10.4$), que no se presenta en la Tabla y los resultados experimentales es posible observar una concordancia asociada al aumento en la basicidad de los materiales cuando estos son dopados con La_2O_3 .

Tabla 1. Características estructurales de los catalizadores y soporte.

| Catalizador | IEP | $S_{\text{BET}}, \text{m}^2\text{g}^{-1}$ | Át. La_2O_3 nm^{-2} | $d_{h,k,l}, \text{nm}$ |
|-------------|-----|---|--|------------------------|
| LaA | 9.9 | 333 | 5.2 | 2.8 |
| LaZ | 7.5 | 25 | 5.5 | 13 |
| A | 8.9 | 339 | 0 | 3.3 |
| Z | 3.2 | 12 | 0 | 14 |

El área superficial de LaA disminuye respecto al

área del soporte sólo, mientras que en LaZ se observa un aumento del área respecto a Z. Esto indica que la incorporación de La_2O_3 en la Al_2O_3 tiene un efecto de bloquear los poros de la γ -alúmina mientras que la incorporación de La_2O_3 en ZrO_2 facilitaría la formación de mesoporos en el soporte ZrO_2 , responsables de aumentar la S_{BET} en LaZ.

En relación a las características estructurales de los materiales sintetizados, los resultados de difracción rayos X se presentan en la Figura 2.

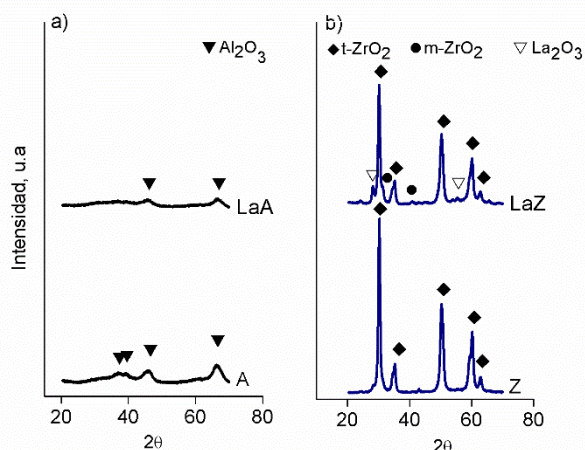


Figura 2. Difracción de rayos X a) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$; b) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Para el soporte A, se detectan los picos de difracción característicos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10-0425) $2\theta=36.9, 39.9, 46$ y 66.7° [15]. Una vez incorporado el La_2O_3 , la cristalinidad del soporte se pierde por efecto de incorporación de La_2O_3 o por disminución de tamaño de cristal.

Desafortunadamente, el ensanchamiento de los picos de difracción no permite detectar cambios estructurales en la Al_2O_3 cuando el La_2O_3 se incorpora. Para el soporte Z es posible observar la cristalinidad del material, la cual se relaciona con su baja área superficial. Los principales peaks de difracción son $2\theta=30.2^\circ, 36^\circ, 50.2^\circ, 60.2^\circ$ se asocian a la presencia de ZrO_2 tetragonal (80-0784) [16]. Una vez incorporado La_2O_3 se observa aparición de ZrO_2 monoclinica (81-1314) en $2\theta=31.6^\circ$ y 41° , por lo tanto sí existe modificación estructural del material cuando se incorpora el La_2O_3 , lo cual concuerda con estudios previamente hechos por otros autores [11]. Asimismo, se postula

la inter-difusión entre Zr^{4+} (0.086 nm) y La^{3+} (0.122 nm) formando una solución sólida la cual no ha sido posible detectar a través de XRD [11]. Los tamaños de cristal fueron evaluados con la ec. Debye Scherrer al principal pico de difracción ($2\theta=66.7^\circ$ para A y a 30.2° para Z) [17]. Los resultados indican disminución en el tamaño de cristal de 3.3 nm a 2.8 nm cuando La_2O_3 se incorpora en monocapa en la Al_2O_3 , en concordancia con reportes anteriores y sin mayores modificaciones en el tamaño de cristal de Z cuando está presente la monocapa de La_2O_3 . Los resultados de FTIR se presentan en la Figura 3. En la Fig. 3 a) es posible reconocer las bandas a 3460 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} asociadas a vibraciones de grupos OH o H_2O adsorbida sobre la alúmina [18, 19]. Para LaA, se observan vibraciones asociadas a La-O en 1528 cm^{-1} y 1403 cm^{-1} asociada a carbonatos en superficie, señales que se incrementarían cuando la alúmina es dopada con La_2O_3 , soportando la idea de la inter difusión La^{3+}/Al^{3+} .

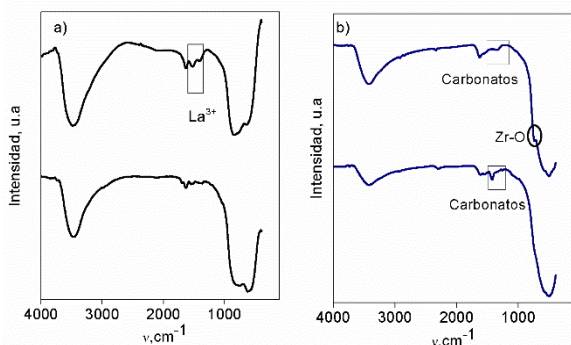


Figura 3. Espectroscopia de infrarrojo a) $La_2O_3-Al_2O_3$; b) $La_2O_3-ZrO_2$

En la Fig. 3 b) se presentan los espectros para el soporte Z, el cual muestra señales a 3415 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} para la zirconia preferencialmente en fase tetragonal, en concordancia con los resultados de XRD. Estas señales (3415 cm^{-1} y 1640 cm^{-1}) se asocian a H_2O fisisorbida sobre el soporte y para las señales a 1426 cm^{-1} y 1336 cm^{-1} a la presencia de carbonatos. Para LaZ la señal de carbonatos es de menor intensidad pero evidente, sin embargo a 748 cm^{-1} se observa la señal correspondiente a la vibración de stretching Zr-O, la cual está asociada a la fase monoclinica de la zirconia [11].

La Tabla 2 muestra las propiedades acido-base de los materiales. Los resultados de DTP- NH_3 han

permitido conocer la fuerza y número total de sitios ácidos en los materiales. Considerando la clasificación de sitios débiles, medios y fuertes es que se ha tomado como referencia la clasificación de NH_3 fisisorbido bajo los 250°C correspondiente a sitios ácidos débiles y sitios medios a fuertes para desorciones sobre los 250°C [20]. Los perfiles de desorción de NH_3 no se presentan en el resumen, pero la cuantificación de las áreas hecha por deconvolución y con un 94% de confiabilidad nos evidencia que no existe gran influencia sobre los sitios ácidos del soporte A cuando éste es dopado con La_2O_3 . Respecto al soporte Z, éste no presenta desorción de NH_3 en el rango de temperatura estudiado [21], asimismo, el dopaje con La_2O_3 no altera las características ácidas que pudiese tener la zirconia.

Tabla 2. Características acido-base de los catalizadores y soportes.

| Catalizador | NH_3 desorbido, mmol/g | CO_2 desorbido, mmol/g | | |
|-------------|--------------------------------|-----------------------------|-------|--------|
| | | Débil | medio | fuerte |
| LaA | 0.24 | 0.013 | 0.061 | 0 |
| LaZ | 0 | 0.002 | 0.007 | 0.013 |
| A | 0.17 | 0.024 | 0 | 0 |
| Z | 0 | 0 | 0 | 0 |

Los perfiles de desorción de CO_2 han permitido conocer las características básicas de los materiales. La fuerza de los sitios básicos y su cuantificación. En la Figura 4. Se muestran los DPT- CO_2 para los materiales preparados.

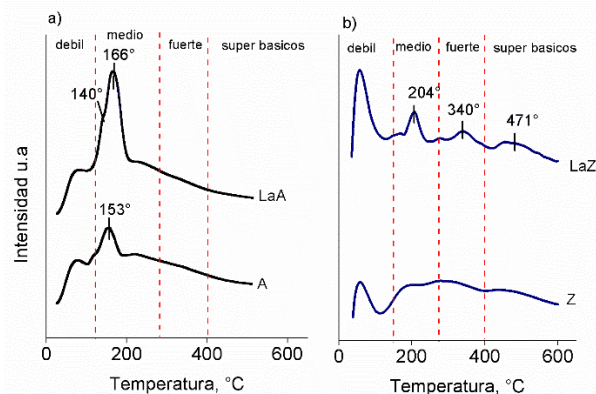


Figura 4. Perfiles de desorción de CO_2 a) $La_2O_3-Al_2O_3$; b) $La_2O_3-ZrO_2$

De acuerdo con la clasificación de sitios básicos, peaks de desorción alrededor de los 100°C ,

indican presencia de sitios básicos débiles, asociado a CO_2 fisisorbido sobre grupos hidroxilos. La desorción de CO_2 alrededor de los 200°C nos indica presencia de sitios básicos de mediana fuerza, asociada a carbonatos bidentados y entre 250°C y 350°C , se relaciona con sitios básicos fuertes, asociados a especies O^{2-} . La desorción por sobre los 400°C está relacionado con la presencia de sitios súper básicos asociado a la adsorción de carbonatos unidentados [22, 23]. Para el soporte A, se observa un pico definido a 153°C relacionado con sitios básicos de mediana fuerza. Cuando la alúmina es dopada con La_2O_3 , existe una modificación en la naturaleza de esos sitios básicos, ya que es posible observar en el perfil de desorción de LaA un pico ancho en 140°C y otro más agudo en 166°C asociado a dos tipos de sitios básicos debido al par $\text{La}^{3+}/\text{O}^{2-}$ y $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$ [24]. La cuantificación de los sitios básicos considera aquellos picos de desorción por sobre los 100°C a través de deconvolución.

Claramente el dopar alúmina con La_2O_3 modifica la naturaleza y cantidad de sitios básicos que posee el soporte sólo, aportando con sitios básicos de fuerza media. Para el soporte Z, no se observan picos de desorción definidos, sin embargo cuando éste soporte es dopado con La_2O_3 , se observa una definición de los picos en 204°C , 340°C y 471°C , por tanto se hacen importantes sitios básicos de mayor fuerza.

3.1 Actividad Catalítica.

De acuerdo a las características acido-base presentadas, los óxidos preparados han sido probados como catalizadores en la reacción de transesterificación de un aceite de canola comercial. La Figura 5, muestra los resultados de actividad catalítica informada como metil ésteres totales %, relacionados con los principales ácidos grasos que constituyen el aceite de canola, los que se presentan en la Tabla 3. En la Fig. 5 se han incorporado la actividad catalítica de los soportes A y Z, respectivamente. La actividad catalítica de estos ha sido inferior al 1%, por lo que no son activos en la reacción de transesterificación [21]. En relación con la actividad catalítica, una baja acidez permitiría la adsorción de H^+ provenientes del alcohol sobre los centros básicos O^{2-} de la superficie del catalizador dejando disponible sitios metálicos para CH_3O^- y grupos OH, responsables de la actividad catalítica en el medio de reacción [25]. La actividad dada por LaA estaría relacionada simplemente con la buena dispersión ($0.23 \text{ mmol La}_2\text{O}_3 / \text{gAl}_2\text{O}_3$ [26]) y la inter difusión $\text{La}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ de los cationes logrando 45% de metil ésteres a las 5h de

reacción ($k_{ap}=0.16\text{h}^{-1}$). En relación al catalizador LaZ, el cual arrojó la presencia de m- ZrO_2 , la que junto a La_2O_3 contribuye a la presencia de sitios básicos de mayor fuerza, siendo un catalizador más activo para esta reacción, logrando 60% de metil ésteres a las 5 h de reacción.

Tabla 3. Principales ácidos grasos constituyentes del aceite de canola comercial.

| Ácidos grasos | Composición, % |
|---------------------------------|----------------|
| Palmítico($\text{C}_{16:0}$) | 4.4 |
| Oleico ($\text{C}_{18:0}$) | 55 |
| Linoleico($\text{C}_{18:2}$) | 31 |
| Linolénico($\text{C}_{18:3}$) | 7.8 |

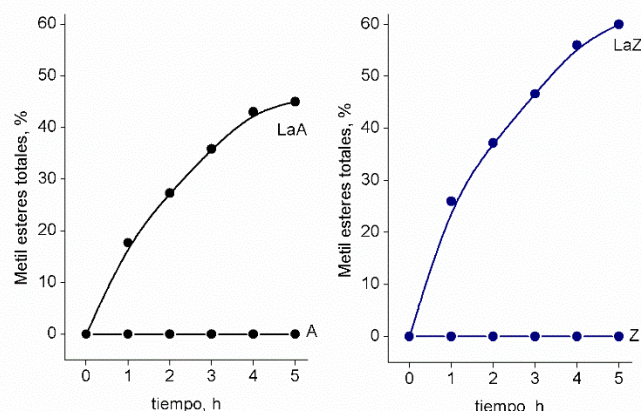


Figura 5. Actividad catalítica para a) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$; b) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Condiciones de reacción: 65°C , 1.2 g de catalizador, razón molar CH_3OH :aceite; 36:1, 600rpm, tiempo reacción 5 h.

4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos, los autores concluyen que el dopaje con La_2O_3 sí tiene un efecto importante capaz de modificar las características estructurales y texturales del soporte. Este comportamiento fue mayormente para el soporte zirconia, ya que la monocapa de La_2O_3 fue capaz de modificar la estructura cristalina de la zirconia, es decir, la transformación parcial de t- ZrO_2 a m- ZrO_2 detectada a través de XRD, y de FTIR ha favorecido las características básicas del catalizador LaZ, las cuales se reflejan en los resultados de actividad catalítica.

Por otro lado, el dopaje de La₂O₃ sobre el soporte Al₂O₃, generó cambios en las propiedades de la alúmina, sin embargo estos cambios han sido menos fáciles de detectar, posiblemente la interdifusión catiónica facilitaría la modificación en la fuerza de los sitios ácidos del catalizador LaA, no favoreciendo su utilización como catalizador en la transesterificación del aceite de canola.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Proyecto Fondecyt 11170058 y al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad del Bío-Bío, Chile.

6. Referencias

- [1] N. Katada, Y. Kawaguchi, K. Takeda, T. Matsuoka, N. Uozumi, K. Kanai, S. Fujiwara, K. Kinugasa, K. Nakamura, S. Suganuma, M. Nanjo, *Applied Catalysis A: General*, 530 (2017) 93-101.
- [2] A. Amri, Z.T. Jiang, T. Pryor, C.-Y. Yin, S. Djordjevic, *Renew Sust Energ Rev*, 36 (2014) 316-328.
- [3] P. Suresh, S. Srinath, *J. Alloys Compd.*, 649 (2015) 843-850.
- [4] H. Köse, Ş. Karaal, A.O. Aydın, H. Akbulut, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 38 (2015) 404-412.
- [5] H. Yuan, L. Zhang, M. Xu, X. Du, *J. Alloys Compd.*, 651 (2015) 571-577.
- [6] G. Garbarino, C. Wang, I. Valsamakis, S. Chitsazan, P. Riani, E. Finocchio, M. Flytzani-Stephanopoulos, G. Busca, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200 (2017) 458-468.
- [7] Tzompantzi, Y. Carrera, G. Morales-Mendoza, G. Valverde-Aguilar, A. Mantilla, *Catalysis Today*, 212 (2013) 164-168.
- [8] J.C.S. Araujo, D. Zanchet, R. Rinaldi, U. Schuchardt, C.E. Hori, J.L.G. Fierro, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal.*, B, 84 (2008) 552-562.
- [9] A. Barrera, S. Fuentes, M. Viniegra, M. Avalos-Borja, N. Bogdanchikova, J. Campa-Molina, *Mater. Res. Bull.*, 42 (2007) 640-648.
- [10] J.A. Montoya, E. Romero-Pascual, C. Gimón, P. Del Angel, A. Monzón, *Catal. Today*, 63 (2000) 71-85.
- [11] H. Sun, Y. Ding, J. Duan, Q. Zhang, Z. Wang, H. Lou, X. Zheng, *Bioresour. Technol.*, 101 (2010) 953-958.
- [12] N. Escalona, J. Ojeda, R. Cid, G. Alves, A. López Agudo, J.L.G. Fierro, F.J.G. Llambías, *Appl. Catal A: Gen*, 234 (2002) 45-54.
- [13] D. Salinas, C. Sepúlveda, N. Escalona, J.L. Gfierro, G. Pecchi, *Journal of Energy Chemistry*, (2017).
- [14] Y.-C. Xie, Y.-Q. Tang, *Advances in Catalysis*, 37 (1990) 1-43.
- [15] Q. Liu, A. Wang, X. Wang, P. Gao, X. Wang, T. Zhang, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111 (2008) 323-333.
- [16] P. Balla, V. Perupogu, P.K. Vanama, V.R.C. Komandur, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 91 (2016) 769-776.
- [17] V. Uvarov, I. Popov, *Materials Characterization*, 58 (2007) 883-891.
- [18] D.M. Alonso, R. Mariscal, R. Moreno-Tost, M.D.Z. Poves, M.L. Granados, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 2074-2080.
- [19] H.K. Gerhard Ertl, Ferdi Schüth, Jens Weitkamp *Handbook of heterogeneous catalysis* 2(2008).
- [20] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, S.T. Oyama, *Applied Catalysis B: Environmental*, 136-137 (2013) 140-149.
- [21] I. P. Chiang *Mai J. Sci.*, 41 (2014) 128
- [22] M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 3009-3014.
- [23] R. Santório, C.d.O. Veloso, C.A. Henriques, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 422 (2016) 234-247.
- [24] A.S. Al-Fatesh, M.A. Naeem, A.H. Fakeeha, A.E. Abasaed, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22 (2014) 28-37.
- [25] J.M. Montero, M.A. Isaacs, A.F. Lee, J.M. Lynam, K. Wilson, *Surf. Sci.*, 646 (2016) 170-178.
- [26] T. Yamamoto, T. Hatsui, T. Matsuyama, T. Tanaka, T. Funabiki, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 4830-4840.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTO TIPO HIDROTALCITA Al/Mg, Cr/Zn, Cr/Cu y Cr/ZnCu

Eri Joel Paz García^{a,b,*}, Silvia Patricia Paredes Carrera^b, Sergio Odín Flores Valle^a, Jorge Mendoza Pérez^c, Isis Scherazada Rodríguez Clavel^{a,b}.

^a Laboratorio de Nanomateriales Sustentables-Instituto Politécnico Nacional-Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Ed Z-6 3er piso UPALM Zacatenco c.p. 07738 CDMX México.

^b Laboratorio de Química Verde-Instituto Politécnico Nacional-Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Ed Z-6 3er piso UPALM Zacatenco c.p. 07738 CDMX México.

^c Laboratorio de Tecnologías limpias y química verde-Instituto Politécnico Nacional-Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, UPALM Zacatenco c.p. 07738 CDMX México.

*E-mail: eri.joel.pg@gmail.com

Resumen

Se sintetizaron compuestos tipo hidrotalcita (CTH) con las combinaciones metálicas: Al/Mg, Cr/Cu, Cr/Zn y Cr/ZnCu, estos materiales podrían utilizarse como catalizadores por sus propiedades básicas. En la síntesis se utilizaron diferentes tratamientos térmicos: microondas, ultrasonido y modo combinado (ultrasonido y microondas simultáneamente) para optimizar las propiedades cristalográficas y texturales de los materiales. Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante difracción de rayos X y fisisorción de nitrógeno. Para los CTH Al/Mg se ha encontrado que existe un incremento en el área superficial al utilizar modo combinado, de 1 m²/g utilizando microondas o ultrasonido a 19 m²/g en modo combinado; existe un incremento considerable al utilizar ambos tratamientos térmicos simultáneamente. Los CTH Cr/ZnCu presentaron áreas entre 178 y 192 m²/g, áreas mucho mayores a los materiales bimetalicos CTH Cr/Zn y Cr/Cu, los cuales tuvieron áreas menores a 1 m²/g y 108-116 m²/g, respectivamente. Se prevé que una mayor área superficial promueva una mejor difusión entre el catalizador y los reactantes. Dependiendo de tipo, tiempo y potencia de irradiación (microondas, ultrasonido o modo combinado) durante la síntesis de CTH, es factible el control de las propiedades cristalográficas y texturales.

Palabras clave: hidrotalcitas, microondas, ultrasonido, aluminio, cromo

Abstract

Hydrotalcite-like compounds (HTlcs) Al/Mg, Cr/Cu, Cr/Zn and Cr/ZnCu were synthesized due to their properties as basic catalysts. Microwave, ultrasound and combined mode (ultrasound and microwave at the same time) were used as thermal treatments in the synthesis of catalysts to optimize crystallographic and textural properties. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction and nitrogen physisorption. Results showed that combined mode increase surface area of HTlcs Al/Mg, from 1 m²/g using microwave or ultrasound to 19 m²/g using combined mode. On the other hand, trimetallic HTlcs Cr/ZnCu had larger areas than bimetallic HTlcs Cr/Zn and Cr/Cu; trimetallic had 178 to 192 m²/g, Cr/Zn had areas less than 1 m²/g and Cr/Cu had areas between 108 and 116 m²/g. A larger surface area could promote better diffusion between the catalyst and the reactants. Crystallographic and textural properties can be controlled by varying the type, time and power of microwave, ultrasound or combined radiation.

Keywords: hydrotalcite, microwave, ultrasound, aluminum, chromium

1. Introducción

En la última década se ha generado un gran número de publicaciones referentes a estructuras y propiedades de los compuestos tipo hidrotalcita (CTH). Estos compuestos muestran propiedades físicas y químicas muy parecidas a las arcillas. [1]. La razón por la que los CTH se consideren arcillas aniónicas es porque presenta iones (aniones en lugar de cationes de las arcillas) intercambiables en su espacio interlamilar. Esta característica, junto con la facilidad de síntesis, es de lo que se toma ventaja para su utilización como fase orgánica precursora de nanocompositos poliméricos [2].

Los CTH tienen diversas aplicaciones: catalizadores, soportes catalíticos, en la medicina, como adsorbentes, tamiz molecular y retardante de flama, también podrían usarse como catalizadores básicos en reacciones como la eterificación de glicerol o la pirólisis de biomasa, etc. [3], [4]. Uno de los métodos más comunes para la síntesis de los CTH es el método de coprecipitación; consiste en la precipitación a un pH controlado del hidróxido mixto a partir de sales disueltas de los cationes metálicos, en presencia del anión que se quiera incorporar en el espacio interlamilar [5]. El gel que se obtiene después de la coprecipitación, se somete a un tratamiento térmico, para que se pueda formar la estructura cristalina de los compuestos tipo hidrotalcita, entre los tratamientos térmicos se encuentran el calentamiento de autoclave y destacan el tratamiento con ultrasonido y microondas debido a la reducción de tiempos de síntesis, pasando de unas horas utilizando autoclave a unos minutos utilizando irradiación de microondas o ultrasonido [6]. En el presente trabajo se analizan los cambios cristalográficos y texturales al utilizar como tratamiento térmico microondas, ultrasonido o modo combinado (ultrasonido y microondas de forma simultánea), con la finalidad de analizar sus propiedades texturales.

2. Experimental

Para realizar la síntesis de los CTH Al/Mg se pesó la cantidad necesaria de $Mg(NO_3)_2$ y de $Al(NO_3)_3$ para sintetizar 10 g de CTH, se diluyó cada una en 200 ml de agua destilada y posteriormente se juntaron las soluciones, también se preparó una solución 0.5 M de hidróxido de sodio. Se utilizó un reactor donde se mantuvo una atmósfera inerte con nitrógeno. Se precipitaron la solución de sales precursoras y la solución de NaOH, manteniendo un pH de 10 y teniendo una agitación constante. Posteriormente, al gel obtenido se llevó a cabo un tratamiento térmico de microondas, ultrasonido o modo combinado (microondas y ultrasonido). El

tratamiento térmico se llevó a cabo en un reactor CW-2000A, trabaja con una potencia de 50 W y una frecuencia de 40KHz para el modo ultrasónico, 800 W de potencia y 2450 Hz para microondas, para el tratamiento combinado se usaron las mismas condiciones. Para la síntesis de los CTH Cr/Cu, Cr/Zn y Cr/ZnCu se siguió la misma metodología, pero utilizando $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3$, según la combinación metálica.

Se caracterizaron los materiales por difracción de rayos X, se utilizó un Difractómetro marca Rigaku modelo Miniflex 600 con un Tubo de Rayos X con radiación de Cu $K\alpha$ ($\alpha = 1.54 \text{ \AA}$) con foco lineal a 40 kV y 15 mA. En el haz incidente se colocó una rendija Soller con filtro de Ni y rendija de 0.5 mm, realizando el barrido de 5 a 85 grados con un tamaño de paso de 0.01 y una velocidad de 0.9 grados/min. También se caracterizaron los materiales por fisisorción de nitrógeno, para tal efecto se efectuó un pretratamiento a 150°C durante 8 h.

3. Resultados y discusión

CTH Al/Mg sintetizados con diferentes tratamientos térmicos

Los difractogramas de los CTH Al/Mg sintetizados con diferentes tratamientos térmicos se presentan en la Figura 1

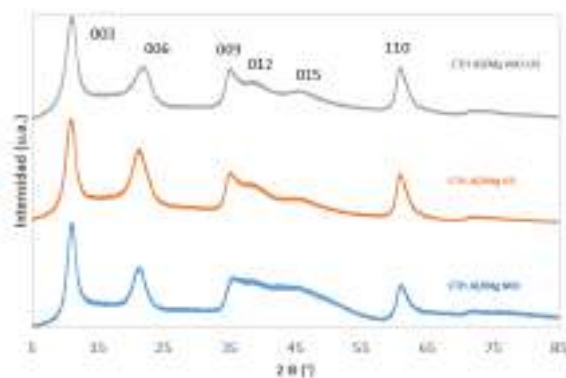


Figura 1. Difractogramas de rayos X de las muestras: CTH Al/Mg MO, CTH Al/Mg US, CTH Al/Mg MO-US, sintetizados con diferentes métodos de tratamiento térmico.

Se puede apreciar que los materiales sintetizados presentan las reflexiones características de los compuestos tipo hidrotalcita (CTH) de acuerdo con la carta con número de identificación JCPDS 022-0700, los compuestos obtenidos no presentan impurezas cristalinas.

En los difractogramas se puede observar que hay un cambio en la cristalinidad al cambiar el tipo de tratamiento durante la síntesis para los CTH Al/Mg; siendo el CTH tratado con ultrasonido el

que presentan un mayor orden a largo alcance y el tratado con microondas el de menor ordenamiento. Por otra parte, se puede observar que independientemente del tipo de irradiación durante la síntesis, la distribución de los tamaños de cristal para estos compuestos es el mismo.

Para el CTH con tratamiento combinado (microondas –ultrasonido) se puede observar que existe una cristalinidad intermedia entre los CTH irradiados por microondas y los irradiados por ultrasonido, asemejándose más la cristalinidad a la que se genera al utilizar ultrasonido como tratamiento térmico.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de área específica, volumen promedio de poro y radio de poro, calculados mediante la fisisorción de nitrógeno. En la Figura 2 se presentan las isotermas de adsorción para los mismos materiales.

Tabla 1. Área superficial, radio y volúmenes de poro, para los CTH Al/Mg con diferentes tratamientos térmicos.

| Muestra | Superficie específica (m ² /g) | Diámetro de poro (nm) | Volumen de poro (cm ³ /g) |
|---------|---|-----------------------|--------------------------------------|
| MO | <1 | 10.6 | 0.0008 |
| US | <1 | 12.6 | 0.0001 |
| MO US | 19 | 12.2 | 0.05 |

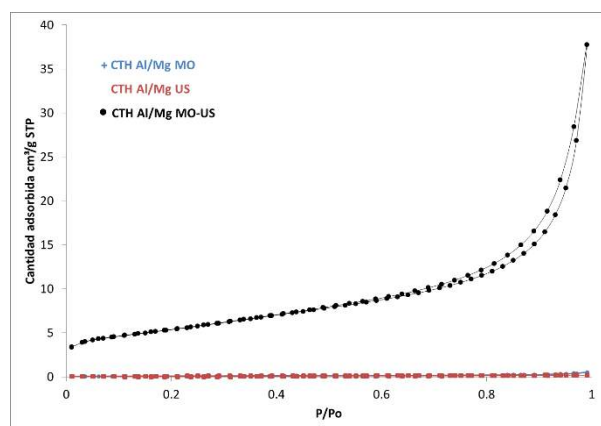


Figura 2. Isotermas de adsorción de los CTH Al/Mg sintetizados por diferentes tratamientos térmico.

En la Figura 2 se observa que los CTH Al/Mg presentan una isoterma tipo IV con una histéresis H3, de acuerdo con los radios promedio de la Tabla 1 se tienen materiales mesoporosos. En la Figura 2 se puede observar que las muestras sintetizadas por ultrasonido y microondas por separado son sólidos compactos, lo cual se confirma con las áreas

presentadas en la Tabla 2; donde se aprecia que los CTH Al/Mg sintetizados por microondas o ultrasonido presentan áreas menores a 1 m²/g. Por otra parte, para estas muestras los diámetros de poro de los CTH sintetizados por ultrasonido y tratamiento combinado son similares, mientras que para los compuestos sintetizado por microondas presenta un diámetro menor. En este caso el método combinado (microondas-ultrasonido) genera un material con mayor superficie específica, diámetro de poro intermedio y volumen de poro mayor.

Se espera que los CTH Al/Mg sintetizados con tratamiento térmico combinado presentan mayores áreas específicas, una mayor área podría promover mayores conversiones en reacciones catalíticas comparados con los materiales sintetizados por microondas y modo combinado.

CTH Cr/Cu sintetizados con diferentes tratamientos térmicos

Los difractogramas de los CTH Cr/Cu sintetizados con diferentes tratamientos térmicos se presentan en la Figura 3.

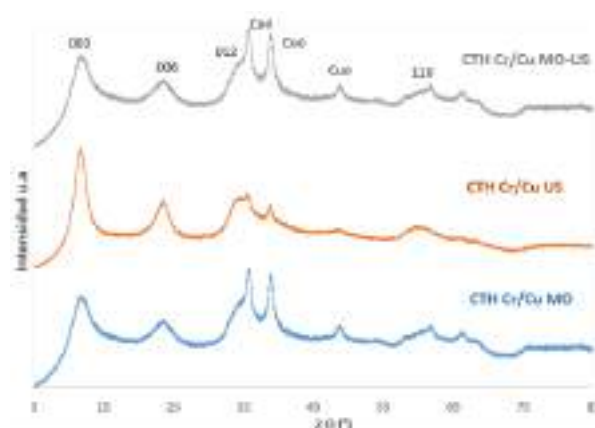


Figura 3. Difractogramas de rayos X de las muestras: CTH Cr/Cu MO, CTH Cr/Cu US, CTH Cr/Cu MO-US, sintetizados con diferentes de tratamientos térmico.

Los difractogramas de las muestras sintetizadas presentan los picos característicos de los CTH, además se encontraron reflexiones correspondientes al CuO, se presentó una mayor presencia de CuO cristalino en los CTH irradiados con microondas y modo combinado, lo cual nos da indicios de que la irradiación de microondas promueve la formación de CuO; lo cual es atribuido al efecto de puntos calientes. La presencia de óxidos al sintetizar CTH utilizando este tipo de tratamientos térmicos se ha reportada por otros autores [7], [8].

En la Figura 3 se aprecia que los CTH sintetizados por ultrasonido tienen un mayor ordenamiento de largo alcance en la dirección cristalográfica 003. Además, los CTH sintetizados por modo combinado presentan un comportamiento intermedio al que presentan el compuesto sintetizado por microondas y el sintetizado por ultrasonido, teniendo una cristalinidad similar a la presentada por la los CTH irradiados por microondas.

En la Tabla 2 se presentan las áreas específicas, diámetros de poro, y volúmenes de poro para los CTH Cr/Cu sintetizados con diferentes tratamientos térmicos. En Figura 4 se presentan las isotermas de adsorción para las muestras mencionadas.

Tabla 2. Área superficial, radio y volúmenes de poro, para los CTH Cr/Cu sintetizados con diferentes tratamientos térmicos.

| Muestra | Superficie específica (m ² /g) | Diámetro de poro (nm) | Volumen de poro (cm ³ /g) |
|---------|---|-----------------------|--------------------------------------|
| MO | 116 | 3.6 | 0.15 |
| US | 112 | 3.8 | 0.16 |
| MO US | 108 | 4.2 | 0.13 |

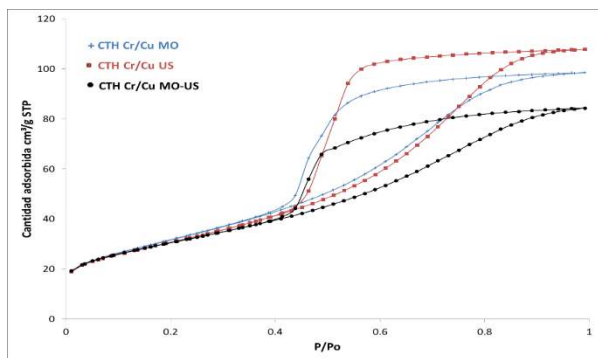


Figura 4. Isotermas de adsorción de los CTH Cr/Cu sintetizados por diferentes tratamientos térmico.

En la isoterma de adsorción presentada en la Figura 4 se puede apreciar que los CTH reportados presentan un tipo de isoterma tipo IV y una histéresis H2, cabe señalar que este tipo de isoterma se presenta en materiales mesoporosos principalmente. Además, se observa que el CTH con menor adsorción es el sintetizado por tratamiento térmico combinado, y que el CTH que presenta la mayor adsorción es el que se sintetizó por tratamiento combinado.

En la Tabla 2 se puede observar que para los CTH sintetizados por los tres tipos de tratamiento térmico se presentan áreas específicas con una diferencia menor al 10% entre ellas, siendo el CTH irradiado por microondas el que presenta la mayor área y el CTH sintetizado por tratamiento combinado el de menor área. En cuanto a los diámetros de poro se encontró el siguiente orden en sus magnitudes MO<US<MO-US, mientras que para el volumen de poro el material que presenta mayor volumen de poro es el sintetizado por ultrasonido.

De los CTH Cr/Cu, los materiales sintetizados por tratamiento térmico de microondas presentaron mayor área específica, lo que podría implicar que al utilizarlo como catalizador podría promover mayores conversiones promovidas por su mayor área específica.

CTH Cr/Zn sintetizados con diferentes tratamientos térmicos

En la Figura 5 se presentan los difractogramas de los CTH Cr/Zn sintetizados por diferentes tratamientos térmicos.

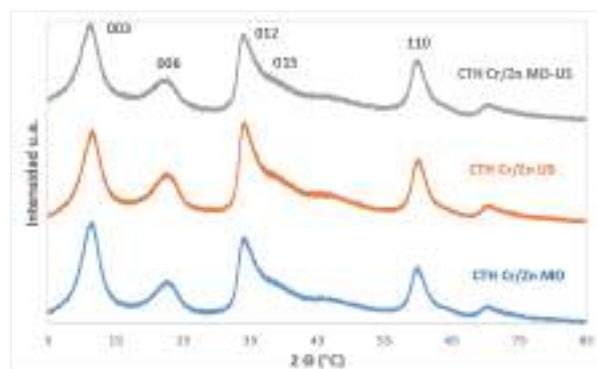


Figura 5. Difractogramas de rayos X de las muestras: CTH Cr/Zn MO, CTH Cr/Zn US, CTH Cr/Cu MO-US, sintetizados con diferentes de tratamientos térmico.

En los difractogramas de la 5 se puede observar que los CTH Cr/Zn sintetizados por microondas presenta un mayor ordenamiento a largo alcance, y el sintetizado por ultrasonido presenta el menor orden a largo alcance, este efecto es contrario a lo que sucedió con las CTH Al/Mg; la distribución de tamaños de cristal es similar independientemente del tratamiento hidrotérmico. Por otra parte, el CTH Cr/Zn sintetizado por tratamiento hidrotérmico combinado presenta una cristalinidad intermedia entre la que se genera con los tratamientos de microondas y ultrasonido por separado; siendo más similar a la cristalinidad que presenta el CTH sintetizado por ultrasonido, este efecto fue similar al presentado en los CTH Al/Mg.

Cabe señalar que a diferencia de los CTH Cr/Cu en Los CTH Cr/Zn no se promovió la formación de óxidos cristalinos.

En la Tabla 3 se presentan los resultados de área superficial, diámetro y volumen de poro obtenidos mediante la fisisorción de nitrógeno para los CTH Cr/Zn.

De la fisisorción de nitrógeno de los CTH Cr/Zn se determinó que los materiales son sólidos compactos, lo que los hace malos candidatos para ser utilizados como catalizadores; debido a su baja área específica. En este caso las estructuras cristalinas crecieron después de la nucleación de manera ordenada y compacta no generando porosidad, este efecto producido por la irradiación de microondas y ultrasonido ha sido reportado en otro trabajo [9].

Tabla 3. Área superficial, diámetro y volúmenes de poro, para los CTH Cr/Zn con diferentes tratamientos térmicos.

| Muestra | Superficie específica (m ² /g) | Diámetro de poro (nm) | Volumen de poro (cm ³ /g) |
|---------|---|-----------------------|--------------------------------------|
| MO | <1 | 5.6 | 0.001 |
| US | <1 | 5.6 | 0.0003 |
| MO US | <1 | 4.4 | 0.0003 |

CTH Cr/ZnCu sintetizados con diferentes tratamientos térmicos

En la Figura 6 se presentan los Difractogramas de los CTH Cr/ZnCu sintetizados con diferentes tratamientos térmicos.

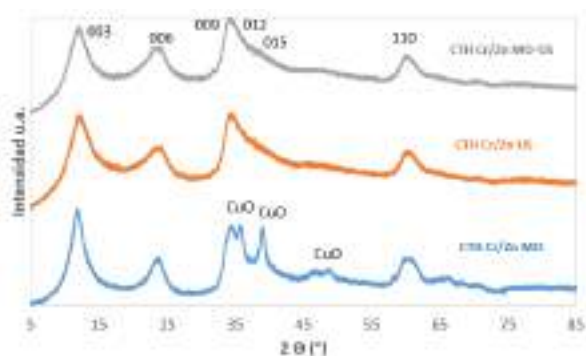


Figura 6. Difractogramas de rayos X de las muestras: CTH Cr/ZnCu MO, CTH Cr/ZnCu US, CTH Cr/ZnCu MO-US, sintetizados con diferentes de tratamientos térmico.

Se puede observar en los difractogramas que los CTH Cr/ZnCu sintetizados con tratamiento hidrotérmico de microondas y los CTH con tratamiento combinado presentan distribuciones de

tamaño de cristal similares. También se puede observar que para estas muestras, el CTH irradiado con microondas presenta la mayor orden a largo alcance tomando en consideración la dirección cristalográfica 003, en estos CTH irradiados por microondas se identificó la presencia de CuO cristalino, cosa que no sucedió con los irradiados por ultrasonido y por método combinado. Además, se puede observar que el tratamiento hidrotérmico combinado presenta un ordenamiento intermedio entre el presentado por el tratamiento de microondas y ultrasonido por separado, teniendo similitud en el comportamiento cristalino al CTH irradiado por ultrasonido, lo cual es contrario a lo ocurrido con los CTH Al/Mg, Cr/Cu y Cr/Zn.

En la Figura 7 se presentan las isothermas de adsorción de nitrógeno de los CTH Cr/ZnCu y en la tabla 4 el área específica, diámetro y volúmenes de poro para estos materiales.

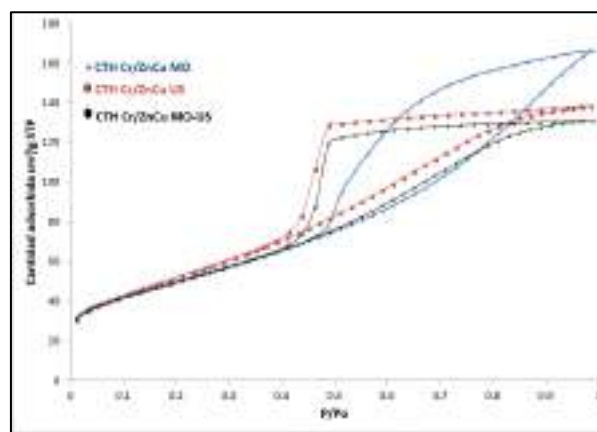


Figura 7. Isothermas de adsorción de los CTH Cr/ZnCu sintetizados por diferentes tratamientos térmico.

Tabla 4. Área superficial, radio y volúmenes de poro, para los CTH Cr/ZnCu con diferentes tratamientos térmicos

| Muestra | Superficie específica (m ² /g) | Diámetro de poro (nm) | Volumen de poro (cm ³ /g) |
|---------|---|-----------------------|--------------------------------------|
| MO | 178 | 4.6 | 0.3 |
| US | 192 | 3.4 | 0.2 |
| MO US | 178 | 3.6 | 0.2 |

En la Figura 7 se puede apreciar que los CTH Cr/ZnCu reportados presentan isothermas tipo IV, los materiales sintetizados por ultrasonido y los sintetizados por microondas-ultrasonido presentan histéresis H2 y el CTH sintetizado por microondas presenta histéresis H3, esto es diferente a lo que se presentó con los CTH Al/Mg, Cr/Cu y Cr/Zn donde

para los tres tipos de tratamiento hidrotérmico se presentó la misma histéresis, esta diferencia se atribuye a la presencia de CuO, el CuO propiciaría diferentes tipos de poro en su interacción con los CTH Cr/ZnCu.

En la Tabla 4 se puede observar que los CTH Cr/ZnCu tienen áreas superficiales entre 178 y 192 m²/g, presentando mayores áreas que los materiales bimetálicos con los mismos metales. Por otra parte, los diámetros de poros para estas muestras se encuentran en un intervalo entre 3.4 y 4.6 nm, siendo el material que presenta los diámetros más grandes el CTH sintetizado por microondas. En este caso el método combinado genera: áreas superficiales, radios y volúmenes de poros intermedios.

El material de tratamiento térmico que promovió mayores áreas para los CTH Cr/ZnCu fue el de ultrasonido, se espera que este material presente mayores conversiones al utilizarse como catalizadores, comparado con CTH Cr/ZnCu irradiado por los otros dos métodos.

Es claro que el método de irradiación y la combinación metálica de los CTH sintetizados es una función de la superficie específica y ordenamiento a largo alcance.

4. Conclusiones

Se obtuvieron los CTH Al/Mg, CTH Cr/Zn, CTH Cr/Cu y CTH Cr/ZnCu siguiendo la metodología planteada para la síntesis.

Existe un cambio en el crecimiento del cristal dependiente del tratamiento térmico. En donde el tratamiento térmico combinado, promueve un ordenamiento a largo alcance intermedio al obtenido por microondas y ultrasonido.

Para los CTH Al/Mg el tratamiento de microondas o ultrasonido genera sólidos compactos y el tratamiento combinado promueve áreas 20 veces más grandes comparando con las microondas y ultrasonido por separado.

En los CTH Cr/Zn se obtuvieron sólidos compactos independientemente del tratamiento térmico.

En los CTH Cr/Cu y Cr/ZnCu se encontró la presencia de CuO; se atribuye a los tratamientos térmicos.

Los CTH Cr/ZnCu por los tres métodos térmicos presentaron áreas específicas mayores que los CTH bimetálicos Cr/Zn y Cr/Cu.

Se espera que los CTH con mayor área superficial para cada serie de combinaciones metálicas generen mayores conversiones al ser utilizados como catalizadores.

En las síntesis de CTH Al/Mg, Cr/Cu, Cr/Zn y Cr/ZnCu se tienen un cambio en la cristalinidad y en las propiedades texturales dependientes del tratamiento térmico; microondas, ultrasonido y modo combinado.

5. Agradecimientos

Se agradece al Instituto Politécnico Nacional, al laboratorio de nanomateriales sustentables y al laboratorio de Química Verde, pertenecientes a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industria Extractivas.

Se agradece al proyecto SIP20181871 por el apoyo económico.

6. Referencias

- [1] F. Bruna, R. Celis, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. Ulibarri, *Journal of hazardous materials*, 168 (2009) 1476.
- [2] J. Velasco, V. Realinho, M. Sanchez-Soto, A. Martinez, *Anales de mecánica de la fractura*, 22 (2005) 230.
- [3] M. McCoy, *Chem Eng News*, 84 (2006) 87.
- [4] *Layered Double Hydroxides*, Rives V., Nueva York, Nova Publishers, 2001.
- [5] U. Sikander, S. Sufian, A. Salamb, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 19851.
- [6] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis Today*, 11 (1991) 173.
- [7] J. A. Rivera, G. Fetter, P. Bosch, *Microporous and mesoporous materials*, 89 (2006), 306
- [8] P. Benito, I. Guinea, F. M. Labajos, J. Rocha, V. Rives, *Microporous and Mesoporous Materials*, 110 (2008) 292.
- [9] O. Bergada, I. Vicente, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, J.E. Sueiras, *Microporous and Mesoporous Materials*, 101(2007), 363.

DISEÑO DE CATALIZADORES MULTIFUNCIONALES PARA LA HIDRÓLISIS DE BORAZANO

N. Linares*, R. Gil-San Millán, A. Grau-Atienza, D. T. Johnson, E. Serrano, J. García-Martínez*

Laboratorio de Nanotecnología Molecular, Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03690 Alicante, Spain. E-mail: j.garcia@ua.es

**E-mail: noemi.linares@ua.es*

Resumen

En este trabajo se presenta el desarrollo de un catalizador multifuncional para la hidrólisis eficiente de borazano, un candidato muy prometedor para aplicaciones portátiles de almacenamiento de hidrógeno. El sistema propuesto combina nanopartículas metálicas, sitios ácidos y grupos amina, todas ellas funcionalidades específicas capaces de desestabilizar y/o romper el enlace dativo N→B del borazano. El uso de zeolitas ZSM-5 con diferentes relaciones SiO₂/Al₂O₃ como soportes para nanopartículas de Pd, nos ha permitido observar un aumento en la velocidad de producción de H₂ en función de la cantidad de aluminio presente en la zeolita. Mediante el empleo de zeolitas con diferentes estructuras, se ha determinado que el mejor rendimiento viene dado por la zeolita beta, ya que estabiliza nanopartículas de Pd de menor tamaño y mejor dispersión. Por último, la incorporación de grupos amina al catalizador mediante funcionalización con *p*-fenilendiamina se tradujo en una mejora muy acusada de la actividad, doblando el rendimiento de la reacción. El efecto combinado de las diferentes funcionalidades estudiadas da como resultado un rendimiento excelente para la hidrólisis de borazano, aumentando significativamente la actividad del catalizador metálico y reduciendo la energía de activación de la reacción catalizada.

Palabras clave: Almacenamiento de hidrógeno, hidrólisis de borazano, producción de hidrógeno, catálisis heterogénea, catalizador multifuncional.

Abstract

A multifunctional catalytic system has been developed for the efficient hydrolysis of ammonia borane, a promising candidate for on-board hydrogen storage applications. The proposed catalytic system combines metal nanoparticles, acid sites, and amine groups; all task-specific functionalities for the destabilization and/or cleavage of the N→B dative bond. The use of ZSM-5 zeolites of different SiO₂/Al₂O₃ ratio as supports for Pd NPs results in a slight increase in the hydrogen production rate as a function of the aluminum content of the zeolite. By using zeolites of different structures we have determined that beta zeolite presents the best performance, which can be related to the stabilization of the best particle size distributions. Finally, the positive effect of incorporating *p*-phenylenediamine in the catalyst was evaluated, resulting in a two-fold increase in the activity of the catalyst. The combined effect of the different functionalities yields excellent performance in the hydrolysis of ammonia borane, greatly enhancing the activity of the metal-based catalyst and reducing the activation energy of the catalyzed reaction.

Keywords: Hydrogen storage, Ammonia borane hydrolysis, Hydrogen generation, Heterogeneous catalysis, Multifunctional catalyst.

1. Introducción

Uno de los sistemas que actualmente se barajan para utilizar el hidrógeno como combustible en sistemas portátiles es su almacenamiento químico en compuestos con alto contenido en hidrógeno. En este sentido, el borazano (NH_3BH_3) es un compuesto muy prometedor ya que presenta una de las mayores densidades de H_2 en términos de porcentaje en peso (19,6 %). [1] La liberación del H_2 , en estos casos, sólo ocurre a velocidades notables en presencia de catalizadores (o altas temperaturas). [2] Este trabajo se centra en la preparación de catalizadores multifuncionales para la hidrólisis de NH_3BH_3 , que libera 3 moles de H_2 / mol de NH_3BH_3 en condiciones suaves de reacción. El objetivo es el estudio del efecto combinado de los dos tipos de catálisis conocidas para esta reacción, ácida (mediante zeolitas) y metálica (mediante nanopartículas de Pd). Además, se lleva a cabo la adición de grupos básicos al sistema ya que se ha comprobado que pueden acelerar la reacción química mediante desestabilización de la molécula de borazano. [3]

2. Experimental

2.1 Materiales:

En este trabajo se utilizaron los siguientes compuestos comerciales: Nitrato de paladio hidratado, etilendiamina (ED), 4-aminopiridina (AP), tetracloropaladato de sodio (Na_2PdCl_4 , 98%), 4-(dimetilamino)piridina (DMAP, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 99%), bromuro de tetraoctilamonio (TOAB, $(\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4)\text{Br}$, 98%), tetraetilortosilicato (TEOS, 98%), fluoruro de amonio (NH_4F , 98%), *p*-fenilendiamina (PPD) y borazano (AB, 90%) suministrados por Aldrich; y borohidruro de sodio (NaBH_4 , >96%) por Fluka. Las zeolitas usadas como soporte se obtuvieron de Zeolyst International (Tabla 1). Todos los reactivos se utilizaron directamente sin purificación previa.

Tabla 1. Zeolitas usadas en este estudio.

| Nombre | Tipo de red | Nombre comercial ^a | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^a | Catión ^a |
|--------|-------------|-------------------------------|---|---------------------|
| ZSM-5 | MFI | CBV 2314 | 23 | NH_4^+ |
| | | CBV 3024E | 30 | NH_4^+ |
| | | CBV 5524G | 50 | NH_4^+ |
| | | CBV 8014 | 80 | NH_4^+ |
| | | CBV 28014 | 280 | NH_4^+ |

| | | | | |
|------------|-----|---------|----|-----------------|
| USY | FAU | CBV 720 | 30 | H^+ |
| Beta | BEA | CP814E | 25 | NH_4^+ |
| Mordenite | MOR | CBV 21A | 20 | NH_4^+ |
| Ferrierite | FER | CP914C | 20 | NH_4^+ |

^a Indicado por la empresa.

2.2 Síntesis de los catalizadores:

Las nanopartículas de Pd se prepararon directamente sobre zeolitas con diferentes estructuras MFI, FAU, *BEA, MOR y FER. Se evaluó la influencia en la catálisis de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita, así como de su estructura, con el fin de optimizar las propiedades ácidas y texturales del soporte. El Pd se inmovilizó mediante intercambio iónico de Pd^{2+} en las zeolitas, utilizando una cantidad teórica de metal del 0,25%. Para formar las nanopartículas se evaluaron dos métodos de reducción: (1) la reducción previa del Pd^{2+} con NaBH_4 y (2) la reducción *in situ* del metal con borazano en el medio de reacción.

A continuación se describe una síntesis típica de un catalizador basado en zeolita Beta con un 0,25 % en masa de Pd, con reducción del Pd(II) con NaBH_4 , previa a la catálisis. Para el intercambio iónico, se añadió 20 ml de una disolución de 131,4 mg de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 120 ml de agua, sobre 3,5 g de zeolita Beta. La mezcla se dejó agitando durante 1 hora, se filtró y lavó con agua destilada para eliminar el metal no intercambiado, y se secó a 40 °C en aire durante 12 horas. Para la etapa de reducción, se añadió 1,7 ml de una disolución de NaBH_4 0,1 M a una suspensión acuosa de 3 g del catalizador con el Pd(II) ya incorporado, en 18 ml de agua. Se agitó durante media hora, se filtró y lavó con agua destilada para eliminar los restos de reactivos, y se secó el catalizador obtenido a 40 °C durante 12 horas.

De cara a la funcionalización de los soportes con aminas, se han inmovilizado etilendiamina (ED), 4-aminopiridina (AP) y *p*-fenilendiamina (PPD) en las zeolitas. Estos compuestos poseen dos aminas por lo que pueden interactuar con los sitios ácidos de la zeolita para su inmovilización por un lado y, por otro, tienen una amina libre para interactuar con el borazano. Como ejemplo representativo, para la síntesis de un catalizador con un 50% de las posiciones ácidas de la zeolita ocupadas por PPD, se añadió una disolución de

105 mg de PPD en 30 ml de agua, a 500 mg de la zeolita Pd(II)/Beta(SiO₂/Al₂O₃=25) preparada previamente, y se dejó agitar durante media hora. Después se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 40 °C durante 12 horas. En este caso, la reducción de Pd(II) se produjo *in situ* durante la catálisis por el borazano, con la amina ya incorporado.

2.3 Ensayos catalíticos

La actividad catalítica de los materiales se determinó midiendo la velocidad de liberación de hidrógeno en la hidrólisis del borazano utilizando una disolución acuosa de borazano y diferentes temperaturas de reacción (30 – 55 ± 0.1 °C). Para cada catálisis se emplearon 75 mg de catalizador y una disolución acuosa 0,4 M de borazano (10,8 mg de NH₃BH₃ y 0,855 ml de agua). Las reacciones se llevaron a cabo con agitación, midiendo el volumen de H₂ generado en una probeta. El valor del TOF se determinó de la pendiente de las rectas obtenidas al representar la cantidad de H₂ obtenido (en moles) frente al tiempo de reacción (en minutos), dividida por la cantidad total de Pd en el catalizador (en moles). Se realizaron, al menos tres repeticiones de cada experimento, obteniéndose la media y la desviación estándar en cada caso.

3. Resultados y discusión

Al evaluar catalizadores con la misma estructura, zeolitas ZSM-5, pero con diferentes relaciones SiO₂/Al₂O₃ (23 – 280) se observó una tendencia ligeramente creciente en la velocidad de hidrólisis del borazano hacia las zeolitas más ácidas, ver Figura 1 (arriba). Este aumento no se puede relacionar con diferencias en el contenido de Pd o en el tamaño de las nanopartículas ya que el análisis mediante ICP-OES y las imágenes de TEM revelaron que tanto la cantidad de Pd, como los tamaños medios de nanopartículas, eran muy similares en todos los catalizadores (ver Tabla 2). Sin embargo, los catalizadores preparados con diferentes estructuras de zeolita pero con relaciones SiO₂/Al₂O₃ similares, Figura 1 (abajo), muestran un efecto de la estructura mucho más acusado. La zeolita Beta (SiO₂/Al₂O₃ = 25) presenta la mayor actividad dando lugar a un valor TOF = 45,3 min⁻¹. En este caso es posible relacionar el mayor valor de la actividad catalítica con el menor tamaño y mejor dispersión del metal en esta zeolita, observado por TEM (ver Tabla 3).

Tabla 2. Características y actividad catalítica de los catalizadores preparados con un contenido teórico de 0,25%Pd sobre zeolita ZSM-5.

| Zeolita | SiO ₂ / Al ₂ O ₃ | % de Pd ^a | d NP ^b (nm) | TOF ^c (min ⁻¹) |
|---------|--|-------------------------|---------------------------|--|
| | 23 | 0,23 | 5,7 ± 3,1 | 15,6±0,4 |
| | 30 | 0,22 | 5,7 ± 2,4 | 14,6± 0,3 |
| ZSM-5 | 50 | 0,21 | 4,9 ± 1,5 | 14,1± 0,3 |
| | 80 | 0,17 | 5,0 ± 2,3 | 13,6± 0,6 |
| | 280 | 0,21 | 4,7 ± 1,6 | 12,6± 0,3 |

^a Contenido en metal obtenido mediante ICP-OES, ^b diámetro medio de nanopartícula determinado mediante conteo de al menos 50 nanopartículas en imágenes TEM, ^c Temperatura de reacción = 35 °C.

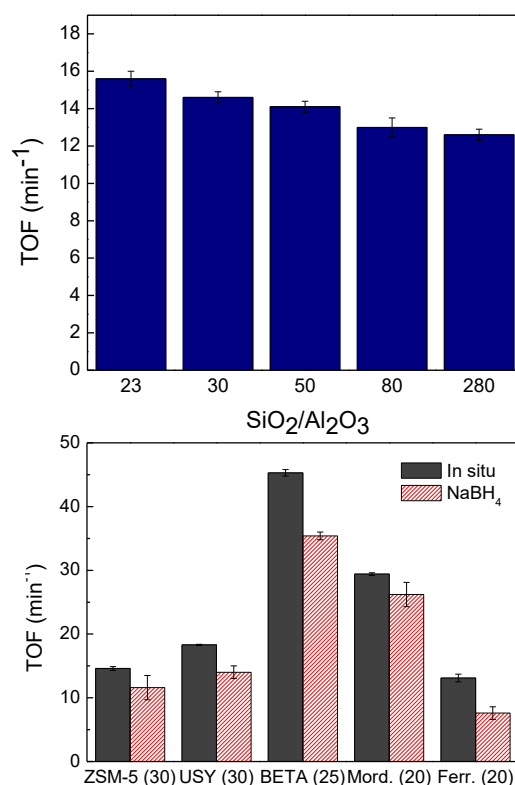


Figura 1. (Arriba) TOF de los catalizadores tipo ZSM-5 con distinta cantidad de Al en su estructura. (Abajo) TOF de los catalizadores preparados con distintas estructuras de zeolita y diferentes métodos de reducción (*in situ* por el borazano y con NaBH₄ previa a la catálisis).

Tabla 3. Características de catalizadores preparados con un contenido teórico de 0,25% Pd soportado en diferentes zeolitas.

| Zeolita | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | S _{BET} (cm ³ g ⁻¹) | % de Pd ^a | d _{NP in situ} ^b (nm) | d _{NP NaBH₄} ^b (nm) |
|---------|--|--|----------------------|--|---|
| ZSM-5 | 30 | 337 | 0,23 | 5,7 ± 2,4 | 6,1 ± 2,3 |
| USY | 30 | 695 | 0,27 | 8,2 ± 4,3 | 12,6 ± 5,3 |
| Beta | 25 | 499 | 0,27 | 2,2 ± 0,9 | 3,7 ± 1,5 |
| Mord. | 20 | 455 | 0,26 | 3,7 ± 1,5 | 2,9 ± 1,2 |
| Ferrie. | 20 | 291 | 0,26 | 4,4 ± 3,2 | 6,0 ± 5,2 |

^a Contenido en metal obtenido mediante ICP-OES, ^b diámetro medio de nanopartícula determinado mediante conteo de al menos 50 nanopartículas en imágenes TEM.

En relación a los diferentes métodos de reducción, como se observa en la Figura 1 (abajo), los catalizadores reducidos *in situ* presentan, en cualquier caso, una actividad catalítica mayor. En la mayoría de casos, la reducción con NaBH₄ dio como resultado mayores tamaños de nanopartícula medios y una mayor dispersión de tamaños (ver Tabla 3), lo que se traduce en sus peores resultados catalíticos.

Respecto a la funcionalización con grupos amina, la Figura 2 representa los valores TOF para los distintos catalizadores Pd/Beta funcionalizados con PPD, ED y 4AP, para zeolitas protónicas y Pd(II) reducido *in situ* por el borazano. El contenido en amina respecto al metal se mantiene constante en una relación molar 2:1 = amina:Pd. El efecto que producen las aminas en la catálisis es distinto en cada caso. Mientras las aminas ED y 4AP hacen disminuir ligeramente el valor del TOF, la *p*-fenilendiamina (PPD) es capaz de aumentar la velocidad de reacción de forma significativa, alrededor de un 20%.

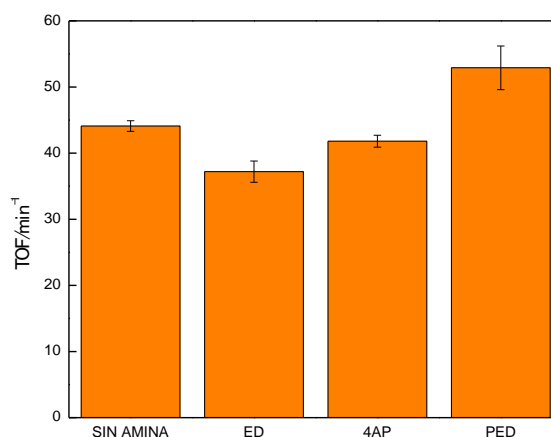


Figura 2. Valores TOF de los catalizadores funcionalizados con las aminas PPD, ED y 4AP, partiendo de zeolitas protónicas seguido de reducción de Pd(II) *in situ*.

Una vez se comprobó que la adición de PPD produce un aumento en la velocidad de reacción, se realizó un estudio particular acerca de esta amina para ver su influencia en el TOF en función de su concentración. Para ello se prepararon catalizadores Pd/Beta con contenidos crecientes de PPD. En concreto, se utilizaron cantidades nominales de PPD tales que se ocuparan el 0, 5, 10, 20 y 50 % de los sitios ácidos de la zeolita (contados como número total de Al presente). Las características y actividades catalíticas de estos materiales vienen indicadas en la Tabla 4.

En cualquier caso, la incorporación de PPD a los catalizadores Pd/zeolita, aumentó el rendimiento de los catalizadores (ver Figura 3 (arriba)). Así, la actividad de los catalizadores multifuncionales resultó más del doble (108 min⁻¹) cuando se neutralizaron la mitad de los sitios ácidos presentes en la zeolita con PPD, reflejo de la desestabilización del borazano mediante grupos tipo amina. Como se observa en la figura, la cinética de la hidrólisis de borazano está directamente relacionada con el contenido de PPD presente en el catalizador multifuncional. Así, la velocidad de generación de H₂ aumenta linealmente con el porcentaje de PPD incorporado. Conviene señalar que la PPD por sí sola no es catalíticamente activa para esta reacción, la adición de esta base a una disolución de borazano no produjo generación de H₂. Sólo con la presencia del catalizador metálico, la PPD fue capaz de acelerar la reacción de hidrólisis.

Tabla 4. Características y actividad catalítica de los catalizadores funcionalizados con PPD preparados con un contenido teórico de 0,25% Pd en peso sobre zeolita Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$).

| % de Pd ^a | % PPD teórico | % PPD (AE) ^b | % PPD (TG) ^c | TOF (min^{-1}) ^d |
|----------------------|---------------|-------------------------|-------------------------|--|
| | 0 | 0 | 0 | 57,1 ± 1,6 |
| | 0,7 | 0,26 | 0,43 | 58,9 ± 0,4 |
| 0,18 | 1,4 | 0,90 | 0,98 | 64,1 ± 0,7 |
| | 2,8 | 2,72 | 2,8 | 85,8 ± 2,0 |
| | 7 | 5,76 | 5,1 | 108,2 ± 9,1 |

Datos obtenidos mediante la técnica ^[a] ICP-OES, ^[b] Análisis Elemental y ^[c] TGA medido entre 400 – 700 °C. ^[d] Temperatura de reacción = 35 °C.

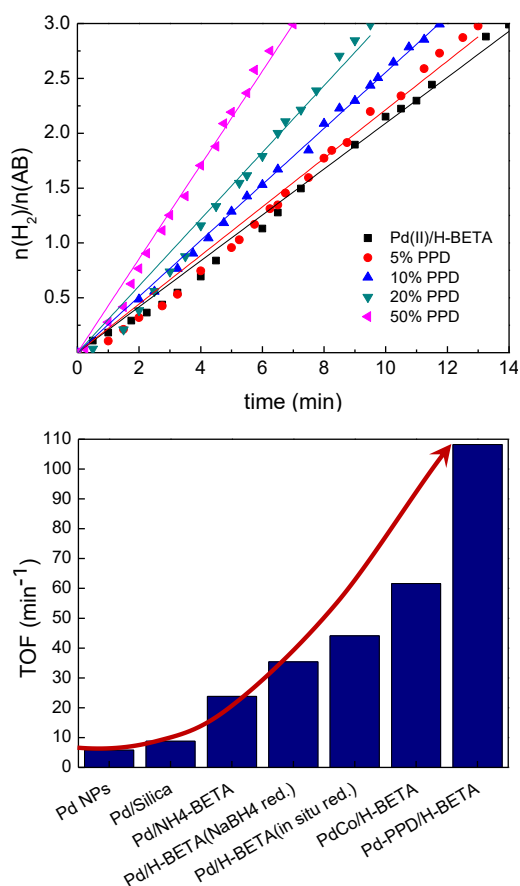


Figura 3. (Arriba) Evolución de la velocidad de generación de H₂ en función de la cantidad de PPD. (Abajo) Evolución en la actividad de los diferentes catalizadores de Pd con cada una de las funcionalidades.

De la misma manera, la energía de activación aparente del sistema cuando se utiliza el catalizador funcionalizado, Pd_PPD/H-BETA, es significativamente menor ($E_a = 47 \text{ kJ mol}^{-1}$) que en caso de utilizar el catalizador sin PPD, Pd/H-

BETA ($E_a = 61 \text{ kJ mol}^{-1}$). La reducción de la energía de activación en la hidrólisis catalizada de borazano se ha estudiado ampliamente mediante la incorporación de un segundo metal al catalizador. [4] Sin embargo, en nuestro trabajo, la barrera cinética de la reacción se ha reducido mediante incorporación de compuesto orgánico, disponible comercialmente y económico, lo que abre la puerta para la posibilidad de extender este método a otros catalizadores metálicos y aleaciones, que hayan demostrado buenos rendimientos para esta reacción.

En cualquier caso, los catalizadores presentan buena estabilidad y reciclabilidad, conservando más del 50% de su actividad inicial tras 5 ciclos catalíticos. Como resumen, la Figura 2 (abajo) muestra la continua mejora en la actividad de los catalizadores de Pd preparados en este trabajo, tras la incorporación de cada una de las funcionalidades estudiadas. En dicha figura y a modo de comparación se han incluido catalizadores basados únicamente en nanopartículas coloidales (Pd NPs), soportados en soportes no ácidos (Pd/Silica) y mediante aleación con otros metales (PdCo/H-BETA), la descripción de todos ellos puede encontrarse en [5]. En cualquier caso puede observarse que el catalizador más activo resulta el funcionalizado con PPD.

4. Conclusiones

El diseño racional de un catalizador multifuncional para la hidrólisis de borazano que contiene nanopartículas de Pd, sitios ácidos y grupos amina, ha permitido mejorar la actividad catalítica hasta 4 veces con respecto al catalizador monofuncional mostrando, además, buena estabilidad y reciclabilidad.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por parte de la Universidad de Alicante (Ref. GRE15-07).

6. Referencias

- [1] U.B. Demirci, P. Miele, *Energy Environ. Sci.*, 2 (2009), 627–637. X.
- [2] H.-L. Jiang, Q. Xu, *Catal. Today*, 170 (2011) 56–63.
- [3] J. Hu, Z. Chen, M. Li, X. Zhou, H. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014), 13191.
- [4] Y. Du, K. Wang, Q. Zhai, A. Chen, Z. Xi, J. Yan, X. Kang, M. Chen, X. Yuan, M. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 283.
- [5] R. Gil-San-Millan, A. Grau-Atienza, D. T. Johnson, S. Rico-Francés, E. Serrano, N. Linares, J. Garcia-Martinez, *Int. J. Hydrogen Energy* (2018), Aceptado.

AVANCES EN LA SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE HIDROXIDOS LAMINARES Mg-Al PARA REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN

Germán P. Benedictto^a, Bruno O. Dalla Costa^b, Roberto M. Sotelo^a, Elena I. Basaldella^{c,*}

^aLaboratorio de Investigaciones Químicas, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Avellaneda, Avellaneda, Argentina.

^bInstituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) – FIQ – UNL – CONICET, Santa Fe, Argentina.

^cCentro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA) – FCE – UNLP – CIC-CONICET, La Plata, Argentina.

*E-mail: eib@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

Se evalúa la actividad catalítica de diferentes derivados de estructuras tipo hidrotalcitas Mg-Al para reacciones de transesterificación de aceite de girasol en biodiesel. Para ello se sintetizan hidrotalcitas en dos medios diferentes, en presencia de cationes Na⁺ ó K⁺. Se aplica un tratamiento térmico a 500°C, que permite obtener óxidos mixtos de Mg-Al, y posteriormente se somete al material a un tratamiento de rehidratación. Los materiales obtenidos son caracterizados mediante DRX, análisis químico EDX, FTIR y TPD-CO₂. Las muestras sintetizadas en presencia de K⁺ demostraron poseer una mejor actividad catalítica, permitiendo obtener conversiones de aceite en biodiesel superiores al 80% luego de 3 horas de reacción.

Palabras clave: hidróxidos laminares, biodiesel, catálisis heterogénea.

Abstract

Different hydrotalcite-based materials were evaluated as heterogeneous catalysts for the transesterification of sunflower oil with methanol. A set of compounds based on alumina-magnesia structures (Al-Mg hydrotalcites), were synthesized in presence of Na⁺ and K⁺ cations. The products obtained were later submitted to calcination (500°C) and rehydration treatments in order to induce the interlayer restoration. The intermediate and final solids obtained were characterized by XRD, FTIR, EDX and TPD-CO₂. The catalytic activity of the different samples was checked in the transesterification reaction. The samples synthesized in the presence of K⁺ cations showed better catalytic activity, allowing to 80% sunflower oil conversion after 3 hours of reaction.

Keywords: double layer hydroxides, biodiesel, heterogeneous catalysis.

1. Introducción

El biodiesel es un combustible que se obtiene especialmente por transesterificación de triglicéridos de aceites vegetales, con un alcohol primario y en presencia de un catalizador. El combustible que se obtiene es una mezcla de ésteres metílicos de los ácidos grasos presentes en los aceites o grasas.

En la actualidad, el biodiesel es uno de los biocombustibles de mayor difusión, dado que puede sustituir en forma directa al gasoil derivado del petróleo. En 2016, la producción mundial de biodiesel fue de 29216000 toneladas y se prevé que esta cifra siga creciendo debido a las políticas energéticas de países como Estados Unidos, Argentina, Brasil, Indonesia y de los miembros de la Unión Europea [1].

La mayor parte de los procesos industriales de síntesis de biodiesel utilizan aceites refinados de soja o girasol como materia prima, y catalizadores homogéneos, como el metóxido de sodio, que puede obtenerse a partir de sodio y metanol. Sin embargo, este tipo de catalizadores presentan una serie de desventajas operacionales y ambientales, causadas por la formación de agua. Esta lleva a un mayor consumo de catalizador, a la generación de jabones que dificultan la separación de fases, aumentan el consumo de agua de lavado y el volumen de los efluentes, reduciendo el rendimiento [2-4].

Las investigaciones actuales apuntan al desarrollo de catalizadores heterogéneos que puedan solucionar las desventajas asociadas a la catálisis homogénea. Además, el uso de catalizadores heterogéneos permitiría recuperarlos y reutilizarlos, y obtener como subproducto glicerina anhidra, con pureza superior a la que se obtiene por vía homogénea.

Entre los materiales que están siendo estudiados como catalizadores heterogéneos para la síntesis de biodiesel, encontramos distintos tipos de zeolitas, diferentes óxidos metálicos y sales soportadas [2-5]. Entre ellos se destacan los compuestos derivados de la hidrotalcita (también llamadas hidróxidos laminares) [6-10].

El mineral hidrotalcita es una arcilla aniónica natural constituida principalmente por magnesio y aluminio, cuya fórmula química es: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Su estructura está compuesta por capas de hidróxidos laminares cargados positivamente, e intercapas que contienen agua, aniones carbonato y oxidrilos que compensan las cargas. Actualmente, en el laboratorio es posible sintetizar diversos

compuestos con estructura y propiedades similares [11].

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un grupo de compuestos de tipo hidrotalcita, sometidos a tratamientos de calcinación y rehidratación, que tienen como fin mejorar sus propiedades catalíticas.

2. Experimental

2.1 Materiales

Para la síntesis de biodiesel se utilizaron como materias primas aceite comestible de girasol (Cañuelas) y metanol (Biopack). Para la obtención de los catalizadores se usó nitrato de aluminio (Biopack), nitrato de magnesio (Biopack), hidróxido de sodio (Anedra), hidróxido de potasio (Anedra), carbonato de sodio (Cicarelli) y carbonato de potasio (Cicarelli).

2.2 Síntesis de los catalizadores

Como materiales iniciales, se sintetizaron dos hidrotalcitas Mg-Al mediante el método conocido como coprecipitación [6, 7]. Como fuente de aluminio y magnesio se usó una solución acuosa 0.35 M en nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) y 1.75 M en nitrato de magnesio ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Esta solución fue tratada alternativamente con:

a) una solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) 0.6 M e hidróxido de sodio (NaOH) 2.34 M.

b) una solución de carbonato de potasio (K_2CO_3) 0.6 M e hidróxido de potasio (KOH) 2.34 M.

La solución de Al-Mg y una de las soluciones alcalinas se cargaron en sendas ampollas de decantación de 125 ml y se introdujeron sus vástagos en la boca de un Erlenmeyer de 250 ml, de manera que los líquidos no se mezclaran durante la descarga. La descarga de ambas soluciones se realizó en forma simultánea, gota a gota, a velocidad constante y con agitación (agitador magnético) para mantener los componentes en suspensión. La mezcla de reactivos se completó en una hora.

Completada la carga se cerró herméticamente el Erlenmeyer, se calentó a 65 °C y se mantuvo en esas condiciones durante 24 hs. Transcurrido ese período, la fase sólida se separó del líquido, se lavó y se secó a 120 °C hasta peso constante, se molió en mortero de porcelana y se almacenó en un frasco de vidrio (muestras HT_{Na} y HT_K ,

obtenidas usando las soluciones a) y b) respectivamente).

Una parte de cada una de las muestras se separó y calcinó en una mufla a 500°C durante 6 horas. Luego se almacenó de igual forma que las muestras anteriores (muestras HTC_{Na} y HTC_K).

Las muestras HTC_{Na} y HTC_K se rehidrataron mediante su inmersión en agua destilada en ebullición durante 20 minutos. Luego se evaporó el agua manteniendo el vaso sumergido en el baño de glicerina hasta desaparición de la mayor parte del agua observable. Finalmente, se mantuvo el sólido en estufa, bajo vacío y a 65°C hasta peso constante (muestras: $HTCR_{Na}$ y $HTCR_K$).

2.3 Caracterización

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por Difracción de rayos X (DRX). Para la obtención de los difractogramas se utilizó un equipo de difracción de rayos X Philips 3020. Se utilizó el método de muestras en polvo, $Cu K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$, a una potencia de 20A y 40V, y una velocidad de barrido de 2°/min.

La composición química se obtuvo mediante microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX) utilizando una microsonda electrónica acoplada a un microscopio de barrido electrónico Philips 505.

Para obtener los espectros de FTIR se utilizó un equipo Shimadzu IRAffinity-1. Los espectros infrarrojos de los materiales fueron analizados en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} .

La alcalinidad de las muestras fue analizada por desorción programada de CO_2 (TPD- CO_2) haciendo una medición continua mediante un detector FID.

2.4 Evaluación catalítica

Los materiales sintetizados fueron evaluados como catalizadores heterogéneos para la transesterificación de aceite de girasol en biodiesel. Para ello se utilizó la siguiente técnica:

Se carga aceite de girasol (20 g) en un reactor de 50 ml provisto de septum. Sobre el aceite se agrega, bajo agitación, una suspensión del catalizador (0.6 g) en metanol (10 ml) y se cierra herméticamente el reactor. Se calienta a 65 °C en baño de agua.

Se extrajeron muestras con jeringas a diferentes tiempos de reacción, y se analizaron por cromatografía en capa delgada, usando como referencia muestras de aceite de girasol y biodiesel. Este ensayo es suficiente para la determinación de tiempo de reacción para

conversión total. Posteriormente, se analizó la conversión obtenida por cromatografía gaseosa. El equipo de cromatografía gaseosa usado fue un Perkin Elmer, Clarus 580 con detector FID, columna capilar Elite 5-MS de 30 metros, d.i. 0,32 mm, 5-fenil-polimetilsiloxano, inyector 250°C, horno 120°C, 5°C/minuto, hasta 280°C.

3. Resultados y discusión

En la Fig. 1 se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras HT_K , HTC_K (Fig.1.a) y HT_{Na} , HTC_{Na} (Fig.1.b). Las muestras HT_{Na} y HT_K exhiben picos característicos de los hidróxidos laminares en los ángulos $2\Theta = 11.5^\circ$ y a 23.1° , que corresponden a los planos (003) y (006), además de las reflexiones correspondientes a los planos (009), (012), (110) y (113). Estos picos desaparecen en el difractograma de la muestra calcinada HTC_{Na} y HTC_K , donde pueden observarse los máximos correspondientes a óxidos mixtos de MgAl, presentes a $2\Theta = 42.9^\circ$ y 62.5° .

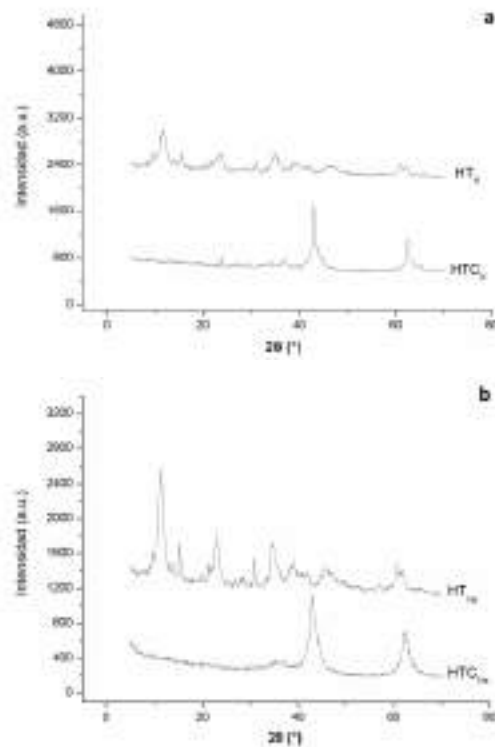


Figura 1. Difractograma de muestras HT_K y HTC_K (a) y HT_{Na} y HTC_{Na} (b)

La Figura 2 corresponde a los difractogramas de las muestras HTC_{Na} (Fig.2.a) y HTC_K (Fig.2.b). En este caso podemos observar que luego del tratamiento de rehidratación la estructura laminar se recompone. La reconstitución de la estructura laminar está claramente visible pues las dos

muestras presentan nuevamente los picos característicos correspondientes a los planos cristalinos (003), (006), (009), (012), (110) y (113) de las hidrotalcitas. Se procedió a la rehidratación de los óxidos mixtos formados debido a que se encuentra documentado que este tratamiento produce el reemplazo por hidroxilos (sitios Brönsted) de los carbonatos presentes en la estructura, esperándose de esta manera una mayor actividad catalítica [11]. La intensidad de los picos de HTCR_{Na} es mayor que en HTCR_{K} , indicando que el orden de cristalinidad es $\text{HTCR}_{\text{Na}} > \text{HTCR}_{\text{K}}$.

En HTCR_{Na} todos los picos corresponden a una única fase cristalina, que corresponde a la hidrotalcita. En cambio, en HTCR_{K} encontramos fracciones minoritarias de brucita (B) y MgO tipo espinela (E).

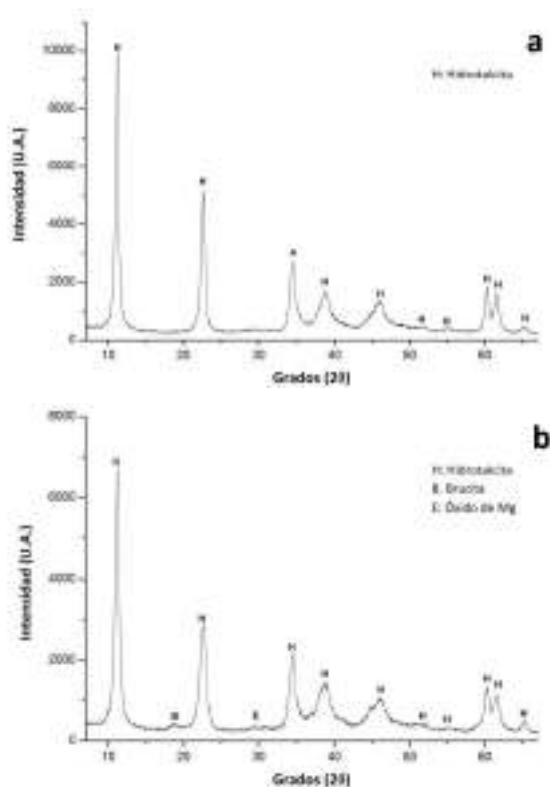


Figura 3. Difractograma de las muestras HTCR_{Na} (a) y HTCR_{K} (b)

La Tabla 1 muestra la composición obtenida mediante análisis EDX de cada una de las muestras en estudio. Para las muestras HT_{Na} y HT_{K} , la relación Mg/Al no se ve significativamente alterada por la presencia de cationes K^{1+} . Debe tenerse en cuenta que la medición de Mg^{2+} incluye tanto el Mg^{2+} de la estructura del hidróxido laminar así como también el que compone otras fases cristalinas presentes. (Fig. 3).

Tabla 1. Análisis químico obtenido por EDAX (%W/W)

| Muestra | Na2O | K2O | MgO | Al2O3 | Relación MgO/Al2O3 |
|---------|------|-------|-------|-------|--------------------|
| HTNa | 0,92 | 0 | 61,78 | 37,3 | 1,66 |
| HTCNa | 0,78 | 0 | 66,2 | 33,02 | 2,00 |
| HTCRNa | 0,97 | 0 | 62,61 | 36,42 | 1,72 |
| HTK | 0 | 27,27 | 44,96 | 27,77 | 1,62 |
| HTCK | 0 | 15,46 | 53,68 | 30,86 | 1,74 |
| HTCRK | 0 | 15,77 | 53,27 | 30,96 | 1,72 |

Sin embargo, la presencia de K altera la composición química y cristalográfica de los catalizadores obtenidos. El alto nivel de K en HTK, HTCK y HTCRK podría estar relacionado con la presencia de especies K^{1+}/MgO cristalinas suficientemente dispersas sobre la superficie de las hidrotalcitas como para ser prácticamente no detectadas por DRX [12], o también con los iones K^{1+} localizados dentro de las láminas, cerca de la intercapa laminar. Esta última hipótesis se basa en publicaciones previas donde se sugiere que el K podría incluirse en los huecos octaédricos de las hidrotalcitas, generando una falta de cristalinidad de esta estructura por deformación de las capas ordenadas [13].

El espectro de FTIR para las muestras HTCR_{Na} y HTCR_{K} es similar (Fig. 3). La banda presente a 3500 cm^{-1} corresponde a vibraciones de los grupos OH, atribuidos al agua y los grupos hidroxilo presentes en la intercapa del material. La banda a 1650 cm^{-1} indica la presencia de agua interlaminar, así como la situada a 1380 cm^{-1} está asociada a grupos nitrato (NO_3^-) y/o carbonato (CO_3^{2-}) en la intercapa. Las bandas presentes entre 400 y 900 cm^{-1} están asociadas a la presencia de cationes M^{2+} y M^{3+} [13].

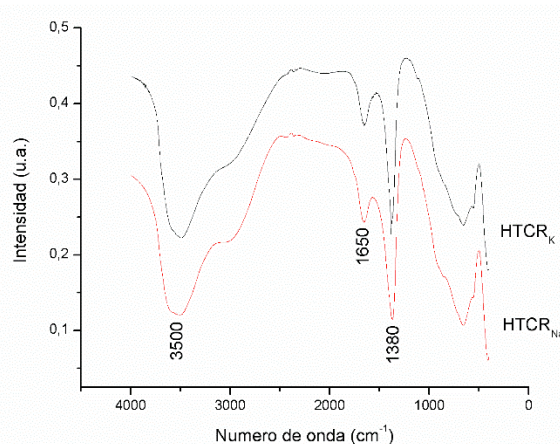


Figura 4 Espectro FTIR de muestras HTCR_{Na} y HTCR_{K}

Como puede verse en la Fig. 5, los perfiles de TPD-CO₂ obtenidos para las muestras rehidratadas presentan un solo pico de desorción en un rango de temperatura que va de 350 a 500°C. La posición de los valores máximos de desorción crece levemente en orden HTCR_{Na} < HTCR_K y la retención de CO₂ crece en orden HTCR_K < HTCR_{Na}. Este último resultado no respaldaría el orden de reactividad de los catalizadores detallado en la Tabla 2, que es mayor para el material HTCR_K. Esto puede ser explicado en base a la accesibilidad de los sitios activos [14].

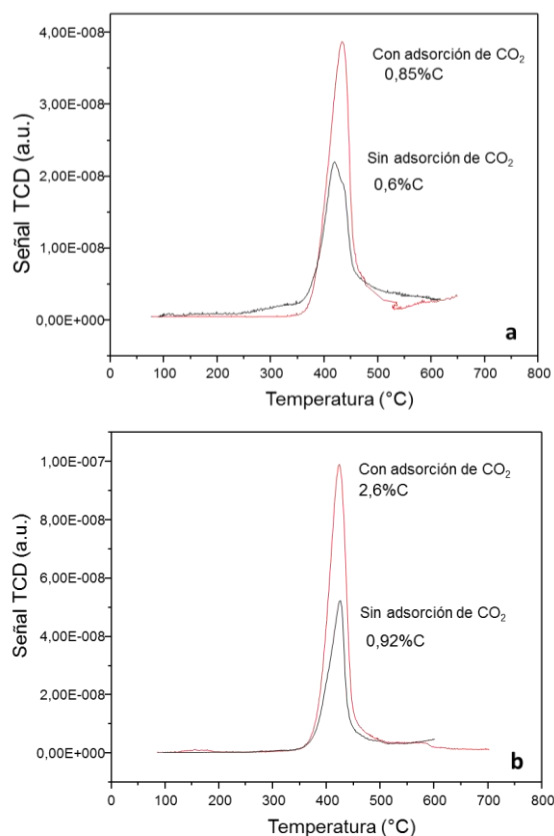


Figura 5. TPD-CO₂ correspondiente a las muestras HTCR_K (a) y HTCR_{Na} (b)

2.4 Resultados de los ensayos de transesterificación.

El principal objetivo de este trabajo es evaluar la actividad catalítica para la transesterificación de aceite de girasol en biodiesel de todos los materiales sintetizados, trabajando en condiciones suaves de reacción (65°C y presión autógena). La Tabla 2 resume los resultados obtenidos con cada uno de los materiales.

Tabla 2. Resultados de ensayos de transesterificación

| MUESTRA | TIEMPO DE REACCIÓN (horas) | CONVERSIÓN (%) |
|--------------------|----------------------------|----------------|
| HT _{Na} | 20 | Sin conversión |
| HTC _{Na} | 20 | Sin conversión |
| HTCR _{Na} | 8 | >70 |
| HT _K | 20 | Sin conversión |
| HTC _K | 20 | Sin conversión |
| HTCR _K | 3 | >80 |

Las hidrotalcitas y sus productos de calcinación no presentan actividad catalítica en las condiciones evaluadas. Por el contrario, las muestras de materiales rehidratados (HTCR_{Na} y HTCR_K) dieron resultados positivos, permitiendo alcanzar conversiones superiores al 70% en 8 horas de reacción para la muestra HTCR_{Na} y conversiones superiores al 80% en 3 horas de reacción para la muestra HTCR_K.

4. Conclusiones

Todos los sólidos sintetizados son estructuras del tipo hidrotalcitas Mg-Al, independiente del medio de síntesis. Luego de los tratamientos térmicos usados, los sólidos pierden su estructura ordenada y presentan características de mezclas de óxidos de magnesio y aluminio. En concordancia con la bibliografía de referencia, todas las muestras regeneraron su estructura luego de ser sometidas a un proceso de rehidratación.

Estos tratamientos post-síntesis empleados modifican su comportamiento catalítico, dando resultados positivos al ser evaluados como catalizadores para la síntesis de biodiesel (muestras HTCR_{Na} y HTCR_K). Particularmente, las muestras sintetizadas en medio potásico mejoraron notoriamente los valores de conversión alcanzados. El reemplazo de sodio por potasio en la mezcla inicial utilizada para la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita, produce modificaciones estructurales y composicionales que aumentan la actividad catalítica del material.

5. Agradecimientos

Se agradece al CONICET por la Beca de Finalización de Doctorado del Ing. Germán P. Benedictto.

6. Referencias

- [1] G. Pérez Constanzó, L. Storto, *Informes de cadenas de valor. Oleaginosa*, Argentina, 2017, 2.
- [2] F. Ullah, L. Dong, *Journal of the Energy Institute*, 89 (2016) 282-292.
- [3] G. Arzamendi, E. Arguiñarena, I. Campo, S. Zabala, L.M. Gandía, *Catalysis Today*, 133-135 (2008) 305-313.
- [4] M.E. Borges, L. Díaz, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 2839-2849.
- [5] A.P. Singh Chouhan, A.K. Sarma, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 4378-4399.
- [6] N. Reyero, I. Valasco, O. Sanz, M. Montes, G. Arzamendi, L.M. Gandía, *Catalysis Today*, 216 (2013). 211-219.
- [7] J. Gomes, J. Puna, L. Gonçalves, J. Bordado, *Energy*, 36 (2011) 6770-6778.
- [8] A. Navajas, I. Campo, A. Moral, J. Echave, O. Sanza, M. Montes, J.A. Odriozola, G. Arzamendi, L.M. Gandía, *Fuel*, 211 (2018) 173-181.
- [9] W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246 (2006) 24-32.
- [10] C. Silva, N. Ribeiro, M. Souza, D. Aranda, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 205-210.
- [11] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catalysis Today*, 11 (1991) 173-301.
- [11] O. Kikhtyanin, Z. Tišler, R. Velvarská, D. Kubička *Applied Catalysis A: General* 536, (2017) 85-96.
- A.P.C. Teixeira, E.M. Santos, A.F.P. Vieira, R.M. Lago, *Chemical Engineering Journal* 232 (2013) 104-110.
- [12] V. P. J. Isupov, *Struct, Chem*, 1999, 40, 672-685
- [13] R. Torralba-Sánchez, D. López-Jurado, J.A. Rivera, G. Fetter, R. Hernández-Huesca, M.A. Pérez-Cruz, P. Bosch, *Energy Fuels*, 2016, 30, 7474-7480.
- [14] J.F.P. Gomes, J.F.B. Puna, L.M. Gonçalves, J.C.M. Bordado, *Energy*, 36 (2011) 6770-6778.

ENCAPSULADO DE Pt Y Au EN LA ZEOLITA NaA Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DEL GAS DE AGUA

Yohana Martínez Galeano, Florencia Negri, M. Sergio Moreno^b John Múnera, Laura Cornaglia*, Ana Tarditi

^a Instituto de investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina

^b Centro Atómico Bariloche, 8400 S.C. de Bariloche, Argentina

*E-mail: lmcornag@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se prepararon catalizadores de Pt y Au mediante el encapsulado de los metales activos en la estructura cristalina de la zeolita NaA, y se obtuvieron catalizadores activos y selectivos para la reacción del gas de agua. Los catalizadores se prepararon mediante síntesis hidrotérmica comparando dos fuentes de calentamiento: calentamiento convencional a través de un baño térmico y radiación de microondas. Se logró reducir significativamente el tiempo de síntesis empleando la radiación de microondas sin verse afectada la cristalinidad ni el contenido metálico en los sólidos obtenidos. A partir de los resultados de Difracción de Rayos X se comprobó la obtención de la zeolita NaA pura y los resultados de XPS sugieren que las partículas metálicas de Pt se encontrarían preferencialmente en el interior de la estructura cristalina.

Se estudiaron temperaturas de reacción de 573 y 673 K para los catalizadores Pt y 473, 573 y 623 K para las muestras de Au. En ningún caso se detectó la formación de metano bajo las condiciones de reacción estudiadas. La mayor conversión de CO se alcanzó para los catalizadores de Pt con 0,6 % en peso a 673 K.

Palabras clave: Encapsulado, Zeolita NaA, WGS.

Abstract

Pt and Au catalysts were prepared by encapsulating the active metals in the NaA zeolite structure. Active and selective catalysts were obtained for the water gas shift reaction. The catalysts were prepared by hydrothermal synthesis using two heating sources, conventional heating through a thermal bath and microwave radiation. The synthesis time was significantly reduced using microwave radiation without affecting the crystallinity or metallic content in the solids obtained. By X-ray diffraction the presence of pure NaA zeolite was confirmed and the XPS results suggested that the Pt metallic particles were preferentially located inside the crystalline structure.

PtNaA catalysts were evaluated at 573 and 673 K. On the other hand, AuNaA solids were evaluated at 473, 573 and 623 K at the same reaction conditions. No methane formation was detected under the reaction conditions studied. The highest CO conversion achieved was 70% for the PtNaA catalysts with low Pt content (0.6% wt.) at 673 K.

Keywords: Encapsulated method, NaA zeolite, WGS.

1. Introducción

El descenso irreversible de la disponibilidad de los combustibles fósiles y el cuidado del medio ambiente han incentivado la búsqueda de fuentes alternativas de energía. En las últimas décadas el H₂ ha sido ampliamente estudiado para ser empleado como combustible e incluso como reactivo en diferentes procesos productivos (producción de amoníaco, hidrogenación de aceites y grasas). Las principales fuentes de producción de H₂ son los hidrocarburos a partir del reformado con vapor, procesos de oxidación parcial o la gasificación de carbón [1]. Sin embargo, una de las desventajas de los procesos anteriores es que además de producirse H₂, se producen grandes cantidades de CO. En algunas ocasiones el contenido de CO puede alcanzar concentraciones hasta del 15 %; debido a estos altos contenidos de CO, la reacción del gas de agua (WGS) toma una importancia significativa convirtiendo el CO remanente en H₂ y CO₂.



Industrialmente, el proceso involucra una primera etapa a altas temperaturas (623 - 723 K) con el fin de lograr altas velocidades de reacción y una segunda etapa a menores temperaturas (473 - 523 K) buscando obtener mayores conversiones. Los soportes comúnmente empleados en esta reacción son óxidos reducibles como CeO₂, ZrO₂, Fe₂O₃ y óxidos mixtos empleando como fase activa diferentes metales: Ru, Pt, Rh, Pd para la etapa de altas temperaturas y Cu, Ni y Au para la de bajas temperatura [2].

Pocos estudios se han realizado empleando zeolitas como soportes de la fase activa en la reacción del gas de agua [3]. Sin embargo, debido a propiedades como la alta resistencia térmica y química, así como la facilidad de incorporación de la fase activa mediante diferentes métodos (intercambio iónico, encapsulado, impregnación) es de interés estudiar el uso de las zeolitas para ser empleadas como soporte en la síntesis de catalizadores para esta reacción.

El encapsulado de metales dentro de los poros de zeolitas permite la obtención de catalizadores con un tamaño de partícula metálica uniforme. Además esta técnica previene el sinterizado de la fase metálica durante el tratamiento térmico y el posible envenenamiento durante el proceso de reacción [4]. Considerando la propiedad de tamiz molecular que confiere la zeolita a estos catalizadores metálicos los convierte en buenos candidatos para la reacción de WGS. Actualmente, se han desarrollado varias

investigaciones en las que se emplean reactores de membrana zeolíticas (como la MFI) o de aleaciones de Pd en la reacción de WGS, en las cuales se reportan un aumento de la conversión de CO y la obtención en una sola unidad de una corriente rica en H₂ [5]. El presente trabajo estuvo enfocado en el encapsulado de Pt y Au empleando la zeolita NaA como soporte. Se estudió la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores, con el objetivo de analizar su potencial en futuras aplicaciones en reactores de membranas catalíticas.

2. Experimental

Los catalizadores fueron preparados mediante síntesis hidrotérmica, por el método de encapsulado. Este método permite la incorporación directa del metal en la estructura de la zeolita mediante el agregado de un precursor metálico en el gel de síntesis. Se empleó un gel de síntesis con una composición molar de 1 Al₂O₃:3,5 SiO₂:8,4 Na₂O:268 H₂O [6] utilizando Aerosil 200® como fuente de silicio y Na₂Al₂O₄ como fuente de aluminio. Se prepararon por separado una solución de aluminato y una suspensión de sílice, las cuales se homogenizaron individualmente a la temperatura de síntesis. Luego, la solución de aluminato fue adicionada a la suspensión de sílice.

Se compararon dos fuentes de calentamiento: calentamiento convencional mediante un baño térmico y radiación microondas. El calentamiento con radiación microondas permite una disminución considerable en los tiempos de síntesis debido a la rápida disolución del gel y un calentamiento más homogéneo [7].

2.1 Encapsulado de Pt

Se empleó como precursor de Pt la sal Pt(NH₃)₄Cl₂.xH₂O y se utilizó una relación molar Pt/Al₂O₃ de 0,006. La sal de Pt fue disuelta en una pequeña cantidad de H₂O; cantidad que luego fue restada al total del H₂O requerida en el gel de síntesis para no modificar la composición molar de la zeolita NaA. La solución de Pt fue adicionada gota a gota al gel de síntesis, luego el gel se mantuvo bajo agitación durante 1 hora a 333 K para homogenizar el mezclado de los precursores. La síntesis hidrotérmica se llevó a cabo a 363 K durante 8 horas. El producto final obtenido fue filtrado y lavado con H₂O desionizada repetidas veces hasta pH neutro y secado a 353 K toda la noche.

2.2 Encapsulado de Au

Se empleó la sal $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como precursor de Au y la relación molar $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ usada fue de 0,02. El procedimiento de síntesis a seguir fue el mismo descrito en la sección 2.1 para las muestras PtNaA.

2.3 Síntesis en microondas

Se utilizó un equipo marca Milestone-flexiWAVE con una potencia máxima de operación de 1800W. Se prepararon catalizadores PtNaA y AuNaA siguiendo el mismo procedimiento empleado en las secciones 2.1 y 2.2 con un tiempo de síntesis de 1 hora, fijando una potencia máxima de 800 W.

2.4 Evaluación catalítica

Los catalizadores fueron evaluados a diferentes temperaturas en un reactor convencional de lecho fijo. Se cargaron 400 mg de catalizador diluidos en 400 mg de cuarzo empleando un W/F de $9,09 \times 10^{-5} \text{ g h mL}^{-1}$ y una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ de 2. Todos los catalizadores fueron tratados en atmósfera de Ar a 673 K durante una hora (velocidad de calentamiento: $0,5 \text{ K min}^{-1}$). Posteriormente, los catalizadores PtNaA fueron reducidos a 673 K en H_2 puro durante dos horas. Mientras que, Los catalizadores AuNaA se evaluaron después del tratamiento en Ar durante 1 hora (no fueron reducidos).

2.5 Caracterización de los catalizadores

Las fases cristalinas obtenidas en los polvos fueron determinadas mediante Difracción de Rayos X (DRX). Los patrones de DRX fueron obtenidos en un difractómetro XD-D1 Shimadzu utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ a 30 kV y 40 mA, una velocidad de barrido de 2° min^{-1} en un rango $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$.

Mediante microscopía electrónica de transmisión se determinó el tamaño medio de partícula (d_{TEM}) y el índice de dispersión (DI) de las muestras PtNaA sintetizadas, empleando las ecuaciones (2-4). Donde n_i es el número de partículas con diámetro d_i . El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de transmisión marca Tecnai F20 G2, operado a temperatura ambiente y 200 kV.

$$\langle d_{TEM} \rangle = (\sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2) \quad (2)$$

$$d_n = (\sum n_i d_i / \sum n_i) \quad (3)$$

$$DI = \langle d_{TEM} \rangle / d_n \quad (4)$$

La composición química de los catalizadores se determinó mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) en un espectrómetro marca SHIMADZU,

modelo EDX-720 y la composición superficial se determinó mediante Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) en un equipo SPECS.

3. Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores y su desempeño en la reacción de desplazamiento del gas de agua. En estudios previos [6] se optimizó la relación molar $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el gel de síntesis para obtener una concentración de Pt de 0,6 % p/p, mientras que para el Au se empleó una relación molar reportada en la literatura [8] para lograr una concentración (0,4 % p/p Au) similar a la del Pt. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos mediante FRX de los catalizadores PtNaA y AuNaA. Las letras “MW” en la nomenclatura indican las muestras que fueron preparadas en microondas. Como puede observarse, todos los sólidos obtenidos presentaron relaciones Si/Al muy cercanas a la zeolita convencional (Si/Al~1). Por otra parte, la relación Na/Al fue cercana a 1,1 para todas las muestras, valor similar al obtenido para la zeolita convencional (Na/Al=1,13; no mostrado). Este resultado indica que el Pt y el Au estarían ubicados preferencialmente en el interior de la estructura cristalina y no se está llevando a cabo un proceso de intercambio iónico con el Na [9]. A diferencia del intercambio iónico, en el cual se introduce la especie deseada por desplazamiento del catión de la estructura zeolítica; el proceso de encapsulado permite el crecimiento de la zeolita alrededor de los precursores metálicos, quedando estos “atrapados” en el interior de la estructura cristalina.

Tabla 1. Composición volumétrica de los catalizadores.

| Catalizador | %M ^a (p/p) | Relación | |
|---------------|--------------------------|----------|--------------------|
| | | Si/Al | M ^a /Al |
| NaA | -- | 1,19 | -- |
| Pt(0,6)NaA | 0,63 | 1,21 | 0,05 |
| Pt(0,5)NaA_MW | 0,54 | 1,24 | 0,04 |
| Au(0,4)NaA | 0,43 | 1,21 | 0,03 |
| Au(0,4)NaA_MW | 0,43 | 1,26 | 0,03 |

^a M representa Pt u Au

Mediante DRX se comprobó la formación de la zeolita NaA como única fase zeolítica presente en los polvos PtNaA y AuNaA sintetizados (Figura 1). En el caso de los polvos sintetizados en presencia de Au, pudo observarse las señales características a Au(111) y Au(200) en las dos muestras obtenidas. La presencia de estas reflexiones indica que hay partículas de Au

relativamente grandes (>10 nm). Además, el cambio de color en el gel de síntesis (de blanco a violeta) también fue una indicación cualitativa de la formación de grandes partículas de Au [8].

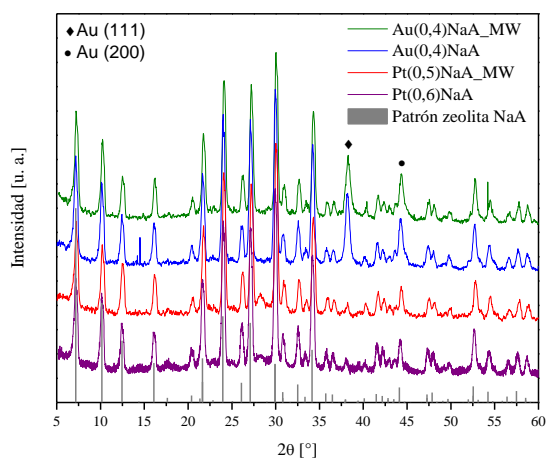


Figura 1. Patrones de difracción de los catalizadores frescos.

En la Figura 2 se presentan los resultados de la conversión de CO en función de la temperatura para todos los catalizadores evaluados. Los catalizadores PtNaA presentaron un aumento de la conversión con el incremento de la temperatura. Ambas muestras exhibieron una conversión cercana al 70%. También puede observarse que la muestra sintetizada utilizando radiación de microondas mostró una conversión similar, destacando como principal ventaja de este catalizador la disminución significativa del tiempo de síntesis. Catalizadores PtNaA preparados mediante intercambio iónico con igual contenido metálico (~0,6%) presentaron conversiones de CO de 46% (en iguales condiciones de reacción) [6], significativamente menor que el obtenido con los catalizadores preparados mediante encapsulado. Según esto, pudo comprobarse que el método de encapsulado es más efectivo para el desarrollo de catalizadores en zeolita NaA.

Los catalizadores de AuNaA (Figura 2b) presentaron bajas conversiones de CO, probablemente debido al bajo contenido metálico obtenido en estos sólidos. Algunos trabajos reportan conversiones mayores pero han sido estudios realizados con contenidos de Au cercanos al 2%, utilizando óxidos mixtos de CeFe/Al como soportes [10]. Sin embargo, al analizar el comportamiento de la conversión en función de la temperatura puede observarse que la muestra Au(0,4)NaA presentó una disminución con el incremento de la temperatura mientras que la muestra Au(0,4)NaA_MW presentó conversiones similares para las tres temperaturas evaluadas. Lo anterior podría estar relacionado

con el posible sinterizado de la fase activa o a la presencia de partículas de Au de gran tamaño.

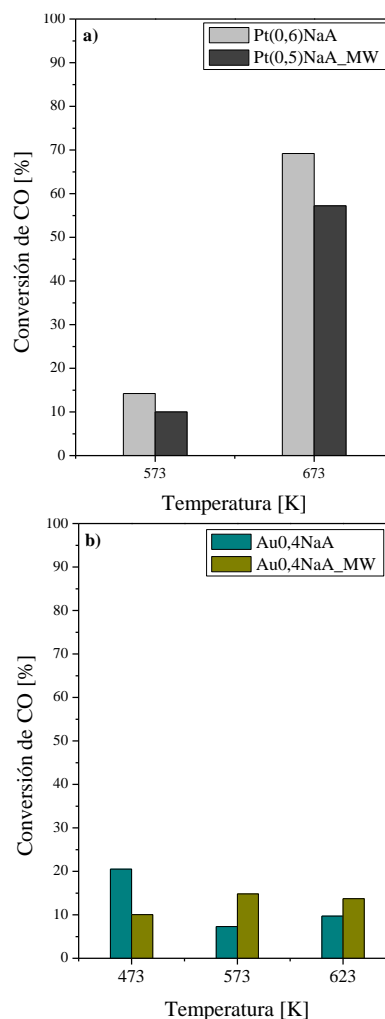


Figura 2. Conversión de CO en función de la temperatura. a) PtNaA; b) AuNaA.

Es importante aclarar que en ningún caso se detectó la formación de metano durante las evaluaciones catalíticas. Debido a que los catalizadores PtNaA mostraron una mayor conversión, estos fueron sometidos a pruebas de estabilidad. En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos. Puede observarse que el catalizador Pt(0,6)NaA fue estable al menos durante 18 horas de reacción a 673 K mientras que la muestra sintetizada en microondas (Pt(0,5)NaA_MW) presentó una leve desactivación después de 10 horas en reacción. Esta desactivación puede deberse a la sinterización de la fase activa durante la evaluación en reacción.

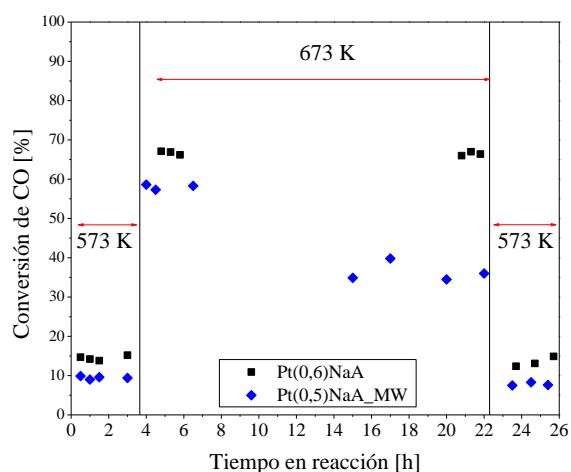


Figura 3. Estabilidad de los catalizadores PtNaA.

El índice de dispersión (DI) de la fase metálica y el tamaño de partícula fueron calculados para el catalizador Pt(0,6)NaA, el cual presentó mayor conversión y mostró una buena estabilidad. En la Figura 4 se muestran las imágenes obtenidas en dos zonas diferentes.

El tamaño de partícula medio obtenido fue de 3,5 nm con un DI de 1,11; este valor indica que se obtuvo una alta uniformidad en el tamaño de partícula y una distribución monodispersa [8].

La caracterización superficial de las muestras frescas y usadas mediante XPS evidenció la ubicación preferencial de la fase metálica en el interior de la estructura cristalina de la zeolita. Lo anterior puede corroborarse comparando las relaciones M/Si obtenidas, las cuales fueron muy bajas comparadas con los resultados volumétricos medidos mediante FRX. En la Tabla 2 se presentan las energías de enlace de cada una de las especies presentes y en la Tabla 3 se muestran las relaciones Si/Al, M/Si y Na/Si obtenidas para cada catalizador.

Como puede observarse en la Tabla 2, los catalizadores PtNaA presentaron la especie Pt⁰ y en ningún caso se observó la presencia de la especie Pt²⁺, lo que indica que las condiciones del tratamiento de reducción fueron adecuadas. Analizando los catalizadores AuNaA, la señal correspondiente a Au 4f_{7/2} presentó un corrimiento significativo (~1eV) a menores EE con respecto al reportado para Au⁰ (84 eV) [11]. Varios trabajos han reportado corrimientos a menores EE, asignando el mismo a efectos de tamaño y/o forma de partícula y a la interacción Au/soporte.

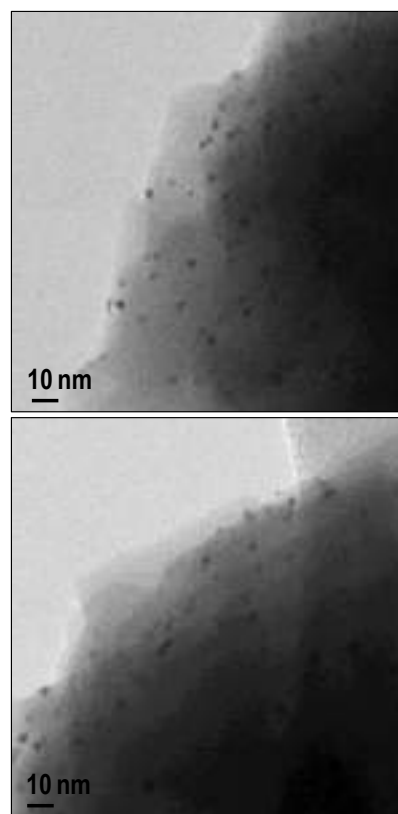


Figura 4. Imágenes TEM de la muestra Pt(0,6)NaA.

Tabla 2: Energías de enlace de las especies presentes en los catalizadores.

| Catalizador | Energía de enlace (eV) | | | |
|---------------|-------------------------------------|------|-------|--------|
| | M ^a 4f _{7/2} | Al2p | Si2p | Na1s |
| Pt(0,6)NaA | 70,4 | 73,7 | 101,7 | 1071,7 |
| Pt(0,5)NaA_MW | 70,2 | 73,4 | 101,3 | 1071,5 |
| Au(0,4)NaA | 82,9 | 73,4 | 101,4 | 1071,6 |
| Au(0,4)NaA_MW | 82,9 | 73,6 | 101,6 | 1071,6 |

^a M representa Pt u Au

La relación superficial Pt/Si de las muestras PtNaA no presentó variación entre las muestras frescas y usadas (Tabla 3); lo que sugiere que no se produce migración de la fase activa a la superficie y también podría indicar que no se produjo el sinterizado de las partículas metálicas. Este resultado está en concordancia con lo observado mediante DRX para los catalizadores usados (no mostrado) los cuales no presentaron las reflexiones características del Pt. Estudios previos [6], realizados en catalizadores PtNaA preparados mediante intercambio iónico evidenciaron una disminución de la relación Pt/Si entre la muestra fresca y usada, lo que indicó el sinterizado de las partículas de Pt.

La relación superficial Au/Si fue mayor que la Pt/Si, lo que indica que en los catalizadores AuNaA presentaron una mayor concentración de la fase metálica en la superficie; lo cual sugiere que estos materiales podrían sinterizarse más fácilmente que los PtNaA. Este resultado está relacionado con lo observado en las evaluaciones catalíticas, donde los catalizadores AuNaA presentaron una disminución en la conversión de CO con el tiempo de reacción.

Tabla 3: Estudio superficial de los catalizadores frescos y usados.

| Catalizador | T _{red} [K] | Relación atómica | | |
|-------------------------|-------------------------|------------------|--------------------|-------|
| | | Si/Al | M ^a /Si | Na/Si |
| Pt(0,6)NaA | 673 | 1,08 | 0,004 | 1,08 |
| | Usado | 1,09 | 0,004 | 1,06 |
| Pt(0,5)NaA_ MW | 673 | 1,10 | 0,003 | 1,29 |
| | Usado | 0,96 | 0,004 | 1,44 |
| Au(0,4)NaA | -- | 1,08 | 0,014 | 1,27 |
| | Usado | 1,19 | 0,012 | 1,27 |
| Au(0,4)NaA _MW | -- | 1,06 | 0,017 | 1,08 |
| | Usado | | | |
| PtNaAInter ^b | 673 | 0,98 | 0,040 | 0,90 |
| | Usado | 0,97 | 0,026 | 1,11 |

^a Pt u Au

^b Extraído de [6]

La zeolita NaA ha sido una estructura ampliamente empleada en diferentes procesos de separación (pervaporación, adsorción, separación de gases). Particularmente, muchos trabajos han reportado la aplicación de membranas de zeolita NaA en la separación de diferentes gases [9]; por lo tanto, la alta estabilidad y actividad de los catalizadores encapsulados indica su alto potencial en la obtención de membranas catalíticas.

4. Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores de Pt y Au mediante el encapsulado de los metales en la estructura de la zeolita NaA mediante la incorporación de la sal precursora en el gel de la síntesis hidrotérmica. A su vez, empleando radiación microondas se redujo significativamente el tiempo de síntesis sin modificarse la cristalinidad ni el contenido metálico de los catalizadores. A partir de los resultados de XPS pudo inferirse que en las muestras preparadas, el Pt se encuentra principalmente en el interior de la estructura cristalina de la zeolita NaA. Por otra parte, los catalizadores AuNaA presentaron una mayor concentración superficial de Au, indicando que no toda la fase metálica se incorporó en el interior de la estructura zeolítica. La presencia de

las reflexiones correspondientes al Au indicó que el tamaño de cristalita obtenido en los catalizadores AuNaA fue relativamente grande; mientras que los materiales PtNaA no se detectaron las señales del Pt.

Los catalizadores PtNaA presentaron un incremento en la conversión de CO con el aumento de la temperatura, obteniéndose una conversión del 70 % y 100 % de selectividad al hidrógeno con un contenido de Pt relativamente bajo. Con respecto a los catalizadores de AuNaA, se logró incorporar un bajo contenido de Au en la estructura zeolítica y por tanto se obtuvieron bajas conversiones de CO (~20 %). La síntesis de estos sólidos aún debe optimizarse con el fin de aumentar la concentración de Au y su dispersión.

Los resultados catalíticos obtenidos en este trabajo son prometedores para la aplicación de la zeolita NaA en el desarrollo de catalizadores basados en metales nobles y su posterior aplicación como membranas catalíticas para la reacción del gas de agua.

5. Referencias

- [1] P. Nikolaidis, A. Poullikkas. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67 (2017) 597.
- [2] A. Haryanto, S. Fernando, S. To, P. Steele, L. Pordesimo, S. Adhikari. *Energy Fuels*, 23 (2009) 3097-3102.
- [3] W.M. Sachtler. *Accounts of Chemical Research*, 26 (1993) 383.
- [4] Z. Wu, S. Goel, M. Choi, E. Iglesia. *Journal of Catalysis*, 311 (2014) 458.
- [5] Y. Zhang, Z. Wu, Z. Hong, Xu. Gu, N. Xu. *Chemical Engineering Journal*, 197 (2012) 314.
- [6] Y. Martínez Galeano, F. Negri, A. Senn, J.F. Múnera, L.M. Cornaglia, A.M. Tarditi. *Libro de resúmenes del XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis*, Córdoba, Argentina (2016).
- [7] L. Bonaccorsi, E. Proverbio. *Journal of Crystal Growth*, 247 (2003) 555.
- [8] T. Otto a, S. I. Zones, E. Iglesia. *Journal of Catalysis*, 339 (2016) 195.
- [9] K. Xu, C. Yuan, J. Caro, A. Huang. *Journal of Membrane Science*, 511 (2016) 1.
- [10] T. R. Reina, S. Ivanova. M. A. Centeno, J.A. Odriozola, *Catalysis Today*, 253 (2015) 149.
- [11] N. Kruse, S. Chenakin. *Applied Catalysis A: General*, 391 (2011) 367.



PROCESSOS SUSTENTÁVEIS E ENERGIAS LIMPAS

ORAIS



OPTIMIZACIÓN DEL BIO-OIL DE PIRÓLISIS DE CÁSCARA DE MANÍ POR AGREGADO DE PLÁSTICOS Y/O ZEOLITAS

Rocha M. Victoria*, Fermanelli Carla S., Pierella Liliana B., Saux Clara, Renzini M. Soledad

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – Facultad Regional Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional - CONICET, Maestro Lopez esq Cruz Roja Argentina, (5016) Córdoba, Argentina.

**Email: vrocha@frc.utn.edu.ar*

Resumen

Se realizaron reacciones de pirólisis térmicas y catalíticas de biomasa (cáscaras de maní) y co-pirólisis con polietileno de baja densidad (PEBD) con la finalidad de mejorar la calidad del bio-oil obtenido. Para tal fin se empleó un reactor de lecho fijo que trabajó a presión atmosférica a 500°C. Los catalizadores empleados fueron zeolita ZSM-11 y clinoptilolita natural. Por XRD, FTIR e ICP se confirmaron estructura, cristalinidad y relación Si/Al de las matrices. Mediante análisis termogravimétricos se evaluaron el comportamiento, las temperaturas de degradación térmica y la estabilidad de las materias primas.

Se logró disminuir el contenido de compuestos oxigenados (incluyendo fenólicos y furanos), y aumentar la selectividad a hidrocarburos aromáticos. Los resultados determinaron que la co-pirólisis de biomasa y PEBD permitió aumentar el contenido de hidrocarburos en el bio-oil del 1% (pirólisis de biomasa pura) a aproximadamente el 27 % en la reacción co-alimentada. El empleo de la zeolita ZSM-11 disminuyó al 17 % la generación de residuos carbonosos, frente al 43 % que se obtiene en la co-pirólisis térmica. Sin embargo, la mejor calidad en la composición del bio-oil se alcanzó al utilizar la zeolita natural. Este último catalizador permitió obtener productos líquidos con 49,37 % de hidrocarburos aromáticos.

Palabras clave: Co-pirólisis, Biomasa, PEBD, Zeolitas, Hidrocarburos Aromáticos.

Catalytic and non-catalytic pyrolysis of low density polyethylene (LDPE), biomass (peanut shells) and co-pyrolysis of both feedstocks were carried out. The experiments were conducted in a fixed bed reactor at 500 °C under atmospheric pressure. The aim was to enhance the quality of the generated bio-oil. ZSM-11 zeolite and natural clinoptilolite were the catalysts employed. XRD, FTIR and ICP allowed us to confirm crystalline structure and Si:Al ratio of the matrixes. Thermal decomposition behavior and thermal stability of the single components and their mixtures were assessed by thermogravimetric analysis.

It was possible to reduce oxygenated compounds content (including phenolics and furans) and increasing selectivity towards aromatic hydrocarbons. Results demonstrated that co-pyrolysis of LDPE and biomass increased hydrocarbons content in the bio-oil, from 1% (biomass only) up to 27% with the mixture. While catalytic co-pyrolysis over ZSM-11 zeolite decreased to 17% char and coke generation against the 43% obtained in non-catalytic runs, best quality of bio-oil was reached over clinoptilolite. A liquid fraction with 49,37 % of aromatic hydrocarbons was obtained using the latter catalyst.

Keywords: Co-pyrolysis, LDPE, Biomass, Zeolite, Aromatic Hydrocarbons.

1. Introducción

El aumento de la demanda de energía, la variabilidad de los precios de combustibles derivados del petróleo, los problemas medioambientales que se derivan de su utilización y su tasa de agotamiento de magnitud mayor a su ciclo de regeneración, resultan en una profundización de la exploración de materias primas alternativas y el reemplazo de los combustibles tradicionales. El objetivo de la utilización de nuevas fuentes de energía es reducir el impacto ambiental provocado por el empleo de los combustibles fósiles tradicionales (petróleo, carbón y gas natural).

La biomasa lignocelulósica ha sido considerada como la materia prima más prometedora para la producción de biocombustibles sostenibles [1]. Se considera biomasa al grupo de productos energéticos y materias primas de tipo renovable que se originan a partir de materia orgánica formada por vía biológica. La actividad agropecuaria, una de las principales bases de la economía de Argentina, genera grandes volúmenes de residuos. En particular, nuestro país se ubica como el principal exportador de maní (*A. hypogaea*) y séptimo productor mundial [2]. El principal desecho de la industrialización del maní lo constituye su cáscara, que representa el 25% de lo cosechado [3], superando las 250.000 t anuales. Para la industria mánifera este residuo constituye un verdadero inconveniente por el extraordinario volumen que ocupa y los problemas asociados al acopio en silos derivados del peligro de autoignición.

La descomposición térmica de este tipo de biomasa produce rotura de enlaces liberando energía y obteniéndose productos finales de alto valor añadido. Sin embargo, debido a su estructura compleja, estos productos poseen un alto contenido de oxígeno y gran cantidad de residuos, forzando a encontrar alternativas que mejoren estas características. Una técnica en la que se están enfocando las investigaciones actuales es la pirólisis (tratamiento térmico en ausencia de oxígeno) rápida catalítica, permitiendo mejorar los productos, disminuyendo así el contenido de oxígeno en los mismos [4, 5, 6]. La acción del catalizador ayuda a guiar la reacción hacia productos deseados debido a la selectividad que éste ejerce por la disposición de su estructura y a las interacciones con los productos de reacción. Pero aún frente a los mejores catalizadores se obtiene un alto contenido de coque, debido a la deficiencia de hidrógenos en la biomasa, provocando el envenenamiento del catalizador y su consecuente desactivación. Una alternativa a esta

situación, es el agregado de co-reactivos que, además de ayudar a bajar el contenido de oxígeno, proporcionen hidrógeno. Entre las mejores opciones de co-alimentación podemos encontrar a la familia de los plásticos por sus largas cadenas ricas en carbono e hidrógeno. Además, la posibilidad de utilizar residuos plásticos contribuye a dar solución a la problemática de la disposición y tratamiento de este tipo de desechos.

La técnica de co-pirólisis (biomasa + plásticos) produce un efecto sinérgico entre los co-reactivos debido al aumento de la relación H/Cef y a las consecuentes reacciones químicas que se producen entre ellos llevando a productos de gran interés, habiendo numerosos trabajos sobre estos temas [7,8]. Jin et al. [9] estudiaron la co-pirólisis de lignina con polímeros plásticos sin el uso de catalizadores, llegando a la conclusión de que se suprimió la producción de varios compuestos aromáticos mediante la adición de policarbonato (PC) o polietileno de baja densidad (PEBD), mientras que la formación de hidrocarburos aromáticos monoméricos se promovió notablemente durante la co-pirólisis de lignina con poliestireno (PS). En diversos estudios se concluye que el rendimiento de producto líquido con propiedades mejoradas, que se deriva de la co-pirólisis de la biomasa con plásticos, es mucho más alto que el de la pirólisis de biomasa sola.

Entre los catalizadores más ampliamente utilizados, los basados en zeolitas son particularmente atractivos debido al aumento del rendimiento a aromáticos.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la mejora del bio-oil obtenido por pirólisis térmica de biomasa, mediante la co-alimentación de PEBD y el uso de catalizadores; haciendo énfasis en la disminución de compuestos orgánicos oxigenados y el aumento de hidrocarburos aromáticos (HCA).

2. Experimental

2.1 Preparación de los catalizadores.

Los catalizadores empleados en este estudio fueron zeolita ZSM-11 en forma protónica (H-ZSM-11) y clinoptilolita natural (ZN). La primera de ellas, con relación Si/Al=17 se obtuvo por síntesis hidrotérmica utilizando sílice como fuente de silicio, aluminato de sodio como fuente de aluminio y TBAOH (hidróxido de tetrabutilamonio) como agente plantilla. El producto final se filtró, lavó con agua destilada y secó a 100 °C. Luego se desorbió en flujo de N₂ (20 ml/min) a temperatura programada (10 °C/min) hasta 500 °C durante 8 h. Posteriormente se calcinó en atmósfera oxidante a 500 °C por 12 h para

obtener la expresión Na-ZSM-11. La forma amonio del catalizador (NH₄-zeolita) se preparó por intercambio iónico con una solución de cloruro de amonio 1M a 80 °C durante 40 h. A partir de esta expresión se desorbió en corriente de N₂ y calcinó a 500 °C por 8 h para obtener la forma protónica H-ZSM-11.

La ZN, por su parte, fue provista por Compañía Minera Argentina y se utilizó sin ningún tratamiento previo.

2.2 Caracterización de los catalizadores

Las zeolitas fueron caracterizadas por medio de Difracción de Rayos X de polvos (Difractómetro Philips PW 3020 empleando radiación CuK α de longitud de onda 0.1542 nm) para la confirmación de estructura y la determinación de cristalinidad. Los datos de difracción se recogieron entre $2\theta = 5-60^\circ$, a intervalos de $0,1^\circ$ y velocidad de $2^\circ/\text{min}$. El área superficial se determinó por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) en un equipo Pulse Chemisorb 270 de Micromeritics con absorción de N₂ a 77 K. Los análisis de infrarrojo (FTIR) se realizaron en un espectrómetro JASCO 5300 a los efectos de identificar y cuantificar sitios ácidos del material zeolítico, para tal fin se les adsorbió a las muestras piridina al vacío a temperatura ambiente y desorbió a 400 °C y 10^{-4} Torr, empleando una celda termostatazada con una ventana de CaF₂ conectada a una línea de vacío. El número de sitios ácidos de Brønsted y Lewis fue calculado con la máxima intensidad de las bandas de absorción a 1545 cm^{-1} y $1450-1460\text{ cm}^{-1}$. La relación molar Si/Al de la zeolita ZSM-11, así como la composición estructural de la ZN fueron determinadas por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) en un equipo Varian 715ES.

2.3 Caracterización de la alimentación

La biomasa de partida (cáscaras de maní) fue provista por la empresa Lorenzatti, Ruetsch y Cia., Ticino, Córdoba, Argentina. La misma, pasó por un proceso de lavado con agua, secado en estufa a 105 °C hasta peso constante, molido y tamizado para lograr un tamaño de partícula de diámetro inferior a 3,5 mm (ASTM E-11/95). El polímero utilizado en este trabajo fue PEBD comercial con un índice de fluidez (determinado como la cantidad de polímero extruido a través de una matriz de 1 mm a 190 °C, bajo un peso de 2,16 kg y durante 10 min) de $0,7\text{ g} \cdot 10\text{ min}^{-1}$ y una densidad de $0,92\text{ g/cm}^3$.

Mediante el empleo de una termobalanza modelo TGA/SDTA851e/SF/1100°C Mettler Toledo, se estudió el comportamiento térmico tanto de la biomasa como del plástico y de su mezcla en

proporción 1/1, en atmósfera inerte desde temperatura ambiente hasta 600 °C.

2.4 Sistema de reacción

El sistema consistió en un reactor tubular de lecho fijo de vidrio de 29 cm de largo y 2,5 cm de diámetro, relleno 1/3 partes con partículas de cuarzo y depositando sobre éstas el catalizador, en el caso de reacciones catalíticas. El reactor operó a presión atmosférica, con un flujo de nitrógeno de 40 ml/min (Controlador de flujo másico El-Flow Base, Bronkhorst). Se utilizaron mezclas de polímero/biomasa en relación 1/1. La reacción se llevó a cabo a 500 °C durante 20 min. Las relaciones alimentación/catalizador utilizadas fueron 4/1.

Los productos líquidos (bio-oil) se obtuvieron por condensación de los vapores pirolíticos en su paso a través de una unidad de condensación a -15 °C. Los productos sólidos de la reacción se contabilizaron como residuos carbonosos, incluyendo restos de biomasa y el coque depositado sobre el catalizador. Los vapores no condensables se captaron en una unidad colectora de gases.

Luego de cada reacción, el lecho catalítico se calcinó a 500 °C para determinar la cantidad y eliminar el coque depositado en el catalizador y proceder a su reactivación para uso posterior.

2.5 Análisis de productos de reacción

Los productos de reacción líquidos y gaseosos se analizaron en un Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar ZB-1 de 30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro. La identificación de los compuestos se realizó en un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 580 acoplado a un espectrómetro de masas Perkin Elmer Clarus SQ 8 S, con una columna Elite-5MS.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados sobre los materiales catalíticos utilizados en este trabajo. Por XRD y FTIR se pudo determinar que no se produjeron modificaciones estructurales de la matriz ZSM-11 luego de los diferentes tratamientos térmicos y químicos realizados con la finalidad de incorporar el catión H⁺. La identificación y caracterización de la zeolita natural se realizó por ICP y XRD. Los resultados determinaron que el principal constituyente de la zeolita natural es la clinoptilolita, con 4,7% de Al, 1,8% de Na, 4,4% de Fe, 29,6% de Si, 0,19% de Ca y 1,6% de K.

La clinoptilolita es un aluminosilicato hidratado

de estructura cristalina tridimensional microporosa, cuya fórmula se plasma en la Ecuación (1), donde $0 < x < 3$ y el contenido de Na, $K > Ca$.

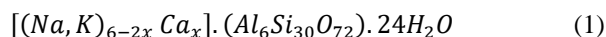


Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.

| | Si/Al | | Á.Sup. ^a | Crist. ^b | B/L ^c |
|---------|-------|-----|---------------------|---------------------|------------------|
| | ICP | BET | (m ² /g) | (%) | (mmol/g) |
| HZSM-11 | 18,0 | 392 | | >98 | 2,58 |
| ZN | 6,29 | 29 | | -- | 0,29 |

^a Área Superficial, ^b Cristalinidad, ^c Brönsted/Lewis.

Reacciones de descomposición, cinética de procesos pirolíticos y estabilidad térmica de materiales lignocelulósicos y plásticos en general, se estudian habitualmente mediante análisis termogravimétricos (TGA) [10,11]. Las curvas de TG y DTG de biomasa (BIO), PEBD y mezcla de ambos en relación 1:1 (PEBD+BIO) se muestran en las Figuras 1 y 2. La pérdida de masa observada en las curvas de BIO y de PEBD+BIO por debajo de los 100 °C se atribuye al contenido de humedad de la biomasa. Por encima de los 200 °C comienza la descomposición de las hemicelulosas. El pico principal en la curva DTG de BIO se debe a la despolimerización de la celulosa y se observa entre los 270-400 °C [12]. Si bien las ligninas se descomponen en un amplio rango de temperaturas, el segundo pico de esta curva ocurre superados los 500 °C y se atribuye a la conversión de la lignina. Como se puede apreciar, el plástico posee mayor estabilidad térmica que la biomasa dado que más del 50% de esta última se descompone a temperaturas alrededor de los 400 °C, antes de que comience la degradación del plástico. En el caso del PEBD, la temperatura de máxima pérdida de masa se registra a los 475°C. Prácticamente no hubo residuos (<1%) para el caso de PEBD y BIO.

En relación a la mezcla PEBD+BIO, el proceso de desvolatilización se produce en dos etapas, con picos alrededor de los 350 °C y 460 °C. El primero se asocia al inicio de descomposición de celulosas y hemicelulosas, con una pérdida del 23% de la masa y el segundo a la de plástico y ligninas. Una masa residual del 6% se obtuvo con la mezcla, superior a lo obtenido con los componentes individuales, lo que demuestra interacción entre ambos.

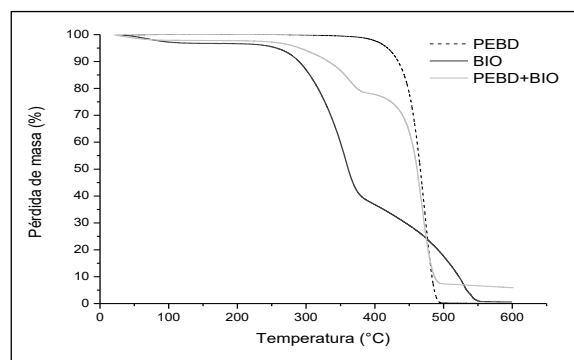


Figura 1. Análisis termogravimétrico.

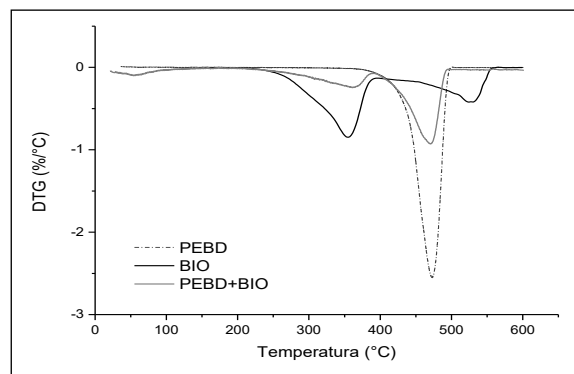


Figura 2. Derivada primera de TGA.

El estudio de los beneficios de la incorporación de plástico y/o zeolitas en la pirólisis de cáscaras de maní se comenzó analizando los rendimientos (%p/p) hacia los productos líquidos, los productos gaseosos y los residuos carbonosos obtenidos. La Figura 3 muestra los rendimientos de las diferentes fracciones con las distintas alimentaciones en ausencia de catalizador. Si bien el rendimiento de bio-oil es menor en la co-pirólisis respecto a la pirólisis de la biomasa, el líquido obtenido presenta mejores características, en cuanto a su composición.

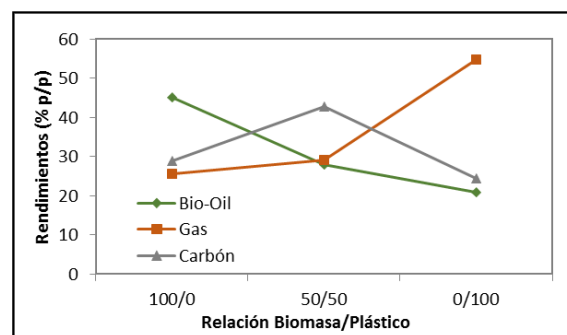


Figura 3. Rendimientos obtenidos en la pirólisis térmica de biomasa, plástico y co-pirólisis de ambas alimentaciones.

La formación de gases no condensables se ve favorecida frente a los líquidos durante el proceso de co-pirólisis, lo que conduce a rendimientos de gases ligeramente más altos (cerca del 29% p/p). Se manifiesta también una tendencia de aumento

de la cantidad de carbón durante la co-pirólisis, esto puede deberse a la combinación de residuos sólidos generados por la biomasa (alrededor del 30% p/p) y los residuos carbonosos generados por los plásticos, que tienen una menor proporción de materia volátil y mayor porcentaje de carbono fijo, (fenómeno observado mediante TG). Este comportamiento se puede mejorar con el agregado de un catalizador que reduce la formación de residuos sólidos en hasta un 60%, tal como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Rendimientos a bio-oil, gas y carbón en reacciones catalíticas.

| | Bio Oil ^a | Gas ^a | Carbón ^a |
|----------------|----------------------|------------------|---------------------|
| Biomasa | 45,24 | 25,73 | 29,02 |
| Co-pirólisis | 27,99 | 29,19 | 42,82 |
| Cop. + ZN | 20,05 | 35,55 | 44,40 |
| Cop. + HZSM-11 | 45,33 | 37,48 | 17,19 |

^aExpresados en %p/p.

Uno de los beneficios del agregado de plásticos a la pirólisis de biomasa, es la reducción de componentes oxigenados contenidos en el bio-oil. Con respecto a la reacción puramente térmica, la adición de PEBD produce una disminución del 25% de componentes orgánicos oxigenados y su correspondiente aumento a productos del tipo hidrocarburos (Fig. 4). Si a su vez se realiza una reacción de co-pirólisis catalizada, la desoxigenación asciende a un 43% y un 48% con la HZSM-11 y con la zeolita natural, respectivamente; incrementando de esta manera el valor del bioaceite. Las zeolitas son activas a través de sus sitios ácidos los cuales, mediante un mecanismo ión carbonio, promueven desoxigenación, descarboxilación y descarboxilación de los constituyentes del bio-oil, así como también craqueo, oligomerización, alquilación, isomerización y aromatización [13]. La levemente mayor desoxigenación observada al emplear la ZN se podría adjudicar a la menor relación B/L observada en este material (Tabla 1).

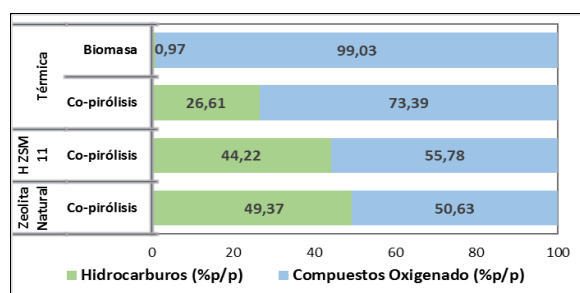


Figura 4. Reducción de componentes orgánicos oxigenados en el bio-oil.

En cuanto a la distribución de los hidrocarburos del bio-oil se puede notar un aumento significativo en la selectividad a hidrocarburos aromáticos con el agregado de catalizadores a la co-pirólisis. Produciendo un incremento del 5% al emplear la zeolita natural y un 18% con la HZSM-11, como se puede observar en la Figura 5.

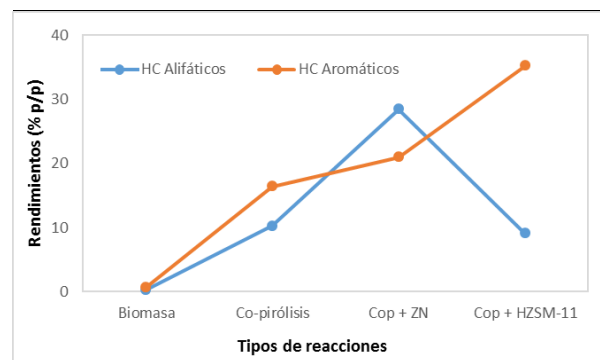


Figura 5. Distribución de hidrocarburos en el bio-oil en función del tipo de reacción.

La formación de compuestos aromáticos, en especial la obtención de aromáticos monocíclicos; tales como benceno, tolueno y xileno (BTX), son de gran relevancia industrial. La selectividad a estos compuestos aumenta considerablemente en la co-pirólisis, pasando de tener en la pirólisis térmica de la biomasa 0,7% p/p de BTX, a un 8 % en el bio-oil de la reacción co-alimentada. Lo que significa un 49% de selectividad a BTX dentro del 26,6% de los hidrocarburos obtenidos en la co-pirólisis térmica. A su vez, tal como se muestra en la Tabla 3, con el agregado del catalizador HZSM-11 a la co-pirólisis, se produce un 33,2% de BTX en el bio-oil, correspondiente a un 94,5% de selectividad dentro de los hidrocarburos obtenidos en el líquido. El efecto sinérgico entre selectividad de forma y acidez presente en la zeolita HZSM-11 favorece la producción de este tipo de compuestos. Corma y col. [14] proponen que las olefinas de más de cuatro átomos de carbono del bio-oil son productos de la desoxigenación inicial, craqueo y oligomerización de los componentes oxigenados de la alimentación sobre zeolitas ácidas, que sufren luego reacciones de aromatización, incluyendo ciclización, transferencia de hidrógeno, alquilación e isomerización para generar hidrocarburos aromáticos.

Desde un punto de vista fisicoquímico, el bioaceite es un líquido de color marrón oscuro, con un pH ácido debido a la presencia de ácidos carboxílicos y fenoles. La composición típica de un bio-oil se caracteriza por contener un 20-30% en peso de agua y un 70-80% en peso de compuestos

orgánicos polares entre los que destacan ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres y especies aromáticas. Un resumen con los componentes principales agrupados por familias se puede observar en la Tabla 3. La co-pirólisis produce un aumento ínfimo en los ácidos

carboxílicos (7%), pero una disminución considerable en el porcentaje de fenoles y furanos contenidos en bio-oil (34% y 54%, respectivamente), lo que conlleva a un aporte importante debido a que son compuestos indeseados para su aplicación energética.

Tabla 3. Distribución de productos en el Bio-Oil en %p/p.

| | | Biomasa | Co-pirólisis | Co-pirólisis + ZN | Co-pirólisis +HZSM- |
|---|---------------------------------------|---------|--------------|-------------------|---------------------|
| Flia. de HC | Alifáticos | 0,28 | 10,25 | 28,44 | 9,04 |
| | Aromáticos | 0,69 | 16,36 | 20,93 | 65,18 |
| | <i>Selectividad a BTX^a</i> | - | 49,02 | 49,25 | 94,49 |
| Familia de componentes orgánicos oxigenados | Ácidos | 31,48 | 33,91 | 18,85 | 33,51 |
| | Alcoholes | 24,02 | 15,63 | 18,95 | 12,07 |
| | Aldehídos | 1,51 | 2,42 | 1,43 | 1,14 |
| | Amidas | 0,43 | 0 | 0 | 0 |
| | Aminas | 10,83 | 0 | 0 | 0 |
| | Cetonas | 6,30 | 10,31 | 4,4 | 6,84 |
| | Ésteres | 0,09 | 2,23 | 0,07 | 1,18 |
| | Éteres | 0,25 | 0 | 0 | 0 |
| | Fenoles | 21,55 | 7,5 | 10,59 | 0,27 |
| | Furanos | 2,56 | 1,41 | 1,33 | 0,78 |

^a Selectividad en relación al total de HCA en el Bio-Oil.

4. Conclusiones

La co-pirólisis de PEBD y cáscaras de maní demostró un importante aumento en la producción de hidrocarburos aromáticos, en detrimento de la generación de compuestos oxigenados, en relación a las pirólisis de los componentes individuales. Los mejores valores se encontraron con el empleo de la zeolita natural. Si bien la selectividad hacia BTX fue del 95% sobre la zeolita HZSM-11, la producción total de hidrocarburos fue 5,2% más alta cuando las reacciones se realizaron sobre clinoptilolita. La reducción de componentes del tipo fenoles y furanos fue considerable en el proceso de co-pirólisis, llegando a valores del 99% y del 69%, respectivamente, en reacciones catalizadas con HZSM-11. De esta manera, con el agregado de una co-alimentación, se puede obtener un bio-oil con mejores características para su utilización.

5. Agradecimientos

Las autoras desean agradecer a UTN (UTN4333) y a Mincyt Córdoba (PIOdo 2015). A CONICET y a UTN: M. Renzini, C. Saux, L. Pierella, M. Rocha, C. Fermanelli.

6. Referencias

[1] X. Zhang, H. Lei, S. Chen, J., *Green Chem*, 18 (2016) 4145-4169.
 [2] J. Martinetto. (2017) Cámara Argentina del Maní. XXXII Jornada Nacional del Maní. Web: <http://www.ciabrera.com.ar>.

[3] *El Balance de la Economía Argentina*. Bolsa de Comercio de Córdoba (2006). Cap. 15: Encadenamiento Productivo del Maní. Web: <http://www.bolsacba.com.ar>.
 [4] E. Taarning, C.M. Osmundsen, X. Yang, B. Voss, S.I. Andersen, C.H. Christensen, *Energy Environ*, 4 (2011), 793-804.
 [5] T. Carlson, Y. Cheng, J. Jae, G. W. Huber, *Energy Environ*, 4 (2011) 145-161.
 [6] Y.T. Cheng, Z. Wang, C.J. Gilbert, W. Fan, G.W. Huber, *Angewandte Chemie*, 51 (2012) 11097-11100.
 [7] Y. Xue, S. Zhou, R. Brown, A. Kelkar, X. Bai. *Fuel*, 156 (2015), 40-46.
 [8] H. Li, X. Jiang, H. Cui, F. Wanga, X. Zhang, L. Yang, C. Wang. *J. Anal Appl. Pyrolysis* 115 (2015), 37-42.
 [9] W. Jin, D. Shen, Q. Liu, R. Xiao, *Polym. Degrad. Stabil.*, 133 (2016), 65-74.
 [10] S. Wang, B. Ru, H. Lin, W. Sun. *Fuel*, 150 (2015) 243-251.
 [11] S.D. Gunasee, B. Danon, J.F. Görgens, R. Mohee, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 126 (2017) 307-314.
 [12] H. Bockhorn, J. Hentschel, A. Hornung, U. Hornung, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 3043-3051.
 [13] S. Vitolo, B. Bresci, M. Seggiani, M. Gallo, *Fuel* 80 (2001) 17-26
 [14] Corma, A., Huber, G., Sauvanaud, L., O'Connor, P. *J. Catal.* 247 (2007) 307-327.

ESTUDO DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS IMPREGANDOS COM Co E Ni NA REAÇÃO DE HIDRODESÓXIGENAÇÃO DO BIO-ÓLEO

Karen A. Resende, Daniela Zanchet

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, caixa postal 6154, Campinas Brasil/SP

**E-mail: karen_resende@yahoo.com.br*

Resumo

Um processo de melhoramento do bio-óleo que vem sendo amplamente estudado é a reação catalítica de hidrodessoxigenação (HDO). Nesse processo, usa-se o hidrogênio para reduzir o alto teor de oxigênio do bio-óleo e, assim, aumentar a sua estabilidade. Diversos metais são estudados como fase ativa nesse processo. Além do metal ativo, o suporte também possui um papel fundamental nessa reação, já que o mesmo pode ser responsável pela ativação dos compostos oxigenados. Entretanto, para que essa ativação aconteça de maneira adequada, é importante que o suporte apresente as características apropriadas. Nesse trabalho estudou-se catalisadores impregnados com Ni e Co em suportes óxidos nanoestruturados (CeO_2 e V_2O_5) frente à reação de HDO. Utilizou-se anisol como composto modelo do bio-óleo. As amostras suportadas em cério se mostraram mais seletivas para produtos desoxigenados do que as amostras suportadas em vanádio. Co/CeO_2 e Ni/CeO_2 quando reduzidos a 300°C ao invés de 500°C se mostraram mais estáveis durante a reação de HDO do anisol. Esses comportamentos podem estar relacionados à presença de uma fase parcialmente oxidada do metais de transição.

Palavras chave: HDO, Hidrodessoxigenação catalítica, Anisol, cobalto, níquel, óxidos de vanádio, óxidos de cério.

Abstract

A bio-oil improvement process that has been extensively studied is the catalytic hydrodeoxygenation (HDO) reaction. In this process, hydrogen is used to reduce the high oxygen content of the bio-oil and thus increase its stability. Several metals are studied as the active phase in this process. Besides the active metal, the support also has a fundamental role in this reaction, since it is responsible for the activation of oxygenated compounds. However, for this activation to take place properly, it is important that the carrier has the appropriate characteristics. In this work, Ni and Co were impregnated studied on different carriers (CeO_2 and V_2O_5). These catalysts were tested on the HDO reaction using anisole as a model compound of the bio oil. The cerium-supported samples were more selective for deoxygenating products than the cerium-supported. Co/CeO_2 and Ni/CeO_2 when reduced to 300°C were shown to be more stable during the HDO reaction of the anisole. These behaviors may be related to the presence of the transition metal oxide phase.

Keywords: HDO, catalytic hydrodeoxygenation, anisole, cobalt, nickel, vanadium oxides, cerium oxides.

1. Introdução

O uso de fontes renováveis de energia tem sido incentivado em todo o mundo como uma forma de diminuir os problemas ambientais, como o efeito estufa, além de diversificar a matriz energética e, com isso, obter uma maior segurança e estabilidade nos preços do petróleo. Um combustível renovável de origem vegetal que vem sendo bastante estudado é o bio-óleo, que pode ser produzido via pirólise ou liquefação da biomassa [1]. No entanto, devido às suas características físico-químicas e especialmente à sua instabilidade, essa mistura não pode ser usada diretamente como combustível. As características desfavoráveis do bio-óleo tornam necessária a realização de um processo de melhoramento (*upgrading*) do mesmo, para que suas propriedades sejam mais próximas dos combustíveis obtidos do petróleo. Um processo de melhoramento do bio-óleo que vem sendo amplamente estudado é a reação catalítica de hidrodesoxigenação (HDO) [2,3]. Nesse processo, usa-se o hidrogênio para reduzir o alto teor de oxigênio do bio-óleo e, com isso, aumentar a sua estabilidade. [3]. Devido à rica composição do bio-óleo, um número significativo de estudos tem optado pelo uso de compostos modelo para compreender o mecanismo reacional da reação de HDO [4,5]. Um dos principais mecanismos da reação de HDO mecanismo é bifuncional, através de um sítio metálico, que promove a hidrogenação/ desidrogenação, e um sítio ácido que adsorve o composto -oxi e promove as reações de HDO e hidrogenação. Para a reação de HDO do fenol na fase gasosa, por exemplo, Pt, Pd e Rh favorecem a hidrogenação do anel aromático, enquanto a reação de desidroxilação direta do fenol seguida da hidrogenólise é favorecida por metais mais oxofílicos como, por exemplo, Ru, Co e Ni[4].

Os suportes possuem um papel importante durante o processo reacional de HDO, já que além de participarem diretamente no mecanismo bifuncional, eles podem ajudar a promover uma melhor dispersão e estabilidade da fase ativa. De Souza et al.[2] mostraram que suportes redutíveis que apresentam sítios oxofílicos ao redor do perímetro das partículas metálicas favorecem a reação de desoxigenação, por exemplo ZrO_2 ou TiO_2 . Entretanto, uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio, como é o caso do CeO_2 , promove uma melhor estabilidade durante os testes de longa duração. Neste contexto, além de CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 e SiO_2 que são os suportes mais tradicionais, outros óxidos podem ser promissores para a reação de HDO, como por

exemplo V_2O_3 , devido às vacâncias de oxigênio presentes nesse material. Esse óxido possui uma alta mobilidade de oxigênio superficial, dependendo da sua morfologia e estado de oxidação. Até o presente momento, poucos trabalhos vêm se dedicando ao estudo de óxido de vanádio como suporte. Assim, o presente trabalho visa à síntese de catalisadores a base de níquel e cobalto suportados sobre nanoestruturas de óxido de cério e de óxido de vanádio. Inicialmente, estudamos a síntese do V_2O_5 e sua estabilidade em meio redutor. Na seqüência, focamos na compreensão dos aspectos fundamentais que governam a atividade/seletividade das estruturas dos determinados óxidos e sua interface com partículas de Ni e Co para desoxigenação do bio-óleo a partir da reação de HDO utilizando anisol como composto modelo.

2. Experimental

2.1.Preparação dos catalisadores

Para preparação do V_2O_5 utilizou-se a metodologia proposta por Mjejri et al. [6]. Inicialmente, metavanadato de amônio (NH_4VO_3) (2,924 g) foi adicionado a 250 mL de etilenoglicol ($H_6C_2O_2$). A mistura resultante foi aquecida a $110^\circ C$ com agitação contínua, o que gerou um gel amarelo. Em seguida, esse material foi aquecido a $160^\circ C$ durante 1 h, o que gerou oglicolato de vanádio (VEG). Em seguida, o VEG foi calcinado a $500^\circ C$ por 2h em fluxo de ar (100mL/min). No caso do óxido de cério, foi utilizada amostra comercial (Sigma Aldrich 700290- partículas < 50 nm).

Os dois suportes (V_2O_5 e CeO_2) foram impregnados com 10% em massa de metal (Ni ou Co), por impregnação incipiente com soluções aquosa dos nitratos correspondentes, $Ni(NO_3)_2$ e $Co(NO_3)_2$. O material foi seco a $80^\circ C$ durante 12h e depois calcinado em fluxo de ar de 100 mL/min a $400^\circ C$ por 2 h. Os seguintes catalisadores foram estudados: Ni/ CeO_2 , Co/ CeO_2 , Ni/ V_2O_5 e Co/ V_2O_5 , todos com 10 % em massa de metal.

2.2.Caracterização

As áreas de superfície BET e os volumes de poro das amostras foram medidos usando um analisador Micromeritics ASAP 2020 por adsorção de nitrogênio. As medidas de difração de raios-X in situ (XRD) foram realizadas na linha de luz XPD no Laboratório Brasileiro de Luz Synchrotron (LNLS), Campinas-SP, Brasil, utilizando radiação com comprimento de onda de

1,5498 Å (8,17 keV). As amostras em pó foram colocadas em um forno compatível com os experimentos de difração na geometria θ - 2θ e o sinal difratado foi medido com um detector linear Mythen - 1K (Dectris) instalado a 1 m do forno. As amostras foram submetidas aos seguintes tratamentos: temperatura de 500°C, taxa de 10°C/min, 100mL/min de hidrogênio diluído (5% H₂). O tamanho médio dos domínios cristalinos das diferentes fases foram estimados pela largura dos picos utilizando a equação de Scherrer.

2.3. Testes catalíticos

A avaliação do desempenho catalítico frente à reação de HDO do anisol em fase vapor foi realizada em reator tubular de quartzo de leito fixo (diâmetro interno de 12.7 mm) acoplado a um cromatógrafo em fase gasosa. Foram utilizados 50mg de catalisador, com alimentação de anisol igual 1mL/h, através de bomba injetora e 70ml/min de H₂ puro. Os testes catalíticos foram realizados a 200°C e pressão ambiente. Previamente aos testes catalíticos, as amostras foram reduzidas a 300 ou 500 °C em 100 ml/min de H₂ diluído (10% em N₂). A distribuição dos produtos foi calculada utilizando o número de mols de carbono presentes no hidrocarboneto dividido pelo número de mols de carbono consumidos.

3. Resultados e discussão

3.1. Suporte V₂O₅

A formação do suporte de óxido de vanádio foi acompanhado por XRD *in situ*. O glicolato de vanádio foi aquecido a 500°C por 1h (10°C/min) sob fluxo de ar. De acordo com os dados obtidos (não apresentado), inicialmente o material apresenta picos largados de difração, relativos a fase VEG [6]. Com o aumento da temperatura, ocorre uma transição de fase, sendo que os picos referentes a fase cristalina de V₂O₅ (ICSD- 15798) podem ser claramente identificados em aproximadamente 300°C. A medida que a temperatura aumenta, ocorre o estreitamento dos picos mostrando um aumento dos domínios cristalinos formados. Ao final da calcinação, o V₂O₅ formado apresentou tamanho de cristalito de ~ 100nm e área superficial de 24 m²/g. De acordo com Mjeri *et al.*[6] a fase V₂O₅ fica estável após a calcinação em 500°C sob fluxo de ar. Comparativamente, o óxido de cério comercial utilizado apresenta estrutura típica da fluorita (ICSD-72155), com tamanho de cristalito 30 nm e área superficial de 60 m²/g.

A estabilidade do material calcinado (V₂O₅) em atmosfera redutora (5% H₂/He) foi avaliada por XRD *in situ*, aquecendo o material calcinado até 500°C. A Figura 1 mostra os perfis obtidos. Inicialmente a amostra apresenta apenas a presença da fase cristalina V₂O₅. Quando a amostra atinge 500°C observa-se o início do processo de redução do óxido de vanádio, com o aparecimento dos picos relativos as fases V₂O₄ e V₂O₃ (ICSD-1473) [7,8] após 3h nestas condições. Os tamanhos de cristalito formados foram V₂O₄(~ 100 nm) e V₂O₃ (~20 nm).

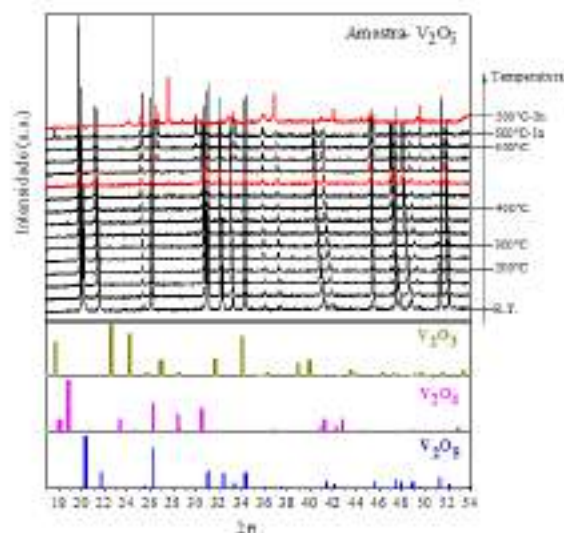


Figura 1. XRD *in situ* da amostra calcinada durante o processo de redução. Condições: T-500°C, 10°C/min, 100mL/min de hidrogênio diluído (5% H₂).

3.2. Catalisadores impregnados (Ni e Co) para a reação de HDO

Assim como o suporte V₂O₅, os catalisadores a base de Ni e Co suportados em CeO₂ e V₂O₅ foram submetidos ao tratamento redutivo durante a análise de XRD *in situ*. Inicialmente, todos os catalisadores apresentaram a presença dos óxidos referentes aos metais impregnados, i.e., NiO (ICSD-9866) ou Co₃O₄ (ICDS-63165).

Para as amostras contendo NiO, a comparação do tamanho dos domínios cristalinos mostram que NiO está mais disperso no óxido de cério (18nm) do que no óxido de vanádio (30 nm). Isso pode estar relacionado as diferenças em áreas superficiais dos dois materiais.

Para a amostra Ni/V₂O₅ os dados de XRD *in situ* (Figura 2) mostraram que em torno de 300°C ocorre o aparecimento de picos relativos a fase V₄O₉, o que indica a redução do V₂O₅. Após chegar a 500°C a fase V₂O₅ desaparece, dando lugar para a fase V₂O₃, sem crescimentos

significativo dos domínios cristalinos. Em torno de 400°C observou-se o aparecimento da fase relativa ao Ni metálico (ICSD-260169). O tamanho médio do cristalito de níquel metálico foi de 28nm. Para a amostra Ni/CeO₂, os dados de XRD *in situ* (não mostrados), mostram que a fase NiO permanece inalterada até 260°C; em torno dessa temperatura observa-se o aparecimento de picos relativos ao Ni metálico. Não se observou a mudança de fase do óxido de cério (ICSD-72155). Os cálculos do tamanho de cristalito indicaram a formação de partículas de níquel metálico com 26nm ao final do tratamento redutivo. Não foi observada mudança considerável na cristalinidade do CeO₂. Comparando as amostras, a temperatura mais elevada de redução do Ni observada para o catalisador Ni/V₂O₅ é uma indicação da forte interação que ocorre entre o níquel e o óxido de vanádio. Entretanto, é interessante notar que ambos os catalisadores apresentaram domínios cristalinos de Ni metálico de tamanhos similares ao final da redução.

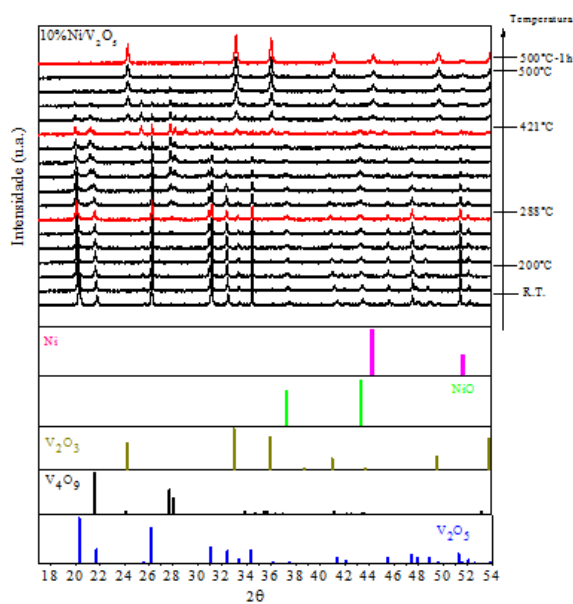


Figura 2. XRD *in situ* da amostra 10% Ni/V₂O₅ durante o processo de redução. Condições: T-500°C, 10°C/min, 100mL/min de hidrogênio diluído (5% de H₂).

Para o Co/V₂O₅, inicialmente observa-se a presença da fase Co₃O₄ e da fase V₂O₅ (Figura 3). Em torno de 300°C observou-se a formação da fase CoV₂O₃ como indicado por Sureshet al. [9], com picos em 2θ=27.4°, 28.6°, 29.2° e 32.8°. Após a redução a 500°C notou-se a presença de fases do vanádio com um menor número de oxidação (V₂O₃ e V₃O₄) e o desaparecimento da fase CoV₂O₃. Não se observou o aparecimento claro dos picos relativos a fase metálica do

cobalto, indicando uma alta dispersão. Para a amostra Co/CeO₂, os dados de XRD *in situ* (não mostrados) mostraram o aparecimento dos picos de difração referentes a fase CoO (ICSD 9865) em torno de 250°C, que evoluiu para a formação da fase metálica do cobalto (ICSD 52934) em 350°C. O tamanho médio dos cristais finais de cobalto foram de 25nm nesta amostra.

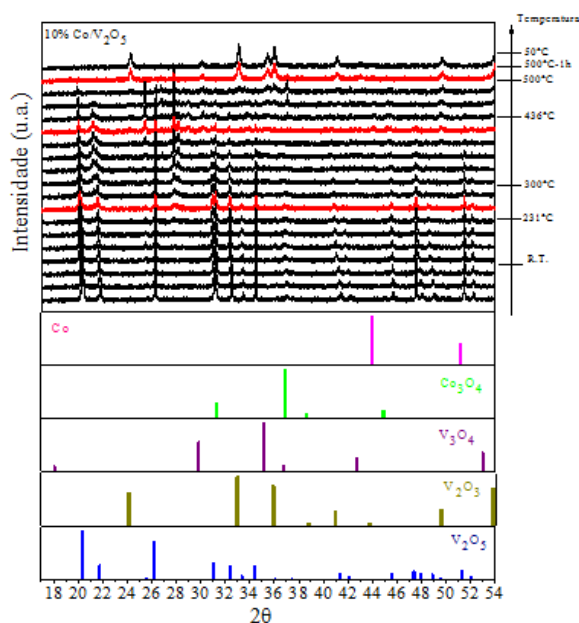


Figura 3. XRD *in situ* da amostra 10% Co/V₂O₅ durante o processo de redução. Condições: T-500°C, 10°C/min, 100mL/min de hidrogênio diluído (5% de H₂).

3.3 Reações de Hidrodesoxigenação (HDO)

Os testes catalíticos de HDO de anisol foram realizados com os catalisadores Ni/CeO₂, Co/CeO₂, Ni/V₂O₅ e Co/V₂O₅ pré-reduzidos a 300 ou 500 °C. A Figura 4 apresenta os dados de distribuição de produtos gasosos observados (conversão abaixo de 15%). De acordo com a literatura [10, 11], a formação de ciclohexano a baixas temperaturas indica que a reação de HDO de anisol em catalisadores metálicos inicialmente leva a desmetilação e em seguida o produto é hidrogenado, eventualmente sofrendo hidrogenólise com a formação de produtos de cadeia menores. A reação de HDO direta também pode ser favorecida em alguns casos, o que poderia minimizar a fração de produtos hidrogenados. Yang et al. [11] sugeriram que essas duas principais rotas de HDO do anisol estão relacionadas com a configuração de adsorção do reagente na superfície do catalisador.

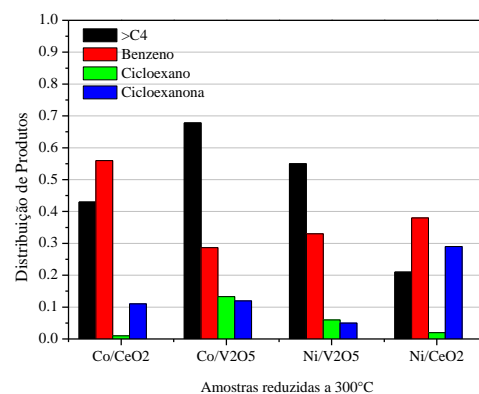
Para as amostras reduzidas a 300°C (Figura 4A), os principais produtos obtidos foram benzeno,

cicloexano, cicloexanona (ONA) e hidrocarbonetos de cadeia menor. A seguinte ordem para a formação de benzeno (produto desoxigenado) foi observada: $\text{Co/CeO}_2 > \text{Ni/CeO}_2 > \text{Ni/V}_2\text{O}_5 > \text{Co/V}_2\text{O}_5$. Os metais suportados em vanádio favorecem a hidrogenólise com a formação de produtos leves (C4), principalmente o $\text{Co/V}_2\text{O}_5$. Esse comportamento pode estar relacionado com a acidez característica do óxido de vanádio [2]. Para essa temperatura de redução, as amostras suportadas em óxido de cério foram mais seletivas para benzeno, o que pode estar relacionada com a alta mobilidade de oxigênio superficial associada ao óxido de cério. Além disso, de acordo com Yang et al. [11] uma forte interação metal-suporte reduz a capacidade hidrogenante do catalisador.

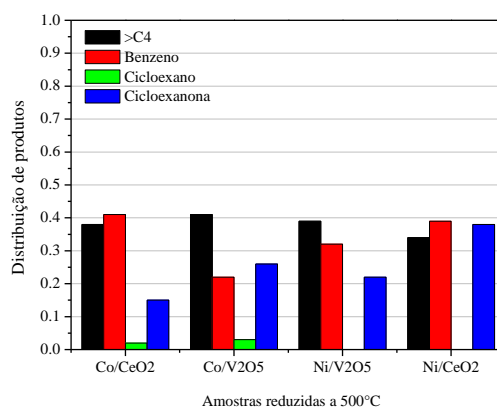
Quando os catalisadores foram reduzidos a 500°C , observa-se uma diminuição na seletividade a benzeno para quase todas as amostras (Figura 4B), com exceção do Ni/CeO_2 . Para o Ni/CeO_2 os dados de XRD *in situ* mostraram que todo o metal já está reduzido após o pré-tratamento a 300°C temperaturas, o que justificaria a semelhança entre os dois perfis de distribuição de produtos. [4]. Em geral, após a redução a 500°C , todas as amostras favoreceram a formação de cicloexanona. A presença de uma maior quantidade de metal reduzido favorece a hidrogenação do anel aromático [2]. Para as amostras suportadas em vanádio observou-se um diminuição na seletividade dos produtos com cadeia menor, após a redução a 500°C . Os dados de DRX *in situ* mostraram que o óxido de vanádio apresenta número de oxidação variável e uma variedade de estruturas geométrica, proporcionando diferentes características eletrônicas específicas. Algumas dessas, como o V_2O_3 e VO_2 apresentam características superficiais menos ácidas, o que contribui para evitar a formação de compostos menores. Além disso, dependendo da sua morfologia e estado de oxidação o óxido de vanádio (VO_x) possui uma alta mobilidade de oxigênio superficial, o que pode contribuir para o favorecimento da reação de desoxigenação.

Devido ao fato das amostras suportadas em óxido de cério terem se mostrado mais ativas, testes de estabilidade foram realizados com essas amostras. A Figura 5 apresenta a variação do número de mols de produto desoxigenado ao longo do tempo. As seguintes conversões foram observadas após 1h de reação a 200°C , redução a 300°C e utilizando a mesma massa de catalisador: $\text{Ni/V}_2\text{O}_5$ (8%), $\text{Co/V}_2\text{O}_5$ (4%), Ni/CeO_2 (15%) e Co/CeO_2 (14%).

Em geral, a amostra impregnada com cobalto foi mais estável do que a amostra impregnada com níquel.



(A)



(B)

Figura 4. Distribuição de produtos observada para as amostras após redução a (A) 300°C ; (B) 500°C . Condições gerais: 50mg de amostra; 100mg de quartzo; 1ml/h de anisol; 70mL/min de hidrogênio; temperatura reacional: 200°C . Dados coletados após 1h de reação.

De acordo com a Figura 5, Co/CeO_2 apresenta uma maior capacidade desoxigenante do que a amostra de Ni/CeO_2 . Teles *et al.* [4] também reportaram que a Co favorece a rota de HDO. De acordo com Teles *et al.* [4] a capacidade para desoxigenar os produtos aumenta na mesma ordem das energias de ligação do oxigênio atômico do grupo carbonilo com os metais. Os autores demonstraram que o Co apresenta uma ligação mais forte do oxigênio do grupo carbonilo ao metal do que o Ni, o que favorece a formação de produtos desoxigenados. A amostra de Co/CeO_2 reduzida a 300°C apresentou o maior potencial desoxigenante.

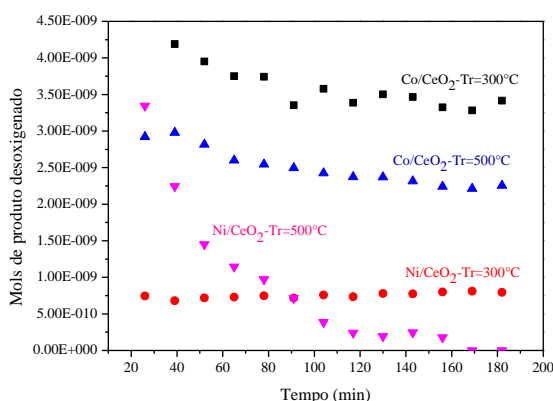


Figura 6. Mols de produtos desoxigenados formados para as amostras tratadas em diferentes temperaturas de redução (Tr). Condições gerais: 50mg de amostra; 100mg de quartzo; 1ml/h de anisol; 70mL/min de hidrogênio; temperatura reacional: 200°C.

Os dados de XRD *in situ* indicaram que o cobalto ainda se encontra oxidado após o pré tratamento a 300°C. Jenness e Vlachos [12] mostraram que a presença de RuO_x resultou em um aumento na seletividade na reação de hidrogenação do 5-hidroxiacetilfurfural e furfural a 2,5-dimetilfurano e 2-metilfurano, respectivamente. De acordo com os autores, o aumento na conversão e na seletividade está relacionado com a criação de "ilhas" de óxido de rutênio (RuO_x) sobre o catalisador Ru/C, o que acarreta na formação de um catalisador bifuncional, com características de metal (Ru) e ácido de Lewis (RuO_x). Esse comportamento comprova que uma molécula aromática torna-se mais nucleofílica na presença de sítios ácidos de Lewis, o que "ativa" e facilita um ataque eletrofílico. No caso desse trabalho, os resultados sugerem que a redução a temperatura mais baixa favorece a desoxigenação do anisol e a estabilidade do catalisador. Estudos mais aprofundados serão realizados através das técnicas de EXAFS *in situ* durante o processo reacional para melhor identificar o estado de oxidação dos metais.

4. Conclusões

As amostras suportadas em cério se mostraram mais seletivas para produtos desoxigenantes do que as amostras suportadas em vanádio, sendo a amostra mais seletiva o Co/CeO₂. Essa reatividade diferenciada pode ser atribuída à natureza oxofílica do cobalto e sua interação com o óxido de cério. Observou-se que as amostras (Co/CeO₂ e

Ni/CeO₂) reduzidas a 300°C se mostraram mais estáveis durante a reação de HDO do anisol. Esses comportamentos podem estar relacionados a presença da fase óxida dos metais de transição.

5. Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro (Procs. 406879/2013-3, 309373/2014-0) e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelo tempo de feixe na linha XPD.

6. Referências

- [1] Bridgwater, A. V. *Biomass and Bioenergy* 38 (2012) 68–94.
- [2] de Souza, P. M., Rabelo-Neto, R. C., Borges, L. E. P., Jacobs, G., Davis, B. H., Resasco, D. E., Noronha, F. B., *ACS Catal.* (2017), 2058–2073.
- [3] Bu, Q., Lei, H., Zacher, A. H., Wang, L., Ren, S., Liang, J., Wei, Y., Liu, Y., Tang, J., Zhang, Q., Ruan, R. *Bioresour. Technol.* 124 (2012) 470–477.
- [4] Teles, C. A., Rabelo-Neto, R. C., de Lima, J. R.; Mattos, L. V.; Resasco, D. E., Noronha, F. B. *Catal. Letters.* 146 (2016) 1848–1857.
- [5] Bui, V. N., Laurenti, D., Afanasiev, P., Geantet, C. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 239–245
- [6] Mjejri, I., Rougier, A., Gaudon, M. *Inorg. Chem.* 56 (2017) 1734–1741.
- [7] Mendiola, J., Casanova, R., Barbaux, Y. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 71 (1995) 249–261.
- [8] Ramana, C.V., Utsunomiya, S., Ewing, R.C., Becker, U. *Solid State Communications* 137 (2006) 645–649
- [9] Suresh, R., Giribabu, K., Manigandan, R., Munusamy, S., Praveen, K. S., S. Muthamizh, Stephen, A., Narayanan V. *Journal of Alloys and Compounds* 598 (2014) 151–160
- [10] Sankaranarayanan, T. M., Berenguer, A., Ochoa-Hernandez, C., Moreno, I., Jana, P., Coronado, J. M., Serrano, D. P., Pizarro, P., *Catalysis Today* 243 (2015) 163–172
- [11] Yanga, Y., Ochoa-Hernández, C., O’Shea V. A. P., Pizarro, P., Coronado, J. M., Serrano, D. P., *Applied Catalysis B: Environmental* 217 (2013) 170.
- [12] Jenness, G. R., Vlachos, D. G., *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 5938–5945.

CATALYTIC CRACKING OF OLEIC ACID ADSORBED ON H- AND Na-TYPE ZEOLITES

Jose F. Padilha^d, Jose G.A. Pacheco^{a*}, Bianca L. Santos^e, Marília R. Santos^a, Luiz A.M. Pontes^d, Roger Fréty^{b,c}

^aLaboratory of Refining and Cleaner Technology (LATECLIM), Department of Chemical Engineering, Center of Technology and Geosciences, Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, PE, Brazil.

^bInstituto de Química/ Universidade Federal da Bahia - UFBA, Salvador, Brasil

^cLaboratório de Bioenergia e Catálise – LABEC/Escola Politécnica/Universidade Federal da Bahia - UFBA, Salvador, Brasil

^dEscola Politécnica/Universidade Federal da Bahia - UFBA, Salvador, Brasil

^eUniversity of Salvador, UNIFACS, Salvador, BA, Brazil

*E-mail: jose.pacheco@ufpe.br ; geraldo.ufpe@gmail.com

Resumo

Neste trabalho foi estudado o craqueamento catalítico do ácido oleico (OA) como um composto modelo para simular o co-processamento de óleos vegetais em condições similares ao processo FCC de refino de petróleo. As reações foram realizadas a 650°C em um equipamento micropirólisisador na ausência e na presença de catalisadores HZSM-5, NaZSM-5, HY e NaY com relação mássica OA/catalisador= 10/1, com análise online dos produtos em um cromatógrafo GC/MS. A conversão de ácido oleico puro foi incompleta, enquanto que na presença de catalisadores foi quase total, resultando num aumento significativo da produção de hidrocarbonetos. O craqueamento do OA puro produziu principalmente 1-olefinas lineares, devido à reação de descarboxilação. O craqueamento na presença de catalisadores produziu principalmente aromáticos, e hidrocarbonetos mono insaturados e saturados. Hidrocarbonetos ramificados e saturados cíclicos, assim como os poliaromáticos foram produzidos mais nas zeolitas Y do que na ZSM-5, provavelmente devido ao maior diâmetro de poros da zeolita Y. As principais famílias de compostos oxigenados produzidos foram aldeídos, álcoois e ésteres.

Palavras chave: HZSM-5, HY, Craqueamento catalítico, FCC, Biocombustíveis.

Abstract

In this work the catalytic cracking of oleic acid (OA) was studied as a model compound to simulate the co-processing of vegetable oils under conditions similar to the of petroleum refining FCC process. The reactions were carried out at 650 ° C in a micro-pyrolysis apparatus in the absence and presence of HZSM-5, NaZSM-5, HY and NaY catalysts with mass ratio OA/catalyst = 10/1, with online analysis of the products in a GC/MS device. The conversion of pure oleic acid was incomplete, whereas in the presence of catalysts it was almost complete, resulting in a significant increase in the hydrocarbons production. Cracking of pure OA produced mainly linear 1-olefins, mainly due to the decarboxylation reaction. Cracking in the presence of catalysts produced significant amounts of aromatics, and saturated and mono-unsaturated hydrocarbons. Branched and cyclic saturated hydrocarbons as well as polyaromatics were produced more on Y zeolites than on ZSM-5, probably due to the larger pore diameter of the Y zeolite. The major families of oxygen compounds produced were aldehydes, alcohols and esters.

Keywords: HZSM-5, HY, Catalytic cracking, FCC, Biofuel.

1. Introduction

FCC is a catalytic process used to transform large molecules of petroleum feedstocks to lighter ones able to be added to gasoline, kerosene and diesel fuels. In recent years, different experiments have been performed to add to FCC petroleum cuts feeds containing oxygenated molecules obtained from biomass transformation such as bio-oil [1] and triglycerides [2]. Results showed that up to 10 wt % of oxygenated molecules can be added to petroleum cuts, without decreasing the yields of useful products. During cracking, FCC catalysts that contain as active solid phase zeolites with acidic sites of high strength are permanently deactivated and regenerated. The addition of oxygenated molecules during cracking seems ineffective to decrease to a large extent the life time of the catalysts. Therefore, it can be interesting to better study the degradation of oxygenated molecules under FCC-like conditions. Among the oxygenated compounds susceptible to be added to petroleum cuts, fatty acids have not been frequently considered as their amount is rather limited by comparison with petroleum one. In fact, fatty acids have been used in a more fundamental way to find out reaction mechanisms implied during triglyceride cracking. As fatty acids are often described as the primary compounds formed when triglycerides are decomposed, it could be interesting to understand what is the role of such fatty acids when triglycerides are added to petroleum cuts in a FCC process and verify if their presence modifies the process yields or the catalyst performance.

To simulate what can happen to fatty acid in FCC conditions, the present work studied the fast cracking of oleic acid, C18:1, in absence and/or in presence of H- and Na-type zeolites catalysts. Products were analyzed on line, giving emphasis to deoxygenated compounds. Oleic acid was chosen as it is the main fatty acid present in vegetable oils such as soybean oil, rapeseed and sunflower oils, plants with a permanent growing production.

2. Experimental

2.1 Catalysts

Starting catalysts samples were powdered form of $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ (Si/Al=15) and NH_4Y (Si/Al=6) materials from Zeolyst. These samples were heat treated at under air flow (50NmL/min/g of solid) at 600 °C for 3h with a heating rate of 10 °C min⁻¹ to generate HZSM-5 and HY, respectively. These new samples were then exchanged with an aqueous solution of sodium nitrate (5 mol/L)

during one hour, washed with deionized water to remove nitrate ions, dried at 110 °C and heat treated under air at 500 °C for 3 h. The exchange procedure was repeated three times. Final samples are referred to as NaZSM-5 and NaY. Oleic acid (99% Sigma Aldrich) was impregnated onto H- and Na-type zeolites (after a further drying at 110 °C) by dropping at ambient temperature micro amounts of the pure organic molecule under permanent manual mixing. A weight ratio oleic acid/catalyst of 1/10 was used. At the end of such impregnation, samples still presented their initial powder form. The impregnated materials are named thereafter OA/*, * representing H- or Na-type zeolite (Y or Z for ZSM-5).

2.2 Cracking experiments

Cracking experiments have been performed in a micro pyrolysis set up (CDS Analytical) described before [3]. Final cracking temperature was fixed at 650 °C, that is between the temperatures of feedstock and catalyst in the FCC riser [4]. This temperature was maintained for 15 seconds. Cracked products (up to 400) and untransformed feed were separated in a GC/MS device (Shimadzu QP 2010) with a DB-5MS column (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). GC program was carried out from 45°C to 280°C at a heating rate of 4 °C min⁻¹, with injector split ratio of 30:1. MS detector was set with interface at 290°C and ion source at 250°C, in scan mode with m/z between 40 and 400. Products were identified using NIST data library considering similarity higher than 90%. Identification of oxygenated compounds was more difficult, due to the huge number of products. But semi quantitative data were obtained by summing peak areas of specific molecules or molecules families as given by the software of the analytical system. A standard mixture of hydrocarbons (Sigma-Aldrich/ Supelco PIANO Mix, Bellefonte, PA, USA) was used for hydrocarbons identification. To classify the different families of compounds found in a total ion chromatogram (TIC) obtained after each cracking run, products were first separated between unidentified (NI), oxygenated (Ox) and deoxygenated molecules (HC). Deoxygenated molecules were further separated into saturated (Sat), mono unsaturated (Mono), poly unsaturated (Poly) and aromatic (Arom) compounds. Among saturated hydrocarbons and mono unsaturated compounds, linear (Lin), cyclic (Cycl) and ramified (Ram) molecules were further associated. Distribution between linear 1-olefins and olefins with internal C=C bond was also obtained, as well as distribution between aromatic molecules with a single benzene ring and

molecules with multiple benzene rings, generally fused rings. Finally, deoxygenated molecules were also associated in four families of hydrocarbons, C3-C4, C5-C7, C8 –C12 and C12+ to estimate an amount of products able to be directly added to current commercial fuels.

3. Results and discussion

3.1 Cracking of pure oleic acid

Total ion chromatogram (TIC) obtained after decomposition of oleic acid in absence of catalyst is shown in Figures 1 (A) and 2 (A). Figure 1 (A) can be divided in two main parts on the left and right sides of retention time equal to 40 min. In the left part, peaks of limited importance are observed, whereas in the right part, important products area is observed in which observable peaks due to C14, C16 and C18 fatty acids were identified. The major peak in this area is due to untransformed oleic acid. The presence of C16 and C14 fatty acids appears as an indication that under the present experimental conditions, cracking inside the carbon chain of oleic acid is possible, probably in beta position of carboxylic function, as seen before [5]. The left part of Figure 1(A) is mainly due to light products formed during cracking of oleic acid. Figure 2 (A) illustrates some details relative to products families found in the left part of TIC in Figure 1 (A). Together with carboxylic acids of rather short carbon chain (indicated by the arrows), other oxygenated compounds such as aldehydes (2-Decenal, 2,4-Decadienal and 2-Undecenal, for retention times close to 25.0, 27.1 and 28.7 min, respectively) are formed. But deoxygenated products such as mono and poly unsaturated linear hydrocarbons are also present (1-Dodecene, 1-Tridecene, 1-Tetradecene for retention times close to 22.4, 26.2 and 29.72, and 5-Dodecyne, at retention time ~ 23.7 min). Such results are in qualitative agreement with results of Asomaning *at al.* [6], using experimental conditions different from the present ones and of Lappi and Alen [7] using also micro pyrolysis set up to follow pyrolysis of sodium salts of fatty acids. The results of Table 1 demonstrate that the conditions used for the present experiments allowed to obtain only 4.3 % of deoxygenated and 60.1 % of oxygenated products. The remaining were unidentified products, but probably essentially oxygenated ones, as the main fraction of unidentified compounds appears in the right part of the TIC of Figure 1. The distribution of deoxygenated products after cracking in absence of catalyst will be discussed with the results obtained in presence of catalysts.

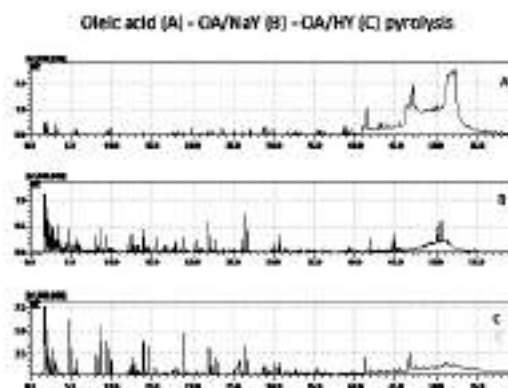


Figure 1. TIC of oleic acid decomposition at 650 °C, in absence of catalyst (A) or in presence of NaY (B) and HY (C).

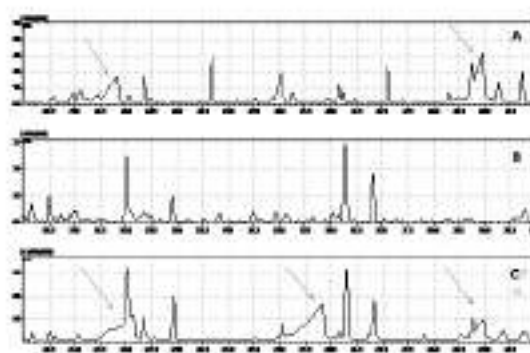


Figure 2. TIC of selected products between retention times ~ 20 - 30 min, after oleic acid decomposition at 650 °C, in absence of catalyst (A) or in presence of NaY (B) and HY (C).

Table 1. Distribution of unidentified (NI), oxygenated (Ox) and deoxygenated (HC) products after oleic acid cracking at 650 °C, in absence (OA) or in presence of catalysts.

| Sample | NI | Ox | HC |
|--------|------|------|------|
| OA | 29.7 | 60.2 | 10.2 |
| OA/NaZ | 31.5 | 26.2 | 42.3 |
| OA/HZ | 28.0 | 20.6 | 50.3 |
| OA/NaY | 20.5 | 18.2 | 58.9 |
| OA/HY | 30.9 | 31.2 | 36.9 |

3.2 Cracking of oleic acid adsorbed on zeolites

When adsorbed on zeolites, oleic acid cracking is more intense than in absence of catalyst, as shown in Figure 1 (B) and (C). The whole area of the TIC (B) and (C) at retention times higher than 40 min is strongly decreased by comparison with the TIC of Figure 1(A).

In an opposite direction, the left part of the TIC (B) and (C) in Figure 1, at retention times lower than 40 min presents much intense peaks than the corresponding part of oleic cracking without catalyst. Looking at Figure 2, the (B) and (C), pyrograms fractions present peaks for a large part very different than the ones observed in TIC (A) of Figure 2. In fact, rather important amounts of poly aromatic products were identified when pyrolysis is performed in presence of both Na- and H-Y. It is also very clear that, whereas peaks attributed to short chain carboxylic acids are observed with OA/HY (Figure 2 (C)), such species are practically absent when oleic acid is adsorbed on NaY (Figure 2 (B)). Although not fully understood, such a fact seems to indicate that the adsorption of oleic acid on NaY, can induce a true chemical interaction between the fatty acid and the Na cation to generate an adsorbed sodium oleate, with a decomposition scheme close to that of a Na oleate soap.

The pseudo quantitative results presented in Table 1 confirm that in presence of catalysts, the oxygenated products amount is strongly decreased by comparison to cracking without catalyst. The amount of hydrocarbons, in contrary, increased in a very significant way. Table 1 also indicates that the amount of unidentified products, although varying between 20.5 to 31.5, represents values of the same order of magnitude, allowing a good comparison between the products distribution.

3.3 Distribution between deoxygenated products

Table 2 summarizes what is obtained when adding separately saturated, mono unsaturated, poly unsaturated and aromatic products. In the case of cracking of oleic acid at 650 °C in absence of catalyst, monounsaturated followed by poly unsaturated molecules are major products. It is important to indicate that among monounsaturated molecules, linear 1-olefins were the main molecules group observed, point that agrees well with literature data when vegetable oils or fatty acids are cracked [7,8], due to an important contribution of fatty acid decarboxylation as one of the first decomposition steps. Among the poly unsaturated molecules, dienes, trienes and acetylenic products were observed. In the case of oleic acid decomposition in presence of zeolites, the major products family is always aromatics, followed by mono unsaturated compounds, excepted in the case of cracking of OA/HY, where aromatics were followed by the class of saturated hydrocarbons.

Whereas in all cases, the quantity of aromatics was of similar importance, major differences appeared for saturated and monounsaturated molecules. In the case of saturated molecules formation, the Na-zeolites were less efficient than the H-zeolites, whereas the contrary occurred for monounsaturated products, suggesting that free hydrogen species play an important role in products formation and distribution.

Due to these differences, saturated and monounsaturated molecules were further divided into ramified, cyclic and linear products, as shown in Table 3. For saturated molecules, three main points must be outlined: (i) more ramified molecules are obtained with Y zeolites compared to ZSM-5 zeolites; (ii) saturated cyclic molecules show higher content for Y type zeolites independently of protonic or sodic form; (iii) H-zeolites are more efficient than Na-zeolites to form linear saturated molecules. The higher amounts of ramified and cyclic saturated hydrocarbons observed in the Y form of zeolites compared to ZSM-5 form, is tentatively linked to the larger pore diameter in Y zeolites (around 0.75 nm) compared to that of ZSM-5 type (around 0.55 nm): due to this difference, it is expected that oleic acid molecules may enter more deeply in the porous structure of Y zeolites and suffer higher influence of acidic sites, to generate alkylated and cyclic molecules.

Table 2. Distribution of deoxygenated product families into saturated (Sat), mono unsaturated (Mono), poly unsaturated (Poly) and aromatic (Arom) products after cracking at 650 °C of oleic acid in absence (OA) or in presence of catalysts.

| Sample | Sat | Mono | Poly | Arom |
|--------|------|------|------|------|
| OA | 1.0 | 6.7 | 2.4 | 0.0 |
| OA/NaZ | 0.2 | 17.7 | 1.8 | 22.6 |
| OA/HZ | 4.2 | 13.0 | 5.8 | 27.3 |
| OA/NaY | 6.4 | 23.5 | 1.5 | 27.5 |
| OA/HY | 12.5 | 1.2 | 0.6 | 22.6 |

Table 3. Distribution of saturated (Sat) and monounsaturated (Mono) products, linear (*Lin), cyclic (*Cycl) and ramified (*Ram) classes, after cracking at 650 °C of oleic acid in absence (OA) or in presence of catalysts.

| | Sat Lin | Sat Cycl | Sat Ram | Mono Lin | 1-Mono | Mono Cycl | Mono Ram |
|-----|---------|----------|---------|----------|--------|-----------|----------|
| OA | 0.8 | 0.2 | 0.2 | 5.1 | 3.9 | 1.6 | 1.4 |
| NaZ | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 9.9 | 0.6 | 1.9 | 7.7 |
| HZ | 2.8 | 0.9 | 1.4 | 7.6 | 2.0 | 1.3 | 5.2 |
| NaY | 0.5 | 1.9 | 5.9 | 4.0 | 0.5 | 4.3 | 19.0 |
| HY | 5.6 | 2.1 | 6.9 | 0.7 | 0.1 | 0.2 | 0.4 |

In the case of mono olefins, a simple analysis of the distribution between linear, ramified and cyclic molecules is not easy, as these unsaturated molecules are probably intermediates between saturated and aromatics ones. A first trend can be observed. For all mixtures of AO/catalyst, important amount of linear molecules are observed, among which 1-olefins are of minor importance, contrary to the case of cracking without catalyst. For both cyclic and ramified unsaturated molecules, the Na-type zeolites is more efficient than the H-type zeolites, whereas the opposite was true for cyclic and ramified saturated molecules. This point seems a further evidence that saturated and unsaturated molecules are formed through a similar reaction path, in which hydrogen transfer plays a key role. The rather low content of 1-olefins formation when oleic acid is cracked in presence of catalyst, compared to cracking without catalyst indicates that double bond isomerization occurs easily in the presence of catalysts, suggesting one more time the importance of acid sites during products transformation.

Table 4 presents the results obtained when examining aromatic molecules. Formation of aromatic molecules, after cracking of oleic acid in absence of catalyst was not significant, situation similar to what was observed when cracking oleic acid methyl ester in similar experimental conditions. On the contrary, important amounts of aromatics were obtained when oleic acid cracking is performed in presence of zeolite catalysts, situation also in agreement with the observed facts during cracking of oleic acid methyl ester. In Table 4, the formation of poly-aromatic molecules, compared to mono aromatic ones is higher for AO/HY or AO/NaY than for the systems containing ZSM-5 catalyst. The contrary is true for mono aromatics formation, ZSM-5 catalysts generating more benzene mono ring molecules than Y catalysts. Interestingly, among the poly aromatics, the molecules with highest carbon number are dimethyl phenanthrene and fluoranthene, beta-pyrene, methyl-phenanthrene and trimethyl naphthalene, for AO/HY, AO/NaY, AO/HZSM-5 and AO/NaZSM-5 respectively. These results show that cracking produces aromatic molecules of lower molecular weight when pore size decreased.

Table 5 shows the results obtained when associating C3-C4, C5-C10 and C10+ deoxygenated molecules, potentially useful for LPG, gasoline and jet and/or diesel fuels respectively.

Three points can be looked at: (i) whereas C5-C10 carbon number ranges have similar importance after cracking without catalysts, cracking of oleic acid in presence of zeolite catalysts led to higher amount of C5-C10 molecules due to a rather high cracking efficiency inside the carbon chain of oleic acid; (ii) OA/ZSM-5 zeolites catalysts present a C5-C10 fraction in higher amount than OA/Y zeolites, indicating that in that latter case, the size of pore diameter allows larger molecules to be formed and desorbed; (iii) although the differences are very clear, the formation of C3-C4 follows an order OA/ZSM-5 > OA > OA/Y, the protonated catalysts samples being less efficient than the sodium form. Whereas the fraction C5-C10 represents between 50 and 60% of the deoxygenated molecules, it must be recalled that with the exception of OA/NaY sample, all systems produced more than 50% of aromatics in the C5-C10 carbon number range. Therefore, a true drop in gasoline is not really obtained when cracking oleic acid at 650 °C in contact with zeolite-type catalysts. The C10+ fraction, potentially useful to be added to jet fuel or diesel fuel is also too rich in aromatics to be used without further hydrogenation/isomerization.

Table 4. Distribution of mono benzene (Mono Arom) and poly benzene fused ring (Poly Arom) product families, after cracking at 650 °C of oleic acid in absence (OA) or in presence of catalysts.

| Sample | Mono Arom | Poly Arom |
|--------|-----------|-----------|
| OA | 0.0 | 0.0 |
| OA/NaZ | 19.2 | 3.4 |
| OA/HZ | 21.3 | 6.0 |
| OA/NaY | 14.6 | 12.9 |
| OA/HY | 14.4 | 8.2 |

Table 5. Distribution of deoxygenated products with carbon number in the C3-C7, C8-C12 and C12+ ranges after cracking at 650 °C of oleic acid in absence (OA) or in presence of catalysts.

| | C3-C7 | C8-C12 | C12+ |
|--------|-------|--------|------|
| OA | 4.0 | 3.3 | 3.0 |
| OA/NaZ | 21.1 | 20.1 | 1.1 |
| OA/HZ | 22.7 | 22.2 | 5.4 |
| OA/NaY | 24.9 | 29.8 | 4.3 |
| OA/HY | 16.2 | 15.3 | 5.4 |

When comparing the results obtained for both oleic acid methyl ester and oleic acid pyrolysis either in absence or in presence of zeolite catalysts, as a possible way to obtain molecule families for drop in fuels, it appears that although the main part of both molecules are similar, their detailed cracking behavior is rather different. This is exemplified in Table 6 where C10-C16 carbon chain range of saturated molecules is considered: whereas in the case of oleic acid methyl ester, a clear difference appears between both ZSM-5- and Y-based catalysts, probably due essentially to a larger pore size of Y compared to ZSM-5 zeolite, allowing a significant entrance of the OM molecule within the zeolitic structure, the behavior of both types of zeolites is less visible for OA cracking. On the contrary, in adsorbed OA cracking, small discrepancies appear between zeolites containing or not Na. In this last case, it is thought that the main difference between the zeolitic catalysts is more linked to acidic properties than to pore size. Whereas oleic acid can be adsorbed on Na containing zeolites by its carboxylate function, to form a kind of sodium oleate, the adsorption of oleic acid methyl ester is more probably due to an interaction of C=C double bond with electron acceptor surface sites, energetically less strong than a true chemical link between Na and COO. This view is supported by TICs of Figure 2 where many short chain carboxylic acids are formed during cracking of OA/HY, whereas such carboxylic acids are not observed in the case of OA/NaY. This kind of differences must be due to different adsorption modes of fatty molecules, on H- and Na-type zeolites, modifying the initial cracking steps.

Table 6. Distribution of deoxygenated saturated linear, ramified and cyclic products with carbon number in the C10-C16 ranges after cracking at 650 °C of oleic acid (OA) and oleic acid methyl ester (OM) in absence or in presence of catalysts.

| OM Sample | C10- C16 | OA Sample | C10- C16 |
|-----------|-------------|-----------|-------------|
| OM | 0.1 | OA | 0.2 |
| OM/NaZSM5 | 0.0 | OA/NaZSM5 | 0.1 |
| OM/HZSM5 | 0.0 | OA/HZSM5 | 0.0 |
| OM/NaY | 1.8 | OA/NaY | 1.1 |
| OM/HY | 3.5 | OA/HY | 0.3 |

Figure 7 shows the main families of oxygenated compounds produced from the cracking of OA: carboxylic acids, esters, alcohols and phenols, aldehydes and ketones.

Ketones, often considered as primary products when cracking of saturated fatty acid is concerned were practically absent in the present experimental conditions.

Table 7. Distribution of oxygenated products obtained during pyrolysis at 650 °C of oleic acid, either without catalyst (OA) or after adsorption on catalyst surface.

| | Carbo- xylic acid | Ester | Alcohol +phenol | Alde- hyde | ketone | Ox |
|-----|-------------------------|-------|--------------------|---------------|--------|------|
| OA | 45.8 | 1.2 | 0.4 | 11.8 | 0.6 | 60.2 |
| NaZ | 14.3 | 7.5 | 2.6 | 1.6 | 0.1 | 26.2 |
| HZ | 10.4 | 1.0 | 3.5 | 4.2 | 1.0 | 20.6 |
| NaY | 1.0 | 0.2 | 5.0 | 5.2 | 4.1 | 18.2 |
| HY | 14.2 | 3.9 | 0.6 | 7.0 | 2.7 | 31.2 |

4. Conclusions

The rapid pyrolysis at 650°C of oleic acid, either pure, or after its adsorption on different zeolite catalysts led to very different products families, including oxygenated and deoxygenated molecules observed through on line GC/MS analysis. In presence of catalyst, the deoxygenation degree is always much better than in absence of catalyst. A fine analysis of products allows detecting saturated, monounsaturated, polyunsaturated and aromatic hydrocarbons, as well as other families of oxygenated compounds, including carboxylic acids, aldehydes and alcohols, as main oxygenated molecules.

5. References

- [1] A. R. Pinho, M. B. de Almeida, F. L. Mendes, V. L. Ximenes, L. C. Casavechia. *Fuel Processing Technol.*, 131 (2015) 159.
- [2] P. Bielsky, A. Weinert, C. Schönberger, A. Reichhold. *Fuel Processing Technol.* 92 (2011) 2305.
- [3] R. Fréty, J.G.A. Pacheco, M.R. Santos, J.F. Padilha, A.F. Azevedo, S.T. Brandão, L.A.M. Pontes, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 109 (2014) 56.
- [4] J. H. Gary; G.E. Handwerk (2001). *Petrol. Refining: Technol. Economics* (4th ed.). CRC Press.
- [5] A. Kubátová, A. Geetla, J. Casey, M. J. Linnen, W. S. Seames, I. P. Smoliakova, E. I. Kozliak. *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 92 (2015) 755.
- [6] J. Asomaning, P. Mussone, D.C. Bressler, *Fuel Process. Technol.* 120 (2014) 89.
- [7] H. Lappi, R. Alen, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 86 (2009) 274.
- [8] Asomaning, P. Mussone, D.C. Bressler, *Fuel Process. Technol.* 120 (2014) 89.

MELHORAMENTO DE BIO-ÓLEO SOBRE CATALISADORES DE Pd SUPPORTADO EM NIÓBIA

Camila A. Teles^{a,b}, Priscilla M. De-Souza^b, Raimundo C. Rabelo-Neto^b, Michael B. Griffin^c, Calvin Mukarakate^c, Kellene McKinney^c, Daniel Resasco^d, Fábio B. Noronha^{a,b,*}

^a Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Rio de Janeiro, Brasil.

^b Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise, Rio de Janeiro, Brasil.

^c National Bioenergy Center, National Renewable Energy Laboratory, Golden-CO, USA.

^d Center for Biomass Refining, School of Chemical, Biological, and Materials Engineering, The University of Oklahoma, Norman-OK, USA.

*E-mail: fabio.bellot@int.gov.br

Resumo

O desempenho de catalisadores de Pd suportado em SiO₂, Nb₂O₅ e NbOPO₄ foi investigado na reação de HDO de diferentes moléculas modelo representativas da fração lignina da biomassa (fenol, m-cresol, anisol e guaiacol) e na reação de HDO dos vapores provenientes da pirólise rápida do pinho. A atividade de desoxigenação de todas as moléculas modelo mostrou uma grande dependência com o tipo de suporte. Catalisadores suportados em nióbia foram significativamente mais ativos e seletivos aos compostos desoxigenados devido à forte interação entre o átomo de oxigênio das diferentes moléculas e os sítios oxofílicos do suporte, representados pelos cátions Nb⁵⁺/Nb⁴⁺. Da mesma forma, quando avaliados na reação de HDO de uma carga real de bio-óleo, foi observado uma significativa diminuição do rendimento de compostos oxigenados para os catalisadores suportados em nióbia, especialmente metóxifenóis e álcools, provando a forte capacidade de desoxigenação desses materiais.

Palabras clave: moléculas modelo, hidrodessoxigenação, nióbia, bio-óleo, biomassa

Abstract

The performance of Pd catalysts supported on SiO₂, Nb₂O₅ and NbOPO₄ was investigated for the HDO reaction of different model molecules representatives of lignin fraction of the biomass (phenol, m-cresol, anisole, guaiacol) and in the HDO reaction of pine pyrolysis vapors. The deoxygenation activity for all model molecules depended strongly on type of the support. Catalysts supported on niobia were significantly more active and selective toward the deoxygenated products due to the strong interaction between the oxygen atom of phenolic molecules and the oxophilic sites of the support, represented by the Nb⁵⁺/Nb⁴⁺ cations. For the HDO reaction of a bio-oil feed, a significant decrease in the yield of oxygenated compounds was observed for the niobia supported catalysts, especially methoxyphenols and alcohols, confirming the strong capacity of deoxygenation of these materials.

Keywords: model molecules, hydrodeoxygenation, niobia, bio-oil, biomass

1. Introdução

A crescente demanda por compostos químicos e combustíveis para o setor de transportes, somada a preocupação ambiental com a atual utilização de fontes de fósseis, tem estimulado o desenvolvimento de biocombustíveis, a exemplo do bio-óleo produzido a partir do processo de pirólise de biomassa. O bio-óleo, no entanto, é térmica e quimicamente instável devido a presença de compostos oxigenados em sua composição¹. O processo de hidrodessoxigenação (HDO) é capaz de remover o oxigênio e melhorar a qualidade e estabilidade desse biocombustível². A composição do bio-óleo é bastante complexa. Por isso, o mecanismo de desoxigenação dos diferentes compostos oxigenados são investigados utilizando moléculas modelo. A decomposição da fração lignina da biomassa, por exemplo, apresenta principalmente compostos fenólicos. Segundo a literatura, a reação de HDO desses compostos fenólicos requer catalisadores bifuncionais, contendo um sítio metálico com função de hidrogenação/desidrogenação, combinado com um suporte para promover etapas de desidratação/deoxigenação³. Recentemente, foi demonstrado que o tipo de suporte tem papel chave na reação de desoxigenação. Suportes contendo sítios oxofílicos como ZrO_2 , TiO_2 e Nb_2O_5 estabelecem uma forte interação com o átomo de oxigênio da molécula modelo, facilitando a sua desoxigenação^{4,5}. Além do suporte, metais oxofílicos como Ru e Fe também são efetivos para promover a reação de HDO^{6,7}.

No presente trabalho, a reação de HDO do fenol, m-cresol, anisol e guaiacol foi conduzida sobre os catalisadores Pd/SiO₂, Pd/Nb₂O₅ e Pd/NbOPO₄ com o objetivo de estudar o efeito dos diferentes suportes na atividade de desoxigenação de moléculas modelo contendo diferentes funções oxigenadas. Fenol, m-cresol e anisol são moléculas interessantes pois apresentam apenas um grupo funcional ligado ao anel aromático (-OH ou -OCH₃) enquanto que guaiacol apresenta ambos os grupos. Para avaliar a potencialidade desses materiais quanto a desoxigenação, os catalisadores foram também testados numa condição mais complexa, utilizando uma carga real de bio-óleo produzido a partir da pirólise de pinheiro.

2. Experimental

Preparação dos catalisadores

SiO₂ (sílica gel, Aldrich) foi calcinada a 800°C, 5 h. Nb₂O₅ foi obtido pela calcinação do ácido nióbio (CBMM) a 400 °C, sob fluxo de ar

sintético por 4 h. NbOPO₄ (CBMM) também foi calcinado a 400 °C por 4 h. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação ao ponto úmido do suporte, utilizando uma solução de Pd(NO₃)₂.2H₂O (Umicore) de forma a obter 2% p/p de Pd. Após impregnação, os materiais foram secos em estufa a 120 °C por 18 h e calcinados a 400 °C sob fluxo de ar sintético por 4 h, a uma taxa de 2 °C min⁻¹.

Caracterização dos catalisadores

A área específica dos catalisadores foi medida pela adsorção de N₂ a 77 K em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. A natureza dos sítios ácidos foi investigada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por transmissão após a adsorção de piridina. Os espectros foram coletados em um espectrômetro PERKIN ELMER 2000. Os catalisadores foram reduzidos *in situ* a 300 °C, por 1 h, sob fluxo de H₂ e, após redução, resfriados a 150 °C. Então, sob fluxo de He, a amostra foi exposta à vapores de piridina por aproximadamente 30 min. Para eliminar a piridina fracamente quimissorvida, a amostra foi purgada sob fluxo de He, por 20 min, a 150 °C. Posteriormente, os espectros foram coletados em diferentes temperaturas (150, 250, 350 e 450 °C).

A densidade dos sítios ácidos foi determinada por dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃). Inicialmente, as amostras foram reduzidas a 300 °C, por 1 h, sob vazão de 60 mL min⁻¹ de H₂ e, então, purgadas sob fluxo de He por 30 min. Após redução, as amostras foram resfriadas a 150 °C e iniciada a adsorção de uma mistura 4%NH₃/He. A dessorção foi, então, realizada aquecendo as amostras até uma temperatura de 500 °C, sob fluxo de He e utilizando uma taxa de 20 °C min⁻¹.

Foram realizadas análises de difração de raios X (DRX) *in situ* e de Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS) *in situ* na borda K do Pd (E₀: 24,56 keV) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Brasil.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em fase vapor utilizando reator de leito fixo, operando a pressão atmosférica de H₂ e 300 °C. Dependendo da molécula, a mistura reacional foi obtida por saturador (fenol, guaiacol) ou bomba de seringa (anisol e m-cresol). Antes da reação, as amostras foram reduzidas *in situ* sob uma vazão de 60 mL min⁻¹ de H₂ puro, a 300 °C, durante 1 h. A razão molar H₂/composto modelo foi de 51 para m-cresol, 53 para anisol e 60 para fenol e guaiacol.

Os produtos reacionais foram analisados por um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CGMS-Agilent Technologies- modelo 7980 A), utilizando uma coluna capilar HP-Innowax e detector FID. A conversão e seletividade foram calculadas de acordo com as equações:

$$\text{Convers\~{a}o(\%)} = \frac{n(\text{fed})_{\text{entra}} - n(\text{fed})_{\text{sai}}}{n(\text{fed})_{\text{entra}}} \times 100$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{mols de produto formado}}{\sum \text{mols dos produtos}} \times 100$$

HDO do vapor de pirólise rápida de pinho

Um sistema micropirolizador (py-GCMS), o qual consiste de um micropirolizador (Rx-5030TR, Frontier Laboratories, Japan) acoplado a um autoamostrador (AS-1020E), e um GCMS (7890B/5977A, Agilent Technologies) foi usado para identificar e quantificar os produtos obtidos no *upgrading* catalítico dos vapores de pirólise do pinho. O micropirolizador possui duas zonas, uma para pirólise e outra para o *upgrading* dos vapores produzidos na pirólise. A zona de pirólise foi mantida a 500°C, sob fluxo de He, enquanto que a zona de *upgrading* foi mantida a 400°C, sob fluxo de H₂. Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de H₂, 300°C, durante 30 min. A pirólise foi conduzida utilizando 0,5 mg de pinho e um fluxo de He foi utilizado para conduzir os vapores da zona de pirólise a um leito fixo contendo 10 mg de catalisador.

A análise e quantificação dos produtos reacionais foi realizada por espectrometria de massas e detector FID respectivamente. CO e CO₂ foram quantificados por detector TCD.

3. Resultados e Discussão

A área específica dos catalisadores foi de 153 (Pd/SiO₂), 122 (Pd/NbOPO₄) and 87 m²/g (Pd/Nb₂O₅). A natureza dos sítios ácidos foi investigada por IV de piridina adsorvida. Os espectros do catalisador Pd/Nb₂O₅ apresentaram bandas em 1446, 1487 e 1607 cm⁻¹, que correspondem ao modo vibracional da piridina adsorvida sobre sítios ácidos de Lewis do suporte, representados pelos cátions de nióbio coordenativamente insaturados. Além das bandas características de sítios ácidos de Lewis, o catalisador Pd/NbOPO₄ apresentou também uma banda em 1542 cm⁻¹, associada aos sítios ácidos de Brønsted.

A quantificação dos sítios ácidos nos catalisadores foi determinada por TPD-NH₃. A quantidade de amônia desorvida no catalisador Pd/SiO₂ foi insignificante. Para os catalisadores Pd/Nb₂O₅ e Pd/NbOPO₄, os perfis de desorção sugerem uma ampla faixa de distribuição de força dos sítios ácidos. A contribuição relativa de cada pico de desorção foi obtida pela decomposição das curvas, considerando que a adsorção de amônia ocorre sobre três sítios de força ácida diferentes: fracos, médios e fortes. A quantidade total de amônia desorvida e a distribuição relativa dos diferentes sítios em cada catalisador são apresentadas na Tabela 1. Pd suportado em NbOPO₄ apresenta a maior densidade de sítios ácidos e a maior fração de sítios ácidos fortes comparado ao catalisador Pd/Nb₂O₅.

Tabela 1. Quantidade total de amônia desorvida e distribuição de força dos sítios ácidos dos catalisadores.

| Catalisador | Amônia desorvida (μmol g ⁻¹ cat) | Distribuição de força ácida (%) | | |
|-----------------------------------|---|---------------------------------|-------|-------|
| | | Fraco | Médio | Forte |
| Pd/Nb ₂ O ₅ | 249 | 38 | 34 | 27 |
| Pd/NbOPO ₄ | 383 | 23 | 31 | 46 |

Os difratogramas de raios X foram obtidos durante a redução *in situ* das amostras com o objetivo de determinar o tamanho de partícula do Pd nos catalisadores (Tabela 2). Pd/SiO₂ e Pd/Nb₂O₅ apresentaram tamanho de partícula do Pd⁰ de 6,5 e 4,5nm respectivamente, enquanto que o catalisador Pd/NbOPO₄ apresentou maior tamanho de partícula (9,3nm).

Medidas de XAS foram obtidas para monitorar as mudanças na estrutura do catalisador durante a redução. O número de coordenação determinado por EXAFS também pode ser usado para estimar o tamanho de partícula de Pd⁰ (Tabela 2), os quais foram próximos aos valores determinados por DRX.

Tabela 2. Tamanho de partícula do Pd⁰ e dispersão metálica obtidos a partir dos catalisadores reduzidos a 300 °C.

| Catalyst | d _{Pd} (nm) ^[a] | d _{Pd} (nm) ^[b] | D ^[c] (%) | D ^[d] (%) |
|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|
| Pd/SiO ₂ | 6.5 | 5.1 | 15 | 20 |
| Pd/Nb ₂ O ₅ | 4.5 | 3.5 | 22 | 29 |
| Pd/NbOPO ₄ | 9.3 | 5.6 | 11 | 18 |

^[a] Particle size of Pd⁰ calculated by Scherrer equation

^[b] Particle size of Pd⁰ estimated by EXAFS

^[c] Pd dispersion calculated by XRD for catalyst

^[d] Pd dispersion calculated by EXAFS for catalyst

HDO das moléculas modelo

A taxa de reação e a distribuição dos produtos de HDO das diferentes moléculas modelo são apresentadas na Tabela 3. Independente da molécula, o catalisador Pd/Nb₂O₅ apresentou maior taxa de desoxigenação. Com relação à distribuição de produtos, benzeno, ciclohexanona e ciclohexanol foram os principais produtos obtidos na reação de HDO do fenol para todos os catalisadores. Uma pequena quantidade de bifenil foi observada para o catalisador Pd/NbOPO₄. Este produto é formado a partir da alquilação do fenol pela ciclohexanona sobre os sítios ácidos do suporte⁸. Portanto, a formação deste produto sobre o catalisador Pd/NbOPO₄ está associada a maior densidade de sítios ácidos bem com a presença de sítios ácidos de Brønsted. A distribuição dos produtos, no entanto, depende do tipo de suporte. Benzeno foi o produto dominante nos catalisadores a base de nióbia, enquanto que ciclohexanona é o principal produto formado no catalisador Pd/SiO₂. Este resultado está de acordo com o mecanismo proposto por De-Souza e colaboradores⁴, o qual propõe a tautomerização do fenol seguida da hidrogenação seletiva das ligações C=C ou C=O do tautômero intermediário. A hidrogenação das ligações C=C do anel aromático é favorecida pelo catalisador Pd/SiO₂, levando à formação de ciclohexanona, enquanto que sobre suportes oxofílicos como a nióbia, a forte interação dos cátions Nb⁵⁺/Nb⁴⁺ com o átomo de oxigênio da carbonila leva à hidrogenação desse grupo a um álcool insaturado, seguido de desidratação a benzeno. Os resultados obtidos para a reação de HDO do m-cresol são bastante similares ao fenol. Os catalisadores a base de nióbio favorecem a formação de tolueno enquanto que Pd/SiO₂ apresenta metil-ciclohexanona como principal produto. A similaridade entre os resultados com fenol e m-cresol sugere o mesmo mecanismo de reação para ambas as moléculas (Figura 1).

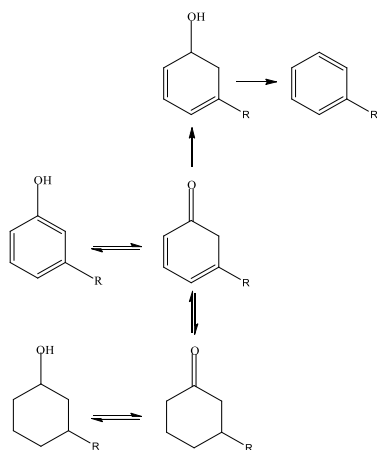


Figura 1. Rotas de reação propostas para a reação de HDO do fenol e m-cresol.

Na reação de HDO do anisol, os principais produtos observados foram benzeno, fenol, metano e metanol além de uma pequena quantidade de ciclohexano, ciclohexanona e ciclohexanol. Como observado para o fenol e m-cresol, a distribuição dos produtos na reação de HDO do anisol também depende do tipo de suporte. Mais uma vez, o produto desoxigenado, benzeno, foi observado como produto principal no catalisador Pd/Nb₂O₅, juntamente com metanol, enquanto que uma grande quantidade de fenol e metano foi formada no catalisador Pd/SiO₂. Este resultado sugere que no catalisador Pd/SiO₂, metano é formado a partir da quebra da ligação CH₃-OAr gerando um intermediário fenóxi o qual é hidrogenado a fenol (Figura 2).

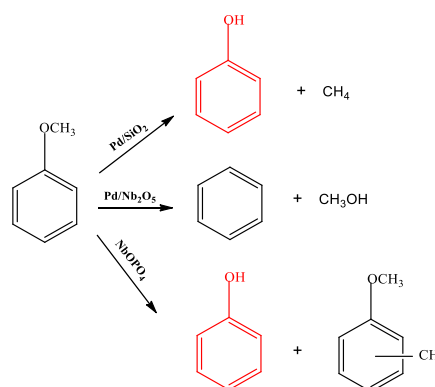


Figura 2. Rotas de reação propostas para a reação de HDO do anisol. A molécula em vermelho indica que este produto pode ainda seguir a rota proposta na figura 1.

Este mecanismo foi previamente reportado por TAN e colaboradores⁷. A formação de benzeno e metanol no catalisador Pd/Nb₂O₅ por outro lado, sugere que a desmetoxilação é a rota favorecida sobre este catalisador, demonstrando mais um vez a forte interação entre os cátions Nb⁵⁺/Nb⁴⁺ com o átomo de oxigênio da molécula oxigenada. O catalisador Pd/NbOPO₄ entretanto, apresentou uma maior seletividade para fenol, comparado ao catalisador Pd/Nb₂O₅. Neste caso, o próprio suporte também reage produzindo fenol. Todos os suportes puros foram previamente testados na reação. SiO₂ e Nb₂O₅ não foram ativos, mas NbOPO₄ apresentou atividade considerável quando comparado ao catalisador Pd/NbOPO₄, formando fenol como único produto. A alta seletividade para fenol sobre o suporte NbOPO₄ é devido à presença de sítios ácidos que promove a quebra da ligação C-O do grupo do metóxi. Isso foi reportado por ZHU e colaboradores⁹ quando estudaram a reação de HDO do anisol sobre zeólita HBeta. Os autores observaram metil-anisol como principal produto e propuseram a desmetilação do grupo metóxi como reação primária, a qual

acontece via decomposição do grupo metóxi sobre os sítios ácidos, seguido de alquilação por outra molécula de anisol. A reação de HDO do guaiacol sobre o catalisador Pd/SiO₂ apresentou fenol e metanol como principais produtos, indicando que a desmetoxilação é a principal rota de reação.

Uma pequena quantidade de metano e ciclohexanona foi também observada, mas catecol não foi detectado, sugerindo que o catecol uma vez formado, é rapidamente convertido a fenol. Uma pequena quantidade de metano e ciclohexanona foi também observada, mas catecol não foi detectado, sugerindo que o catecol uma vez formado, é rapidamente convertido a fenol. Para os catalisadores Pd/Nb₂O₅ e Pd/NbOPO₄ além de fenol e metanol, também foi observada a formação de benzeno, indicando a desoxigenação do fenol como previamente descrito.

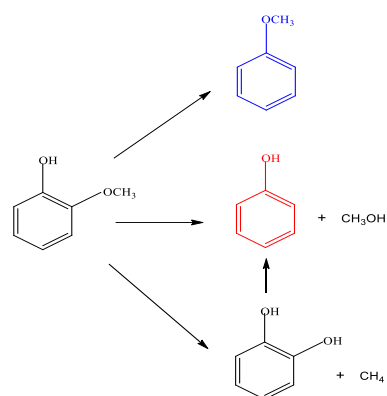


Figura 3. Rotas de reação propostas para a reação de HDO do guaiacol.

Tabela 3. Taxa de desoxigenação e distribuição dos produtos obtidos na reação de HDO das diferentes moléculas modelo (T_{reação}: 300 °C; P:1 atm).

| Catalisador | Conversão (%) | Taxa _{HDO} (mmol/g _{cat} .min) | Seletividade (%) | | | | | | |
|-----------------------------------|---------------|--|------------------|-------|------|--------|------------|-----------------|--------------------|
| | | | Fenol | | | | | | |
| | | | BZ | ONE | OL | ANE | Bifenil | | |
| Pd/SiO ₂ | 15,8 | 0,01 | 2,1 | 91,6 | 6,3 | - | - | | |
| Pd/Nb ₂ O ₅ | 9,3 | 0,99 | 85,2 | 13,6 | 1,2 | - | - | | |
| Pd/NbOPO ₄ | 8,4 | 0,03 | 83,3 | 5,8 | - | 5,3 | 5,6 | | |
| | | | m-Cresol | | | | | | |
| | | | TOL | m-ONE | m-OL | | | | |
| Pd/SiO ₂ | 4,5 | 0,007 | 8,3 | 80,2 | 11,5 | | | | |
| Pd/Nb ₂ O ₅ | 8,7 | 0,88 | 94,1 | 3,8 | 2,1 | | | | |
| Pd/NbOPO ₄ | 13,0 | 0,07 | 90,0 | 4,1 | 0,7 | 5,2 | | | |
| | | | Anisol | | | | | | |
| | | | BZ | Fenol | ONE | OL | Metóxi-ANE | CH ₄ | CH ₃ OH |
| Pd/SiO ₂ | 5,1 | 0,04 | 29,4 | 31,4 | 4,5 | 0,9 | 1,7 | 22,7 | 9,4 |
| Pd/Nb ₂ O ₅ | 7,8 | 0,26 | 45,0 | 6,3 | | | 0,9 | 9,7 | 36,7 |
| Pd/NbOPO ₄ | 6,1 | 0,02 | 21,7 | 36,3 | 3,0 | | 1,2 | 17,7 | 19,7 |
| | | | Guaiacol | | | | | | |
| | | | BZ | Fenol | ONE | Anisol | veratrole | CH ₄ | CH ₃ OH |
| Pd/SiO ₂ | 14,5 | | | 41,8 | 4,7 | | | 8,0 | 44,1 |
| Pd/Nb ₂ O ₅ | 11,0 | | 13,4 | 30,0 | - | 0,8 | 2,1 | 8,0 | 36,0 |
| Pd/NbOPO ₄ | 17,0 | | 2,5 | 44,0 | - | 2,5 | 5,2 | 4,9 | 39,1 |

BZ: benzeno; TOL: tolueno; ONE: ciclohexanona; OL: cicloexanol; ANE: cicloexano; m-ONE: metil-ciclohexanona; m-OL: metil-cicloexanol; Metóxi-ANE: metóxi-cicloexano; Veratrole: 1,2-dimetóxi-benzeno.

HDO dos vapores da pirólise

Os catalisadores foram testados na reação de DO dos vapores obtidos na pirólise de pinho a fim de investigar o desempenho dos diferentes suportes na desoxigenação de uma carga real de bio-óleo.

O rendimento de carbono correspondente às

diferentes classes de produtos observados nos experimentos com e sem catalisador são apresentados na Figura 4. O rendimento para produtos oxigenados para cada catalisador varia na seguinte ordem: Pd/Nb₂O₅ < Pd/NbOPO₄ < Pd/SiO₂ < não-catalítico. Este resultado está de acordo com aquele observado no estudo usando

diferentes moléculas modelo, onde catalisadores a base de nióbia são mais efetivos para desoxigenação.

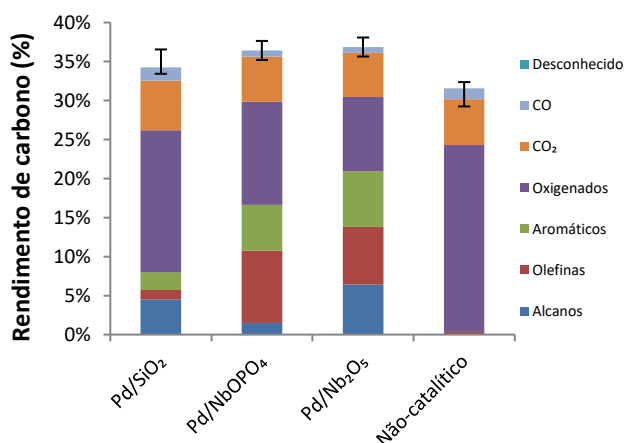


Figura 4. Rendimento das diferentes classes de produtos observados durante a desoxigenação dos vapores da pirólise de pinheiro a 400 °C e 0,5 atm de H₂.

Comparando o rendimento das classes específicas desses compostos oxigenados (Figura 5) é possível observar que na ausência de catalisador, as principais classes de compostos oxigenados são ácidos, carbonilas, furânicos e metóxifenóis.

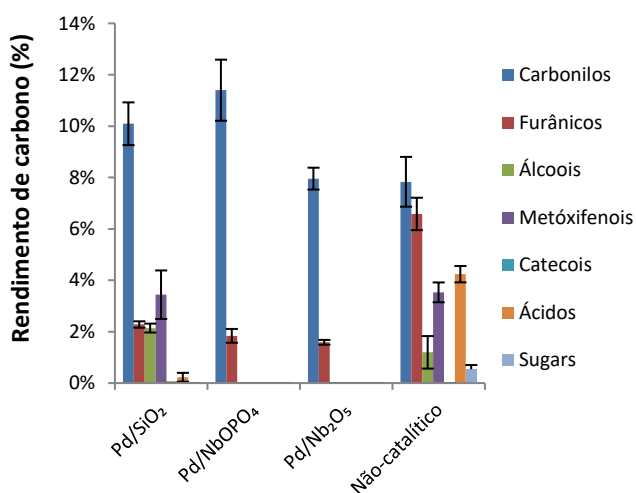


Figura 5. Rendimento de compostos oxigenados observados durante a desoxigenação dos vapores da pirólise de pinheiro a 400 °C e 0,5 atm de H₂.

A presença dos catalisadores leva à redução do rendimento desses compostos, especialmente no caso dos ácidos e furânicos. Os metóxifenóis, compostos gerados a partir da decomposição da lignina e que inclui compostos como fenol, cresóis, anisol, guaiacol (moléculas modelo investigadas nesse trabalho) e os álcoois não são mais observados quando os experimentos são

conduzidos sobre os catalisadores Pd/Nb₂O₅ e Pd/NbOPO₄. Este resultado é consistente com o aumento do rendimento de compostos aromáticos e olefinas observado sobre estes catalisadores (Figura 4). Metóxifenóis são desoxigenados devido à presença dos sítios oxofílicos Nb⁵⁺/Nb⁴⁺ enquanto que os álcoois podem ser convertidos a olefinas via reação de desidratação catalisada pelos sítios ácidos do suporte.

4. Conclusões

A distribuição dos produtos observados na reação de HDO de diferentes moléculas modelo contendo as duas principais funções oxigenadas presentes na composição do bio-óleo (OH e OCH₃), mostrou que catalisadores suportados em nióbio possuem elevada capacidade de desoxigenação. A alta atividade desoxigenação desses catalisadores é devida à forte interação entre o átomo de oxigênio das moléculas modelo e os cátions oxofílicos Nb⁵⁺/Nb⁴⁺. Essa interação promove a hidrogenação da carbonila do tautômero intermediário, no caso do fenol e m-cresol, ou a quebra direta da ligação C_{Ar}-O em moléculas como anisol e guaiacol. A maior atividade desses materiais foi também observada quando avaliados na reação de HDO de uma carga real de bio-óleo, mostrando que catalisadores a base de nióbio são potencialmente efetivos para a desoxigenação do bio-óleo.

5. Referências

- [1] D.E. Resasco, S.P. Crossley, *Catalysis Today*, 257 (2) (2015) 185.
- [2] M.I. Jahirul, M.G. Rasul, A.A. Chowdhury, N. Aswath, *Energies*, 5 (2012) 4952.
- [3] X. Zhu, L. Nie, L.L. Lobban, R.G. Mallinson, D.E. Resasco, *Energy Fuels*, 28 (2014) 4104.
- [4] P.M. De-Souza, R.C. Rabelo-Neto, L.E.P. Borges, G. Jacobs, B.H. Davis, D.E. Resasco, F.B. Noronha, *ACS Catalysis*, 7 (2017) 2058.
- [5] A.M. Barrios, C.A. Teles, P.M. De-Souza, R.C. Rabelo-Neto, G. Jacobs, B.H. Davis, L.E.P. Borges, F.B. Noronha, *Catalysis Today*, 302 (2018) 115.
- [6] C.A. Teles, R.C. Rabelo-Neto, J.R. Lima, L.V. Mattos, D.E. Resasco, F.B. Noronha, *Catalysis Letters*, 146 (2016) 1848.
- [7] Q. Tan, G. Wang, A. Long, A. Dinse, C. Buda, J. Shabaker, D.E. Resasco, *Journal of Catalysis*, 347 (2017) 102.
- [8] T. Nimmanwudipong, R.C. Runnebaum, K. Tay, D.E. Block, B.C. Gates, *Catalysis Letters*, 141 (2011) 1072.
- [9] X. Zhu, L. Lobban, R.G. Mallinson, D.E. Resasco, *Journal of Catalysis*, 281 (2011) 21.

EMPLEO DE ÓXIDOS MIXTOS Co/Fe COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL

Norma Leticia Gutiérrez Ortega^{a*}, Esthela Ramos Ramírez^b, Alma Hortensia Serafín Muñoz^a, Julia Aguilar Pliego^c, Ramón Antonio Zárraga Nuñez^b, José de Jesús Monjaraz Vallejo^b

^a Laboratorio de Ingeniería Ambiental/Dpto. de Ingeniería Civil/División de Ingenierías/Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto., México.

^b Laboratorio de Materiales y procesos Avanzados/Dpto. de Química/División de Ciencias Naturales y Exactas/Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto., México

^c Área de Química Aplicada/Departamento de Ciencias Básicas/Unidad Azcapotzalco/Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México, México.

*E-mail: normagut@ugto.mx

Resumen

La crisis energética actual relacionada con el agotamiento de los combustibles fósiles, aunada a los problemas ambientales producidos por el uso de estos combustibles, han generado la necesidad de buscar combustibles renovables sustentables. El biodiesel es un combustible renovable que puede reducir los problemas mencionados. Los triglicéridos pueden ser convertidos a biodiesel mediante diferentes técnicas, entre estas se encuentran la reacción de transesterificación, que es una técnica confiable, factible y rápida. La eficiencia de conversión de triglicéridos a biodiesel mediante transesterificación depende de la naturaleza de las materias primas, y de cantidad y tipo de catalizador. En este estudio se sintetizaron catalizadores del tipo de óxidos metálicos mixtos y se determinaron las condiciones óptimas para el uso de los catalizadores en la producción de biodiesel, generando y estandarizando un proceso de obtención de biodiesel más eficiente y más amigable con el medio ambiente. La calidad de biodiesel obtenido fue determinada de acuerdo con las Normas Internacionales (ASTM y EN). Se logró un rendimiento de conversión de triglicéridos a biodiesel de hasta el 96% en 20 minutos de reacción empleando óxidos mixtos Fe/Co como catalizadores heterogéneos logrando implementar un proceso más sostenible con potencial para la aplicación industrial.

Palabras clave: Biocombustibles, Alquilésteres, Ferrita de cobalto, Catálisis heterogénea.

Abstract

The current energy crisis related to the depletion of fossil fuels, coupled with the environmental problems caused using these fuels, have generated the need to look for sustainable renewable fuels. Biodiesel is a renewable fuel that can reduce the mentioned problems. Triglycerides can be converted to biodiesel by different techniques, among which are the transesterification reaction, which is a reliable, feasible and fast technique. The conversion efficiency of triglycerides to biodiesel by transesterification depends on the nature of the raw materials, and on the amount and type of catalyst. In this study, catalysts of the type of mixed metal oxides were synthesized and the optimal conditions for the use of the catalysts in the production of biodiesel were determined, generating and standardizing a process of obtaining biodiesel more efficient and friendlier to the environment. The quality of biodiesel obtained was determined in accordance with International Standards (ASTM and EN). A yield of conversion of triglycerides to biodiesel of up to 97% in 30 minutes of reaction was obtained using mixed Fe/Co oxides as heterogeneous catalysts achieving a more sustainable process with potential for industrial application.

Keywords: Biofuels, Alkylesters, Cobalt ferrite, Heterogeneous catalysis.

1. Introducción

A mediados del siglo XX se realizaron las primeras predicciones respecto al pico máximo de producción de petróleo en Estados Unidos y del posible agotamiento de este, lo cual ha causado incertidumbre respecto a la disponibilidad de este en todo el mundo [1]. El problema radica en que actualmente los combustibles fósiles son la fuente de energía primaria para los motores de combustión interna y un aumento en la demanda en función de la oferta generará problemas en las economías [2]. Por otro lado, el tema del cambio climático a tomado relevancia debido a los problemas medioambientales que produce, por lo cual se han tomado medidas y políticas internacionales para reducir las emisiones de CO₂ lo cual se puede lograr mediante el empleo de fuentes alternas de energía como son los biocombustibles los cuales presentan las ventajas de ser fácilmente extraíbles de la biomasa, biodegradables, no tóxicos y amigables con el medio ambiente [3]. Los biocombustibles que se producen a partir de la biomasa pueden estar en estado sólido, líquido y gaseoso y pueden ser clasificados como de primera, segunda y tercera generación en función de la naturaleza química y complejidad de la biomasa [4]. El uso de aceites vegetales como combustible se empleó desde 1900 por el científico Rudolf Diesel, pero dado el origen alimentario de la materia prima, la volatilidad y la alta viscosidad del aceite no se implementó como combustible de uso cotidiano. Investigaciones demostraron que, las desventajas relacionadas con la estructura química de los aceites podrían ser solucionada si eran transformados para reducir su peso molecular, viscosidad y densidad específica, es decir si se convertían en biodiesel [5]. El biodiesel puede ser obtenido por una gran variedad de técnicas como son mezclas directas, micro-emulsiones, pirolisis y transesterificación. La técnica de transesterificación es la más empleada por ser fácil de llevarse a cabo, sin embargo, el tipo de catalizador empleado para que la reacción tiene efectos directos sobre la eficiencia del proceso y la calidad de los productos. Los catalizadores empleados pueden ser homogéneos, heterogéneos y enzimáticos [6].

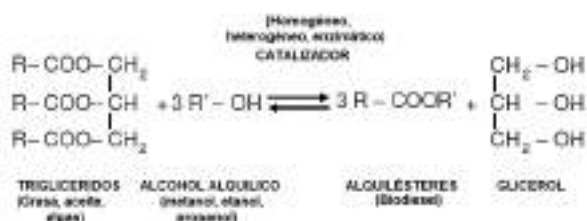


Figura 1. Reacción de transesterificación para producción de biodiesel.

Cada uno de los procesos catalíticos presenta ventajas y desventajas; por ejemplo, la transesterificación enzimática se considera el método más efectivo para la producción de biodiesel y ambientalmente sustentable sin embargo la velocidad de reacción es muy baja, los costos son extremadamente altos y el escalamiento es complicado; la transesterificación homogénea básica es fácil de operar a nivel industrial, alta actividad catalítica, tiempo de reacción cortos, pero con las desventajas de que la presencia de ácidos grasos libres y agua produce jabón afectando todo el proceso productivo, genera grandes volúmenes de aguas residuales y un alto impacto ambiental; finalmente los catalizadores heterogéneos han ganado interés en la producción de biodiesel, debido a que no se consumen ni se disuelven en la mezcla de reacción, lo que facilita la separación del producto, y la reutilización de catalizador, pero la principal desventaja es que aún está en fase de escape piloto y aun no se solventan a nivel operativo los problemas de difusión, inmiscibilidad, eficiencia en transferencia de masa lo que afecta la velocidad de reacción [7].

Actualmente los catalizadores heterogéneos que se les ha encontrado efectividad y potencial para ser empleados en la producción de biodiesel son los óxidos metálicos simples y mixtos, las zeolitas, resinas de intercambio aniónico, catalizadores a base de carbono entre otros [6]. El presente trabajo se centra en el empleo de la ferrita de cobalto como catalizador heterogéneo en las reacciones de transesterificación para la producción de biodiesel.

2. Experimental

2.1 Síntesis del catalizador. El precursor del óxido mixto Co/Fe se sintetizó mediante coprecipitación de una solución de nitrato de cobalto hexahidratado y nitrato de hierro nonahidratado con una solución alcalina carbonatada a pH de 11. El coprecipitado se dejó añejar 24 horas, se lavó y filtró para la eliminación del medio acuoso en exceso, y el precipitado se secó 8 horas a 100°C, los sólidos obtenidos de la síntesis se les etiquetó como HTCCF1 al 4 en función de la relación Co/Fe. La ferrita de cobalto se obtuvo por calcinación del precursor a 700 °C durante 4 horas, los catalizadores de ferrita de cobalto obtenidos se etiquetaron como OM-CF1 al 4.

2.2 Caracterización del catalizador. El catalizador se caracterizó por (a) Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) con un Universal V4.5A TA Instruments: SDT Q600 V20.5 Build 15; (b) Difracción de rayos X de polvos (DRX) en Inel Equinox con un tubo de rayos X, acoplado con un ánodo de cobre que usa

radiación monocromática de $\text{CuK}\alpha$; (c) Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) en un Bruker Tensor 27 con software OPUS versión 6.5; (d) Propiedades texturales en un ASAP 2010, y (e) Microscopía electrónica de barrido (MEB) en un X microscopio Carl Zeiss Evo HD-15 con sistema integrado de microanálisis de energía dispersiva de rayos X.

2.3 Producción de biodiesel. Se sintetizó en un reactor Bach variando la relación aceite/alcohol, aceite/catalizador y tiempo de reacción, en todos los casos a una temperatura constante de 65°C , agitación de 1400rpm y presión atmosférica. Como fuente de ácidos grasos se empleó aceite comercial refinado.

2.4 Evaluación de la calidad del biodiesel. (a) Viscosidad de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM D445, (b) densidad de acuerdo con la norma establecida ASTM D121718, (c) índice de acidez se determina de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM D664 19, (d) corrosión de la placa de cobre con el método establecido en la norma ASTM D13020, (e) turbidez según lo establecido en la norma ASTM 250021, (f) cuantificación de la conversión de biodiesel por IR con reflectividad difusa establecido en la norma ASTM D7371, y (g) composición de ésteres metílicos por la norma ASTM D6751.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de catalizador. En la Figura 2 se puede observar los termogramas por calorimetría diferencial de barrido (DSC), mostrando que los diferentes precursores Co/Fe sintetizados presentan evoluciones térmicas similares, sobre todo en las señales de la deshidratación de las moléculas alojadas en la interlaminar a 300°C y la descarbonatación y deshidroxilación total a 680°C ; y solo para los sólidos HTCCF3 y HTCCF4 una reacción adicional a 998°C asociada a la cristalización de la espinela de la ferrita de cobalto.

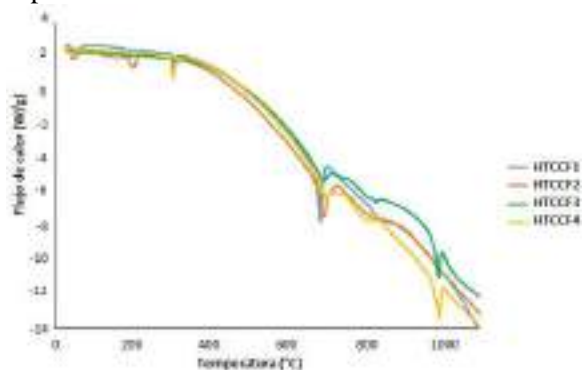


Figura 2. Termogramas de Análisis térmico por Calorimetría diferencial de barrido de los precursores catalíticos sintetizados.

En la figura 3 se puede observar los perfiles de pérdida de peso que los diferentes precursores Co/Fe. Como se puede observar el precursor HTCCF2 presenta una primera pérdida de peso mayor asociada a la eliminación de agua alrededor de los 200°C ya que disminuye hasta un 12% de su peso original, mientras que los precursores HTCCF3 y HTCCF4 presentan una pérdida de peso similar del 3.5%. La segunda pérdida de peso ocurre entre 600 y 700°C la cual para el sólido HTCCF1 contribuye con una pérdida del 22%, el HTCCF2 del 33%, el HTCCF3 del 34.5% y el HTCCF4 del 46.5% siendo este último el que mayor pérdida total alcanza llegando a perder el 50% de su masa hasta 1100°C .

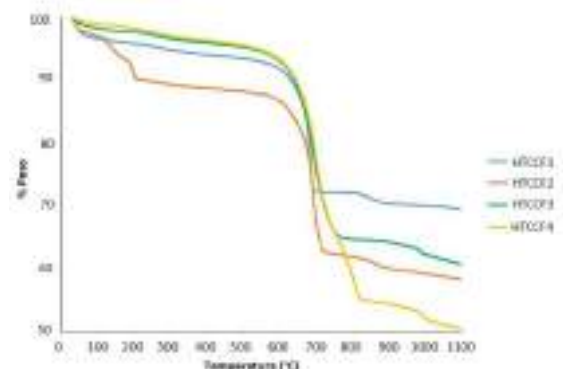


Figura 3. Termogramas de pérdida de peso de los precursores catalíticos sintetizados.

En la figura 4 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores obtenidos por calcinación a 700°C . Se puede observar que el sólido OM-CF1 no presenta la fase cristalina de la ferrita de cobalto sino una gran cantidad de señales de ruido porque la ferrita de cobalto aun es amorfa, además que muestra pequeñas fases cristalinas segregadas de óxido de hierro y de óxido de cobalto. El sólido OM-CF2 si presenta la fase cristalina de la ferrita de cobalto acompañados de fases segregadas de óxido de hierro y óxido de cobalto.

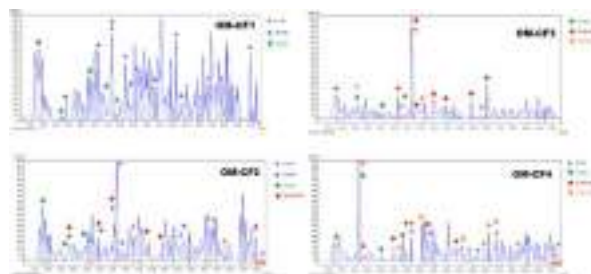


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores obtenidos a 700°C .

Para el caso del sólido OM-CF3 se observa una mejor cristalinidad de la ferrita de cobalto y una pequeña fase segregada de óxido de cobalto y óxido mixto cobalto/sodio. Para el caso del OM-

CF4 se observa la fase de ferrita de cobalto, pero combinada con una fase cristalina de un óxido mixto cobalto/sodio [8,9].

En la figura 5 se pueden observar los espectros infrarrojos de los catalizadores obtenidos por calcinación a 700°C. En todos los óxidos mixtos Co/Fe se logra observar una inflación cercana a 3300 cm⁻¹, la cual está asociada con grupos hidroxilos remanentes. Para el caso del OM-CF1 no se observa la banda perteneciente a carbonatos. En el OM-CF2 la mayoría de los carbonatos alojados son interlaminares. En el caso del OM-CF3 los carbonatos son libres y para el OM-CF4 se presenta una combinación de carbonatos libres-carbonatos interlaminares. Para la relación 3 se pueden observar las 4 bandas entre 500-950 cm⁻¹ que pertenecen a los enlaces Fe-O y Co-O, estas señales son características de un espectro infrarrojo de la ferrita de cobalto. Las 4 señales características de la ferrita de cobalto no se observan con claridad en el OM-CF1, OM-CF2 y OM-CF4 lo que puede significar que se están sobreponiendo algunas señales de óxidos simples de hierro u óxidos simples de cobalto.

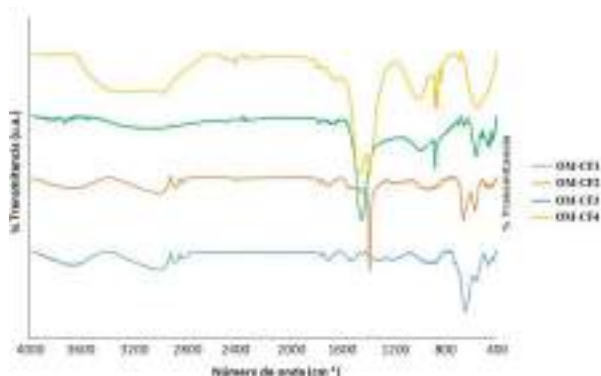


Figura 5. Espectros de espectroscopia infrarroja de los catalizadores obtenidos a 700°C.

En la figura 6 se muestran las isothermas de fisorción de N₂ para los catalizadores obtenidos por calcinación a 700°C.

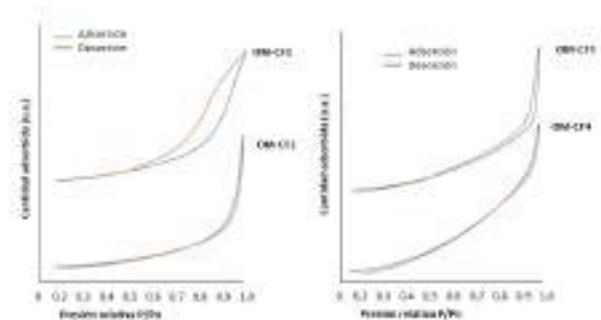


Figura 6. Isothermas de fisorción de N₂ de los catalizadores obtenidos a 700°C.

Las isothermas de adsorción para todos lo sólidos pertenecen al tipo III que corresponden a una adsorción física en multicapas por una superficie libre característica de sólidos macroporosos (tamaño de poro mayor a 50 nm), pero mostrando una variación en el rizo de histéresis sobre todo para el sólido OM-CF1. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización textural de los óxidos mixtos Co/Fe de diferente relación molar.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores obtenidos a 700°C.

| Catalizador | Área BET (m ² /g) | Diámetro de poro (nm) | Volumen de poro (cm ³ /g) |
|-------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| OM-CF1 | 8.37 | 83 | 0.031 |
| OM-CF2 | 3.18 | 38 | 0.009 |
| OM-CF3 | 3.92 | 54 | 0.007 |
| OM-CF4 | 1.48 | 61 | 0.006 |

En la figura 7 se muestran las fotografías por microscopia electrónica de barrido. Como se puede observar para el sólido OM-CF1 y OM-CF2 muestran una textura de apariencia amorfa con la presencia de escasas estructuras hexagonales, mientras que para los sólidos OM-CF3 y HT-CF4 aumenta notoriamente la presencia de partículas con forma hexagonal pero además son láminas delgadas definidas. Las láminas hexagonales son por la gran cantidad de óxido mixto Co/Fe presente en los diferentes catalizadores. En el caso de la relación 4 se observan lo que se podría definir como prismas hexagonales.

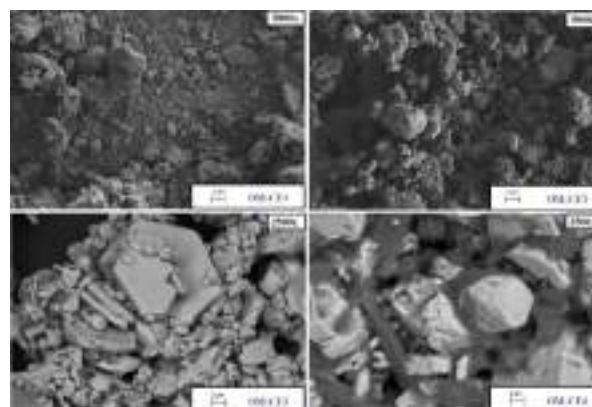


Figura 7. Microscopia de barrido de los catalizadores obtenidos a 700°C.

Finalmente, en la figura 8 se muestra en análisis elemental realizado en los catalizadores obtenidos por calcinación a 700°C. La composición general de los óxidos mixtos es cobalto, hierro, carbono, oxígeno y sodio, mostrando una relación en el sitio

de las estructuras laminares de 0.85, 1.94, 3.93 y 5.63 respectivamente.

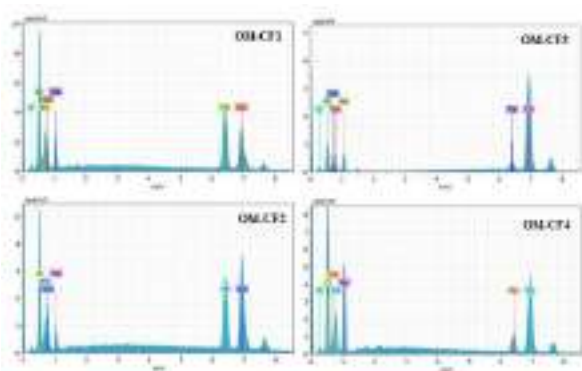


Figura 8. Análisis elemental de los catalizadores obtenidos a 700°C.

3.2 Evaluación de la calidad del biodiesel. El biodiesel obtenido empleando los óxidos mixtos Co/Fe fue evaluado para verificar si cumple con las normas internacionales de calidad para su aplicación como biocombustibles en motores de combustión interna. En la tabla 2 se muestran los mejores tiempos de reacción empleados para la obtención del biodiesel con un 3% de catalizador, una relación de aceite/metanol de 1:12, a una temperatura de reacción de 65°C y agitación constante de 1400rpm. El parámetro físico y rápido que se empleó para determinar si se realizó la transesterificación para conversión de triglicéridos a biodiesel fue determinando la viscosidad cinemática.

Tabla 2. Valores de la viscosidad de biodiesel empleando los catalizadores obtenidos a 700°C.

| Catalizador | Tiempo (min) | Viscosidad (Cp) | Conversión % |
|-------------|--------------|-----------------|--------------|
| OM-CF1 | 60 | 6.92 | 69.33 |
| OM-CF2 | 60 | 6.55 | 82.00 |
| OM-CF3 | 30 | 3.71 | 92.67 |
| OM-CF4 | 30 | 3.66 | 96.00 |

Se puede observar que los cuatro catalizadores lograron una conversión de triglicéridos a biodiesel al bajar la viscosidad del aceite de 32cp a valores menores de 7cp. Para el caso del catalizador OM-CF1 y OM-CF2 a pesar de haberse empleado en un tiempo de reacción de 60 minutos la viscosidad alcanzada no cumple con la

norma debido a que el límite máximo de viscosidad es de 6.0cp.

Los parámetros de calidad de biodiesel de índice de acidez, corrosión de la lámina y turbidez si entran dentro de la norma, con lo cual se confirma que operacionalmente puede ser empleado en un motor de combustión interna.

Considerado al catalizador OM-CF4 como el que presentaba mayor eficiencia de conversión en función de la disminución de la densidad a 3.66cp, se realizó un estudio para identificar cual sería el menor tiempo necesario para una conversión a biodiesel con calidad dentro de la norma, pero en su límite máximo de 6.0cp. En la tabla 3 se muestran los resultados de los valores de viscosidad del biodiesel obtenido con el catalizador OM-CF4 en tiempos por debajo de 30 minutos indicando los porcentajes de conversión.

Tabla 3. Porcentaje de conversión del biodiesel obtenido con el catalizador OM-CF4 a diferente tiempo de reacción.

| Tiempo (min) | Densidad (g/ml) | Viscosidad (Cp) | Conversión % |
|--------------|-----------------|-----------------|--------------|
| 5 | 0.856 | 4.14 | 81.33 |
| 10 | 0.864 | 3.67 | 89.33 |
| 15 | 0.868 | 3.26 | 90.00 |
| 20 | 0.864 | 3.43 | 94.00 |
| 25 | 0.872 | 2.88 | 91.33 |
| 30 | 0.860 | 3.22 | 96.00 |

Se puede observar que el catalizador tiene la capacidad de convertir el aceite a biodiesel en tan solo 5 minutos con valores de viscosidad que cumplen con la norma, pero con una conversión del 81%, contra una conversión del 96% obtenida a los 30 minutos.

En la tabla 4 se muestran los valores de viscosidad obtenidos al tratar de disminuir la cantidad de metanol empleada en la síntesis, observándose que la eficiencia del catalizador ni disminuye incluso bajando la relación 1:6, lo cual es una ventaja operacional.

Tabla 4. Porcentaje de conversión del biodiesel obtenido con el catalizador OM-CF4 a diferente relación Aceite/metanol.

| <i>Catalizador</i> % | <i>Densidad</i> (g/ml) | <i>Viscosidad</i> (cp) |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | 0.872 | 5.27 |
| 2 | 0.860 | 3.52 |
| 3 | 0.860 | 3.57 |

Con respecto al efecto de la disminución del catalizador se logró determinar que la eficiencia del proceso es similar disminuyendo un 33% la cantidad de catalizador de acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 5.

Tabla 5. Porcentaje de conversión del biodiesel obtenido con el catalizador OM-CF4 a diferente relación Aceite/metanol.

| <i>Relación</i> <i>Molar</i> | <i>Densidad</i> (g/ml) | <i>Viscosidad</i> (cp) |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 6 | 0.860 | 3.43 |
| 9 | 0.872 | 3.51 |
| 12 | 0.860 | 3.57 |

Para la reacción de transesterificación se obtuvieron mayores conversiones en menor tiempo con los OM-CF3y OM-CF4, en estos catalizadores se encuentran presentes en su mayoría fases de óxido mixto. Para la relación 3 se encuentra mayor CoFe_2O_4 y un porcentaje menor de Na_xCoO_2 , y en la relación 4 mayor porcentaje de Na_xCoO_2 y un porcentaje menor de CoFe_2O_4 . Por lo anterior se puede atribuir mayor actividad en la reacción de transesterificación a estas fases. Se debe resaltar que sin importar el tipo de catalizador las propiedades obtenidas en los biodiesel no se alteraron, todos cumplen los parámetros de calidad establecidos en normas ASTM y EN.

4. Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores de diferente relación Co/Fe que mostraron diferentes propiedades fisicoquímicas las cuales tuvieron un efecto directo sobre su actividad catalítica en la conversión de triglicéridos a biodiesel. La mejor capacidad de conversión la presentó el catalizador OM-CF4 con un 96% de conversión a biodiesel mediante transesterificación empleando una relación molar alcohol/aceite a 6:1, en un tiempo de reacción a 20

min y el porcentaje de catalizador a 2.5%. La optimización de las condiciones de reacción es un factor importante a nivel industrial ya que permite abatir costos de operación.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado de la Universidad de Guanajuato por el financiamiento y al CONACYT por la beca recibida para la realización para estudios de posgrado.

6. Referencias

- [1] F.C. De Oliveira, S.T. Coelho, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75 (2017) 168–179.
- [2] A. García-Olivares, J. Ballabrera-Poy, *Technological Forecasting & Social Change* 90 (2015) 587–598.
- [3] Oh, Y.K., *Bioresource Technology* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.089>
- [4] N. Gaurav, S. Sivasankari, GS Kiran, A. Ninawe, J. Selvin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 73 (2017) 205–214.
- [5] G. Knothe, L.F. Razon, *Progress in Energy and Combustion Science* 58 (2017) 36–59.
- [6] I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.R. Abdul Aziz, N.M.N. Sulaiman, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 14–26.
- [7] S.H.Y. S.Abdullah, N. H. M.Hanapi, A. Azid, R. Umar, H. Juahir, Helena Khatoon, Azizah Endut, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 70 (2017) 1040–1051.
- [8] M. Nasrollahzadeh, M. Bagherzadeh, Hirbod Karimi, *Journal of Colloid and Interface Science* 465 (2016) 271–278.
- [9] J.M. Soares, O.L.A. Conceição, F.L.A. Machado, A.Prakash, S.Radha, A.K.Nigam, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 374 (2015) 192–196.

CATALISADORES ÁCIDOS PROVENIENTES DE RESÍDUO DO BIODIESEL E SUA APLICAÇÃO NA CONVERSÃO DA FRUTOSE

Michelle Mantovani^a, Dalmo Mandelli^a, Maraisa Gonçalves^b, Wagner Alves Carvalho^{a,*}

^a Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia, 166, Santo André, SP, 09210-170, Brazil

^b Universidade Federal de São Paulo, Rua Talim, 330, São José dos Campos, SP, 12231-280 Brazil

*E-mail: wagner.carvalho@ufabc.edu.br

Resumo

Foram preparados e caracterizados carvões ácidos por meio da carbonização e sulfonação in situ, utilizando glicerina (subproduto da produção de biodiesel) e glicerol como precursores, em presença de ácido sulfúrico com aquecimento a 180°C por diferentes tempos. Pela caracterização dos materiais, verificou-se que o enxofre incorporado ao precursor utilizado se apresenta tanto na estrutura interna, quanto na superfície por meio de grupos sulfurados promovendo as características ácidas juntamente com outros grupos funcionais, como ácidos carboxílicos e grupos fenólicos. A atividade catalítica dos carvões foi avaliada na reação de desidratação de frutose, com conversão de 69% e seletividade para o 5-hidroxiacetilfurfural (5-HMF) de 71% em 2 h de reação utilizando dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente. Já com N,N-dimetilformamida (DMF) foi obtido 22% de conversão com 40% de seletividade para o 5-HMF em 2 h de reação. Os carvões apresentaram grupos funcionais superficiais estáveis, não ocorrendo lixiviação no meio reacional, porém, foi observada a desativação dos mesmos na desidratação de frutose em DMF. O uso de DMSO como solvente permitiu a reutilização do carvão em três reações consecutivas. O uso da glicerina proveniente da produção de biodiesel como precursor para a preparação de carvões com propriedades ácidas é viável, agregando valor a este subproduto.

Palavras chave: glicerina, catálise heterogênea, carvão, desidratação de frutose.

Abstract

Acidic carbons were prepared by carbonization and sulfonation in situ, using glycerin (by-product from biodiesel production) and glycerol as precursors, with sulfuric acid and heating at 180°C for different times. Characterization of materials showed that the sulfur incorporated into the precursor is presented both in the internal structure and in the surface of the materials by means of sulfurized groups promoting acidic characteristics together with other functional groups, as carboxylic acids and phenolic groups. The catalytic activity was evaluated in dehydration of fructose. It was obtained conversion as high as 69% in 2 h of reaction with 71% of selectivity for 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) using dimethyl sulfoxide (DMSO) as solvent. While using N,N-dimethylformamide (DMF) was obtained 22% of fructose conversion with 40% of selectivity for 5-HMF in 2 h of reaction. The carbons showed stable surface functional groups, since it does not occur leaching in reactive medium, however it was observed deactivation from surface functional groups using DMF. The use of DMSO as solvent allowed the reuse of the carbon for three consecutive reactions. The use of glycerin, by-product from biodiesel production as precursor for the preparation of carbons with acidic properties is feasible, adding value to this by-product.

Keywords: glycerin, heterogeneous catalysis, carbon, fructose dehydration.

1. Introdução

O processo predominante da produção do biodiesel se dá através da reação de transesterificação de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool. Além do biodiesel, para cada 9 kg deste, a reação produz aproximadamente 1 kg de glicerina, sendo esta uma mistura de glicerol, água, sais orgânicos e inorgânicos, sabão, álcool, entre outras impurezas [1]. Atualmente, parte da glicerina bruta produzida no Brasil é queimada para geração de calor em fornos industriais e caldeiras, tanto na própria produção de biocombustíveis como na indústria de cerâmica e aço [2]. Com a preocupação mundial em aumentar o uso de fontes renováveis, estimativas indicam a produção de mais de 4 milhões de m³ de glicerina em 2025 [3], sendo considerada um potencial poluente ambiental se descartada inadequadamente. Desta forma, uma importante área de pesquisa vem se desenvolvendo, visando novas estratégias para o aproveitamento do glicerol, principal componente da glicerina, quer seja pela conversão em produtos com maior valor agregado ou na produção de carvões com propriedades catalíticas [4].

Dentre os materiais a base de carbono, carvões são materiais comumente usados como adsorventes e catalisadores, devido à variedade de propriedades químicas presentes na superfície e estabilidade destes materiais. Além de agregar valor aos resíduos, a grande vantagem de utilização de carvões obtidos a partir destes é a facilidade de inserção de grupos funcionais nos materiais durante ou após a carbonização. Os grupos superficiais dos carvões são dependentes do precursor utilizado e também do tipo de tratamento aplicado a este, porém, destacam-se os grupos oxigenados e sulfonados como grupos ácidos.

Tecnologias para a substituição da matéria-prima de origem fóssil na produção de produtos químicos em geral tem sido bastante investigadas. Biomassa é a matéria-prima alternativa mais atrativa para tal produção, sendo que carboidratos são promissores nesta linha, uma vez que são grandes fontes de carbono. Compostos furânicos compõem uma classe de compostos heterocíclicos gerados por tratamento ácido de monossacarídeos, que são considerados produtos com grande potencial para a produção de combustíveis e produtos químicos amplamente comercializados no mercado [5]. Dentre os compostos furânicos, o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), o furfural e o ácido 2,5-furandicarboxílico estão entre os 10 produtos químicos mais importantes baseados em

biomassa [6], uma vez que estes podem ser usados como precursores para a síntese de combustíveis e solventes, além da síntese de polímeros e surfactantes. Atualmente, o 5-HMF pode ser sintetizado a partir da desidratação de todos os tipos de carboidratos derivados de biomassa, sendo que a síntese a partir da frutose é facilitada devido às estruturas furanósicas de cetohexoses serem mais reativas à desidratação do que a de aldohexoses, tal como a glicose. A desidratação destes tipos de carboidratos envolve a protonação de três hidroxilas da estrutura do açúcar, levando à eliminação de três moléculas de água. É indicado na literatura que, enquanto catalisadores com acidez de Lewis favorecem a isomerização dos carboidratos, os catalisadores com acidez de Brønsted possibilitam a desidratação dos mesmos [7]. A avaliação das melhores condições para a reação de desidratação da frutose utilizando carvões ácidos como catalisadores, de forma a obter maior seletividade para 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) em condições brandas, é um objetivo a ser alcançado.

2. Experimental

Os carvões foram preparados por síntese hidrotérmica, sendo que para tal, foram utilizados dois tipos de precursores: - glicerol (Vetec, 99,5%) ou glicerina bruta pré-tratada (rotaevaporação para retirada de água e compostos voláteis) proveniente de processo de produção de biodiesel. O precursor foi misturado com ácido sulfúrico (Vetec, 95-99%) em diferentes proporções mássicas, $m_{\text{precursor}}:m_{\text{ácido}}$ (1:1 e 1:3), em reator de aço inoxidável tipo autoclave. O material foi carbonizado em estufa com rampa de aquecimento de 4°C/min em diferentes tempos a 180°C. Os carvões foram lavados com água destilada e acetona. Os carvões que foram preparados com a mesma proporção glicerina:ácido (1:3) e temperatura de carbonização de 180°C, foram nomeados como CGres-Yh (ou min) para o precursor glicerina ou CG-Yh para o precursor glicerol, onde Y é o tempo de carbonização. Além disso, foi preparado um carvão com proporção glicerina:ácido de 1:1, apresentando este fator no nome. Assim, os carvões caracterizados e testados foram: CG-15min, CGres-15min, CG-6h, CGres-6h, CG-24h e CGres-24h.

Avaliou-se a eficiência dos carvões na reação de desidratação da frutose, sendo determinadas no trabalho, as melhores condições reacionais. Os produtos foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC (Agilent 1200

series, com detector de índice de refração e coluna ROA Organic Acid, 300 x 7,8mm).

3. Resultados e discussão

Os carvões preparados com glicerol apresentaram rendimento mássico entre 33 e 40%, superiores àqueles preparados com glicerina (21 a 29%) devido às impurezas presentes nesta. O rendimento aumenta com o tempo de carbonização e com a quantidade de ácido utilizado.

Na análise de infravermelho com transformada de Fourier todos os carvões apresentaram bandas características de estiramentos assimétrico e simétrico de SO₂ pertencentes a grupos -SO₃H. Bandas características de grupos metileno estão mais bem definidas no carvão preparado em 15 min, inferindo que a polimerização do precursor para a formação da estrutura do carvão é influenciada pelo tempo de carbonização. A acidez foi quantificada por meio da titulação de Boehm. A quantidade de grupos ácidos totais é semelhante (aproximadamente 4,1 mmol/g) quando o tempo de carbonização aumenta de 15 min para 6 h, sendo que o carvão preparado com 24 h de carbonização apresenta densidade maior de grupos ácidos totais, entre 4,6 e 4,8 mmol/g. Enquanto isso, a densidade de grupos ácidos carboxílicos + sulfônicos é semelhante para todos os carvões (aproximadamente 1,3 mmol/g). A quantidade de grupos ácidos presentes na superfície dos carvões preparados não sofreram influência do tipo de precursor utilizado.

Foi realizada a análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x, para os carvões preparados em 15min. Dados relativos a C e O confirmam a presença de anéis aromáticos e grupos oxigenados tais como carboxílicos e fenólicos na superfície do carvão. A presença de enxofre na superfície de todos os carvões analisados também foi confirmada com 1,2%.

Na reação de desidratação da frutose primeiramente foram testadas diferentes condições reacionais em sistema monofásico, usando 100% de solvente orgânico. As reações foram feitas com temperatura de 80 e 100°C, com tempos de 1 e 2h e utilizando 10 e 20% de carvão em relação à massa de frutose. As reações foram feitas com soluções 5% (m/m) de frutose em DMSO e os resultados obtidos com o CG-15min são mostrados na Figura 1.

Primeiramente, observando as reações em branco, vemos que a temperatura e o tempo influenciam na decomposição do DMSO, atuando

como catalisador, além de solvente em temperaturas elevadas, efeito este, também observado por Santosusso e Swern [8]. Porém, comparando o branco com as reações em que se utilizaram o carvão (para ambas as temperaturas e todas as condições testadas), observamos um aumento da conversão da frutose, assim como da seletividade do 5-HMF, mostrando que o carvão foi eficiente na catálise da reação.

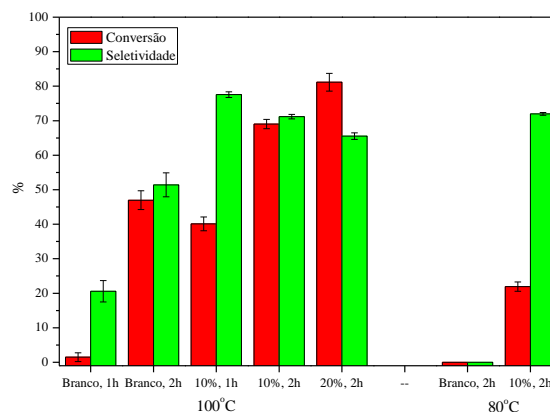


Figura 1. Reação de desidratação utilizando solução 5% (m/m) de frutose em DMSO e CG-15min como catalisador.

Considerando as reações a 100°C, podemos observar que mantendo a quantidade de catalisador em 10% e aumentando o tempo reacional de 1 h para 2 h, temos um aumento da conversão de frutose, porém uma pequena diminuição da seletividade para o 5-HMF. Nas reações, outros produtos foram obtidos, além do 5-HMF, sendo que aumentando o tempo reacional para 2h, identificou-se a formação dos produtos de reidratação do 5-HMF, ácido fórmico e ácido levulínico. Já, mantendo o tempo reacional de 2h e aumentando a quantidade de catalisador de 10% para 20%, a seletividade para os produtos de reidratação se mantém semelhantes (aproximadamente 10% para ácido fórmico e 3% para ácido levulínico), porém, ocorre ainda pequena diminuição da seletividade para o 5-HMF, mostrando que a quantidade de catalisador influencia em outros tipos de reações paralelas à desidratação de frutose, levando à maior formação de huminas ou outros produtos não identificados.

Ainda, comparando os resultados reacionais à temperatura de 100 e 80°C, há uma diminuição na conversão de frutose para o mesmo tempo de reação, porém a seletividade para o 5-HMF foi semelhante nas duas temperaturas estudadas. A Figura 2 mostra uma comparação entre os resultados obtidos em 1h de reação a 100°C com resultados da literatura em condições semelhantes.

Como pode ser observado, apesar de usar quantidade menor de catalisador, os resultados obtidos pelo carvão CG-15min foram superiores àqueles encontrados por Zhao e colaboradores, que obtiveram aproximadamente 20% de conversão da frutose e 65% de seletividade para o 5-HMF usando um carvão com 7,9 mmol/g de grupos ácidos totais e 0,2 mmol/g de grupos ácidos sulfônicos [9]. Como Hu e colaboradores utilizaram uma solução mais concentrada de frutose, a comparação direta não é possível, porém, apesar da conversão de frutose inferior, com o CG-15min foi obtido maior seletividade para o 5-HMF, considerando que foi utilizado cinco vezes menos catalisador, tanto para o carvão, o qual apresentava 2,0 mmol/g de grupos ácidos totais, sendo destes 0,8 mmol/g de grupos sulfônicos, quanto para o catalisador comercial, Amberlyst-15 [10].

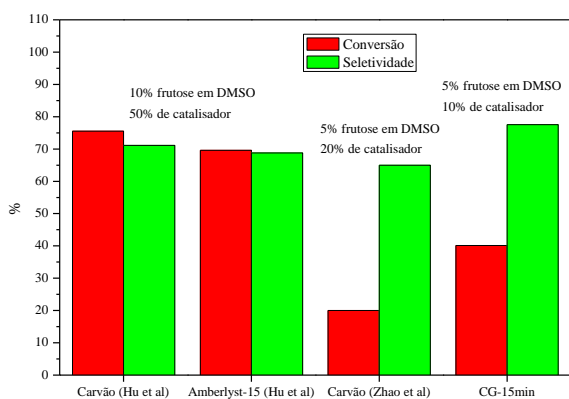


Figura 2. Comparação da reação de desidratação utilizando CG-15min como catalisador com os resultados obtidos em literatura. Condições reacionais: 5% de frutose em DMSO, 10% de carvão (em relação à massa de frutose), 100°C, 1h de reação.

Considerando o fato de que o DMSO além de ser o solvente age como catalisador quando ocorre sua decomposição em altas temperaturas, comprovada nas reações em branco (Figura 1), a reação foi realizada com outro solvente conhecido por estabilizar o 5-HMF, a dimetilformamida (DMF). As reações foram realizadas nas mesmas condições daquelas com DMSO e os resultados são mostrados na Figura 3.

Como pode-se observar, para o DMF, a quantidade de catalisador e a temperatura mostraram maior influência na conversão de frutose e seletividade para o 5-HMF. Além disso, os resultados de conversão e seletividade obtidos são inferiores aos obtidos nas reações com DMSO. Fato semelhante foi obtido por Wang e

colaboradores com 26% de rendimento para o 5-HMF na reação com DMF e 65% de rendimento na reação com DMSO, utilizando carvão poroso sulfonado a 110°C [11].

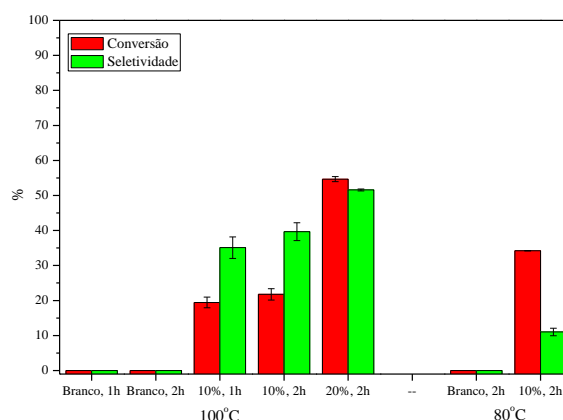


Figura 3. Reação de desidratação utilizando solução 5% de frutose em DMF (m/m).

Os carvões preparados são eficientes em reações com ambos os solventes. Porém, uma vez que um dos objetivos do trabalho é realização da reação de desidratação nas condições mais brandas possíveis, propôs-se fazer a reação com solução de 5% de frutose em DMSO e água. Em misturas com água, além da estabilização do 5-HMF, evitando a reidratação, o DMSO substitui a água ao redor da molécula de frutose, protegendo o substrato de reações paralelas à desidratação [12]. Além das reações em branco, foram realizadas reações utilizando 10% de carvão, por 2 h, variando a temperatura em 80 e 100°C e a mistura água e DMSO, com 50 e 70% de solvente orgânico. Porém, em nenhuma das reações testadas houve conversão de frutose em produtos, mostrando que a quantidade de DMSO presente na mistura não foi suficiente para evitar a reidratação.

Apesar da grande variação entre os estudos na área, são raros os trabalhos encontrados na literatura em que se utiliza água como solvente na reação de desidratação, utilizando carvão como catalisador. Wang e colaboradores obtiveram apenas 2% de rendimento de 5-HMF em 4 h de reação a 110°C, utilizando carvão poroso sulfonado [11]. Villa e colaboradores obtiveram cerca de 40% de rendimento de 5-HMF, utilizando carvões mesoporosos funcionalizados com fósforo, após 16 h de reação a 120°C, sendo necessário, ainda, o uso de pressão de 3 atm de N₂ [13]. Ainda, Karimi e colaboradores estudaram o efeito da quantidade de água no sistema com 2-propanol, utilizando carvões sulfonados como catalisadores a 140°C por 30

min de reação, sendo obtido que volumes maiores que 15% de água leva a rendimentos menores que 10% para o 5-HMF [14].

De forma a testar a estabilidade do carvão preparado na reação de desidratação da frutose, foi realizado um teste de lixiviação dos grupos ácidos, segundo o procedimento de Sheldon e colaboradores, o qual consiste na filtração do catalisador na temperatura reacional e posterior volta do filtrado ao sistema reacional, para avaliação da atividade dos possíveis sítios ativos homogêneos [15]. A reação foi realizada normalmente na presença do carvão até 30 min, sendo então, retirado o catalisador por meio de papel de filtração e então continuou-se a reação por mais 90 min. Os resultados obtidos para a reação em DMSO e DMF são mostrados na Figura 4.

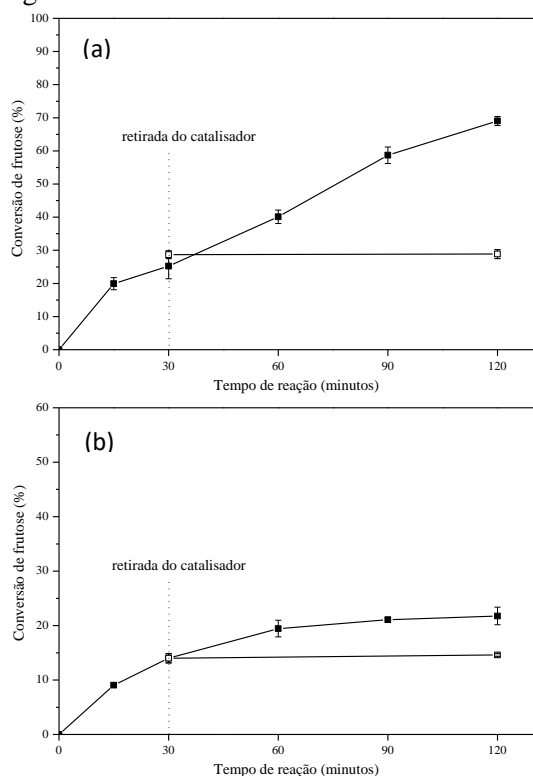


Figura 4. Teste de lixiviação do CG-15min na desidratação de frutose em (a) DMSO e (b) DMF. Símbolo cheio: conversão de frutose na reação com catalisador e símbolo vazio: após remoção do catalisador. Condições reacionais: 100°C, 5% de frutose em DMSO ou DMF (m/m), 10% catalisador em relação à massa de frutose.

Como pode ser observado, após a retirada do catalisador do meio reacional a conversão de frutose se manteve constante, indicando que não há lixiviação dos grupos superficiais do carvão, comprovando a estabilidade do catalisador preparado. Resultados semelhantes foram encontrados em trabalhos anteriores do grupo,

avaliando carvões ácidos como catalisadores em reações de eterificação do glicerol [16].

Promoveu-se também um teste de reaproveitamento do carvão. Para isto, o carvão foi lavado com etanol ou acetona por três vezes após cada reação, em seguida seco em estufa por 12 h a 60°C. O rendimento dos produtos em reações consecutivas em DMSO é mostrado na Figura 5.

Independente do solvente utilizado na lavagem do carvão, a conversão da frutose diminuiu de uma reação para a outra, sendo que a conversão na terceira reação (R3) foi semelhante à da reação em branco. Porém, mesmo em R3, a seletividade se manteve elevada, levando a 34% de rendimento para o 5-HMF, enquanto a reação em branco apresentava 26% de rendimento, mostrando que mesmo após duas reações, o carvão ainda apresentava atividade catalítica no meio reacional.

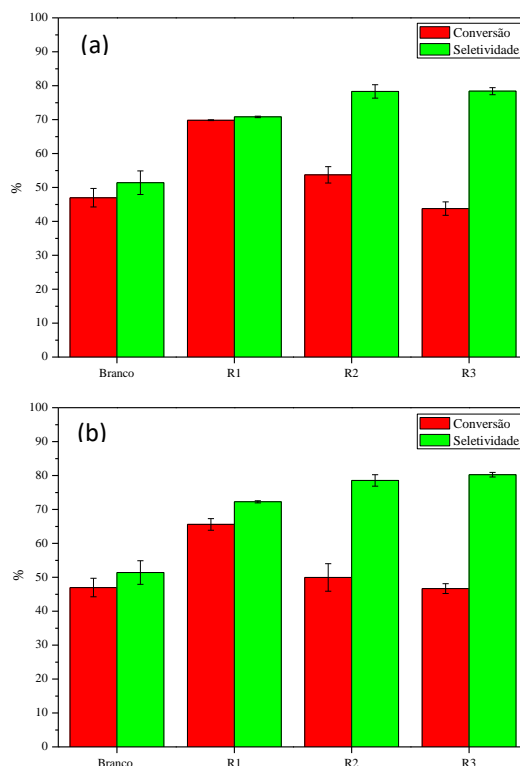


Figura 5. Teste de reaproveitamento do CG-15min na desidratação de frutose em DMSO. Lavagem com (a) etanol e (b) acetona após cada reação. Condições reacionais: 100°C, 5% de frutose em DMSO (m/m), 10% catalisador em relação à massa de frutose, 2h de reação.

Além disso, considerando os resultados obtidos no teste de lixiviação, temos que tal diminuição na conversão ocorre devido à desativação ou bloqueio dos grupos superficiais, uma vez que não há lixiviação dos mesmos para o meio reacional.

Ainda, a desativação ou bloqueio dos grupos funcionais superficiais do carvão ocorre de forma mais efetiva quando é usado o DMF como solvente, uma vez que neste caso não houve reaproveitamento do carvão. Fato semelhante já havia sido estudado na literatura, onde os autores compararam o uso de Amberlyst-15 em DMSO e DMF, encontrando menos ciclos de reaproveitamento do catalisador quando foi usado o DMF, uma vez que o grupo amina presente no solvente neutralizou parte dos grupos ácidos do catalisador [17].

4. Conclusões

O método de carbonização e sulfonação in situ foi eficiente na preparação de carvões com elevado rendimento, sendo possível preparar um material com propriedades catalíticas em apenas 15 min de carbonização. Ainda, mostrou-se que o precursor utilizado não interfere significativamente nas propriedades ácidas do carvão.

Os carvões preparados foram avaliados como catalisadores na desidratação da frutose, obtendo-se valores de conversão de frutose e seletividade para o 5-HMF em aproximadamente 70% para todos os carvões, com variações dependendo da densidade de grupos ácidos totais presentes na superfície do catalisador, em 2 h de reação a 100°C, utilizando DMSO como solvente, havendo reaproveitamento do catalisador por até três reações consecutivas. Além disso, os carvões não apresentaram lixiviação dos grupos funcionais no meio reacional, tanto usando DMSO quanto DMF como solvente.

Os resultados mostraram que é possível preparar um carvão a partir de um subproduto da produção de biodiesel, considerado potencial poluente ambiental, com elevada atividade catalítica em diferentes condições reacionais. Além disso, os carvões foram eficientes na reação de desidratação da frutose com condições mais brandas do que as relatadas em literatura até o momento.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da FAPESP (Projetos 2014/18529-0 e 2016/05006-5), da CAPES (Projeto 2083-13-2) e do CNPq (Projeto 441936/2014-8).

6. Referências

- [1] C. A. G. Quispe, C. J. R. Coronado, J. A. Carvalho Jr., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27 (2013) 475.
- [2] E. L. Schultz, D. T. De Souza, M. C. T. Damaso, *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 1 (2014) 7.
- [3] X. P. Ye, S. Ren, ACS Symposium Series. [S.l.]: American Chemical Society, 1178 (2014) 3.
- [4] M. Gonçalves, M. Mantovanni, D. Mandelli, W. A. Carvalho, *Chemical Engineering Journal*, 256 (2014) 468.
- [5] R. Putten, *Chemical Reviews*, 113 (2013) 1499.
- [6] G. R. Petersen, N. D. Fitzgerald, Commercializing Biobased Products: Opportunities, Challenges, Benefits, and Risks. [S.l.]: The Royal Society of Chemistry, 2016, 8.
- [7] I. Agirrezabal-Telleria, L. Gandarias, P. L. Arias, *Catalysis Today*, 234 (2014) 42.
- [8] T. M. Santosusso, D. Swern, *The Journal of Organic Chemistry*, 41 (1976) 2762.
- [9] J. Zhao, *Catalysis Today*, 264 (2016) 123.
- [10] L. Hu, *Chemical Engineering Journal*, 263 (2015) 299.
- [11] L. Wang, *Journal of Energy Chemistry*, 22 (2013) 241.
- [12] S. Caratzoulas, D. G. Vlachos, *Carbohydrate Research*, 346 (2011) 664.
- [13] A. Villa, *Journal of Energy Chemistry*, 22 (2013) 305.
- [14] B. Karimi, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 19050.
- [15] R. A. Sheldon, *Accounts of Chemical Research*, 31 (1998) 485.
- [16] M. Mantovani, M. Gonçalves, D. Mandelli, W. A. Carvalho, *Química Nova*, 38 (2015) 526.
- [17] G. Sampath, S. Kannan, *Catalysis Communications*, 37 (2013) 41.

DESARROLLO SUPERFICIAL DEL CeO₂ COMO SOPORTE REDOX EN CATALIZADORES Ru/CeO₂ PARA LA METANACIÓN DE CO₂

Adrián Quindimil^a, Unai De-La-Torre^a, Beñat Pereda-Ayo^a, José A. González-Marcos^a, Virginia Alcalde-Santiago^b, Arantxa Davó-Quiñonero^b, Dolores Lozano-Castelló^b, Agustín Bueno-López^b, Juan R. González-Velasco^{a,*}

^aDepartamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940-Leioa, Bizkaia, España

^bDepartamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, 03080-Alicante, España

*E-mail: juanra.gonzalezvelasco@ehu.eus

Resumen

Se han preparado 5 catalizadores 3%Ru/CeO₂ para llevar a cabo la metanación de CO₂, variando la temperatura de calcinación del soporte entre 400 y 800°C. Todos los catalizadores han sido caracterizados mediante DRX, fisisorción de N₂, H₂-TPR, CO₂-TPD y XPS, y su actividad ha sido evaluada a través de ensayos de reacción. La actividad catalítica ha reflejado el siguiente orden: Ru/CeO₂-600 > Ru/CeO₂-400 = Ru/CeO₂-500 > Ru/CeO₂-700 > Ru/CeO₂-800. El catalizador Ru/CeO₂-600 es el más activo porque (i) el rutenio (fase activa) está bien disperso sobre la ceria calcinada a 600 °C (ii) tiene el mayor número de centros básicos sobre los cuales el CO₂ se puede adsorber y participar en la reacción y (iii) presenta una buena interacción Ru-Ceria que conduce a la formación de una elevada cantidad de centros activos para la disociación y posterior hidrogenación del CO₂. El catalizador Ru/CeO₂-800 es el menos activo porque (i) el rutenio no es capaz de entrar dentro de los pequeños poros de la ceria calcinada a 800 °C y no está bien disperso, (ii) apenas es capaz de adsorber CO₂ debido a su baja área superficial y (iii) presenta la peor interacción Ru-ceria y por tanto, la menor cantidad de centros activos.

Palabras clave: metanación de CO₂, rutenio, ceria.

Abstract

Five 3%Ru/CeO₂ catalysts have been prepared to carry out the CO₂ methanation, varying the calcination temperature of the support between 400 and 800 °C. All the catalysts have been characterized by XRD, N₂ physisorption, H₂-TPR, CO₂-TPD and XPS, and their activity has been evaluated through reaction tests. The catalytic activity has reflected the following order: Ru/CeO₂-600 > Ru/CeO₂-400 = Ru/CeO₂-500 > Ru/CeO₂-700 > Ru/CeO₂-800. The Ru/CeO₂-600 catalyst is the most active because (i) ruthenium (active phase) is well dispersed over ceria calcined at 600°C (ii) has the highest number of basic sites on which CO₂ can be adsorbed and participate in the reaction and (iii) presents a good Ru-ceria interaction that leads to the formation of a great amount of active sites for the dissociation and subsequent hydrogenation of CO₂. The Ru/CeO₂-800 catalyst is the least active because (i) ruthenium is not able to enter into the small pores of the ceria calcined at 800°C and is not well dispersed, (ii) is barely able to adsorb CO₂ due to its low surface area and (iii) it presents the worst Ru-ceria interaction and, therefore, the lowest number of active sites.

Keywords: CO₂ methanation, ruthenium, ceria.

1. Introducción

La metanación de CO₂ es una reacción exotérmica ($\Delta H = -165.0$ kJ/mol) que consiste en la hidrogenación catalítica selectiva de CO₂ a CH₄ y fue descubierta por Paul Sabatier en 1910.



A pesar de que la reacción es conocida desde hace más de 100 años, ha despertado un creciente interés en la última década, ya que se ha identificado como una ruta potencial para reducir y valorizar las emisiones de CO₂.

Desde un punto de vista medioambiental, este proceso solo tiene sentido si el H₂ que participa en la reacción se obtiene a partir de fuentes de energía renovables libres de carbono. Pese a su menor poder calorífico (13249 vs. 33900 Kcal·kg⁻¹), el metano o gas natural sintético presenta varias ventajas frente al hidrógeno como vector energético que justifican la hidrogenación del CO₂. Una de las más relevantes es que puede licuarse y transportarse utilizando las instalaciones ya disponibles para el gas natural, mientras que el almacenamiento y transporte de H₂ son, a día de hoy, problemas no resueltos que requerirán una importante inversión económica.

Debido a la elevada estabilidad de los gases reactivos, la reacción de Sabatier se debe llevar a cabo en presencia de un catalizador que acelere la reacción lo suficiente como para que la cantidad de CH₄ producido sea viable a escala industrial. Los catalizadores para la metanación de CO₂ reportados en la bibliografía consisten principalmente de una fase activa soportada sobre un óxido metálico. Ru y Ni han sido las fases activas más estudiadas. La principal ventaja del Ru frente al Ni es su mayor estabilidad: al contrario que el Ru, el Ni se desactiva rápidamente debido a la formación de carbonilos durante la reacción que conducen a la sinterización del mismo. Siendo además más activo y selectivo, la única desventaja del Ru frente al Ni es su elevado coste y por eso, utilizarlo está justificado siempre y cuando se procure una buena dispersión del mismo. Por otro lado, la Al₂O₃, CeO₂, SiO₂, TiO₂ y ZrO₂ han sido los soportes más empleados. Pese a que la alúmina ha sido el más estudiado, hay evidencias de una mayor actividad catalítica por parte de catalizadores soportados sobre CeO₂ debido a unas mejores propiedades físico químicas [1].

Por tanto, el objetivo del presente estudio ha sido preparar, caracterizar y evaluar la actividad para la metanación de CO₂ de catalizadores Ru/CeO₂, prestando especial atención a la

influencia de la temperatura de calcinación sobre las propiedades del soporte.

2. Experimental

En este trabajo se han preparado un total de 5 catalizadores de rutenio soportado sobre ceria (CeO₂). La ceria se ha sintetizado mediante descomposición térmica que consiste simplemente en la calcinación del precursor (Ce(NO₃)₃) a través de una mufla. Las calcinaciones se han llevado a cabo variando la temperatura de 400 a 800 °C y en todos los casos la velocidad de calentamiento ha sido 1 °C·min⁻¹. Una vez alcanzada la temperatura deseada, ésta se ha mantenido constante durante 3 h para asegurar la completa descomposición de los grupos NO₃⁻ y la cristalización del soporte.

La incorporación de la fase activa se ha realizado mediante impregnación húmeda en rotavapor. A efectos comparativos, en todos los casos se ha fijado una carga nominal del 3% y el precursor empleado ha sido Ru(NO)(NO₃)₃. Las 5 impregnaciones se han realizado a presión de vacío y a 35 °C. En esas condiciones, se ha obtenido una velocidad de secado intermedia que conduce a una homogénea distribución del Ru. Tras las impregnaciones, las muestras se han secado a 110 °C durante 12h y calcinado a 400 °C durante 4 h.

Las muestras se han caracterizado mediante las siguientes técnicas: DRX, Fisisorción de N₂, H₂-TPR, CO₂-TPD y XPS. Los ensayos de reacción se han realizado en un reactor de lecho fijo bajo las siguientes condiciones: T = 150 – 350 °C, P = 1atm, H₂:CO₂:He = 4:1:1,25, Q = 250 mL·min⁻¹ y GHSV = 10000 h⁻¹.

3. Resultados y discusión

El tamaño de cristalito (τ) de CeO₂, así como las propiedades texturales de los soportes y de sus respectivos catalizadores se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas de las muestras.

| Muestra | τ (nm) | S_{BET} (m ² ·g ⁻¹) | V_{P} (cm ³ ·g ⁻¹) |
|-----------|-------------|---|--|
| Ce-400 | 8 | 95,0 | 0,261 |
| Ru/Ce-400 | 8 | 96,2 | 0,143 |
| Ce-500 | 9 | 83,7 | 0,223 |
| Ru/Ce-500 | 9 | 89,7 | 0,142 |
| Ce-600 | 11 | 61,8 | 0,187 |
| Ru/Ce-600 | 12 | 69,1 | 0,130 |
| Ce-700 | 21 | 35,2 | 0,084 |
| Ru/Ce-700 | 20 | 33,2 | 0,083 |
| Ce-800 | 74 | 6,2 | 0,018 |
| Ru/Ce-800 | 69 | 5,8 | 0,019 |

Por un lado, se puede observar que el tamaño de cristalito depende de la temperatura de descomposición-calcinación, es decir, cuanto mayor es la temperatura, mayor es el grado de cristalización, lo cual conduce a cristalitos de CeO₂ más grandes. La impregnación de un 3% Ru, por otro lado, parece no afectar al tamaño de cristalito (se observan valores similares). Además, cabe destacar que los difractogramas de los catalizadores (no incluidos) no muestran picos de difracción característicos de especies cristalinas de Ru, es decir, el Ru está bien disperso ($\tau < 10$ nm) o en forma de especie amorfa [2].

Como era de esperar, la temperatura de calcinación afecta de forma negativa a las propiedades texturales de la ceria. Tanto la superficie específica como el volumen de mesoporo se reducen un 93% variando la temperatura de 400 a 800°C. Tras la impregnación de Ru, el volumen de mesoporo se reduce un 45, 36 y 30 % para los soportes CeO₂-400, CeO₂-500 y CeO₂-600 respectivamente debido a la formación de RuO_x que bloquean o llenan los poros. En el caso de los catalizadores Ru-CeO₂-700 y Ru-CeO₂-800, en cambio, las propiedades texturales son parecidas a la de sus respectivos soportes. Esto puede deberse a una baja interacción Ru-ceria (mezcla física).

Con el fin de determinar la temperatura de reducción de la fase activa (Ru⁰) y estudiar la interacción metal-soporte, se llevaron a cabo Reducciones a Temperatura Programada con H₂. Las Figuras 1a y 1b muestran los perfiles H₂-TPR de los 5 soportes y catalizadores, respectivamente. Todos los soportes presentan consumo de H₂ a temperaturas comprendidas entre 300°C y 550 °C (Figura 1a). Este consumo se atribuye a la reducción de la ceria superficial y está directamente relacionado con la superficie específica del soporte. El consumo de CO₂ a temperaturas superiores a 550 °C, en cambio, se atribuye a la reducción de la ceria *bulk* [3].

Tal como se ha comentado, la superficie BET disminuye con el aumento de la temperatura de cristalización-calcinación (Tabla 1) y como era de esperar, lo mismo ocurre con el consumo de H₂ correspondiente a la reducción de la superficie del soporte: la ceria cristalizada a 400 °C ($S_{\text{BET}} = 95$ m²·g⁻¹) es la que más consume (1.4 mmol H₂·g⁻¹), mientras que la cristalizada a 800 °C ($S_{\text{BET}} = 6,2$ m²·g⁻¹) es la que menos, tan solo 0,06 mmol·g⁻¹. Por otro lado, cabe destacar que cuanto mayor es la temperatura, menor es la reducibilidad del soporte (desplazamiento de las curvas hacia la derecha) y que los soportes calcinados a temperaturas superiores a 500 °C no se llegan a

reducir por completo (el consumo teórico total es de 2,9 mmol·g⁻¹). Observe que el soporte CeO₂-400 presenta un consumo de H₂ superior al teórico. Esto probablemente se deba a cierta cantidad de CO₂ desorbido en torno a 380 °C que contribuye a la señal del TCD, tal como se puede observar en la Figura 1a.

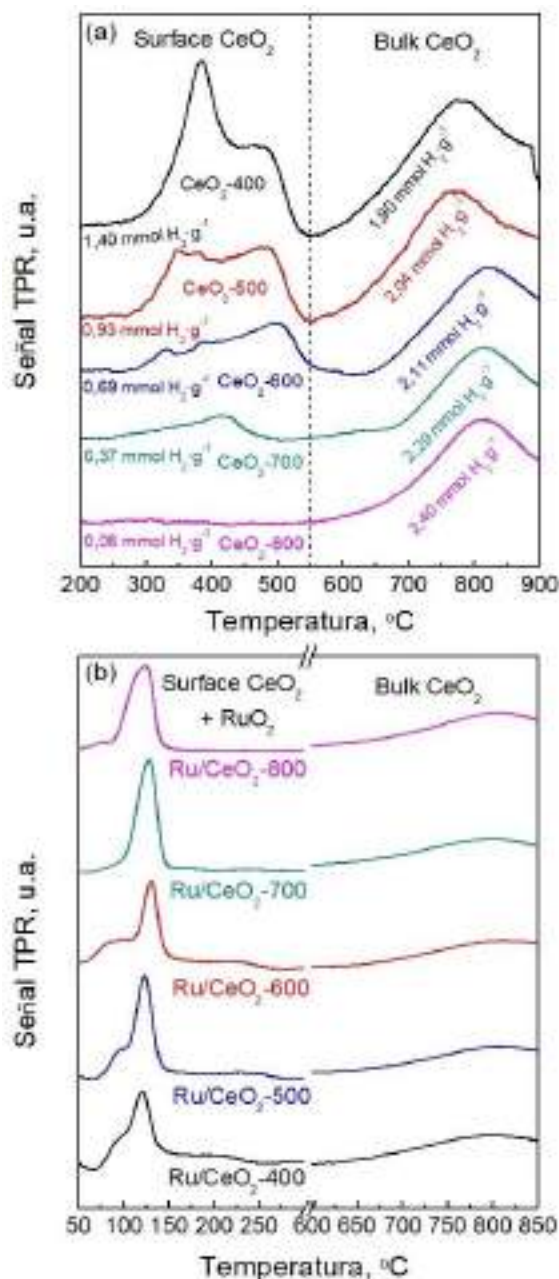


Figura 1. Perfiles H₂-TPR de (a) CeO₂ y (b) catalizadores Ru/CeO₂.

La Figura 1b muestra los perfiles H₂-TPR de los catalizadores Ru/CeO₂. En este caso, los picos de consumo de H₂ con máximos en torno a 125 °C se atribuyen a la reducción de especies RuO_x (RuO₂ o RuO₃), mientras que los hombros que aparecen a 125-300 °C corresponden a la reducción de la ceria superficial. Se puede observar que la impregnación de Ru se traduce en un

desplazamiento de los perfiles hacia menores temperaturas. La mayor reducibilidad del soporte se debe al efecto promotor del rutenio y está relacionado con el fenómeno denominado como *H₂ spillover*. Este fenómeno se basa en la disociación de moléculas de H₂ sobre las partículas de Ru en forma de hidrógeno monoatómico reactivo capaz de reducir óxidos metálicos, como la ceria, a menores temperaturas [4]. Considerando los resultados, se puede concluir que una temperatura de 300 °C es suficiente como para reducir por completo la especie RuO_x.

La basicidad del soporte es considerada una propiedad influyente sobre la metanación de CO₂, ya que la adsorción del mismo es una etapa importante en el mecanismo de reacción. Para determinar ese parámetro y estudiar la distribución de centros básicos, se realizaron experimentos de Desorción de CO₂ a Temperatura Programada (CO₂-TPD). La Figura 2 muestra el perfil CO₂-TPD del catalizador Ru/CeO₂-600.

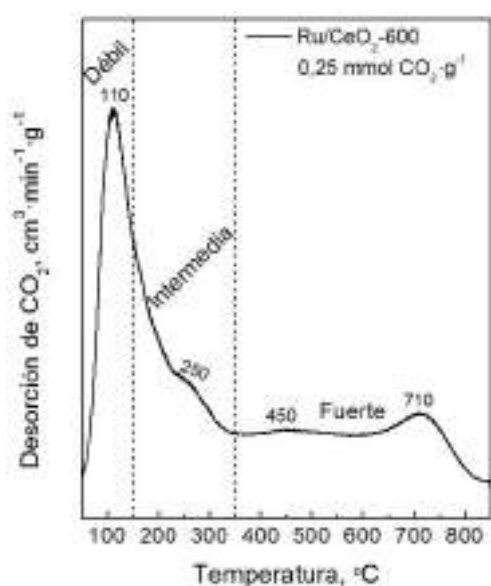


Figura 2. Perfil CO₂-TPD del catalizador Ru/CeO₂-600.

Se puede observar que la muestra presenta varios picos de desorción de CO₂ a diferentes temperaturas. De acuerdo a la fortaleza de enlace, los centros básicos se pueden clasificar en débiles ($T < 150$ °C), intermedios ($T = 150 - 350$ °C) y fuertes ($T > 350$ °C) [5]. Este catalizador presenta picos a 110, 250, 450 y 710 °C y por tanto, contiene los tres tipos de centros.

El primer pico se atribuye a la desorción de CO₂ adsorbido en centros débiles, mientras que los dos siguientes se atribuyen a la desorción de CO₂

quimisorbido en centros intermedios (carbonato bidentado) y centros fuertes (carbonato monodentado). El pico adicional ($T = 710$ °) se imputa a la descomposición de carbonatos bulk. Dado que la reacción se lleva a cabo a temperaturas intermedias ($T = 200 - 400$ °C), los centros básicos de fuerza intermedia-fuerte son, desde un punto de vista catalítico los de mayor interés.

La basicidad superficial de los 5 catalizadores, determinada a partir de la integración de las curvas, refleja el siguiente orden: Ru/CeO₂-600 ($3,6 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) > Ru/CeO₂-700 ($3,5 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) > Ru/CeO₂-500 ($3,45 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) > Ru/CeO₂-800 ($3,3 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) > Ru/CeO₂-400 ($2,4 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$). El catalizador Ru/CeO₂-600 presenta la mayor basicidad y distribución de centros, lo cual se podría traducir en una mejora de la actividad.

Con el fin de estudiar la composición superficial y determinar los estados de oxidación del rutenio, los catalizadores Ru/CeO₂ se caracterizaron mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). La Tabla 2 muestra la composición superficial calculada a partir de los espectros XPS de los catalizadores de Ru soportado sobre CeO₂ antes y después de la reacción.

Tabla 2. Relación atómica Ru/Ce antes y después de la reacción calculada mediante XPS.

| Catalizador | Ru/Ce antes | Ru/Ce después |
|-------------|-------------|---------------|
| Ru/Ce-400 | 0,043 | 0,051 |
| Ru/Ce-500 | 0,030 | 0,039 |
| Ru/Ce-600 | 0,018 | 0,047 |
| Ru/Ce-700 | 0,033 | 0,055 |
| Ru/Ce-800 | 0,140 | 0,112 |

Se puede observar que la relación Ru/Ce permanece aproximadamente constante para temperaturas de calcinación entre 400 y 700 °C, sufriendo un aumento considerable a 800 °C. Esto sugiere que la dispersión del Ru empeora considerablemente cuando la ceria se calina a 800 °C. Cabe destacar que, independientemente de la reacción, el contenido de carbono permanece en torno al 40% debido a la gran afinidad de la ceria con el CO₂.

Las Figuras 3a y 3b muestran los espectros XPS en el intervalo de energías correspondientes a la transición Ru 3d_{5/2}, así como unas líneas auxiliares añadidas adicionalmente para indicar las energías de ligadura descritas en la bibliografía para distintas especies de rutenio [6]. Los espectros de los catalizadores frescos se pueden deconvolucionar en dos bandas atribuibles a dos

especies catiónicas, posiblemente RuO_3 y RuO_2 (Figura 3a).

Comparando la posición de los picos con la descrita en bibliografía, se observa un desplazamiento a mayores energías de ligadura. Esto puede ser atribuible a que la ceria retira densidad de carga negativa de las especies catiónicas de rutenio depositadas. Observe que la temperatura de calcinación de la ceria afecta notablemente a dicha interacción. De hecho, al aumentar la temperatura de calcinación, se observa que la banda correspondiente a RuO_2 se desplaza a menores energías, es decir, la interacción RuO_2 empeora con la temperatura.

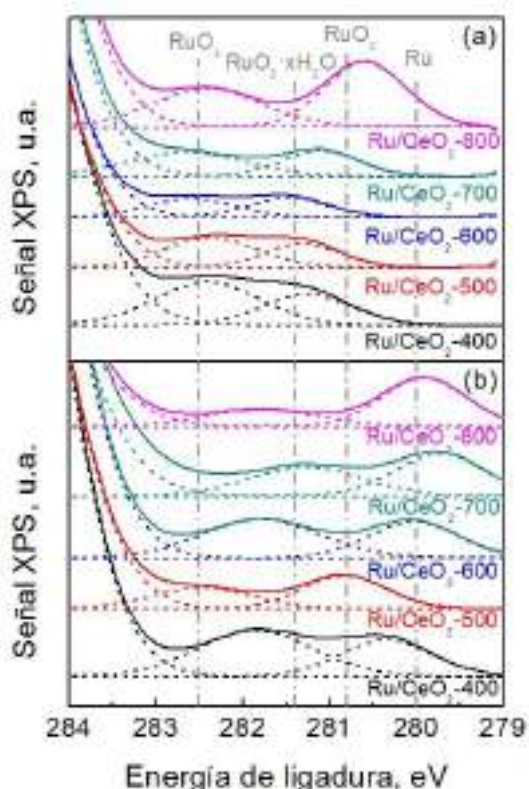


Figura 3. Espectros XPS de los catalizadores Ru/CeO_2 en el intervalo de energías correspondiente a la transición $\text{Ru}3d_{5/2}$.

Por otra parte, los espectros XPS de los catalizadores usados evidencian un papel relevante de la ceria durante los ensayos catalíticos, el cual se ve afectado por la temperatura de calcinación del soporte (Figura 3b). Los soportes de ceria calcinados a 400 y 500 °C son capaces de mantener el rutenio oxidado tras reacción. Por el contrario, al emplear los soportes de ceria calcinada a partir de 600 °C se produce la reducción parcial del rutenio durante los ensayos catalíticos, como lo demuestra la banda a ≈ 280 eV consistente con la presencia de Ru^0 .

El rendimiento de los catalizadores se evaluó mediante ensayos de reacción en un reactor de lecho fijo. La Figura 4 muestra la conversión de CO_2 en función de la temperatura para los catalizadores Ru/CeO_2 -600 y Ru/CeO_2 -800. En ambos casos, la curva de ignición sigue una tendencia en forma de S: la conversión de CO_2 aumenta poco a poco hasta los 225 °C, temperatura a partir de la cual se incrementa radicalmente hasta prácticamente alcanzar conversiones de equilibrio ($X_{\text{CO}_2} = 90\%$ a $T = 300$ °C).

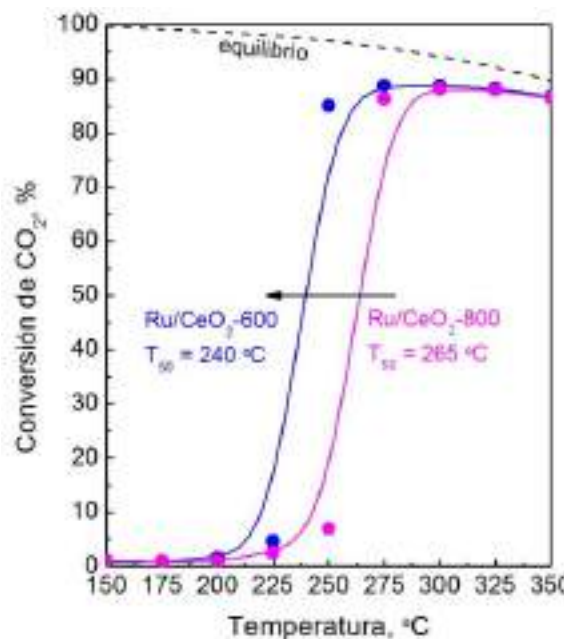


Figura 4. Conversión de CO_2 en función de la temperatura para los catalizadores Ru/CeO_2 -600 y Ru/CeO_2 -800.

Se puede observar claramente que el catalizador Ru/CeO_2 -600 es más activo que el catalizador Ru/CeO_2 -800, siendo su T_{50} , temperatura a la cual se obtiene un 50% de conversión, 25 °C inferior. Considerando los resultados de caracterización, la mejor actividad de este catalizador no solo se puede atribuir a una mayor superficie BET y basicidad superficial (69,1 frente a 5,8 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y 3,6 frente a 3,3 $\mu\text{mol CO}_2\cdot\text{g}^{-1}$), sino también a una mayor interacción Ru-ceria.

4. Conclusiones

Las conclusiones más relevantes de este trabajo son las siguientes:

El tamaño de cristalito de CeO_2 aumenta con la temperatura de calcinación debido a un mayor grado de cristalización, mientras que las propiedades texturales disminuyen a causa de la presencia de cristales más grandes. Los soportes

calcinados a temperaturas superiores a 600 °C tienen una superficie específica y volumen de poro mucho más bajos respecto al calcinado a 400°C, lo cual afecta a la dispersión del rutenio. De hecho, el volumen de poro de los soportes CeO₂-700 y CeO₂-800 apenas se ve afectado tras la impregnación de un 3%, indicando que el rutenio no es capaz de entrar dentro de los poros y que no está bien disperso.

La reducibilidad del soporte disminuye con la temperatura de calcinación debido a una menor proporción de ceria superficial que es más fácilmente reducible que la ceria bulk. Tras la impregnación de un 3% de Ru, la reducibilidad de la ceria mejora considerablemente debido al fenómeno *H₂ spillover*. Tanto la ceria superficial como la especie RuO_x se reducen por completo a temperaturas inferiores a 300 °C, es decir, los catalizadores son fácilmente reducibles.

La temperatura de calcinación también afecta a la basicidad del catalizador. Cuanto mayor es la temperatura, mayor es la proporción de centros básicos intermedios y fuertes que participan en la reacción, pero menor es la cantidad de CO₂ adsorbida debido a la reducción del área específica. El catalizador Ru/CeO₂-600 es el que contiene mayor número de centros básicos que participan en la reacción y mayor basicidad superficial.

Un 3% de Ru soportado sobre CeO₂, ha resultado ser una formulación catalítica efectiva para llevar a cabo la metanación de CO₂, obteniéndose prácticamente conversiones de equilibrio ($X_{CO_2} \approx 90\%$) a 300 °C. La mejor actividad del catalizador Ru/CeO₂-600 no solo se debe a que presenta la mayor basicidad superficial, sino también a unas propiedades texturales que posibilitan una buena interacción Ru-ceria.

5. Agradecimientos

Al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad por el apoyo financiero al proyecto CTQ2015/67597-C-2.

6. Referencias

- [1] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, S. Wang, *Catalysis Communications*, 45 (2014) 74-78.
- [2] F. Wang, C. Li, X. Zhang, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Journal of Catalysis*, (2015) 177-186.
- [3] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J. Llorca, *Journal of Catalysis*, 151 (1995) 111-124.

[4] F. Wang, S. He, H. Chen, B. Wang, L. Zheng, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (2016) 6298-6305.

[5] D. Wierzbicki, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, M. E. Gálvez, P. Da Costa, *Catalysis Communications* 83 (2016) 5-8.

[6] K.S. Kim and N. Winograd, *Journal of Catalysis*, 35 (1974) 66-72.

PRODUCCION DE ECODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE RICINO Y SU APLICACIÓN, EN FORMA DE MEZCLAS TRIPLES DIESEL/ECODIESEL/ALCOHOL, COMO BIOCOMBUSTIBLE EN MOTORES DE COMBUSTION

Beatriz Hurtado ^a, Alejandro Posadillo ^b, Diego Luna ^{a,*}, Rafael C. Estévez ^a, Felipa M. Bautista ^a, Carlos Luna ^a, Juan Calero ^a, Antonio A. Romero ^a

^a *Departamento de Química Orgánica/ Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. Marie Curie, 14014, Córdoba, España;*

^b *Seneca Green Catalyst S.L., Campus de Rabanales, 14014, Córdoba, España*

**E-mail: diego.luna@uco.es*

Resumen

Se ha evaluado el aceite de Ricino en la producción de ecodiesel, un biocombustible que integra la glicerina como monoglicérido, mediante la aplicación de un proceso convencional de catálisis homogénea, operando en condiciones más suaves que en la síntesis del biodiésel convencional, con metóxido sódico como catalizador y etanol como disolvente. La elevada viscosidad del ecodiesel de Ricino se solventa mediante la aplicación de mezclas triples, diesel/ecodiesel/alcohol. Las eficiencias de estas mezclas se han determinado en un motor diésel convencional, operando como generador de electricidad en función de la potencia eléctrica efectiva, determinada a partir del voltaje y amperaje generado por el motor. El grado de contaminación producido se evalúa a partir de la opacidad del humo generado. Los diferentes biocombustibles estudiados prácticamente no presentan diferencias en el comportamiento respecto a la potencia generada, produciéndose en algunos casos un aumento en el consumo de combustible. En todos los casos se obtiene una notable reducción en la emisión de contaminantes. El aceite de Ricino puro, en una mezcla Diesel/Ricino/Isopropanol, 50/25/25, no genera un aumento del consumo de combustible respecto al diésel fósil, manteniendo su nivel de potencia y reduciendo las emisiones casi en un 40%.

Palabras clave: Biodiesel; Ecodiesel; Ricino; Opacidad; transesterificación

Abstract

Castor oil has been evaluated in the production of ecodiesel, a biofuel that integrates glycerin as monoglyceride, through the application of a conventional process of homogeneous catalysis, operating in milder conditions than in the synthesis of conventional biodiesel, with sodium methoxide as catalyst and ethanol as solvent. The high viscosity of Ricino ecodiesel is solved by the application of triple mixtures, diesel / ecodiesel / alcohol. The efficiencies of these mixtures have been determined in a conventional diesel engine, operating as a generator of electricity based on the effective electrical power, determined from the voltage and amperage generated by the engine. The degree of contamination produced is evaluated from the opacity values of the generated smokes. The different biofuels studied have practically no differences in the behavior with respect to the power generated, although producing in some cases an increase in fuel consumption is obtained. In all cases a significant reduction in the emission of pollutants is obtained. On the other hand, pure Castor oil, in a Diesel / Ricino / Isopropanol mixture, 50/25/25, does not generate an increase in fuel consumption compared to fossil diesel, maintaining its power level and reducing emissions by almost 40%.

Keywords: Biodiesel; Ecodiesel; Castor oil; Opacity; transesterification

1. Introducción

Los biocombustibles son una alternativa atractiva a los actuales combustibles basados en el petróleo, ya que permiten la sustitución del Diesel fósil, en los motores sin efectuar modificación alguna, mostrando también un perfil favorable en los gases emitidos en la combustión, ya que producen mucho menos monóxido de carbono, dióxido de azufre e hidrocarburos no quemados, que el combustible fósil. Por ello los biocombustibles podrían desempeñar un papel esencial para reemplazar los actuales combustibles derivados del petróleo ya que, al poder efectuar la sustitución directa de los mismos, se pueden integrar fácilmente a los sistemas logísticos que están operando en la actualidad en el aprovisionamiento del sistema mundial de transporte.

Por otra parte, las producciones intensivas de biodiesel a partir de aceites comestible han planteado críticas, por lo que se están investigando diversas semillas oleaginosas no comestibles como materias primas de biodiesel. El aceite de Ricino o Castor (*Ricinus communis* L.) es uno de los cultivos oleaginosos no comestibles más prometedores, debido a su alta producción y rendimiento anual de semillas, y a que puede cultivarse en tierras marginales y en climas semiáridos. Sin embargo, hay pocos estudios disponibles sobre sus propiedades relacionadas con el combustible en su forma pura o como una mezcla con petrodiesel [1] Sin embargo, la opción tecnológica, para la producción masiva de biocombustibles que permitan la sustitución de combustibles fósiles, probablemente no pueda ser el biodiesel convencional descrito por la norma EN14214, debido a las importantes desventajas, asociadas a la producción de glicerina como subproducto, que obliga a un exhaustivo proceso de limpieza del biodiesel y a la predecible producción de una enorme cantidad de glicerina de difícil gestión [2]. Una de las posibles soluciones a este problema es la producción de un nuevo tipo de biodiesel que integre la glicerina en la forma de un derivado soluble, tanto en la mezcla de los ésteres de los ácidos grasos que constituyen el biodiesel como en el propio diesel. De esta forma se evita el problema de la obtención de glicerina, incrementando a su vez el rendimiento atómico del proceso, ya que todas las materias primas reaccionantes se transforman en biocombustible. Así, se ha podido demostrar la posibilidad de utilización de diversas lipasas para la obtención de monoglicéridos como derivados solubles de la glicerina. Mediante la transesterificación parcial de un mol de triglicérido (TG) con etanol, se generan dos moles de ésteres etílicos (FAEE) y un mol de

monoglicérido (MG), obteniendo así el biocombustible denominado Ecodiesel [2], como se muestra en la Figura 1.

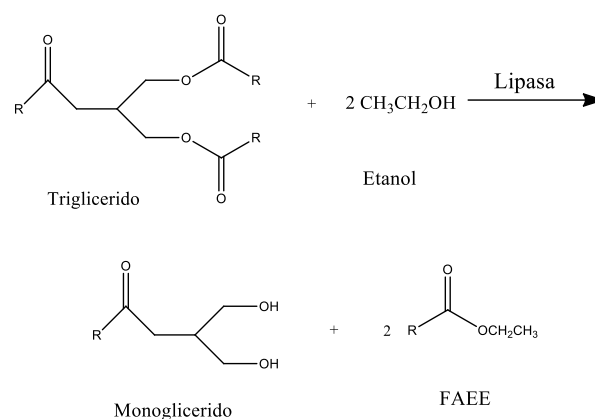


Figura 1. Esquema representativo de la aplicación de catálisis enzimática para producir Ecodiesel, un biocombustible similar al biodiesel.

Para superar las limitaciones de los altos costes de las lipasas, se ha investigado la obtención de este proceso de transesterificación parcial de los triglicéridos, a través del control cinético de la reacción química, demostrado la posibilidad de obtener ecodiesel mediante una ruta química mediante el uso de catalizadores heterogéneos alcalinos como el KF soportado [3] o el CaO [4]. Es decir, se obtiene la mezcla 2/1 de FAME/MG, actuando sobre el control cinético del proceso químico, obtenido mediante catálisis básica, empleando un catalizador más débil que los metales alcalinos. De esta forma, junto a las ventajas descritas en el proceso enzimático, se obtiene un importante ahorro económico en el proceso al sustituir las lipasas por un catalizador alcalino convencional. Por tanto, se trata de determinar las condiciones experimentales capaces de realizar el proceso de transesterificación solo de los alcoholes primarios de la glicerina, respetando el carbono secundario, optimizando las condiciones experimentales precisas: temperatura, relación molar de reactantes, concentración de catalizador homogéneo alcalino, tiempos de reacción, etc. En este estudio se presentan resultados obtenidos empleando el metóxido sódico comercial y una mezcla de metanol/etanol donde el etanol actúa como disolvente, atenuando así la mayor reactividad del metanol.

2. Experimental

Se han evaluado biocombustibles obtenidos a partir del aceite de girasol, aceite usado y aceite de ricino. Hay que prestar especial atención al comportamiento de las mezclas ecodiesel/diésel

que contienen ecodiesel procedente del aceite de ricino, ya que este biocombustible presenta una viscosidad especialmente elevada. Así mismo, hay que considerar especialmente el comportamiento de las diferentes mezclas triples, ecodiesel/diesel/alcohol, procedentes del ricino, dado que requerirán mayores proporciones de alcoholes o aditivos para conseguir propiedades reológicas que le permitan operar en motores diesel convencionales, pero con mayor riesgo de sufrir importantes pérdidas de su potencia efectiva. Se trata de determinar cuales son las diferencias reales entre el ecodiesel y el biodiesel convencional, así como que tipo de aditivos y en qué proporciones hay que añadir a las mezclas junto con diesel fósil, para poder operar con total seguridad y eficiencia, en motores diesel convencionales sin realizar en los mismos modificación alguna. Así, para la determinación de la eficiencia de las diferentes condiciones experimentales estudiadas (temperatura, tiempo de reacción, concentraciones relativas de aceite/metanol/ etc.) se emplea metóxido sódico comercial (Panreac, Sodio metilato solución 30% en metanol PS) como catalizador homogéneo para las reacciones de transesterificación de los triglicéridos. Como estándar se emplea aceite de girasol (de calidad alimentaria adquiridos en supermercados. Estas reacciones se efectúan en un reactor de tanque agitado (Batch), a presión atmosférica y en un rango de temperaturas comprendido entre 25-65°C y durante tiempos de reacción variables (en el intervalo 15-60 minutos), empleando 12 mL de aceite de girasol, en un matraz de 50 mL que se acopla el matraz a un soporte en baño de agua termostaticado, con agitación magnética de 400 rpm. En idénticas condiciones se emplean el aceite de ricino, adquirido en un comercio local de bricolaje, aplicando diferentes relaciones de aceite/alcohol metílico y también la concentración de metóxido sódico y la presencia o no de etanol en el proceso de síntesis.

La determinación del contenido de ésteres metílicos, etílicos y glicéridos en las muestras de biodiesel se ha realizado por un método cromatográfico puesto a punto en anteriores publicaciones [2-4]. Se ha utilizado un cromatógrafo de gases HP 5890 Series II, conectado a una columna capilar HT5 (25 m x 0.32 mm I.D x 0.1 µm, SGE, Supelco) Aldrich Chemie, con un detector de Ionización por llama (FID) e inyección *splitless*.

La viscosidad es el parámetro esencial a modificar en una reacción de transesterificación de aceites para obtener biodiesel, ya que para poder utilizar el biodiesel o ecodiesel como combustible

en los actuales motores diesel, es necesario que la viscosidad del biocombustible, o la mezcla final, se encuentre en un rango de 3,5 - 5 mm²/s (UNE EN ISO 3104). Por tanto, la correcta determinación de la viscosidad es crítica para evaluar la calidad del biocombustible obtenidos. La viscosidad de las muestras se ha medido en un viscosímetro capilar Ostwald-Cannon-Fenske (Proton Routine Viscometer 33200, size 150), con un coeficiente de viscosidad (cSt) de 0,033.

A fin de poder usar los diferentes tipos de ecodiesel obtenidos, a partir de aceite de ricino o girasol, o bien los propios aceites de partida, se hace necesario determinar la composición de las mezclas dobles (ecodiesel/diesel) y triples (ecodiesel/diesel/alcohol), que adquieren los valores de viscosidad adecuados para su empleo en motores diesel sin modificar. Para ello se investigan tanto el etanol como el alcohol isopropílico (Panreac, PS).

Una vez optimizadas estas mezclas dobles y triples en lo que respecta a sus propiedades reológicas se procede a evaluar cuantitativamente la aptitud de estas mezclas operando como combustibles, mediante ensayos efectuados en un motor diesel convencional, operando como generador de electricidad. Para ello se ha procedido a la caracterización mecánica y ambiental de un motor diesel, a un régimen de 3000 rpm acoplado a un electrogenerador AYERBE, 5KVA, 230v tipo AY4000MN, de encendido por compresión (MEC) para la generación de electricidad, operando a un régimen constante de giro del eje del cigüeñal y bajo diferentes grados de demanda de potencia eléctrica, conseguida mediante la conexión de placas calefactores de 1000 vatios de potencia cada una, y suministrándole mezclas dobles y triples de diferentes biocombustibles en diferentes porcentajes. También se obtiene la información respecto a la opacidad del humo generado en el proceso de la combustión, al compararla con las correspondientes medidas obtenidas para el motor empleando diesel convencional como combustible.

El funcionamiento de este motor será valorado en base al consumo específico de combustible, y la potencia eléctrica efectiva determinada a partir del voltaje y amperaje generado por el motor, obtenida bajo condiciones crecientes de demanda eléctrica. Así se determinarán las propiedades como combustible de las diferentes mezclas ecodiesel/diesel, en lo que se refiere al efecto de los diferentes porcentajes de ecodiesel, y en función de la materia prima empleada para la producción del ecodiesel.

Para el análisis de los parámetros mecánicos y

ambientales que determinan el funcionamiento del motor se realizan ensayos del motor evaluando factores como la composición del combustible (% de biocombustible en la mezcla) y el grado de carga del motor (operando a una potencia dadas). El grado de contaminación producido se evalúa mediante ensayos con un opacímetro - medidor de opacidad TESTO 308, en las condiciones de operación estudiadas [5]. En todos los casos, los resultados obtenidos se comparan con los correspondientes al diésel fósil utilizado como referencia. Los datos experimentales se obtienen en unidades definidas según normas ASTM D 2156 – 94, Standard Test Method for Smoke Density in Flue Gases from Burning Distillate Fuels

3. Resultados y discusión

Este proceso se diseña para la obtención de un biocombustible que integre la glicerina en forma de monoglicerido, y que a la vez mantenga todos los reactivos empleados en la mezcla de reacción. Los estudios realizados han puesto de manifiesto que operando a temperaturas en el intervalo 25-30 °C, y empleando etanol, junto al metanol por su menor reactividad a la vez que por su mayor solubilidad en mezclas con compuestos liposolubles se consigue 100% de eficiencia atómica en el proceso, generando la menor cantidad de impurezas (solo se obtiene una pequeña disolución acuosa de Na₃PO₄, que se separa por decantación).

Así, al operar con ambos tipos de aceites, con valores de viscosidad muy diferentes (viscosidad de Ricino 227.0 cSt y de Girasol 37.4 cSt) en las condiciones experimentales indicadas en la Tabla 1, se obtienen importantes descensos en los valores de viscosidad, como consecuencia de la reacción de transesterificación selectiva producida, en la que se forman cantidades variables de esteres metílicos y etílicos de los ácidos grasos, FAE = FAEE + FAME, acompañados de monoglicéridos MG, di glicéridos DG, y una proporción variable de triglicéridos TG, que no han reaccionado. Los correspondientes análisis CG indican la ausencia total de glicerina, y mínimas cantidades de disoluciones acuosas de residuos salinos, unos 2 mL, que se obtienen por decantación.

Se asume que la conversión del proceso, Cov. = FAE + MG + DG, mientras que la selectividad, Sel. = FAE + MG. A efectos de la obtención de valores de viscosidad adecuados se precisan valores elevados de selectividad, ya que los DG presentan valores elevados de viscosidad, comparados con los MG o FAE. Tenemos por tanto que operando en una proporción (aceite/EtOH/MeOH/ NaOMe): 100/5/5/1, en condiciones experimentales similares

a los procesos enzimáticos es posible obtener unos biocombustibles que, si bien no pueden emplearse puros en motores Diesel, si pueden operar en mezclas con Diesel fósil, o en mezclas triples, biocombustible/Diesel/alcohol.

Tabla 1. Resultados obtenidos (en %) al emplear 5mL de etanol, 5 mL de metanol y 1.0 mL de metóxido sódico, operando con 100 mL de aceite, operando a 30 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con 0.1 mL de H₃PO₄.

| Aceite | FAE | MG | DG | TG | Visc. ^a |
|---------|------|------|------|------|--------------------|
| Girasol | 54.4 | 12.2 | 33.4 | 0.0 | 11.2 |
| Ricino | 40.3 | 10.5 | 27.2 | 22.0 | 75.7 |

^a Viscosidad en cSt.

Así, en mezclas dobles con Diesel fósil, el ecodiesel del Girasol (EcoG) en forma B20 (20%) presenta viscosidad 5.1 cSt, mientras que el ecodiesel de Ricino (EcoR) en forma B15 presenta viscosidad 5.8 cSt. Ambas mezclas se pueden emplear en motores convencionales sin modificación. En menores proporciones aún se pueden emplear los aceites sin ningún tipo de tratamiento. Así, en una mezcla al 20% diesel/girasol, la viscosidad es 5.1 cSt, mientras que la mezcla directa con aceite de Ricino al 10% se obtiene una viscosidad de 4.6 cSt.

Pueden obtenerse mayores proporciones de biocombustibles en mezclas triples, incorporando etanol o isopropanol. El etanol no se puede mezclar con el EcoG en proporciones elevadas, mientras que el alcohol isopropílico permite mayores proporciones. Así, en una mezcla Diesel/EcoG/alcohol, 60/30/10, se obtienen valores de viscosidad 3.7 cSt, tanto con etanol como con isopropanol. En lo que respecta a las propiedades reológicas no hay ningún inconveniente para su uso como biocombustible. Con el EcoR, se pueden acceder a mezclas adecuadas incrementando la proporción de los alcoholes, dada la mayor viscosidad del EcoR. Por ejemplo, la mezcla Diesel/EcoR/alcohol, 60/20/20, proporciona valores de viscosidad 5.0 cSt con etanol y 5.8 cSt, con isopropanol.

A diferencia del aceite de Girasol, el aceite de Ricino, sin ningún tratamiento, admite mezclas triples con los alcoholes, especialmente con isopropanol. Así, la mezcla Diesel/Ricino/alcohol 80/10/10, con etanol, presenta una viscosidad de 5.0 cSt. Este mismo valor de viscosidad, 5.0 cSt se obtiene con la mezcla 60/20/20, Diesel/Ricino/isopropílico. Es decir, se puede emplear un

biocombustible con 20% de aceite de Ricino, empleando alcohol isopropílico para adecuar el valor de la viscosidad.

En lo que respecta al comportamiento de estas mezclas al operar en un motor combustión interna, a efectos de comparación, se ha evaluado en primer lugar operando con un combustible diésel convencional, el mismo que se emplea en las diferentes mezclas. podemos comprobar en las Figuras 2 y 3 como las diferentes mezclas de Diesel/EcoG producen un pequeño incremento en el rendimiento del motor, a cualquiera de las demandas estudiadas. De forma paralela, se comprueba una reducción en la contaminación, coherente con la reducción de la opacidad de los humos producidos.

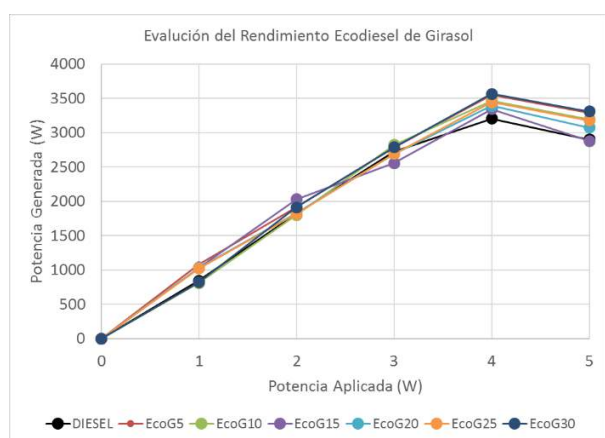


Figura 2. Relación entre la potencia eléctrica obtenida y la potencia demandada, con las diferentes mezclas de Ecodiésel de aceite de Girasol (EcoAG) con diésel fósil.

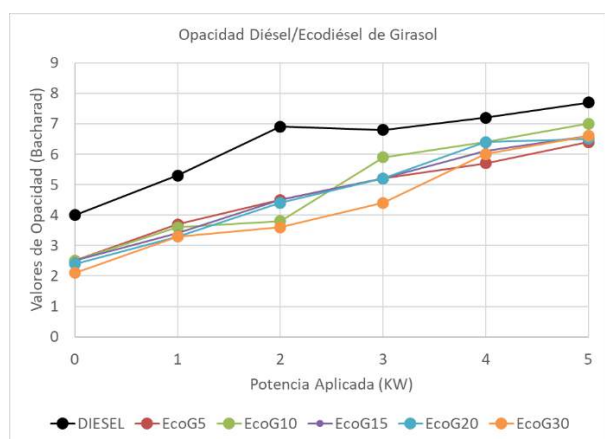


Figura 3. Evolución de la opacidad obtenida en función de la potencia eléctrica demandada, con las diferentes mezclas de Ecodiésel de aceite de Girasol (EcoAG) con diésel fósil.

Dada la elevada viscosidad del aceite de Ricino, su aprovechamiento en los motores de combustión requiere su empleo en mezclas triples. En las Figuras 4 y 5 se recogen los resultados obtenidos con mezclas triples Diesel/Biocombustible/alcohol isopropílico. Se incluye el aceite de Ricino sin tratamiento alguno (AR). Se comparan los resultados obtenidos con dos diferentes mezclas triples de ecodiesel de girasol (EcoAG), empleando etanol o alcohol isopropílico y ecodiesel de Ricino (EcoR) con isopropanol.

Los resultados obtenidos, con las mezclas dobles y triples, ponen de manifiesto que ante la demanda de 4Kw se consigue la mayor generación de potencia por parte del motor, independientemente del combustible empleado. Además, a potencias menores prácticamente no hay diferencias en el comportamiento respecto a la potencia generada. A la máxima potencia si se observa que los biocombustibles incrementan ligeramente la potencia del motor, a excepción del biocombustible que contiene etanol, que genera una pequeña reducción en la potencia generada. Es de destacar que el aceite de Ricino puro presenta aún mejor comportamiento que el ecodiesel de Ricino. No se han incluido datos comparativos del biodiesel convencional respecto a los diferentes tipos de ecodiesel investigados, pues las diferencias obtenidas caen dentro del error experimental.

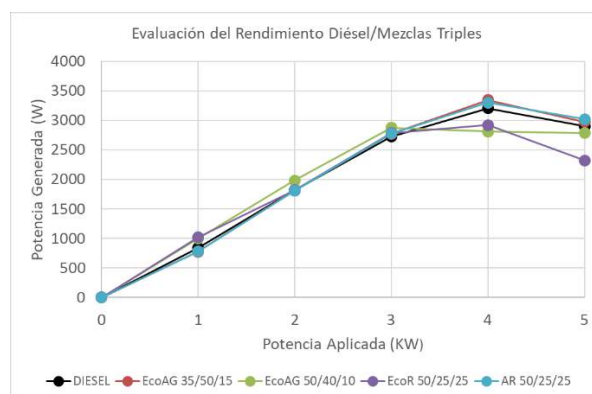


Figura 4. Relación entre la potencia eléctrica obtenida y la potencia demandada, con las diferentes mezclas triples de diésel fósil con los diferentes biocombustibles y alcohol isopropílico.

En todos los casos se obtiene una ligera caída en la potencia obtenida, cuando se opera a la máxima demanda teóricamente permitida por el equipo. Además, esto es acompañado por un aumento en la opacidad de los productos de la combustión. Esto puede ser debido a que el equipo puede proporcionar 5 KW, a condición de que el combustible presente un índice de cetano del

100%. Al no darse estas características en ninguno de los combustibles empleados, el motor pierde eficiencia en su funcionamiento, manifestando, a las demandas superiores, las mayores diferencias entre los combustibles evaluados, tanto en las potencias conseguidas, como en la opacidad alcanzada.

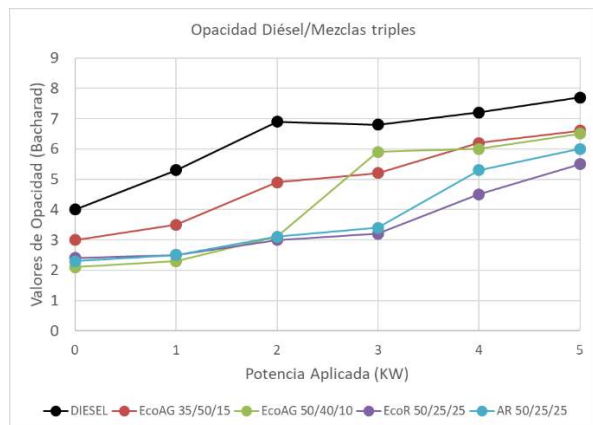


Figura 5. Evolución de la opacidad obtenida en función de la potencia eléctrica demandada, con las diferentes mezclas triples de diésel fósil con los diferentes biocombustibles y alcohol isopropílico. La mezcla EcoAG 50/40/10 emplea etanol.

En lo que respecta a la producción de contaminación en la combustión de las diferentes muestras de biocombustibles estudiados, los resultados de las Figuras 3 y 5, ponen de manifiesto que al aumentar la demanda (y por tanto la potencia generada) se incrementa de forma notable la emisión de contaminantes con formación de hollín, prácticamente al pasar del funcionamiento al relentí a una demanda de 4 o 5 W, se duplica la formación de hollín. Pero es muy notable la reducción de contaminación al emplearse cualquier tipo de biocombustible en cualquier porcentaje, siempre que este sea superior al 10% con Biodiesel o del 5% en ecodiésel. En las mezclas triples este descenso de emisión de contaminantes se incrementa en las mezclas con mayor contenido en el alcohol. Como contrapartida, la presencia del etanol en las mezclas triples genera un elevado aumento en el consumo de combustible, que puede alcanzar el 50%. El isopropanol, aun en mayor proporción, no supera el 30%. Y es de destacar que, al emplear el aceite de Ricino puro, sin ningún tratamiento, en una mezcla 50/25/25, no genera un aumento del consumo de combustible respecto al diésel fósil, manteniendo su nivel de potencia y reduciendo las emisiones casi en un 40%.

4. Conclusiones

El aceite de Ricino, a pesar de su elevada viscosidad, puede constituir un biocombustible de segunda generación muy adecuado para su aplicación en motores diésel convencionales, en mezclas triples con isopropanol. Así, es posible emplear el aceite de Ricino puro en las proporciones 50/25/25, Diesel/Ricino/isopropanol, en motores Diesel convencionales, con un rendimiento y nivel de consume similar al Diesel fósil, pero con una apreciablemente menor emisión de contaminantes. Es decir, dado que el isopropanol no es de carácter renovable, se puede considerar que, con la ayuda de éste, se puede llegar a conseguir un 25% de reemplazo de materiales no renovables.

5. Agradecimientos

Esta investigación cuenta con el apoyo de los fondos MEIC (Proyecto ENE 2016-81013-R), Junta de Andalucía y FEDER (P11-TEP-7723), así como del proyecto MINECO (MAT 2012-31127).

6. Referencias

- [1] J.M. Dias, J.M. Araújo, J.F. Costa, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, *Energy*, 53 (2013) 58.
- [2] J. Calero, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, F.M. Bautista, A.A. Romero, A. Posadillo, J. Berbel, C. Verdugo-Escamilla. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015; 42: 1437.
- [3] J. Calero, G. Cumplido, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, A. Posadillo, F.M. Bautista, A.A. Romero, C. Verdugo-Escamilla. *Energies*. 2014; 7: 3764.
- [4] J. Calero, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, F.M. Bautista, A.A. Romero, A. Posadillo, C. Verdugo-Escamilla. *Fuel*. 2014; 122: 94-102.
- [5] J. G. F. Cuadro, O. Navas, A. Díaz, Análisis del desempeño de un motogenerador al usar biodiesel como combustible. *Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente* 2005, <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=231117588001>> ISSN 1692-9918.

REACTOR DE Rh EN MICROCANALES PARA LA OBTENCION DE GAS DE SÍNTESIS VIA REFORMADO DE BIOGÁS

Victoria Garcilaso^a, Miguel A. Centeno^{a,*} Jose A. Odriozola^a

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla – Centro Mixto CSIC/Universidad de Sevilla, Avda. Américo Vespucio, 49. 41092, Sevilla, España

**E-mail: centeno@icmse.csic.es*

Resumen

En este trabajo se presenta la estructuración, en un monolito de microcanales, de un catalizador de Rh soportado en espinela $MgAl_2O_4$. El catalizador en polvo posee alta actividad y selectividad en la reacción de reformado de biogás y su estructuración lleva mejoras en actividad, selectividad y estabilidad del sistema. Los catalizadores preparados se caracterizan mediante DRX, fisisorción de N_2 , espectroscopía RAMAN y microscopías SEM y TEM. Aunque el proceso de washcoating conduce a la deposición de una capa de catalizador homogénea, de bajo espesor y bien adherida al sustrato metálico, durante éste se producen alteraciones, modificándose tanto el tamaño del Rh como las propiedades del soporte. Como consecuencia de estas modificaciones, el slurry en polvo presenta una actividad inicial mayor que la del catalizador de partida, aunque se desactiva por formación de coque a menores tiempos de reacción, posiblemente por formación de centros ácidos asociados a la necesaria adición de alúmina. El sistema estructurado comparte la actividad inicial del slurry pero la mantiene de manera estable al menos durante 100 h en reacción. La caracterización de los catalizadores post-reacción por TPO y Raman evidencian diferencias en la naturaleza del coque generado en los distintos sistemas, confirmando los resultados de estabilidad.

Palabras clave: reformado de biogás; catalizador de Rh; intensificación de procesos; reactor de microcanales; syngas

Abstract

In this study, a Rh catalyst supported on $MgAl_2O_4$ spinel is structured by using a metallic microchannels monolith. The powder catalyst presents high activity and selectivity when is tested under biogas reforming reaction although the structured catalyst presents better catalytic performances enhancing activity, selectivity and stability. Catalytic systems were characterized by the following techniques: XRD, N_2 -physisorption, RAMAN spectroscopy and both SEM and TEM microscopy. The microreactor was coated with a homogenous and low-thickness catalytic layer well attached to the metallic substrate, although during the preparation process the catalyst was altered. In this sense, both Rh particle size and the support features were affected. As a consequence of these modifications, the slurry presents higher activity than the initial powder catalyst. However, the slurry is progresively deactivated due to the additional sites of coke formation provided by the nessesary addition of alumina during the slurry preparation. The microchannel reactor activity was similar to that of the slurry but without any apparent deactivation at least after 100 hours of time on stream. The slightly differences on the nature of the coke deposits and Rh-particles before and after reaction is in agreement with those observed on activity, selectivity and stability.

Keywords: Biogas reforming; Rh-based catalyst; process intensification; microchannel reactor; syngas

1. Introducción

Actualmente es un hecho que las energías renovables han de sustituir en gran medida el uso de las fuentes fósiles como combustibles. De entre todas las alternativas, la biomasa y el biogás proveniente de fuentes residuales, suscita gran interés, entre otras cuestiones por su carácter deslocalizado y su accesibilidad. El biogás presenta una composición variable en función principalmente de su procedencia. Así, el biogás obtenido del tratamiento anaeróbico de aguas residuales está compuesto en su mayoría por metano y CO_2 en un 60 y 40 % v/v, respectivamente. Sin embargo, en función de las características de la materia residual de la que se ha obtenido, el biogás puede tener una relación CH_4/CO_2 variable así como contener otros componentes, tales como H_2O , N_2 , H_2S y compuestos orgánicos aromáticos [1]. En todo caso, la importancia de este tipo de biogás radica en su riqueza en metano, que junto con el CO_2 que lo acompaña es una mezcla susceptible de ser reformada para obtener gas de síntesis (H_2+CO). Así, el uso de biogás podría catalogar la tecnología Gas To Liquid (GTL) como renovable, ya que actualmente esta tecnología está sujeta al uso de fuentes convencionales de metano para obtener combustibles líquidos sintéticos, previa producción de gas de síntesis con una relación aproximada H_2/CO de 2.

Los catalizadores convencionales para reformado de metano están basados en Ni, pero su desactivación por formación de coque pueden hacer conveniente el uso de metales nobles. El caso de los catalizadores basados en Rh es especialmente atractivo por su actividad y resistencial al coquizado. El alto contenido en carbón que implica el uso de metano y CO_2 junto con las altas temperaturas de reacción de reformado de biogás, favorecen la formación de carbón sólido. Por ello, en la formulación de un catalizador para reformado de metano se suelen utilizar cationes básicos como Mg, La o Ba que faciliten la gasificación de los intermedios del coque. En este sentido, la introducción de Mg en γ -alúmina es especialmente interesante, ya que la superficie específica que aporta la γ -alúmina se combina con las ventajas del Mg, favoreciendo la formación de la fase MgAl_2O_4 , la dispersión de la fase activa, y la creación de sitios básicos en la superficie [2].

Además de la elección de un catalizador potencialmente activo por su formulación, llevando a cabo su estructuración en reactores de microcanales se aplica la estrategia de intensificación de procesos.

En los reactores de lecho fijo no es posible minimizar al mismo tiempo la caída de presión y las limitaciones de difusión en los poros. Esta imposibilidad es debida a que ambos fenómenos dependen del tamaño de partícula del catalizador: el primero requiere tamaños muy grandes, mientras que el segundo requiere tamaños muy pequeños [3].

La impregnación del catalizador sobre la superficie de monolitos da lugar a varias ventajas. En primer lugar depositar capas menores a $10\ \mu\text{m}$ en el sistema estructurado evita los problemas de transporte de materia y genera un régimen de flujo más favorable para el contacto reactivos-fase activa [3]. En el caso de micromonolitos metálicos, se favorecen también los fenómenos de transferencia de calor, evitándose los puntos calientes y mejorando la selectividad de la reacción [4].

En este trabajo se plantea la estructuración de un catalizador $\text{Rh}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ que ya en polvo presenta una excelente actividad y estabilidad en la reacción de reformado de biogás, para estudiar las diferencias que puedan ocurrir debido a la preparación del slurry y la posterior impregnación del micromonolito. Los sistemas catalíticos son ensayados bajo condiciones de reacción exigentes, temperaturas moderadas y alta velocidad espacial. Para estudiar la formación del carbón y los cambios producidos sobre la fase activa de Rh durante la reacción, se llevó a cabo la caracterización de los sistemas catalíticos tras ser ensayados durante 100 h en reacción.

2. Experimental

Para la síntesis del catalizador se parte de esferas de γ -alúmina comercial *Sasol*® (1.8/210) que tras ser molidas se impregnan con una disolución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en etanol. La concentración de los reactivos se ajustó para obtener un sólido seco compuesto por alúmina y un 28 % p/p de MgO , cantidad estequiométrica necesaria para la formación de la espinela MgAl_2O_4 . El sólido obtenido fue calcinado 24 h a $900\ ^\circ\text{C}$. Posteriormente, se impregna con la cantidad adecuada de una disolución de $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ hasta obtener un contenido de Rh del 1% p/p. Finalmente, el catalizador se seca a $100\ ^\circ\text{C}$ durante 24 h y se calcina a $500\ ^\circ\text{C}$ durante 8 h usando una rampa de $2\ ^\circ/\text{min}$.

Para la estructuración del catalizador, el sustrato metálico usado es un micromonolito compuesto por dos láminas de acero *Fecralloy* (una de ellas corrugada) de 50 micras de espesor, que se enrollan

para dar lugar a una estructura compacta cilíndrica de microcanales, de 30 mm de altura y 17 mm de diámetro, y un número de celdas por pulgada cuadrada de 1478 cpsi. Antes del proceso de impregnación, el micromonolito se trata a 900 °C 22h en aire para generar una capa superficial de α -alúmina que favorezca la compatibilidad química y física entre el acero y el catalizador, y por tanto, la adherencia del sólido.

La estructuración del catalizador se lleva a cabo recubriendo las paredes del sustrato metálico generado. Siendo ésta una etapa determinante para obtener un recubrimiento homogéneo y estable [5]. Utilizando la técnica de impregnación por washcoating es necesaria la preparación de una suspensión estable del catalizador, un slurry, cuyas características fisicoquímicas han de ser optimizadas según la naturaleza del sólido. Para ello se preparó una suspensión en agua con 12 % p/p del catalizador y un 1 % p/p en γ -alúmina *Nyacol* Al20. Posteriormente el pH de la suspensión se ajustó a pH=4 usando HNO₃ 65 % v/v *Prolabo*.

La impregnación del micromonolito se llevó a cabo en dos pasos consecutivos, mediante la inmersión y emersión del mismo a 3 cm/h, dejándose secar y finalmente calcinándose a 500 °C por 8h. La carga final de sólido fue de 130 mg.

Con objeto de determinar las posibles alteraciones que sufre el catalizador inicial durante la preparación de la suspensión, parte del slurry se seca a 100 °C durante 24 h y se calcina a 500 °C durante 8 h usando una rampa de 2 °/min, para su posterior caracterización.

Los materiales fueron caracterizados por DRX en el rango de 2θ : 10–90 °, 500 s y 0.3 ° por paso. Las propiedades texturales fueron determinadas por fisorción de N₂ a 77 K, obteniéndose las isothermas de adsorción y desorción entre 7 y 760 mm Hg tras desgasificar durante 24 h a 350 °C. El análisis composicional de las muestras se realizó por ICP. Las muestras fueron digeridas en medio ácido usando microondas. La microscopía TEM se usó para el estudio del tamaño de partículas de Rh en los sistemas en polvo reducidos antes y después de reacción. Para ello se utilizó un microscopio Philips CM-200 dispersando las muestras en rejillas de cobre tipo Holey Carbon. El número de partículas contadas fue superior a 300 para obtener una medida representativa de las muestras. El tamaño medio de partícula se estimó a partir de la ecuación 1, considerando la contribución relativa de partículas de diferentes tamaños.

$$d_{av} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (\text{Ec. 1})$$

Las medidas de espectroscopía RAMAN se realizaron en un equipo Horiba Jobin Yvon® (HR800), con un láser verde de He-Ne (532.14 nm) trabajando a 5mW de potencia. Para completar el estudio del tipo de carbón generado tras reacción se llevó a cabo un experimento de oxidación a temperatura programada (TPO). Para ello 100 mg de la muestra se disponen en un reactor tubular de cuarzo de 9 mm de diámetro, por el que pasa una mezcla de O₂/He al 5 % v/v mientras la temperatura aumenta desde ambiente hasta 1000 °C a 10 °C/min. Los gases que resultan del experimento se analizan en un espectrómetro de masas Balzers Omnistar™, registrándose las masas desde m/z 0 a 100, aunque en este manuscrito sólo se presenta los resultados de la evolución de la masa correspondiente a CO₂, (m/z = 44).

El estudio de la capa depositada sobre el micromonolito metálico se llevó a cabo por microscopía de barrido usando un microscopio Hitachi S4800 SEM-FEG. Para controlar la adherencia de la capa se realizaron varios test de adherencia sobre la misma muestra. Para ello, se sometió al catalizador estructurado sumergido en acetona a un tratamiento de sonicación durante 30 min en ultrasonidos. El peso del mismo se controla en seco antes y después de esta operación, expresando la adherencia del catalizador en función del porcentaje de sólido remanente en el μ monolito.

Las reacciones catalíticas se realizaron en un equipo Microactivity® Reference en un reactor de acero de 9 mm y de 18 mm de diámetro para las medidas catalíticas en polvo y en μ monolito respectivamente. El lecho catalítico, en el caso de las muestras en polvo, está constituido por el catalizador diluido en cuarzo usando en todos los casos un rango de tamaño de partícula entre 100 y 200 μ m. En el caso del catalizador estructurado, el lecho catalítico está constituido por la propia estructura del μ monolito.

La activación del catalizador anterior al proceso de reacción se realiza a 750 °C durante 1 hora en atmósfera de H₂ al 50 % v/v. La reacción que se presenta en este trabajo consiste en un test de estabilidad realizado a 650 °C durante 100 h. La velocidad espacial usada es 200 L/g/h usando como reactivos CH₄ y CO₂ con una relación entre ellos de 1 (CH₄/CO₂=1) balanceados en N₂. Los gases se analizan usando un cromatógrafo de gases μ GC *Varian* 4900.

3. Resultados y discusión

Caracterización de los sistemas catalíticos

La medida de fisisorción de N₂ arrojó valores análogos para los tres sistemas (Tabla 1). En todos los casos, las isotermas son de tipo IV, típica de sólidos mesoporosos. Las histéresis corresponden al tipo H1, típica de sólidos constituidos por aglomerados de partículas esféricas con una distribución de tamaño y forma uniforme [6]. Las diferencias de S_{BET} entre las muestras polvo y el slurry seco corresponden a la alúmina (Nyacol) introducido en la preparación del slurry, que presenta una S_{BET} de 192 m²/g. Aunque la superficie es mayor en el slurry, el tamaño medio de poro parece disminuir.

Tabla 1. Características texturales de los sistemas catalíticos estudiados

| Muestra | S _{BET} (m ² /g) | V _p (cm ³ /g) | D _p (nm) |
|---------|---|--|------------------------|
| Polvo | 53 | 0.2 | 13 |
| Slurry | 63 | 0.2 | 8 |
| Mono | 67 | 0.2 | 8 |

Los diagramas de difracción de rayos X muestran difractogramas similares para el polvo y el slurry, aunque se aprecian algunas diferencias. En la Figura 1, el catalizador inicial y el slurry presentan principalmente las reflexiones correspondientes a la fase espinela MgAl₂O₄ (JCPDS:021-1152). No se observa desplazamiento en la posición de estas reflexiones de una muestra a otra. Sin embargo, el catalizador en polvo presenta difracciones características de MgO (JCPDS:045-0946), indicando que el método de síntesis utilizado no consigue introducir todo el Mg en la red de la alúmina inicial. Por el contrario, el slurry no detecta esta fase de MgO lo que sugiere que el proceso de preparación del slurry conduce a la disolución del MgO, que puede ocurrir a pHs inferiores a 9 de acuerdo a su diagrama de Proubaix [7] o bien a su dispersión en la superficie del catalizador, al menos al límite detectable por la técnica.

Tabla 2. Características fisicoquímicas de los catalizadores en polvo

| Muestra | d(Rh) _{TE} | % Rh ^a |
|-------------|---------------------|-------------------|
| Polvo | 0.8 | 0.9 |
| Slurry | 2.2 | 0.9 |
| Polvo post | 2.1 | - |
| Slurry post | 5.1 | - |

^a Porcentaje en peso obtenido por medida de ICP

Respecto la fase activa de Rh, dado su bajo

contenido o alta dispersión, ninguna de las muestras presenta reflexiones correspondientes a compuestos de este metal. El análisis por ICP de las muestras en polvo detecta un porcentaje en peso cercano al esperado (1 % p/p, Tabla 2). El tamaño de las partículas de Rh tras activación, se ha medido en base a las imágenes de TEM, arrojando los valores que se muestran en la Tabla 2. El valor medio de los diámetros de las partículas de Rh observadas en el polvo inicial son menores a 1 nm mientras que las del slurry superan los 2 nm, indicando una cierta aglomeración de las partículas metálicas durante el proceso de washcoating.

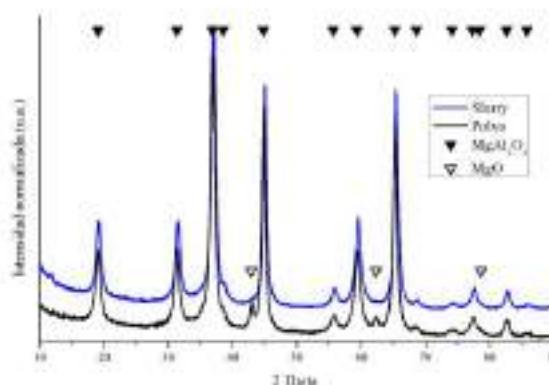


Figura 1. Difractogramas del catalizador en polvo inicial y el slurry tras secado y calcinación.

El estudio por SEM del catalizador estructurado demuestra el exitoso depósito de una capa homogénea del catalizador sobre toda la superficie del micromonolito, sin fisuras ni áreas sin recubrir. El grosor medio aproximado de la capa depositada determinada por esta técnica fue de 2 μm (Figura 2). Con estos grosores, se puede descartar la existencia de problemas difusionales durante la reacción catalítica [4].

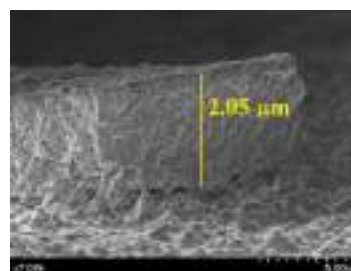


Figura 2. Microimagen de SEM tomada a 20kV, se observa la capa de sólido depositada en el μmonolito.

Se realizaron 6 test de adherencia consecutivamente sobre el catalizador de microcanales. Se obtuvo un porcentaje de adherencia del 96 % en el primer test, mientras que

en siguientes los tests el porcentaje disminuye linealmente hasta un 87 %. Estos valores demuestran la estabilidad de la capa de sólido depositada, bien adherida al sustrato metálico.

Reformado de Biogás

Los resultados catalíticos obtenidos sobre los tres sistemas estudiados se presentan en la Figura 3. Los tres sistemas catalíticos presentan valores próximos de actividad y selectividad, pero aún considerando el error de la medida, se pueden observar algunas diferencias. La conversión de metano (Figura 3A) y de CO₂ (Figura 3B), presentan valores próximos al equilibrio. Por otro lado, la conversión de CO₂ es superior a la de metano, debido a la contribución de la RWGS, esperada según la termodinámica a la temperatura de trabajo (650 °C).

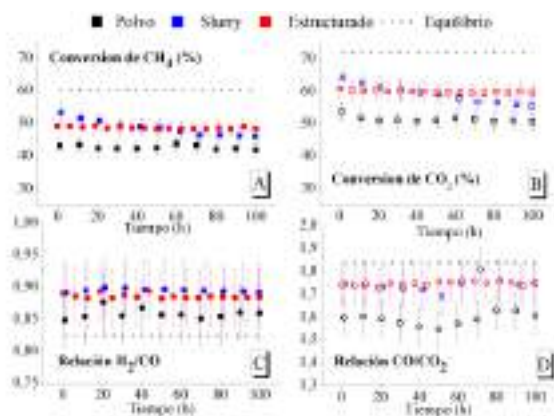


Figura 3. Actividad en: A) Conversión de metano, B) Conversión de CO₂ y selectividad en C) Relación H₂/CO y D) Relación CO/CO₂ de los sistemas catalíticos durante el test de estabilidad.

Fijándonos en las diferencias en actividad entre los tres sistemas, el catalizador en polvo presenta una conversión de metano y de CO₂ que se aleja un 20% del valor termodinámico. Mientras que el slurry y el estructurado se alejan aproximadamente un 10 %. Parece por tanto, que la preparación del slurry lleva a una ligera mejora en la actividad, aunque el menor tamaño medio de Rh en el catalizador inicial era, en principio, más favorable. Pero el comportamiento del slurry en lecho fijo presenta una desactivación que no ocurre en el catalizador inicial. La mayor acidez del slurry con respecto al polvo inicial, asociada seguramente a la adición de la alúmina nyacol y/o a la disolución/redispersión superficial de la fase MgO, parece estar favoreciendo la formación de depósitos de carbón que conllevan la desactivación progresiva del catalizador a partir de las 10 h en reacción. El catalizador estructurado mantiene la actividad inicial del slurry, pero sin desactivarse

durante las 100 h del experimento, lo que demuestra el efecto beneficioso de la estructuración en los fenómenos de eliminación de residuos carbonosos, dado que es asumible que los procesos de formación de carbón sean similares en el sistema estructurado y en el slurry. Por tanto, la geometría del reactor de microcanales parece favorecer la retirada del coque generado, evitando el bloqueo de la fase activa y mejorando la estabilidad del sistema, como ha sido propuesto anteriormente [8]. En cuanto a la selectividad, las gráficas C y D de la Figura 3 muestran que las relaciones H₂/CO y CO/CO₂ para los tres sistemas se podrían considerar iguales asumiendo un error experimental del 5 %. Aunque es posible entrever que el sistema en polvo se aleja considerablemente de los otros dos sistemas. La relación H₂/CO termodinámicamente sólo se hace 1 cuando ambas conversiones de metano y CO₂ alcanzan el 100 % a más de 900 °C. El valor de equilibrio a la temperatura de reacción corresponde a 0,83 por la mayor conversión de CO₂ con respecto a la del metano. Los sistemas slurry y estructurado presentan un valor superior que puede estar relacionado con la formación de coque por la mayor selectividad hacia el craqueo de metano. También se observan diferencias en la relación CO/CO₂. Este parámetro además es muy interesante ya que su valor permite hacer asunciones sobre la contribución de la reacción lateral principal, la RWGS. Así, cuando el valor de la relación entre el CO producido y el CO₂ consumido se acerque a 2 la selectividad estará controlada puramente por la reacción de interés, el reformado, mientras que una estequiometría igual a 1 corresponderá a un total control de la RWGS. Es posible que el catalizador en polvo presente una menor relación CO/CO₂ por ser menos selectivo al reformado con respecto a la RWGS o simplemente por no ser tan activo como los demás sistemas catalíticos.

Estudio del catalizador postreacción

En la Tabla 2 se presentan el tamaño medio de las partículas de Rh en las dos muestras en polvo postreacción. En ambos casos el sinterizado es apreciable, duplicándose el tamaño medio con respecto al de los catalizadores reducidos. El análisis de TPO (Figura 4) pone de manifiesto que ambos catalizadores reaccionados presentan dos tipos de carbón fundamentalmente. Un tipo de carbón más lábil, que se oxida a 350 °C aproximadamente y otro más grafitizado o estructurado que se oxida a 650 °C. Las diferencias entre ambos sistemas radican fundamentalmente en las intensidades relativas de ambos procesos de oxidación, lo que se puede relacionar con la

proporción relativa de ambos tipos de carbones. Los depósitos de carbón del catalizador en polvo reaccionado corresponden mayoritariamente al carbón más lábil, mientras que el slurry reaccionado presenta una mayor contribución del carbón más resistente a la oxidación. Además, en el slurry reaccionado, varios procesos de oxidación adicionales pueden intuirse, lo que indicaría una mayor heterogeneidad en los carbones generados. Estos resultados están de acuerdo con los resultados catalíticos que muestran la mayor desactivación sufrida por el catalizador slurry.

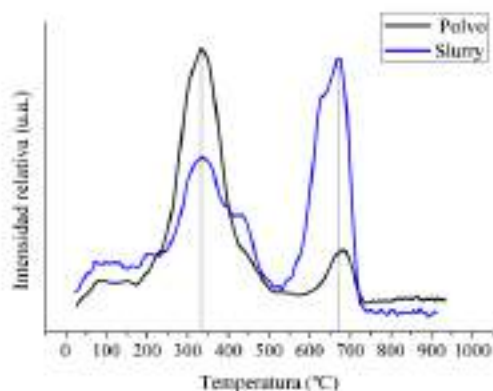


Figura 4. Evolución de las señales de CO_2 ($m/z=44$) de los sistemas catalíticos en polvo y slurry reaccionados, durante el proceso de TPO

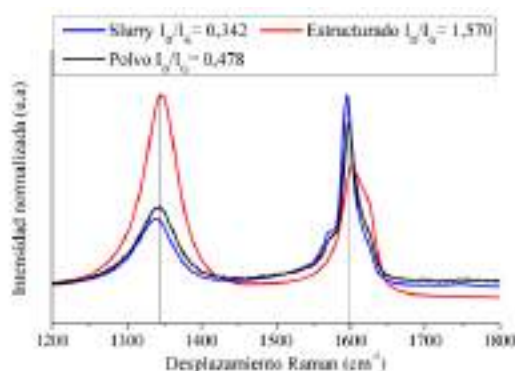


Figura 5. Espectros RAMAN de los tres sistemas catalíticos.

Por otro lado, se llevó a cabo el estudio por espectroscopía RAMAN de los tres sistemas reaccionados, para corroborar la tipología más grafítica del carbón generado en el slurry y poder compararlo con el carbón que se produce en el sistema estructurado. La relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) es usualmente usada como parámetro para evaluar el carácter grafítico de los coques generados tras reacción, siendo este valor mayor cuanto más lábil y rico en defectos sea el carbón. Los valores obtenidos se muestran en la Figura 5 y claramente están en sintonía tanto con los perfiles de TPO como con la desactivación

observada en reacción.

4. Conclusiones

La estructuración de un catalizador $\text{Rh/MgAl}_2\text{O}_4$ se ha llevado a cabo con éxito sobre micromonolitos metálicos, generándose una capa catalítica bien adherida, estable, homogénea y de bajo grosor (2 micras). La preparación del slurry necesario para el proceso de cubrimiento por washcoating de la estructura metálica conduce a la alteración tanto de la fase metálica de Rh (que sinteriza) como del soporte, produciendo algunas diferencias estructurales, observadas en la disolución/dispersión del MgO libre en el soporte y la mayor acidez superficial de éste. Esto da lugar a un sistema catalítico inicialmente más activo pero que sufre desactivación por formación de un coque más grafítico que el que se forma en la formulación catalítica inicial. La estructuración de este slurry en los canales del micromonolito permite mantener la mejor actividad inicial del slurry, evitando los problemas de desactivación.

5. Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad la financiación correspondiente al proyecto ENE2015-66975-C3-2-R.

6. Referencias

- [1] S. Rasi, J. Lantela, J. Rintala, *Energy Convers. Manag.* 52 (2011) 3369–3375.
- [2] A. Penkova, L. Bobadilla, S. Ivanova, M.I. Domínguez, F. Romero-Sarria, A.C. Roger, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A Gen.* 392 (2011) 184–191.
- [3] P. Avila, M. Montes, E.E. Miró, *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11–36.
- [4] L.C. Almeida, F.J. Echave, O. Sanz, M.A. Centeno, G. Arzamendi, L.M. Gandía, E.F. Sousa-Aguiar, J.A. Odriozola, M. Montes, *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 536–544.
- [5] F.J. Echave, O. Sanz, M. Montes, *Appl. Catal. A Gen.* 474 (2014) 159–167.
- [6] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207–219.
- [7] A. Atrens, G.-L. Song, Z. Shi, A. Soltan, S. Johnston, M.S. Dargusch, *Understanding the Corrosion of Mg and Mg Alloys*, 2017.
- [8] L.F. Bobadilla, A. Álvarez, M.I. Domínguez, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, M. Montes, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. B Environ.* 123–124 (2012) 379–390.

DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA DE ÓLEO MODELO E GASÓLEO REAL CATALISADA POR COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE MOLIBDÊNIO

Diana Julião^{a,b,*}, Ana C. Gomes^a, Martyn Pillinger^a, Rita Valença^c, Jorge C. Ribeiro^c, Isabel S. Gonçalves^a, Salete S. Balula^b

^a Departamento de Química, CICECO – Aveiro Institute of Materials, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal

^b REQUIMTE-LAQV, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, Portugal

^c Galp Energia, Refinaria de Matosinhos, 4452-852 Leça da Palmeira, Matosinhos, Portugal

*E-mail: diananetojuliao@ua.pt

Resumo

Três complexos de molibdénio do tipo $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ (**1**), $\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3$ (**2**), CH_2COOH (**3**); $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) foram usados como precursores catalíticos em sistemas de dessulfurização oxidativa, utilizando-se um óleo modelo e de um gasóleo real sob condições sustentáveis (H_2O_2 (aq), 50°C). Um líquido iónico 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato, $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$, foi o solvente escolhido para promover a extração dos compostos de enxofre durante a dessulfurização oxidativa (ODS) e para agir como meio protetor das espécies ativas de Mo^{VI} formado durante o processo de dessulfurização, permitindo a reciclagem contínua do sistema ($\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{R}@\text{[BMIM]PF}_6$). Os catalisadores formados a partir de cada complexo (**1**, **2** e **3**) mostraram diferentes eficiências catalíticas, sobressaindo o complexo **1** pela sua excecional performance, alcançando-se uma remoção de enxofre correspondente a 99.2% a partir do óleo modelo (2000 ppm S), em apenas 1 h de reação. O sistema de dessulfurização $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3@\text{[BMIM]PF}_6$ foi reciclado em sistema contínuo, não se observando perda de eficiência ao longo dos múltiplos ciclos. A aplicação deste sistema ODS com uma amostra de gasóleo real (2300 ppm S), originou uma eficiência catalítica fenomenal (81%).

Palavras chave: Complexos de molibdénio, Dessulfurização oxidativa, Líquidos iónicos, Reciclagem, Gasóleo

Abstract

Three different cyclopentadienyl molybdenum tricarbonyl complexes $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ (**1**), $\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3$ (**2**), CH_2COOH (**3**); $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) were used as catalysts precursors for application in catalytic oxidative desulfurization systems (ODS) for the removal of aromatic and cyclic sulfur compounds from model and real diesels under environmentally friendly conditions (aqueous H_2O_2 as oxidant, 50°C). An ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ was the chosen solvent to promote the extraction of sulfur compounds during the ODS, as well to act as an entrapped medium for the active homogeneous Mo^{VI} catalysts formed during the desulfurization process, allowing a continuous and stable recycling system ($\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{R}@\text{[BMIM]PF}_6$). The catalysts formed from each compound (**1**, **2** and **3**) presented distinct catalytic efficiencies, with the first one (**1**) standing out for its exceptional desulfurization performance, promoting the achievement of a 99.2% sulfur removal from a model diesel containing 2000 ppm S within a reaction time of only 1 h. The desulfurization system $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3@\text{[BMIM]PF}_6$ could be continually recycled with no loss of desulfurization efficiency. This ODS system showed a remarkable catalytic efficiency (81%) when applied in desulfurization of untreated diesels (2300 ppm S).

Keywords: Molybdenum complexes, Oxidative desulfurization, Ionic liquid, Recycling, Diesels

1. Introdução

Os combustíveis líquidos apresentam na sua constituição uma complexa variedade de compostos de enxofre (mercaptos, sulfuretos, disulfuretos, tiofenos e seus derivados). Entre estes compostos, encontram-se os que possuem anéis aromáticos e a sua remoção por processos de hidrodessulfurização aplicados na indústria petrolífera é bastante dispendiosa. A presença de compostos de enxofre na gasolina e gasóleo aquando da sua utilização em veículos motorizados é responsável pela emissão de gases nefastos (SO_x) para o meio ambiente, responsáveis por inúmeros danos a nível humano, industrial e no ecossistema [1]. Nos últimos anos, a comunidade científica tem se empenhado no desenvolvimento de processos de dessulfurização oxidativa mais eficientes, de forma a conseguir-se produzir combustíveis livres de enxofre através de processos mais eco-sustentáveis e com maior viabilidade económica [2-4]. Este processo de ODS baseia-se na oxidação dos compostos de enxofre e sua remoção através de métodos de extração líquido-líquido ou por adsorção na superfície de materiais adequados.

No presente trabalho, os complexos $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ (**1**), $\text{CH}_2\text{-}p\text{C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3$ (**2**), CH_2COOH (**3**); $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) foram aplicados como precursores de catalisadores na dessulfurização oxidativa de um óleo modelo e de um gasóleo real não tratado. O líquido iónico 1-butil-3-metil-imidazólio hexafluorofosfato, $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$, foi utilizado como solvente de extração, e o H_2O_2 (aq) foi usado como oxidante. O sistema $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3@[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ revelou elevada eficiência catalítica nos vários ciclos de reciclagem, assim como uma remoção elevada dos compostos de enxofre presentes numa amostra de gasóleo real.

2. Experimental

2.1. Dessulfurização oxidativa do óleo modelo

As reações de dessulfurização oxidativa foram efetuadas sob pressão atmosférica, usando reatores de borosilicato (5 mL), com um agitador magnético, submersos num banho de parafina a 50 °C. O óleo modelo foi preparado através da dissolução de 500 ppm de cada um dos seguintes compostos de enxofre: dibenzotiofeno, 1-benzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno e o 4,6-dimetildibenzotiofeno em *n*-octano. As reações foram efetuadas em sistema bifásico (óleo modelo/ $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$) combinando extração e oxidação catalítica. Antes de se dar início à oxidação dos componentes de enxofre, ocorre uma

extração inicial (10 min sob agitação a 50 °C) destes compostos da fase do óleo modelo para a fase do líquido iónico. Após esta extração inicial procede-se ao passo da oxidação através da adição do oxidante 30% aq. H_2O_2 (0.30 mmol; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ razão molar = 6). A quantificação periódica do conteúdo de enxofre foi efetuada por análise cromatográfica de gás (Bruker 430-GC-FID) usando hidrogénio como gás de arraste ($55 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) e uma coluna capilar SPB-5 Supelco 30 m \times 0.25 mm. Uma alíquota da fase do óleo modelo foi removida com uma microseringa e diluída com uma solução de um padrão de tetradecano.

Os testes de reciclabilidade foram efetuados através da remoção da fase do óleo modelo no fim de cada ciclo de dessulfurização, sendo a fase de extração, na qual está presente o catalisador homogéneo reutilizada sem tratamento posterior (reutilização) ou limpa com uma mistura de acetato de etilo e éter dietílico (1:1 v/v) para remover os compostos de enxofre (reciclagem). Os ciclos realizados nos estudos de reciclagem e reutilização foram efetuados nas mesmas condições experimentais, através da adição de amostras de óleo modelo (por dessulfurizar) e oxidante.

2.2. Dessulfurização oxidativa do gasóleo real.

O gasóleo usado para dessulfurizar foi fornecido pela Galp Energia e contém *ca.* 2300 ppm de teor de enxofre. O gasóleo foi dessulfurizado mantendo-se as condições aplicadas no óleo modelo (a mesma proporção $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}/\text{catalisador}$) a 50 °C durante 2 h, usando o $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (**1**) como precursor catalítico. Inicialmente efetuaram-se extrações utilizando como solvente o acetonitrilo a 70 °C. As análises do conteúdo de enxofre nas amostras de gasóleo foram analisadas na Galp Energia, usando-se um método de fluorescência de ultravioleta (ISO 20846) (Thermo Scientific com módulo TS-UV para uma deteção total de enxofre) e espectroscopia de fluorescência com Raio-X de energia dispersiva (ISO 8754) (OXFORD LAB-X. LZ 3125).

3. Resultados e discussão

A atividade catalítica dos complexos **1-3** foi comparada utilizando-se as mesmas condições experimentais. Os resultados obtidos ao fim de 1 h de reação para cada um dos compostos estão apresentados na Tabela 1. É possível verificar que $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (**1**) revelou melhor desempenho catalítico, uma vez que ao fim de 1 h de reação apenas 8 ppm de enxofre estavam presentes na fase do óleo modelo, tendo-se obtido uma

dessulfurização completa ao fim de 2 h. Por outro lado, o complexo **3** revelou possuir um menor desempenho neste tipo de reações. Esta diferença de atividades catalítica pode estar relacionada com a formação das respetivas espécies ativas, que ocorrem através da interação dos complexos com o oxidante. Provavelmente **2** e **3** precisam de mais tempo de indução devido a efeitos estereoquímicos que dificultam a sua interação com o oxidante (H_2O_2). No entanto, o desempenho do complexo **2** revelou-se superior ao do complexo **3** uma vez que este possui na sua estrutura molecular um anel aromático que geralmente afeta de forma positiva a eficiência catalítica, justificando-se assim a ordem de eficiência catalítica para a dessulfurização do óleo modelo: $1 > 2 > 3$.

Tabela 1. Resultados catalíticos obtidos para os complexos **1-3** na dessulfurização de um óleo modelo com 2000 ppm S, ao fim de 1 h de reação.

| Complexo | Teor de S (ppm) | Eficiência de dessulfurização (%) |
|----------|-----------------|-----------------------------------|
| 1 | 8 | 99.2 |
| 2 | 61 | 95.7 |
| 3 | 327 | 80.3 |

O complexo **1** apresentou melhor capacidade de reciclagem e reutilização que os outros complexos para cinco ciclos de dessulfurização oxidativa. Como o complexo **1** é um precursor catalítico homogéneo, que não pode ser removido do sistema, o líquido iónico [BMIM]PF₆ funciona como um meio imobilizador para o catalisador permitindo que o sistema seja reciclado e reutilizado. Ambos os processos são realizados através da remoção da fase do óleo modelo após dessulfurização oxidativa. No caso da reutilização adiciona-se de seguida uma nova porção de óleo modelo sulfurado e oxidante (nas condições anteriores), enquanto que no processo de reciclagem a fase do líquido iónico (CpMo(CO)₃CH₃@[BMIM]PF₆) é limpa e só depois adicionada a nova porção de óleo modelo sulfurado e oxidante H₂O₂. Verifica-se que o processo de reciclagem é eficiente e não apresenta perda de atividade ao longo dos vários ciclos. No processo de reutilização observou-se a perda de alguma eficiência catalítica após o 3º ciclo de dessulfurização. O decréscimo observado no sistema reutilizado pode estar relacionado com a fase do líquido iónico ficar saturada com os

produtos da oxidação dos vários componentes de enxofre, uma vez que estes não são removidos entre os vários ciclos, diminuindo assim a eficiência oxidativa do sistema.

Devido à elevada eficiência catalítica verificada pelo precursor catalítico **1** durante os testes com óleo modelo, procedeu-se à dessulfurização de um combustível real (gasóleo) usando-se as mesmas condições experimentais aplicadas nos ensaios realizados com o óleo modelo. O gasóleo utilizado durante os estudos foi fornecido pela Galp Energia e possui um teor de enxofre correspondente a 2300 ppm. Inicialmente, procedeu-se a alguns testes de extração inicial com acetoneitrilo e com diferentes tempos de agitação à temperatura ambiente (5, 10 e 30 min). Neste estudo verificou-se que a extração inicial não depende do tempo de agitação entre o gasóleo e o acetoneitrilo. O passo seguinte de oxidação catalítica com o gasóleo pré-tratado foi realizado na presença do complexo **1**, obtendo-se um gasóleo com apenas 372 ppm de teor de enxofre, correspondendo a uma eficiência de 83.8%. O complexo **1** mostrou possuir uma elevada eficiência catalítica (>80%) quando comparado com outros catalisadores presentes na literatura [2-4].

4. Conclusões

Os complexos do tipo CpMo(CO)₃R mostraram ser precursores catalíticos com elevada eficiência quando aplicados na dessulfurização oxidativa de um óleo modelo com vários componentes de enxofre, bem como utilizando-se um gasóleo real não tratado. A reciclagem e a reutilização dos catalisadores homogéneos foram possíveis face à utilização de um líquido iónico como solvente de extração, e utilizando-se o H₂O₂ como oxidante. A interação deste oxidante sustentável com os complexos permitiu formar espécies catalíticas ativas. Os resultados de dessulfurização obtidos a partir do gasóleo sugerem que dessulfurizações que combinem extração com oxidação são mais eficientes, obtendo-se remoções superiores de enxofre.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi parcialmente financiado pelos projetos REQUIMTE-LAQV [FCT Ref. UID/QUI/50006/2013] e CICECO, POCI-01-0145-FEDER-007679 (FCT Ref. UID/CTM/50011/2013) financiados por fundos nacionais através da FCT/MEC e quando aplicável co-financiados pelo FEDER através do PT2020. Também se agradece à FCT e União Europeia pela

bolsas concedidas: D.J. (SFRH/BD/102783/2014) e A.C.G (SFRH/BPD/108541/2015) (MCTES, Fundo Social Europeu POPH/QREN).

6. Referências

- [1] D. Julião, S. Ribeiro, B. de Castro, L. Cunha-Silva, S.S. Balula, in *Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering*, A.S. Tawfik, Hershey, PA, USA, IGI Global, 2016, 426.
- [2] D. Julião, A.C. Gomes, M. Pillinger, R. Valença, J.C. Ribeiro, I.S. Gonçalves, S.S. Balula, *Dalton Transactions*, 45 (2016) 15242.
- [3] S.O. Ribeiro, D. Julião, L. Cunha-Silva, V.F. Domingues, R. Valença, J.C. Ribeiro, B. de Castro, S.S. Balula, *Fuel*, 166 (2016) 268.
- [4] D. Julião, R. Valença, J.C. Ribeiro, B. de Castro, S.S. Balula, *Applied Catalysis A: General*, 537 (2017) 93.

ELIMINACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO EN UNA CORRIENTE DE POST-REFORMADO CON CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Au-Cu

Bernay Cifuentes^{a,c}, Felipe Bustamante^a, Juan Conesa^b, Martha Cobo^{c,*}

^a Grupo de Catálisis Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

^b Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Alicante, Alicante, España

^c Grupo de Energía, Materiales y Ambiente, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de La Sabana, Chía, Colombia

*E-mail: martha.cobo@unisabana.edu.co

Resumen

La remoción de monóxido de carbono (CO) de las corrientes de hidrógeno (H₂) obtenido por reformado es un paso esencial para su uso en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM-FC). Por ello, en este trabajo se evaluó la remoción de CO de una corriente proveniente directamente del reformado de etanol, usando catalizadores de AuCu/CeO₂ con diferentes relaciones másicas Au:Cu (1:0, 3:1, 1:1, 1:3 y 0:1). El efecto de la relación Au:Cu sobre la actividad y selectividad del catalizador se valoró con una metodología de superficies de respuesta. Asimismo, las propiedades texturales y morfológicas de los catalizadores se estudiaron con reducción a temperatura programada, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Se identificó que el Au promueve la formación de intermediarios de carbono, favoreciendo la conversión de CO, mientras que las propiedades redox del Cu y el CeO₂ aseguran una mayor selectividad hacia CO₂. Así, un catalizador de AuCu/CeO₂ con una relación Au:Cu de 1:1 asegura la remoción completa de CO a 210 °C con una menor pérdida de H₂ (25%). Los resultados muestran que es posible producir H₂ apto para PEM-FC usando solamente dos reactores, lo que disminuye considerablemente la complejidad del proceso tradicional.

Palabras clave: Catalizadores bimetálicos, Ceria, CO-PROX, Metanación, desplazamiento de gas de agua

Abstract

Carbon monoxide (CO) removal from a hydrogen (H₂) stream obtained from ethanol reforming is an essential step for its further use in proton exchange membrane fuel cells (PEM-FC). In this work, CO removal from the effluent stream of steam reforming of ethanol was evaluated, using AuCu/CeO₂ catalysts with different Au:Cu weight ratios (1:0, 3:1, 1:1, 1:3, and 0:1). The effect of Au:Cu ratio on activity and selectivity was assessed by a response surface methodology. In addition, textural and morphological properties of the catalysts were studied by Temperature Program Reduction (TPR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and Transmission Electron Microscopy (TEM). Au promotes the formation of carbon intermediates, achieving high CO conversion, while the redox properties of Cu and CeO₂ favor higher CO₂ selectivity. Therefore, AuCu/CeO₂ catalyst with an Au:Cu weight ratio of 1:1 achieves total CO conversion at 210 °C, reducing the H₂ loss (25%). The results show that fuel-cell grade hydrogen production can be obtained in two reactors, which reduce significantly the complexity of the traditional process.

Keywords: Bimetallic catalysts; Ceria; CO-PROX; Methanation; Water gas shift reaction.

1. Introducción

La generación de electricidad en celdas de combustibles (FC) alimentadas con hidrógeno (H_2) promete ser un modelo sostenible para suministrar potencia a dispositivos móviles y estacionarios. Además, la posibilidad de obtener el H_2 a partir de residuos agroindustriales favorece el establecimiento de esta tecnología usando recursos locales.

El proceso global para generar energía a partir de residuos agroindustriales puede dividirse en cuatro etapas: (i) producción de bioetanol por fermentación de biomasa, (ii) conversión catalítica del bioetanol a H_2 , (iii) purificación de las corrientes de post-reformado, y (iv) generación de electricidad y calor en las FC alimentadas con H_2 . Tradicionalmente, cada etapa se estudia por separado, por lo que la información sobre la integración de estos procesos aún es limitada. Además, a pesar de las valiosas contribuciones en este campo, la producción y la purificación del H_2 (etapas ii y iii) aún presentan importantes desafíos para la catálisis, por lo que todavía no hay un consenso sobre los catalizadores y las condiciones de operación más adecuadas para asegurar la viabilidad del proceso.

En la producción de H_2 , el reformado con vapor de etanol (SRE) sobresale por su mayor rendimiento a H_2 , comparado con otras alternativas como la oxidación parcial o el reformado auto-térmico. La distribución de productos en el SRE depende del catalizador y las condiciones de operación usadas. En trabajos previos de nuestro grupo de investigación, se estudiaron soportes básicos [1], sitios activos bimetálicos de Rh:Pt [2] y un soporte mixto de CeO_2-SiO_2 [3] para el SRE. Se estableció que un catalizador de RhPt/ CeO_2-SiO_2 con una relación másica Rh/Pt de 1 y una relación molar Ce/Si de 2 asegura corrientes de post-reformado ricas en H_2 (71% de H_2 , 18% de CO, 3% de CO_2 y 7% de CH_4), además de mostrar características prometedoras para ser integrado en sistemas continuos o intermitentes.

La corriente que sale del SRE puede requerir de procesos de purificación posteriores dependiendo del uso que se le desee dar. Por ende, la purificación de las corrientes de post-reformado se suele estudiar independiente del SRE.

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM-FC) se encuentran entre las FC más comercializadas debido a que se pueden acoplar a diversas tecnologías [4]. Por ello, recientemente se han llevado a cabo

simulaciones en software especializados, como Aspen Plus, que muestran la viabilidad energética y económica de usar PEM-FC alimentadas con H_2 proveniente del SRE [5]. Sin embargo, la presencia de CO en la corriente de H_2 daña los electrodos de estas FC. Por ello, se debe remover el CO de la corriente de post-reformado antes de su uso en las PEM-FC.

La remoción de CO de la corriente de post-reformado tradicionalmente se lleva a cabo en dos etapas: (i) primero una disminución de la concentración de CO hasta 2000 ó 5000 ppm a través de una reacción primaria como el desplazamiento de gas de agua (WGS) --lo cual puede requerir varios reactores en serie--, seguido de (ii) un paso final para asegurar una concentración de CO inferior a 10 ppm, usando reacciones de oxidación preferencial de CO (CO-PROX) o metanación --que pueden involucrar varios reactores más--. Entonces, la remoción de CO es un proceso complejo y limita el uso de H_2 obtenido del SRE en aplicaciones móviles o en dispositivos pequeños. Por esta razón, nuestra intención es llevar a cabo el proceso de eliminación de CO de una corriente de post-reformado usando un solo reactor con el fin de implementar en un futuro la tecnología de H_2 en dispositivos comerciales.

Los catalizadores de Au y Cu soportados en CeO_2 han demostrado alta actividad en la remoción de CO por WGS y CO-PROX en corrientes sintéticas de reformado (CO, CO_2 , H_2 y H_2O). Sin embargo, la actividad y la selectividad en la remoción de CO depende fuertemente de la temperatura, la composición del gas de reformado y la relación de metales activos en el catalizador, por lo que es necesaria la evaluación de estos catalizadores en la remoción de CO de las corrientes reales de post-reformado.

El objetivo de este trabajo fue evaluar un sistema catalítico para la producción de H_2 apto para PEM-FC, acoplando el SRE, con un catalizador de RhPt/ CeO_2-SiO_2 , y la remoción de CO, con un catalizador de AuCu/ CeO_2 . Se estudió el efecto de la relación Au:Cu en la actividad y selectividad de AuCu/ CeO_2 en la remoción de CO con una metodología de superficie de respuesta (RSM). Asimismo, se incluyeron técnicas de caracterización como Reducción a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopía Electrónica de Rayos X (XPS) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para identificar los cambios estructurales en el catalizador durante la remoción de CO.

2. Experimental

2.1 Preparación de catalizadores

El catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ para el SRE se preparó de acuerdo con el procedimiento reportado en [3]. Primero, el soporte de CeO₂-SiO₂ se obtuvo a partir de una solución acuosa de Ce(NO₃)₃·6H₂O (99.5%, Alfa Aesar, USA) y SiO₂ (Merck, Germany), asegurando una relación molar Ce/Si de 2. El sólido se secó a 105 °C y se calcinó a 500 °C por 4 h. Después, el Rh y el Pt se incluyeron en el soporte por impregnación húmeda incipiente usando soluciones de RhCl₃·H₂O (Aldrich Chem. Co., USA) y H₂PtCl₆·6H₂O (Aldrich Chem. Co., USA). La relación másica Rh/Pt se fijó en 1. El catalizador se secó a 105 °C, se calcinó a 700 °C por 2 h y se tamizó para asegurar tamaños de partículas inferiores a 177 μm.

Los catalizadores de AuCu/CeO₂ con diferentes relaciones másicas de Au:Cu (1:0, 3:1, 1:1, 1:3 y 0:1) para la remoción de CO se prepararon en dos etapas. Primero se incluyó el Au en el CeO₂ por el método de precipitación usando una solución acuosa de HAuCl₄·3H₂O (99.9%, Sigma Aldrich, USA) a pH 6 y 80 °C; la solución se filtró y el sólido obtenido se secó a 105 °C. Después, el Cu se depositó en el catalizador de Au/CeO₂ por el método de impregnación húmeda incipiente, usando Cu(NO₃)₂·3H₂O (99%, Sigma Aldrich, USA) como precursor. El catalizador obtenido se secó a 105 °C, se calcinó a 500 °C por 2 h y se tamizó para asegurar tamaños de partículas inferiores a 177 μm. Los catalizadores de AuCu/CeO₂ se etiquetaron como Au_xCu_{2.0-x}/Ce, donde X es la carga de Au en porcentaje másico.

2.2 Evaluación de catalizadores

El SRE se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a 700 °C y presión atmosférica. El lecho catalítico consistió en 50 mg de catalizador y 250 mg de cuarzo como diluyente. Se usó una velocidad espacial del gas (GHSV) de 63500 h⁻¹, evitando limitaciones de transferencia de masa en el sistema. Se alimentó bioetanol sintético (agua/etanol con una relación molar de 3). El bioetanol se mezcló con Ar hasta alcanzar una concentración de etanol de 1.8 % mol. Después de 30 min se alcanzó el estado estable en el sistema, obteniendo un gas de post-reformado con una composición molar de 8,5% de H₂, 2,2% de CO, 0,6% de CO₂, 1,5% de H₂O, 0,3% de CH₄ y balance Ar. El SRE se mostró estable por 120 h.

Después de alcanzar el estado estable, la corriente de post-reformado se conectó al reactor de remoción de CO. Antes de entrar al reactor, la

corriente de post-reformado se mezcló con aire seco para obtener una relación molar de CO/O₂ de 0,9 ± 0,04. La remoción de CO con catalizadores de AuCu/CeO₂ se llevó a cabo entre 60 y 300 °C, en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. El lecho catalítico consistió en 50 mg de catalizador y 250 mg de cuarzo como diluyente. Se usó una velocidad espacial del gas (GHSV) de 65200 h⁻¹, evitando limitaciones de transferencia de masa en el sistema. Antes de la reacción, los catalizadores de AuCu/CeO₂ se redujeron *in situ* con 8% H₂/Ar por 1 h a 300 °C, se desgasificaron en Ar por 30 min a 300 °C y se estabilizaron con 10% aire/Ar por 30 min a 300 °C.

Los productos de reacción del SRE y de la remoción de CO se cuantificaron en línea con un cromatógrafo de gases Clarus 340 (Perkin Elmer, USA) equipado con dos columnas: una Innowax (30 m, 0,53 mm ID, Perkin Elmer, USA), conectada a un detector de ionización de llama (FID), y una Carboxen 1010 plot (30 m, 0,53 mm ID, Restek, USA), conectada a un detector de conductividad térmica (TCD).

Los datos experimentales se evaluaron con RSM en el software Design Expert (versión 8.0, Stat-Ease, Inc., Minneapolis, MN, USA, 2009). Los resultados se ajustaron a un modelo de cuarto orden asegurando un R² de ajuste > 0,8, una probabilidad F << 0,1 (significativo) y un Lack of fit >> 3 (no significativo).

2.3 Caracterización de catalizadores

El TPR se realizó en un equipo ChemBET Pulsar TPR/TPD (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA). Las muestras se desgasificaron a 120 °C en Ar. El TPR se llevó a cabo entre 50 y 750 °C (10 °C/min) con 5% H₂/Ar. Los espectros de XPS se tomaron en un equipo VG-Microtech Multilab (Thermo-Scientific, Waltham, MA, USA). La cámara de muestreo se mantuvo a 5,10 × 10⁻⁸ Pa. La línea base para 1S de C se fijó en 248.6 eV, asegurando una precisión de 0,2 eV. El TEM se llevó a cabo en un equipo JEOL JEM-2010 acoplado a un dispersor de rayos X (EDX, INCA Energy TEM100, Oxford Instruments, Abingdon, UK).

3. Resultados y discusión

3.1 Actividad y selectividad

La Figura 1 muestra las superficies de respuesta para la conversión de CO y las pérdidas de H₂. Se observa un punto de inflexión en la conversión de CO (Figura 1a), debido a la competencia por el O₂ entre las oxidaciones de CO e H₂. Además, los catalizadores con un mayor contenido de Au (Au_{2.0}/Ce, Au_{1.5}Cu_{0.5}/Ce y Au_{1.0}Cu_{1.0}/Ce)

mostraron mayor actividad, pero también fueron más susceptibles a reducir su selectividad con la temperatura. Un análisis de los productos (datos no mostrados) indica que el CO se convierte principalmente en CO₂ y CH₄.

La formación de CH₄ se promueve a temperaturas intermedias (140-200 °C), especialmente en los catalizadores con alto contenido de Au (Au_{2.0}/Ce, Au_{1.5}Cu_{0.5}/Ce y Au_{1.0}Cu_{1.0}/Ce). La metanación es indeseada debido a que consume H₂. De hecho, en la Figura 1b se observa que la pérdida de H₂ aumenta en la región donde el CH₄ se forma (140-200 °C). No obstante, en los catalizadores bimetalicos se presenta una disminución pronunciada en la cantidad de H₂ perdido por encima de los 200 °C. Una superposición de las superficies de respuesta de la conversión de CO y el H₂ perdido indica que a 210 °C se obtiene una eliminación completa de CO y que se minimiza el H₂ consumido (25%) con el catalizador Au_{1.0}Cu_{1.0}/Ce.

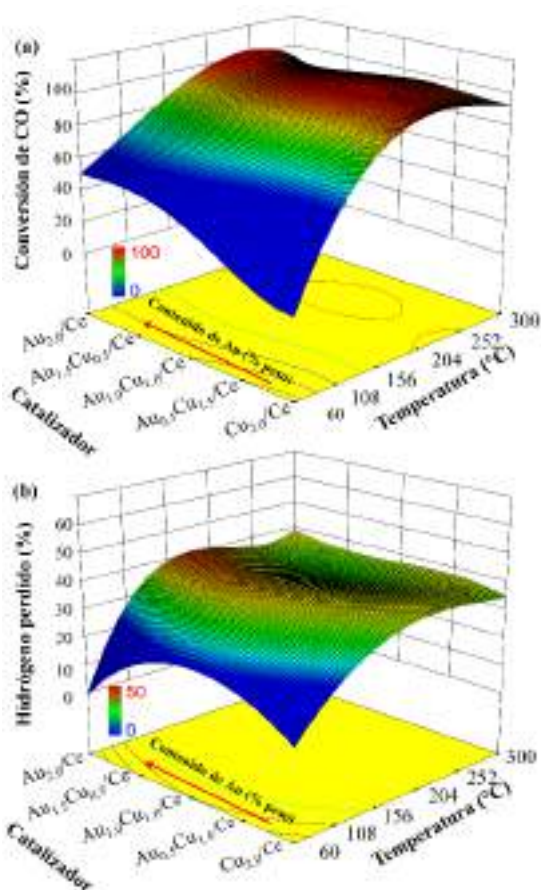


Figura 1. (a) conversión de CO y (b) pérdida de H₂ en la remoción de CO con catalizadores de AuCu/Ce. Superficie de respuesta: modelo de cuarto orden ($R^2 > 0,8$). Condiciones de reacción: 50 mg de catalizador (GHSV de 65200 h⁻¹).

La variación en la actividad y la selectividad de los catalizadores de AuCu/Ce podría deberse a cambios estructurales promovidos por la relación

Au:Cu. Por esta razón, las propiedades texturales y morfológicas de las muestras frescas y usadas se caracterizaron por TPR, XPS y TEM.

3.2 TPR

La Figura 2 muestra el perfil de reducción de los catalizadores de AuCu/Ce obtenido por TPR. El pico alrededor de 150 °C se asocia a la reducción del Au. El ensanchamiento de este pico podría estar relacionado con la reducción del O₂ adsorbido sobre la superficie del catalizador. Los picos a 180 y 220 °C corresponden con la reducción del Cu⁺³ y Cu⁺², respectivamente. El desplazamiento de estos picos en los catalizadores bimetalicos (Au_{0.5}Cu_{1.5}/Ce, Au_{1.0}Cu_{1.0}/Ce y Au_{1.5}Cu_{0.5}/Ce) indica que el Au podría estar interactuando con el Cu, favoreciendo la reducción del Cu.

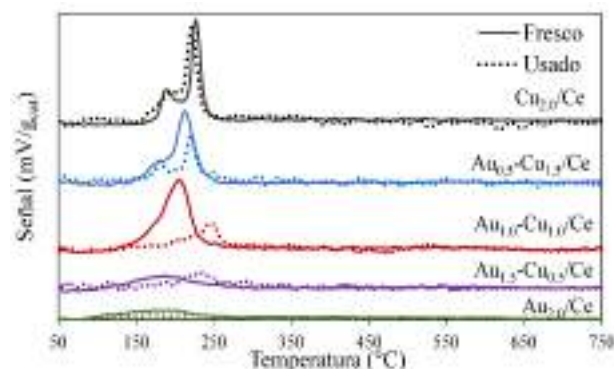


Figura 2. Reducción a temperatura programada de los catalizadores de AuCu/Ce frescos y usados.

En las muestras usadas, los catalizadores bimetalicos muestran una disminución en la interacción del Cu y el H₂ de la corriente. Este cambio podría asociarse a la presencia de agentes reductores en el gas de post-reformado (H₂ y CO), los cuales mantendrían la mayor parte de Cu reducido durante la reacción.

3.3 XPS

La Figura 3 muestra los espectros de XPS para Cu, Au, Ce y O en las muestras usadas. En el catalizador Au_{1.5}Cu_{0.5}/Ce no se detectó el Cu debido a su baja concentración en esta muestra. Los picos 931, 933 y 939-940 eV corresponden a Cu⁰, Cu⁺ y Cu⁺², respectivamente. La mayor parte de las especies de Cu son Cu⁰ (Figura 3a). Sin embargo, el Cu⁰ no se ha asociado con la actividad en la remoción de CO, por lo que el Cu⁰ podría ser un sitio inactivo en el catalizador. Esto explicaría la menor actividad en las muestras con mayor contenido de Cu (Cu_{2.0}/Ce y Au_{0.5}Cu_{1.5}/Ce). Por otro lado, el Cu⁺ favorece la formación de CO₂, mientras que el Cu⁺² mitiga la oxidación del H₂. Por ello, un balance entre estas dos especies

podría favorecer un catalizador más selectivo. La relación $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{+2}$ disminuye en orden: $\text{Cu}_{2,0}/\text{Ce}$ (1,2) > $\text{Au}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}/\text{Ce}$ (0,9) > $\text{Au}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}/\text{Ce}$ (0,7). Entonces, el mayor contenido de Cu^+ en los catalizadores con menor contenido de Au ($\text{Cu}_{2,0}/\text{Ce}$ y $\text{Au}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}/\text{Ce}$) podría mitigar la metanación. Sin embargo, estas muestras serían más susceptibles a oxidar H_2 debido a una deficiencia en la cantidad de Cu^{+2} .

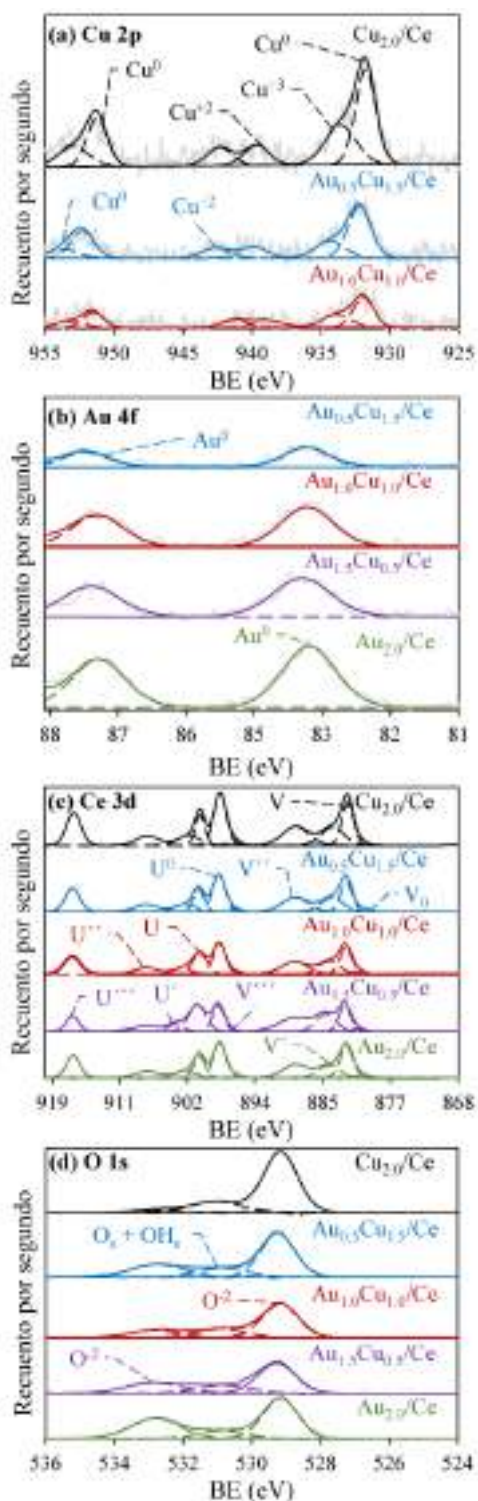


Figura 3. Espectros XPS de (a) Cu 2p, (b) Au 4f, (c) Ce 3d y (d) O 1s para los catalizadores de AuCu/Ce usados.

En los espectros XPS de Au (figura 3b) solo se observó Au^0 (84 eV). El Au^0 promueve la formación de intermediarios de carbono, favoreciendo la conversión de CO. En los catalizadores bimetalicos se identificó un desplazamiento leve en la energía de enlace del Au ($\sim 0,3$ eV), lo que podría estar relacionado con un aumento en la densidad electrónica por la presencia de Cu, sugiriendo que existe una interacción entre ambos metales (Au y Cu), como se propuso en el análisis de TPR (ver Sección 3.2).

Debido a la presencia simultánea de Ce^{+3} (picos $\text{V}^0, \text{V}^1, \text{U}^0$ y U^1) y Ce^{+4} (picos $\text{V}, \text{V}^2, \text{V}^3, \text{U}, \text{U}^2$ y U^3), se identificó que el soporte CeO_2 está parcialmente reducido (ver Figura 3c). La relación $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ disminuye con el contenido de Au, lo que indica que el Cu promueve la formación de vacancias de oxígeno (Ce^{+3}). Dichas vacancias promueven la formación de CO_2 y la regeneración del oxígeno superficial. Entonces, el aumento en la selectividad con la disminución en el contenido de Au se debe a un efecto conjunto entre la formación de Cu^+ y Ce^{+3} en los catalizadores.

La Figura 3d muestra los espectros XPS del O. El pico 529 eV se relaciona con O^{+2} , mientras que el pico 531 eV se asocia a la formación de oxígeno superficial y de especies OH^- . Después de reacción, se observó un incremento en la intensidad del pico 531 eV, lo cual fue más significativo en los catalizadores $\text{Au}_{2,0}/\text{Ce}$, $\text{Au}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}/\text{Ce}$ y $\text{Au}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}/\text{Ce}$. La formación de grupos OH^- podría estar asociada a dos fenómenos: la descomposición del agua, y la interacción entre el O_2 e H_2 presentes en el gas de reacción. Los grupos OH^- asisten la formación de intermediarios de carbón. Así, el aumento en la actividad de los catalizadores de AuCu/Ce con el contenido de Au podría deberse a la formación de intermediarios de carbono, favorecidos por la presencia de Au^0 y de especies OH^- .

3.4 TEM

La Figura 4 muestra las micrografías TEM de las muestras usadas de los catalizadores AuCu/Ce.

Las interacciones entre los metales activos y el soporte se evaluaron con un análisis de distancias inter-planares. En todas las muestras se observó las distancias 0,30 y 0,27 nm que corresponden a CeO_2 (100) y CeO_2 (111), respectivamente. Estas configuraciones favorecen la descomposición del agua y la formación de vacancias de oxígeno. Entonces, la presencia de especies OH^- sobre la superficie del catalizador, detectadas por XPS, podría ser el resultado de la descomposición del agua presente en el gas de reacción sobre el CeO_2 .

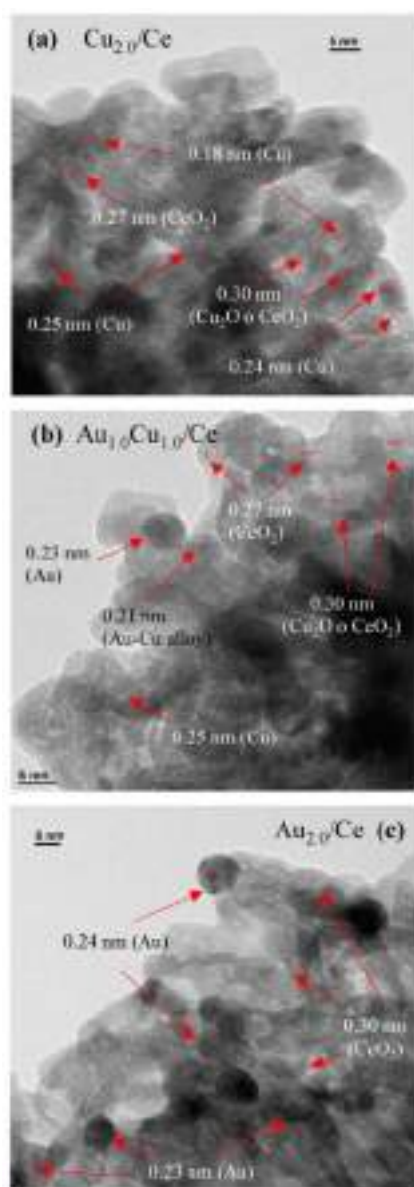


Figura 4. Micrografías TEM para los catalizadores usados (a) $\text{Au}_{2.0}/\text{Ce}$, (b) $\text{Au}_{1.0}\text{Cu}_{1.0}/\text{Ce}$ y (c) $\text{Cu}_{2.0}/\text{Ce}$.

Las distancias 0,18 y 0,29 nm corresponden a Cu (111) y Cu (200), respectivamente. El Cu (111) favorece la adsorción de CO y su posterior oxidación a CO_2 , confirmando que la presencia Cu en el catalizador de AuCu/Ce favorece una mayor selectividad hacia el CO_2 . Además, se identificó la distancia 0,236 nm que corresponde a Au (111). La similitud entre la configuración de los planos de Cu y Au podrían favorecer la formación de aleaciones entre estos metales. De hecho, en los catalizadores bimetalicos se identificaron distancias inter-planares adicionales (0,19, 0,21 y 0,22), las cuales se han relacionado con la formación de aleaciones Au-Cu [6]. La formación de una aleación Au-Cu podría explicar la reducción en el H_2 perdido observado en las muestras bimetalicas por encima de los 200 °C

(ver Figura 1b).

4. Conclusiones

Se investigó el efecto de la relación Au:Cu en un catalizador AuCu/ CeO_2 para la remoción de CO de una corriente de post-reformado. Las superficies de respuesta mostraron que la relación Au:Cu tiene un efecto significativo sobre la actividad y selectividad del proceso. Así, se encontró que un catalizador de AuCu/ CeO_2 con una relación másica Au:Cu de 1:1 a 210 °C asegura remoción completa de CO y minimiza el H_2 perdido a un 25%.

Las pruebas de caracterización indican que el CeO_2 favorece la adsorción de CO e interactúa con el Cu a través de un efecto sinérgico entre sus propiedades redox. Además, el Cu aumenta la selectividad hacia CO_2 , mitigando la metanación. Por su parte, el Au favorece la formación de intermediarios carbonosos que pueden formar simultáneamente CO_2 y CH_4 . Asimismo, se identificó que el Au y el Cu interaccionan fuertemente entre sí, formando posibles aleaciones Au-Cu que atenúan la pérdida de H_2 . No obstante, el H_2 perdido aún es muy alto comparado con los estudios realizados con corrientes de reformado sintéticas (<5%). Por esta razón, actualmente se están llevando a cabo modificaciones en el soporte y en el método de preparación de los catalizadores para producir H_2 apto para celdas de combustible, asegurando menor H_2 perdido.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias (Fondo Francisco José de Caldas) y a la Universidad de La Sabana por la financiación de este trabajo a través del proyecto ING-163 (contrato Colciencias 174-2016). Además, se agradece a la Universidad de Antioquía y a la Universidad de Alicante por su apoyo en el proyecto.

6. Referencias

- [1] B. Cifuentes, M.F. Valero, J. a. J. Conesa, M. Cobo, *Catalysts* 5 (2015) 1872.
- [2] B. Cifuentes, M. Figueredo, M. Cobo, *Catalysts* 7 (2017) 1.
- [3] B. Cifuentes, M. Hernández, S. Monsalve, M. Cobo, *Appl. Catal. A Gen.* 523 (2016) 283.
- [4] U. Lucia, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 30 (2014) 164.
- [5] I. Rossetti, M. Compagnoni, M. Torli, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 1036.
- [6] X. Liao, W. Chu, X. Dai, V. Pitchon, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 25.

PROCESO MTG (METHANOL TO GASOLINE): ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES Y CONFIGURACIONES DE REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

Andrés Sanz, Javier Lasobras, Jaime Soler, Javier Herguido*, Miguel Menéndez

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería del Reactor (CREG), Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 50018, España

**E-mail: jhergui@unizar.es*

Resumen

Se ha estudiado la viabilidad de producir gasolinas a partir de metanol (proceso MTG) usando tres catalizadores diferentes en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (TZFBR). Los catalizadores han sido preparados por aglomeración de zeolita HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) con boehmita o bentonita, como aglomerante, y alúmina. Se ha trabajado en lecho fluidizado con diferente configuración: convencional (FBR) y de doble zona (TZFBR). El *screening* de catalizadores y análisis del efecto de la temperatura (400-500°C) se llevó a cabo en FBR. El catalizador con boehmita se mostró como el más adecuado y con él se llevó a cabo la validación experimental de la reacción MTG en reactor TZFBR. Los tres catalizadores analizados muestran una distribución de productos muy similar, siendo el rendimiento a hidrocarburos ligeros siempre superior que el correspondiente a gasolinas. Un aumento de temperatura se traduce en un mayor rendimiento a hidrocarburos ligeros (menor a productos líquidos) y a coque. El proceso MTG en TZFBR, comparándolo con su análogo en FBR, se tradujo en una mejora en estabilidad del sistema manteniendo gran similitud en los rendimientos a las distintas fases.

Palabras clave: MTG, zeolita HZSM-5, aglomerante, lecho fluidizado, TZFBR

Abstract

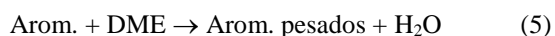
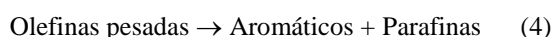
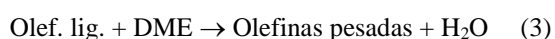
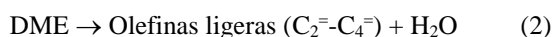
The feasibility of carrying out the production of gasolines from methanol (MTG process) in a two-zone fluidized bed reactor (TZFBR) has been studied for three different catalysts. The catalysts used have been prepared by agglomeration of zeolite HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) with boehmite or bentonite, as a binder, and alumina. Two configurations of a fluidized bed reactor have been worked on: conventional (FBR) and two-zone (TZFBR). Both, a screening of catalysts and a study of the effect of temperature (400-500°C) were carried out in the FBR arrangement. Among catalysts tested, the one containing boehmite was found as the most appropriate and it was subsequently used for the experimental validation of the MTG reaction in TZFBR. The three catalysts tested led to a very similar distribution of products, the yield of light hydrocarbons always being higher than that of gasoline. Increasing temperature resulted in an increase in the yield to light hydrocarbons (decreasing the one to liquid products) and coke. The MTG process in TZFBR shows a clear improvement in stability, comparing it with its analogue in FBR, while keeping great similarity in yields to the different phases.

Keywords: MTG, zeolite HZSM-5, binder, fluidized bed, TZFBR

1. Introducción

Los combustibles líquidos, especialmente la gasolina, constituyen la principal fuente de energía para el transporte de personas y mercancías. Se prevé que su demanda mundial aumente en muchas regiones del mundo, pero conllevan una clara problemática medioambiental y, además, las reservas de crudo están en declive [1], por lo que resulta interesante disponer de suministros alternativos. Con esta base, el proceso MTG (*methanol to gasoline*) se presenta como una tecnología eficiente en la producción de gasolina de alto octanaje y con opción de aprovechar fuentes renovables.

Este proceso, surgido a comienzos de la década de 1970 por la empresa *ExxonMobil*, suponía la transformación de una corriente de metanol en gasolinas en contacto con una zeolita de tipo ZSM-5, la cual resultaba adecuada por su elevada superficie específica, acidez y estructura bien definida [2]. El esquema de reacción corresponde a un mecanismo complejo, que comprende etapas en serie y paralelo [3]. De forma simplificada:



Como resultado final de la reacción, se tiene un amplio espectro de productos (olefinas, parafinas, aromáticos y nafténicos entre otros), con la total conversión de metanol a hidrocarburos y agua. La alta concentración de aromáticos y la naturaleza no lineal de las parafinas dan al producto una elevada calidad como gasolina; teniendo como mayor diferencia con la obtenida del crudo, la presencia de una concentración significativa de dureno (1,2,4,5-tetrametilbenceno). Por su alto punto de fusión (80°C), y para evitar problemas de fluidez en la gasolina, *ExxonMobil* determinó un valor límite del 2% wt. en la gasolina final para su uso en automóviles.

Las mayores dificultades del proceso MTG residen en el control de la temperatura ($-\Delta H_r^0 = 1,5 - 1,75$ kJ/g metanol) y la rápida desactivación del catalizador por formación de coque [4]. Se ha demostrado que la utilización de un reactor de lecho fluidizado (FBR) disminuye la cantidad de coque presente en la superficie del catalizador respecto a un lecho fijo [5], al favorecer su régimen de mezcla el contacto de todo el catalizador con el vapor de agua generado; y así la

eliminación del coque por *stripping*. Para mayor estabilización del proceso, se propuso la utilización de un reactor de lecho fluidizado acoplado con otra unidad de regeneración [6]. La posibilidad de llevar a cabo simultáneamente ambos procesos (reacción y regeneración) en el mismo reactor, permitiría un funcionamiento continuo.

Este trabajo tiene como objetivo principal el determinar la viabilidad de llevar a cabo la producción de gasolinas a partir de metanol en un reactor alternativo: el de lecho fluidizado de doble zona (TZFBR) [7]. La hipótesis en la que se apoya el estudio es que la desactivación del catalizador por formación de coque -que actualmente supone un problema operacional-, podrá ser contrarrestada por combustión *in situ* en el mismo reactor en el que se produce la reacción principal, alcanzándose así un funcionamiento estable y continuo.

2. Experimental

2.1. Síntesis de catalizadores

La zeolita comercial ZSM-5 utilizada (relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30) fue suministrada por *Zeolyst International* en su forma amónica ($\text{NH}_4\text{ZSM-5}$). Con idea de obtener su forma ácida (HZSM-5), que es la catalíticamente activa en el proceso MTG, se llevó a cabo una calcinación de la misma a 570°C. Se prepararon dos lotes de catalizador por aglomeración de zeolita. En un lote, se usó boehmita (*Sasol Germany*) como aglomerante (30% wt.) y una dispersión coloidal de Al_2O_3 (*Alfa Aesar*, 20% wt., $\text{dp} \sim 50$ nm) como carga inerte (20% wt.). En el segundo lote, se utilizó bentonita (*Sigma Aldrich*) como aglomerante (30% wt.) y la misma dispersión coloidal de Al_2O_3 , pero en este caso al 45% en peso. El uso de la dispersión coloidal de alúmina, en lugar de material sólido (método convencional), facilita la preparación al aumentar la homogeneidad de la mezcla.

Las partículas de catalizador fueron obtenidas por el método de extrusión húmeda de la mezcla de materiales. Los extruidos fueron sometidos primero a un secado a temperatura ambiente durante 24 h y después en horno a 110°C (8 h). Una vez seco, el resultante se molió y tamizó al tamaño requerido ($160 < \text{dp}(\mu\text{m}) < 315$) y se calcinó en mufla (575°C durante 2 h con rampa de 1°C/min) para fijar la estructura del catalizador sintetizado. Así se tenían los dos primeros catalizadores: *HZ_Boeh* y *HZ_Bent*.

Para la preparación del tercer catalizador (*HZ_Bent+II*), se llevó a cabo un tratamiento de

intercambio iónico sobre el segundo de los catalizadores (*HZ_Bent*). Este tratamiento se planteó como una técnica de recuperación de la función ácida que la zeolita haya podido perder en la etapa anterior, por neutralización de los centros ácidos de la zeolita HZSM-5 con los cationes alcalinos de la arcilla [8]. Dicho tratamiento se realizó empleando una disolución 0,6 N de HCl (35 mL/g catalizador). La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 2 h, se neutralizó, se filtró a vacío y se secó en estufa a 90°C durante una noche. Una vez seco, se molió y tamizó al mismo tamaño de partícula que los otros dos catalizadores.

2.2. Caracterización de catalizadores

La superficie específica y estructura porosa de los tres catalizadores sintetizados, así como de sus constituyentes por separado (zeolita HZSM-5, boehmita, bentonita y alúmina), fue determinada por adsorción física de N₂ (Tristar 3000 V6.08 de *Micromeritics*). Tiene un límite de detección de superficie específica de 0,01 m²/g y como adsorbato emplea mezclas N₂/He. Previo al análisis se realiza una desgasificación de la muestra a 200°C en equipo *VacPrep 061* de *Micromeritics*.

La correcta preparación del catalizador, así como la eficacia del tratamiento de intercambio iónico se comprobó mediante XRF (*Thermo Electron ARL ADVANT/XP* con tubo de rayos X de rodio) y XRD (difractor *Panalytical Empyrean* con radiación CuK_α λ= 1,5418 Å en el rango 2θ de 0-90°).

2.3. Ensayos de reacción

Se ha trabajado con dos configuraciones de reactor de lecho fluidizado: el convencional (FBR) y el de doble zona (TZFBR). En el primero se ha llevado a cabo el *screening* de catalizadores, con posterior elección del más adecuado, y un estudio del efecto de la temperatura (400-500°C). El segundo, que se esquematiza en la Figura 1, se ha usado para la validación experimental de la reacción MTG en esta novedosa configuración. El tiempo espacial se mantuvo en todos los casos, correspondiendo a $W/F_{A0} = 11,3 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} / \text{mol}_{\text{metanol}}$, así como el trabajo a presión atmosférica.

En ambos casos, el reactor utilizado es de cuarzo de 2,8 cm de diámetro interno y 30 cm de longitud. En su parte inferior tiene una placa porosa de cuarzo sinterizado que soporta el lecho de catalizador (15 o 22,5 g, respectivamente) y permite el paso de los gases. La alimentación del metanol líquido (90% vol. en FBR; 45 % vol. en TZFBR) se ha realizado mediante una bomba

HPLC (*Shimadzu LC-10AT VP*). Tras su paso por un vaporizador (250°C) este es alimentado al reactor impulsado por un gas portador (N₂). El diseño de la planta experimental permite trabajar con las dos configuraciones de reactor indicadas. Esto se consigue mediante la conmutación de una válvula de tres vías, la cual, en función de la posición, introduce los reactivos por la parte inferior del reactor (configuración FBR) o bien, los reactivos por una varilla de cuarzo ($\phi_{\text{ext}} = 4 \text{ mm}$) hasta un punto a una altura intermedia del lecho, y por la parte inferior los gases inertes junto con el oxígeno regenerante (configuración TZFBR). El control de temperatura se realiza mediante un termopar tipo K introducido en el interior del lecho catalítico. La corriente gaseosa de productos se pasa por una unidad de condensación (-6°C), y la fracción de vapores no condensables (gases permanentes e hidrocarburos ligeros) se cuantifica con un medidor de caudal de burbuja y se analiza por cromatografía gaseosa (*Varian CP3800*, con TCD y FID). El análisis de la fracción líquida (hidrocarburos más pesados, agua y posibles trazas de metanol no reaccionado) se realiza en muestras discretas (1 μL) mediante un equipo de cromatografía de gases más espectrometría de masas (*Shimadzu GCMS-QP2010*). La frecuencia de análisis, tanto de gases como de líquidos, es de 22 minutos.

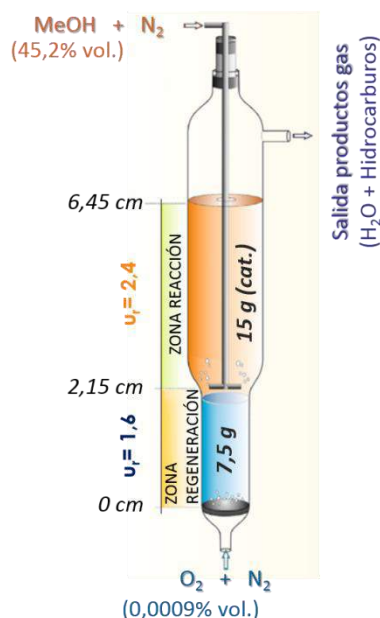


Figura 1. Esquema y condiciones experimentales del reactor TZFBR.

En los ensayos realizados en configuración FBR, tras la etapa de reacción fue necesario llevar a cabo la regeneración del catalizador por combustión del coque. Todas las regeneraciones se realizaron a 550°C con un caudal total de 250 mL (STP)/min (2% vol. O₂; balance N₂).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de catalizadores

En la Tabla 1 se presentan las propiedades de la estructura porosa de la zeolita HZMS-5 (previa aglomeración), de los aglomerantes empleados, de la alúmina y de los tres catalizadores sintetizados.

Tabla 1. Propiedades texturales de los distintos sólidos empleados.

| Muestra | S. Específica | | Prop. μ porosas | |
|-------------------|------------------------------------|---------------|---------------------------------------|-----------------------|
| | S_{BET}^a [m ² /g] | $S_{\mu p}^b$ | $V_{\mu p}^b$ [cm ³ /g] | $d_{\mu p}^c$ [nm] |
| HZSM-5 | 320 | 202 | 0,11 | 2,2 |
| Boehmita | 212 | - | - | - |
| Bentonita | 23 | 4 | 0,002 | - |
| Alúmina | 180 | - | - | - |
| <i>HZ_Boeh</i> | 288 | 113 | 0,06 | 2,1 |
| <i>HZ_Bent</i> | 211 | 58 | 0,03 | 2,1 |
| <i>HZ_Bent+II</i> | 218 | 57 | 0,03 | 2,0 |

^a Método BET ($p/p_0 \sim 0,01-0,3$)

^b Método t-plot ($\delta \sim 0,354-0,5$)

^c Poros cilíndricos rectos ($d = 4V/A$)

Los tres catalizadores presentan superficies específicas elevadas (211 m²·g⁻¹ en el menor de los casos con el catalizador de bentonita sin intercambio iónico) pero siempre por debajo de la que ofrece la zeolita HZSM-5. Esto es lógico ya que el área específica de las especies con las que se realiza el proceso de aglomeración es menor. Dado que el buen comportamiento de la zeolita HZSM-5 en la reacción MTG se atribuye al fenómeno de selectividad de forma, resulta interesante analizar las propiedades microporosas. El tamaño de microporos ($d_{\mu p}$) presenta un valor similar entre los distintos catalizadores y coincidente con el de la zeolita inicial. Estimando el volumen de microporos teórico para cada catalizador, como una media ponderada del de sus constituyentes, se observa como dicho volumen también se conserva tras el proceso de síntesis (0,055 cm³·g⁻¹ para *HZ_Boeh*; 0,027 cm³·g⁻¹ para los de bentonita). Los catalizadores no sufren un deterioro textural severo tras su uso en reacción (disminución aprox. máxima del 10% en áreas específicas).

3.2. Ensayos de reacción

3.2.1. Screening de catalizadores en FBR

La Figura 2 muestra la distribución de productos desglosada por fases de éstos: gaseosos, líquidos y sólidos (coque) con los distintos catalizadores probados. Estas fases se obtienen respectivamente como: fracción de no condensables -hidrocarburos

ligeros-, fracción de condensables -gasolinas- y fracción de carbono (atribuido a coque depositado en el catalizador durante el experimento) según los gases CO_x obtenidos en la regeneración (todas referidas al total de C alimentado). Se observa una gran similitud en la distribución con los tres catalizadores. Con todos ellos: (i) el rendimiento a hidrocarburos ligeros es mayor que a gasolinas, encontrándose un máximo de producción de éstas con el catalizador *HZ_Bent+II*, (ii) la contribución que representa el carbono que se deposita en forma de coque sobre el total de carbono alimentado resulta muy baja. Schulz *et al.* [9] reportan la formación de un coque inestable, con bajo peso molecular y de naturaleza altamente hidrogenada. Esto justifica su posible eliminación continua a lo largo de la reacción por *stripping*. Aún con un valor bajo, es el catalizador de boehmita el que mayor tasa de formación de coque presenta, probablemente por su mayor carga zeolítica.

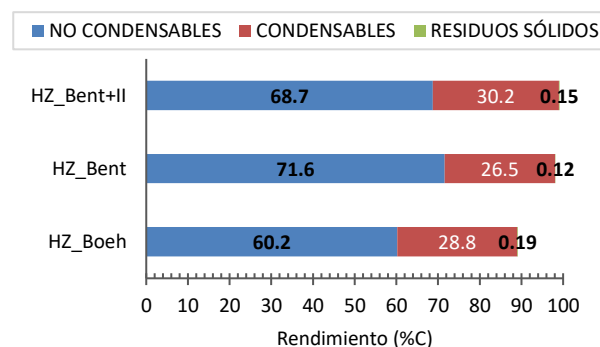


Figura 2. Distribución global de productos con los tres catalizadores [15 g cat.; 450°C; W/F_{A0}= 11,3 g_{cat}·h/mol_{metanol}].

Atendiendo a la distribución de sustancias en la fracción de no condensables, se observó cómo el rendimiento a DME (producto intermedio del proceso MTG) era mayor con catalizadores basados en bentonita. La justificación se encuentra en una mala fluidización por parte de los catalizadores de bentonita dada la naturaleza cohesiva de este aglomerante. Con respecto a la distribución de productos líquidos, el rendimiento a las tres grandes familias de compuestos (parafinas, aromáticos y nafténicos) es similar con los tres catalizadores, encontrando en los aromáticos su mayor contribución (~25% wt. -base C-, con el p-xileno como producto aromático más abundante con un rendimiento promedio del 7% wt. -base C-). Si se analiza la evolución temporal del rendimiento a los distintos hidrocarburos, así como de la conversión de metanol, se puede concluir que no se aprecia un claro fenómeno de desactivación del catalizador para ninguno de los tres; a lo largo del transcurso

de la reacción (3,5 h), ninguna de éstas dos variables decae.

Dado lo anterior, en la selección del catalizador primó la fluidodinámica con menores problemas y la mayor relación de rendimiento a líquidos frente a rendimiento a gases; siendo mejor respecto a ambos factores el catalizador *HZ_Boeh*.

3.2.2. Efecto de la temperatura en FBR

Con el catalizador de boehmita, en la Figura 3.a se ve el mayor rendimiento a hidrocarburos ligeros a medida que aumenta la temperatura de operación, con un máximo en los hidrocarburos C₃ de tres átomos de carbono (obviando el DME - producto intermedio de la reacción-). El rendimiento a olefinas (etileno y propileno) es siempre superior que a parafinas (etano y propano). Tendencias contrarias se observan con las gasolinas (Figura 3.b): un aumento de temperatura supone una disminución en su producción. Los resultados de regeneración reflejaron que la formación neta de coque, aún en valores bajos, aumentaba con la temperatura (0,23% wt. del total del carbono alimentado, en el mayor de los casos -500°C-).

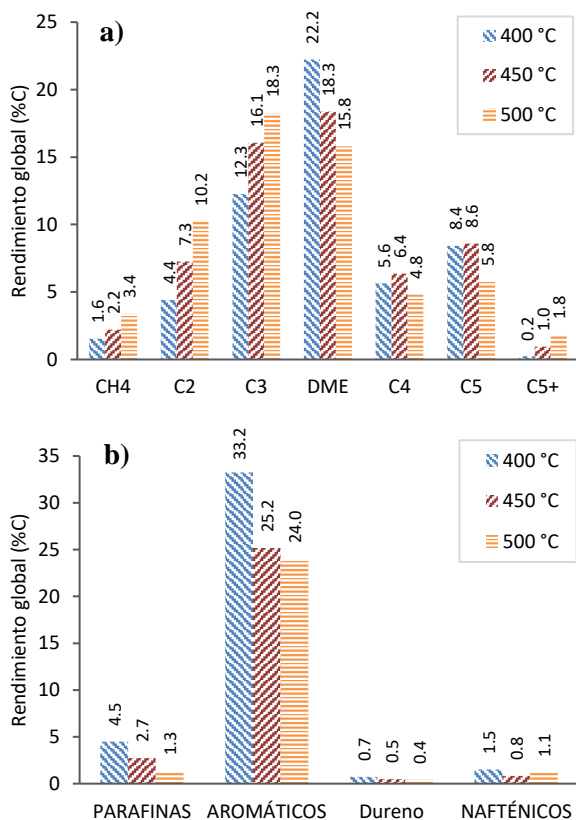


Figura 3. Distribución, con la temperatura, de los diferentes grupos de hidrocarburos. Catalizador *HZ_Boeh* [15g cat.; W/F_{A0}= 11,3 g_{cat}·h/mol_{metanol}]. a) no condensables, b) condensables.

En la Figura 4 se analiza la estabilidad del proceso a diferentes temperaturas, mostrando la evolución con el tiempo de operación del rendimiento a BTX (benceno+ tolueno+ p-xileno) y a olefinas ligeras (etileno + propileno) como hidrocarburos más representativos de los productos líquidos y gaseosos, respectivamente. Resulta claro, especialmente para las temperaturas más altas en las que se producía más coque, cómo el rendimiento a BTX disminuye progresivamente mientras que el de olefinas ligeras aumenta. Esto se produce sin caída apreciable de la conversión de metanol, pero denota un cambio en el transcurso de la reacción, indicador de no estabilidad del proceso. En este sentido, coincide con lo indicado en literatura, por ejemplo por *Aguayo et al.* [5], apuntando que a consecuencia de la desactivación se produce un descenso del rendimiento a gasolinas y un aumento en la producción de olefinas ligeras.

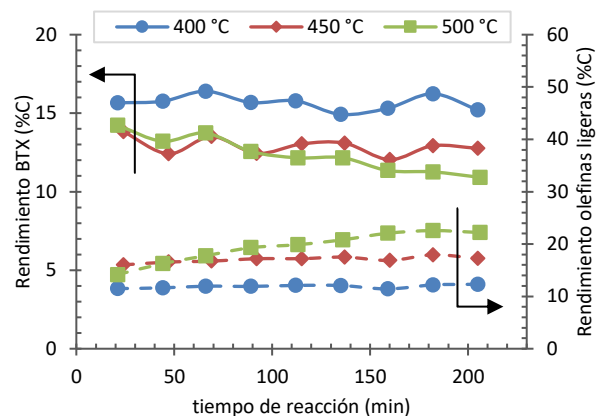


Figura 4. Evolución temporal, a diferentes temperaturas, del rendimiento a BTX y a olefinas ligeras. Catalizador *HZ_Boeh* [15 g cat.; W/F_{A0}= 11,3 g_{cat}·h/mol_{metanol}].

3.2.3. Proceso MTG en TZFBR

Los resultados de los experimentos de MTG con el catalizador *HZ_Boeh* en TZFBR se analizan en comparación con sus análogos en configuración FBR. Se selecciona la temperatura de 450°C ya que, aunque la relación rendimiento a líquidos frente a gases es menor que a 400°C (0,48 frente a 0,71), ésta última temperatura no sería suficiente para la regeneración *in-situ* del catalizador [5].

Tanto el rendimiento a hidrocarburos ligeros (fracción de no condensables) como a gasolinas (fracción de condensables) es muy similar. Ésta semejanza en la distribución de los rendimientos globales, es extrapolable a la de los rendimientos detallados por grupos de hidrocarburos en cada fase. El rendimiento a DME es mayor en el TZFBR; según lo esperado ya que, aunque la relación W/F_{A0} en la zona de reacción sea la

misma en ambas configuraciones, el tiempo de residencia es menor en el TZFBR al ser mayor la velocidad superficial por sumarse el caudal de gases provenientes de la zona de regeneración. Por otro lado, en esa configuración TZFBR los C₃ solo presentan contribución olefínica (propileno).

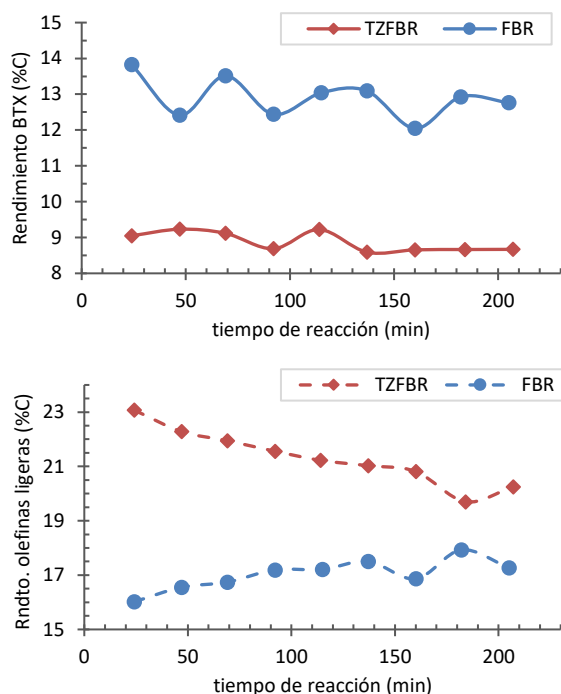


Figura 5. Evolución temporal, en TZFBR y FBR, del rendimiento a BTX y a olefinas ligeras. Catalizador *HZ_Boeh* [450°C; W/F_{A0} = 11,3 g_{cat}·h/mol_{metanol}].

En la Figura 5 se analiza la estabilidad del proceso en las dos configuraciones de reactor. En TZFBR el rendimiento a olefinas ligeras es mayor que en FBR. Con respecto a la evolución temporal de rendimientos, con el TZFBR se infiere una mayor estabilidad del proceso: (i) el rendimiento a BTX es muy constante (~8% wt) en lugar de descender como en FBR, y (ii) no solo se corrige la tendencia a aumentar el rendimiento a olefinas ligeras, sino que se aprecia una clara disminución de éste con el tiempo.

4. Conclusiones

De manera genérica para todos los ensayos, el rendimiento total a hidrocarburos ligeros (fracción de no condensables) es siempre mayor que a hidrocarburos líquidos (fracción de condensables). Las olefinas ligeras (etileno y propileno) representan la mayor contribución en ligeros, mientras que en líquidos lo hacen los productos de naturaleza aromática (mayoritariamente xilenos). El durenno se mantiene siempre en valores de rendimiento por debajo del límite permisible del 2% wt. Atendiendo al rendimiento a coque, éste se mantiene siempre en valores muy bajos (en

ningún caso llega a representar más del 1% wt. del carbono total alimentado). La conversión de metanol es en todos los casos superior al 99,9%.

Como catalizador más adecuado se puede seleccionar el que contiene boehmita como aglomerante: mayor relación de rendimiento a líquidos frente a gases, ausencia de problemas fluidodinámicos y menor selectividad a durenno. Un aumento de temperatura se traduce en un mayor rendimiento a hidrocarburos ligeros y a coque y menor rendimiento a gasolinas. Del estudio de estabilidad se concluye que, para temperaturas altas, el rendimiento a BTX cae progresivamente mientras que aumenta a olefinas ligeras. Este comportamiento se puede establecer como un indicador de inestabilidad del proceso.

El proceso MTG en TZFBR con el catalizador *HZ_Boeh*, proporciona rendimientos a las distintas fases (no condensables, condensables y coque) similares a los obtenidos inicialmente con la configuración FBR convencional. El aspecto reseñable es que con esta configuración se consigue un importante efecto positivo sobre la estabilidad del proceso, tal como se pretendía.

5. Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero del *MINECO* de España (Proyecto CTQ2016-76533-R) y del *Fondo Social Europeo* (FSE) vía *Gobierno de Aragón* en la financiación del grupo consolidado de investigación CREG.

6. Referencias

- [1] N.A. Owen, O.R. Inderwildi, D.A. King, *Energy Policy*, 38 (2010) 4743.
- [2] S.M. Csicsery, *Pure and Applied Chemistry*, 58 (1986) 841.
- [3] X. Sun, S. Mueller, Y. Liu, H. Shi, G.L. Haller, M. Sanchez-Sanchez, A.C. van Veen, J.A. Lercher, *Journal of Catalysis*, 317 (2014) 185.
- [4] A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, M. Castilla, J.M. Arandes, M. Olazar, J. Bilbao, *Industrial & Engineering Chemistry*, 40 (2001) 6087.
- [5] A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, J.M. Ortega, M. Olazar, J. Bilbao, *Catalysis Today*, 37 (1997) 239.
- [6] A.G. Gayubo, J.M. Ortega, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, *Chemical Engineering Science*, 55 (2000) 3223.
- [7] J. Herguido, M. Menéndez, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 17 (2017) 15-21.
- [8] P. Cañizares, A. Durán, F. Dorado, M. Carmona, *Applied Clay Science*, 16 (2000) 273.
- [9] H. Schulz, K. Lau, M. Claeys, *Applied Catalysis A: General*, 132 (1995) 29.

SINTESIS DE MATERIALES COMPUESTOS ESTABLES PARA EL REFORMADO EN FASE ACUOSA DE DERIVADOS DE BIOMASA.

Hernan A. Duarte*, María E. Sad, Carlos R. Apesteguía

Grupo de investigación en ciencia e ingeniería catalítica (GICIC)/Instituto de investigaciones en catálisis y petroquímica(INCAPE)UNL-CONICET, Santa Fe, Argentina

**E-mail:hduarte@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

La estabilidad hidrotérmica es una característica muy importante a tener en cuenta en el diseño de catalizadores sólidos para reacciones en fase acuosa tales como el reformado en fase acuosa (APR) de polioles que ocurren a temperaturas y presiones moderadas y en presencia de un gran exceso de agua. En este trabajo se prepararon soportes mediante la deposición química (CVD) de una película de carbón sobre la superficie de SiO₂ usando metano y se analizó el efecto que este tratamiento tiene sobre la estabilidad del sólido frente a condiciones de APR. Se demostró que la estabilidad del soporte mejora con el aumento del contenido de carbón hasta un contenido de C cercano a la monocapa. El soporte más estable fue impregnado con Pt (Pt/(SC-6)) a la vez que se empleó la misma técnica para proteger con una monocapa de C a un catalizador Pt/SiO₂ previamente preparado obteniéndose el material (Pt/S)C-6. Estos sólidos se ensayaron en APR de sorbitol y el catalizador más promisorio para la obtención selectiva de H₂ fue (Pt/S)C-6 mostrando un comportamiento catalítico (expresado como rendimiento o productividad a H₂) superior aún al Pt/Al₂O₃.

Palabras claves: reformado en fase acuosa, hidrógeno, estabilidad hidrotérmica

Abstract

The hydrothermal stability is a very important characteristic to be considered in the design of solid catalysts for aqueous phase reactions such as the aqueous phase reforming (APR) of polyols that take place at moderate temperatures and pressures and in the presence of a large excess of water. In this work, new supports were prepared by chemical deposition (CVD) of a carbon film on the surface of SiO₂ using methane and the effect of this treatment on the stability of the solid tested in APR conditions was analyzed. The support stability improves with the increase of the carbon content up to a carbon content close to the monolayer. The most stable support was impregnated with Pt (Pt/(SC-6)). The same technique (CVD using methane) was used to protect a previously prepared Pt/SiO₂ catalyst with a C monolayer, obtaining the material (Pt/S)C-6. These solids were tested in APR of sorbitol and (Pt/S)C-6 was the most promising catalyst for the selective production of H₂ showing a catalytic behavior (H₂ yield or H₂ productivity) even higher than Pt/Al₂O₃.

Keywords: aqueous phase reforming, hydrogen, hydrothermal stability

1. Introducción

El reformado en fase acuosa (APR) es un proceso termoquímico que permite producir hidrógeno a partir de compuestos oxigenados. Este proceso resulta particularmente atractivo cuando la materia prima a reformar es biomasa o un derivado de ella. El Pt es el metal más empleado para este tipo de procesos soportado en distintos tipos de sólidos como SiO₂ [1], TiO₂[2], Al₂O₃[3] y Carbón [4], entre otros. No obstante, tanto el metal como el soporte, presentan una baja estabilidad frente a las severas condiciones en las que se desarrolla el proceso (presiones y temperaturas moderadas y gran exceso de agua).

Para catalizar la producción selectiva de H₂ por APR de polioles, es necesario un metal que promueva la ruptura de enlaces C-C y C-H preservando los enlaces C-O y que el soporte empleado tenga la menor acidez posible, debido a que los sitios ácidos catalizan reacciones de deshidratación que conducen a productos indeseables [3]. En un trabajo previo estudiamos la producción de H₂ por APR de polioles sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ [3] y observamos que el Pt se sinteriza al cabo de 5 horas de reacción mientras que también se ha informado que existe una transición parcial de fases de γ -Al₂O₃ a bohemita, con una pérdida de superficie específica, en condiciones APR [5,6]. Al utilizar carbón mesoporoso como soporte del Pt en APR de etilenglicol se observó que, si bien el soporte mostró buena resistencia durante la reacción, el metal se sinteriza considerablemente [4].

En la actualidad se realizan numerosos esfuerzos en la síntesis de materiales que sean resistentes a las condiciones de reacción empleadas en APR, motivadas esencialmente en el creciente interés por el aprovechamiento de recursos provenientes de la biomasa, teniendo en cuenta que ésta contiene un elevado porcentaje de agua. En ese sentido, se ha estudiado la deposición de Si sobre Al₂O₃ como método para mejorar la estabilidad hidrotérmica de este sólido disminuyendo a su vez la acidez [7] para emplearlo como soporte de Pt en APR de glicerol, sin embargo después de 12 h, se observó la transformación de fase de γ -Al₂O₃ a bohemita y la sinterización de las partículas metálicas acompañadas de una drástica desactivación del catalizador. Es bien sabido que la SiO₂ se degrada o directamente se disuelve en las condiciones habituales de APR [8], lo que por ej., Pham y col. [9] informaron la formación de una capa de carbón sobre distintos óxidos a través de la pirólisis parcial de sucrosa a 673 K demostrando que la estabilidad hidrotérmica de

SiO₂ y Al₂O₃ mejoró debido a la cobertura con una capa de carbón. Asimismo, otros autores han empleado diferentes fuentes de C para crear una capa protectora sobre un óxido tales como etanol, ciclohexano o metano [10].

El objetivo principal de este trabajo es preparar un material que resista las condiciones de APR (498 K, 29.3 bar y 99% de H₂O) para utilizarlo como soporte en catalizadores de Pt para la producción selectiva de H₂ a partir de polioles derivados de biomasa, particularmente sorbitol. Se seleccionará el método más conveniente para modificar los soportes SiO₂ o Al₂O₃, que son los más comúnmente empleados para estas reacciones de APR, se hará un estudio sistemático sobre las diferentes variables que pueden influir en el resultado final y se seleccionarán los materiales más promisorios los cuales serán ensayados en el APR de sorbitol previa impregnación con Pt. Concretamente, mediante la deposición química de metano se buscará formar una capa de carbón sobre la superficie de un sólido (SiO₂) para protegerlo de la acción del agua a altas temperaturas y presión, y de esta manera hacerlo más estable. Se comparará la actividad catalítica de los catalizadores preparados con la de un tradicional catalizador de Pt/Al₂O₃ de manera de seleccionar aquél que sea más activo, selectivo y estable para la producir H₂.

2. Experimental

2.1. Preparación y caracterización de soportes.

El soporte de SiO₂ recubierto de carbón (SC) fue sintetizado mediante Deposición Química de vapor (CVD) utilizando metano como fuente de carbón. El procedimiento de preparación consistió en colocar 1 g de SiO₂ (Sigma-Aldrich), previamente calcinada en de aire a 773 K, en un reactor de cuarzo y calentar hasta 1173 K (10 K/min) en flujo continuo de CH₄ (60 ml/min) y mantenerlo a esa temperatura por 2, 4 y 6 h (SC-2, SC-4 y SC-6 respectivamente). Los materiales así obtenidos fueron caracterizados mediante fisisorción de N₂ a 77 K, para evaluar superficie específica (S_{BET}), volumen de poros (V_p) y diámetro medio de poros y mediante Oxidación a Temperatura Programada (OTP) para determinar la naturaleza y el contenido porcentual de carbón. Luego los sólidos sintetizados fueron sometidos a un tratamiento con H₂O a la temperatura y presión empleada en las reacciones de APR con el objetivo de estimar cuál de ellos presenta mejor estabilidad hidrotérmica.

2.2 Preparación de catalizadores.

Se prepararon catalizadores de Pt (2% en peso)

sobre el soporte SC-6, llamado Pt/(SC-6) y SiO₂ (Pt/SiO₂). Una porción del catalizador de Pt/SiO₂ fue recubierto posteriormente con carbón por CVD durante 6 h de la misma manera en que se preparó el soporte SC-6 obteniéndose el catalizador denominado (Pt/Si)C-6. A su vez se preparó un catalizador de Pt/Al₂O₃ debido a que en bibliografía ha sido ampliamente utilizado en APR de polioles [3]. El método empleado para la adición de Pt fue en todos los casos la impregnación a humedad incipiente de una solución de nitrato de tetraminplatino. Los catalizadores preparados fueron reducidos en flujo de H₂ a 573 K por 3 h. Los catalizadores de Pt fueron caracterizados empleando las mismas técnicas que los soportes; además se determinó la dispersión metálica (\overline{D}_{Pt}) y el tamaño medio de partícula (\overline{d}_{Pt}), por quimisorción de H₂.

2.3 Actividad catalítica

Los experimentos de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor continuo que opera a 498 K y 29.3 bar empleando un back pressure intercalado en la corriente gaseosa de salida del reactor, utilizando N₂ como gas de arrastre. La alimentación, solución acuosa de sorbitol al 1% p/p, llega al reactor en forma líquida gracias a una bomba tipo HPLC (Alltech 310). Los productos que salen del reactor pasan por un condensador-separador donde se separa los productos incondensables por un lado (H₂, CO, CO₂ y CH₄) y los productos condensables (agua, poliol, etc) por el otro. Los productos gaseosos se cuantificaron on-line mediante un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-2014 equipado con una columna Hayesep D y detectores de conductividad térmica (TCD) para cuantificar el H₂ y de ionización de llama (FID) para cuantificar los demás productos gaseosos (CO, CO₂ y CH₄) que previamente son convertidos en metano en un reactor de lecho fijo con Ni/kieselguhr como catalizador. La fase condensada a la salida del reactor se colectó cada 30 min y el reactivo no reaccionado fue cuantificado mediante cromatografía líquida de alta performance (HPLC) en un cromatógrafo Shimadzu equipado con una columna BioRadAminex HPX-87C (250 x4.0mm) y detector de índice de refracción (RID).

La conversión total de sorbitol S (X_S , moles de S convertidos/moles de S alimentado) se calculó según: $X_S = (F_S^0 - F_S) / F_S^0$ donde F_S^0 es el caudal de S a la entrada del reactor y F_S es el caudal de S a la salida. La conversión de S a productos gaseosos (X_S^G) se define tomando en cuenta que los únicos productos en la fase gas fueron CO, CO₂ y CH₄ según $X_S^G = \sum n_i F_i / (n_S F_S^0)$ donde F_i es el caudal

molar del producto gaseoso i a la salida del reactor. La conversión a productos líquidos se calculó por diferencia. La selectividad a H₂ (S_{H_2}) se define como los moles de H₂ producidos por mol de C en fase gas teniendo en cuenta que la máxima cantidad de moles de H₂ que se pueden obtener por mol del polioles (con n átomos de C) es $R = (2n + 1)$ y la cantidad de moles de C/mol de poliol es n . Se define una relación de reformado ($RR = \frac{2n+1}{n}$) y entonces $S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}} \cdot \frac{1}{RR}$ en la cual F_{H_2} es el caudal (moles/min) de H₂ a la salida. El rendimiento de H₂ (η_{H_2} , moles de H₂ producidos/moles de S alimentados) se calculó de acuerdo a $\eta_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{P_n}^0} \cdot \frac{1}{R}$ en la cual F_{H_2} es el caudal de H₂ a la salida del reactor. La productividad de H₂ (Pr_{H_2} , mmol H₂/h g_{cat}) se calcula según $Pr = \frac{F_{H_2}}{m_{cat}}$ donde m_{cat} es la masa de catalizador empleado.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de soportes preparados.

En la Tabla 1 se comparan las propiedades texturales de la SiO₂ recubierta con carbón por CVD con el material de partida. Como es esperable, cuando mayor es el tiempo de carbonización, mayor cantidad de carbón se deposita sobre la superficie de SiO₂; el % de carbón calculado mediante integración de los perfiles de OTP fue 2.3% luego de 2 h de tratamiento con metano y 10 % luego de 6 h. A su vez a medida que aumenta el contenido de C la superficie específica (S_{BET}) disminuye, debido a que se bloquean los microporos. El diámetro medio de poro osciló entre 12 y 14 nm para todas las muestras preparadas.

La técnica de oxidación a temperatura programada nos permite también analizar el tipo de carbón que se deposita sobre la superficie teniendo en cuenta la cantidad de picos y las temperaturas de oxidación. En la Figura 1.a se muestran los perfiles de oxidación obtenidos para los tres soportes preparados; se observa un único pico agudo cuyo máximo se encuentra en 950-1000 K lo cual se corresponde con un carbón grafitico ya que a esa temperatura de oxidación se produce el quemado de las estructuras de carbono bien organizadas (el grafito es más estable que un carbono defectuoso, que se oxida a temperaturas cercanas a los 600-700 K) [11].

Para estudiar la estabilidad hidrotérmica de estos soportes preparados, las muestras fueron sometidas a un tratamiento hidrotérmico en condiciones similares a las que se desarrolla

Tabla 1. Propiedades texturales de soportes compuestos preparados por CVD de metano

| Muestra | %C | S _{BET} (m ² /g) | V _p (cm ³ /g) | V _{micro} (cm ³ /g) | D _p (nm) |
|------------------|------|--------------------------------------|-------------------------------------|---|---------------------|
| SiO ₂ | - | 245 | 1.0 | 0.015000 | 16 |
| SC-2 | 2.9 | 230 | 0.8 | 0.001091 | 14 |
| SC-4 | 4.3 | 220 | 0.8 | 0.001759 | 14 |
| SC-6 | 10.0 | 205 | 0.6 | 0.001050 | 12 |

típicamente el proceso de APR (reactor continuo, 498 K, 29.3 bar, alimentación: agua, velocidad de alimentación: 24 ml/h, tiempo del tratamiento: 5 h). El análisis de las propiedades texturales de los sólidos sometidos a los ensayos se informa en la Tabla 2 donde se observa que este tratamiento produjo cambios significativos en los materiales SC-2 (2.9% C) y SC-4 (4.3% C) que experimentaron una importante pérdida de S_{BET} y de volumen de poros. Por su parte, la muestra SC-6 (10% C) prácticamente no modificó su S_{BET}, mientras que el volumen de poro y el diámetro medio de poro permanecen inalterados, lo cual sugiere que para que el recubrimiento con carbón tenga un efecto protector de la estructura porosa de SiO₂ el contenido de carbón debe ser aproximadamente del 10%.

Tabla 2. Propiedades texturales de soportes compuestos preparados por CVD de metano después de tratamiento hidrotérmico

| Muestra | %C | S _{BET} (m ² /g) | V _p (cm ³ /g) | V _{micro} (cm ³ /g) | D _p (nm) |
|---------|------|--------------------------------------|-------------------------------------|---|---------------------|
| SC 6 | 10.9 | 202 | 0.6 | 0.004 | 12 |
| SC 4 | 4.9 | 146 | 0.7 | 0.005 | 18 |
| SC 2 | 3.7 | 85 | 0.2 | 0.008 | 12 |

Si consideramos que la densidad del carbón depositado es similar a la de carbón black (1.8 g/cm³) y suponemos un arreglo cúbico simple, podemos calcular la arista del cubo según Ec. 1:

$$a = \sqrt[3]{\frac{12 \frac{g}{mol}}{1.8 \frac{g}{cm^3} \times 6.023 \cdot 10^{23} \frac{atomos}{mol}}} = 0.22nm \text{ (Ec. 1)}$$

Esto nos permite estimar la superficie que ocupará cada átomo de C y calcular que porcentaje de carbón sería necesario para cubrir el soporte (SiO₂) con una monocapa que actúe como barrera frente al ataque del agua. Entonces, si cada átomo de carbono ocupa una superficie aproximada de 4.85·10⁻²⁰ m², para cubrir los 205 m²/g de superficie, que posee SC-6, se necesitan como mínimo 0.084 g de C/g (8.4%). Esto está de acuerdo con lo observado en los materiales preparados, cuando el porcentaje de C fue menor a 8.4% (SC-2 y SC-4), el material no fue

suficientemente protegido y su estructura resultó severamente dañada por el tratamiento hidrotérmico, mientras que SC-6 (10% C) permaneció estable en las condiciones del ensayo similares a una reacción de APR.

Los soportes tratados hidrotérmicamente fueron recuperados y sometidos a experimentos de oxidación a temperatura programada; los perfiles de OTP obtenidos se muestran en la Figura 1.b. Los perfiles mantienen la misma forma que en el caso de los soportes analizados previo al tratamiento con agua (único pico con máximos en aproximadamente 950-1000 K), lo cual sugiere que la naturaleza de la capa de carbón depositada sobre SiO₂ no se ve modificada luego del tratamiento con exceso de agua a T y P moderadas.

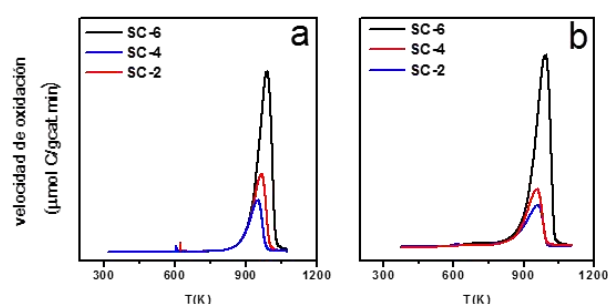


Figura 1. Perfiles de oxidación a temperatura programada de soportes preparados por CVD de metano. (a) muestras frescas y (b) muestras tratadas con H₂O por 5 h a 498 K y 29.3 bar.

En síntesis, el soporte SC-6 (SiO₂ recubierta con carbón por CVD durante 6 h) tiene propiedades texturales compatibles con los requisitos necesarios para soportar luego un metal noble como Pt necesario para catalizar la rupturas C-C en un proceso de APR de polioles, y mostró excelente estabilidad en las condiciones de temperatura, presión y exceso de agua en las que se desarrolla este tipo de procesos.

3.2. Caracterización de catalizadores.

Los catalizadores de Pt depositado sobre los diferentes soportes (SiO₂, Al₂O₃ y SC-6) y el catalizador (Pt/S)C-6 (preparado por tratamiento de CVD de Pt/SiO₂) fueron caracterizados y las propiedades fisicoquímicas se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Caracterización de catalizadores

| Catalizador | % Pt | D _{Pt} (%) | S _{BET} (m ² /g) | d _{Pt} ^a (nm) |
|-----------------------------------|------|---------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Pt/ SiO ₂ | 2.0 | 53 | 240 | 2.0 |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 2.8 | 54 | 209 | 1.6 |
| Pt/SC-6 | 2.0 | 47 | 205 | 2.3 |
| (Pt/S)C-6 | 2.0 | 20 | 208 | 5.5 |

^aDeterminada por quimisorción de H₂

El catalizador (Pt/S)C-6 presentó menor dispersión y mayor tamaño promedio de partículas metálicas que la muestra de Pt/SiO₂ (a partir del cual fue preparado), lo cual evidencia que durante el proceso de CVD, las partículas metálicas se sinterizan. El contenido de C de este catalizador determinado mediante OTP fue 11%.

3.3. Actividad catalítica

Los catalizadores preparados se ensayaron en la producción de H₂ mediante APR de sorbitol. En la Figura 2 se muestra un esquema simplificado de producción de H₂ por APR de polioles, que requiere como primera etapa una deshidrogenación la cual es catalizada por sitios

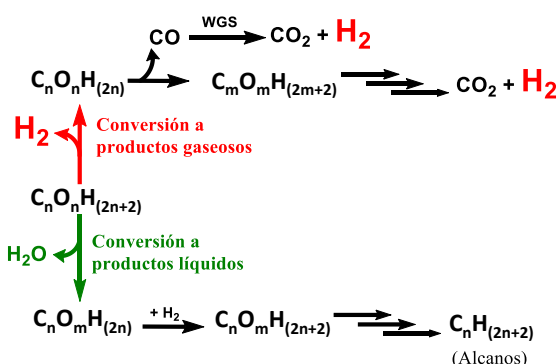


Figura 2. Esquema simplificado de producción de H₂ a partir de polioles derivados de biomasa.

metálicos. No obstante, los polioles pueden sufrir también reacciones de deshidratación, usualmente catalizadas por sitios ácidos del soporte, lo que conduce mayormente a la generación de productos indeseables en fase líquida. Es importante remarcar que en el caso de reformado en fase acuosa de sorbitol, se pueden formar hasta

reacción empleando (Pt/S)C-6 e ilustra el comportamiento de todos los catalizadores. Existe un tiempo de aproximadamente 120 min necesario para que la reacción llegue a un estado estacionario. Los valores reportados al comparar los diferentes catalizadores serán siempre los obtenidos luego de alcanzar el estado estacionario. En el caso ejemplificado en la Figura 3 se observa que X_S (31%), X_S^G (20%) y S_{H₂} (90 %) se mantienen aproximadamente constantes durante las 5 h de reacción lo cual indica que el catalizador no se desactivó. Adicionalmente, se realizaron ensayos de larga duración que mostraron que el catalizador (Pt/S)C-6, una vez alcanzado el estado estacionario, mantuvo los niveles de actividad (X_S, X_S^G) y selectividad a H₂ por 72 h; este resultado es muy importante ya que revela la muy buena estabilidad del catalizador para ser utilizado tanto en APR como en otros procesos de conversión de biomasa.

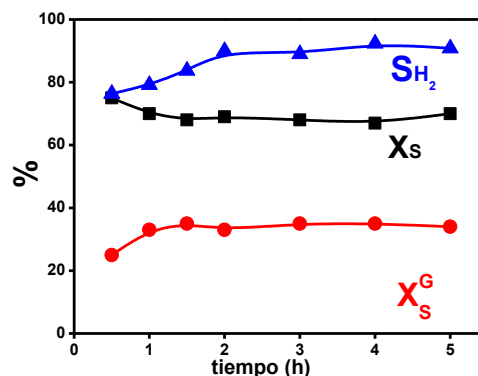


Figura 3. APR de sorbitol. [0.1 g (Pt/S)C-6; WHSV=1.2 h⁻¹; T=498 K; P=29.3 bar; Alimentación: sorbitol 1% wt]

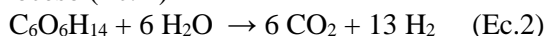
En la Tabla 4 se muestran los resultados

Tabla 4. Resultados de actividad catalítica en APR de sorbitol (1%) con Pt utilizando distintos soportes

| Catalizador | D (%) | | X _S (%) | X _S ^G (%) | X _S ^L (%) | S _{H₂} (%) | η _{H₂} (%) | Productividad (mmol H ₂ /h g _{cat}) | Composición molar fase gas (%) | | | |
|-----------------------------------|-------|---------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|-----|-----------------|-----------------|
| | antes | después | | | | | | | H ₂ | CO | CH ₄ | CO ₂ |
| Pt/SiO ₂ | 38 | - | 5 | 3.6 | 1.4 | 99 | 3.6 | 1.5 | 68.0 | 0.1 | 0.3 | 31.6 |
| Pt/SC-6 | 47 | 8 | 77 | 25 | 52 | 87 | 23 | 10 | 63.6 | 0.6 | 4.0 | 31.8 |
| (Pt/S)C-6 | 20 | 19 | 99 | 54 | 45 | 86 | 47 | 20 | 65.0 | 3.0 | 4.7 | 27.3 |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 54 | 26 | 90 | 39 | 51 | 89 | 31 | 13 | 69.4 | 0.1 | 3.2 | 27.3 |

[T=498 K; P=29.3 bar; m_{cat}= 0.1 g; WHSV=0.6 h⁻¹]

13 moléculas de H₂ por cada molécula de sorbitol alimentada de acuerdo a la reacción global del proceso (Ec. 2)



En la Figura 3 se grafica la conversión total de sorbitol (X_S), conversión a productos gaseosos (X_S^G), y selectividad a H₂ en función del tiempo de

catalíticos de los 4 catalizadores ensayados en APR de sorbitol. Pt/SiO₂ resultó muy poco activo debido a que la SiO₂ no resistió las condiciones de APR (S_{BET}= 240 y 125 m²/g antes y después de reacción). La conversión total de sorbitol sobre Pt/Al₂O₃ fue elevada pero X_S/X_S^G=0.43 sugiriendo que gran parte del S se transforma en productos líquidos debido a la acidez de la Al₂O₃; en cambio

sobre (Pt/S)C-6 esta relación fue de 0.61 La composición de la fase gaseosa fue similar en

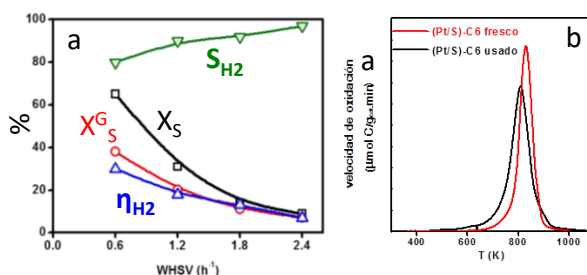


Figura 4. a) Variación del WHSV [(Pt/S)C-6, 0.1 g, T=498 K; P=29.3 bar] b) Perfiles de OTP (Pt/S)C-6 fresco (rojo) y (Pt/S)C-6 usado en APR de S (negro).

todos los casos. El catalizador que mostró mayor rendimiento y productividad a H₂ fue (Pt/S)C-6. Por eso, se seleccionó este catalizador y se realizaron experiencias variando la velocidad espacial y en la Figura 4.a. se muestran los resultados. La conversión total (X_S) cae con el aumento de WHSV mientras que S_{H2} crece. La

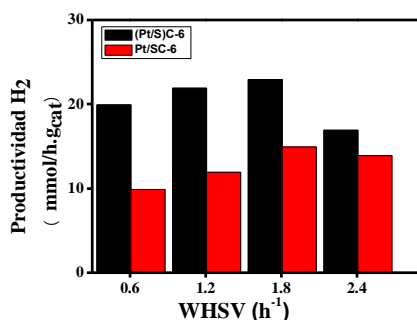


Figura 5. Productividad de H₂ vs WHSV en APR de sorbitol sobre Pt/SC-6 (rojo) y (Pt/S)C-6 (negro)

relación X_S/X_S^G crece cuando se aumenta la velocidad espacial. Los catalizadores fueron sometidos a ensayos de OTP luego de reacción y se observó una ligera modificación en el perfil obtenido (Figura 4.b) pero confirmando aún la estructura gráfica del C.

La productividad de H₂ (Pr_{H2}) en APR de sorbitol empleando Pt/SC-6 y (Pt/S)C-6 como catalizadores, a diferentes velocidades espaciales se comparan en la Figura 5; la Pr_{H2} obtenida fue mayor con el catalizador (Pt/S)C-6 para todas las velocidades espaciales. También se ve que la productividad de H₂ tiene un máximo a WHSV=1.8 h⁻¹ y luego disminuye, lo cual nos indicaría que el valor óptimo de WHSV para operar el APR es 1.8 h⁻¹.

4. Conclusiones.

Se prepararon materiales basados en SiO₂ modificada con carbón, mediante la deposición química (CVD) de CH₄, resistentes a las

condiciones severas de reacción en las cuales se desarrollan la mayoría de los procesos de conversión de biomasa (temperaturas, presión y exceso de agua). El sólido SC-6 (10% C) mostró excelente estabilidad en las condiciones de APR (498 K, 29.3 bar, 5 h) sin modificación de sus propiedades texturales ni del contenido y naturaleza de carbón. Se empleó la misma técnica para proteger con una monocapa de C al catalizador Pt/SiO₂ obteniéndose el material (Pt/S)C-6. Estos sólidos se ensayaron en APR de sorbitol y el catalizador más promisorio para la obtención selectiva de H₂ fue (Pt/S)C-6 mostrando un comportamiento catalítico superior aún al Pt/Al₂O₃ tan empleado en este proceso.

5. Agradecimientos

Agradecemos CONICET y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por el apoyo económico al trabajo.

6. Referencias

- [1] Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *Applied Catalysis B: Environmental* 43(2003) 13
- [2] Krilin, A. V.; Tokarev, A. V.; Manyar, H.; Hardacre, C.; Salmi, T.; Mikkola, J. P.; Murzin, D. Yu. *Catalysis Today* 223 (2014) 97.
- [3] Duarte, H.A. Sad, M.E. Apesteguia, C.R., *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 17290.
- [4] T.-W. Kim, H.-D. Kim, K.-E. Jeong, H.-J. Chae, S.-Y. Jeong, C.-H. Lee and C.-U. Kim, *Green Chemistry*, 13 (2011) 1718
- [5] Ravenelle, R. M.; Copeland, J. R.; Van Pelt, A. H.; Crittenden, J. C.; Sievers, C. *Topics in Catalysis* 55 (2012) 162–174
- [6] Luo, N.; Fu, X.; Cao, F.; Xiao, T.; Edwards, P. P. *Fuel* 87 (2008) 3483–3489
- [7] Liu F., Okolie C., Ravenelle R.M., Crittenden J.C., Sievers C., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M. *Catalysis Today*. In press. doi.org/10.1016/j.apcata.2017.11.025
- [8] Shabaker, J. W.; Huber, G.W.; Davda, R.R.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A. *Catalysis Letters* 88 (2003) 1
- [9] Pham, H.N. Anderson, A.E. Johnson, K. Schmidt-Rohr, R.L. Datye, A.K. *Angewandte Chemie*. 51 (2012) 13163.
- [10] Xiong, H. Schwartz, T.J. Andersen, N.I. Dumesic, J.A. Datye, A.K. *Angewandte Chemie*. 54 (2015) 7939.
- [11] Nxumalo, E. N. Letsoalo, P. J. Cele, L. M. Coville N. J. *J Organomet Chem* 695 (2010) 2596

ÓXIDOS MIXTOS DE ESTAÑO Y NIOBIO COMO CATALIZADORES ÁCIDOS DE LEWIS PARA LA CONDENSACIÓN DE DERIVADOS DE LA BIOMASA EN FASE ACUOSA

A. Fernández-Arroyo, M. E. Domine*, José M. López-Nieto

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Universitat Politècnica de València. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Avda. de los Naranjos s/n 46022. Valencia. España.

**E-mail: mdomine@itq.upv.es*

Resumen

La valorización de compuestos oxigenados presentes en efluentes acuosos derivados de la pirólisis rápida de biomasa, tras un proceso de separación de fases, es fundamental en el esquema actual de bio-refinería. Por tanto, el diseño de catalizadores que sean activos y resistentes en reacciones de condensación y cetonización de estos compuestos en fase acuosa es un proceso clave para alcanzar este objetivo. En este trabajo, y partiendo de resultados anteriores, donde el óxido de niobio mostraba gran potencial en este tipo de aplicaciones, se estudia la actividad catalítica de diferentes óxidos mixtos de estaño y niobio en la condensación de compuestos oxigenados presentes en una mezcla acuosa representativa de un efluente de bio-refinería que contiene ácido acético, propanal, acetol y etanol. La preparación de los óxidos mixtos de Sn-Nb por co-precipitación permite obtener unos materiales con estructura rutilo con unas propiedades texturales y características ácidas optimizadas respecto a los óxidos comerciales o sintetizados mediante otros procedimientos. Estos materiales han demostrado ser más activos y además presentan mayor estabilidad que el óxido mixto de Ce-Zr (material de referencia en bibliografía) en la valorización de estas mezclas de compuestos oxigenados en agua en hidrocarburos y compuestos aromáticos de utilidad como componentes de combustibles líquidos de automoción.

Palabras clave: derivados de biomasa, bio-líquidos, condensación, estaño, niobio

Abstract

The upgrading of oxygenated compounds present in aqueous effluents obtained by phase separation after biomass fast pyrolysis processes is a key issue in the actual scheme of bio-refinery. Therefore, the design of new active and resistant catalysts for the aqueous-phase condensation and ketonization of light oxygenates is essential to achieve this target. In this work, and based on previous results, where niobium oxide stands as a potential catalyst in these processes, the catalytic activity of different tin-niobium mixed oxides on the condensation of light oxygenates is studied. For this purpose, a representative aqueous model mixture including acetic acid, propionaldehyde, hydroxyacetone and ethanol is used. The synthesis of Sn-Nb mixed oxides via co-precipitation drives to rutile-phase catalysts, which show enhanced textural and physicochemical properties compared to commercial catalysts or Sn-Nb synthesized by different procedures. These materials have shown more activity and stability compared to Ce-Zr mixed oxide (reference material in literature) for the valorization of these aqueous mixtures of oxygenated compounds into hydrocarbons and aromatics compounds useful for liquid fuel applications.

Keywords: biomass derivatives, bio-oils, condensation, tin, niobium

1. Introducción

La valorización de la biomasa y de sus derivados supone una alternativa sostenible frente a la utilización de fuentes fósiles para la producción de combustibles y productos químicos, disminuyendo los problemas de agotamiento y las cuestiones medioambientales asociadas a éstos [1]. En este contexto, los bio-líquidos (obtenidos a partir de procesos de pirólisis rápida [2]) son mezclas complejas que contienen agua y decenas de compuestos orgánicos oxigenados, que se caracterizan por su gran reactividad, lo que dificulta su almacenamiento y uso directo. Por tanto, es necesario una etapa de “*upgrading*” donde, tras una separación líquido-líquido mediante la adición de agua [3], se obtienen: a) una fase orgánica de interés para su uso como combustible; y b) una fracción acuosa que contiene la mayoría de compuestos oxigenados ligeros (ácidos, aldehídos, cetonas, alcoholes, etc.) que no están siendo aprovechados y constituyen corrientes residuales en las bio-refinerías [4].

El objetivo de este trabajo, siguiendo el nuevo concepto de bio-economía, consiste en transformar estos compuestos orgánicos (en su mayoría de cadena corta $<C_4$ y presentes en fracciones acuosas) en mezclas de hidrocarburos de cadena larga y compuestos aromáticos de utilidad como componentes y/o aditivos en combustibles líquidos de automoción.

El proceso tiene lugar a través de la formación de enlaces C-C en una sola etapa y mediante reacciones consecutivas de condensación, cetonización, alquilación, etc [5]. La reacción de cetonización es muy importante debido a su capacidad para reducir el contenido de ácidos carboxílicos en dichas fracciones acuosas; y las reacciones de condensación permiten a su vez la formación de enlaces C-C de manera consecutiva.

Los mecanismos de ambas reacciones han sido ampliamente estudiados utilizando ácido acético y propanal (moléculas sonda) y TiO_2 y ZrO_2 como catalizadores [6-7], destacando la importancia de la presencia de centros ácidos/base de tipo Lewis para facilitar la formación de intermedios en la superficie del catalizador. También es de gran relevancia el estudio de catalizadores basados en óxidos mixtos de Ce-Zr [8] en la condensación de aldehídos en fase gaseosa y altas temperaturas (300°C). La actividad de estos materiales se debe a sus propiedades multifuncionales; sin embargo, su actividad en mezclas acuosas complejas y su estabilidad bajo condiciones de reacción más próximas a la realidad industrial es un punto a mejorar para este tipo de aplicaciones.

En este contexto, el Nb_2O_5 ha sido estudiado como un catalizador de interés debido a su estabilidad y propiedades ácidas en este tipo de procesos [9-10]. En concreto, la estructura cristalina, el área superficial y sus propiedades ácidas pueden ser modificadas en función del procedimiento de síntesis y las condiciones de calcinación. Por otro lado, el Sn^{4+} es conocido por ser un centro ácido de Lewis con gran actividad en reacciones de Baeyer-Villiger, Meerwein-Ponndorf-Verley, isomerización, etc [11]. Estos centros necesitan ser dispersados en soportes (zeolitas) que aporten mayor área superficial, densidad de centros ácidos y propiedades hidrófobas, en comparación con el SnO_2 que posee una estructura rutilo y normalmente baja área y características ácidas reducidas.

En este trabajo, y por primera vez, se estudia la actividad y estabilidad de óxidos mixtos de Sn-Nb en la condensación de compuestos oxigenados presentes en mezclas acuosas derivadas de líquidos de pirólisis de biomasa. El procedimiento de síntesis por coprecipitación, las condiciones de calcinación y las propiedades ácidas de los óxidos mixtos de Sn-Nb fueron optimizadas, y los resultados de actividad catalítica obtenidos se comparan con los de materiales preparados por otros métodos de síntesis, con los respectivos catalizadores comerciales de SnO_2 , Nb_2O_5 y con un óxido de Ce-Zr como material de referencia.

2. Experimental

2.1. Preparación de catalizadores

Los óxidos mixtos de Sn-Nb se preparan mediante co-precipitación, por adaptación del método de la ref. [12]. En 100 ml de H_2O , se añaden las cantidades deseadas de cloruro de Sn(IV) pentahidratado y oxalato de Nb, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se añade gota a gota una disolución al 28% de NH_4OH hasta alcanzar un $pH=9$. El gel resultante se transfiere a un recipiente donde se deja envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a 100°C. Por último, el sólido obtenido se calcina a 600°C en aire durante 2 h para obtener el catalizador. Estos materiales se nombran como SnNb-x (donde x representa Sn/(Sn+Nb) en el catalizador). Estos catalizadores se comparan con óxidos comerciales de SnO_2 y Nb_2O_5 (Sigma Aldrich) y catalizadores preparados mediante impregnación a volumen de poro (Sn/Nb_2O_5 y Nb/SnO_2). Todos estos materiales se someten al mismo tratamiento térmico antes de su utilización en reacción. Por último, se utilizó un

óxido mixto de Ce-Zr como material de referencia, sintetizado adaptando el procedimiento de síntesis publicado por Serrano-Ruiz y col. [13].

2.2. Caracterización de catalizadores

La estructura cristalina de los catalizadores se estudia mediante difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro PANalytical Cubix equipado con un monocromador de grafito y empleando radiación $\text{Cu}(K_{\alpha})$; y mediante espectroscopía Raman en un equipo Renishaw equipado con un microscopio Olympus, un detector CCD y un láser HPNIR con una $\lambda=514$ nm. El área superficial se analiza mediante experimentos de adsorción de N_2 y análisis por el método BET de las isothermas de adsorción obtenidas en un equipo Micromeritics ASAP 2420. La composición y homogeneidad de los catalizadores sintetizados fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido con detector EDS (SEM-EDS) empleando un detector Oxford Link ISIS conectado a un microscopio JEOL 6300. La acidez de los materiales se analiza mediante experimentos de TPD- NH_3 en un equipo Micromeritics Autochem 2910. La adsorción de NH_3 se realizó a 100°C , mientras que su desorción se llevó a cabo a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar 500°C . La relación Lewis/Brønsted fue estudiada mediante experimentos de FT-IR con adsorción de piridina en un equipo Nicolet 710, utilizando pastilla auto-soportadas en sílice de cromatografía. Tras su uso en reacción, los catalizadores fueron analizados mediante análisis termogravimétrico (TG) en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851 (hasta 800°C en aire); y mediante análisis elemental (EA) en un equipo Fisons EA1108CHN-S.

2.3. Experimentos de actividad catalítica

Los experimentos de actividad catalítica se llevan a cabo en fase líquida utilizando reactores de tipo autoclave de acero inoxidable de 12 mL con un interior reforzado revestido de PEEK (poliéter-etil-cetona) y equipados con: agitador magnético, medidor de presión, válvula de entrada/salida de gases y de muestras líquidas y sistema de calentamiento con control de temperatura.

La alimentación consiste en una mezcla acuosa modelo conteniendo compuestos oxigenados que simulan las corrientes acuosas residuales obtenidas tras la separación de fases de líquidos de pirólisis de biomasa. En concreto, la composición (wt%) de la mezcla acuosa es: agua (30%), ácido acético (30%), propanal (25%), etanol (10%) y acetol (5%).

Se introducen 3 g de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los catalizadores en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se presuriza inicialmente con 13 bares de N_2 , y se calienta hasta 200°C bajo agitación continua. Se toman muestras de líquido en diferentes intervalos de tiempo hasta las 7 h. Las muestras se filtran y se disuelven en una disolución patrón de 2% en peso de clorobenceno en metanol, y se analizan por cromatografía de gases en un GC-Brucker 430 equipado con un detector FID y una columna capilar TRB-624 de 60m. La identificación de los productos se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases Agilent 6890N acoplado con un detector de masas Agilent 5973N (GC-MS) y equipado con una columna capilar HP-5 de 30m. Además de los productos principales de condensación (como el 2-metil-2-pental) o productos de esterificación (acetato de etilo) se distinguen moléculas con 5 a más de 10 átomos de carbono. Para simplificar la cuantificación de estos productos de reacción, estas moléculas (cuantificadas a partir de factores de respuesta por la técnica de contribución de grupos), se agrupan en dos grandes grupos de compuestos de cara a la discusión de resultados, a saber: Productos $\text{C}_5\text{-C}_8$ y Productos $\text{C}_9\text{-C}_{10}$.

Los resultados de actividad catalítica aquí presentados se discuten en términos de rendimiento (% en peso) a los principales productos de condensación. Teniendo en cuenta la composición de la mezcla acuosa modelo, se puede calcular el máximo teórico del rendimiento a productos orgánicos totales. Suponiendo que: a) hay un 100% de conversión de todos los reactivos, b) el ácido acético puede convertirse en acetona y acetato de etilo y c) los productos se encuentran en el rango C_9 ; la composición calculada para la mezcla final es: 51% H_2O , 19% acetato de etilo y 30% de productos C_9 . Por tanto, los resultados catalíticos se expresan considerando el 30% como el máximo rendimiento posible para la composición utilizada en este trabajo.

Por último, para el re-uso de los catalizadores, una vez terminado el experimento catalítico, el sólido se separa por centrifugación y se lava repetidamente con metanol. El catalizador se deja secar a 100°C toda la noche y se analiza mediante TG y AE para determinar la cantidad de material orgánico depositado en la superficie del sólido.

3. Resultados y discusión

Los datos de la caracterización físico-química y las propiedades texturales más importantes de los catalizadores utilizados en este estudio se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades texturales y físico-químicas de los catalizadores empleados en este trabajo.

| Catalizador | Área (m ² /g) | TPD-NH ₃ (μmol/g) | FT-IR (μmol/g) | |
|--|--------------------------|------------------------------|------------------|------------------|
| | | | LAS ^a | BAS ^b |
| SnNb-0,00 | 29 | 34 | 10 | 7 |
| SnNb-0,29 | 35 | 49 | 14 | 2 |
| SnNb-0,43 | 59 | 64 | 17 | 3 |
| SnNb-0,58 | 103 | 252 | 99 | 13 |
| SnNb-0,77 | 128 | 278 | 110 | 13 |
| SnNb-0,86 | 101 | 218 | 81 | 7 |
| SnNb-1,00 | 15 | 24 | 28 | 1 |
| Com-SnO ₂ | 15 | - | - | - |
| Com-Nb ₂ O ₅ | 13 | - | 10 | 5 |
| Sn/Nb ₂ O ₅ | 15 | 49 | - | - |
| Nb/SnO ₂ | 13 | 55 | - | - |
| Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ | 112 | 194 | 88 | 17 |

^aSitios ácidos de Lewis; ^bSitios ácidos de Brönsted

La preparación de óxidos mixtos de Sn-Nb por co-precipitación permite obtener materiales que presentan mayor área superficial y mayor densidad de centros ácidos respecto a óxidos de SnO₂ y Nb₂O₅ preparados por este mismo método, óxidos comerciales u óxidos mixtos sintetizados mediante impregnación a volumen de poro.

Los óxidos mixtos de Sn-Nb preparados por co-precipitación presentan una estructura de tipo rutilo (Figura 1), donde el Nb es incorporado a la red cristalina del SnO₂. Los parámetros a y b de la estructura cristalina permanecen constantes (4,74 Å), mientras que el parámetro c disminuye con la adición de Nb, debido a su menor radio iónico (3,19-3,12 Å); causando un desplazamiento de las señales de Bragg correspondientes a los planos (101) y (211). La incorporación de niobio provoca una progresiva pérdida de cristalinidad, aunque cabe destacar que en todo el rango de composición estudiado, los difractogramas se caracterizan por señales anchas que indican la formación de nanopartículas (≈4-10 nm, utilizando la ecuación de Scherrer). Medidas realizadas mediante TEM confirman la formación de nanopartículas de Sn-Nb aglomeradas de entre 7-30 nm en función de la composición del catalizador. Sin embargo, los materiales SnNb<0,05 presentan la estructura característica del T-Nb₂O₅.

La caracterización mediante espectroscopía Raman confirma las propiedades estructurales de estos materiales. Como puede observarse en la Figura 2, el material SnNb-1,00 presenta los modos vibracionales E_g, A_{1g} y B_{2g} característicos del SnO₂. La incorporación de Nb en la estructura, provoca un ensanchamiento progresivo de estas

señales hasta la aparición de una banda cercana a 709 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones del Nb₂O₅. El desplazamiento a menores frecuencias de la señal correspondiente al modo A_{1g} y la aparición de señales a bajas frecuencias reafirman la presencia de nanopartículas de óxidos mixtos de Sn-Nb preparados por co-precipitación.

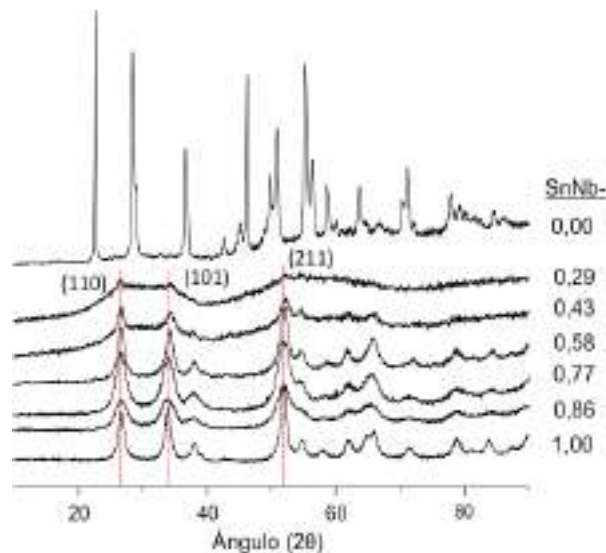


Figura 1. Difractogramas de Rayos X de los óxidos de Sn-Nb preparados por co-precipitación.

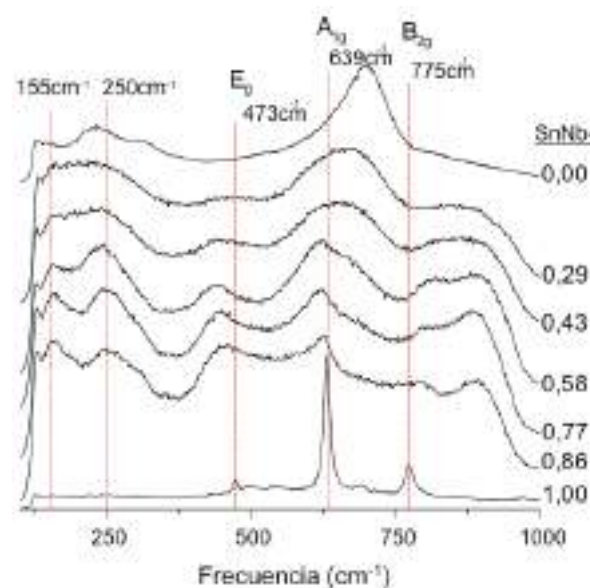


Figura 2. Espectros Raman de los óxidos de Sn-Nb preparados por co-precipitación.

La síntesis de óxidos mixtos de Sn-Nb mediante co-precipitación es indispensable para obtener la estructura cristalina descrita, una composición homogénea y una mayor densidad de sitios ácidos de tipo Lewis. La preparación de estos materiales por impregnación a volumen de poro, conduce a sólidos de composición heterogénea, donde se pueden observar ambas fases cristalinas (Figura 3), presentando unas características ácidas y texturales muy similares a los soportes de origen.

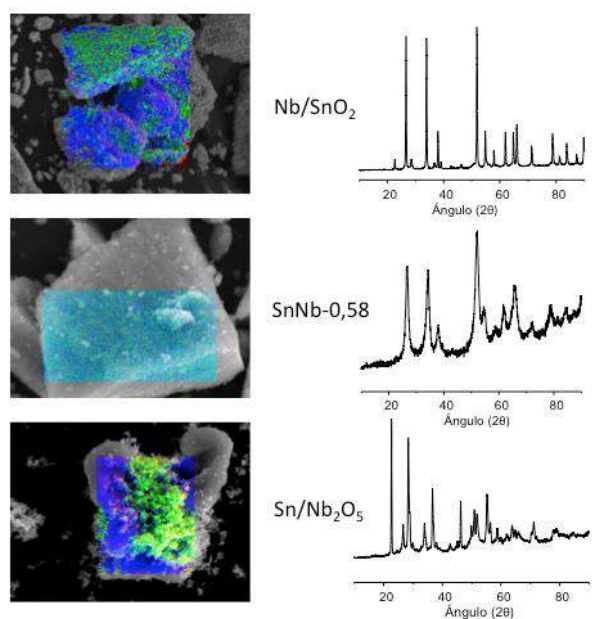


Figura 3. SEM-EDS (Sn en azul y Nb en verde) y difractogramas de Rayos X de óxidos de Sn y Nb preparados por co-precipitación e impregnación a volumen de poro.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de los experimentos catalíticos, detallando la velocidad de reacción (a $t=1$ h) para todos los materiales estudiados, así como el rendimiento a productos orgánicos totales a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 2. Velocidad de reacción y rendimiento a productos orgánicos totales a diferentes tiempos de reacción con distintos materiales de Sn y Nb.

| Catalizador | Velocidad reacción ^a ($\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}$) | Rendimiento a productos orgánicos totales (%) | |
|--|--|---|------|
| | | 1h | 7h |
| SnNb-0,00 | 746 | 31,0 | 51,7 |
| SnNb-0,29 | 1452 | 47,9 | 64,5 |
| SnNb-0,43 | 1550 | 50,1 | 63,8 |
| SnNb-0,58 | 1725 | 57,1 | 65,7 |
| SnNb-0,77 | 1623 | 53,5 | 65,9 |
| SnNb-0,86 | 1386 | 44,8 | 61,2 |
| SnNb-1,00 | 1010 | 36,4 | 57,8 |
| Com-SnO ₂ | 610 | 30,8 | 53,6 |
| Com-Nb ₂ O ₅ | 839 | 32,3 | 49,1 |
| Sn/Nb ₂ O ₅ | 887 | 31,5 | 48,2 |
| Nb/SnO ₂ | 722 | 33,4 | 56,3 |
| Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ | 1625 | 51,7 | 68,6 |

^a Velocidades de reacción calculadas a $t=1$ h. Condiciones de reacción: 3 g mezcla acuosa modelo, 150 mg catalizador, 13 bar N₂ y 200°C.

Los materiales de Sn-Nb preparados por co-precipitación muestran mayores velocidades de reacción (a $t=1$ h) y mejores rendimientos a productos orgánicos totales que los óxidos preparados por impregnación a volumen de poro y

los respectivos catalizadores de SnO₂ y Nb₂O₅ comerciales. En particular, los óxidos mixtos donde Sn y Nb comparten la estructura cristalina, muestran los mejores resultados catalíticos, encontrándose una composición óptima entre las muestras SnNb-0,58 y SnNb-0,77.

El catalizador SnNb-0,58 presenta los resultados más destacados, alcanzando los mejores valores de conversión para todos los componentes presentes en la mezcla acuosa, a saber: acetol (100%), propanal (75%), etanol (43%) y ácido acético (7%) tras sólo 1 hora en reacción.

Al analizar el rendimiento a los principales productos a $t=1$ h (Tabla 3 y Figura 4) se puede observar como el rendimiento a acetato de etilo (producto de esterificación entre etanol y ácido acético) se mantiene prácticamente invariable independientemente del catalizador utilizado. En cambio, el rendimiento a los productos de condensación deseados, incluyendo 2-metil-2-pentenal (auto-condensación del propanal), productos C₅-C₈ y productos C₉-C₁₀ se maximiza al emplear óxidos mixtos de Sn-Nb preparados mediante co-precipitación. Estos resultados catalíticos están directamente relacionados con las características físico-químicas de los materiales. Así, SnNb-0,58 y SnNb-0,77 son los catalizadores que presentan un menor tamaño de partícula, una mayor área superficial y una mayor densidad de sitios ácidos de tipo Lewis, y por tanto, los que muestran los mejores resultados catalíticos en la reacción de condensación en fase acuosa.

Tabla 3. Resultados catalíticos expresados como rendimiento a los principales productos.

| Catalizador | Rendimiento (wt%) | | | |
|--|------------------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | Acet. Et. ^a | 2M2P ^b | C ₅ -C ₈ | C ₉ -C ₁₀ |
| SnNb-0,00 | 17,9 | 13,9 | 12,9 | 4,2 |
| SnNb-0,29 | 20,8 | 21,5 | 18,3 | 8,0 |
| SnNb-0,43 | 19,1 | 23,1 | 17,7 | 9,3 |
| SnNb-0,58 | 20,8 | 28,7 | 17,6 | 10,7 |
| SnNb-0,77 | 20,6 | 26,2 | 19,6 | 7,7 |
| SnNb-0,86 | 21,1 | 18,8 | 19,0 | 7,0 |
| SnNb-1,00 | 19,5 | 15,9 | 17,2 | 3,3 |
| Com-SnO ₂ | 15,0 | 13,6 | 11,8 | 5,4 |
| Com-Nb ₂ O ₅ | 18,6 | 11,5 | 15,1 | 5,7 |
| Sn/Nb ₂ O ₅ | 15,3 | 14,7 | 11,3 | 5,5 |
| Nb/SnO ₂ | 14,6 | 13,9 | 14,5 | 5,0 |
| Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ | 15,7 | 28,7 | 5,3 | 17,7 |

^a Acetato de Etilo; ^b 2-metil-2-pentenal. Condiciones de reacción: 3g mezcla acuosa modelo, 150 mg catalizador, 13 bar N₂, 200°C y $t=1$ h.

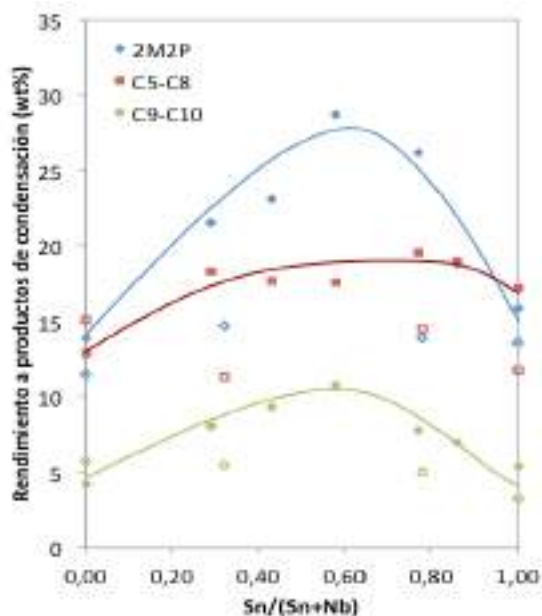


Figura 4. Rendimiento a productos de condensación (2M2P, C₅-C₈ y C₉-C₁₀) tras 1 h de reacción con catalizadores basados en Sn y Nb.

Por último, y para comprobar la estabilidad de estos materiales, se realizan re-usos de los mismos en condiciones de reacción. Los óxidos mixtos de Sn-Nb preparados por co-precipitación muestran una actividad catalítica constante a lo largo de dos re-usos, mientras que el óxido mixto de Ce-Zr sufre una pérdida de actividad considerable. La caracterización post-uso de los sólidos indica que los óxidos de Sn-Nb presentan una menor deposición de material orgánico medido por AE ($\approx 0,5\%$) y por TG ($\approx 1,7\%$) en comparación con la mayor formación de coque (4,8% por AE y 9,5% por TG) observada para el óxido de Ce-Zr; donde además se observa *leaching* ($\approx 30\%$) de especies de Ce debido a la formación de acetato de Ce.

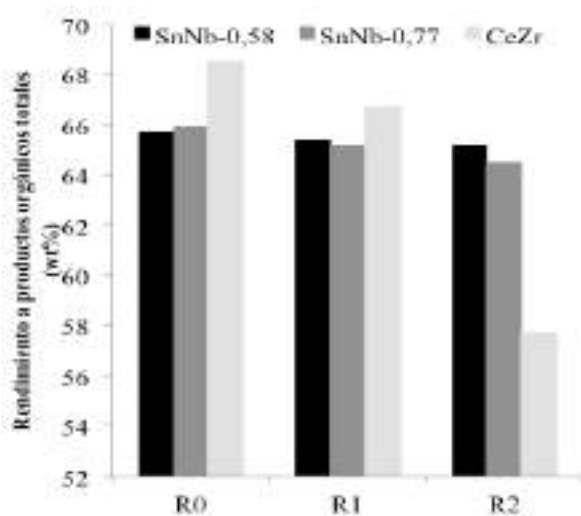


Figura 5. Estabilidad catalítica comparativa de óxidos mixtos de Sn-Nb con el óxido mixto de Ce-Zr (material de referencia).

4. Conclusiones

La preparación de óxidos mixtos de Sn-Nb por co-precipitación permite obtener materiales con estructura rutilo que presentan unas propiedades texturales y características ácidas optimizadas respecto a óxidos de SnO₂ y Nb₂O₅ comerciales u óxidos mixtos sintetizados mediante otros procedimientos. Estos materiales han demostrado ser activos y además presentan mayor estabilidad que el óxido mixto de Ce-Zr (referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en fase acuosa bajo condiciones de reacción moderadas. Estos resultados son muy promisorios y ofrecen una alternativa para la aplicación de estos catalizadores de Sn-Nb en este tipo de procesos.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al MICINN (Proy. CTQ-2015-67592 / SEV-2016-0683) por la financiación recibida. A.F.A. agradece al Programa Internacional de Doctorado de la Fundación La Caixa-Severo Ochoa por el contrato pre-doctoral.

6. Referencias

- [1] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chemical Reviews*, 106 (2006) 4044-4098.
- [2] G.W. Huber, A. Corma, *Angewandte Chemie-International Edition*, 46 (2007) 7184-7201.
- [3] D. Radlein, A. Quignard, *US Pat*, 0288338 (2014).
- [4] M. Asadieraghi, W.M.A. Wan Daud, H.F. Abbas, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36 (2014) 286-303.
- [5] C.A. Gaertner, J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, *Journal of Catalysis*, 266 (2009) 71-78.
- [6] S. Wang, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, 345 (2017) 183-206.
- [7] S. Wang, K. Goulas, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, 340 (2016) 302-320.
- [8] A. Gangadharan, M. Shen, T. Sooknoi, D.E. Resasco, R.G. Mallinson, *Applied Catalysis A: General*, 385(1-2) (2010) 80-91.
- [9] M.E. Domine, J.M. López Nieto, D. Delgado, A.Fernández-Arroyo, *WO2017/162900 A1* (2017).
- [10] A. Fernández-Arroyo, D. Delgado, M.E. Domine, J.M. López Nieto, *Catalysis Science & Technology*, 7 (2017) 5495-5499.
- [11] S. Roy, K. Bakhmutsky, E. Mahmoud, R.F. Lobo, R. Gorte *ACS Catalysis*, 3 (2013) 573-580.
- [12] X. Xu, F. Liu, X. Han, Y. Wu, W. Liu, R. Zhang, N. Zhang, X. Wang, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 5280-5291.
- [13] J.C. Serrano-Ruiz, J. Luetlich, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *Journal of Catalysis*, 241(1) (2006) 45-55.

CATALIZADORES NO SOPORTADOS Ni-Ce PARA PRODUCCIÓN DE CORRIENTES ENRIQUECIDAS EN HIDRÓGENO POR GASIFICACIÓN DE BIOMASA

R. G. Fernández, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany*

Departamento de Ingeniería Química/Facultad de Ciencias / Universidad de Málaga E-29071, España

**E-mail: luijo@uma.es*

Resumen

Se aborda la gasificación catalítica de una biomasa residual, que consiste en cáscaras de semillas desgrasadas, obtenidas del cultivo energético (*Xanthoceras sorbifolia Bunge*) *Yellow Horn*, para la obtención de corrientes enriquecidas en hidrógeno. Se han desarrollado y caracterizado catalizadores no soportados en base níquel modificados con cerio, con diferentes relaciones atómicas Ni/Ce, que han sido testados en las reacciones de gasificación catalítica avanzada, utilizando H₂O+CO₂ como agente gasificante. Los catalizadores obtenidos, Ni-Ce(1:1), Ni-Ce(2:1), son sólidos mixtos multimetálicos no soportados donde las principales fases cristalográficas presentes son el NiO cristalino y el CeO₂ con estructura tipo fluorita, detectadas por DRX y Raman, y encontrándose a través de análisis H₂-TPR una interacción entre CeO₂-NiO que dependerá de la carga Ni/Ce. Del estudio termogravimétrico, se han podido identificar varios procesos secuenciales en la gasificación catalítica de la biomasa; deshidratación y desvolatilización-pirolisis-gasificación, obteniendo corrientes enriquecidas en hidrógeno con un 25% de selectividad.

Palabras clave: Biomasa, gasificación catalítica, agente gasificante, catalizadores Ni-Ce no soportados, producción de H₂,

Abstract

The catalytic gasification of a residual biomass, based on defatted seed husks, and obtained from the energy crop (*Xanthoceras sorbifolia Bunge*) *Yellow Horn*, is carried out to obtain a fuel gas. Unsupported nickel based catalysts modified with cerium were developed and characterized, with different atomic ratios Ni/Ce, which have been tested in advanced catalytic gasification reaction, using H₂O+CO₂ as a gasifying agent. The obtained catalysts, Ni-Ce(1:1), Ni-Ce(2:1), are unsupported mixed multimetal solids where the main crystallographic phases present are crystalline NiO and CeO₂ with fluorite structure, detected by DRX and Raman, and through H₂-TPR analysis an interaction between CeO₂-NiO was found dependent on the Ni/Ce ratio. From the thermogravimetric study, several sequential processes have been identified in the catalytic gasification of biomass; dehydration and devolatilization-pyrolysis-gasification, obtaining currents enriched in hydrogen with a 25% selectivity.

Keywords: Biomass, catalytic gasification, gasifying agent, unsupported catalysts Ni-Ce, hydrogen production

1. Introducción

La biomasa se convierte en combustible (líquido o gas) mediante procesos de conversión bioquímicos o termoquímicos. Los procesos termoquímicos son considerados como uno de los procesos más prometedores para la utilización de la biomasa, debido a que se pueden emplear en un amplio rango de materias primas [1]. Dentro de estos procesos, la gasificación de biomasa se identifica como una ruta eficiente y económica para la producción de hidrógeno [2]. En este proceso son muchos los parámetros a considerar: características de la biomasa, diferentes agentes gasificantes, catalizadores y la configuración del reactor utilizado. Modificando estas condiciones se podría mejorar el rendimiento de la gasificación, obtener un gas de salida rico en hidrógeno, con un poder calorífico aceptable y una mínima producción de compuestos pesados (alquitranes). Entre los posibles catalizadores disponibles para la gasificación de biomasa destacan los catalizadores en base-Ni debido a su elevada actividad catalítica para la reducción y/o eliminación de alquitranes y su bajo precio. Sin embargo, presentan problemas de sinterización y de desactivación por formación de coque. En este sentido, se han desarrollado diferentes sistemas catalíticos mediante la adición de otros elementos como metales nobles o de transición. A día de hoy, todas las investigaciones se centran en el estudio de catalizadores en base-Ni soportados [3,4]. El CeO₂ se considera uno de los óxidos más importantes debido a su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) y sus propiedades *redox*, que pueden afectar a la dispersión, morfología y mejora de su actividad catalítica. En este estudio se presentan los resultados del desarrollo de catalizadores no soportados en base Ni modificados con Ce, la caracterización mediante técnicas avanzadas y la reactividad que presentan en el proceso de gasificación catalítica a baja temperatura, para la obtención de corrientes ricas en hidrógeno [5, 6].

2. Experimental

Se ha utilizado como biomasa cáscaras de semillas desgrasadas de *Yellow Horn (Xanthoceras sorbifolia Bunge)* cultivo procedente de China y que se intenta adaptar a Europa como cultivo energético. El análisis elemental se realiza en un equipo *Elemental Analyzer Perkin-Elmer2400* y el proximal se establece el contenido en humedad, la materia volátil de acuerdo a *Sluiter et al.* [7], y el carbono fijo y cenizas mediante diferencia. Igualmente, se ha determinado el porcentaje de lípidos por gravimetría y el de proteínas por el

método *Kebelman et al.* [8]

Se han preparado una serie de catalizadores NiO-CeO₂ no soportados mediante el método de co-precipitación a partir de los precursores, nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂·6H₂O y nitrato de cerio hexahidratado Ce(NO₃)₃·6H₂O. El producto obtenido es secado entre 80-90°C durante 24 horas y calcinado en aire, posteriormente, a 600°C durante 2 horas. En esta contribución se presentan los datos para catalizadores modelo con razones atómicas Ni:Ce=1:1 y 2:1 y se compara con NiO y CeO₂ máscicos; preparados por el mismo procedimiento y empleados como referencia.

Los catalizadores fueron caracterizados antes de reacción por métodos convencionales: la isoterma de adsorción-desorción de N₂ se registraron a -196°C usando un equipo *Micromeritics ASAP 2020* y el área superficial se obtuvo mediante la ecuación BET y el volumen de poro por el método BJH. Los DRX en un equipo *Philips X'Pert PRO-MPD*, utilizando radiación CuK_{α1} y un monocromador primario de Ge(111). Los espectros Raman se registraron en un equipo equipado con microscopio y detector CDD de *ThermoFisher-Scientific*, empleando la excitatriz de 532 nm y 10 mW. El registro de los TPR-H₂ en un equipo *Micromeritics AutoChem II2920* con sistema de flujo, usando un flujo de 50 ml min⁻¹ de 4% H₂ (en Ar) y una temperatura desde 100°C hasta 1000°C, con una rampa de 10°C.min⁻¹.

El comportamiento catalítico para la reacción de gasificación empleando como agente gasificante una mezcla H₂O+CO₂ se realizó a flujo y en régimen no isoterma en una termobalanza *T.A. Instrument SDT Q600* acoplada a un espectrómetro de masas, *QMS 200 Pfeiffer Vacuum PrimasTM*.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se recogen los datos de la biomasa de partida, destacando que presenta alto contenido en volátiles y carbono fijo [9]; aunque de composición similar al de otras materias lignocelulósicas.

Las características morfológicas de los catalizadores modelo y los de referencia se recogen en la Tabla 2. Para los catalizadores bimetalicos no soportados y con independencia de la carga relativa Ni:Ce destaca el alto valor para el A_{BET} registrados que es próximo a 90 m².g⁻¹ y con valores similares para el volumen de poro (0.23 cm³.g⁻¹) y del diámetro de cristal estimados; comparativamente superiores a los de los monometalicos máscicos. Estos datos sugieren la incorporación de algunos iones Ni²⁺, manteniendo el tamaño del Ni (≈16nm) en la estructura del cerio. Aunque la cantidad de Ni

duplica a la de cerio para el catalizador Ni-Ce(2:1) el tamaño del cristal del Ce se mantiene constante e igual al estimado para el del catalizador Ni-Ce(1:1). De acuerdo con lo que indican *W. Shan et al.* [10] parecería que es esa la cantidad de níquel que representa el límite de solubilidad en cerio y que mantiene el tamaño mínimo para el cristal del cerio en los 10 nm.

Tabla 1. Análisis proximal, elemental y composicional de la biomasa *Yellow Horn*

| Proximal (%) | Hum. 8 | Ceniza 5,8 | Volátiles 56 | C _{fixo} 30,2 | |
|-----------------|---------------|-------------|--------------|------------------------|-------|
| Elemental (%) | C 51,4 | H 5,6 | N 0,8 | O 41,9 | S 0,3 |
| Composición (%) | Proteínas 4,7 | Lípido 64,4 | Lignina 17,1 | | |

Los resultados de difracción de rayos X se presentan en la Figura 1. Para el CeO₂ se registran valores de ángulo (2θ) correspondientes a una estructura cubica tipo fluorita y para el monometálico de níquel las líneas intensas de difracción están asociadas a la presencia de la fase NiO. En el caso de los catalizadores bimetalicos no soportados las señales corresponden con las del CeO₂; si bien para el Ni-Ce(1:1) no se registran señales de la fase NiO para el caso del Ni-Ce(2:1), con una mayor cantidad de níquel, se registran líneas de difracción que aunque muy débiles son el resultado de la formación de NiO como fase segregada. Tal y como se indicó, no existen cambios estructurales en el cerio cuando se combina con níquel con un contenido Ni/Ce ≤ 2/1; sin embargo, la aparición de la fase NiO coincide cuando se supera el límite de solubilidad del níquel en cerio [5,10,11].

Tabla 2. Área superficial, volumen de poro y tamaño de cristal de los catalizadores modelo Ni-Ce 1:1 y 2:1 y catalizadores de referencia NiO y CeO₂.

| Catalizador | A _{BET} (m ² /g) | V _{pore} (cm ³ /g) | Tamaño Cristal | |
|------------------|--------------------------------------|--|-----------------------|----------|
| | | | CeO ₂ (nm) | NiO (nm) |
| CeO ₂ | 53 | 0,14 | 14,6 | |
| Ni-Ce R(1:1) | 88 | 0,23 | 10,1 | 16,0 |
| Ni-Ce R(2:1) | 93 | 0,23 | 10,0 | 16,1 |
| NiO | 21 | 0,10 | | - |

En la Figura 2 se presentan los espectros Raman de catalizadores. El CeO₂ presenta una banda que domina el espectro centrada a 458 cm⁻¹,

relacionado con el modo de estiramiento simétrico (F_{2g}) de la unidad de vibración Ce-O₈ característico del CeO₂ másico. Adicionalmente, se observan modos más débiles a 259 y 592 cm⁻¹, atribuibles a un desorden del sistema y creación de especies Ce³⁺ y vacantes de oxígeno [12]. Por otro lado, el NiO (másico) presenta una banda ancha desdoblada en dos a 477 y 456 cm⁻¹ propias de la fase cristalina del NiO. Los espectros Raman para los catalizadores no soportados están muy alejados de los de los monometálicos y se puede apreciar una disminución considerable de la intensidad de la banda centrada a 458 cm⁻¹, menos simétrica en función del contenido en níquel, del CeO₂ por formación de una disolución sólida y la aparición de los modos intensos a 219 y 546 cm⁻¹ que se asocian a la incorporación de especies Ni²⁺ dentro de la estructura del CeO₂ [13-15]. La aparición de la señal a 627 cm⁻¹ estaría relacionada con la formación vacantes de oxígeno por la modificación de la estructura del CeO₂ por la presencia de níquel.

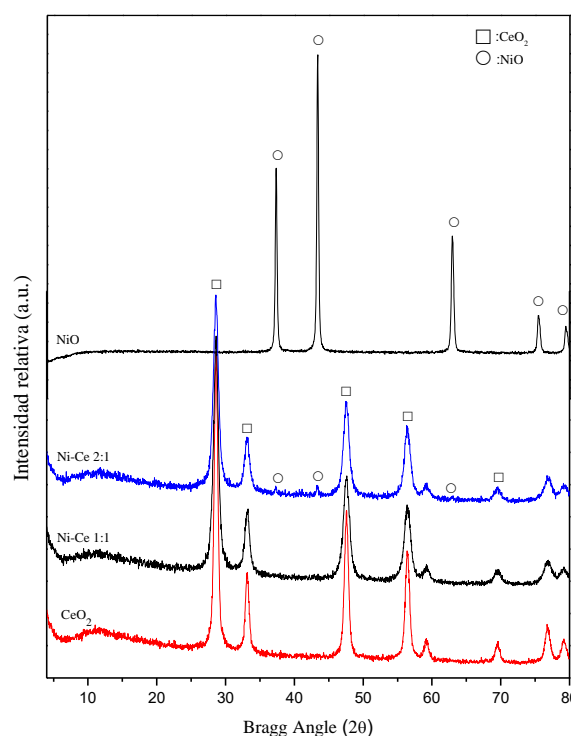


Figura 1. DRX de los catalizadores modelo, Ni-Ce R(1:1) y Ni-Ce R(2:1) y catalizadores de referencia NiO y CeO₂.

Los perfiles H₂-TPR para los catalizadores bimetalicos se muestran en la Figura 3; aunque no se incluyen los perfiles H₂-TPR para los óxidos puros. La curva TPR para el CeO₂ presenta dos señales intensas asociadas al consumo de hidrógeno con máximos cercanos a los 500 y a los 800°C, relacionadas con las etapas de la reducción

del CeO_2 : la primera entre los 300 y 600°C y la segunda entre 700 y 1000°C. Estas regiones se atribuyen a la ocurrencia de los procesos de reducción de la superficie y del CeO_2 másico, respectivamente. En el perfil TPR del NiO se registran dos señales, una correspondiente a un alto consumo de hidrógeno que ocurren entre los 250 y 400°C y otra menos intensa entre los 400 y 500°C, correspondientes a los dos estados de reducción del níquel. Los perfiles TPR para el caso de los catalizadores modelo Ni-Ce se detectan cuatro máximos relativos en el consumo de hidrógeno. El primero a baja temperatura, por debajo de los 250°C, se atribuye a la eliminación del oxígeno superficial y creación de vacantes por la presencia de Ni^{2+} en la estructura del cerio. Seguida de dos señales entre los 250 y 550°C, cuya área aumenta con la carga de níquel, que corresponderían con la reducción de los agregados de NiO segregado. Finalmente, una señal próxima por debajo de los 750°C atribuida a la reducción del $\text{Ce}(\text{Ni})\text{O}_2$, aunque desplazada a menor temperatura, [5,10,13,14] con respecto a la registrada para el cerio másico, por la formación de una disolución sólida $[\text{Ce-Ni-O}_x]$.

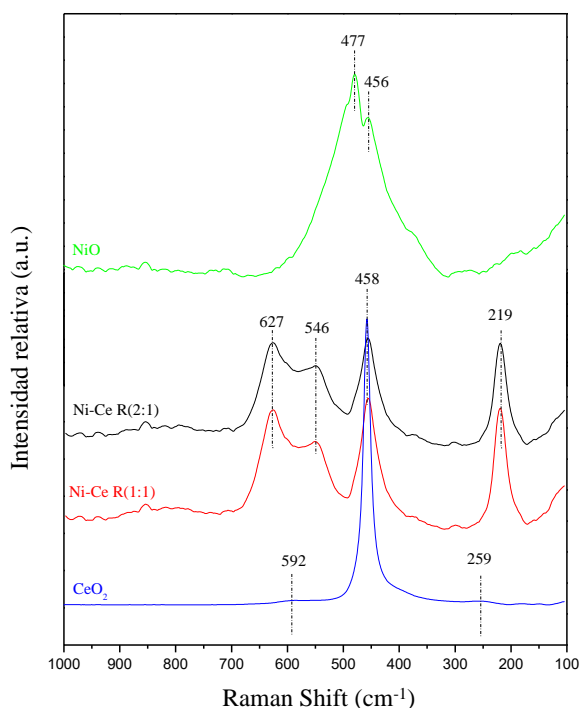


Figura 2. Espectros Raman de los catalizadores Ni-Ce R(1:1) y Ni-Ce R(2:1) y catalizadores de referencia NiO y CeO_2 .

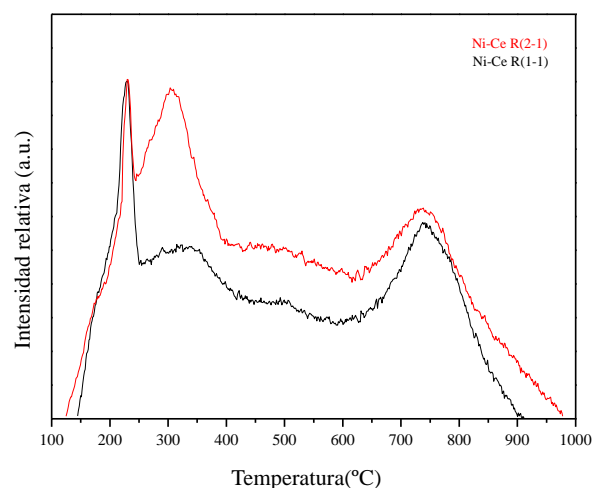


Figura 3. H_2 -TPR para los catalizadores modelo Ni-Ce R(1:1) y Ni-Ce R(2:1)

Los resultados del análisis termogravimétrico y térmico diferencial, en régimen no isoterma, del proceso de gasificación catalítica de la biomasa ensayada alimentando una mezcla $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ como agente gasificante se muestran en la Figura 4; en la que también se incluye el proceso no catalítico. A la vista de los resultados y con independencia de la presencia o no de catalizador se observan tres regiones que se relacionan con diferentes procesos que ocurrirían de manera secuencial y con distintas energía de activación: una primera etapa por debajo de los 200°C que estaría relacionada con procesos de eliminación de humedad ($\leq 100^\circ\text{C}$) y agua estructural ($\approx 200^\circ\text{C}$) con una disminución que puede llegar a representar el 10% de la masa inicial; una segunda etapa (más compleja como se extrae de los máximos relativos en ese intervalo) con una pérdida global del 30% y que ocurre entre los 200 y los 500°C en la sucedería la pirolisis de la biomasa y una tercera, a partir de 500°C, en la que ocurre la gasificación a baja temperatura [15]. La distribución de productos registrada (como señales normalizadas del H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_4 y C_2H_2) mediante espectrometría de masas (y ocasionalmente mediante CG) para los distintos ensayos se presentan en la Figura 5. Puede existir alguna desviación en los valores de CO_2 y H_2O debido a que son la mezcla empleada como agente gasificante y están presentes desde el inicio del experimento.

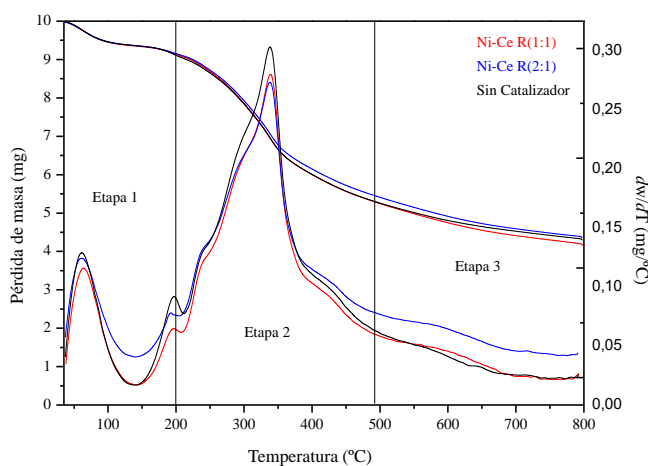


Figura 4. Perfil ATG-TD de la gasificación en corriente de H_2O+CO_2 empleando los catalizadores bimetálicos y sin catalizador.

En la Figura 5a se presenta la distribución de los productos en la fase gas obtenidos para la gasificación de la biomasa sin catalizador. Se observa que durante la etapa de pirolisis y a partir de los $300^\circ C$ un incremento de la proporción de acetileno en la corriente de salida y de CO_2 a partir de los $400^\circ C$. A partir de los $550^\circ C$ disminuye la proporción de CO_2 y acetileno y se detecta un aumento progresivo de la proporción de hidrógeno aunque a baja concentración, consecuencia del fin de los procesos de craqueo térmico e inicio de los de reformado con vapor de las moléculas más ligeras (C_2 y C_1) e incluso gasificación que ocurren a alta temperatura. Los datos de distribución registrados para el catalizador Ni-Ce(1:1) se muestran en la Figura 5b y son sensiblemente distintos a los observados para el proceso no catalítico. Una evolución progresiva en la proporción de etileno y acetileno, contenidos en la corriente de salida ocurre a partir de los $400^\circ C$ con un máximo a $600^\circ C$ que proceden de la fase de pirolisis. Cabe destacar que la producción de hidrógeno se inicia a los $450^\circ C$ y se detecta un cambio de pendiente a los $600^\circ C$; indicando que la producción de H_2 es resultado de procesos diferentes. La producción de hidrógeno en el primer tramo de baja temperatura ocurriría esencialmente a través de procesos de deshidrogenación y en el segundo tramo que se extendería hasta los $800^\circ C$ el hidrógeno vendría del reformado de moléculas ligeras como etileno y acetileno y metano. En la Figura 5c se muestra la distribución de productos con el catalizador Ni-Ce(2:1) en la que se aprecia una disminución considerable en la proporción de especies C_2 y C_1 a baja temperatura y una aumento significativo de la proporción de H_2 en el gas de salida a temperatura inferior que cuando se emplea el

o con menor contenido en níquel. Estos indican que los catalizadores no soportados de Ni-Ce, favorecen la gasificación con CO_2 y a una menor temperatura con producción de un gas combustible parcialmente rica en H_2 .

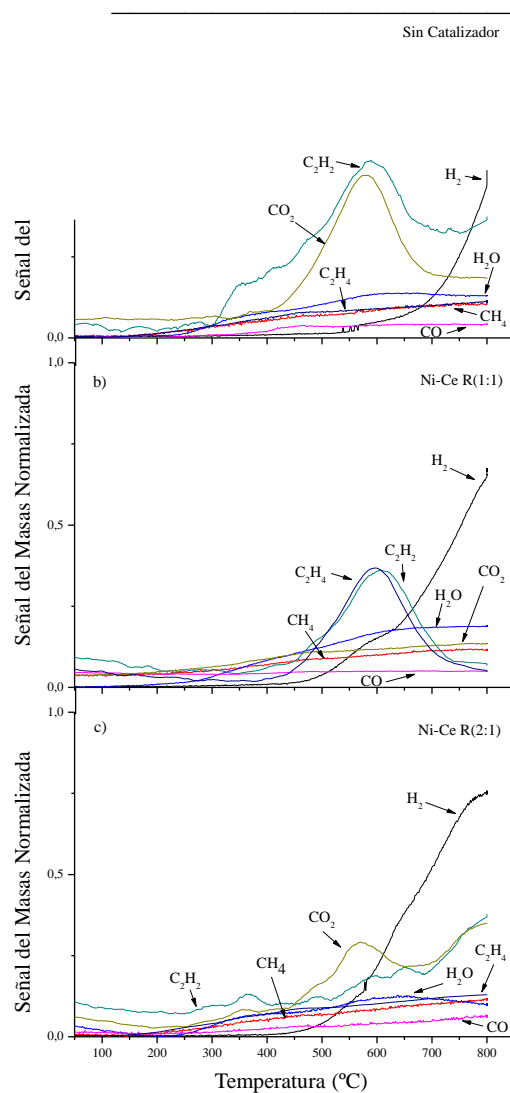


Figura 5. Distribución de productos obtenidos en el proceso de gasificación, en régimen no isotermo a $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ empleando CO_2+H_2O ; a) sin catalizador; b) Ni-Ce R(1:1) y c) Ni-Ce R(2:1)

4. Conclusión

Este trabajo describe la síntesis de un nuevo tipo de catalizador binario no soportado como óxido mixto $[Ni-Ce-O_x]$ preparado por co-precipitación. Con los diferentes resultados de XRD, Raman y H_2 -TPR se demuestra que la actividad catalítica en el proceso de gasificación podría estar atribuida a la diferencia que hay entre los radios iónicos y los estados de oxidación de las diferentes especies presentes, que provoca una distorsión en la red

cristalina por la incorporación de pequeñas cantidades de Ni²⁺ en el interior de su estructura, generando así una alta concentración de vacantes de oxígeno activas a través de una solución sólida Ce-Ni-O_x. Permitiendo obtener corrientes ricas en H₂ a partir de los 550°C cuando se utilizan los catalizadores Ni-Ce no soportados con razón Ni:Ce≤2:1.

5. Agradecimientos

RG agradece al Programa de Movilidad entre Instituciones asociadas a la AUIP para estudiantes de posgrado y al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Buenos Aires.

6. Referencias

- [1] M.Shahbaz, S. Yusup, A. Inayat, D.O. Patrick, M. Ammar, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73 (2017) 468-476
- [2] C. Wu, P. T. Williams, *Biofuels*, 2(4) (2011) 451-464
- [3] A. Kumar, D.D. Jones, M.A. Hanna, *Energies*, 2 (2009) 556-581
- [4] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chemicals Reviews*, 106 (2006) 4044-4098
- [5] L. Atzori, M.G. Cutrufello, D. Meloni, C. Cannas, D. Gazzoli, R. Monaci, M.F. Sini, E. Rombi, *Catalysis Today*, 299 (2018) 183-192
- [6] K. Tomishige, T. Kimura, J. Nishikawa, T. Miyazawa, K. Kunimori, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1074-1079
- [7] B. H. A. Sluiter, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, *National Renewable Energy Laboratory*, (2008)
- [8] K. Kebelman, A. Hornung, U. Karsten, G. Griffiths, *Biomass and Bioenergy*, 49 (2013) 37-48
- [9] N. Deng, A. Zhang, Q. Zhang, G. He, W. Cui, G. Chen, C. Song, *Biosource Technology*, 235 (2017) 371-379
- [10] W. Shan, M. Luo, P. Ying, w. Shen, C. Li, *Applied Catalysis*, 246 (2003) 1-9
- [11] L. Atzori, M.G. Cutrufello, D. Meloni, R. Monaci, C. Cannas, D. Gazzoli, M.F. Sini, P. Deiana, E. Rombi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 20689-20702
- [12] H. Li, F. Meng, J. Gong, Z. Fan, R. Qin, *Journal of Alloys and Compounds*, 722 (2017) 489-498
- [13] R. González-Gil, C. Herrera, M.A. Larrubia, F. Mariño, M- Laborde, L.J. Alemany, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 16786-16796
- [14] N. Yisup, Y. Cao, W.L. Feng, W. L. Dai, K.N. Fan, *Catalysis Letters*, 99 (2005) 207-213
- [15] M.R. Díaz-Rey, M. Cortés-Reyes, C. Herrera, M.A. Larrubia, N. Amadeo, M. Laborde, L.J. Alemany, *Catalysis Today*, 257 (2015) 177-184

OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO POR VIA FOTOCATALÍTICA A PARTIR DE ALCOHOLES PROVENIENTES DE LA BIOMASA.

Jesús Hidalgo-Carrillo, Francisco J. López-Tenllado, Elena Sánchez-López, Juan Martín-Gómez Alberto Marinas*, Francisco J. Urbano.

Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (anexo), E-14014 Córdoba, España.

**E-mail: alberto.marinas@uco.es*

Resumen

En este trabajo, se ha estudiado la generación de hidrogeno mediante el foto-reformado de diferentes sustratos con grupos alcohólicos, empleando como catalizadores distintos metales nobles como Au, Pd y Pt soportados sobre TiO₂. La incorporación del metal al TiO₂ mediante deposición-precipitación condujo a una serie de catalizadores con un tamaño de partícula entre 2-4 nm y una distribución muy homogénea para los tres metales. El estudio del proceso de generación fotocatalizada de hidrógeno, indica que los monoalcoholes generan hidrógeno mediante una ruta de deshidrogenación activada por fotocátalisis, mientras que los polialcoholes sufren un proceso de foto-reformado total. Por otro lado, se observó que la combinación metal/sustrato es fundamental para el proceso que tiene lugar. Metales como Pt o Pd conducen a los mejores resultados en el caso de monoalcoholes mientras que el fotocatalizador Au/TiO₂ se comporta mejor, comparativamente, para el foto-reformado de polialcoholes. Los resultados apuntan, por tanto, a que el metal no se comporta únicamente como una mera trampa de electrones sino que tiene un papel más activo en el proceso.

Palabras clave: Fotocatálisis, Fotorreformado de alcoholes, Generación de Hidrógeno, Deshidrogenación de Alcoholes, fotocatalizadores M/TiO₂.

Abstract

In this work, the hydrogen generation has been studied by photo-reforming of different oxygenated substrates (mono or polyalcohols), using as catalysts diverse noble metals such as Au, Pd and Pt supported on TiO₂. The incorporation of the metal to TiO₂ by deposition-precipitation led to a series of catalysts with a particle size between 2-4 nm and a very homogeneous distribution for the three metals. The study of the photocatalyzed hydrogen generation process, indicates that the monoalcohols generate hydrogen through a photocatalytically activated dehydrogenation route, whereas polyalcohols undergo a total photo-reforming process. On the other hand, it was observed the metal / substrate combination is fundamental to determine the process that takes place. Metals such as Pt or Pd lead to the best results in the case of monoalcohols while the Au/TiO₂ photocatalyst behaves better, comparatively, for the photo-reforming of polyalcohols. These results point out, therefore, to the fact that the metal does not behave solely as a mere electron trap but has a more active role in the hydrogen photo-generation process.

Keywords: Photocatalysis, alcohols photoreforming, hydrogen generation, alcohols dehydrogenation, M/TiO₂ photocatalysts.

1. Introducción.

El problema del tratamiento de los residuos generados en diferentes industrias y la deficiencia en materias primas ha llevado a la búsqueda de formas de valorizar los residuos generados. En este sentido, la biomasa vegetal, con una producción anual estimada de 10^{11} toneladas (de las cuales solo el 3% se es aprovechada y utilizada en aplicaciones alimentarias y no alimentarias), presenta un gran potencial para su utilización en la producción sostenible de combustibles y productos químicos. Un área en la que los investigadores han estado trabajando en los últimos años, es la producción de hidrógeno a partir de biomasa. El hidrógeno es un importante vector energético, limpio, cuya combustión sólo produce agua, y que se puede utilizar tanto para el transporte como en la generación de energía.

Existen diferentes formas de producir H_2 a partir de la biomasa, como pueden ser la gasificación, pirolisis, reformado por vapor o reformado en fase líquida, como comentan Tanksale *et al.* [1]. El inconveniente de dichos procesos es su baja eficiencia y su elevado coste energético, ya que son llevados a cabo a altas presiones y temperaturas [2]. Como alternativa para la producción de H_2 en condiciones suaves de reacción (temperatura ambiente y presión atmosférica) tenemos la ruta fotocatalítica [2].

Por un lado, Fujishima y Honda [3] fueron los primeros en producir hidrógeno mediante un proceso fotoinducido (*water-splitting*), el cual consiste en la producción simultánea de hidrógeno y oxígeno directamente desde el agua. A pesar de la intensa actividad investigadora llevada a cabo, en las últimas décadas, sobre este tema [4], todavía quedan aspectos sin resolver, en especial, la recombinación entre el H_2 y el O_2 generado formando de nuevo agua.

Un proceso alternativo es el foto-reformado, que consiste en adicionar un agente de sacrificio al agua para facilitar la producción de H_2 . Existe una gran variedad de agentes de sacrificio, entre los cuales destacan los compuestos oxigenados (alcoholes, aldehídos, azúcares...), muchos de ellos provenientes de la biomasa. Al igual que en la mayor parte de los procesos fotocatalíticos, el TiO_2 es utilizado como semiconductor base debido a sus excelentes propiedades, elevada estabilidad y bajo precio. A pesar de ello, para ser aplicado en el foto-reformado de alcoholes, el TiO_2 debe ser modificado, ya que la producción de H_2 es baja. El empleo de metales de transición como Pt, Pd, Au, Rh, Cu, entre otros, es la forma más habitual de modificar el TiO_2 , ya que esta modificación no sólo

inhibe la recombinación del par electrón-hueco, sino que aporta un centro metálico para ceder los electrones al H^+ y generar H_2 .

Desde un punto de vista global, la producción de hidrógeno a partir de biomasa normalmente implica dos pasos. En el primero, la biomasa bruta se convierte en alcoholes, que son un gran sustrato en la producción de hidrógeno; en el segundo paso, estos alcoholes se convierten, mediante fotocatalisis, en hidrógeno. Existen varios tipos de alcoholes que se pueden obtener a partir de biomasa, como los azúcares provenientes de la hidrólisis de lignocelulosa (glucosa, fructosa, etc.), o el glicerol, que se producen hoy en día como subproducto principal de bio-refinería.

El objetivo de este estudio es analizar la influencia del agente de sacrificio (sustrato) para la producción de hidrógeno. Asimismo, se ha estudiado la influencia del metal incorporado al semiconductor en el proceso global. Para alcanzar ambos objetivos, se han usado varios alcoholes derivados de biomasa como agente de sacrificio (glucosa, glicerol y fructosa) y TiO_2 comercial (Evonik P25) como semiconductor al que se han incorporado Pt, Pd y Au como metales nobles. Adicionalmente, se incluyen 1-propanol y 2-propanol, monoalcoholes que se tomarán como referencia.

2. Experimental

Los metales nobles (Pt, Pd y Au) fueron soportados sobre el TiO_2 (Evonik P25) utilizando la deposición-precipitación como método de incorporación, con una carga nominal del 0.5% en peso.

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas como microscopia TEM y SEM, XRD, XPS, UV-Vis e ICP-MS para conocer sus propiedades físico-químicas, texturales y estructurales.

Los procesos fotocatalíticos de reformado fueron llevados a cabo en un reactor cilíndrico de inmersión Pyrex (23cm de largo, 5cm de diámetro interno y 190cm^3 de volumen total).

En una experiencia tipo se introducen 85mL de una disolución en agua destilada del agente de sacrificio, al 10% en volumen para los líquidos o 0.5M para los sólidos y 85 mg de catalizador (concentración de 1 g/L). El sistema se encuentra termostaticado con agua de recirculación a 10°C . Se pasa una corriente de 20 mL/min de Ar a través del reactor a lo largo de todo el proceso, para eliminar el oxígeno y los gases disueltos, y mantener la atmosfera inerte. Tras un periodo de

estabilización del sistema de 1 hora, la disolución fue irradiada con una lámpara de media presión de mercurio (125W, *Photochemical Reactors Ltd., Model 3010*). El flujo de Ar arrastra los gases producidos durante el proceso hacia el espectrómetro de masas *Hyden HR20*, donde son analizados en continuo: $m/z=2$ para el H_2 y $m/z=44$ para el CO_2 . Además, en función del agente de sacrificio empleado se analizaron las $m/z=16$ para el metano y la $m/z=30$ para el etano. De esta forma, es posible conocer la producción global de hidrógeno y las velocidades de reacción puntuales del proceso. La reacción se prolongó durante 400 minutos, monitorizando los productos anteriormente reseñados.

3. Resultados y discusión.

Las microfotografías TEM obtenidas para cada catalizador (Figura 1), muestran un tamaño de partícula metálica homogéneo, entre 2 y 4 nm, independientemente del metal depositado.

Mediante la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición se determinó el área superficial (área BET) de los fotocatalizadores, observándose que la incorporación del metal no modifica la superficie específica del soporte de partida ($56 \text{ m}^2/\text{g}$).

Sin embargo, los espectros de ultravioleta visible sí muestran grandes diferencias dependiendo del metal dopante (Figura 2). En esta figura se observa el espectro de absorción del P25, comparado con los catalizadores sintetizados. Al añadir el metal, la absorción del sólido aumenta en la región del visible, especialmente en el caso del oro, debido al efecto del plasmón superficial que presentan sus partículas cuando se encuentra en tamaño nanométrico.

Se observa, asimismo, una disminución significativa del “band gap” del TiO_2 al doparlo con los distintos metales, pasando de los 3.2 eV del P25, a los 3.04 eV del Pt/TiO_2 , 3.03 eV del Pd/TiO_2 y 3.02 eV del Au/TiO_2 .

En la figura 3 se muestra, a modo de ejemplo, un perfil de producción de hidrógeno mediante foto-reformado de xilosa sobre Pt/TiO_2 como fotocatalizador. En el perfil se observa cómo se alcanza un máximo de producción de hidrógeno a los 30 minutos de reacción, para luego ir decayendo hasta alcanzar un estado estacionario de producción de hidrógeno a partir de las 3 horas de reacción.

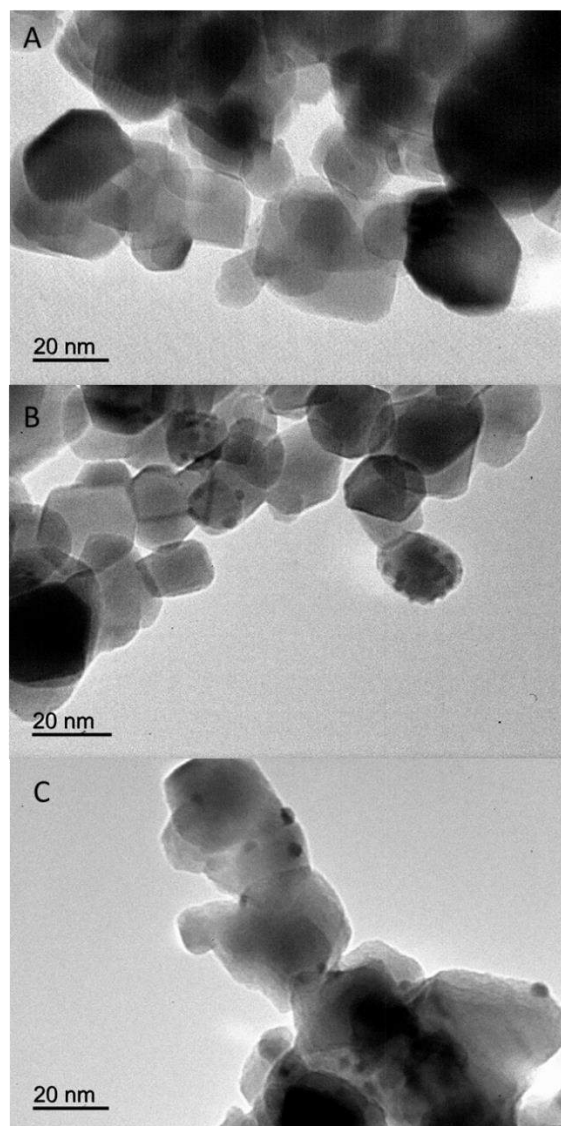


Figura 1. Microfotografías TEM correspondientes a los semiconductores A) Pt/TiO_2 , B) Pd/TiO_2 y C) Au/TiO_2

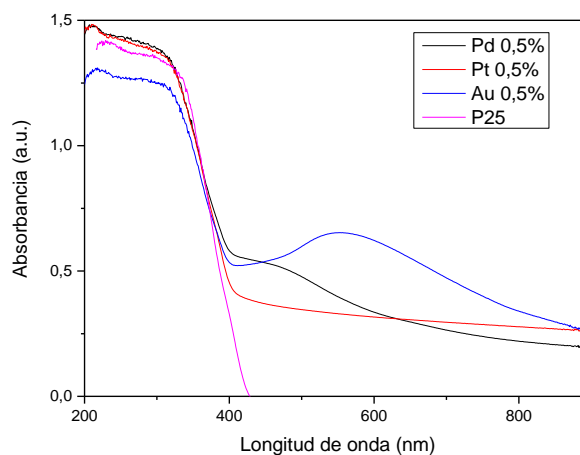


Figura 2 Espectro de absorción UV-Vis para los foto-catalizadores estudiados.

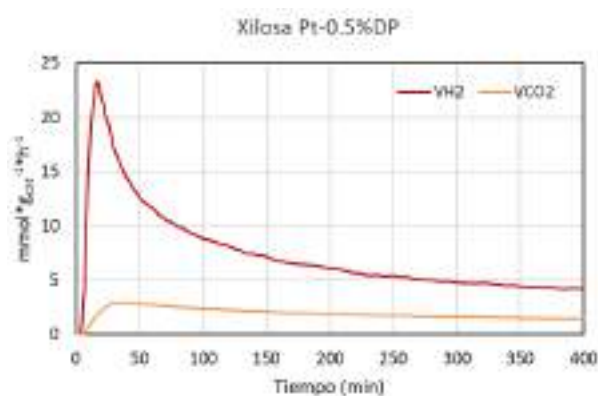


Figura 3. Perfil de producción de hidrógeno y CO₂ del foto-reformado de la xilosa con Pt/TiO₂

En la figura 4 se muestran las velocidades de producción de hidrógeno máximas y en estado estacionario alcanzadas para los diferentes sustratos utilizados (por orden de izquierda a derecha en la figura, xilosa, fructosa, glucosa, glicerol, 1,2-PDO, etanol, n-propanol, 1,3-PDO, 2-butanol y 2-propanol) empleando los diferentes sistemas sintetizados.

La figura 4 muestra los resultados obtenidos para los diferentes tipos de sustratos por separado, según sean (I) polialcoholes con grupos OH consecutivos o (II) monoalcoholes o polialcoholes con grupos alcohólicos no consecutivos. En dicha figura se observa que, en general, la producción de hidrógeno a partir de sustratos del tipo II es claramente superior a la obtenida con los sustratos del tipo I (polialcoholes vecinales).

Además, para monoalcoholes (II), la foto-producción de hidrógeno al utilizar Pt o Pd como metal es muy superior a la obtenida con Au. Se observa, asimismo, que para estos sustratos (II) la relación H₂/CO₂ es muy superior a la ratio teórica para un proceso de fotoreformado, llegando incluso a alcanzarse una relación H₂/CO₂= 150 en el caso del 2-propanol. Esto apunta a que el proceso que predomina cuando se emplean monoalcoholes o polialcoholes con grupos OH no consecutivos es la deshidrogenación del alcohol y no el fotoreformado.

Por otro lado, es reseñable indicar que al utilizar polialcoholes como sustratos (I), las velocidades de producción de hidrógeno para los sistemas de Pd y Pt decaen drásticamente. Sin embargo, para el catalizador de Au/TiO₂ se observaba una mejora en la producción de hidrógeno en la mayoría de los casos respecto al Pd y, en algunas ocasiones, respecto al Pt/TiO₂, invirtiéndose así la tendencia observada en los monoalcoholes. El análisis para polialcoholes (I) de la relación H₂/CO₂ indica que en todos los casos se encuentra muy cercana al foto-reformado total (entre 3 y 4), evidenciando que en los polialcoholes éste es el proceso que tiene lugar y no la deshidrogenación como en el caso de los monoalcoholes.

4. Conclusiones

El método de síntesis empleado permite incorporar de forma eficaz el metal (Pt, Pd y Au) sobre el TiO₂, obteniéndose sistemas con una distribución homogénea y un tamaño de partícula

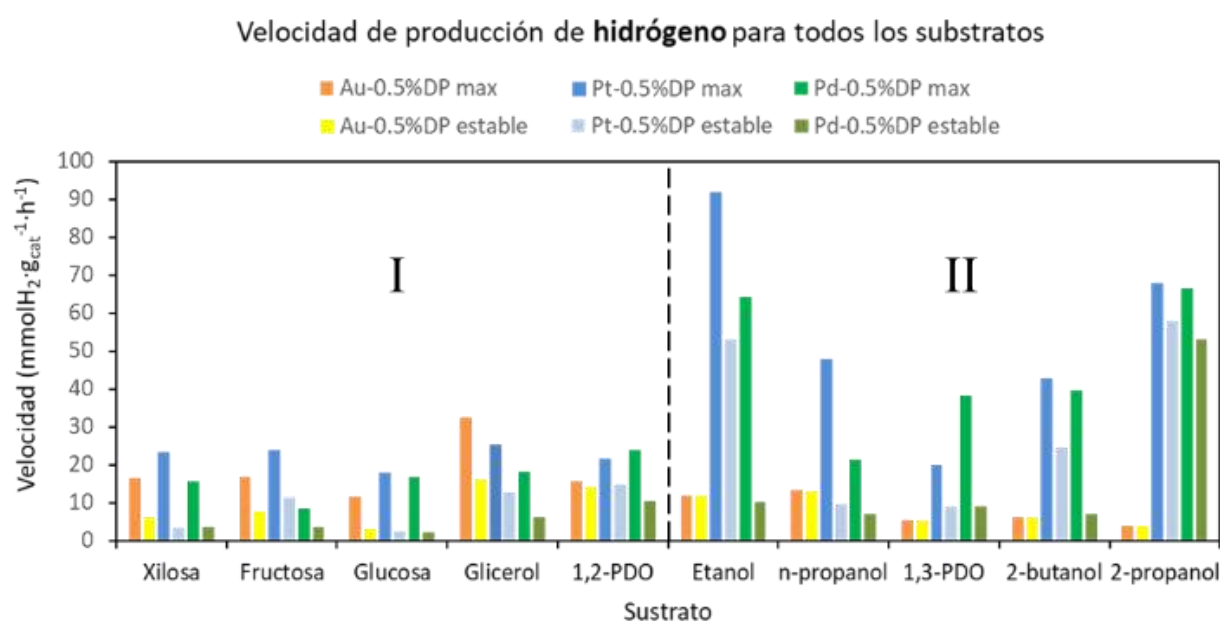


Figura 4. Velocidades de producción de hidrógeno máximas y en estado estacionario, obtenidas para los diferentes sustratos ensayados.

pequeño, entre 2-4 nm, para los tres metales, lo que permite una comparación eficaz de sus actividades en el proceso de generación fotocatalizada de H₂.

Se observaron grandes diferencias en el foto-reformado en función del tipo de alcohol empleado como agente de sacrificio, con dos tendencias claras; *i*) por un lado, los polialcoholes con OH vecinales que reaccionan a través de un proceso de fotoreformado (ratio H₂/CO₂= 3-4) y , por otro, *ii*) los monoalcoholes o polialcoholes no vecinales que sufren de forma predominante deshidrogenación, obteniéndose una cantidad de CO₂ menor (ratio H₂/CO₂ muy superior al teórico para el proceso de foto-reformado).

Además, se observó la importancia de la relación metal-sustrato en el foto-reformado, ya que el metal más activo variaba en función del tipo de sustrato empleado en el proceso. Especialmente notable es la menor actividad del Au/TiO₂ en el foto-reformado de monoalcoholes, en comparación al Pt/TiO₂ o Pd/TiO₂. Esto nos muestra que el metal no actúa exclusivamente como trampa de electrones, sino que tiene un papel activo en el proceso.

Estos resultados demuestran dos cosas: la primera, la influencia del sustrato en la producción de hidrógeno y el proceso que se lleva a cabo, y la segunda, que en el foto-reformado existe una fuerte relación metal-sustrato.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Fundación Ramón Areces y al proyecto ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, UE) su financiación.

6. Referencias

- [1] A. Tanksale, J.N. Beltramini, G.M. Lu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (1), (2010) 166.
- [2] M. Cargnello, A. Gasparotto, V. Gombac, T. Montini, D. Barreca, P. Fornasiero, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (28) (2011) 4309.
- [3] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (5358), (1972) 37.
- [4] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, *Chemical Society Reviews*, 43 (17), (2014) 6470.

FOTO-REFORMADO DE GLICEROL SOBRE SISTEMAS METAL/TiO₂: INFLUENCIA DEL METAL DOPANTE Y EL MÉTODO DE INCORPORACIÓN.

Julia Morales-Roldan, Jesús Hidalgo-Carrillo*, Francisco J. López-Tenllado, Vicente Montes, Lucía Tobes, Alberto Marinas, Francisco J. Urbano.

Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (anexo). E-14014 Córdoba, España.

**E-mail: jesus.hidalgo@uco.es*

Resumen

En este trabajo, se ha estudiado el proceso de generación de H₂ mediante foto-reformado de disoluciones acuosas de glicerol, empleando catalizadores basados en TiO₂, soportando metales nobles (Pt y Au) y no nobles (Cu, Fe, Ni, Co y Zn), en busca de una alternativa más económica. La incorporación del metal se realizó mediante dos métodos de síntesis (deposición-precipitación, DP, e impregnación, IMP), con dos cargas metálicas nominales (1% y 0,5%). Para la caracterización de los sólidos se utilizaron técnicas como microscopía TEM y SEM, XRD, XPS, UV-Vis e ICP-MS.

Los sólidos sintetizados se ensayaron en el proceso estudiado en busca de la optimización del hidrógeno producido. El fotocatalizador que más activo se mostró en la producción de hidrógeno fue el Au/TiO₂DP, 16 mmol de H₂/h/g_{CAT}, seguido del Pt/TiO₂DP y Cu/TiO₂DP, que tuvieron una producción muy similar, del orden de 8 mmol H₂/h/g_{CAT}. El fotocatalizador Ni/TiO₂DP también mostró unos resultados muy prometedores (6 mmol de H₂/h/g_{CAT}), por lo que los catalizadores a base de Ni y Cu se posicionan como una alternativa económica interesante en relación a los metales nobles. Se apreciaron, asimismo, diferencias entre los métodos de síntesis, siendo el de deposición-precipitación el más adecuado para el proceso estudiado.

Palabras clave: Fotocatálisis, foto-reformado de glicerol, generación de hidrógeno, fotocatalizadores M/TiO₂.

Abstract

This work deals with the hydrogen generation by photo-reforming of aqueous solutions of glycerol, using as catalysts different TiO₂-based semiconductors modified with noble (Pt and Au) and non-noble (Cu, Fe, Ni, Co and Zn) metals, in search for an economically viable alternative. The incorporation of selected metals was carried out by means of two synthetic methods (deposition-precipitation, DP, and impregnation, IMP), with two nominal metallic loadings (1% and 0.5%). For the characterization of the prepared semiconductors, several techniques were used, such as TEM and SEM microscopy, XRD, XPS, UV-Vis and ICP-MS in order to determine their physical-chemical, textural and structural properties.

The so-prepared solids were tested in the aqueous-phase glycerol photoreforming in order to optimize the amount of hydrogen produced. The most active photocatalyst in the reaction was Au/TiO₂DP, the value was 16 mmol of H₂/h/g_{CAT}, followed by Pt/TiO₂DP and Cu/TiO₂DP, which had similar H₂ production (8 mmol H₂/h/g_{CAT}). The Ni/TiO₂DP photocatalyst also showed very promising results (6 mmol of H₂/h/g_{CAT}), so Ni and Cu based catalysts are shown as a very interesting economic alternative to the noble metals. There were also differences between the synthetic methods, with deposition-precipitation being the most appropriate for the studied process.

Keywords: Photocatalysis, Glycerol photoreforming, hydrogen generation, M/TiO₂ photocatalysis.

1. Introducción

Ante la crisis energética causada por el agotamiento de los combustibles fósiles, y en concordancia con los compromisos medioambientales del protocolo de Kioto, se investiga en la aplicación de fuentes de energía alternativas, tales como biomasa, hidrógeno o biodiésel.

Durante el proceso de transesterificación de triglicéridos para la obtención de biodiésel se produce aproximadamente un 10% en peso de glicerol [1]. A pesar de que el glicerol tiene numerosas aplicaciones en campos tan variados como alimentación, higiene, medicina, explosivos, lubricantes, etc., se está generando tal cantidad de excedentes que el mercado actual no es capaz de asumirlos. Como consecuencia, se está produciendo la devaluación del glicerol, por lo que la búsqueda de nuevas aplicaciones para este polialcohol resulta de gran interés [2]. La adecuada utilización del glicerol generado como subproducto podría reducir el coste de producción del biodiésel más de un 6,5% [3].

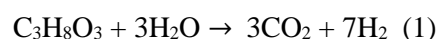
El glicerol no puede utilizarse directamente como combustible, puesto que a altas temperaturas polimeriza y se oxida a acroleína, molécula de elevada toxicidad. Sin embargo, sus tres grupos hidroxilo le confieren una elevada reactividad, lo que la hace muy interesante como materia prima para la obtención de compuestos de alto valor añadido [3].

En este trabajo, el objetivo principal que se plantea es la obtención de hidrógeno gaseoso a partir del foto-reformado de disoluciones acuosas de glicerol. El hidrógeno es lo que se denomina un vector energético o portador de energía, es decir, no es una fuente directa de energía, es capaz de almacenarla y liberarla, pero debe producirse a partir de compuestos que contengan hidrógeno, ya que no se encuentra libre en la naturaleza [4]. La producción de hidrógeno se puede realizar mediante diferentes procesos, tales como reformado con vapor de agua (*steam-reforming*), reformado autotérmico, mediante procesos fotocatalíticos, reformado con agua supercrítica o gasificación. La producción de hidrógeno es un tema de candente actualidad que ofrece multitud de aspectos a investigar, desde el análisis termodinámico teórico o la optimización de variables experimentales del proceso hasta la aplicación de membranas para la retirada del H₂ producido o las posibles aplicaciones en celdas de combustible.

Dentro de esta variedad de procesos, los

fotocatalíticos son los menos explotados hasta ahora. El desarrollo de los procesos fotoinducidos puede ofrecer una ruta alternativa para la producción de hidrógeno de forma sostenible y respetuosa con el medio ambiente, al usar como fuente de energía la radiación solar.

La producción de hidrógeno limpio mediante foto-reformado de oxigenados se ha estudiado usando distintos bioalcoholes como sustratos; en este trabajo se ha empleado glicerol como agente sacrificio. El proceso de foto-reformado del glicerol, responde, estequiométricamente, a la ecuación (1), donde los productos finales solo son hidrógeno y dióxido de carbono. En el caso del glicerol, cada molécula del polialcohol, producirá 7 moles de hidrógeno y 3 de dióxido de carbono. El glicerol destaca entre otros sustratos por presentar el 100% de eficiencia atómica a hidrógeno.



La eficiencia de los fotocatalizadores tradicionales, como el TiO₂, ha ido aumentando con el uso de pequeñas cantidades de metales como modificadores, aunque el papel del metal todavía es objeto de estudio. Algunos autores argumentan que el metal facilita la transferencia de electrones generados en el semiconductor, mientras que otros también afirman que interviene de forma activa en el proceso del foto-reformado y no solo como mera trampa de electrones [5].

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia del metal incorporado al TiO₂ en el proceso de foto-producción de hidrógeno utilizando glicerol como agente de sacrificio. Se evaluará el efecto de la carga metálica y del método de incorporación del metal al semiconductor sobre la capacidad de producción de H₂ mediante foto-reformado de glicerol.

2. Experimental

Distintos metales nobles (Pt, Au) y no nobles (Cu, Fe, Ni, Co, Zn) fueron soportados sobre TiO₂ comercial (Evonik P25) utilizando como métodos para la incorporación del metal la deposición-precipitación (DP) y la impregnación (IMP). La carga nominal de metal ha sido del 0,5 y 1% en peso, utilizando como los cloruros metálicos como precursores en ambos métodos.

Para el método de deposición precipitación se ajustó la temperatura a 60°C y el pH de la disolución a 7, se le añadió el precursor metálico y se volvió a ajustar el pH a 7. Luego el P25 fue añadido y de nuevo se ajustó el pH a 7, siendo una

disolución de NaOH de 0.1 M la utilizada en todos los casos. Esta disolución fue mantenida en agitación a temperatura y pH constantes durante 2 horas. Luego se filtró, lavo y se calcinó a 400°C durante 6 horas.

Los fotocatalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas como microscopía TEM y SEM, XRD, XPS, UV-Vis e ICP-MS para conocer sus propiedades físico-químicas, texturales y estructurales.

El proceso de reformado fotocatalítico (foto-reformado) se desarrolló en un reactor cilíndrico de inmersión Pyrex (23 cm de largo \times 5 cm de diámetro interno, con un volumen total de 190 cm³). El medio de reacción consistió en 65 mL de una disolución de glicerol al 10% (v/v) en agua destilada y 60 mg de fotocatalizador (0.92 g/L). El sistema está termostataizado mediante recirculación de agua a 20°C. Se pasa una corriente de 20 mL/min de Ar a través del reactor a lo largo de todo el proceso, para eliminar el oxígeno y los gases disueltos, y mantener la atmósfera inerte. Tras un periodo de estabilización del sistema de 1 hora, la disolución fue irradiada con una lámpara de media presión de mercurio (125W, *Photochemical Reactors Ltd., Model 3010*). El flujo de Ar arrastra los gases producidos durante el proceso hacia el espectrómetro de masas *Hyden HR20*, donde son analizadas en continuo la $m/z=2$ para el H₂ y $m/z=44$ para el CO₂. De esta forma era posible conocer la producción global y velocidades puntuales del proceso. El proceso se prolongó durante 1000 minutos, durante los cuales se monitorizó de forma continua la producción de los mismos.

3. Resultados y discusión

Tabla 1. Porcentaje en peso de cada metal.

| Catalizador | %Peso Nominal | % Peso (ICP-MS) |
|-------------|---------------|-----------------|
| Zn – D.P. | 1 | 0,66 |
| Ni – D.P. | 1 | 0,55 |
| Fe – D.P. | 1 | 0,93 |
| Co – D.P. | 1 | 0,70 |
| Pt – D.P. | 1 | 0,20 |
| Cu – D.P. | 1 | 1 |
| Au – D.P. | 1 | 0,4 |
| Cu – D.P. | 0,5 | 0,5 |
| Pt – D.P. | 0,5 | 0,17 |
| Ni – IMP. | 0,5 | 0,25 |
| Pt – IMP. | 0,5 | 0,49 |
| Cu – IMP. | 0,5 | 0,43 |
| Au – IMP. | 0,5 | 0,44 |

Se determinó la carga de metal real en cada fotocatalizador mediante ICP-MS, obteniéndose

los resultados que se muestran en la Tabla 1. Por lo general, el método de impregnación conduce a una incorporación de metal cercana a la nominal, a diferencia del método de deposición-precipitación que presentó una mayor disparidad en los valores de incorporación de metal obtenidos. Así, mientras que para el Cu la incorporación fue la nominal, un 1% (Cu-DP), para el Pt tan sólo se depositó el 0.20% del metal para una carga nominal deseada del 1%.

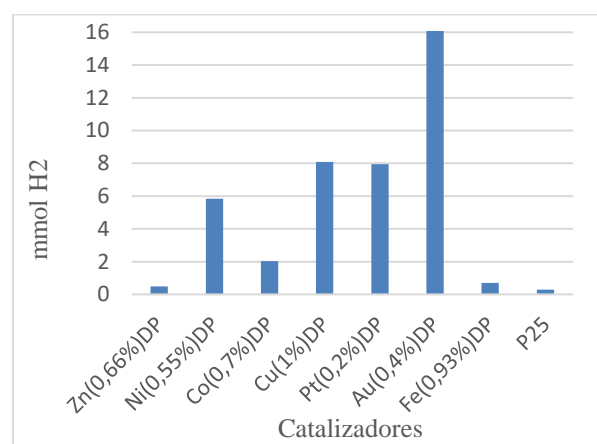


Figura 1. Foto-reformado de glicerol sobre catalizadores metálicos soportados sobre TiO₂. Producción de hidrógeno total tras 16 h de reacción.

La Figura 1 muestra la producción de hidrógeno en el foto-reformado de glicerol (16h) para los diferentes metales incorporados sobre el TiO₂ siguiendo el método de deposición-precipitación (DP). Se observan claras diferencias entre los catalizadores ensayados, siendo el semiconductor Au(0.4%)DP con el que se obtiene la mayor producción de H₂ de entre los sistemas ensayados (16.2 mmoles de H₂). Destaca, no obstante, la elevada producción de hidrógeno obtenida por los catalizadores Cu(1%)DP (8.1 mmoles de H₂) y Ni(0.55%)DP (5.8 mmoles de H₂), constituidos por metales no nobles, que proporcionan rendimientos a hidrógeno del mismo nivel que el Pt(0.2%)DP (8.0 mmoles de H₂). Esto resulta de gran interés ya que una optimización del catalizador usando como metales Cu y Ni permitirían reducir costes en el proceso fotocatalítico obteniendo eficiencias similares.

Además de en la producción de hidrógeno, existen diferencias entre los perfiles de reacción (velocidades de generación de H₂) obtenidos para los diferentes metales ensayados, a igualdad de método de síntesis. La Figura 2 (B) muestra el perfil de velocidad de producción de H₂ y CO₂

para los catalizadores Ni(1%)DP y Cu(1%)DP. Para el primero, se observa un incremento progresivo de la velocidad de producción de H₂ y CO₂ hasta alcanzar el estado estacionario mientras que, al utilizar el catalizador Cu(1%)DP como foto-catalizador, la velocidad de generación de H₂ aumenta bruscamente hasta alcanzar un máximo a los 30 minutos de reacción seguido de una disminución clara de la producción de hidrógeno hasta que el proceso se estabiliza tras 16 horas de reacción. En este punto, tras 16 horas de reacción, ambos foto-catalizadores presentan la misma velocidad de producción, aunque la hayan alcanzado a través de distintos perfiles de reacción.

En lo que respecta a la influencia del método de síntesis, también se observan diferencias en la capacidad de producción de hidrógeno en función del método de preparación del catalizador, deposición-precipitación o impregnación. Por ejemplo, en el caso de los catalizadores de Pt con igual carga metálica (0,5%) el sintetizado por deposición-precipitación se obtuvo una velocidad de 12.5 mmoles de H₂/h*g_{CAT}, mientras que la velocidad de producción de H₂ del catalizador sintetizado por impregnación fue inferior, alcanzando una velocidad de producción de H₂ de 10.1 mmoles de H₂/h*g_{CAT}. Esto pone de manifiesto la importancia no solo del metal, sino también del método de síntesis utilizado para el foto-reformado de glicerol.

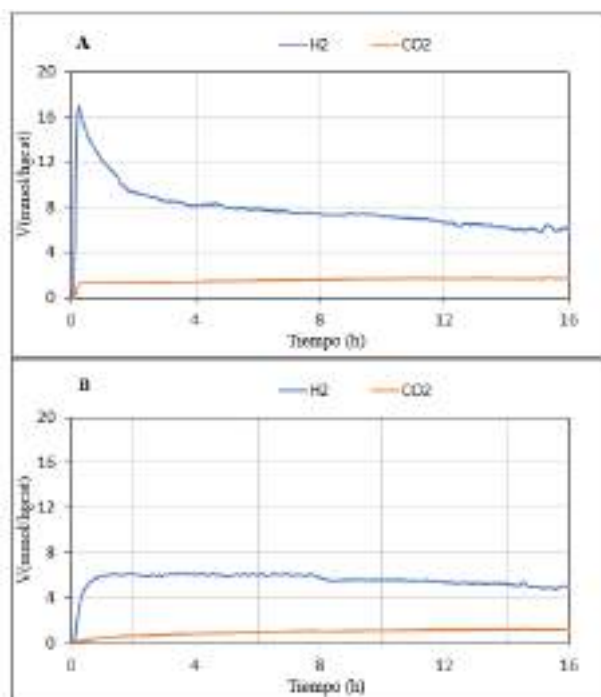


Figura 2. Perfiles de reacción (velocidad de producción de H₂) obtenidos en el foto-reformado de glicerol sobre los catalizadores Cu(1%)DP (A) y Ni(1%)DP (B).

4. Conclusiones

Se han preparado catalizadores tomando como semiconductor base el TiO₂ (Evonik P25), modificado posteriormente con metales nobles (Pt, Au) y no nobles (Cu, Fe, Ni, Co, Zn) a través de dos procedimientos de síntesis distintos: deposición-precipitación (DP) e impregnación (IMP).

De entre los sólidos sintetizados, el Au(0.4%)DP es el sistema con el que se obtiene la mayor producción de H₂ (16.2 mmoles de H₂), seguido del Pt(0.2%)DP (8.0 mmoles de H₂).

No obstante, dentro de los metales no nobles estudiados, el Cu y el Ni, mostraron un buen comportamiento, siendo incluso comparable al del Pt(0.2%)DP, por lo que podrían suponer una alternativa económica a los metales nobles en el foto-reformado de glicerol.

Los semiconductores no solo mostraron diferencias en la producción de hidrógeno en base al metal en sí, sino que también su comportamiento catalítico fue diferente en base al procedimiento de síntesis del catalizador. Así, a igualdad de metal y carga, se obtuvo una mayor producción de hidrógeno con los foto-catalizadores sintetizados mediante el método de deposición-precipitación.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Fundación Ramón Areces y del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, EU)).

6. Referencias

- [1] H.S. Chen, , Y.L. Ding, N.T.Cong,B.L. Dou,V. Dupont, M.Ghadiri, P.T. illiams P.T., *Renewable Energy*, 36 (2011) 779.
- [2] M. Gupta,N.Kumar, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 4551.
- [3] M.P. Dorado,F. Cruz,J.M. Palomar, F.J.Lopez, *Renewable Energy*, 31 (2006) 1231.
- [4] G.S. Go,H.J. Lee,D.J. Moon,Y.C. Kim, *Research on Chemical Intermediates*, 42 (2016) 289.
- [5] F.J. Lopez-Tenllado,J. Hidalgo-Carrillo, V.Montes,A. Marinas,F.J. Urbano, J.M. Marinas,L. Ilieva,T. Tabakova, F. Reid, *Catalysis Today*, 280 (2017) 58.

SISTEMAS ESTRUCTURADOS RECUBIERTOS CON Fe@C PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH

Ane Egaña^a, Oihane Sanz^{a,*}, Jorge Gascón^b, Freek Kapteijn^b, Mario Montes^a

^a Dpto. Química Aplicada, Grupo Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Donostia-San Sebastián, España

^b Delft University of Technology, Delft, The Netherlands

*E-mail: oihane.sanz@ehu.eus

Resumen

En este trabajo se ha realizado un estudio del catalizador Fe@C soportado sobre sustratos estructurados para la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT). Mediante la técnica de recubrimiento por inmersión se han conseguido películas de catalizador homogéneas y adherentes. Se evaluó su actividad catalítica en la SFT variando el espesor de capa (50-130 μm), el material (cerámico y metálico) y morfología del sustrato estructurado (monolito y espuma). Los resultados muestran que las limitaciones difusionales del catalizador en la conversión del CO dependen de la macroporosidad de la pared del monolito y de la homogeneidad del recubrimiento obtenido sobre el sustrato estructurado. Por otro lado, el espesor de capa no influye en la selectividad de los hidrocarburos obtenidos, pudiendo ser debido a que la relación H_2/CO es menor que 2.

Palabras clave: Fischer-Tropsch, MOF, monolito, espuma, limitaciones difusionales.

Abstract

In this work, the Fe@C catalyst supported on structured substrates for the Fischer-Tropsch synthesis (FTS) was studied. By washcoating technique, homogeneous and adherent catalyst layers have been achieved on structured substrate surfaces. The catalytic activity in FTS was evaluated by varying the layer thickness (50-130 μm), the material (ceramic and metallic) and morphology of the structured substrate (parallel channel monolith and foam). The results show that the diffusional limitations in CO conversion depend on the macroporosity of the monolith wall and the homogeneity of the coating obtained on the structured substrate. On the other hand, the layer thickness does not influence the selectivity of the obtained hydrocarbons, which may be due to the H_2/CO ratio is lower than 2.

Keywords: Fischer-Tropsch, MOF, monolith, foam, diffusion limitations.

1. Introducción

En la actualidad existe un interés creciente en la producción de combustibles limpios a partir de gas de síntesis mediante la síntesis Fischer-Tropsch (SFT). En las últimas décadas, este interés se ha orientado preferentemente hacia la producción de diésel a partir de gas natural (proceso GTL) con el objetivo de paliar el estancamiento (o descenso) de las reservas probadas de petróleo. Además, en los últimos años los países desarrollados se están implicando en el esquema energético permitiendo desarrollar no sólo el proceso GTL sino también el desarrollo de tecnologías como es el proceso de transformación de biomasa a combustibles líquidos (BTL).

Un aspecto importante de esta tecnología, es que el gas de síntesis que se obtiene a partir de la biomasa tiene una relación H_2/CO 0,8-1,6 [1]. Por tanto, es necesario el uso de una corriente extra de hidrógeno para obtener la relación molar estequiométrica de H_2/CO para la síntesis de combustibles líquidos que es de 2. Otra posibilidad es el uso de catalizadores basados en hierro que son activos en la reacción de WGS y permiten de igual manera el aumento de la relación H_2/CO durante la propia reacción. En la reacción de WGS, el H_2O que se produce durante la SFT se convierte en hidrógeno adicional.

En líneas generales, la producción del gas de síntesis purificado en una planta comercial de tecnología GTL supone aproximadamente el 60 % del coste global de la misma [2], lo que da idea de la importancia extraordinaria de esta etapa a la hora de evaluar la viabilidad económica de una planta.

El principal desafío en el diseño de catalizadores FTS basados en hierro radica en superar la elevada desactivación debido al sinterizado, el depósito de especies carbonosas y los cambios en la fase de hierro [3]. Una estrategia para minimizar la formación de los depósitos de carbono es reducir el tamaño de los precursores de $\alpha-Fe_2O_3$ [4]. A menudo se incorporan promotores estructurales como SiO_2 , ZnO , TiO_2 y $\gamma-Al_2O_3$ para aumentar la dispersión de Fe y/o actuar como espaciadores. El principal inconveniente de estos soportes es la formación de óxidos mixtos (silicatos de hierro, titanatos, etc.) que son difícilmente reducibles y, por lo tanto, no activos para SFT [4,5].

Recientemente, las estructuras metal-orgánicas (MOF) han surgido como precursores prometedores para la síntesis de nanomateriales, debido a su estructura única, dispersión de metal atómico y propiedades de texturales [6]. Santos y cols. [6] observaron que el MOF de Fe es un catalizador prometedor para la SFT. El contacto

íntimo entre el Fe y el C facilita la formación de carburos de hierro durante la síntesis del catalizador que da como resultados un grado de carburización muy elevado. Mediante este método de preparación es posible depositar altas cargas de Fe con elevada dispersión de la fase metálica y su encapsulación en una matriz de carbono altamente porosa, dando como resultado una actividad sin igual y una estabilidad excepcional.

En la reacción de SFT, que es extremadamente exotérmica ($\Delta H = -165$ KJ/mol), la transferencia de calor es fundamental para el aumento de productividad del reactor y para el tiempo de vida del catalizador. La transferencia de materia puede también ser limitante, dado que los reactivos tienen que difundirse a través de los productos líquidos que se forman en la superficie del catalizador, y los productos deben de ser transportados fuera de los sitios activos del catalizador a través de la red porosa y el espacio interparticular [7]. Ninguno de los dos reactores convencionales, de lecho fijo y "slurry", solucionan completamente los problemas de transferencia de calor y materia [8].

En las últimas décadas una nueva serie de reactores basados en sistemas estructurados ha suscitado el interés para soslayar o minimizar los problemas de transferencia de materia y calor [9-11]. Los sistemas estructurados están clasificados en cuatro grandes grupos: las mallas metálicas, las espumas, los monolitos y los rectores de microcanales [12].

El objetivo general del diseño del reactor para la SFT es maximizar la productividad y la selectividad a los productos deseados (bajo contenido de metano y alta selectividad a hidrocarburos líquidos) mientras se minimiza la caída de presión. Los estudios realizados con reactores estructurados se caracterizan por una baja productividad volumétrica debido a que la mayoría de los trabajos se han estudiado con baja cantidad de catalizador [9,10]. La mayoría de los autores adoptaron capas de catalíticas inferiores a $50 \mu m$ siguiendo las recomendaciones de Kapteijn y cols. [9]. Estos autores observaron que los monolitos de cordierita con recubrimientos de catalizador con un espesor superior a $\sim 50 \mu m$ sufren de limitación difusional. Sin embargo, Merino et al. [11] trabajando con monolitos de aluminio no observó limitaciones de difusión importantes con espesores de recubrimiento de entre $5-90 \mu m$.

El objetivo de este trabajo es la preparación y evaluación catalítica en la síntesis de Fischer-Tropsch del catalizador Fe@C soportado sobre sustratos estructurados metálicos y cerámicos.

2. Experimental

2.1. Preparación de los sustratos estructurados

Se han estudiado 3 tipos sistemas estructurados (con un diámetro de 16 mm y una longitud de 30 mm) cuyas características se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de los sustratos estructurados

| Sustrato estructurado | Aluminio | Cordierita | FeCrAl |
|--|----------|------------|--------|
| Material | Aluminio | Cordierita | FeCrAl |
| Densidad de celda | 243 cpsi | 479 cpsi | 60 ppi |
| Superficie geométrica (cm ²) | 185 | 153 | 159 |
| Diámetro hidráulico (μm) | 1145 | 1150 | - |
| Espesor de pared (μm) | 50 | 200 | - |
| Fracción libre (%) | 0,88 | 0,84 | 0,95 |
| K _{e,r} (W/mK) | 14,6 | 0,27 | 0,40 |

En los sustratos estructurados metálicos se realizaron diferentes tratamientos para la formación de una superficie rugosa que promueva la adherencia del catalizador. Los monolitos de aluminio fueron tratados en un medio básico durante 30 min y calcinados a 500 °C durante 1 hora. Y las espumas de FeCrAl fueron calcinados durante 22 horas a 900 °C.

2.2. Preparación de los catalizadores estructurados

Inicialmente, se sintetizó el MOF Fe-BTC (Figura 1) siguiendo el método propuesto por Sánchez-Sánchez y cols. [13] utilizando como precursor Fe(NO₃)₃ en vez de FeCl₃, debido a que cloruros pueden producir corrosión por picadura en superficies metálicas.

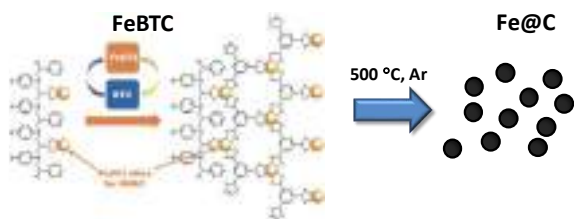


Figura 1. Esquema de la preparación de Fe@C

Los sustratos estructurados fueron recubiertos por la técnica de recubrimiento por inmersión. En este trabajo los sustratos estructurados se sumergieron en una suspensión acuosa que contiene el MOF y otros aditivos (54,1% Fe-BTC + 13,3% PVA + 32,6% alúmina coloidal) a una velocidad constante de 3 cm/min. Los sistemas

estructurados permanecen en el interior de la suspensión durante 1 minuto y después son extraídos a la misma velocidad. Con el fin de eliminar el excedente de suspensión en el interior de los canales o poros se ha utilizado el método de centrifugado (400 rpm, 1 min). Después, los sistemas se secan en una estufa de vacío (30 mbar) durante 60 min a 80 °C. Este proceso se repite tantas veces como haga falta hasta alcanzar la masa/espesor de catalizador deseada. Finalmente, los sustratos estructurados recubiertos se pirolizan a 500 °C durante 8 horas en Ar, para obtener el catalizador Fe@C.

2.3. Caracterización

El estudio de las propiedades texturales de diferentes sólidos se llevó a cabo mediante la adsorción de N₂ y Kr (Micromeritics ASAP 2020) y porosimetría de Hg (Micromeritics Autopore IV 9500).

Mediante difracción de Rayos X se estudiaron las propiedades cristalinas de los catalizadores preparados (Bruker D8 Advance, con una geometría Bragg-Brentano θ - 2θ y un monocromador de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

La morfología de los catalizadores estructurados fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM Hitachi S-2700).

Para la medida de la distribución de tamaño de partícula de los catalizadores, se empleó un equipo Mastersizer 2000 de Malvern Instruments que mide el tamaño de los sólidos por difracción de láser. El potencial Z de los sólidos fue medido mediante un equipo MALVERN Zetasizer 2000 instrument. Las propiedades reológicas de las suspensiones fueron medidas con un reómetro AR 1500ex.

El test de adherencia se realiza con el fin de evaluar la adherencia del recubrimiento del catalizador. El test se realiza provocando una perturbación vibratoria mediante un baño de ultrasonidos (BANDELIN Sonorex Digitec NT 510, 160 W_{eff}) y midiendo la pérdida de recubrimiento tras el proceso.

2.4. Evaluación de la actividad catalítica

Finalmente, los catalizadores estructurados se probaron en un reactor tubular de 17 mm de diámetro dentro de un sistema de reacción automatizado modelo Microactivity Reference de la empresa PID Eng&Tech. Las condiciones utilizadas fueron 340 °C, 20 bar y una velocidad espacial de 3 LN/gcat·h de una mezcla con relación H₂/CO = 1.

3. Resultados y discusión

3.1. Catalizador en polvo

En la Figura 2 se muestran los difractogramas de rayos X de los MOF preparados utilizando diferentes precursores y del MOF comercial (Basolite F300). Los patrones de DRX presentan baja resolución debido a la naturaleza semiamorfa de estos materiales. En cualquier caso, existe una muy buena concordancia entre los patrones de DRX de las muestras de Fe-BTC preparadas en el laboratorio y la muestra comercial.

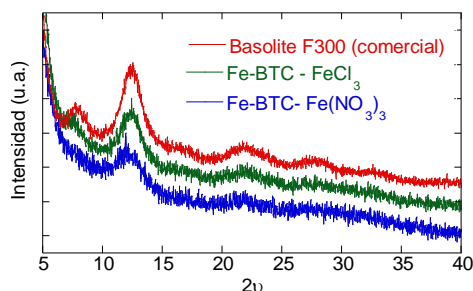


Figura 2. DRX de las muestras de Fe-BTC

En cuanto a las propiedades texturales, se obtuvieron resultados similares al Fe-BTC comercial (Tabla 2).

Tabla 2. Propiedades texturales

| Muestras | S _{BET} (m ² /g) | V _{PORO} (cm ³ /g) | V _{Microporo} (cm ³ /g) |
|--|--------------------------------------|--|---|
| Basolite F300 | 800 | 0,81 | 0,20 |
| Fe-BTC- FeCl ₃ | 795 | 0,80 | 0,18 |
| Fe-BTC-Fe(NO ₃) ₃ | 810 | 0,81 | 0,19 |

La Figura 3 muestra los resultados de actividad donde se muestra que el catalizador sintetizado y comercial presentar conversiones de CO y selectividad similares. Por tanto, los resultados de caracterización y actividad muestran que es posible preparar este MOF con el precursor de Fe(NO₃)₃.

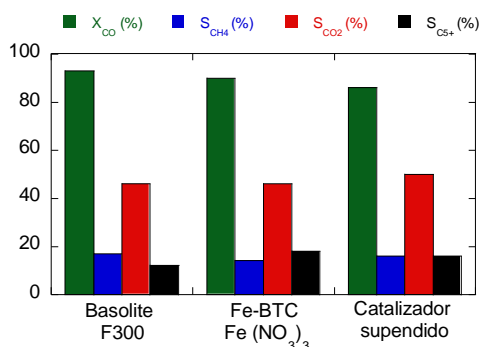


Figura 3. Actividad catalítica de los catalizadores a 340 °C

3.2. Preparación de catalizadores estructurados

En el siguiente paso se estudiaron las propiedades adecuadas que debe tener una suspensión para recubrir los sustratos estructurados. Se sabe que para poder recubrir los sustratos estructurados mediante la técnica de recubrimiento por inmersión es necesario obtener una suspensión estable en el tiempo. Para ello, es fundamental, conocer el punto isoeléctrico de la suspensión. Pero la estabilidad también se ve influenciada por la viscosidad y el tamaño de partícula [12].

Se consiguieron valores de potencial Z adecuados del Fe-BTC en suspensión con pH 2-3, donde se midieron valores superiores a 20 mV (Figura 4) que permiten una buena repulsión entre las partículas de la suspensión evitando que precipite. Las curvas de potencial Z cambian de manera importante a partir de pH 6 debido a la degradación del MOF.

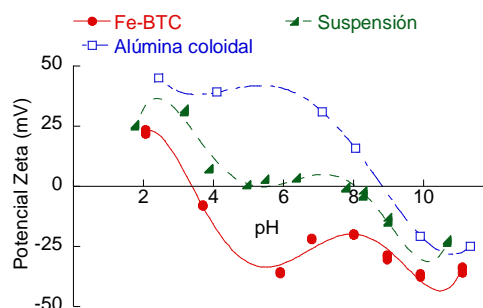


Figura 4. Potencial Zeta de diferentes muestras

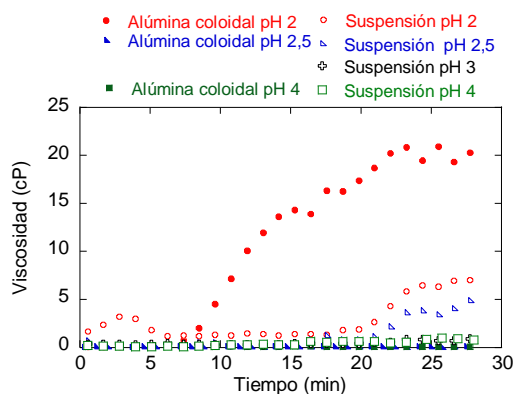


Figura 5. Variación de la viscosidad de la suspensión a lo largo del tiempo (velocidad de cizalla de 0,9 s⁻¹)

Observando la curva de potencial Z de la suspensión se tomaron como pH adecuados para preparar suspensiones estables los valores entre 2-4. Sin embargo, se observó que a pH por debajo de 3 la viscosidad de estas suspensiones aumentaba con el tiempo e impedían sumergir el sustrato estructurado en la suspensión (Figura 5). Este efecto es debido al proceso de gelificación de la alúmina a pHs muy ácidos. Este aditivo se

incorpora en las formulaciones ya que promueve la adherencia entre el catalizador y la superficie del sustrato estructurado [12]. Por tanto, se seleccionó un pH de 3 para el recubrimiento de los diferentes sustratos estructurados.

La Figura 6 muestra la carga depositada por sustrato estructurado en cada recubrimiento. Se observa que el monolito de cordierita con una superficie geométrica similar al monolito de aluminio, es capaz de incorporar una mayor cantidad de catalizador en cada recubrimiento. Esto es debido a su carácter macroporoso que es de alrededor del 32 %. Por otro lado, con la espuma de FeCrAl fue necesario un menor número de recubrimientos que puede ser debido a su morfología de espuma en donde pueden producirse acumulaciones de catalizador. En todos los casos, la adherencia fue excelente (~90 %).

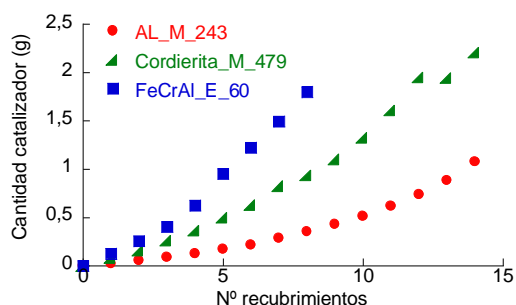


Figura 6. Carga de catalizador vs. número de recubrimientos para los diferentes tipos de sustratos estructurados

3.3. Actividad catalítica

En la Figura 7 se muestra el efecto del espesor de capa en los monolitos de cordierita en la SFT. Los resultados catalíticos muestran que la conversión de CO disminuye con el espesor, aunque no se observan diferencias en la selectividad.

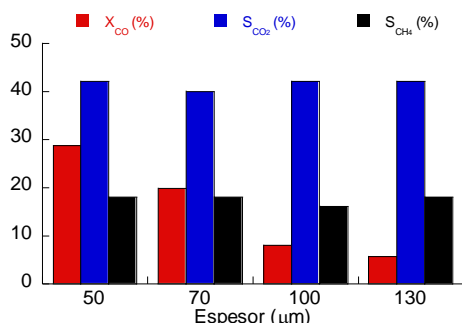


Figura 7. Efecto de espesor de capa en monolitos de cordierita a 340° C

El carácter macroporoso de la cordierita puede ser el responsable de esta disminución de la actividad. Al tener macroporosidad, permite el depósito del catalizador en el interior de la pared

del monolito (Figura 8) que puede ser accesible con bajas cargas. Sin embargo, al aumentar el espesor de capa, esa macroporosidad disminuye de manera significativa (Figura 8), creando problemas difusionales internos importantes.

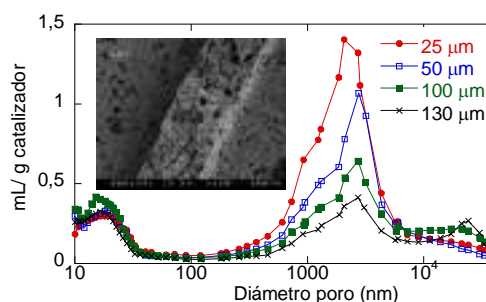


Figura 8. Distribución de tamaño de poros de los monolitos de cordierita recubiertos con diferente espesor de catalizador

Por otro lado, con los monolitos de aluminio la conversión de CO disminuye a partir de un espesor de 100 micras. Tal y como observaron Merino y cols. [11] recubriendo monolitos de aluminio con el catalizador CoRe/Al₂O₃, por debajo de 100 micras la conversión de CO no disminuye. Sin embargo, tanto en los monolitos de cordierita como de aluminio no se observaron cambios en la selectividad a hidrocarburos ligeros debido al espesor de capa. Algunos autores han observado cambios en la selectividad al aumentar el espesor de capa en la SFT con relación de H₂/CO=2 [9,11]. Merino y cols. [11] observaron un aumento de la selectividad de metano del 14 al 20 %, al aumentar el espesor de capa de 5 a 90 micras. El hecho de que no se observen cambios en selectividad puede ser debido a que al trabajar con una relación de H₂/CO por debajo de la estequiométrica la producción de metano se ve inhibida [14] y esto hace que los cambios en selectividad debido a las limitaciones difusionales internas de CO no sean apreciables.

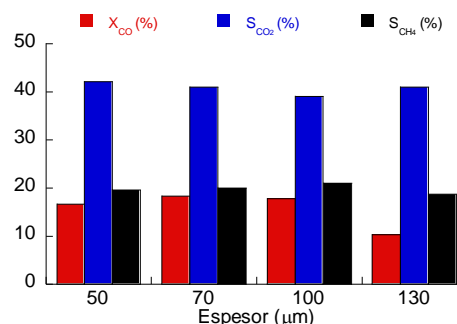


Figura 9. Efecto de espesor de capa en monolitos de aluminio a 340° C

En la Figura 10, la espuma de FeCrAl muestra que a partir de 70 micras disminuye la efectividad del catalizador. La diferencia entre las espumas y

los monolitos metálicos que no presentan macroporosidad puede deberse a que el tipo de estructura de la espuma no permita recubrimientos de espesor homogéneo. Es más fácil que haya acumulaciones con espesores superiores a 70 micras.

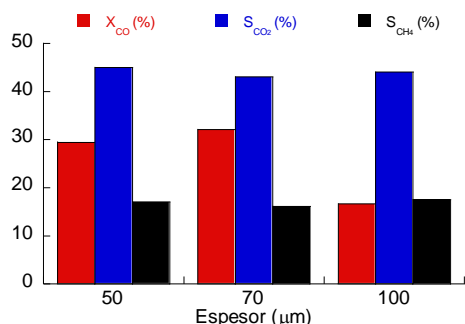


Figura 10. Efecto de espesor de capa en espumas de FeCrAl a 340° C

4. Conclusiones

Mediante la técnica de recubrimiento por inmersión se consigue soportar una película homogénea y adherente del catalizador Fe@C sobre diferentes sustratos estructurados.

Las limitaciones difusionales del catalizador en la conversión de CO dependen de la macroporosidad de la pared y de la homogeneidad del recubrimiento. Sin embargo, la selectividad no se ve afectada ni por el espesor de la capa catalítica depositada ni por el tipo de estructura utilizado, pudiendo ser debido a que la relación H₂/CO es menor a la estequiométrica.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Gobierno Vasco (IT1069-16) y al MINECO/FEDER (ENE2015-66975-C3-3-R y CTQ2015-73901-JIN).

6. Referencias

[1] R. J. L. Berger, J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 4921
 [2] J. Pérez-Ramírez, R.J. Berger, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catal. Today* 60 (2000) 93.
 [3] S. Abello, D.Montane. *Chem. Sus. Chem.* 4 (2011) 1538
 [4] J.-Y. Park y cols., *J. Mol. Catal. A Chem.* 323 (2010) 84.

[5] S.-H. Kang, J. W. y cols. *Fuel Processing Technol.* 91 (2010) 399.
 [6] V. P. Santos, T.A. Wezendonk, J.J. Delgado Jaén, y cols., *Nature Communications* (2015) 1.
 [7] D. Merino, I. Pérez-Miqueo, O. Sanz, M. Montes, *Top. Catal.* 59 (2016) 207.
 [8] N. Hooshyar, D. Vervloet, F. Kapteijn, P.J. Hamersma, R.F. Mude, J.R. van Ommen, *Chem. Eng. J.* 207-208 (2012) 865.
 [9] F. Kapteijn, R.M. de Deugd, J.A. Moulijn, *Catal. Today* 105 (2005) 350.
 [10] A.M. Hilmen, E. Bergene, O.A. Lindvag, D. Shanke, S. Eri, A. Holmen, *Cat. Today* 105 (2005) 357.
 [11] D. Merino, O. Sanz, M. Montes, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 1033.
 [12] O. Sanz, F.J. Echave, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola, M. Montes, *Advances in structured and microstructured catalytic reactors for hydrogen production*, L.M. Gandia, G. Arzamedi, P.M. Dieguez (Eds.), *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, Elsevier (2013), pp. 201-22.
 [13] M. Sanchez-Sanchez, I. de Asua, D. Ruano, K. Diaz, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 4498.
 [14] B. Todic, L. Nowicki, N. Nikacevic, D. B. Bukur, *Cat. Today* 261 (2016) 28.

DESACTIVACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE Cu-Mg-Al DURANTE LA SÍNTESIS DE COMBUSTIBLES DE SEGUNDA GENERACIÓN

Pablo J. Luggren*, Carlos R. Apesteuguía, J. Isabel Di Cosimo

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE, UNL-CONICET, Colectora Ruta Nac. 168, km 0, Paraje El Pozo, (3000) Santa Fe, Argentina.

E-mail: pluggren@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se estudió la síntesis en fase gaseosa de compuestos de alto peso molecular, con aplicación en combustibles líquidos para el transporte, a partir de 2-hexanol sobre óxidos mixtos Cu-Mg-Al. Los catalizadores se prepararon por coprecipitación con una relación molar Mg/Al = 1,5 y diferentes contenidos de cobre (Z = 0.3-61.2 % P). Se evaluó la evolución de la conversión de 2-hexanol y las concentraciones relativas de productos en función del tiempo de contacto y en diferentes atmósferas de reacción, inerte (N₂) y reductora (H₂). Se obtuvieron selectividades de hasta el 92 % para compuestos en el rango de C9 a C24, de los cuales ~80 % son adecuados para utilizarse como combustibles de aviones y el resto como sustitutos de diésel.

Se investigó además el proceso de desactivación de los catalizadores Cu-Mg-Al. La naturaleza y el contenido de carbón depositado sobre la muestra se caracterizaron por oxidación a temperatura programada. Los resultados de velocidad inicial de desactivación (d₀, h⁻¹) y de concentración relativa de los diferentes productos en función del tiempo de contacto permitieron determinar que las especies oxigenadas de elevado peso molecular serían las responsables de la desactivación del catalizador.

Palabras clave: Condensación aldólica, Óxidos mixtos Cu-Mg-Al, Alcoholes, Cetonas, Desactivación.

Abstract

The gas-phase conversion of 2-hexanol into high molecular weight compounds for applications such as liquid transportation fuels was studied on Cu-Mg-Al mixed oxides. Catalysts were prepared by coprecipitation with different copper content (Z= 0.3-61.2 wt. %) and a Mg/Al = 1.5 molar ratio. The evolution of 2-hexanol conversion and relative concentrations of products in inert (N₂) and reducing (H₂) reaction atmospheres at different contact times was investigated. Selectivity of up to 92 % were obtained for compounds in the C9-C24 range, ~80 % of which were suitable as jet fuels and the rest as diesel substitutes.

The Cu-Mg-Al catalysts deactivation process was also investigated. The nature and amount of carbon deposited on the sample were characterized by temperature-programmed oxidation. The results of the initial deactivation rate (d₀, h⁻¹) and relative concentrations of different products as a function of contact time allowed determining that the higher molecular weight oxygenates would be responsible for catalyst deactivation.

Keywords: Aldol condensation, Cu-Mg-Al mixed oxides, Alcohols, Ketones, Deactivation.

1. Introducción

En los esfuerzos por disminuir las emisiones de CO₂ en el área del transporte, los automóviles eléctricos e híbridos obtienen la mayor atención. Pero la realidad es que los combustibles líquidos predominarán por mucho tiempo gracias a la gran infraestructura de distribución ya instalada, que dispensa combustibles que poseen una mayor densidad energética que las baterías. Eso brinda una oportunidad para los combustibles líquidos de segunda generación (2G) obtenidos por procesos catalíticos que utilizan como materia prima la biomasa lignocelulósica.

Recientemente se demostró que es posible obtener combustibles líquidos 2G utilizando 2-hexanol (C6OL) como un modelo de molécula plataforma derivada de la biomasa [1,2,3]. La transformación en fase gaseosa de C6OL (573 K, 101,3 kPa, atmósferas de N₂ ó H₂) sobre diferentes óxidos mixtos con propiedades metálicas (Cu⁰) y ácido-básicas produjo altos rendimientos (≈90 %) de una mezcla de compuestos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24, Esquema 1. La mezcla de productos tiene un bajo contenido de oxígeno (relación atómica O/C de 0,025) comprendido en el rango del petróleo y *shale oil*. Alrededor del 80 % de la mezcla de C9-C24 se encuentra en el rango de C9 a C15 con aplicaciones en *jet fuel* y el resto (C18-C24) puede utilizarse como sustitutos de diésel. Además, se logró establecer la naturaleza bifuncional del proceso catalítico, así como el rol desempeñado por cada sitio activo en las diferentes etapas de reacción (deshidrogenación, condensación aldólica, deshidratación e hidrogenación). Se determinó la etapa limitante de la velocidad del proceso y dilucidaron los diferentes caminos de reacción.

En este trabajo se investiga la desactivación de la serie de óxidos mixtos Cu-Mg-Al, empleada en el proceso de valorización de 2-hexanol hacia combustibles líquidos 2G. Se busca identificar las especies responsables de la desactivación de las muestras y analizar las variables operativas que favorecen dicho proceso.

2. Experimental

Se preparó por coprecipitación una serie de óxidos mixtos del tipo Cu-Mg-Al con una relación atómica Mg/Al = 1,5 y un amplio rango de contenidos de Cu (Z = 0.3, 0.6, 1.2, 1.8, 4.1, 8.0, 15.1, 32.7 y 61.2 %P). Los mismos se identifican como ZCuMgAl.

Las fases cristalinas presentes en los catalizadores se estudiaron por difracción de rayos X (XRD). La dispersión de la fase metálica de Cu

(D) se midió por una combinación de las técnicas TPR y de descomposición de N₂O; el número de sitios Cu superficiales (n_{Cu⁰}) se calculó a partir de D [2]. El número de sitios básicos (n_b) se determinó por la técnica de desorción a temperatura programada de CO₂.

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de lecho fijo, en fase gaseosa a 573 K y 101,3 kPa, con C6OL diluido ($\bar{P}_{C6OL} = 4,15$ kPa) en una corriente de N₂ o H₂. Los óxidos ZCuMgAl se redujeron in situ a 573 K en corriente de H₂ puro previo a la reacción. Además, las muestras 0.6CuMgAl, 8.0CuMgAl y 32.7CuMgAl se evaluaron en un amplio rango de tiempos de contacto (W/F_{C6OL}^0 entre 7 y 350 gh/mol). Los productos de reacción se identificaron y cuantificaron combinando cromatografía gaseosa y espectrometría de masas. En el texto, los productos se codifican como CnO (oxigenados), CnH (hidrocarburos), CnK (cetonas saturadas), CnUK (cetonas insaturadas), CnDK (dicetonas) y CnOL (alcoholes), donde n es el número de átomos de carbono en la molécula (n=3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 y 24). Como los catalizadores ZCuMgAl exhiben una leve desactivación inicial, los datos informados de selectividad, conversión y concentración relativa corresponden a la extrapolación a t=0 de las curvas con los puntos experimentales. Debido a la interconversión entre C6OL y 2-hexanona (C6K) se definió la conversión global de ambos compuestos oxigenados del siguiente modo:

$$X_{C6O} = \left(1 - \frac{N_{C6OL} + N_{C6K}}{N_{C6OL}^0} \right) \times 100 \quad (1)$$

X_{C6O} = Conversión del grupo de oxigenados de C6;

N_{C6OL}^0 = Número de moles totales de C6OL presentes en la alimentación del reactor;

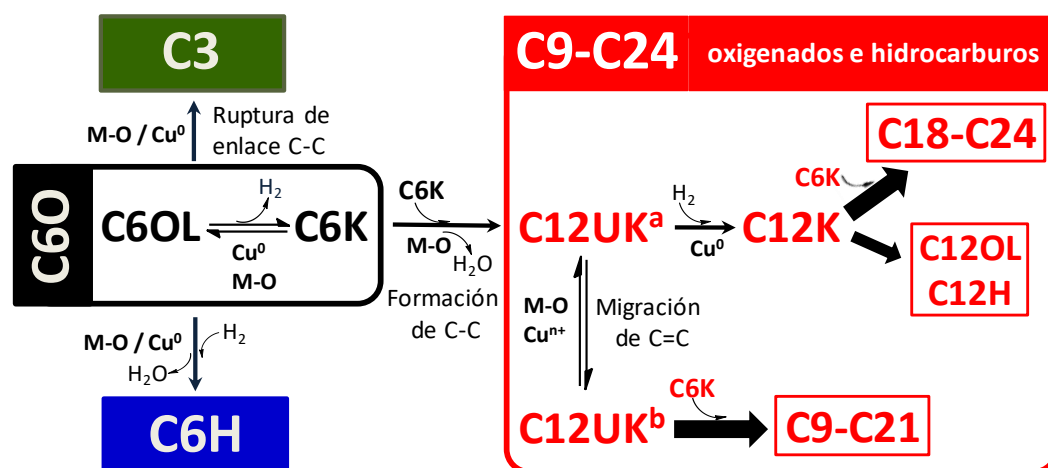
N_{C6OL} y N_{C6K} = Número de moles de C6OL y C6K a la salida del reactor, respectivamente.

El contenido de carbón formado sobre los catalizadores fue caracterizado al final del ensayo catalítico (5 h), *ex situ*, en un equipo de oxidación a temperatura programada (TPO).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de ZCuMgAl

Los óxidos mixtos ZCuMgAl con diferentes contenidos de cobre (Z = 0.3-61.2 %P) presentan propiedades metálicas (Cu⁰) y ácido-básicas (par M-O; M: cationes ácidos de Lewis Mg²⁺ y Al³⁺). En trabajos previos [1,3] se realizó una exhaustiva caracterización fisicoquímica de estos materiales. Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores ZCuMgAl se resumen en la Tabla 1.



Esquema 1. Reacciones involucradas en la conversión de C6OL [M-O: par ácido-básico (M = cationes ácidos de Lewis Mg^{2+} y Al^{3+}); CnO: Oxigenados; CnH: Hidrocarburos; CnOL: Alcoholes; CnK: Cetonas saturadas; CnUK: Cetonas insaturadas; siendo n el número de átomos de carbono = 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 y 24].

3.2. Evaluación catalítica de ZCuMgAl

Los óxidos mixtos ZCuMgAl con Z entre 0.3 y 61.2 %P, se evaluaron previamente en el proceso de valorización de 2-hexanol, logrando establecer cómo las propiedades metálicas y ácido-básicas de estos catalizadores afectan la actividad catalítica, la selectividad y la calidad de los productos obtenidos [3]. Los productos cuantificados contienen número de átomos de carbono en el rango de $n = 3-24$ (C3-C24) y se pueden agrupar en tres categorías: compuestos de C3, hidrocarburos C6H y compuestos más pesados C9-C24.

Los caminos de reacción presentados en el Esquema 1, comienzan con la deshidrogenación C6OL a C6K (grupo C6O). El hidrógeno generado en la superficie durante esta etapa es la única fuente de agente reductor en el sistema de reacción. El hidrógeno se necesita para reducir los enlaces C-O y C=C en las siguientes etapas. En la etapa inicial el C6OL también puede deshidratarse/hidrogenarse a hexeno/hexano (grupo C6H) o sufrir una ruptura de enlace C-C

formando compuestos de cadena corta como C3OL, C3K y C3H (grupo C3). Sin embargo, los productos C3 y C6H son indeseables cuando se desea obtener combustibles líquidos.

En el Esquema 1 se muestran dos caminos de reacción diferentes que conducen a compuestos de número de átomos de carbono impar (C9, C15 y C21) y par (C12, C18 y C24). Los productos C9-C24 son cetonas, alcoholes e hidrocarburos ramificados que se forman por reacciones consecutivas de deshidrogenación, condensación aldólica, deshidratación e hidrogenación.

Debido al proceso de desactivación del catalizador, los resultados catalíticos obtenidos con los catalizadores ZCuMgAl se compararon en condiciones libres de desactivación ($t=0$). Los datos informados de conversión de C6O y selectividad a productos corresponden a la extrapolación a $t=0$ de las curvas obtenidas con los puntos experimentales. La Figura 1 resume el efecto de variar Z sobre la selectividad ($S_{Cn,t=0}$) para todo el conjunto de catalizadores ZCuMgAl.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores ZCuMgAl.

| Catalizador | S_g^b (m^2/g) | Composición nominal (% P) | | XRD Fases cristalinas | Propiedades metálicas y básicas | | | |
|-------------|------------------------|---------------------------|--------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------|
| | | Cu | Mg/Cu | | D^c (%) | n_{Cu}^d ($\mu mol/g$) | n_b^e ($\mu mol/g$) | n_b/n_{Cu}^e |
| 0.3CuMgAl | 226 | 0.5 | 172.97 | MgO | - | - | 527 | - |
| 0.6CuMgAl | 216 | 0.8 | 106.83 | MgO | - | - | 532 | - |
| 1.2CuMgAl | 294 | 1.0 | 85.46 | MgO | - | - | 511 | - |
| 1.8CuMgAl | 225 | 2.0 | 42.08 | MgO | - | - | 497 | - |
| 4.1CuMgAl | 223 | 4.2 | 19.54 | MgO | 16.9 | 109 | 413 | 3.79 |
| 8.0CuMgAl | 248 | 10.0 | 7.58 | MgO | 12.2 | 153 | 457 | 2.96 |
| 15.1CuMgAl | 208 | 15.0 | 4.69 | MgO-CuO | 10.2 | 243 | 412 | 1.70 |
| 32.7CuMgAl | 90 | 35.0 | 1.39 | MgO-CuO | 5.6 | 287 | 225 | 0.78 |
| 61.2CuMgAl | 42 | 70.0 | 0.15 | CuO | 4.4 | 421 | 66 | 0.16 |

^aZ: Contenido de Cu expresado como %P; ^bSuperficie específica BET ^cDispersión de Cu^0 calculada por descomposición de N_2O ; ^dNúmero de sitios metálicos superficiales; ^eNúmero de sitios básicos determinados por TPD de CO_2 .

El grupo C9-C24 se dividió en dos grupos para mostrar la contribución de los precursores de combustibles de avión (C9-C15) y diésel (C18-C24). La distribución de productos dependió del contenido de cobre, pero independientemente de la composición del catalizador, la mayoría de los productos fueron compuestos C9-C15. La S_{C9-C24} aumentó ligeramente con Z del 80 % al 92 % principalmente debido a la mejora en la contribución de la fracción C18-C24 a altas cargas de cobre. Este resultado indica que estos compuestos son promovidos preferentemente por catalizadores con una baja relación n_b/n_{Cu° , en la que las numerosas especies superficiales de Cu° activan el enlace O-H de C6OL en la etapa inicial de deshidrogenación, favoreciendo el camino de la secuencia de condensación aldólica. Aunque la S_{C3} fue insignificante en todos los catalizadores ZCuMgAl, los resultados sugieren que la escisión del enlace C-C es promovida por las abundantes especies superficiales de Cu° de los catalizadores con baja relación n_b/n_{Cu° . Por el contrario, la deshidratación de C6OL (escisión del enlace C-O) hacia compuestos C6H está favorecida en los catalizadores con bajo contenido de cobre, que son difíciles de reducir y, por lo tanto, su superficie contiene preferentemente sitios ácido-base y un número bajo de especies Cu° .

Se seleccionaron los catalizadores ZCuMgAl con Z = 0.6, 8.0 y 32.7 %P de Cu para ser evaluados catalíticamente a altas conversiones. Estas muestras fueron elegidas para representar catalizadores con bajo, intermedio y alto contenido de Cu. La Figura 2 resume los resultados a $t=0$ y diferentes W/F_{C6OL}^0 para los tres catalizadores. Los resultados se expresan en términos de concentraciones relativas, $C_{i,t=0}$ (%), de los productos (oxigenados e hidrocarburos C3-C24) y del grupo reactivo (C6O). La conversión se puede calcular fácilmente a partir de la concentración

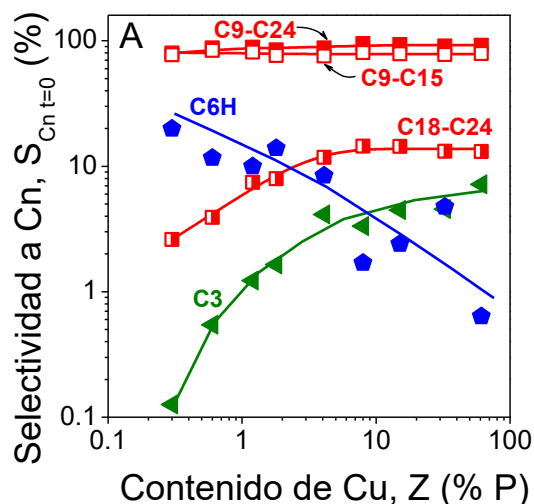


Figura 1. Efecto del contenido de cobre sobre la selectividad a productos principales a $t = 0$ [$T = 573$ K; $P = 101.3$ kPa; $\bar{P}_{C6OL} = 4.1$ kPa; atmósfera de N_2 ; $X_{C6O,t=0} \sim 20\%$; n: número de átomos de carbono].

relativa del grupo C6O como $X_{C6O,t=0}(\%) = 100 - C_{C6O,t=0}(\%)$. Evaluando el perfil de las curvas de productos, se aprecia claramente que los compuestos oxigenados son productos primarios formados en las etapas iniciales de la reacción, mientras que los hidrocarburos son productos secundarios formados a partir de estos últimos, como se postula en el Esquema 1. Además, independientemente de la composición del catalizador o del tiempo de contacto, los compuestos oxigenados son los productos predominantes incluso a altas conversiones. Los productos C9-C24 se obtuvieron con más del 73% de selectividad, mientras que la $S_{C3,t=0}$ siempre fue inferior al 5% en los tres catalizadores. Por otro lado, los catalizadores con bajo (0.6CuMgAl) y alto (32.7CuMgAl) contenido de cobre produjeron cantidades significativas de C6H (13-22%) a altas conversiones. La muestra 32.7CuMgAl fue menos activa que las otras y la $X_{C6O,t=0}$ más alta alcanzada

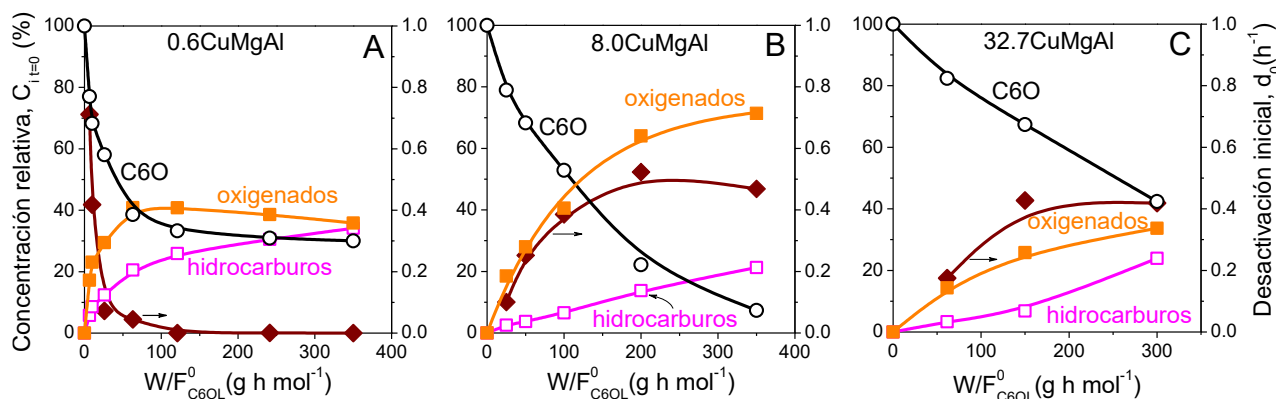


Figura 2. Concentración relativa del grupo reactivo C6O y de productos oxigenados e hidrocarburos, y la velocidad inicial de desactivación del catalizador (d_0) a diferentes tiempos de contacto (W/F_{C6OL}^0) para los catalizadores ZCuMgAl seleccionados. (A) 0.6CuMgAl; (B) 8.0CuMgAl; (C) 32.7CuMgAl [$t=0$; $T = 573$ K; $P = 101.3$ kPa; $\bar{P}_{C6OL} = 4.1$ kPa; atmósfera de N_2].

con este catalizador fue del 58% para $W/F_{C6OL}^0 = 300$ gh/mol, mientras que con $0.6CuMgAl$ y $8.0CuMgAl$ se alcanzaron conversiones de 70 % y 93 %, respectivamente, para $W/F_{C6OL}^0 = 350$ gh/mol.

3.3. Desactivación de ZCuMgAl

Los resultados de las experiencias realizadas muestran que la r_{C6O} decrece con el tiempo, como consecuencia de un proceso de desactivación. La actividad del catalizador es definida como $a_{(t)} = r_{C6O(t)} / r_{C6O}^0$, donde $r_{C6O(t)}$ y r_{C6O}^0 son las velocidades de reacción a tiempo t y cero, respectivamente. La mayor parte de la pérdida de la actividad del catalizador ocurre en las primeras horas de reacción, Figura 3. Luego, la actividad catalítica remanente permanece prácticamente constante hasta finalizar el ensayo catalítico (5 h).

Hay muchos factores que pueden afectar la estabilidad del catalizador durante las reacciones de condensación aldólica/ deshidrogenación / deshidratación, tales como la formación de agua, la sinterización de las partículas de cobre y la deposición de coque. El agua producida en las etapas de formación de enlaces C-C y deshidratación (Esquema 1) podría modificar la fuerza del sitio básico convirtiendo especies superficiales fuertes de O^{2-} en grupos OH débiles. Sin embargo, en las condiciones de reacción de este trabajo (573 K), la presión parcial superficial del agua debería ser insignificante y, por lo tanto, la influencia del agua podría descartarse. Se alcanzaron conclusiones similares en un trabajo previo sobre condensación aldólica de acetona sobre MgO [4]. Por otro lado, la sinterización de las partículas de Cu^0 causada por el aumento de hidrógeno durante la reacción (deshidrogenación de C6OL) probablemente no contribuya al proceso de desactivación porque los catalizadores se reducen previamente con hidrógeno puro a la temperatura de los ensayos catalíticos (573 K).

Las propiedades texturales de los catalizadores ZCuMgAl usados se compararon para condiciones similares de reacción (573 K y $X_{C6O_{t=0}} \sim 50\%$). Se apreció una disminución del área superficial (S_g [m^2/g]: 125, 222 y 59 para $Z = 0.6, 8.0$ y 32.7 % P, respectivamente), en comparación con sus homólogos frescos de la Tabla 1. Este resultado puede explicarse por el bloqueo parcial de los poros causado por la deposición de residuos carbonosos. Como se discutió anteriormente, se detectó en la fase gaseosa compuestos oxigenados e hidrocarburos de hasta 24 átomos de carbono. Es probable que estos compuestos, o los más pesados, de alto punto de ebullición se adsorban irreversiblemente sobre la superficie del

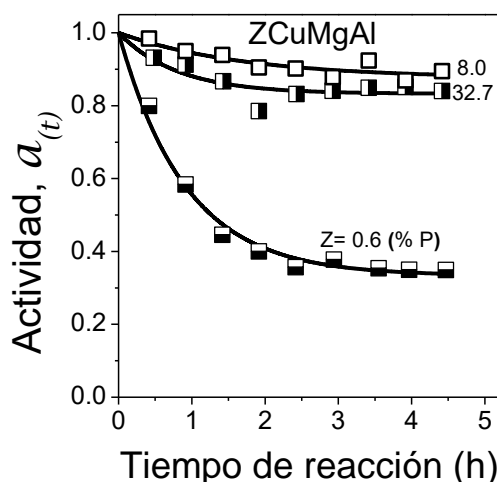


Figura 3. Actividad relativa en función del tiempo de reacción para ZCuMgAl [$Z = 0.6, 8.0$ y 32.7 % P de Cu; $T = 573$ K; $P = 101.3$ kPa; $\bar{P}_{C6OL} = 4.1$ kPa; atmósfera de N_2]

catalizador, causando tanto la disminución del área superficial como de la actividad. Además, en algunos casos, los precursores de coque pueden formarse a partir del o los reactivos. Por otro lado, la cantidad de carbono medida por TPO en los catalizadores ZCuMgAl al final de la reacción (5h) se cuantificó entre 1,5 y 8,9 %P, sin una dependencia clara con el contenido de cobre o el tiempo de contacto.

Para evaluar cuantitativamente el fenómeno de desactivación de estos catalizadores se determinó la velocidad de desactivación a $t = 0$ (d_0) a partir de las curvas de $a = f(t)$, como:

$$d_0 = \left[-\frac{da}{dt} \right]_{t=0} \quad (2)$$

En las Figura 2 y 4, se grafican los valores obtenidos de d_0 en función del tiempo de contacto para las muestras ensayadas.

Para $8.0CuMgAl$, la curva de d_0 en función del W/F_{C6OL}^0 presenta un máximo. Este comportamiento sugiere que las especies causantes de la desactivación podrían ser productos intermedios de la reacción. La muestra $32.7CuMgAl$ presentó una tendencia similar.

Las curvas de concentración relativa a hidrocarburos, aumentan a medida que lo hace el W/F_{C6OL}^0 , en coincidencia con su carácter de productos terminales de la reacción. Este hecho indica que los hidrocarburos no son las especies responsables de la pérdida de actividad del catalizador. En cambio, las curvas de concentración relativa a compuestos oxigenados en función del W/F_{C6OL}^0 presentan una forma similar a las obtenidas para d_0 . Esto se evidencia aún más si se observan los resultados obtenidos para

8.0CuMgAl en atmósfera de H_2 , donde los valores de d_0 acompañan claramente la tendencia de la curva de concentración relativa a productos oxigenados que alcanza su máximo a menores W/F_{C6OL}^0 debido a su rápida transformación en hidrocarburos, Figura 4. Entonces, es posible pensar que las especies oxigenadas tales como alcoholes y cetonas de alto peso molecular, saturados e insaturados, formados previo a su conversión en hidrocarburos, estén involucradas en el decaimiento de la actividad del catalizador. Los productos oxigenados en general y en particular los insaturados, presentan gran afinidad por los sitios básicos superficiales del catalizador. Es esperable entonces que la adsorción fuerte de los mismos sobre estos sitios disminuya la cantidad de sitios básicos vecinos disponibles para que dos cetonas se adsorban adyacentemente dando lugar a las etapas de condensación aldólica. Resultados similares se observaron cuando se evaluó el fenómeno de desactivación de MgO y de los óxidos mixtos MgAlO_x y CuMgAl, en los procesos de autocondensación aldólica de acetona (DMK) [5] y de acoplamiento C-C entre metanol y etanol [6]. Dichos resultados mostraron que las especies precursoras de coque sobre estos catalizadores son compuestos oxigenados altamente insaturados.

Para la muestra 0.6CuMgAl, se observa que la curva de d_0 decrece a medida que aumenta el tiempo de contacto, Figura 2A. Un perfil característico de desactivación por reactivo o producto primario. A diferencia de lo que ocurre con 8.0CuMgAl, la pérdida de la actividad de 0.6CuMgAl no es posible explicarla a partir de las concentraciones relativas de productos oxigenados e hidrocarburos (C9-C24). Para esta muestra, los resultados muestran una alta selectividad a productos de C12O ($S_{C12O} \sim 70\%$), que decrece a medida que aumenta el W/F_{C6OL}^0 . Además, se observó que la conversión de C6OL a C6K no es completa (relación de áreas C6OL/C6K $\sim 0,5$). Teniendo en cuenta estas observaciones, es posible que las especies causantes del decaimiento de la actividad del catalizador, a bajos tiempos de contacto, sean los compuestos oxigenados de C12, principalmente la cetona insaturada (C12UK). La adsorción fuerte de estos compuestos sobre los sitios básicos es difícil de revertir porque las etapas de hidrogenación se encuentran desfavorecidas por la escasez de hidrógeno en la superficie del catalizador; ya sea porque la reacción se lleva a cabo en atmósfera inerte o porque no se convierte todo el reactivo en C6K por deshidrogenación (etapa que aporta hidrógeno a la reacción) debido a la escasez de sitios metálicos en la muestra 0.6CuMgAl. Entonces, estas especies

permanecerían en la superficie del catalizador bloqueando los sitios activos.

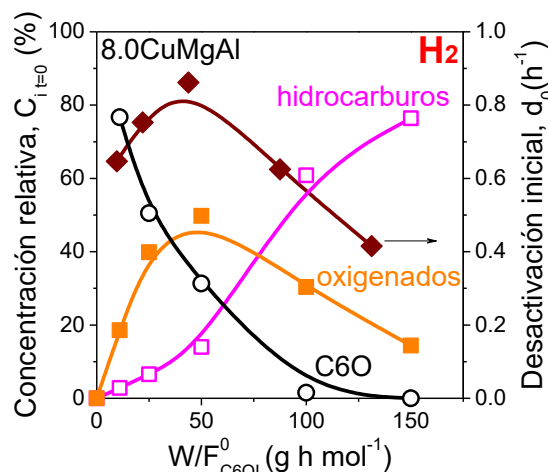


Figura 4. Concentración relativa del grupo reactivo C6O y de productos oxigenados e hidrocarburos, y la velocidad inicial de desactivación del catalizador (d_0) a diferentes tiempos de contacto (W/F_{C6OL}^0) para 8.0CuMgAl evaluado en atmósfera de H_2 [$t=0$; $T = 573$ K; $P = 101.3$ kPa; $\bar{P}_{C6OL} = 4.1$ kPa].

4. Conclusiones

Los óxidos mixtos Cu-Mg-Al convierten eficientemente 2-hexanol en compuestos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24, con selectividades de hasta el 92 %. Estos compuestos tienen aplicación como combustibles líquidos destinados al sector del transporte.

Se estudió el fenómeno de desactivación de los catalizadores Cu-Mg-Al. Los compuestos oxigenados con más de 9 átomos de carbono que pueden adsorberse fuertemente sobre la superficie del catalizador y bloquear los sitios activos involucrados en la reacción, serían los responsables de producir una disminución en la actividad global del catalizador.

5. Referencias

- [1] P.J. Luggren, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo. *Appl. Catal. A: General*, 504 (2015) 256.
- [2] P.J. Luggren, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo. *Top. Catal.*, 59 (2016) 196.
- [3] P.J. Luggren, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo. *Fuel*, 177 (2016) 28.
- [4] J.I. Di Cosimo, C.R. Apesteguía, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 130 (1998) 177.
- [5] V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *Lat. Am. Appl. Res.*, 33 (2003) 79.
- [6] J.J. Bravo-Suárez, B. Subramaniama, R.V. Chaudhari, *Appl. Catal. A: General*, 455 (2013) 234.

PIRÓLISE RÁPIDA DE FIBRA DE SISAL NA PRESENÇA DE CATALISADOR MESOPOROSO

Félix, C. R. de O^{a*}, Azevedo Júnior, A. F.^b, Pires, C. A.^c, Teixeira, V.^d, Frety, R.^c, Brandão, S. T.^c

^a Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia - IFBA, Simões Filho - BA, 43.700-000, Brasil.

^b Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - UFRB, Feira de Santana - BA, 44042-280, Brasil.

^c Universidade Federal da Bahia - UFBA, Salvador - BA, 40210-730, Brasil

^d Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 21941-594, Brasil

*E-mail: camila_rib@yahoo.com.br.

Resumo

Diante da necessidade de utilização de fontes renováveis para geração de energia e produtos químicos, o presente trabalho visa estudar a pirólise rápida de biomassa de fibra de sisal apresenta elevado potencial no Brasil, bem como avaliar catalisadores mesoporosos do tipo Al-MCM-41 e impregnados com níquel, visando conhecer a natureza dos produtos da reação. Nesse sentido os catalisadores sintetizados hidrotermicamente e impregnado via ponto úmido foram caracterizados por análise textural por adsorção de nitrogênio (B.E.T) e fluorescência de raios X (FRX). As análises realizadas para a biomassa foram composição química e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os testes de pirólise rápida foram realizados a temperatura de 500 °C e vazão de arraste de 75 mL min⁻¹. Os resultados mostraram que o maior rendimento foi de bio-óleo, seguido de bio-carvão e bio-gás. Os catalisadores influenciaram de forma significativa na natureza dos produtos, contribuindo para um aumento de ácido acético no bio-óleo, destacando-se o catalisador NiAl-MCM-41 (40).

Palavras chave: Biomassa, Fibra, Peneira molecular, Al-MCM-41 e NiAl-MCM-41.

Abstract

The present work aims to study the rapid pyrolysis of biomass of sisal fiber presents high potential in Brazil, as well as to evaluate mesoporous catalysts of type Al-MCM-41 and impregnated with nickel, in order to know the nature of the products of the reaction. In this sense the catalysts hydrothermally synthesized and wet impregnated were characterized by textural analysis by nitrogen adsorption (B.E.T) and X-ray fluorescence (FRX). The analyzes performed for the biomass were chemical composition and scanning electron microscopy (SEM). The rapid pyrolysis tests were carried out at a temperature of 500 °C and entrainment rate of 75 mL min⁻¹. The results showed that the highest yield was bio-oil, followed by bio-coal and biogas. The catalysts significantly influenced the nature of the products, contributing to an increase of acetic acid in the bio-oil, especially the NiAl-MCM-41 catalyst (40).

Keyword: Biomass, Fiber, Molecular sieve, Al-MCM-41 and NiAl-MCM-41.

1. Introdução

A biomassa é considerada como uma promissora fonte de energia renovável no contexto energético atual. A sua utilização é dada atenção devido a considerações ambientais e ao aumento da procura de energia em todo o mundo [1]. Nesse contexto a biomassa apresenta potencial para utilização em processos de craqueamento térmico como no caso da pirólise rápida, considerado como degradação térmica, em gás inerte e a temperatura que variam entre 400 e 600 °C.

As fibras de sisal são fibras naturais longas extraídas das folhas da planta do sisal, uma espécie de agave nativa do México. O Sisal é cultivado principalmente no Brasil, África Oriental e China. O setor de sisal foi estimado para fornecer emprego direto e indireto para cerca de 850 mil pessoas no Brasil e cerca de 2,1 milhões de pessoas na Tanzânia [2].

A utilização de catalisadores tem a função de beneficiar o bio-óleo ou os gases formados na pirólise antes da sua condensação. Para esse trabalho foi escolhido o catalisador Al-MCM-41 por possuir elevada área específica, sistemas de poros acessíveis e acidez moderada, além do níquel ser ativo e metal promissor para pirólise catalítica da biomassa [3].

De acordo com a literatura, o metal de transição mostra um bom desempenho em relação à seletividade do produto em pirólise de biomassa [1].

2. Experimental

A peneira molecular Al-MCM-41 foi sintetizada com razão sílica/alumina (SAR) igual a 40 [4]. Foram utilizados a sílica comercial (Aerosil) e aluminato de sódio como fontes de Si e Al, respectivamente. Como agente direcionador foi utilizado cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTMA), na forma de solução aquosa 25 % p/p. Para manter o pH básico, foi utilizada solução de hidróxido de sódio (NaOH) 50 % p/p. A composição molar no gel de síntese foi igual a 1SiO_2 : $0,25\text{Al}_2\text{O}_3$: $0,1\text{Na}_2\text{O}$: $0,3\text{CTMA}$: $26\text{H}_2\text{O}$.

Inicialmente a solução de hidróxido de sódio e o aluminato de sódio foram lentamente adicionados, sob agitação vigorosa e constante, à solução de hexadeciltrimetilamônio, até que a dissolução do aluminato fosse completa. A sílica e a água foram misturadas em um recipiente a parte para formação do gel. Em seguida as duas suspensões foram misturadas e mantidas sob agitação por meia hora, à temperatura ambiente. A mistura foi

então colocada em autoclave sem agitação e aquecida em estufa a 150 °C por 48 horas.

A autoclave foi resfriada em banho de gelo e o gel de síntese filtrado e lavado com água deionizada, até que o pH do filtrado fosse reduzido a pelo menos 8. O sólido foi então seco em estufa a 120 °C, por uma noite. Após a secagem, o material foi calcinado para a remoção do agente direcionador remanescente na estrutura porosa.

A calcinação foi realizada em tubo de quartzo, a temperatura de 550 °C, para garantir a remoção do direcionador de estrutura dos poros do catalisador. A etapa inicial foi realizada sob atmosfera inerte de nitrogênio a vazão de 50 mL.min⁻¹, aquecimento até temperatura de 370 °C a uma taxa de 10 °C.min⁻¹. O uso de atmosfera inerte impede a queima do composto orgânico que agiu como direcionador, com a consequente produção de vapor d'água, que poderia remover todo ou parte do alumínio incorporado à estrutura da Al-MCM-41. Em seguida como a maior parte do direcionador já havia sido removida o nitrogênio foi então substituído por ar sintético com a mesma vazão e taxa de aquecimento. A temperatura foi mantida em 550 °C por mais 7 horas, para a queima do material restante.

Os catalisadores foram preparados por impregnação ao ponto úmido do Al-MCM-41 puro, na forma de pó. O volume aparente de poros deste material foi identificado ao gotear água deionizada em 1g de amostra, previamente isenta de umidade, até que a amostra ficasse com aspecto de quebradiça. O valor do mesmo foi na ordem de 3,6 a 4,0 mL.g⁻¹. O reagente utilizado como precursor do níquel foi o nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O). A composição desejada foi de 5 % p/p de NiO.

Foi preparada uma solução em 20 % vol. de H₂O₂ concentrada, diluída com água e mantido pH entre 2 e 3. A impregnação foi realizada e em seguida submetida a uma etapa de secagem em estufa, a 120 °C por uma noite, seguida de calcinação em forno mufla, a 500 °C por 3 horas.

Para o teste catalítico foi utilizado fibra de sisal seca a 90 °C para remoção de umidade. O sistema de pirólise rápida foi constituído por um reator tubular de 3 cm de diâmetro e 70 cm de comprimento e uma cesta cilíndrica em malha de aço, com dimensões de 2 cm de diâmetro e 12 cm comprimento, onde foi adicionada a biomassa.

Na base do reator de leito fixo foi acoplado um condensador para condensar os vapores da pirólise. Os produtos formados foram

direcionados para um erlenmeyer para coleta do líquido e com o auxílio de um precipitador eletrostático ocorreu a captura de aerossóis decorrentes da pirólise da biomassa. Os vapores não condensáveis foram direcionados para um filtro de lã para evitar que finos ou compostos não condensáveis passassem para a linha do cromatógrafo a gás Agilent, modelo 490, onde foi realizada a análise em linha dos gases produzidos durante a pirólise.

No topo do reator foi instalada uma rolha de silicone de vedação por onde passa pelo seu centro uma haste de metal que sustenta e ajusta a descida da cesta dentro do reator, um tudo de metal para entrada do gás inerte e um termopar para leitura da temperatura.

Para o teste catalítico foi acoplado um leito com 5,5 g de catalisador localizado abaixo da cesta com biomassa.

O nitrogênio proveniente do cilindro foi direcionado ao controlador de vazão (MKS, modelo 1179A01352CS1BV) e as vazões são estabelecidas em um painel de controle (Therma, modelo TH90D 301-002), antes de serem direcionadas ao sistema. O gás foi preaquecido ao passar por uma serpentina enrolada no reator. Os produtos líquidos foram analisados utilizando-se um cromatógrafo a gás com um espectrômetro de massas acoplado (Agilent, modelo 7890A/5975 VL) e equipado com um injetor automático (Agilent, modelo G4513A). O cromatógrafo era dotado de um detector tipo ionização de chama.

A análise da composição dos gases provenientes da pirólise da biomassa foi efetuada utilizando-se um micro cromatógrafo a gás (Agilent, modelo 490) em linha com o reator, com detector de condutividade térmica e que utiliza hélio como gás de arraste. O equipamento possui um sistema de quatro canais, cada um deles contendo uma das seguintes colunas cromatográficas: PPQ (10 m), CP-Sil-5CB (4 m), Al₂O₃/KCl (10 m) e peneira molecular Molsieve (10 m). A temperatura na coluna foi 70 °C e no injetor de 60 °C em cada canal.

Os gases gerados no processo de pirólise foram analisados em linha com o pirolisador e foram coletados em intervalos de 6,5 minutos ao longo de todo o processo de pirólise. O tempo de amostragem do gás foi de 30 segundos e o tempo de análise foi 6 minutos.

A coluna cromatográfica utilizada foi da Agilent, modelo 19091S-433 de 30 m de comprimento, 250 µm de diâmetro interno e 0,25 µm de filme. Como gás de arraste foi usado He e a

razão de split foi de 1:10. Durante a análise das amostras líquidas, as temperaturas do injetor, detector e interface foram mantidas a 260, 270 e 280 °C, respectivamente.

3. Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta os valores de área específica e volume de poros [5].

Tabela 1. Propriedades texturais dos catalisadores.

| Catalisador | Área específica (m ² /g) | Volume poroso (cm ³ /g) |
|-------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Al-MCM-41 | 497 | 0,85 |
| NiAl-MCM-41 | 420 | 0,63 |

Na Tabela 2 estão apresentados valores de análise química obtidos pela técnica de fluorescência de raios x.

Tabela 2. Composição química dos catalisadores.

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | NiO | Outros | SiO ₂ / Al ₂ O ₃ |
|-------------|------------------|--------------------------------|-----|--------|--|
| Al-MCM-41 | 94,7 | 3,4 | - | 1,7 | 47,6 |
| NiAl-MCM-41 | 94,7 | 3,4 | 5,5 | 0,4 | 44,4 |

O conhecimento da estrutura e das propriedades da biomassa é de fundamental importância para compreensão dos produtos pós-processamento. Nesse sentido, foram analisados os resultados de análise elementar, imediata e poder calorífico da biomassa de fibra de sisal conforme Tabela 3.

Tabela 3. Análise elementar (%p/p).

| Carbono | Hidrogênio | Nitrogênio | Oxigênio |
|---------|------------|------------|----------|
| 41,7 | 7,3 | 0,4 | 50,6 |

Os valores obtidos estão de acordo com os obtidos por [6].

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para avaliar a morfologia da biomassa conforme apresentada na Figura 1. É possível observar seções longitudinais da fibra com um grande número de fibrilas. As fibrilas são constituídas por um grande número de células, justapostas e internamente ligadas por substâncias de origem pectica. As fibras são ocas, constituídas por macromoléculas de celulose, recobertas e unidas, umas as outras por uma matriz de lignina e hemicelulose [7].

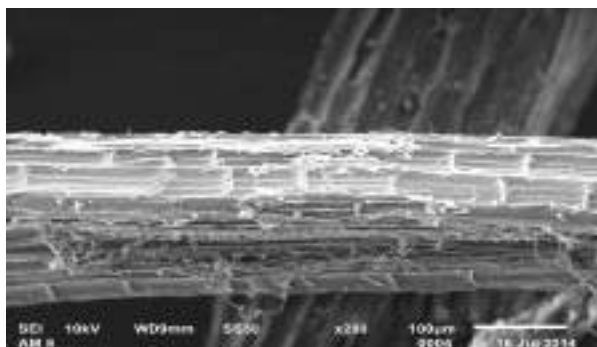


Figura 1. Microscopia eletrônica de varredura da fibra de sisal com ampliação de 200x.

Durante o processo de conversão da biomassa são consideradas as reações de hidrogenólise, descarboxilação, descarbonilação e polimerização que dão origem a produtos como ésteres, cetonas, fenóis, aldeídos, álcoois, éteres e hidrocarbonetos [8].

A identificação dos compostos presentes no bio-óleo foi realizada através da análise cromatográfica acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), permitindo a identificação de aproximadamente 98% dos compostos. A Tabela 4 apresenta os componetes presentes no bio-óleo obtidos do processo de pirólise da fibra de sisal.

Tabela 4. Compostos presentes no bio-óleo identificados por CG/EM.

| | RT | Componentes | Fórmula | Área (%) |
|----|-------|-------------------------------|---|----------|
| 1 | 2,71 | 3-metil-2-butanona | C ₅ H ₁₀ O | 0,46 |
| 2 | 2,80 | Hidroxiacetaldeído | C ₂ H ₄ O ₂ | 2,32 |
| 3 | 2,95 | Etil acetato | C ₄ H ₈ O ₂ | 3,24 |
| 4 | 3,72 | Ácido acético | C ₂ H ₄ O ₂ | 31,95 |
| 5 | 3,87 | 1-hidroxi - 2-propanona | C ₃ H ₆ O ₂ | 9,69 |
| 6 | 4,91 | 1,1-dietoxi-etano | C ₆ H ₁₄ O ₂ | 3,75 |
| 7 | 6,24 | 1-hidroxi-2-butanona | C ₄ H ₈ O ₂ | 1,87 |
| 8 | 6,35 | metil ester ácido acético | C ₃ H ₆ O ₂ | 0,72 |
| 9 | 7,53 | Etil dietoxiacetato | C ₈ H ₁₆ O ₄ | 0,85 |
| 10 | 8,38 | Furfural | C ₅ H ₄ O ₂ | 4,72 |
| 11 | 9,34 | 2-furanometanol | C ₅ H ₆ O ₂ | 3,44 |
| 12 | 9,83 | 1-(acetiloxi)-2-propanona | C ₅ H ₈ O ₃ | 1,00 |
| 13 | 11,01 | 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona | C ₆ H ₈ O | 1,38 |
| 14 | 11,20 | 1-(2-furanil)-etanona | C ₆ H ₆ O ₂ | 0,22 |
| 15 | 11,34 | Butirolactona | C ₄ H ₆ O ₂ | 0,54 |
| 16 | 11,40 | 2(5H)-furanona | C ₄ H ₄ O ₂ | 1,10 |
| 17 | 11,84 | 2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona | C ₆ H ₈ O | 3,52 |

| | | | | |
|----|-------|--|--|------|
| 18 | 11,97 | 2,2-dietoxietanamina | C ₆ H ₁₅ NO ₂ | 0,54 |
| 19 | 13,08 | 5-metil-2-furanocarboxaldeído | C ₆ H ₆ O ₂ | 1,22 |
| 20 | 13,87 | Fenol | C ₆ H ₆ O | 0,46 |
| 21 | 14,92 | 2,5 - dietoxitetrahydrofurano | C ₈ H ₁₆ O ₃ | 6,48 |
| 22 | 15,32 | 2-hidroxi-3-metil,2-ciclopenten-1-ona | C ₆ H ₈ O ₂ | 3,38 |
| 23 | 17,14 | 1,1- dietoxi-pentano | C ₉ H ₂₀ O ₂ | 0,96 |
| 24 | 17,54 | Dihidro-4-hidroxi-2(3H) - furanona | C ₄ H ₆ O ₃ | 2,12 |
| 25 | 19,38 | 5,5-dietoxi-2-pentanona | C ₉ H ₁₈ O ₃ | 0,78 |
| 26 | 20,71 | Catecol | C ₆ H ₆ O ₂ | 1,70 |
| 27 | 21,57 | 5hidroximetilfurfural | C ₆ H ₆ O ₃ | 1,16 |
| 28 | 22,40 | 3-metoxi - 1,2 - benzenediol | C ₇ H ₈ O ₃ | 0,92 |
| 29 | 22,62 | 4-octanilo butirato | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | 1,68 |
| 30 | 24,83 | 2,6-dimetoxi - fenol | C ₈ H ₁₀ O ₃ | 2,20 |
| 31 | 27,22 | 3-hidroxi- 4-metoxi ácido benzóico | C ₈ H ₈ O ₄ | 0,66 |
| 32 | 27,27 | 4-(4 -hidroxifenil)-2-butanona | C ₁₀ H ₁₂ O ₂ | 0,46 |
| 33 | 28,93 | Levoglucosana | C ₆ H ₁₀ O ₅ | 2,12 |
| 34 | 29,13 | 5-tert - butilpirogallol | C ₁₀ H ₁₄ O ₃ | 0,66 |
| 35 | 30,03 | 1 - metil - 9H - fluoreno | C ₁₄ H ₁₂ | 0,49 |
| 36 | 33,06 | 2-hidroxi-4-isopropil-7-metoxitropone | C ₁₁ H ₁₄ O ₃ | 0,78 |
| 37 | 34,57 | 3,5-dimetoxi-4-Hidroxifenila ácido acético | C ₁₀ H ₁₂ O ₅ | 0,43 |

A porcentagem em área de ácido acético foi superior quando comparado com a literatura. Esse fato pode estar associado ao craqueamento das cadeias laterais da lignina [9].

Além disso, a produção de ácido acético pode estar relacionada com o mecanismo da cisão dos anéis da celulose e posterior rearranjo das moléculas formadas, como também, à desacetilação da hemicelulose.

Assim como o ácido acético, o 1- hidróxi -2-propanona e os furanos estão associados a degradação da hemicelulose, enquanto a

decomposição da celulose, induz principalmente a aldeídos e sacarídeos, dióxido de carbono e água [10]. O 1- hidróxi -2-propanona foi o composto com segunda maior porcentagem em área, com valor médio de 9,69% m/m em tempo de retenção de 3,87 minutos.

Os compostos presentes no bio-óleo além do ácido acético e do 1-hidróxi-2-propanona foram o 1-hidróxi-2-butanona (RT = 6,24 min), o furfural (RT = 8,38 min), 2-furanometanol (RT = 9,34 min), 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona (RT = 11,01 min), a butirolactona (RT = 11,34 min), o 5-metil-2-furanocarboxaldeído (RT = 13,08 min) e o 2-hidroxi-3-metil,2-ciclopenten-1-ona (RT = 15,32 min), pertencente às classes dos ácidos, cetonas e furanos [11].

Verificou-se a presença de composto complexo altamente oxigenado, derivados de prováveis reações radiculares secundárias como o 3,5-dimetoxi-4-hidroxifenila ácido acético [12].

Como exemplos de compostos derivados da termodegradação de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e compostos cíclicos identificados como o 2-ciclopenten-1-ona e 2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona, etc [11].

Também são identificados compostos como ácido orgânico (ácido acético e fórmico), carbonilas (ciclopentanona, furfural, furanonas), fenóis (guaiacol, catecol), anidros (levoglucosano) e hidrocarbonetos [13].

A Tabela 5 mostra a distribuição dos compostos para os testes com catalisadores identificando os compostos majoritários

Tabela 5. Compostos identificados no bio-óleo produzido na pirólise térmica da fibra de sisal e na presença de catalisador.

| Pirólise | Compostos majoritários | Área (%) |
|-----------|---------------------------------------|----------|
| Térmica | Etil acetato | 3,24 |
| | Ácido acético | 31,95 |
| | 1-hidroxi - 2- propanona | 9,69 |
| | 1,1-dietoxi - etano | 3,75 |
| | Furfural | 4,72 |
| | 2-furanometanol | 3,44 |
| | 2 hidroxi-2-ciclopenten-1-ona | 3,52 |
| | 2,5 - dietoxitetrahydro furano | 6,48 |
| | 2-hidroxi-3-metil,2-ciclopenten-1-ona | 3,38 |
| | 2-butanona | 3,50 |
| Al-MCM-41 | Ácido acético | 63,63 |
| | 1-hidroxi - 2- propanona | 5,15 |
| | Furfural | 3,25 |
| | 2-ciclopenten-1-ona | 4,28 |

| | | |
|-------|------------------------------|-------|
| | 2-butanona | 3,66 |
| NiAl- | Ácido acético | 69,04 |
| MCM- | 1,1-dietoxi - etano | 7,59 |
| 41 | 2-ciclopenten-1-ona | 4,83 |
| | 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona | 3,78 |

A pirólise da fibra de sisal apresenta como produtos principais do bio-óleo o ácido acético e a 1-hidroxi-2-propanona. No entanto, ao realizar a pirólise catalítica da fibra, foi verificado que a porcentagem em área de ácido acético passa 63,63% para o Al-MCM-41 e 69,04% para NiAl-MCM-41. Essa produção pode estar associada a desacetilação da hemicelulose, pela cisão dos anéis da celulose e do craqueamento das cadeias laterais da lignina.

A não produção de 1-hidroxi-2-propanona para o pirolise na presença de NiAl-MCM-41 pode estar associada ao mecanismo de reação para obtenção de ácido acético.

O cálculo de rendimento dos produtos da pirólise (bio-óleo, bio-carvão e bio-gás) foi realizado considerando base seca (%m/m), ou seja, desprezando a umidade existente na biomassa. A Equação (1) foi utilizada para o cálculo do rendimento do bio-óleo.

$$R_{\text{Bio-óleo}} (\%) = \frac{M_{\text{Bio-óleo}} - M_{\text{umidade}}}{M_{\text{biomassa seca e livre de cinzas}}} \times 100 \quad (1)$$

A massa de bio-óleo foi obtida pesando as vidrarias utilizadas (reator, tubo do condensador, erlenmeyer mais rolha e filtro) antes e depois de cada reação. Com a diferença entre a massa final e inicial de cada vidraria foi calculada a quantidade de bio-óleo. O bio-carvão foi pesado após a reação e por diferença feito o cálculo do bio-gás. A Figura 2 apresenta o rendimento dos produtos da pirólise rápida da fibra de sisal.

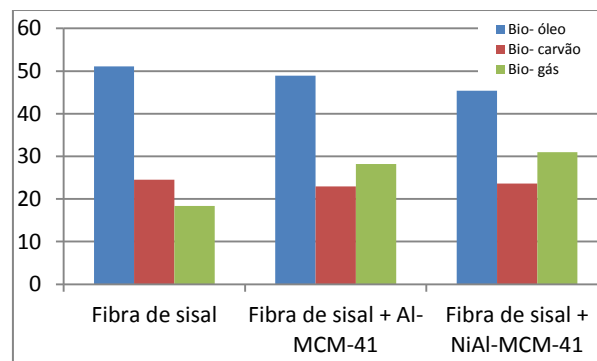


Figura 2. Rendimento dos produtos da pirólise.

Para todas as reações foram observadas uma predominância da fase líquida. No entanto a

presença dos catalisadores favoreceu a diminuição do rendimento de bio-óleo e aumento de bio-gás.

Observou-se diminuição da fase líquida e aumento do bio-gás da pirólise com Al-MCM-41. A utilização de metal também influenciou principalmente na produção de bio-gás [3].

A Tabela 6 apresenta a composição molar dos gases da pirólise rápida.

Tabela 6. Composição molar dos gases da pirólise de fibra de sisal empregando catalisador.

| Pirólise | Tempo (min) | Composição molar (%) | | | | | |
|----------------|-------------|----------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | CO | CO ₂ | CH ₄ | H ₂ | C ₂ | C ₃ |
| Fibra de sisal | 02:00 | 19,4 | 37,61 | 0,39 | 0,40 | 0,18 | 0,07 |
| | 09:23 | 8,17 | 12,44 | 3,84 | 0,46 | 1,39 | 0,53 |
| | 16:46 | 1,22 | 1,79 | 1,52 | 0,32 | 0,49 | 0,16 |
| Al-MCM-41 | 02:00 | 31,4 | 42,46 | 1,03 | 0,71 | 0,61 | 1,35 |
| | 09:23 | 6,96 | 9,66 | 7,66 | 2,12 | 1,93 | 0,84 |
| | 16:46 | 1,01 | 1,77 | 2,52 | 1,08 | 0,49 | 0,14 |
| NiAl-MCM-41 | 02:00 | 36,6 | 49,69 | 2,52 | 3,16 | 1,24 | 1,47 |
| | 09:23 | 4,46 | 6,58 | 5,09 | 10,76 | 0,94 | 0,24 |
| | 16:46 | 2,65 | 5,68 | 3,33 | 10,61 | 0,38 | 0,14 |

Foi observada uma maior composição molar para os tempos de reação de 2 e 9 minutos. Sendo evidenciados CO e CO₂ para 2 minutos e CH₄, H₂, C₂ e C₃ para 9 minutos.

Analisando a corrida de 2 minutos observa uma considerável produção de CO e CO₂ quando utilizado catalisador, principalmente impregnado com Níquel [12].

4. Conclusões

A partir da pirólise rápida foi possível estudar o rendimento dos produtos, bem como os componentes do teste térmico e catalítico.

5. Referências

- [1] BALASUNDRAM V., IBRAHIM N., KASMANI R. Md. R., ISHA R., HAMID M. K. A., HASBULLAH H., *Energy Procedia*, 142 (2017) 793 - 800.
- [2] BROEREN M. L. M., DELLAERT C. N. S., COK B., PATEL K. M., WORRELL E., SHEN L., *Journal of Cleaner Production*, 149 (2017) 818 - 827.
- [3] ADAM J., ANTONAKOU E., LAPPAS A., STOCKER M., NILSEN M. H., BOUZGA A., HUSTAD J. E., ØYE G., *Microporous and Mesoporous Materials*, 96 (2006) 93 -101.
- [4] BARBOSA F. S., SANTOS A. C. B., SILVA M. I. P., *Catalysis Today*, 98 (2004) 109 -113.
- [5] SILVA, M. L. P., Rio Grande do Norte, 2009.

- [6] RAMBO M. K. D., SCHMIDT F. L., FERREIRA M. M. C., *Talanta*, 144 (2015) 696 - 703.
- [7] SANTOS, R. P. de O.; Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. 2012.
- [8] HUANG, Y.; WEI, L.; JULSON, J.; GAO, Y.; ZHAO, X., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 111 (2015) 148 - 155.
- [9] CORTEZ L. A. B., LORA E. E. S., AYARZA J. A. C., *Biomassa no Brasil e no mundo – Biomassa para energia*, 1 (2009) 15.
- [10] AMUTIO M., LOPEZ G., ALVAREZ J., MOREIRA R., DUARTE G., NUNES J., OLAZAR M., BILBAO J., *Bioresource Technology*, 129 (2013) 512 - 518.
- [11] MARTINS A. F., DINIZ J., STAHL J. A., CARDOSO A. L., *Química Nova*, 30 4 (2017) 873 - 878.
- [12] ANDRADE M., PARRA J. B., HARO M., MESTRE A. S., CARVALHO A. P., ANIA C. O., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95 (2012) 31 - 37.
- [13] NAQVI S. R., UEMURA Y., YUSUP S. Bt, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106 (2014) 57 - 62.

ESFERAS RUGOSAS DE SÍLICA HÍBRIDA DE DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULA APLICADAS NA TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA

Iago William Zapelini, Laura Lorena da Silva, Dilson Cardoso*

Laboratório de Catálise, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil

**E-mail: dilson@ufscar.br*

Resumo

Através do método da microemulsão bicontínua, esferas rugosas de sílica híbrida contendo o cátion cetiltrimetilamônio (CTA⁺) ocluído foram preparadas, obtendo-se sítios básicos silóxi que foram aplicados como catalisadores na reação de transesterificação do acetato de etila com metanol. O teor de surfactante CTABr foi variado na proporção molar 0,2; 0,4 e 0,8 CTABr/TEOS. Com o aumento da quantidade de surfactante utilizado na síntese observaram-se menores diâmetros de partícula e maior rugosidade superficial das esferas de sílica, além de maiores áreas superficiais, diâmetros e volumes de poro. Esses resultados foram acompanhados de maiores conversões na reação de transesterificação, obtidos através do *turnover frequency* da reação, com valores em 67,1; 95,6 e 105,3 mol acetato / mol sítio . min⁻¹, respectivamente

Palavras chave: biodiesel, emulsão, silóxi, surfactante.

Abstract

By the bicontinuous microemulsion method, rugged hybrid silica spheres containing cetyltrimethylammonium cation (CTA⁺) inside the pores were synthesized, obtaining basic sites siloxy which were applied as catalysts in transesterification model reaction between ethyl acetate and methanol. The surfactant content used in the synthesis were varied in the ratios CTABr/TEOS 0.2, 0.4 and 0.8. With the increase of the amount of surfactant used in the synthesis, smaller particle diameters and greater surface roughness of the silica beads were observed, as well as larger surface areas, diameters and pore volumes. These results were accompanied by higher conversions in the transesterification reaction, obtained through the turn over frequency of the reaction, with values in 67.1; 95.6 and 105.3 mol acetate / mol site . min⁻¹ respectively

Keywords: biodiesel, emulsion, siloxy, surfactant.

1. Introdução

O biodiesel é um combustível renovável que pode ser obtido através da transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais. A reação de transesterificação pode ser catalisada por ácidos ou bases, porém a catálise básica permite a reação em condições mais brandas [1].

Processos homogêneos são atualmente aplicados na indústria, utilizando catalisadores solúveis no meio reacional, principalmente o metóxido de sódio. Diversos problemas decorrem da utilização de catalisadores homogêneos, como corrosão e impossibilidade de recuperação e reuso, encarecendo o processo de produção do biodiesel [1].

Nesse contexto, busca-se um catalisador heterogêneo ativo na reação de transesterificação. Um exemplo são óxidos básicos, como o óxido de cálcio; esse tipo de material, porém, sofre desativação devido a reações de carbonatação, o que é uma desvantagem desses catalisadores [1].

Resultados recentes mostraram que sílicas híbridas tal como sintetizadas, quando preparadas com surfactantes catiônicos, por exemplo o brometo de cetiltrimetilamônio, apresentam atividade catalítica na reação de transesterificação. Essa atividade é atribuída aos sítios $\equiv\text{SiO}^-$ que são formados pela presença do cátion orgânico [2].

A elevação da área específica de partículas de sílica permite aumentar a atividade catalítica, o que pode ser alcançado pelo aumento da porosidade e/ou pela diminuição do tamanho de partícula. Resultados obtidos na síntese de biovidros utilizando CTABr como surfactante mostraram maiores valores de área específica em teores de surfactante mais elevados [3]. Além disso, a presença de altos teores de surfactante durante a precipitação de partículas de sílica leva à diminuição de seu diâmetro médio [4].

Nesse contexto, surge a ideia de utilizar sílicas híbridas contendo mesoporos, produzindo-as em formato esférico, o que eleva sua área superficial e a exposição de seus sítios catalíticos. Além disso, através da técnica de microemulsão bicontínua, utilizando o sistema water-oil-water (WOW), podem ser criadas fendas na superfície das esferas, deixando-as com aspecto rugoso, aumentando a acessibilidade aos sítios [5].

Este trabalho visa avaliar o efeito do teor de surfactante CTABr nas propriedades catalíticas de esferas rugosas de sílica híbrida tal como sintetizadas durante a transesterificação do acetato de etila, como reação modelo para a transesterificação, verificando a influência do

surfactante na formação de rugosidades superficiais e na geração de sítios catalíticos $\equiv\text{SiO}^-$.

2. Experimental

A síntese dos catalisadores foi baseada no método apresentado em [5], através da técnica de microemulsão bicontínua no sistema água + etanol (EtOH): éter dietílico (EtOEt): CTABr. A composição molar da mistura de síntese foi de: 1 TEOS: 1,1 NH_3 : 30 EtOH: 15 EtOEt: X CTABr: 350 H_2O , onde o hidróxido de amônio foi usado para hidrólise do TEOS. Os catalisadores foram nomeados como: WSS 0.2 (X = 0,2), WSS 0.4 (X = 0,4) e WSS 0.8 (X = 0,8).

Inicialmente, uma mistura contendo água, NH_4OH , etanol e éter dietílico foi preparada. O surfactante CTABr foi então adicionado e a dispersão permaneceu em agitação durante 30 minutos a 30 °C para completa dissolução do surfactante. Em seguida, o TEOS foi gotejado e a mistura permaneceu em agitação durante 4 horas para precipitação da sílica. O catalisador em pó foi recuperado por filtração e lavado até pH constante. Os materiais resultantes foram secos em estufa a 50 °C.

Foram realizadas as técnicas de termogravimetria em atmosfera oxidante (ar), para quantificação do teor de CTA^+ ocluído e quantificação dos sítios catalítico, além da técnica de microscopia eletrônica de varredura que permitiu verificar o tamanho de partículas e a rugosidade superficial das sílicas híbridas. Para medidas de fisissorção de nitrogênio a 77K, as sílicas calcinadas a 550°C durante 4 h.

As dispersões aquosas contendo etanol e surfactante correspondentes a cada preparação foram caracterizadas por espalhamento de raios-X a ângulos pequenos (LNLS-Campinas-SP).

A avaliação catalítica foi conduzida através da reação modelo de transesterificação: a metanólise do acetato de etila. A cinética de reação foi realizada durante 70 min a 30 °C em um reator de vidro encamisado acoplado a banho termostático. Foi utilizada uma mistura reacional de proporção 6 mols de metanol : 1 mol de acetato de etila e os produtos foram quantificados por cromatografia gasosa.

3. Resultados e discussão

Na Figura 1 são mostradas as micrografias dos catalisadores preparados neste trabalho. Observa-se que o aumento do teor de surfactante usado na

síntese das partículas de sílica levou à maior rugosidade das mesmas, além da diminuição do tamanho de partícula médio (Tabela 1).

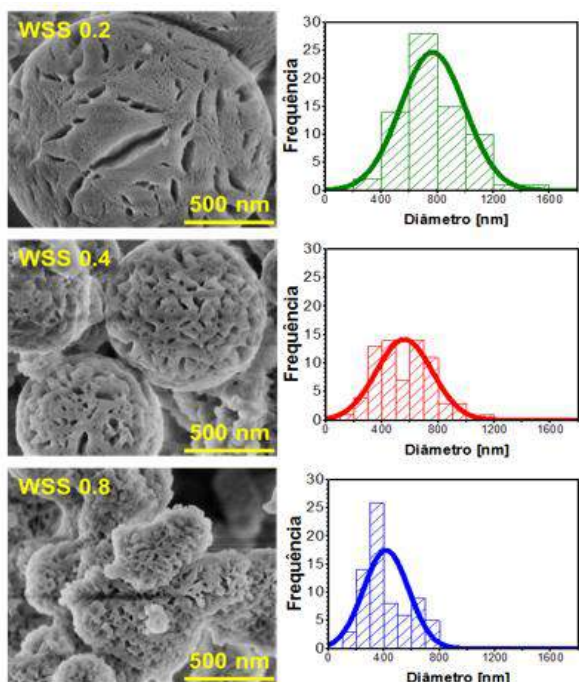


Figura 1. Micrografias obtidas no modo varredura das esferas de sílica híbrida preparadas e distribuição de tamanhos de partícula

Tabela 1. Diâmetros médios das esferas rugosas de sílica híbrida

| Catalisador | $d_{partícula}$ [nm] |
|-------------|----------------------|
| WSS 0.2 | 830 |
| WSS 0.4 | 540 |
| WSS 0.8 | 330 |

A diminuição do tamanho de partícula pode ser resultado da elevada concentração de surfactante no meio líquido, as quais levam à diminuição da mobilidade das partículas coloidais de sílica durante sua condensação, prejudicando seu crescimento [4]. Outro efeito é a adesão dos cátions CTA^+ na superfície das partículas de sílica, levando à estabilização da carga superficial, reduzindo a velocidade de crescimento das esferas [6].

As curvas de espalhamento de raios-X (Figura 2) mostram que com o aumento da concentração de CTABr nas dispersões aquosas, maiores intensidades de espalhamento são obtidas, o que é resultado do aumento do número de micelas no meio líquido. Esse efeito pode estar relacionado ao aumento da rugosidade superficial das esferas de sílica híbrida, devido à formação de *clusters* micelares. Resultados semelhantes foram relatados

na síntese de filmes de TiO_2 com surfactante CTABr [7].

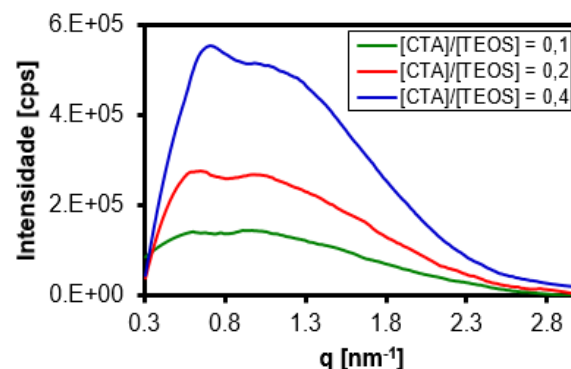


Figura 2. Curvas de espalhamento de raios-X a ângulos pequenos (SAXS) para as dispersões aquosas de CTABr e etanol utilizadas na preparação das esferas de sílica híbrida

Na Figura 3 são mostradas as isotermas de fisissorção de nitrogênio obtidas sobre as esferas rugosas calcinadas, as quais apresentam comportamento típico de material mesoporoso. Observa-se que as amostras preparadas com maior quantidade de CTABr apresentam histerese mais evidente nas curvas de dessorção, indicando menor uniformidade nos poros do material. Esse resultado está de acordo com o efeito observado nas micrografias da Figura 1, que mostraram um aumento na rugosidade na ordem $WSS\ 0.2 < WSS\ 0.4 < WSS\ 0.8$, resultando em superfícies com poros mais tortuosos.

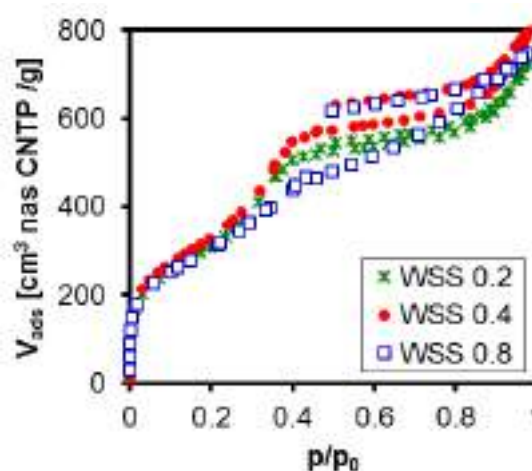


Figura 3. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K sobre as sílicas calcinadas

Com base na Figura 3 foram obtidos os parâmetros texturais da Tabela 2. Maiores áreas específicas, volume de mesoporos e diâmetro de poros foram observados para maiores

concentrações de surfactante. O maior diâmetro de poros pode ser atribuído ao aumento do número de agregação das micelas de CTABr em maiores concentrações de surfactante [8].

Tabela 2. Parâmetros texturais das esferas rugosas calcinadas obtidos via fisissorção de N₂

| Catalisador | S _{BET} [m ² /g] | V _{meso} [cm ³ /g] | d _{poro} [nm] |
|-------------|--------------------------------------|--|------------------------|
| WSS 0.2 | 1079 | 1,05 | 3,4 |
| WSS 0.4 | 1149 | 1,15 | 3,9 |
| WSS 0.8 | 1227 | 1,17 | 4,0 |

De acordo com [9], a sílica [CTA]-MCM-41 apresenta quatro regiões de perda de massa: a primeira corresponde à saída de água fisicamente sorvida, gerando uma perda de massa em torno de 7,3%, segue a segunda região, correspondente à maior perda de massa do material, devido à decomposição do surfactante via reações de Hoffman, com 36,5% de decréscimo na massa; aminas residuais são decompostas na terceira faixa, gerando 12,3% de perda de massa e por último, com cerca de 2% de perda, a desidroxilação dos grupos SiOH da estrutura do material. O mesmo perfil de perda de massa foi observado para os três catalisadores preparados (Figura 4), uma vez que se trata da mesma composição química do sólido, já que o etanol e o éter dietílico são vaporizados durante a síntese e secagem dos materiais.

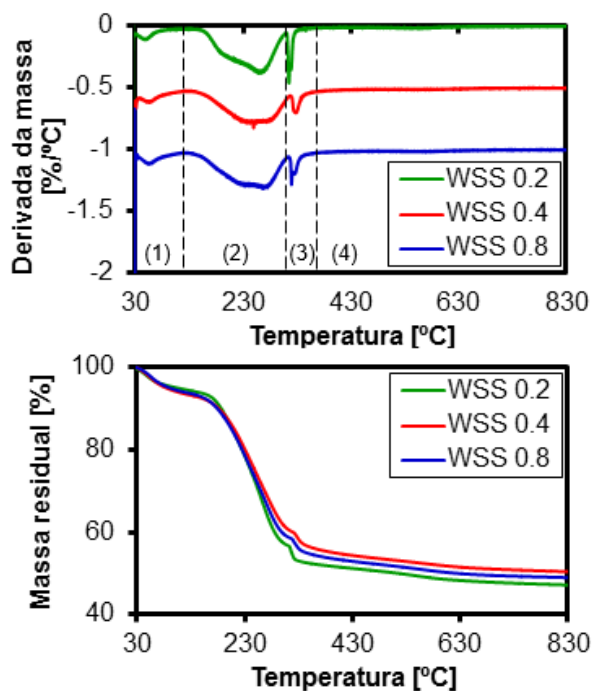


Figura 4. Termogramas das sílicas híbridas obtidas em atmosfera oxidante com suas respectivas regiões de perda de massa (1) dessorção de água,

(2) decomposição do surfactante, (3) decomposição de aminas residuais e (4) desidroxilação

Com base na perda de massa relativa à decomposição do surfactante, na Tabela 3 estão apresentadas as quantidades de CTA⁺ por SiO₂ ocluído na estrutura das sílicas híbridas, o que corresponde à quantidade de sítios catalíticos de cada material, uma vez que cada cátion compensa uma carga do sítio ≡SiO⁻. Observa-se que os valores não diferiram muito no material final, apesar de se elevar bastante a quantidade de surfactante utilizado na síntese.

Tabela 3. Quantificação da fração molar de CTA⁺ ocluído nos catalisadores preparados

| Catalisador | [CTA ⁺]/[SiO ₂] (a) |
|-------------|---|
| WSS 0.2 | 0,19 |
| WSS 0.4 | 0,17 |
| WSS 0.8 | 0,18 |

O resultado da tabela anterior mostra que o CTABr tem papel na diminuição do tamanho de partícula, pois apesar do aumento da quantidade de micelas no meio líquido, não foi observada maior quantidade de surfactante retido na sílica. Isso permite inferir que o excesso de surfactante na forma micelar que permanece na fase aquosa impede o crescimento das partículas.

Na Figura 5 são mostradas as curvas de conversão obtidas na cinética da transesterificação do acetato de etila. Observa-se que para todos os tempos de reação, as conversões aumentam na seguinte ordem: WSS 0.2 < WSS 0.4 < WSS 0.8.

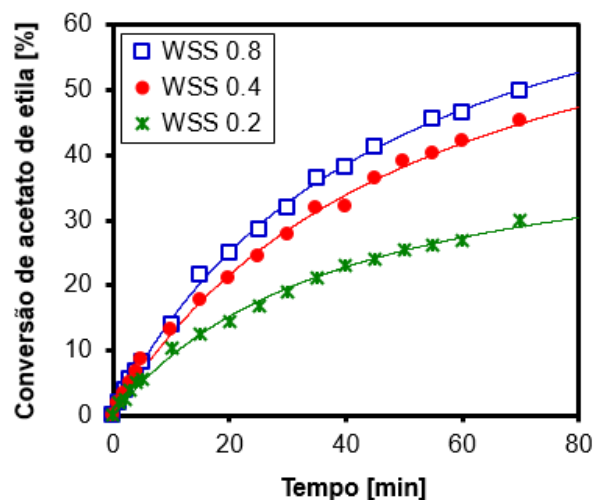


Figura 5. Conversões de acetato de etila obtidas na reação modelo de transesterificação

Uma curva hiperbólica da forma $y = a.x/(x+b)$ foi utilizada para ajustar os dados experimentais da figura anterior, com $R^2 > 0,99$. A taxa inicial de reação foi então obtida e é mostrada na Tabela 3. Maiores valores de taxa de reação foram observados quando o teor de CTABr na síntese foi maior. Conhecendo-se a quantidade de sítios catalíticos, foram calculados os valores de *turnover frequency* iniciais ($TOF|_0$) os quais também são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Taxas iniciais de reação $(dX/dt)|_0$ e *turnover frequency* no tempo zero $TOF|_0$ para os três catalisadores avaliados

| Catalisador | $(dX/dt) _0$ [%/min] | $TOF _0$ [min^{-1}] |
|-------------|----------------------|-------------------------|
| WSS 0.2 | 1,1 | 67,1 |
| WSS 0.4 | 1,5 | 95,6 |
| WSS 0.8 | 1,8 | 105,3 |

Conhecendo-se os valores de $TOF|_0$, as variáveis que podem influenciar a atividade catalítica específica dos sítios são a qualidade do sítio (força básica) e a sua acessibilidade. No caso da força dos sítios, nos três catalisadores preparados os sítios são idêntivos, correspondentes aos ânios silóxi compensados por CTA^+ (Figura 6); portanto, a força dos sítios não é uma variável para explicar os diferentes valores de $TOF|_0$ obtidos.



Figura 6. Esquema da geração do sítio catalítico básico silóxi através da compensação de carga pelo cátion CTA^+ proveniente do surfactante

Com relação à acessibilidade dos sítios, no caso das sílicas híbridas os poros encontram-se ocluídos pelo surfactante, e, portanto, a atividade catalítica se deve aos sítios catalíticos na superfície externa dos catalisadores. Os resultados da Tabela 1 mostraram uma diminuição do diâmetro de partícula; em menores tamanhos de partícula há menores resistências à transferência de massa externa durante a reação catalítica e, portanto, maiores conversões são obtidas.

Na Figura 7 é mostrada a relação entre o $TOF|_0$ de cada catalisador e seu diâmetro de partícula. Através do coeficiente R^2 da reta ajustada infere-

se que os valores de $TOF|_0$ maiores foram obtidos devido ao menor diâmetro dos catalisadores preparados com maiores teores de CTABr, os quais possuem sítios de superfície externa mais acessíveis durante a reação de transesterificação, havendo um incremento de 57% no $TOF|_0$ do catalisador WSS 0.8 com relação ao catalisador WSS 0.2. Além disso, a maior rugosidade superficial obtida com maiores quantidades de CTABr também é um fator que contribui para a ordem de atividade catalítica obtida.

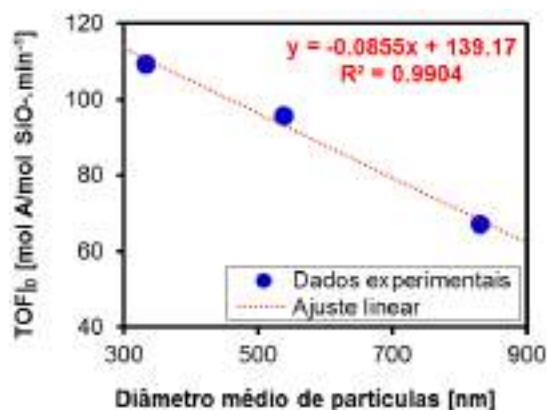


Figura 7. Relação entre os valores de *turnover frequency* iniciais ($TOF|_0$) e os diâmetros médios de partícula dos catalisadores avaliados

4. Conclusões

Neste trabalho foram sintetizadas esferas rugosas de sílica híbrida através da microemulsão com CTABr. Para maiores valores de CTABr houve formação de partículas mais rugosas e com menor tamanho de partícula. Os resultados de avaliação catalítica mostraram maiores taxas de reação e *turnover frequencies* para os catalisadores preparados com maiores teores de CTABr, o que foi atribuído à menor limitação por transferência de massa externa obtida em catalisadores de menor diâmetro de partícula.

5. Agradecimentos

A FAPESP (processo n. 2016/21033-2) e a CAPES pelo auxílio financeiro.

6. Referências

- [1] J. M. Gómez, M. D. Romero, V. Callejo. *Catalysis Today*, 218 (2013) 143.
- [2] L. Martins, T. J. Bonagamba, E. R. de Azevedo, P. Bargiela, D. Cardoso. *Applied Catalysis A*, 312 (2006) 77.
- [3] S. Shih, Y. Lin, L. V. P. Panjaitan, D. R. M. Sari. *Materials*, 9 (2016) 58.

- [4] S. Nagamine, K. Kurumada, M. Tanigaki. *Advanced Powder Technology*, 12 (2001) 145.
- [5] X. Du, J. He. *Langmuir*, 26 (2010) 10057.
- [6] H. Katepalli "*FORMATION AND STABILITY OF EMULSIONS: EFFECT OF SURFACTANT-PARTICLE INTERACTIONS AND PARTICLE SHAPE*" (2014). *Open Access Dissertations. Paper 295*.
- [7] J. Medina-Valtierra, C. Frausto-Reyes, S. Calixto, P. Bosch, V. H. Lara. *Materials Characterization*, 58 (2007) 233.
- [8] M. Tornblom, U. Henriksson, M. Ginley. *Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 7041.
- [9] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu. *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 6525.

OXIDOS DE ZINC Y COBALTO RECICLADOS DE PILAS Y BATERÍAS ION-LI COMO CATALIZADORES PARA EL DESPOLIMERIZACION DE PET

Cynthia Fuentes, Carla Marcoccia, María Gallegos, Darío Moyano, Guillermo López, Miguel A. Peluso y Jorge Sambeth*

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” CINDECA (UNLP, CCT CONICET LA PLATA) 47 Nro. 257 (1900) La Plata, Argentina

**E-mail: sambeth@quimica.unlp.edu.ar*

Resumen

Zn proveniente de pilas alcalinas agotadas y Co de los cátodos de las baterías ión-Li fueron reciclados para sintetizar ZnO (RZnO) y Co₃O₄ (RCoO), respectivamente. Asimismo, se preparó otro sólido mediante molienda (2.5% p/p de Co₃O₄/ZnO, denominado Co/RZnO). Los sólidos se caracterizaron por área superficial BET, DRX y espectroscopia IR. Las muestras se usaron en la reacción de despolimerización de PET (botellas de agua) en el monómero bis (2-hidroxietyl) tereftalato (BHET) mediante glicólisis (196 °C, 2 h). Los resultados mostraron que el catalizador que produjo la mayor cantidad de BHET fue Co/RZnO. Esta mejor actividad podría estar asociada a la presencia de iones Zn⁺² en sitios tetraédricos, la coordinación de iones Co en sitios tetraédricos y octaédricos, y los defectos superficiales en la estructura cristalina.

Palabras clave PET, Baterías Agotadas, Despolimerización, Glicolisis.

Abstract

Zn and Co from spent alkaline and lithium-ion batteries were recycled to synthesize ZnO (RZnO) and Co₃O₄ (RCoO), respectively. At the same time, other solid was prepared by milling (2.5% w/w Co₃O₄/ZnO, called Co/RZnO). The solids were characterized by XRD, FTIR and BET surface area. The samples were used in the depolymerisation reaction of PET (water bottles) to the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) via glycolysis (196 °C, 2 h). The results showed that the catalyst that yielded the highest amount of BHET was Co/RZnO. We suggest that the tetrahedral Zn⁺² ion, octahedral and tetrahedral Co ion coordination and superficial defects in the crystal structure could be the reason of the best performance.

Keywords: PET, Spent Batteries, Depolymerisation, Glycolysis.

1. Introducción

El reciclado de PET se ha convertido en un tema de gran importancia debido a la creciente tendencia de su empleo tanto en botellas y envases, sumado a que su materia prima es un recurso no renovable y no son biodegradables[1].

El reciclado terciario de botellas de agua de PET vía glicólisis, involucra la inserción de un diol, como etilenglicol (EG), mediante reacciones de transesterificación entre el diol y los grupos éster del PET para producir oligómeros y/o monómeros. Uno de los productos principales es el monómero bis-(2-hidroxietil)tereftalato (BHET) que puede ser fácilmente utilizado en la producción de PET virgen [2]. La glicólisis se lleva a cabo en un rango de temperatura comprendido entre 180-240°C, en exceso del glicol y en presencia de catalizadores, tales como acetatos de Zn y Co, óxidos y espinelas de Mn, Co y Zn, debido a que el metal es el responsable de activar al grupo carbonilo del éster de la cadena de PET para que se lleve a cabo la despolimerización [3].

Por otro lado, las baterías de ion-Li (LIBs) son utilizadas como fuente de energía en pequeños dispositivos portátiles y vehículos eléctricos. El crecimiento del uso de estas baterías lleva a un elevado número de residuos (tóxicos y peligrosos), resultando imprescindible el reciclado de las mismas para la preservación del medio ambiente y la recuperación de recursos de valor.

El material catódico es la parte más cara de las baterías y consiste en un óxido de Li, generalmente de la forma LiMO_2 donde M es generalmente Co. La recuperación del Cobalto es muy importante debido a que es un recurso no renovable de alto valor económico, ampliamente demandado para la fabricación del LIBs y que a su vez resulta útil en materiales catalíticos.

Por último, el consumo de baterías alcalinas y de Zn/C ha aumentado en los últimos años, por lo tanto su disposición final representa un problema ambiental cada vez mayor. Representan un residuo peligroso debido a los metales presentes en ellas. El Zn está presente tanto en pilas alcalinas como de Zn/C y su reciclaje es interesante desde el punto de vista ambiental y económico. De acuerdo con la Bolsa de Metales de Londres (LME), el precio del zinc en julio de 2017 fue de \$2,8 por Kg (EE. UU.). Se han propuesto varios procesos para el reciclaje de pilas agotadas, como los métodos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. La hidrometalurgia tiene algunos beneficios: bajo costo de instalación, la posible recuperación de

lixiviados y la disminución de la contaminación del aire[4].

Este trabajo tiene como objetivo el de evaluar una serie de óxidos obtenidos del reciclado de residuos electrónicos como catalizadores en la glicólisis de PET en función de la producción de BHET. Asimismo, tiene la finalidad de analizar la valorización de corrientes de residuos en nuevos procesos tecnológicos.

2. Experimental

2.1. Preparación de catalizadores

Síntesis de RZnO. Pilas alcalinas de diferentes tamaños fueron desmanteladas manualmente separándose cátodo y ánodo. El ánodo, que contiene Zn, ZnO y KOH, fue lavado con agua destilada y disuelto con H_2SO_4 biogenerado[4,5] a 60°C por 2 h con agitación constante. Se utilizó una relación sólido/líquido de 0.04 g mL⁻¹. Luego, se agregó a la solución lixiviada 100 mL de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.100M (Anhydrous 99%), con agitación durante 1 h a 30°C. El producto final fue filtrado, secado a 120°C durante 24h y calcinado en corriente de aire a 500°C por espacio de 2 h.

Síntesis de RCoO. El óxido de Co fue obtenido a partir del reciclado de LIBs. Para ello, celdas de baterías de notebooks fueron descargadas completamente y a continuación sus componentes internos fueron separados. El material catódico retirado de las celdas (LiCoO_2) fue sometido a una lixiviación ácida utilizando una solución de ácido sulfúrico biogenerado [4,5] y H_2O_2 . De esta forma se obtuvo una solución conteniendo Li^+ y Co^{+2} . Posteriormente se agregó un exceso de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ con el objetivo de precipitar oxalato de cobalto. El sólido obtenido fue lavado, secado y finalmente, calcinado a 500°C (2h en corriente de aire) obteniendo así el óxido de cobalto (RCoO).

Síntesis de Co/RZnO. Se preparó un óxido mixto utilizando el RZnO reciclado de pilas alcalinas y RCoO recuperado de baterías de notebook. La técnica de preparación utilizada fue la molienda mecánica, mediante el uso de un molino vibratorio horizontal Retsch (MM2), con cilindros y bolas de acero inoxidable (volumen 8cm³, diámetro de la esfera 5mm). Se molió en aire a una frecuencia de 30MHz, durante 16 h y con una carga de 2,5% p/p de RCoO como dopante.

Los sólidos fueron caracterizados por DRX, espectroscopia FTIR y Superficie Específica BET.

2.2 Reacción de glicólisis, extracción y

purificación del monómero.

Se trabajó con PET triturado proveniente de una botella de agua. La reacción de glicólisis de PET con etilenglicol (EG) se llevó a cabo en un reactor de vidrio de tres bocas operando a reflujo a presión atmosférica y temperatura controlada de 196°C con una velocidad de agitación de 350 rpm.

A partir de ensayos previos se determinó un tiempo de reacción de 2 h para evaluar la reacción. Se utilizaron 2 g de PET con relaciones PET/CATALIZADOR y PET/EG de 100:1 y 1:8, respectivamente. Finalizado el tiempo de reacción se dejó enfriar el reactor hasta temperatura ambiente y se agregaron 60 mL de agua destilada hirviendo manteniendo la temperatura a 90°C y agitación durante 60 min para disolver el monómero en la fase acuosa. A continuación, se agregaron 40 mL de agua destilada hirviendo y para la extracción del monómero se realizaron 2 filtraciones sucesivas en caliente (Munkutell, filtro de microfibra de vidrio MG-C 1.2 µm y 0,7 µm). El filtrado final que contiene producto, EG y catalizador, fue almacenado a 4°C durante 16 h con el objetivo de cristalizar el monómero. Después de filtrarlo, el mismo fue lavado con agua destilada fría y secado a 60°C hasta alcanzar un peso constante. Se definió a la producción de BHET de acuerdo a la masa de BHET producido respecto de la masa de PET empleada:

$$\%BHET = \frac{m_{BHET}}{m_{PET}} \frac{P_{MPET}}{P_{MBHET}} \quad (1)$$

Siendo m_{PET} es la masa de PET empleada para la reacción (2 g), m_{BHET} es la masa de BHET producida P_{MPET} y P_{MBHET} son los pesos moleculares de PET (su unidad repetitiva 192 g mol⁻¹) y BHET (254 g mol⁻¹). El producto obtenido fue analizado por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se resumen los resultados de la caracterización de los sólidos reciclados. En la Figura 1 se muestran los resultados de la espectroscopia FTIR de los catalizadores.

Tabla 1. Resultado de la Caracterización de los catalizadores

| Sólido | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _{poro} (cm ³ g ⁻¹) | Fase |
|---------|---|---|---|
| RCoO | 14 | 0,07 | Espinel Co ₃ O ₄ , cúbica |
| RZnO | 31 | 0.18 | wurzita |
| Co/RZnO | 26 | 0.12 | wurzita |

En el sólido RCoO se detectan bandas alrededor de 565 y 665cm⁻¹ correspondientes a la tensión Co-O (Figura 1.a). Estas bandas son asignadas a Co³⁺ en sitios octaédricos y Co²⁺ con coordinación tetraédrica [6]. De acuerdo con Lenglet et al. [7] la presencia de estas dos bandas están asociadas a una mayor cantidad de CoO en la espinela. En la muestra RZnO (Figura 1.b) y en la Co/RZnO (Figura 1.c) se observa una banda ubicada a 422 y a 444 cm⁻¹, respectivamente, que se atribuye a los estiramientos Zn-O de acuerdo a Xiong et al. y Devi [8, 9]. La banda a 617 cm⁻¹ presente en el espectro del sólido Co/RZnO (Figura 1.c) podría asignarse a vibraciones de enlaces Co-O en CoO₆, mientras que la banda a 669 cm⁻¹ corresponde a Co²⁺ en sitios tetraédricos. Chithra et al. [10] señalan que el corrimiento de las bandas de Zn y Co es un indicio de la sustitución de Co en la red de ZnO. La incorporación de Co²⁺ en la red cristalina de ZnO (wurzita) es factible dado que sus radios iónicos son comparables, 0.56 Å el ión Co²⁺ y 0.60 Å en el caso del Zn²⁺.

Finalmente, en todos los sólidos se observa una señal entre 1100 y 1200 cm⁻¹ asignada a la vibración de SO₄²⁻, proveniente del ácido utilizado para la lixiviación.

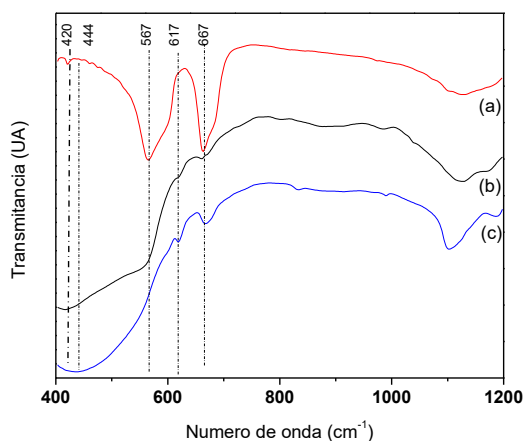


Figura 1. Espectro FTIR de los sólidos reciclados; (a) RCoO, (b) RZnO, (c) Co/RZnO

En la Figura 2 se pueden los resultados de la performance de los catalizadores en la despolimerización del PET. Como se aprecia el catalizador dopado con Co muestra la mejor producción de monómero BHET. La producción de monómero está asociada a la interacción entre el metal y el grupo carbonilo del éster. De acuerdo con Imran et al. [11] la despolimerización mejora en función de la fuerza ácida y de la estructura del cristal. En este sentido señala que la presencia de cationes en sitios octaédricos y tetraédricos, como es el caso del RCoO y Co/RZnO, favorece la reacción. Por otro lado, la mejor actividad del RZnO frente al RCoO podría ser debido a la mayor cantidad de defectos estructurales determinados por Gallegos [4] al estudiar los sólidos por aniquilación de positrones, coincidiendo con los resultados de Pala [12], quien analizó por DOS la sustitución de diferentes cationes en el ZnO encontrando que el Co tiende a ocupar la superficie originando defectos, lo cual podría modificar el entorno de Zn y mejorar la reacción de despolimerización.

En la Figura 3 se observan los espectros de FTIR de los monómeros purificados. En general, se detectan la presencia de bandas similares en todos los casos correspondientes; grupo $-OH$ a 3450 cm^{-1} y 1135 cm^{-1} ; C-O del éster, estiramiento C=O a 1715 cm^{-1} ; C-H alquílico a 2879 cm^{-1} y 2954 cm^{-1} y C-H aromáticos a $1411\text{-}1504\text{ cm}^{-1}$.

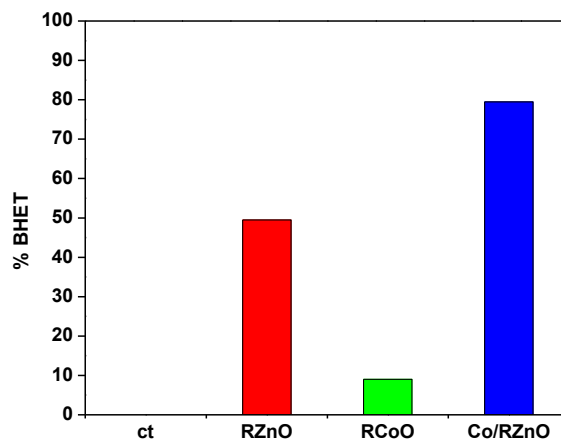


Figura 2. Actividad catalítica de los sólidos reciclados

Estos resultados indican la presencia del grupo éster y el anillo aromático en la estructura del producto.

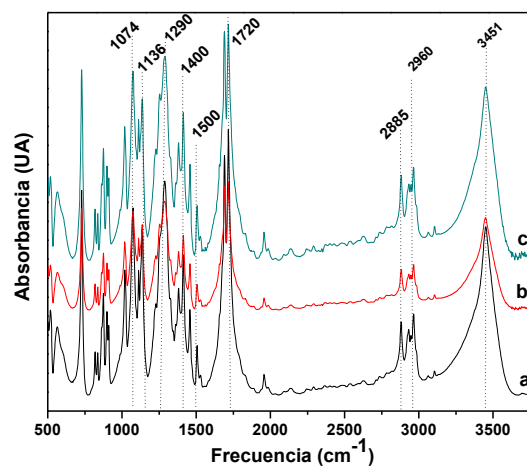


Figura 3. Espectros FTIR de los monómeros. a: BHET comercial, b: BHET obtenido por la glicólisis con RZnO y c: BHET obtenido por la glicólisis con Co/RZnO.

La estructura química de los productos fue analizada por RMN de 1H y ^{13}C . Los espectros de 1H y ^{13}C , en las Figuras 4y 5, indican sólo la formación del monómero BHET. 1H (600M Hz, DMSO- d_6) δ_H 8,14 (s, 4H, protones aromáticos), δ_H 4,98 (s, 2H, $-OH$ terminal), δ_H 4,3 (t, 4H, $-CH_2$ cerca de grupo $-COO-$), y δ_H 3,7 (t, 4H, $-CH_2$ cerca de $-OH$ terminales). En los espectros de ^{13}C (150M Hz, DMSO- d_6) los picos δ_C 59,4, δ_C 62,5, δ_C 129,9, δ_C 134,2 y δ_C 165,6 ppm representan el esqueleto de carbono de la estructura química del BHET.

Como síntesis puede decirse que la sustitución de Co en la red de ZnO (wurzita) favorece la

despolimerización del PET con una alta producción del monómero BHET. Por otro lado, se ha logrado un importante objetivo tecnológico de valorizar corrientes de residuos en nuevos procesos con la consiguiente disminución del impacto ambiental.

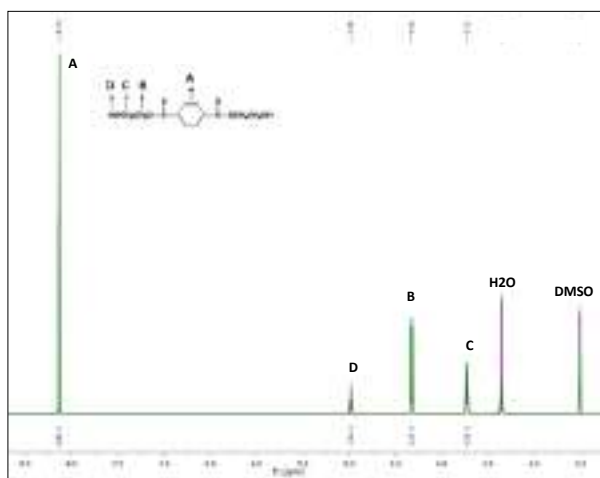


Figura 4. Espectros ^1H RMN de los monómeros obtenidos en la glicólisis con RZnO (verde) y Co/RZnO (violeta).

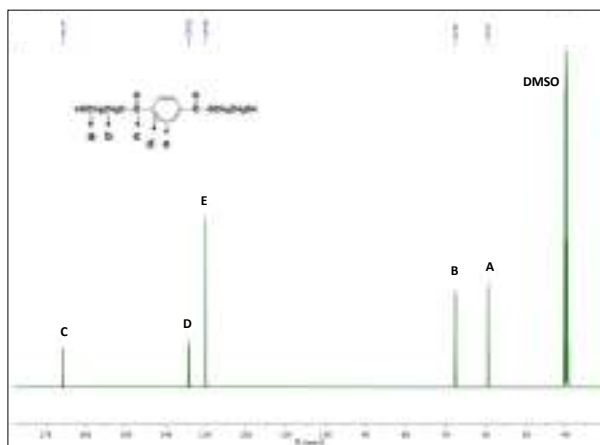


Figura 5. Espectros ^{13}C RMN de los monómeros obtenidos en la glicólisis con RZnO (verde) y Co/RZnO (violeta).

4. Conclusiones

Se prepararon una serie de catalizadores a partir de metales reciclados de pilas alcalinas y baterías de notebook, Zn y Co respectivamente. A partir de la lixiviación y su recuperación como oxalatos se calcinaron a 500°C obteniéndose los dos óxidos RZnO y RCoO, que junto a un sólido mixto preparado por molienda Co/RZnO, fueron evaluados en la despolimerización de PET. Los resultados de la caracterización señalan la formación de la fase wurzita en los sólidos con

RZnO y Co/RZnOy de la fase Co_3O_4 en el reciclado de la batería. El análisis de la producción del monómero BHET, mostro que el RZnO dopado con el RCoO muestra la mejor performance. Esta estaría asociada a la presencia de cationes en posiciones tetraédricas y octaédricas y a una mayor cantidad de defectos estructurales que mejorarían la acidez y por lo tanto la capacidad de interacción metal-carbonilo del éster. Los resultados demuestran que dos corrientes de residuos podrían ser utilizadas como nuevas materias primas cerrando el ciclo de vida de pilas, baterías y plásticos.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de La Plata, al CONICET y MINCYT por el financiamiento.

6. Referencias

- [1] M. Khoonkari, A. H. Haghghi, Y. Sefidbakht, K. Shekoochi, A. Ghaderian, "Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts," vol. 2015, 2015.
- [2] H. Wang, Y. Liu, Z. Li, X. Zhang, S. Zhang, Y. Zhang, *Eur. Polym. J.*, 45 (2009) 1535.
- [3] L. Bartolome, M. Imran, B. G. Cho, W. A. Al-masry, D. H. Kim, "Recent Developments in the Chemical Recycling of PET," 2012.
- [4] M. V. Gallegos, Tesis Doctoral UNLP 2017.
- [5] C. Marcoccia, J. Sambeth, H. Thomas M.A. Peluso *Procc. XX CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS* Argentina 2017.
- [6] C. Tanga, C. Wang, Sh. Chien, *ThermochimicaActa* 473 (2008) 68.
- [7] M. Lenglet, J. Lopitiaux, L. Terrier, F. Chartier, J.E Koenig, P. Nkeng, G. Poillerat *J. Physique iv* 3 (1993) 477.
- [8] G. Xiong, U. Pal, J. Serrano, *J. Appl. Phys.* 101, (2007) 24317
- [9] P. Devi, A. S. Velu, *J TheorApplPhys* 10 (2016) 233.
- [10] M. Chithra, K. Pushpanathan, M. Loganathan, *Materials Manufacturing Processes*, 29, (2014) 771.
- [11] M. Imran, D. Kim, W. Al-Masry, A. Mahmood, A. Hassan, S. Haider, S. Ramay *Polymer Degradation Stability* 98 (2013) 904
- [12] R. Pala, H. Metiu, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 8617

SÍNTESE DE CATALISADOR DE SÍLICA TERMICAMENTE ATIVADA POTÁSSICA A PARTIR DE GARRAFAS PET PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS

Lucas Rodrigues da Silva^{a,*}, Robert Newton da Silva Henriques Magalhães^b e Manuela Pedra Cardoso^a

^aGPIQ-Grupo de Pesquisa e Inovação em Química/Departamento de Química/Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Salvador, Brasil.

^bGPMAC-Grupo de Pesquisa em Materiais e Catálise/Departamento de Química/Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Salvador, Brasil.

*E-mail: silva.lucasrodrigues@hotmail.com

Resumo

Sintetizou-se carbonato de potássio a partir da reutilização de garrafas de politereftalato de etileno coloridas e incolores. O carbonato de potássio foi suportado em sílica gel e caracterizados por difração de raios-X, em seguida, utilizados como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação de óleos e gorduras residuais. Para comparação, também foi realizada a transesterificação heterogênea de óleo de soja *in natura* e a transesterificação homogênea convencional de óleos residuais e *in natura*. Os biodieseis obtidos nas reações de transesterificação foram purificados, secos e caracterizados por massa específica, viscosidade cinemática, pH, pureza e teor de umidade. A síntese do carbonato de potássio a partir de garrafas de politereftalato de etileno foi efetiva, proporcionando a reciclagem química desse resíduo urbano comum. A partir da transesterificação heterogênea foram obtidos maiores rendimentos em relação à transesterificação homogênea, em especial na conversão de óleos e gorduras residuais. Além disso, com a transesterificação heterogênea, os gastos com purificação dos biodieseis obtidos foram menores. Portanto, a transesterificação heterogênea de óleos e gorduras residuais mostrou-se viável, além de concordante com muitos princípios da filosofia da Química Verde, como a utilização de matérias primas renováveis e a reutilização de resíduos.

Palavras chave: Biodiesel, Óleos e gorduras residuais, Transesterificação, Catálise Heterogênea, Química Verde.

Abstract

Potassium carbonate was synthesized from the reuse of colored and colorless polyethylene terephthalate bottles. The potassium carbonate was supported on silica gel and characterized by X-ray diffraction and were used as heterogeneous catalysts in transesterification reactions of residual oils and fats. For comparison, heterogeneous transesterification of soybean oil *in natura* and conventional homogeneous transesterification of residual and *in natura* oils were also performed. The biodiesols obtained in the transesterification reactions were purified, dried and characterized by specific mass, kinematic viscosity, pH, purity and moisture content. The synthesis of potassium carbonate from polyethylene terephthalate bottles was effective, providing the chemical recycling of this common urban waste. From the heterogeneous transesterification, higher yields were obtained in relation to the homogeneous transesterification, especially in the conversion of residual oils and fats. Moreover, with the heterogeneous transesterification, the expenses with purification of the obtained biodiesel were smaller. Therefore, the heterogeneous transesterification of residual oils and fats proved to be viable, in addition to being consistent with many principles of the Green Chemistry philosophy, such as the use of renewable raw materials and the reuse of waste.

Keywords: Biodiesel, Residual Oils and Fats, Transesterification, Heterogeneous Catalysis, Green Chemistry.

1. Introdução

Os combustíveis fósseis, em especial os provenientes do petróleo, são, atualmente, os recursos energéticos básicos para a sociedade industrial [1]. Nesse contexto, recursos que levaram milhares de anos para serem produzidos são queimados de forma desproporcional e sem controle. Com isso, surge a necessidade da utilização de matrizes energéticas renováveis, de forma a evitar crises energéticas tais como a crise do petróleo da década de 1970 [2].

Aliadas ao âmbito energético estão as questões ambientais, difundidas com mais intensidade a partir da conferência de Estocolmo, em 1972. O desenvolvimento sustentável tornou-se o grande objetivo mundial, de forma a aliar progresso, qualidade de vida e segurança do meio ambiente [3].

Com o intuito de solucionar tais problemas, os biocombustíveis ganham cada vez mais espaço como formas alternativas de geração de energia, principalmente por serem renováveis e menos impactantes ao meio ambiente [4]. Desta forma, o biodiesel recebe destaque no cenário dos biocombustíveis por assemelhar-se fisicamente ao diesel (derivado de petróleo mais consumido no mundo), sendo mais vantajoso que esse combustível fóssil em calor de combustão, ponto de fluidez, viscosidade cinemática, estabilidade à oxidação, lubrificidade, entre outros aspectos [5].

Atualmente, algumas das principais matérias primas do biodiesel produzido no Brasil são os óleos de soja, girassol, canola e milho. Algumas das desvantagens da utilização desse tipo de óleo estão relacionadas ao desmatamento de áreas florestais para plantio das oleaginosas e ao desvio de produtos e terras que poderiam ser empregadas para a produção de alimentos, o que, em longo prazo, pode provocar escassez e encarecimento dos mesmos [6].

Nesse contexto, uma alternativa é a utilização de óleos e gorduras residuais (OGR) como matérias primas. Quando comparada à utilização de óleos vegetais *in natura*, a utilização de OGR não requer a etapa de extração do óleo do vegetal, apresenta menor custo de produção e oferece um destino adequado a um material que, em geral, é descartado de maneira inadequada e contamina rios, solos, lençóis freáticos e, conseqüentemente, a biota presente nesses ecossistemas [7].

Entretanto, óleos residuais apresentam maior teor de ácidos graxos livres quando comparados com os mesmos tipos de óleo antes do uso. O que é decorrência das reações de oxirredução que

ocorrem durante o processo de fritura[8]. Esse fator pode tornar difícil a obtenção de biodiesel a partir da catálise básica homogênea convencional, devido a formação de sabão [2].

Dessa forma, faz-se necessário um tratamento prévio desse tipo de óleo ou o emprego de condições mais energéticas em um procedimento de catálise ácida [4]. Uma possível alternativa para o problema citado acima é a utilização de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel a partir de óleo residual.

A literatura relata a possibilidade da utilização do politereftalato de etileno (PET) na produção de um catalisador heterogêneo para a reação de transesterificação, denominado Sílica Termicamente ativada Potássica Calcinada, (STPC)[5]. O emprego do PET nesse processo é atrativo por propiciar a reutilização de materiais à base desse polímero e devido à alta produção mundial do mesmo [9].

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo o reaproveitamento de materiais à base de PET para a produção de um catalisador STPC e sua utilização na transesterificação metálica heterogênea de óleos e gorduras residuais.

2. Experimental

Primeiramente, garrafas de politereftalato de etileno (incolores e coloridas) foram lavadas com água, sabão e álcool comercial e cortadas em pequenospedaços. Em seguida, o PET pré-tratado foi submetido à hidrólise alcalina com solução de hidróxido de potássio a 7,5 mol/L [10].

O PET que não reagiu foi removido por filtração. Ao filtrado, adicionou-se solução de ácido sulfúrico a 50% v/v e o sólido obtido foi isolado por filtração. Este sólido foi dissolvido em solução aquosa de hidróxido de potássio e a mistura foi seca a 150°C [5]. Em seguida, o sólido obtido foi calcinado em mufla a 750°C por 6 horas e o hidróxido de potássio presente foi extraído utilizando-se metanol. O material obtido foi utilizado como fase ativa do catalisador STPC. Para isso, a fase ativa foi impregnada em sílica gel termicamente ativada na proporção de 30:70, em massa, com metanol sob refluxo e agitação por 12 horas. Posteriormente, a mistura foi filtrada e o sólido foi seco a 80°C por 20 horas e calcinado a 450°C por 4 horas [5].

A caracterização do catalisador STPC, da fase ativa do suporte catalítico foi realizada a partir de difração de raios-X (DRX). Posteriormente, óleos e gorduras residuais e óleos vegetais *in natura* foram submetidos à transesterificação metálica heterogênea com o catalisador STPC. Após o

tempo reacional, o catalisador foi recuperado por decantação, enquanto o metanol excedente foi separado da fase oleosa por rota- evaporação.

Por fim, o biodiesel foi separado do glicerol por decantação, purificado através de lavagens com água morna e seco[5].

Para efeitos de comparação, os mesmos óleos e gorduras residuais e óleos vegetais *in natura* foram submetidos à transesterificação metílica homogênea com hidróxido de potássio. Nesse caso, após o tempo reacional, o biodiesel obtido foi separado do glicerol por decantação, lavado com uma solução ácida, uma solução salina e água destilada e, por fim, seco [11].

Os biodieseis sintetizados e as matérias primas utilizadas foram caracterizados por viscosidade cinemática, massa específica, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, cromatografia em camada delgada comparativa e teor de umidade[2].

3. Resultados e discussão

Os espectros de DRX obtidos para a fase ativa do catalisador STPC indicam que foi possível a obtenção de carbonato de potássio a partir de garrafas PET incolores e coloridas. Além disso, tais espectros assemelham-se ao difratograma de raios-X de uma amostra de carbonato de potássio padrão, como pode ser observado na Figura 1.

Os picos destacados com (*) são indicativos da presença de carbonato de potássio (JCPDS 0013250), evidenciando a obtenção do catalisador STPC.

Diferentemente do óleo de soja *in natura*, os óleos e gorduras residuais utilizados apresentaram sólidos em suspensão e precisaram ser filtrados. Além disso, o OGR utilizado apresentava aspecto turvo.

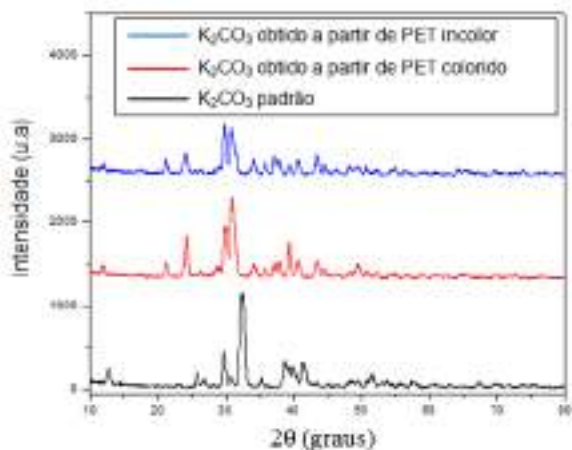


Figura 1. Difratogramas de raiosX de carbonato de potássio obtido a partir de PET incolor,

carbonato de potássio obtido a partir de PET colorido e carbonato de potássio padrão.

Após a impregnação de carbonato de potássio em sílica gel termicamente ativada, filtração e calcinação, foi obtido um sólido branco.

As análises de difração de raios-X indicam a presença de sílica gel e de carbonato de potássio no catalisador obtido, o qual foi caracterizado como um sólido de baixa cristalinidade, como apresentado na Figura 2.

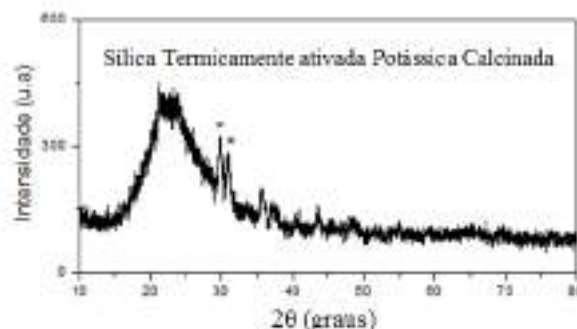


Figura 2. Difratograma de raios-X do sólido obtido após impregnação de carbonato de potássio em sílica gel termicamente ativada, secagem e calcinação.

O índice de acidez do OGR utilizado foi de 1,6 mg de KOH/g de amostra. Esse valor está acima do recomendado pela literatura para a reação de transesterificação homogênea alcalina [2].

As viscosidades cinemáticas determinadas para o óleo de soja *in natura* e para o OGR utilizado estão apresentadas na Tabela 1.

Após o tempo reacional para a transesterificação heterogênea de OGR, observou-se a formação de um sistema trifásico, sendo a inferior composta pelo catalisador utilizado, enquanto as outras duas por líquidos escuros.

Tabela 1. Viscosidade cinemática de óleo de soja *in natura* e de OGR.

| Óleo ou gordura | Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² .s ⁻¹) |
|-----------------|---|
| Óleo de soja | 34,84 |
| OGR | 41,31 |

Apesar do glicerol ser mais denso que o biodiesel, o metanol possui menor massa específica que esse biocombustível. Portanto, é provável que a fase superior seja constituída majoritariamente por metanol (com glicerol dissolvido) e que a fase inferior corresponda ao

biodiesel. Tal configuração é diferente da separação de fases após a transesterificação homogênea convencional e se deve ao alto volume de metanol utilizado.

Essa hipótese foi confirmada a partir de análise das fases líquidas obtidas após a transesterificação heterogênea por RMN¹H e CCDC.

Ao recuperar metanol por rotaevaporação, formou-se um sistema líquido bifásico. Análises posteriores de RMN¹H e CCDC permitiram identificar biodiesel na fase superior e glicerol na fase mais densa.

O biodiesel obtido após a purificação apresentou pH 7 e aspecto límpido.

Os espectros de RMN¹H são apresentados nas Figuras 3, 4, 5 e 6. Os espectros de RMN¹H obtidos para os biodieseis sintetizados via catálise heterogênea apresentaram sinais na região em torno de $\delta = 3,3$ ppm. Esse sinal é indicativo da presença dos hidrogênios da metoxila de ésteres metílicos e é uma evidência da reação de transesterificação [12].

Além disso, os espectros obtidos não apresentam sinais no intervalo de $\delta = 4$ a 4,5 ppm, os quais estão presentes nos espectros de RMN¹H de óleo de soja *in natura* e de OGR. Essa é mais uma evidência da conversão dos glicerídeos presentes no óleo em ésteres metílicos por transesterificação heterogênea.

Ao manipular variáveis da reação de transesterificação, observou-se que a temperatura acima de 70°C o biodiesel obtido apresentou pH básico. Isso é indicativo da formação de íons hidróxido no meio, o que não é desejável devido à possibilidade de ocorrência de reações de saponificação. Além disso, análises de CCDC indicaram reversibilidade da reação de transesterificação com um tempo reacional de 3 h.

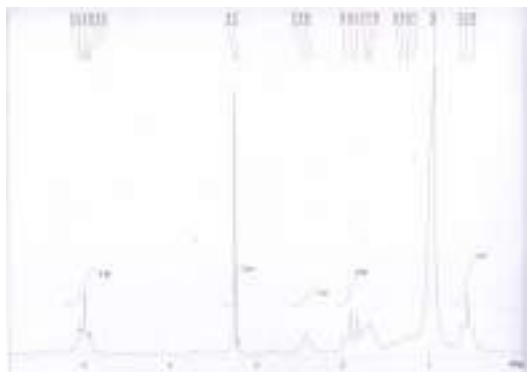


Figura 3. Espectro de RMN¹H de biodiesel obtido via catálise heterogênea de óleo de soja *in natura*.

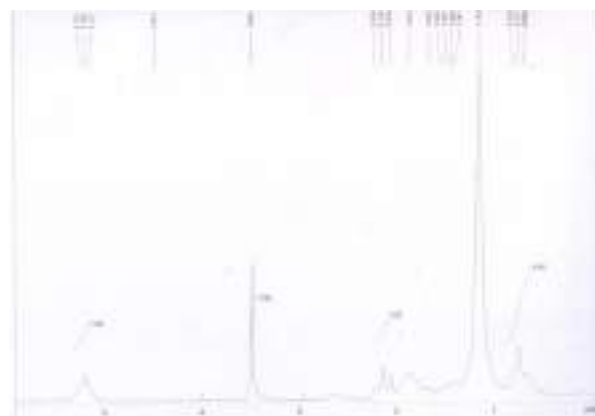


Figura 4. Espectro de RMN¹H de biodiesel obtido via catálise heterogênea de OGR.

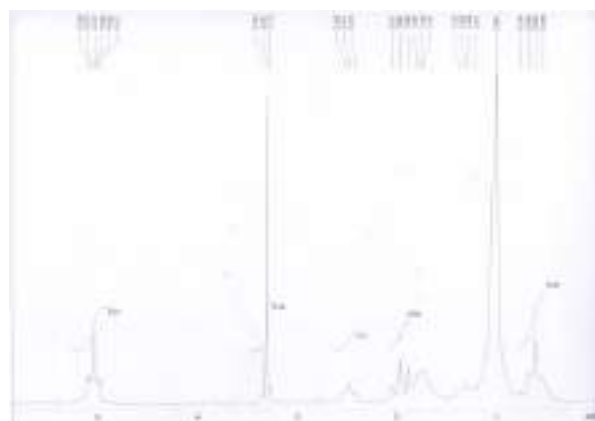


Figura 5. Espectro de RMN¹H de biodiesel obtido via catálise homogênea de óleo de soja *in natura*.

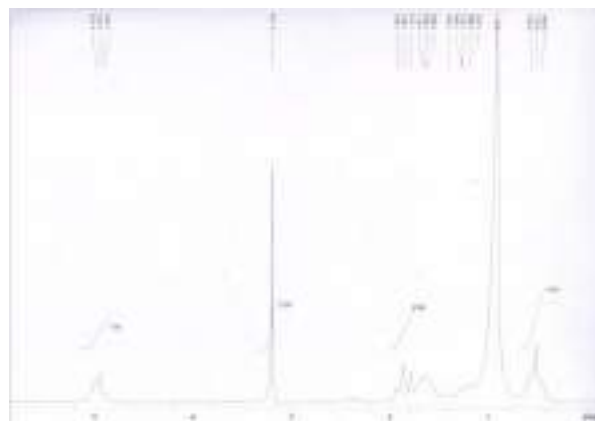


Figura 6. Espectro de RMN¹H de biodiesel obtido via catálise homogênea de OGR.

Com base no rendimento das reações de transesterificação e na redução de viscosidade do óleo obtido após a reação de transesterificação, observou-se que os melhores resultados para a produção de biodiesel via catálise heterogênea foram alcançados à temperatura de 40°C e tempo reacional de 1 hora.

O rendimento obtido nas transesterificações e a viscosidade cinemática à 40°C dos biodieseis obtidos estão apresentados na Tabela 2, com base nos melhores resultados alcançados.

Tabela 2. Características dos biodieseis obtidos.

| Via de obtenção do biodiesel | Rendimento (%) | Viscosidade do biodiesel à 40°C (mm ² .s ⁻¹) |
|--|----------------|---|
| Transesterificação homogênea de óleo de soja | 78,7 | 4,98 |
| Transesterificação heterogênea de óleo de soja | 85,2 | 4,80 |
| Transesterificação homogênea de OGR | 69,4 | 5,76 |
| Transesterificação heterogênea de OGR | 81,0 | - |

-Análise não realizada

O rendimento da transesterificação homogênea de OGR foi menor que a de óleo de soja *in natura*.

Esse fator indica menor grau de conversão de glicerídeos em biodiesel por catálise homogênea de OGR em relação à utilização de óleo *in natura*, o que pode ser decorrente do maior índice de acidez dos óleos pós-consumo, levando à formação de sabão e consumo do catalisador.

Com a transesterificação heterogênea de óleo de soja foi obtido maior rendimento e maior redução de viscosidade que na transesterificação homogênea do mesmo óleo. Isso evidencia a viabilidade da síntese de biodiesel por catálise heterogênea.

O rendimento da reação de transesterificação heterogênea de OGR foi maior que o rendimento obtido na transesterificação homogênea do mesmo óleo e próximo do rendimento alcançado na transesterificação heterogênea de óleo *in natura*.

Esses resultados são indicativos de que é viável a aplicação da catálise heterogênea com o catalisador STPC na produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais.

4. Conclusões

Os resultados obtidos para o carbonato de potássio sintetizado a partir de garrafas PET coloridas e incolores foram semelhantes, indicando que ambas as garrafas podem ser utilizadas na síntese do carbonato de potássio.

O método de síntese favoreceu a formação um sólido de baixa cristalinidade, o que contribui cineticamente para a reação de transesterificação.

Com base nos rendimentos obtidos, a

transesterificação heterogênea mostrou-se mais viável que a transesterificação homogênea. Além disso, na transesterificação de óleos e gorduras residuais essa diferença mostrou-se mais significativa e o rendimento obtido na transesterificação heterogênea de OGR foi próximo ao alcançado na transesterificação heterogênea de óleo de soja *in natura*. A transesterificação heterogênea gerou menos gastos no processo de purificação do biodiesel produzido.

A redução de viscosidade na transesterificação heterogênea de óleo *in natura* foi maior que na transesterificação homogênea do mesmo tipo de óleo e os biodieseis obtidos encontram-se dentro dos parâmetros indicados pela ANP. Esse fato também é indicativo da maior eficiência da catálise heterogênea na produção de biodiesel.

5. Referências

- [1] D. Oliveira, et al, *Holos*, 28 (2012) 49.
- [2] R. Candeia, in *Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias*, João Pessoa, Paraíba, 2008.
- [3] F. Silva, P. Lacerda, J. Junior, *Química Nova*, 28 (2005) 103.
- [4] A. Alves, B. Pacheco, in *Síntese do biodiesel a partir de óleo residual através da esterificação homogênea dos ácidos graxos livres e transesterificação alcalina*, Poços de Cladas, Minas Gerais, 2014.
- [5] J. Souza, in *Síntese de catalisadores utilizando garrafa PET para a produção de biodiesel*, João Pessoa, Paraíba, 2012.
- [6] H. Carvalho, A. Ribeiro, *Bolsista de Valor*, 2(2012) 49.
- [7] F. Dib, in *Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador*, Ilha Solteira, São Paulo, 2010.
- [8] P. Freire, J. Filho, T. Ferreira, *Revista de Nutrição*, 26 (2013) 353.
- [9] W. Romão, M. Spinacé, M. Paoli, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 19 (2009) 121.
- [10] L. Santana, in *Síntese de catalisador heterogêneo utilizando garrafa PET para a transesterificação de diversas oleaginosas*, Salvador, Bahia, 2015.
- [11] R. Geris, et al, *Química Nova*, 30 (2007) 1369.
- [12] *Química Orgânica*. P. Bruice, (4ª edição), São Paulo, 2006.

SINTESIS DE METANOL POR HIDROGENACION DE CO₂ EN UN REACTOR DE MEMBRANA DE ZEOLITA

R. Raso^a, J. Lasobras^a, J. Herguido^a, I. Kumakiri^b, M. Menendez^{a,*}

^a Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Depto. Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, España

^b Engineering Faculty, Yamaguchi University, Japón

*E-mail: miguel.menendez@unizar.es

Resumen

Se ensaya la reacción de hidrogenación de CO₂ en un sistema consistente en un reactor de lecho fijo convencional seguido de un reactor de membrana de zeolita. Se comparan los resultados obtenidos con este sistema con los de un reactor convencional. El objetivo de usar un reactor de membrana es aumentar la conversión de equilibrio al eliminar selectivamente del medio de reacción uno de los productos, en este caso el agua. Se ha sintetizado y caracterizado un catalizador Cu/Zn/Al, que se usa tanto en el lecho fijo como en el reactor de membrana. Se ha comprobado que la combinación de ambos reactores presenta una mayor conversión de CO₂, si bien el rendimiento a metanol solo aumenta en algunos casos, ya que en otros resulta más favorecida la reacción inversa de intercambio de vapor de agua.

Palabras clave: hidrogenación de CO₂, metanol, reactor de membrana de zeolita.

Abstract

CO₂ hydrogenation to methanol has been studied in a reaction system composed by a conventional fixed bed reactor followed by a zeolite membrane reactor. The results obtained in this system are compared with the results in a conventional fixed bed reactor. The aim of using a membrane reactor is to increase the achievable conversion by selectively removing one or more products from the reaction environment. In this case, water is preferentially removed by means of a zeolite membrane. A CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst has been synthesized and characterized and it has been used both in the conventional reactor and in the membrane reactor. The experimental results show that the combination of both reactors provide higher CO₂ conversion, but the yield to methanol only increases in some of the experiments, because in some cases the most favoured reaction was the reverse water gas shift.

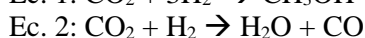
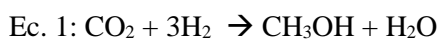
Keywords: CO₂ hydrogenation, methanol, zeolite membrane reactor.

1. Introducción

La obtención de metanol a partir de CO₂ es un proceso de gran interés porque permitiría aprovechar un producto cuyas emisiones deben reducirse, de acuerdo al Protocolo de Kyoto. Además podría utilizarse para aprovechar los excedentes de energía eléctrica producidos a partir de energías renovables (eólica y solar) cuando la producción de las mismas no se puede absorber por la demanda.

Como ocurre con el proceso convencional de producción de metanol, es necesario operar a alta presión para obtener conversiones apreciables, y de hecho la mayoría de los procesos industriales existentes operan a presiones de 5-10 MPa. Esto sería un problema para la construcción de plantas de tamaño medio, como las que serían necesarias si se utilizase hidrógeno proveniente de energías renovables. En general sería muy deseable poder operar a presión más reducida o aumentar la conversión alcanzable a una determinada presión, para reducir los costes de inmovilizado y de operación (CAPEX y OPEX).

Como se observa en el conjunto de reacciones que se dan en este sistema:



tanto la reacción 1 (hidrogenación de CO₂ a metanol) como la reacción 2 (inversa de intercambio de vapor de agua) generan agua como producto de reacción, por lo que si se retira agua del medio de reacción aumentará conversión. También sería interesante retirar metanol del medio de reacción, lo que aumentaría la velocidad de las reacciones 1 y 3.

La combinación de una membrana con un catalizador para obtener un reactor de membrana presenta muchas posibilidades y los reactores de membrana son una de las herramientas más estudiadas en intensificación de procesos [1-3]. Aunque en la mayoría de los casos se trata de membranas metálicas, basadas en aleaciones de paladio, que permiten retirar hidrógeno, las membranas de zeolita presentan también numerosas posibilidades [4-6], por ejemplo en el presente caso se puede plantear retirar metanol y/o agua del medio.

El uso de reactores de membrana para síntesis de metanol se propuso en primer lugar por Struiss y cols. [7], quienes utilizaban una membrana de Nafion. Sin embargo, este material pierde propiedades por encima de 200°C, lo que limita su

uso. El uso de membranas de zeolita se propuso en una patente [8] y Gómez y cols [9] obtuvieron resultados que mostraban que una membrana de zeolita podía retirar selectivamente agua de una mezcla de gases permanentes. Galluci y col [10] comprobaron que entre 200 y 240°C un reactor de membrana de zeolita permitía aumentar la conversión a metanol.

La retirada del agua del medio de reacción también se puede aplicar para mejorar el rendimiento en otros procesos para obtención de combustibles líquidos a partir de gas de síntesis, tales como Fischer-Tropsch [11-12] o la síntesis de dimetil-eter [13].

En este trabajo se va a estudiar una configuración compuesta por un reactor convencional seguido de un reactor de membrana de zeolita. La ventaja previsible de esta configuración está basada en que a la entrada del reactor de membrana se tiene ya una corriente con una cierta concentración de vapor de agua. Los resultados preliminares en la caracterización de la permeación de membranas de zeolita indican que se necesita una cierta concentración de gases condensables para bloquear el flujo de los gases permanentes. Por lo tanto, es de esperar que colocar el reactor de membrana después de un reactor convencional suponga una mejora en la permeoselectividad de la membrana.

2. Experimental

2.1. Síntesis de catalizador

El catalizador de Cu/Zn/Al se ha preparado por precipitación a pH 6,5-7 de una mezcla de las sales Cu(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂ y Al(NO₃)₃, según el método descrito por Hong y cols [14]. El catalizador obtenido presentaba un área BET de 66 m²/g. Su espectro XRD se muestra en la Figura 1.

Se observan los picos de los óxidos metálicos y aurichalcita ((Cu;Zn)₅(OH)₆(CO₃)₂) y malaquita de cinc ((Cu,Zn)₂(CO₃)(OH)₂)

Aplicando la ecuación de Scherrer se obtienen los tamaños de cristalita para cada compuesto, que oscilan entre 5 y 9 nm. En el catalizador usado desaparecen los picos de γ -Al₂O₃ y los precursores carbonatados y aparece el de Cu metálico.

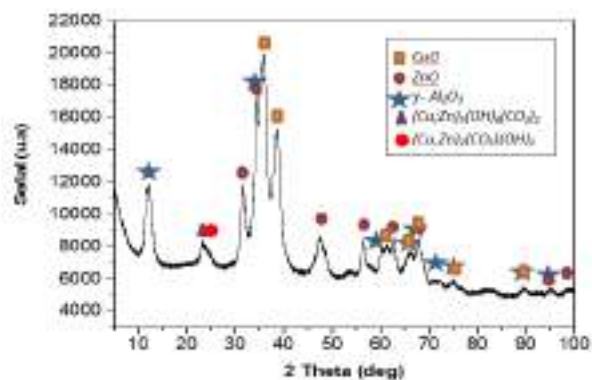


Figura 1. Espectro XRD de CuO/ZnO/Al₂O₃ (fresco)

2.2. Sistema experimental

Se ha utilizado un sistema de dos reactores en serie. Los reactantes se alimentan a través de medidores de flujo másico a un primer reactor de lecho fijo convencional (TR), con una carga de 1,1 g de catalizador, y la salida de este se lleva a un segundo reactor en el que el lecho de catalizador se coloca en el interior de una membrana de zeolita A (ZMR). La membrana ha sido preparada en la Universidad de Yamaguchi. El primer reactor se encuentra en un baño de arena y el segundo un horno eléctrico. Los gases que salen del reactor se condensan y los gases no condensados se analizan por cromatografía en línea. Los condensados se analizan por FTIR

El catalizador se activa en una corriente de H₂ en N₂ (15%) a 260°C durante 3 h. Se han realizado experimentos analizando los gases de salida del primer reactor (TR) o los productos después de pasar por los dos reactores (TR+ZMR). En el ZMR se hace circular por el lado externo de la membrana una corriente de Ar como gas de purga. Los ensayos se han realizado a una presión de 0,5 MPa.

La distribución de productos permanecía constante a lo largo de las aproximadamente 3 horas de cada experimento, indicando que la desactivación era inapreciable.

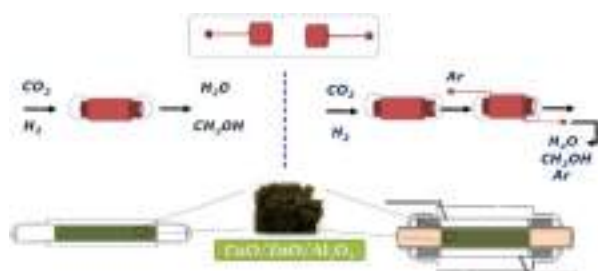


Figura 2. Configuraciones de reactor empleadas.

3. Resultados y discusión

En las figuras 3a) y 3 b) se representan la variación de la conversión de CO₂ y el rendimiento a metanol con la temperatura respectivamente, para las distintas configuraciones (sólo TR y TR + ZMR) y los del equilibrio. Los valores representados en dichas figuras son los promedios obtenidos tras la repetitividad de los experimentos.

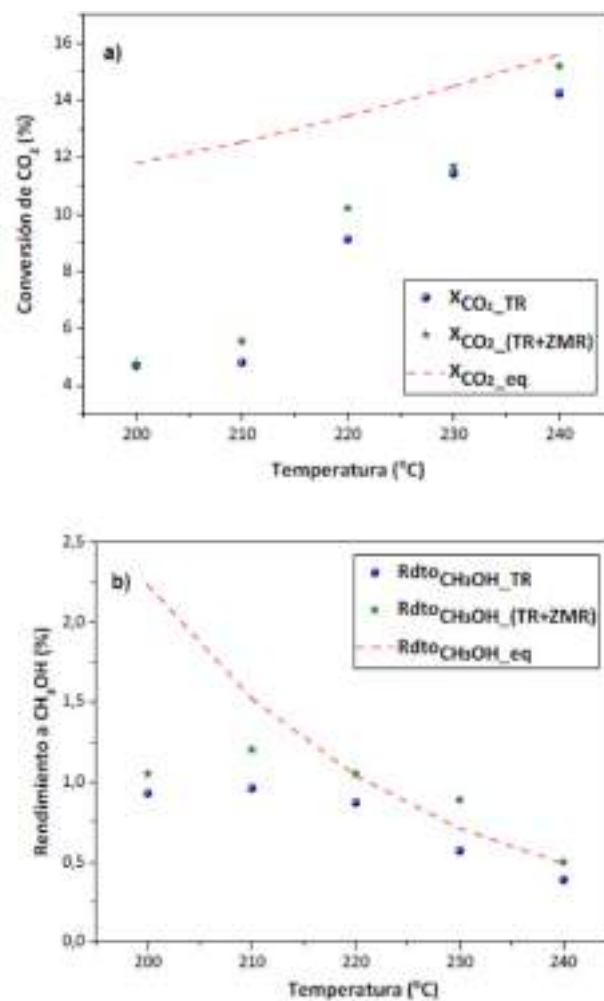


Figura 3. a) Conversión de CO₂ en reactor convencional (TR) y la combinación de reactor convencional con reactor de membrana de zeolita (TR+ZMR) b) Rendimiento a metanol. La línea discontinua representa el valor del equilibrio termodinámico.

Se observa un aumento de la conversión de CO₂ con la temperatura en ambos reactores, lo que concuerda con la tendencia que marca el equilibrio termodinámico. También se observa que en la combinación TR+ZMR se obtiene mayor conversión que con el reactor convencional, lo que viene influido por el aumento de conversión al retirar uno de los productos de reacción. También se observa que se

obtuvo un mayor rendimiento a metanol con el reactor de membrana que con el reactor convencional para todas las temperaturas. A temperaturas bajas (hasta 210°C) el rendimiento aumenta con la temperatura, debido a la mayor velocidad de reacción. Por encima de 210°C el rendimiento a metanol alcanzado disminuye al aumentar la temperatura, lo que concuerda con la variación del equilibrio.

Un resultado que resulta particularmente destacable es que a la temperatura de 240°C el rendimiento que se alcanza al utilizar el reactor de membrana supera el límite marcado por el equilibrio termodinámico en un reactor convencional.

4. Agradecimientos

Esta investigación está financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO), con el proyecto CTQ2016-76533-R. El grupo de investigación CREG recibe apoyo del Fondo Social Europeo (FSE) a través del Gobierno de Aragón (Aragón, Spain).

5. Referencias

- [1] A. Stankiewicz, *Chem Eng Technol.* 42(2003)137.
- [2] J.G. Sanchez-Marcano, T.T. Tsotsis. *Catalytic Membranes and membrane reactors*. Wiley 2002.
- [3] F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. van Sint Annaland, *Chem. Eng. Sci.* 92(2013)40.
- [4] Coronas J, Santamaría J. State-of-the-Art in Zeolite Membrane Reactors. *Top Catal* 2004;29:29–44.
- [5] C. Téllez, M. Menéndez, *Zeolite membrane reactors*. In “Membranes for membrane reactors” (A. Basile and F. Gallucci, eds), Wiley, (2010) 243-273.
- [6] R. Dragomirova, S. Wohlrab, *Catalysts*, 5 (2015) 2161
- [7] R.P.W.J. Struis, S. Stucki, M. Wiedorn, *J Memb Sci.* 113 (1996) 93–100.
- [8] M. Menéndez, E. Piera, J. Coronas, J. Santamaría, Zeolite membrane reactor to obtain methanol and other alcohols from syn gas, Spanish patent: ES 2164544 B1 (2003).
- [9] O. Gomez, R Mallada, S Aguado, P Bernal, M Menéndez, J Santamaría, et al.. *Proc. Eur. Congr. Chem. Eng.* Granada (España) 2003, O-7.2-022
- [10] F Gallucci., L Paturzo., A. Basile, *Chem. Eng. Process*, 43 (2004) 1029 – 1036.
- [11] Espinoza, R.L., du Toit, E., Santamaría, J. , Menéndez, M., Coronas, J. , Irusta S. *Use of membranes in Fischer-Tropsch reactors*. In:

- Corma, A., Melo, F.V., Mendioroz, S., Fierro JLG, (eds) . *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130, (2000). 389–94.
- [12] Rohde MP, Unruh D, Schaub G. *Ind Eng Chem Res*;44 (2005) 9653
 - [13] N. Diban, A.M. Urtiaga, I. Ortiz, J. Ereña, J. Bilbao, A.T. Aguayo. *Chem Eng J*, 234 (2013) 140–8
 - [14] Z. Hong, Y. Cao, J. Deng, K. Fan, *Catal. Letters*, 88 (2002) 37

CONCENTRACIÓN DE VAPOR DE AGUA EN POROS DE CATALIZADOR MESOPOROSO Rh/MCM-41 EN LA SÍNTESIS DE ETANOL A PARTIR DE SYNGAS

Luis Lopez^{a,c,*}, Jorge Velasco^{a,c}, Magali Boutonnet^b, Saul Cabrera^{a,c}

^a *Química de Materiales, Catálisis y Petroquímica, Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia*

^b *KTH Royal Institute of Technology, Chemical Technology, Teknikringen 42, SE-100 44 Stockholm, Sweden*

^c *Instituto del Gas Natural, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia*

*E-mail: llopez@umsa.bo

Resumen

El procesamiento termoquímico de biomasa es una ruta alternativa para producción de etanol para su uso como combustible en el sector del autotransporte. En este procesamiento la conversión catalítica de gas de síntesis es un paso clave. La búsqueda de nuevas formulaciones de catalizadores, sitios activos y tipos de soporte es de interés actual. En este trabajo, el rendimiento catalítico de un catalizador Rh/MCM-41 ha sido evaluado y comparado con un catalizador típico de Rh/SiO₂. Ambos catalizadores han sido comparados en condiciones de reacción idénticas (280°C y 20 bar), en baja conversión de gas de síntesis (2,8%) y misma dispersión de metal (H/Rh=22%). Bajo estas condiciones, los catalizadores mostraron diferentes selectividades de productos. Las diferencias se han atribuido a la concentración de vapor de agua en los poros de Rh/MCM-41. La concentración de vapor de agua podría promover la reacción de water-gas-shift generando dióxido de carbono e hidrógeno, que a su vez pueden inducir reacciones secundarias y cambiar la distribución de productos. El hidrógeno generado podría facilitar la hidrogenación de un intermediario oxigenado (C₂-Oxi), lo que resulta en una mayor selectividad hacia etanol sobre el catalizador Rh/MCM-41 en comparación con el catalizador típico de Rh/SiO₂; 24% y 8%, respectivamente. Los resultados presentados son un resumen de los artículos publicados previamente en [1, 2].

Palabras clave: Biomasa, syngas, MCM-41, Rh, Etanol.

Abstract

The thermochemical processing of biomass is an alternative route for the production of ethanol for use as fuel in the motor transport sector. In this process the catalytic conversion of synthesis gas is a key step. The search for new formulations of catalysts, active sites and types of support is of real interest. In this work, the catalytic performance of an Rh/MCM-41 catalyst has been evaluated and compared with a typical Rh/SiO₂ catalyst. Both catalysts have been compared under thermal conditions (280°C and 20bar), in low conversion of synthesis gas (2.8%) and in the same metal dispersion (H/Rh=22%). Under these conditions, the catalysts are different in product selectivities. The differences have been attributed to the concentration of water vapor in the pores of Rh/MCM-41. The concentration of water vapor could favor the reaction of the water-gas change, generating carbon dioxide and hydrogen, which can sometimes induce secondary reactions and change the distribution of products. The hydrogen generated could facilitate the hydrogenation of an oxygenated intermediate (C₂-Oxi), resulting in a greater selectivity towards ethanol on the Rh/MCM-41 catalyst compared to the typical Rh/SiO₂ catalyst; 24% and 8%, respectively. The results presented are a summary of previously published articles in [1, 2].

Keywords: Biomass, syngas, MCM-41, Rh, Ethanol.

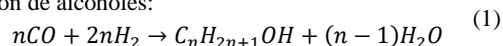
1. Introducción

Es conocida las preocupaciones acerca el cambio climático, los recursos energéticos y la eficiencia energética y su repercusión en la vida cotidiana del ser humano. A pesar de los intentos se han hecho durante las últimas décadas de reducir el uso de recursos energéticos altamente contaminantes como el petróleo fósil y el carbón, éstos siguen siendo los principales contribuyentes al suministro mundial de energía: 70.7% en 1973 y 59.9% en 2014 [3]. Recursos menos contaminantes como el gas natural y fuentes de energías renovables como los biocombustibles, son los otros contribuyentes principales a la oferta mundial de energía: 26,5% en 1973 y 31,5% en 2014 [3]. Se estima que para el año 2040 el uso de biocombustibles y fuentes de energías renovables se incremente de actualmente cerca de 10.3% a alrededor del 15% [3]. Por otra parte, se estima que la población mundial crecerá de 7.34 billones en 2015 a 9.15 billones en 2040 [4], lo que significa un aumento significativo en la demanda energética. A pesar de la mejora en la eficiencia energética e incremento en el uso de energías renovables, se estima que para el año 2040 la emisión de CO₂ aumente un 13% en comparación al año 2014 [3].

Los biocombustibles son producidos a partir de materiales orgánicos renovables (obtenidos directamente de plantas, o indirectamente de desechos agrícolas, comerciales, domésticos y/o industriales). Una ruta para la producción de biocombustibles es el procesamiento termoquímico, por el cual casi cualquier tipo de material orgánico o biomasa se convierte en un combustible deseado. En este proceso, la biomasa se convierte en una mezcla intermedia de gases conocida como "gas de síntesis" o "syngas", que consiste principalmente en CO, CO₂ y H₂. El gas de síntesis se convierte subsecuentemente a través de procesos catalíticos en i) combustibles convencionales tales como diesel y gasolina (e.g. síntesis de Fischer-Tropsch) y, ii) combustibles alternativos como el di-metil-éter (DME), etanol y alcoholes superiores.

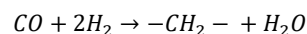
La generación de etanol y alcoholes superiores (C₁₋₈OH) a partir de gas de síntesis (syngas) ocurre según la reacción básica mostrada en la ec. 1. Paralelamente, ocurren otras reacciones (ec. 2-5) que forman productos secundarios. La extensión de cada reacción depende del tipo de catalizador y de las condiciones de reacción (temperatura, presión, flujo espacial, etc.).

Generación de alcoholes:

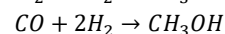


Metanación: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (2)

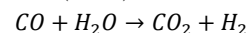
Formación de hidrocarburos:



Síntesis de metanol: $CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$ (4)



Reacción de water-gas-shift (WGS):



Muchos tipos de catalizadores han sido evaluados para la síntesis de etanol y alcoholes superiores [5-7]. Estos pueden clasificarse como catalizadores en base a Rh, Cu, Co y Mo. Entre ellos, los catalizadores basados en Rh presentan la mayor selectividad hacia etanol. Mientras que los otros tipos de catalizadores tienen mayor selectividad hacia los alcoholes superiores. En relación al tipo de soporte de catalizador, es preferible un soporte inerte como la sílica (SiO₂).

En los últimos años soportes en base a sílica con estructura de poro controlado están siendo evaluados con resultados alentadores [8-10]. Este tipo de soportes tienen interesantes propiedades como ser [11]: i) estructura de poro uniforme, ii) alta estabilidad térmica, iii) volumen de poro grande y iv) alta área superficial. Uno de los soportes más conocidos se denomina MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) reportado por la empresa Mobil en los años 90s. MCM-41 es un material que tiene una estructura hexagonal de poro a lo largo de una dimensión, el diámetro de poro promedio es 1.6-10 nm y un espesor de pared entre poros alrededor de 0.8 nm [12, 13]. Estas propiedades resultan en un material con alta área superficial normalmente alrededor de 1000 m²/g.

Dado que en la mayoría de las reacciones se genera agua (ec. 1-4), a la fecha a nuestro conocimiento no ha sido estudiado sistemáticamente la formación de agua en los catalizadores porosos y sus consecuencias como ser; colapso de poros, sintering metálico, y otros.

En el presente trabajo presentamos el rendimiento catalítico de un catalizador mesoporoso tipo Rh/MCM-41 en la síntesis de etanol a partir de syngas y su comparación con un catalizador tradicional de Rh/SiO₂. Se realizaron pruebas catalíticas, incluyendo la adición de vapor de agua y la modificación de la presión parcial de hidrógeno. Adicionalmente, se realizó la caracterización del catalizador mesoporoso por varias técnicas (XRD, BET, XPS, quimisorción, TEM y TPR), antes y después de las pruebas catalíticas. Estos resultados permiten concluir que parte del vapor de agua generado en la síntesis de etanol, puede concentrarse en los poros del

catalizador Rh/MCM-41. Los resultados fueron publicados previamente en [1, 2].

2. Experimental

2.1. Preparación de catalizador

Se utilizó la "Ruta de los Atramos" para preparar sílice mesoporosa MCM-41 [14]. Este método usa bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente director estructural y trietanolamina (TEA) como un polialcohol que forma complejos atramos. El procedimiento de síntesis se describe en [14-16]. Las proporciones atómicas son 4TEA: 1Si: 1Na: 0.1CTAB: 90H₂O.

El catalizador Rh/MCM-41 fue preparado por impregnación sucesiva de humedad incipiente, utilizando una solución acuosa solución de RhCl₃·nH₂O. Después de la impregnación, el catalizador se secó a 120°C durante 6 h y luego se calcinó a 500°C durante 5 h. La carga metálica fue 3% en peso de Rh. De igual manera se preparó un catalizador tradicional Rh/SiO₂ utilizando soporte comercial (SiO₂).

2.2. Caracterización

Se utilizaron los siguientes métodos de caracterización [1, 2]:

- Fisisorción con N₂.
- Difracción de rayos X en polvo.
- Quimisorción con H₂.
- Microscopía electrónica de transmisión.
- Reducción a temperatura programada.
- Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.

2.3. Pruebas catalíticas y cromatografía de gases

Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor de lecho fijo con flujo descendente. El diámetro interno del reactor fue de 8.3 mm, en el cual se cargaron 300 mg de catalizador con un tamaño de partícula entre 160 y 250 μm. Antes de la prueba, el catalizador fue reducido con H₂. La velocidad espacial hora-gas (GHSV) se varió entre 3000 y 19000 mL_{syngas}/g_{cat}h. Se llevó a cabo estimaciones preliminares para determinar los efectos de transporte a través de los criterios de Weisz-Prater y Koros-Nowak [17].

El análisis de productos se realizó en un cromatógrafo de gases en línea con el reactor con calefactores para evitar la condensación de los productos. Se añadió N₂ a la mezcla de syngas y este se usó como estándar interno para cuantificar CH₄, CO y CO₂ en un detector de conductividad

térmica. Los hidrocarburos y los compuestos oxigenados fueron analizados en un detector de ionización a la llama usando el método de normalización interna. En todos los experimentos el balance de carbono estuvo entre 99.1-100%.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de Rh/MCM-41 y Rh/SiO₂

El área superficial del catalizador mesoporoso Rh/MCM-41 es casi cuatro veces mayor al área superficial del catalizador típico Rh/SiO₂ (Tabla 1). La alta área superficial de Rh/MCM-41 se debe a los pequeños poros ordenados en una dimensión (1D), el tamaño de poro promedio es 2.5nm. Cuando los catalizadores fueron evaluados catalíticamente (solo syngas como alimentación), sus áreas superficiales no fueron afectadas notablemente. En cambio cuando se utilizó una alimentación de syngas+vapor de agua, el área superficial de Rh/SiO₂ disminuyó 10.3% y 19.3% para Rh/MCM-41. De acuerdo a bibliografía [18] la presencia de vapor de agua puede favorecer la hidratación de grupos siloxanos afectando la estructura del MCM-41. La superficie de ambos catalizadores se compone de Rh⁰ y Rh³⁺ (Tabla 1) cuyas proporciones no varían notablemente como consecuencia de las pruebas catalíticas. Por otro lado, la relación atómica Rh/Si aumenta tras las pruebas catalíticas sugiriendo la migración de especies de Rh hacia la parte externa de las partículas de los catalizadores.

Tabla 1. Resultados de área superficial específica y composición superficial de los catalizadores Rh/SiO₂ y Rh/MCM-41 [1, 2].

| Catalizador | # | Área Sup., m ² /g | Poro-vol. cm ³ /g | Rh ⁰ | Rh ³⁺ | Rh/Si |
|---------------------|---|------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------|--------|
| | | | | % | % | |
| Rh/SiO ₂ | A | 238 | 0.87 | - | - | - |
| | B | 236 | 0.90 | 86.5 | 13.4 | 0.0057 |
| | C | 228 | 0.90 | 82.4 | 17.6 | 0.0064 |
| | D | 212 | 0.88 | 100 | - | 0.0079 |
| Rh/MCM-41 | A | 970 | 1.08 | - | - | - |
| | B | 961 | 1.15 | 80.6 | 19.4 | 0.0079 |
| | C | 875 | 1.04 | 90.8 | 9.2 | 0.0087 |
| | D | 776 | 0.94 | 100 | - | 0.0100 |

A: Soporte puro. B: Catalizador antes de prueba catalítica. C: Después de prueba catalítica con syngas. D: Después de prueba catalítica con syngas y vapor de agua.

El catalizador Rh/MCM-41 presenta una buena distribución de tamaño de poro y tamaño de partículas de rodio como se observa en la Figura 1. Mayor dispersión en el tamaño de partículas de rodio se observa en el catalizador Rh/SiO₂. El tamaño promedio de partícula de rodio es de 3 nm

para Rh/MCM-41 y 4 nm para Rh/SiO₂. Estos valores coinciden con valores encontrados a partir de la técnica de quimisorción con H₂, el cual reporta 3 nm para ambos catalizadores.

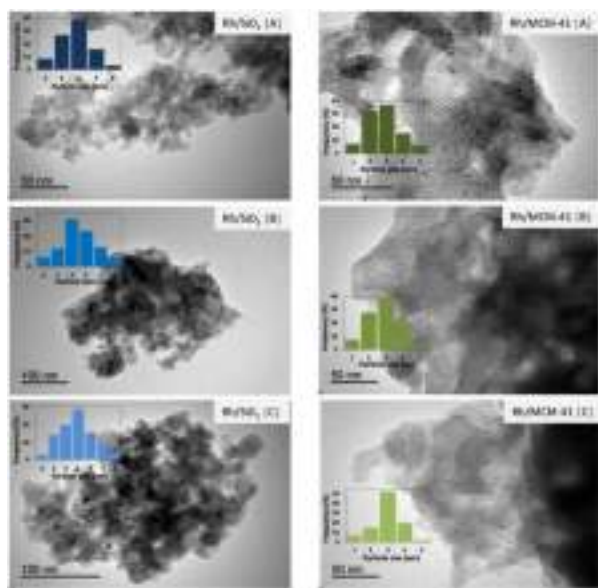


Figura 1. Imágenes TEM de los catalizadores Rh/SiO₂ y Rh/MCM-41. A: Catalizador reducido antes de prueba catalítica. B: Después de prueba catalítica con syngas. C: Después de prueba catalítica con syngas y vapor de agua [1, 2].

3.2. Pruebas catalíticas

La distribución de productos obtenido utilizando el catalizador Rh/MCM-41 es diferente comparado a la distribución de productos encontrada para el catalizador Rh/SiO₂, como se observa en la Figura 2. Si agrupamos los productos en compuestos oxigenados (metanol, dióxido de carbono, etanol, acetaldehído, ácido acético, metil y etil acetato) e hidrocarburos (metano, etano, propano, butano y pentano), la selectividad hacia éstos grupos también es diferente en los catalizadores. El catalizador Rh/MCM-41 tiene mayor selectividad hacia los compuestos oxigenados (56.6%) comparada a la selectividad del catalizador Rh/SiO₂ (41.8%). Así, el catalizador Rh/SiO₂ forma preferentemente hidrocarburos lo cual está de acuerdo a la bibliografía [19], es por ello que este tipo de catalizadores requiere de metales promotores que incrementen su selectividad hacia compuestos oxigenados.

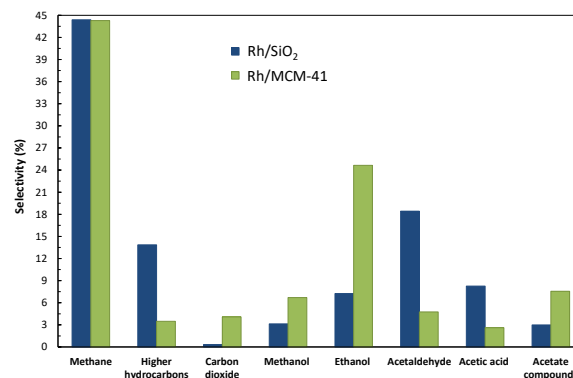


Figura 2. Distribución de productos obtenidos con los catalizadores Rh/SiO₂ y Rh/MCM-41 a 280 °C y 20 bar [1, 2].

El resultado más interesante es la selectividad hacia etanol, el cual en el catalizador Rh/MCM-41 representa alrededor de 24%, mientras que en el catalizador Rh/SiO₂ es solo de 8%, Figura 2. La mayor selectividad hacia etanol en el catalizador Rh/MCM-41 también fue encontrado a i) diferentes condiciones de operación, ii) conversión de syngas y iii) diferentes temperaturas de reducción del catalizador, como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Distribución de compuestos oxigenados (C₂-oxigenados) obtenidos con los catalizadores Rh/MCM-41 y Rh/SiO₂ en función de la temperatura de reducción y conversión de syngas [1, 2].

| Catalizador | Temp. de Reducción | Conv. de syngas (%) | C ₂ -oxigenados | |
|---------------------|--------------------|---------------------|----------------------------|------------------------|
| | | | Etanol / Acetald. | Etanol / Ácido acético |
| Rh/MCM-41 | No reducido | 1.5 - 68% | 6 - 17 | 1 - 12 |
| | 200°C | 0.8 - 58% | 5 - 11 | 10 - 27 |
| | 500°C | 0.6 - 64% | 7 - 13 | 4 - 13 |
| Rh/SiO ₂ | No reducido | 0.9 - 33% | 0.7 - 2 | 1 - 2 |
| | 200°C | 5.9 - 45% | 0.6 - 2 | 1 - 22 |
| | 500°C | 4.4 - 28% | 0.5 - 1 | 1 - 4 |

3.3. Interpretación de los resultados: concentración de vapor de agua en el catalizador mesoporoso Rh/MCM-41

Algunos estudios indican la posibilidad de concentración de vapor de agua en los poros de MCM-41 durante la impregnación del metal [20, 21]. De forma similar podría concentrarse vapor de agua durante la evaluación catalítica, ya que agua es el principal sub-producto en casi todas las reacciones involucradas en la síntesis de etanol (ec.1-4). Así, es posible que el vapor de agua genere reacciones secundarias como la reacción de WGS (ec. 5), en correspondencia mayor

selectividad a CO₂ es encontrado en el catalizador Rh/MCM-41 comparado a la selectividad en el catalizador Rh/SiO₂ (Figura 2). Por otro lado, generalmente es aceptado que metanol es formado a partir de la hidrogenación de CO₂ [22], así es de esperar que se produzca más metanol en el catalizador Rh/MCM-41 que en el catalizador Rh/SiO₂ (Figura 2).

Así mismo, el H₂ producido por la reacción inducida de WGS en el catalizador Rh/MCM-41 provoca mayor extensión de reacciones de hidrogenación, comparada al catalizador Rh/SiO₂. Evidentemente, entre los compuestos oxigenados con dos carbonos “C₂-oxigenados” (etanol, acetaldehído y ácido acético) se observa que el catalizador Rh/MCM-41 preferentemente produce etanol y acetaldehído (92% del total de C₂-oxigenados), mientras el catalizador Rh/SiO₂ produce solo 75%. Posiblemente, el exceso de H₂ hidrogena un intermediario común entre los C₂-oxigenados, el cual podría ser una especie acetil [23]. Es más en todos los resultados el catalizador Rh/MCM-41 genera la siguiente secuencia en términos de selectividad: etanol > acetaldehído > ácido acético. Una secuencia de hidrogenación entre los compuestos C₂-oxigenados es mostrada en la Figura 3.

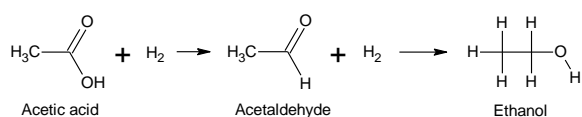


Figura 3. Representación esquemática de la hidrogenación entre los compuestos C₂-oxigenados.

Con respecto a la selectividad a hidrocarburos y compuestos de acetato (Figura 2), puede entenderse explorando el mecanismo de reacción propuesto por Bowker [24], donde los compuestos de acetato se forman por la reacción de CO₂ con especies CH_x*. Siguiendo este mecanismo de reacción, el CO₂ adicional formado a través de la reacción WGS consumiría muchos más especies CH_x* en el catalizador Rh/MCM-41 que en el catalizador Rh/SiO₂. Esto significa que un número menor de especies de CH_x* estarían disponibles para la formación de hidrocarburos. De hecho, se encuentra una selectividad más baja a hidrocarburos y una mayor selectividad a compuestos de acetato sobre Rh/MCM-41 en comparación con Rh/SiO₂ (Figura 2).

4. Conclusiones

Una etapa esencial en la producción de etanol a partir de biomasa es la conversión catalítica final de gas de síntesis a etanol. En esta etapa, se ha hecho un esfuerzo considerable para encontrar un catalizador selectivo para el producto deseado, es decir, etanol. Un tipo novedoso de catalizadores son los catalizadores mesoporosos basados en el soporte mesoporoso que tienen un orden 1D-poroso con diámetros de poro de alrededor de 2-10nm. Pocos estudios se han realizado utilizando este tipo de catalizadores para la conversión de gas de síntesis a combustibles. En el presente trabajo mostramos un resumen de los resultados obtenidos en la preparación, caracterización y evaluación catalítica utilizando el soporte mesoporoso tipo MCM-41 (sílica mesoporosa con estructura hexagonal) y fase activa compuesta de Rh.

Los resultados obtenidos con el uso del catalizador mesoporoso Rh/MCM-41 fueron diferentes al ser comparados con un catalizador típico como Rh/SiO₂. A partir de los resultados obtenidos y su interpretación, concluimos que los resultados difieren debido al ordenamiento poroso del catalizador Rh/MCM-41, en el cual podría concentrarse vapor de agua y como consecuencia promover otras reacciones secundarias como la reacción de water-gas-shift. Esta reacción produce extra H₂ que posiblemente aumente la proporción de las reacciones de hidrogenación. Esto explicaría la mayor selectividad a etanol (24%) encontrada con el catalizador Rh/MCM-41 comparada con la selectividad (8%) de un catalizador típico como Rh/SiO₂.

5. Agradecimientos

El presente trabajo es parte del proyecto de investigación “Energía e hidrocarburos para el Desarrollo Sostenible” financiado por la cooperación Sueca-ASDI y la Universidad Mayor de San Andrés.

6. Referencias

- [1] L. Lopez, J. Velasco, S. Cabrera, M. Boutonnet, S. Järås, *Catalysis Communications*, 69 (2015) 183-187.
- [2] L. Lopez, J. Velasco, V. Montes, A. Marinas, S. Cabrera, M. Boutonnet, S. Järås, *Catalysts*, 5 (2015) 1737.
- [3] Key World Energy Statistics, International Energy Agency, Paris, France, 2016, pp. 80.

- [4] Population Estimates and Projections, The World Bank (<http://datatopics.worldbank.org/hnp/popestimates#>)
- [5] R. Suarez Paris, L. Lopez, J. Barrientos, F. Pardo, M. Boutonnet, S. Jaras, *Chapter 3 Catalytic conversion of biomass-derived synthesis gas to fuels*, Catalysis: Volume 27, The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 62-143.
- [6] V. Subramani, S.K. Gangwal, *Energy & Fuels*, 22 (2008) 814-839.
- [7] J.J. Spivey, A. Egbebi, *Chemical Society Reviews*, 36 (2007) 1514-1528.
- [8] I. Fechete, Y. Wang, J.C. Védrine, *Catalysis Today*, 189 (2012) 2-27.
- [9] A. Martínez, G. Prieto, *Topics in Catalysis*, 52 (2009) 75-90.
- [10] Q. Cai, J. Li, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 2003-2006.
- [11] X.S. Zhao, G.Q. Lu, G.J. Millar, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1996) 2075-2090.
- [12] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710-712.
- [13] S. Biz, M.L. Occelli, *Catalysis Reviews*, 40 (1998) 329-407.
- [14] S. Cabrera, J. El Haskouri, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, M.D. Marcos, P. Amorós, *Solid State Sci*, 2 (2000), 405-420.
- [15] J. El Haskouri, S. Cabrera, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán, D. Beltrán, M.D. Marcos, P. Amorós, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 5015-5022.
- [16] M.S. Cabrera, *Química en medios organizados para la obtención de nuevas alúminas, aluminosilicatos y ALPOs mesoporosos con tamaño de poro modulable*. PhD thesis, Instituto Universitario de Ciencia de los Materiales, Universitat de Valencia, Valencia, Spain, 1999.
- [17] R.J. Madon, M. Boudart, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 21 (1982), 438-447.
- [18] M.V. Landau, S.P. Varkey, M. Herskowitz, O. Regev, S. Pevzner, T. Sen, Z. Luz, *Microporous and Mesoporous Materials*, 33 (1999) 149-163.
- [19] Wong, C.; McCabe, R.W. *J. Catal.* 1987, 107, 535-547.
- [20] Martínez, A.; Prieto, G. *Top. Catal.* 2009, 52, 75-90.
- [21] Robertson, S.D.; McNicol, B.D.; de Baas, J.H.; Kloet, S.C.; Jenkins, J.W. *J. Catal.* 1975, 37, 424-431.
- [22] Panpranot, J.; Goodwin, J.G., Jr.; Sayari, A. *Catal. Today* 2002, 77, 269-284.
- [23] Borodziński, A.; Bonarowska, M., *Langmuir* 1997, 13, 5613-5620.
- [24] M. Bowker, *Today*, 15 (1992) 77-100.

ESTUDIO ESTRUCTURAL Y PERFORMANCE CATALÍTICA DE ÓXIDOS MIXTOS DE La Y Sn COMO SOPORTES EN EL REFORMADO CATALÍTICO DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA. EFECTO DE LA RELACIÓN ATÓMICA Sn/La.

Mauricio Musso^{a,*}, Juan Bussi^a, Mariano Romero^b, Ricardo Faccio^b

^a *Laboratorio de Físicoquímica de Superficies/DETEMA/Facultad de Química/UdelaR, Montevideo, Uruguay*

^b *Cryssmat-Lab/DETEMA/Facultad de Química/UdelaR, Montevideo, Uruguay*

*E-mail: mmusso@fq.edu.uy

Resumen

Una serie de catalizadores trimetálicos conteniendo Ni-La-Sn (Ni 15% en peso; relación atómica Sn/La = 1, 0,75, 0,5, 0,25 y 0) fueron preparados mediante coprecipitación por cambio de pH con KOH y calcinados a 950 °C. Los DRX de los catalizadores conteniendo Sn muestran la presencia de la fase tipo pirocloro $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ y de una fase activa intermetálica Ni_3Sn . Relaciones Sn/La menores a 1 promueven la formación de las fases tipo perovskita $\text{La}_2\text{NiSnO}_6$ y LaNiO_3 , con una proporción másica dependiente de la relación Sn/La y fácilmente reducibles en las condiciones de la reacción. Todos los catalizadores fueron activos en el reformado de etanol con vapor de agua a 650 °C con una producción de una mezcla rica en H_2 como producto principal. Si bien el Sn en el catalizador disminuye su actividad catalítica en el reformado de CH_4 , la formación de una fase activa Ni_3Sn aumenta la resistencia del catalizador a la formación de residuos carbonosos y la presencia de especies Sn^{+4} promueve la WGSR disminuyendo la producción de CO.

Palabras Clave: Etanol, Hidrógeno, Reformado Catalítico, Níquel, Óxidos Mixtos LaSn

Abstract

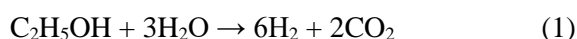
Ni-La-Sn containing catalysts (Ni 15% by weight, Sn/La atomic ratio = 1, 0.75, 0.5, 0.25 and 0) were prepared by a coprecipitation technique by pH adjustment with KOH and then calcined at 950 °C. XRD analysis of the catalysts with Sn showed the presence of the pyrochlore-like phase $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and an intermetallic Ni_3Sn compound as active phase. Sn/La ratios lower than 1 showed the formation of the perovskite-like phases $\text{La}_2\text{NiSnO}_6$ and LaNiO_3 , with a weight relation dependent of the Sn/La ratio and easily reducible in the reaction conditions. All the catalysts were active in the ethanol steam reforming at 650 °C with a production of a H_2 rich gas mixture. While the Sn presence in the catalyst decreases its catalytic activity in the CH_4 reforming, the formation of an intermetallic Ni_3Sn phase increases its resistance to the formation of carbonaceous residues and the presence of Sn^{+4} species promotes the WGSR decreasing the CO production.

Keywords: Ethanol, Hydrogen, Catalytic Reforming, Nickel, LaSn Mixed Oxides

1. Introducción

El continuo incremento de la concentración de CO₂ del aire ha llevado a la búsqueda de alternativas energéticas a los combustibles fósiles tradicionales. Dentro de este contexto, el hidrógeno aparece como una alternativa viable debido a su naturaleza renovable y sus casi nulas emisiones de gases de efecto invernadero [1-2], ya sea tanto en su combustión directa (con técnicamente cero emisiones de CO_x y NO_x) o aplicado dentro de celdas de combustible [3].

En este sentido, el uso de hidrocarburos provenientes de fuentes renovables poseen la ventaja de que el CO₂ producido es consumido en el crecimiento de la biomasa, cerrando el ciclo del carbono [4]. Dentro de estos, el reformado catalítico con vapor de agua del etanol (ESR) producido por fermentación de biomasa (comúnmente llamado bio-etanol) presenta las ventajas de que puede obtenerse de fuentes renovables, es poco tóxico y fácil de manipular [5] (reacción 1):



Debido a la naturaleza endotérmica de la reacción ($\Delta H^\circ = 347,4$ kJ/mol), los máximos de producción de hidrógeno se obtienen a temperaturas elevadas, generalmente entre 500-800 °C, a presión atmosférica y en exceso de agua [6]. Los catalizadores de Ni son los más utilizados comercialmente debido a su bajo costo respecto a aquellos basados en metales nobles pero presentan como inconveniente problemas de desactivación debidos a la formación de coque y/o sinterización. Debido a estos problemas, es crucial la elección de un buen soporte que evite reacciones de deshidratación o formación de enlaces C-C, las cuales pueden provocar desactivación por formación de coque. El mismo también puede favorecer reacciones de gasificación de residuos carbonosos con agua, CO₂ o iones O²⁻ del mismo soporte [7].

En trabajos previos se estudiaron catalizadores de Ni formando parte de sistemas trimetálicos (NiLaZr y NiLaSn) en los que están presentes los compuestos La₂Zr₂O₇ y La₂Sn₂O₇ respectivamente, ambos con estructura tipo pirocloro. En condiciones típicas del reformado de etanol, el níquel se encuentra como Ni metálico puro para el sistema NiLaZr o formando aleaciones Ni_xSn_y para el sistema NiLaSn [7-8].

La promoción de la fase activa por adición de un segundo metal para formar una aleación puede presentar distintas ventajas frente al metal aislado. La existencia de un segundo metal puede afectar

el número/tipo de los sitios activos, mantener la integridad de la fase activa funcionando como sacrificio o distintas interacciones metal-metal que lleven a una mejoría de la actividad catalítica o una mayor resistencia a la desactivación por formación de residuos carbonosos. En bibliografía se ha reportado tanto la actividad en el ESR tanto del SnO₂ [9] como de compuestos intermetálicos Ni_xSn_y en el reformado de distintos hidrocarburos [10].

La estructura electrónica del Sn (así como de otros metales de los grupos 14 y 15 de la tabla periódica) es similar a la del C. Dado que la desactivación en este tipo de catalizadores es debida a la formación de carburos por la interacción entre los electrones 3d del Ni y 2p del C, esta similitud inhibe la formación de los carburos aumentando la vida útil del Ni en presencia de Sn [11]. Por el otro lado, también se ha reportado una disminución en la actividad catalítica de la fase Ni_xSn_y con el aumento en la proporción de Sn en el sistema y un aumento en la selectividad de etileno, debido a sus propiedades anfóteras levemente ácidas, que pueden llevar a la desactivación del catalizador por formación de coque [12]. También se ha comprobado experimentalmente que la presencia del SnO₂ en la estructura del catalizador disminuye la selectividad hacia el CO [8], lo cual no solo mejora su resistencia a la desactivación por coque (inversa de Boudouard) sino que también disminuye la concentración de un veneno para los electrocatalizadores de Pt utilizados en las celdas de membrana poliméricas (PEMFC).

Con el objetivo de encontrar la relación óptima entre el Ni y el Sn y aprovechar la capacidad de la estructura tipo pirocloro La₂Sn₂O₇ de mantener estable al Sn en su estado de oxidación +4, el siguiente trabajo tiene como objetivo estudiar la influencia de la relación atómica Sn/La en la actividad y estabilidad en el ESR. Adicionalmente se caracterizarán sus propiedades estructurales y texturales antes y después de la reacción de reformado para investigar los cambios ocurridos durante la misma.

2. Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores

Una serie de catalizadores NLS_x (15% en peso de Ni; x = Sn/La) fueron preparados por coprecipitación. Partiendo de Ni(NO₃)₃·6H₂O, La(NO₃)₃·5H₂O y SnCl₄ en medio acuoso, la precipitación se realizó por agregado de una solución acuosa de KOH hasta alcanzar pH final 12. El precipitado fue lavado con agua destilada hasta una conductividad menor a 150 μScm⁻¹,

secado en una estufa a 100 °C una noche, calcinado a 500 °C 24 horas y calcinado a 950 °C 2 horas.

2.2. Caracterización

Para la determinación de fases cristalinas por DRX se utilizó un equipo Seifert-Scintag PAD II, conectado a un sistema de adquisición de datos usando radiación CuK α ($\lambda = 1,15481$).

Para la determinación de residuos de reacción y cambios estructurales se utilizó un equipo de análisis térmico Shimadzu TGA-50 en atmósfera de aire (5°.min⁻¹ hasta 950°C).

Para las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K y determinación de áreas BET se utilizó un equipo Beckman-Coulter SA 3100.

2.3. Ensayos de reformado

Los ensayos ESR se realizaron en un reactor tubular de cuarzo (d = 10mm), a presión atmosférica, 650 °C y usando 0,1 g de catalizador previamente reducido en flujo de H₂ (20 mL.min⁻¹) con un programa de calentamiento de temperatura ambiente a 650°C, 10°.min⁻¹ mantenido esta temperatura 1 hora. El flujo de alimentación de etanol fue de 5,58x10⁻⁵ mol.min⁻¹ utilizando argón (20mL.min⁻¹) como gas de arrastre. La relación molar etanol/agua/argón fue 1/9/14,3 (GHSV = 41000h⁻¹). Todos los productos fueron cuantificados periódicamente mediante cromatografía gaseosa y cromatografía de líquidos de alta presión. Todos los resultados obtenidos corresponden al conjunto de productos recogidos en las primeras 8 horas de reacción.

Conversión de etanol (X), rendimiento de producto (R_i) y selectividad de producto (S_i) son definidos en función de los flujos (F) de la siguiente forma:

$$X = [(F_{EtOH\text{Entrada}} - F_{EtOH\text{Salida}}) / (F_{EtOH\text{Entrada}})] \times 100$$

$$R_i = F_i / F_{EtOH\text{Entrada}}$$

$$S_i = [(F_i) / (\sum F_i)] \times 100$$

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los espectros de difracción para los distintos sólidos obtenidos luego de su calcinación a 950 °C. Una disminución de la cantidad de Sn respecto a La en la estructura promueve la formación de una fase tipo doble perovskita La₂NiSnO₆ con disminución de cantidad de la fase La₂Sn₂O₇ (Tabla 1). También se registra una disminución en la intensidad relativa de los picos que indica una mayor fracción de especies amorfas en el sólido. A partir de la relación Sn/La = 0,25 aparecen bandas adjudicables a la fase tipo perovskita LaNiO₃.

Para el catalizador NLS0 se aprecia una estructura cristalina formada por La(OH)₃ y el óxido mixto La₂NiO₄, el cual ha sido descrito como el primer paso en la reducción de la perovskita LaNiO₃ para la formación de Ni⁽⁰⁾ y La₂O₃.

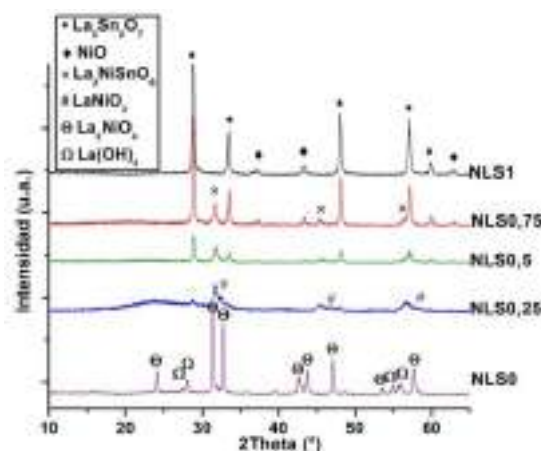


Figura 1. Espectro de difracción de rayos X para los catalizadores NLSx.

Tabla 1. Composición de la fase cristalina (en %) de los catalizadores NLSx calculada según Rietveld.

| Catal. | La ₂ Sn ₂ O ₇ | NiO | La ₂ NiSnO ₆ | LaNiO ₃ |
|---------|--|------|------------------------------------|--------------------|
| NLS1 | 86,0 | 14,0 | - | - |
| NLS0,75 | 72,5 | 14,7 | 12,8 | - |
| NLS0,5 | 52,8 | 7,5 | 30,4 | - |
| NLS0,25 | 14,7 | - | 35,5 | 49,8 |

La Figura 2 muestra los espectros obtenidos para los distintos catalizadores luego de la hora de reducción en hidrógeno puro a 650 °C previa a los ensayos de ESR. Para los catalizadores NLS1, NLS0,75 y NLS0,5 se aprecia que la fase activa es un compuesto intermetálico de estequiometría Ni₃Sn. Para estos catalizadores también se aprecian las bandas correspondientes al La₂Sn₂O₇, de gran estabilidad en atmósferas reductoras [8]. Para los catalizadores NLS0,75 y NLS0,5 la no aparición de las bandas correspondientes a la fase La₂NiSnO₆ indica que la misma es fácilmente destruida durante la reducción para dar Ni⁽⁰⁾ y Sn⁽⁰⁾, precursores de la fase Ni₃Sn. La aparición de bandas adjudicables a la fase La(OH)₃ son coherentes con la destrucción de la fase La₂NiSnO₆, así como también a un colapso parcial del La₂Sn₂O₇ [8]. Para el catalizador NLS0,25, principalmente formado por las perovskitas La₂NiSnO₆ y LaNiO₃, la reducción previa al ensayo de ESR promueve la extracción del Ni⁽⁰⁾ y Sn⁽⁰⁾ de las fases cristalinas provocando su colapso y generando un material principalmente amorfo. Para el catalizador NLS0 se aprecia que la fase activa es Ni⁽⁰⁾ y las bandas para la fase La(OH)₃ se hacen más intensas.

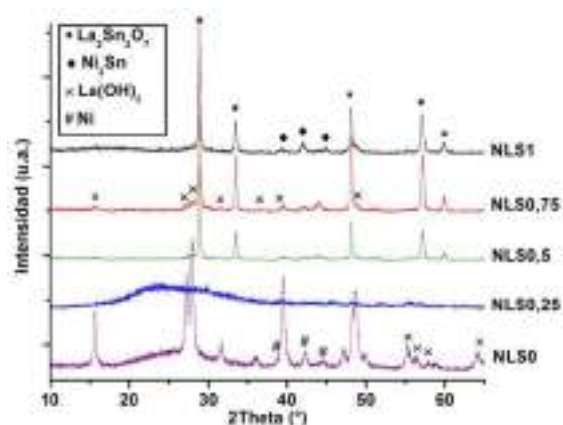


Figura 2. Espectros de difracción de rayos x para los catalizadores NLSx reducidos.

Las propiedades texturales de los distintos sólidos obtenidos luego de la calcinación son mostradas en la Tabla 2. En la misma se aprecia una caída del área específica y aumento del diámetro promedio de poro con la disminución de la relación Sn/La para los catalizadores conteniendo Sn, probablemente debido a un mayor tamaño de partícula de las perovskitas respecto al pirocloro $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. La mayor área específica para el catalizador NLS0 puede ser atribuida a un menor tamaño de partícula del óxido mixto La_2NiO_4 y del $\text{La}(\text{OH})_3$ respecto al pirocloro y las perovskitas. La disminución del tamaño de la cristalita de $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ de 50,9 nm para el catalizador NLS0,75 a 14,8 nm para el catalizador NLS0,25 puede estar relacionada a una pérdida en la cristalinidad de los sólidos.

Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores NLSx.

| Catal. | Área _{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) | D _{poros} (nm) | D _{cristalita} $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (nm)* |
|---------|---|----------------------------|---|
| NLS1 | 16,0 | 7,7 | $30,0 \pm 0,2$ |
| NLS0,75 | 11,5 | 9,5 | $50,9 \pm 1,6$ |
| NLS0,5 | 9,1 | 16,0 | $32,1 \pm 1,6$ |
| NLS0,25 | 9,6 | 25,5 | $14,8 \pm 2,8$ |
| NLS0 | 16,9 | 14,4 | - |

*Determinados mediante la ecuación de Scherrer a partir del refinamiento de Rietveld.

La Tabla 3 muestra la conversión y productos secundarios obtenidos en el ESR utilizando los catalizadores NLSx a 650 °C. La conversión de etanol fue superior al 99,5 % en todos los casos con H_2 y CO_2 como principales productos de reacción. Las bajas cantidades de acetaldehído (AcH) muestran la alta actividad de estos materiales para la ruptura de enlaces C-C que llevan a la formación de CH_4 y CO . La acetona (Acet) sigue esta misma tendencia, mostrando que en las condiciones del ESR no ocurren reacciones de condensación aldólica del acetaldehído u otras

reacciones de condensación. Productos del tipo C_2 (etileno, etano) formados por deshidratación y posterior hidrogenación del etanol aparecen en bajas proporciones y pueden ser vinculados a la baja acidez del catalizador. Las selectividades y flujos de CH_4 disminuyen y las de CO aumentan al disminuir la relación Sn/La en el catalizador. Ello puede ser atribuible a una disminución relativa de la fase $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, de baja actividad catalítica para el reformado de CH_4 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$) [8] al disminuir la relación Sn/La.

Tabla 3. Conversión y distribución de productos secundarios del ESR usando los catalizadores NLSx.

| Catal. | X (%) | Selectividad (%) | | | | |
|---------|----------|------------------|-------------|------|-------|--------------|
| | | CH_4 | CO | AcH | Acet | C_2 |
| NLS1 | 100 | 4,72 | 4,22 | 0,67 | - | <0,01 |
| NLS0,75 | 99,8 | 5,12 | 4,27 | 0,03 | 0,01 | 0,01 |
| NLS0,5 | 99,9 | 3,64 | 4,63 | 0,03 | <0,01 | <0,01 |
| NLS0,25 | 99,5 | 2,77 | 4,87 | 0,93 | 0,04 | 0,03 |
| NLS0 | 100 | 1,49 | 4,99 | - | - | - |

Los rendimientos de H_2 en función del tiempo en los ensayos de ESR usando los catalizadores NLSx son mostrados en la Figura 3. En la misma se aprecia un mayor rendimiento para el catalizador NLS0, resultado esperado debido a la mayor actividad del $\text{Ni}^{(0)}$ respecto los compuestos intermetálicos Ni_xSn_y y su mayor área específica. Para este catalizador se aprecia un aumento inicial del rendimiento en las primeras 2 horas de reacción desde 3,89 hasta 4,33, correspondientes al 65% y 72% del máximo estequiométrico respectivamente ($R_{\text{H}_2\text{MAX}} = 6$) según la ecuación (1). La leve disminución en el rendimiento de CH_4 puede interpretarse como transformaciones en la superficie del catalizador durante el reformado que afectan el número/tipo de sitios activos, mejorando su actividad para el reformado de CH_4 . El catalizador NLS0,25 presentó el mejor rendimiento de H_2 de los catalizadores conteniendo Sn, mostrando un comportamiento similar al catalizador NLS0 con un aumento en el rendimiento de H_2 de 3,65 a 4,03 (61% y 67%) y una leve disminución del rendimiento de CH_4 . Cabe destacar que para este catalizador existe un aumento en el rendimiento de etileno de un 36% en la segunda mitad del ensayo respecto a la primera. Este leve pero marcado incremento puede interpretarse como un aumento en el número de sitios activos ácidos que catalizan la deshidratación del etanol. Esto puede deberse a una disminución en la interacción entre el La y el Sn provocada por la destrucción parcial de la fase pirocloro, generando una superficie menos básica y una fase activa más rica en Sn [8]. Para el catalizador NLS0,5 se aprecia un leve descenso en

el rendimiento de H₂ de 4,02 a 3,71 (67% y 62%) y un aumento en el rendimiento de CH₄. Estos cambios pueden atribuirse a una disminución en la velocidad del reformado de CH₄ debido a formación de residuos carbonosos, efectos de sinterización o cambios en la fase activa del catalizador. Para los catalizadores NLS1 y NLS0,75 los rendimientos de H₂ son aproximadamente constantes con una notoria disminución en los rendimientos de productos secundarios (C₂, AcH, Acet) para el catalizador NLS0,75 en la segunda mitad del ensayo, posiblemente debida a cambios superficiales y/o estructurales en el sólido.

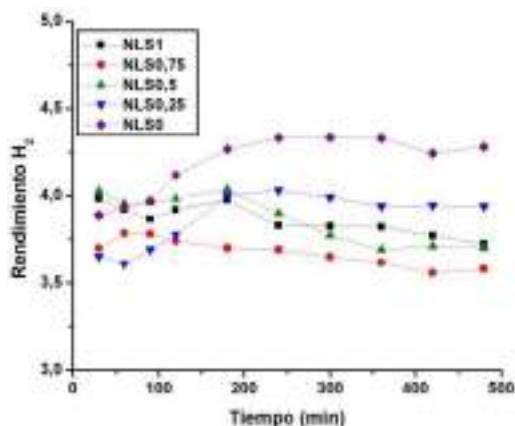
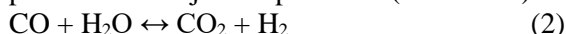


Figura 3. Ensayos de ESR con los catalizadores NLSx.

Para el propósito de producción de H₂ por medio de ESR obtener altas relaciones H₂/CO es de gran importancia. Esta relación está determinada en gran medida por la reacción de desplazamiento de agua (WGSR), una reacción levemente exotérmica ($\Delta H^\circ = -41,2 \text{ kJ/mol}$) y reversible promovida a bajas temperaturas (reacción 2):



Todos los catalizadores con Sn en su estructura mostraron mejores o iguales relaciones respecto al catalizador NLS0 (Figura 4). El catalizador NLS1 mostró la mayor relación inicial (15,97) pero decae levemente estabilizándose por debajo de 15. Si bien el catalizador NLS0,75 obtuvo la menor relación inicial (13,5), rápidamente aumenta hasta llegar al valor máximo de la serie de catalizadores (15,38). Este aumento puede estar relacionado con los mismos cambios estructurales durante la reacción de ESR que disminuyen los rendimientos a productos secundarios. Las relaciones de flujos CO₂/CO siguen la misma tendencia con máximos para los catalizadores NLS1 y NLS0,75 (6,19 y 6,49, respectivamente) y mínimos para NLS0,25 y NLS0 (5,46 y 5,68, respectivamente). La mayor actividad de los catalizadores NLS1, NLS0,75 y NLS0,50 en la WGSR puede estar vinculada a una mayor proporción de especies iónicas Sn⁴⁺ en la

forma del pirocloro La₂Sn₂O₇ (Tabla 1) [13].

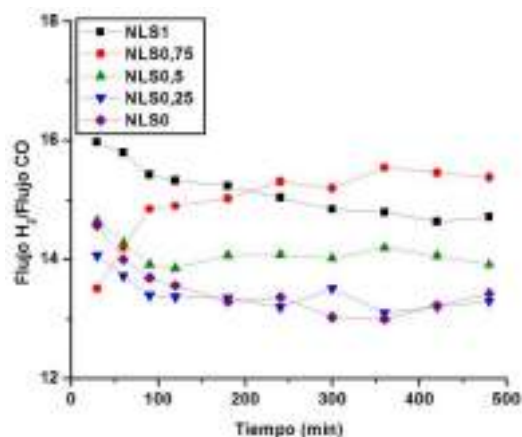


Figura 4. Relaciones de flujos H₂/CO en la reacción de ESR con los catalizadores NLSx.

La Figura 5 muestra los espectros de difracción de rayos X para los catalizadores NLSx luego de su uso en el ESR. La aparición de bandas correspondientes a fases cristalinas en el catalizador NLS0,25 indican que a medida que transcurre la reacción ocurre un incipiente crecimiento cristalino. Este pasaje de una fase predominantemente amorfa (Fig. 2) a un sólido con mayor grado de cristalinidad durante el ensayo de ESR ya ha sido estudiado en otros sistemas similares [7] y puede ser la causante de su activación adicional durante el ensayo de ESR (Fig. 3). Para los catalizadores con mayor proporción de La se aprecian bandas correspondientes a oxocarbonatos de La (La₂O₂CO₃), los cuales se pueden formar por interacción entre especies libres de La y CO₂ proveniente del ESR quimisorbido sobre la superficie del catalizador. La formación de estas especies en la superficie del catalizador es de gran interés debido a su actividad para la gasificación de residuos carbonosos. La aparición de picos anchos en la línea de base para el catalizador NLS0 puede estar vinculada a la formación de especies amorfas (principalmente residuos carbonosos) durante el ESR.

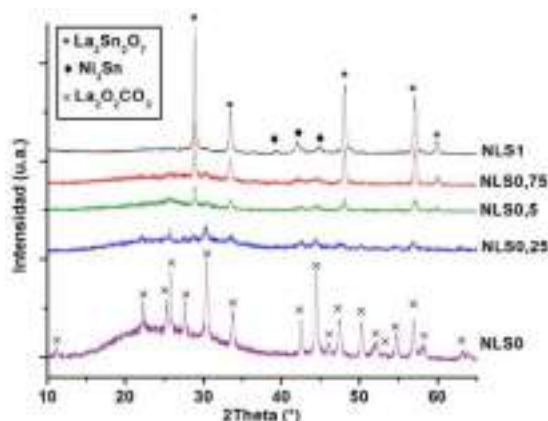


Figura 5. Espectros de difracción de rayos X de

los catalizadores NLSx luego de su uso en el ESR.

La Figura 6 muestra los termogramas de los catalizadores NLSx luego de su uso en el ESR. En todos ellos se puede apreciar un aumento de masa a partir de los 300 °C atribuible a la reoxidación del Ni⁽⁰⁾ y del Sn⁽⁰⁾, seguida de una disminución en la masa relacionada con la combustión/descomposición de especies carbonosas formadas en la superficie del catalizador. Estos residuos pueden tener dos naturalezas distintas: i) residuos carbonosos formados durante la reacción, generalmente clasificados como carbón amorfo oxidable a baja temperatura y carbón más grafitico oxidable a alta temperatura; ii) Carbonatos de La descomponiéndose a CO₂ y La₂O₃. Para los catalizadores NLS1, NLS0,75 y NLS0,50 se aprecia que la mayor pérdida de peso es debida a la oxidación de residuos carbonosos blandos (a partir de los 500 °C), pudiendo ésta ser la causa de la pérdida de actividad para el catalizador NLS0,50. A partir de 670 °C se aprecia en todos los catalizadores una disminución de masa, principalmente en los catalizadores con mayor proporción de La. Estos mismos catalizadores son los únicos en los que se aprecia la disminución de masa correspondiente a la descomposición de los carbonatos (790 °C). La mayor cantidad de residuos carbonosos en los catalizadores NLS 0,75 y NLS0,5 pueden ser atribuidos a un mayor tamaño de cristalita Ni₃Sn, con menor contacto con los otros óxidos metálicos o a la baja área específica que limite la adsorción de agentes gasificantes (H₂O, CO₂). Cabe destacar la baja proporción de residuos carbonosos en el catalizador NLS0,25 respecto al catalizador NLS0, mostrando una mayor resistencia a la formación de los mismos debido a la presencia del Sn en la estructura.

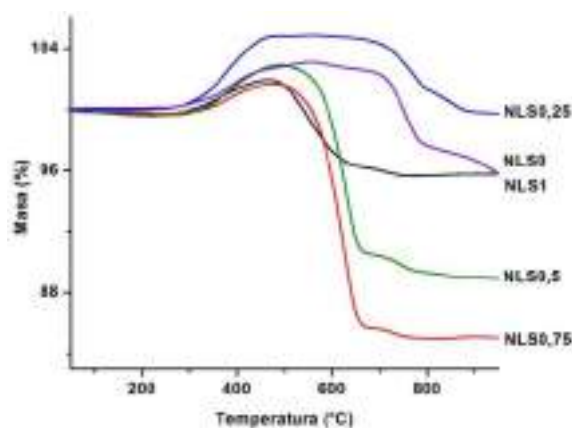


Figura 6. Termogramas de los catalizadores NLSx luego de su uso en el ESR.

4. Conclusiones

El catalizador NLS0,25 mostró un mejor rendimiento en la producción de H₂ respecto al pirocloro puro (NLS1) como soporte, con una activación adicional durante el ensayo de reformado adjudicable a un aumento en el grado de cristalización del sólido. Este mismo catalizador mostró una mayor resistencia a la formación de residuos carbonosos respecto al catalizador solo con Ni y La (NLS0) debido a la presencia de Sn en la estructura. El catalizador NLS0,75 mostró un mayor desempeño para catalizar la WGSR debido a la mayor cantidad de especies Sn⁴⁺ presentes, pero posee una mayor tendencia a la formación de residuos carbonosos.

5. Agradecimientos

Programa para el Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA).

6. Referencias

- [1] P. Nikolaidis, A. Poullikkas. *Renew Sust Energ Rev*, 67 (2017) 597–611.
- [2] L. Barreto, A. Makihira, K. Riahi. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (2003) 267–284.
- [3] I.P. Jain. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 7368–7378.
- [4] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang. *Catal. Today*, 139 (2009) 244–260.
- [5] A.J. Vizcaíno, A. Carrero, J.A. Calles. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1450–1461.
- [6] E.Y. García, M.A. Laborde. *Int. J. Hydrogen Energy*, 16 (1991) 307–312.
- [7] J. Bussi, M. Musso, S. Veiga, N. Bepalko, R. Faccio, A.C. Roger. *Catal. Today*, 213 (2013) 42–49.
- [8] J. Bussi, M. Musso, A. Quevedo, R. Faccio, M. Romero. *Catal. Today* 296 (2017) 154–162.
- [9] H.V. Fajardo, E. Longo, L.F.D. Probst, A. Valentini, N.L.V. Carreño, M.R. Nunes, A.P. Maciel, E.R. Leite. *Nanoscale Res. Lett.*, 3 (2008) 194–199.
- [10] T. Stroud, T.J. Smith, E. Le Saché, J.L. Santos, M.A. Centeno, H. Arellano-García, J.A. Odriozola, T.R. Reina. *Appl. Catal. B*, 224 (2018) 125–135.
- [11] D.L. Trimm. *Catal. Today*, 49 (1999) 3–10.
- [12] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios. *Catal. Today*, 75 (2002) 145–155.
- [13] J.S. Lee, G.B. Han, M. Kang. *Energy*, 44 (2012) 248–256.

INFLUENCIA DEL LANTANO EN CATALIZADORES Co/La-Si PARA LA REACCIÓN REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR

Nicolás Ferreira, Agustina Dalla Fontana, Ana María Tarditi, Laura Cornaglia, John F. Múnera*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica-INCAPE (FIQ UNL-CONICET) Santa Fe Capital, Argentina.

*E-mail: jmunera@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se sintetizaron catalizadores de Co soportados en óxidos mixtos de lantano-sílice, se varió la cantidad de lantano con el fin de analizar su influencia en la reacción de reformado de etanol con vapor a 500 °C. Las muestras frescas fueron caracterizadas mediante (DRX, TPR, XPS y Raman) evidenciando que la fase activa se encuentra en la forma cristalina de la espinela Co_3O_4 , cuya interacción con el soporte aumenta a medida que incrementa la cantidad de La_2O_3 . A nivel superficial se encontró que el estado de oxidación de los sólidos reducidos es una mezcla entre Co^0 y Co^{n+} . Se determinó que el agregado de lantano mejora considerablemente la estabilidad de las muestras. No obstante, el agregado en concentraciones mayores al 20% disminuyó el rendimiento a hidrógeno, atribuido principalmente al aumento en la selectividad al acetaldehído. La caracterización de los catalizadores usados evidenció que con la presencia del lantano se desfavorece la deposición de carbón, lo cual coincide con la mejora en la estabilidad en reacción de dichos materiales. Por último el mejor material fue evaluado en un reactor acoplado a una membrana de PdAu, donde se estudió el efecto de la configuración sobre el hidrógeno permeado.

Palabras clave: Cobalto, Lantano, Reformado de etanol, producción de hidrógeno, reactor de membrana.

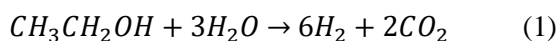
Abstract

Co catalysts supported on lanthanum-silica mixed oxides were synthesized; the content of La was varied in order to analyze its influence on the steam ethanol reforming reaction at 500 °C. The fresh samples were characterized by TPR, XPS and Raman spectroscopy; the results showed that the active phase is the Co_3O_4 . The Co interaction with the support increases by increasing the La_2O_3 content. By XPS, it was found that the surface oxidation states of the reduced solids were a mixture of Co^0 and Co^{n+} . The catalyst stability was improved with the addition of lanthanum. However, with La_2O_3 loadings higher than 20 %, the hydrogen yield decreases, mainly due to the increase in the selectivity to acetaldehyde. From the used sample characterization it was possible to observe that the presence of lanthanum suppress the carbon formation improving the stability of the catalysts. The best solid was evaluated in a reactor coupled with a PdAu membrane, where the effect of the reactor configuration on the hydrogen permeation was studied.

Keywords: Cobalt, Lanthanum, ethanol reforming, Hydrogen production, membrane reactor.

1. Introducción

La demanda energética actual ha ocasionado una fuerte dependencia de los combustibles fósiles, [1]. Una posible solución a esta problemática es el uso de hidrógeno como vector energético de alto poder calorífico. Sin embargo, cerca del 95 % de la producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir de combustibles fósiles [2] (gas natural, gasolinas y carbón). Por esta razón, es necesario un proceso de producción que contemple recursos renovables y sea económicamente viable, como es el caso del reformado de etanol con vapor (1). En algunas aplicaciones (celdas de combustible) existe la necesidad de contar con H₂ con un alto grado de pureza. Con este propósito en los últimos años se ha investigado el uso de reactores acoplados a membranas permeables a este gas [3]. Para producir H₂ a partir del reformado de etanol empleando un reactor de membrana (RM), se requieren catalizadores activos, selectivos y estables. En paralelo a la reacción de reformado ocurren otras reacciones, disminuyendo así la producción de hidrógeno y favoreciendo la formación de productos no deseables (oxigenados y productos carbonosos), que podrían disminuir la vida útil de la membrana.



La actividad y estabilidad de los metales nobles como el Rh, Ru, Pt y Pd en el reformado de etanol se ha estudiado extensamente [4]. Sin embargo, el uso de estos metales es limitado debido al alto costo que presentan, por lo que metales no nobles como el Ni y Co son objeto de continuo estudio debido a su relativo bajo costo y alta actividad en la ruptura del enlace C-C [5]. Así mismo, se ha reportado el uso de soportes adecuados que interactúen con la fase activa y mejoren la actividad catalítica [6].

En este trabajo se sintetizaron catalizadores en base a Co como fase activa, soportados sobre óxidos mixtos de lantano-silicio con diferente concentración de La₂O₃. La actividad, estabilidad y selectividad a H₂ de los sólidos fue evaluada en la reacción de reformado de etanol.

2. Experimental

Síntesis de catalizadores. Los catalizadores y soportes fueron sintetizados mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente. La base de SiO₂ empleada fue Aerosil 200 calcinado a 900 °C. Las sales precursoras para las impregnaciones fueron La(NO₃)₃·6H₂O y Co(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich®) para el soporte y el catalizador, respectivamente. Posterior a cada impregnación la muestra fue calcinada en flujo de aire a 550 °C durante 6 h. La carga de cobalto en todos los

catalizadores fue de 15 w/w%. Se prepararon soportes de 0, 10, 15, 20, 27 y 50 w/w% de La₂O₃. La nomenclatura a utilizar para los catalizadores sintetizados fue Co/La(X)-Si donde X representa el porcentaje en peso de La₂O₃ en el soporte.

Síntesis de la membrana. La membrana de PdAu utilizada fue sintetizada por deposición autocatalítica secuencial de Pd y Au sobre tubos porosos de acero inoxidable 316L modificados con ZrO₂. Para la síntesis se siguió el procedimiento optimizado previamente en nuestro grupo de trabajo [7]. La membrana presentó una permeabilidad de 1 x 10⁻⁸ mol m s⁻¹ m⁻² Pa^{-0.5} y una selectividad H₂/N₂ aproximadamente 1000, para un área de permeación de 7,4 x 10⁻⁴ m².

Técnicas de caracterización. Las muestras fueron analizadas mediante Difracción de Rayos X (DRX) en un equipo Shimadzu XD-D1, empleando una fuente Cu-Kα a 30 kV y 40 mA, con velocidad de barrido de 2 ° min⁻¹. Se utilizó la técnica de espectroscopía de laser RAMAN empleando un espectrómetro LabRam (Horiba- Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio Olympus (50X), equipado con un detector CCD enfriado a -70 °C utilizando el efecto Peltier. Se realizaron experiencias de Reducción a temperatura programada (TPR) en un equipo Micromeritics modelo Autochem II. El carbón depositado en los catalizadores usados fue cuantificado en un sistema Mettler Toledo TGA/STDA (Modelo 851). Con el fin de determinar los estados de oxidación y la composición superficial, los sólidos reducidos y usados fueron caracterizados mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) en un equipo Multitécnica Specs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS 150. Previo a la medida las muestras reducidas fueron tratadas in-situ en flujo de H₂-5%/Ar durante 10 minutos a 400 °C y luego evacuadas en ultra alto vacío durante al menos una hora antes de la medida.

Test catalítico. Para el estudio del comportamiento catalítico de las diferentes formulaciones, la reacción de reformado de etanol con vapor se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo de 6 mm de diámetro interno. Se cargaron 20 mg del catalizador, diluido en 60 mg de cuarzo (Mesh 70). El lecho catalítico fue calentado en flujo de Ar hasta 500 °C (8 °C/min), y tratado en H₂ a la misma temperatura por dos horas. Seguidamente, se alimentó la mezcla reaccionante agua/etanol, relación molar 5 (R=5), diluida en Ar. El flujo de inerte (Ar) se mantuvo en 60 mL min⁻¹ mediante un controlador de flujo. La mezcla líquida agua-etanol (0,5 mL min⁻¹) fue alimentada por medio de una bomba jeringa (Apema PC11U) a un evaporador

que opera a 220 °C. Todas las líneas por donde fluyen reactivos o productos condensables fueron calefaccionadas a 180 °C. Los productos y reactivos fueron cuantificados mediante un cromatógrafo Shimadzu GC-2014, equipado con una columna empacada Hayesep D® de 10 m de longitud y un detector de conductividad térmica. Para las medidas en el RM las condiciones y el sistema de flujo empleado fueron similares al descrito previamente. Para este caso se cargó una masa de catalizador de 134 mg diluido en cuarzo hasta alcanzar la altura total de la membrana. La fuerza impulsora entre ambos lados de la membrana se modificó alimentando diferentes flujos de gas de arrastre (Ar) por el lado del permeado de la misma.

3. Resultados y discusión

Caracterización de los sólidos frescos. Mediante difracción de rayos X (Figura 1), se puede notar el ensanchamiento del hombro en 2θ igual a 27° cerca del halo amorfo de la sílice, el cual se puede atribuir a la presencia del La_2SiO_7 que aumenta con el contenido de lantano en el soporte [8]. Adicionalmente, pudo determinarse que la fase cristalina presente en todos los catalizadores fue la espinela Co_3O_4 , disminuyendo su intensidad y aumentando el ancho a la altura media, a medida que aumenta la cantidad de lantano. Esto estaría indicando que con la presencia de La_2O_3 se estaría favoreciendo la obtención de menores tamaños de cristalita.

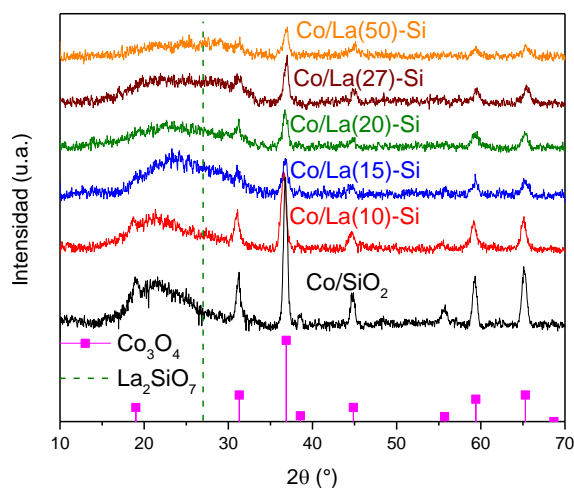


Figura 1. DRX de catalizadores calcinados

En la Tabla 1 se muestran los tamaños de cristalita calculados a partir de la ecuación de Scherrer, donde puede observarse que el catalizador sin La_2O_3 exhibe tamaños mayores. La presencia del Co_3O_4 fue corroborada por espectroscopia RAMAN (no mostrado) donde las señales características de la espinela fueron las

únicas presentes en el espectro.

Tabla 1. Resultados DRX y TPR

| Catalizador | Tam. Cristalita (nm) ^a | Reduc. (%) ^b |
|--------------|-----------------------------------|-------------------------|
| Co/Si | 24,6 | 95 |
| Co/La(10)-Si | 14,6 | 96 |
| Co/La(15)-Si | 12,9 | 98 |
| Co/La(20)-Si | 15,1 | 91 |
| Co/La(27)-Si | 17,2 | 94 |
| Co/La(50)-Si | 14,7 | 98 |

^a Calculado del DRX con la Ec. De Scherrer

^b Reducibilidad calculada del TPR

Mediante TPR se pueden ver los picos de reducción de todas las muestras como se ilustra en la Figura 2. Se observa un corrimiento del pico de reducción a mayores temperaturas a medida que aumenta la cantidad de lantano, lo que indica una mayor interacción metal-soporte. No obstante, la interacción entre el lantano y la fase activa (Co) no es lo suficientemente fuerte para formar estructuras tipo perovskita, las cuales se reducen a mayores temperaturas (800°C) [9]. Lo anterior estaría en concordancia con los resultados de DRX donde no se observan señales características del LaCoO_3 .

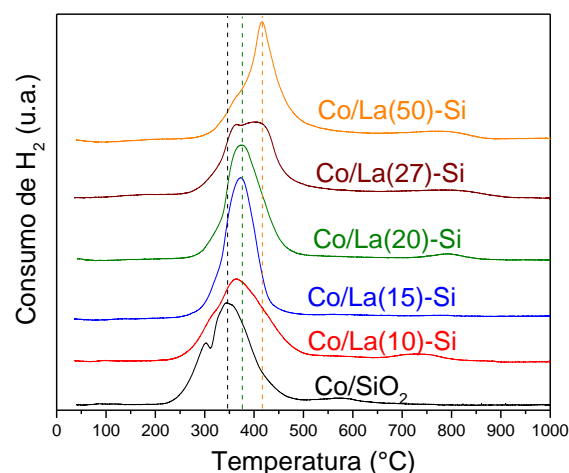
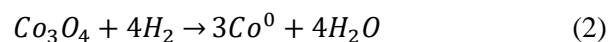


Figura 2. TPR de los catalizadores calcinados

Adicionalmente en la Tabla 1 se muestra el grado de reducibilidad de los catalizadores. Se observa que todos los sólidos presentaron entre 91 y 98 % de reducibilidad. Dicho cálculo se realizó teniendo en cuenta el consumo de H_2 y la reacción de reducción del Co_3O_4 (2), debido a que fue la única especie reducible determinada por DRX.



La composición superficial de los sólidos reducidos a 500°C en atmósfera de H_2 se analizó por XPS. A fines comparativos, en la Tabla 2 se ilustran los resultados para los catalizadores con 0,

20 y 50% de lantano. Se puede notar que para todos los casos, la concentración de Co superficial es siempre menor a la nominal, indicando que la cantidad de fase activa superficial es baja. Esto puede atribuirse al método de impregnación y a la alta carga de cobalto empleado en la síntesis, dado que dichos factores no favorecen la dispersión del metal en la superficie catalizador.

La cantidad de cobalto metálico es similar en todos los catalizadores, indicando que el Co superficial no se reduce completamente después del tratamiento en H₂ a 500 °C en el reactor y a 400 °C en la cámara de reacción del instrumento Specs.

Tabla 2. Concentraciones atómicas superficiales (%) medidas por XPS de los catalizadores reducidos

| | Catalizadores reducidos | | |
|----------------------------------|-------------------------|---------------|---------------|
| | Co/Si | Co/ La(20)-Si | Co/ La(50)-Si |
| Co | 0,7 (5,7) ^a | 1,2 (6,5) | 4,6 (8,4) |
| La | - | 2,8 (2,7) | 6,3 (8,6) |
| Si | 31,2 (31,4) | 28,8 (28,9) | 25,1 (23,4) |
| O | 68 (62,9) | 67,2 (61,9) | 64 (59,6) |
| Co ⁰ (%) ^b | 38,2 | 34,5 | 37,5 |

^aLos valores entre paréntesis representan la composición atómica nominal

^b Porcentaje de Co⁰ con respecto al total de Co

3.1. Reformado de etanol con vapor

Reactor de flujo convencional. Todos los catalizadores fueron evaluados por 15 horas en condiciones de reacción. En términos de actividad y estabilidad, los sólidos con 15 w/w% o mayor contenido de La₂O₃ presentan un comportamiento catalítico similar (no mostrado). Por lo tanto en la Figura 3 sólo se muestran los resultados catalíticos para los materiales con menores porcentajes ($\leq 15\%$). Puede observarse que el catalizador soportado sobre SiO₂ se desactiva rápidamente después de dos horas, mientras que el sólido con 15 w/w% de La₂O₃ fue estable durante 15 horas en reacción. Notar que si bien el catalizador con 10 w/w% de La₂O₃ fue estable, presentó menor actividad en comparación con la muestra con 15%. Por lo tanto, se puede afirmar que la adición de lantano en el soporte favorece la estabilidad del catalizador, lo que podría atribuirse a la mayor interacción metal-soporte. Adicionalmente, en la Tabla 3 se muestra la producción de hidrógeno por etanol alimentado. Se observa que para cargas de La₂O₃ mayores al 20 w/w% se desfavorece el rendimiento a hidrógeno.

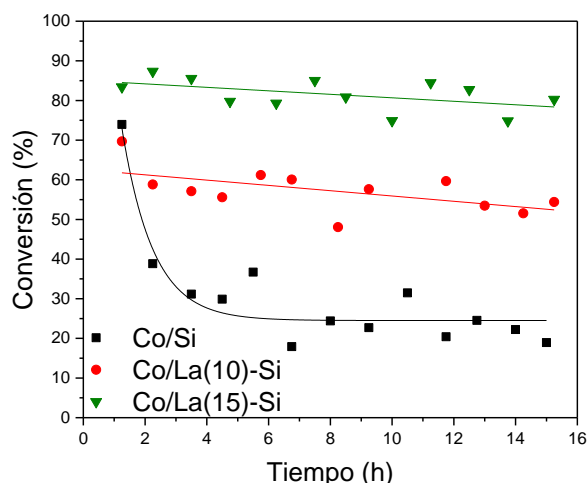


Figura 3. Estabilidad de las muestras en la reacción de reformado de etanol. T= 500°C, R=5

Debido a la mayor diferencia que existe en cuanto a rendimiento a H₂ entre los catalizadores con 20 % y 50% de La₂O₃, en la Figura 4 se muestra la distribución de productos para estos materiales. Notar que en ambos casos el producto principal es el H₂ alcanzando valores mayores al 60 % en base seca; sin embargo, en el catalizador con mayor contenido de La₂O₃ la selectividad a acetaldehído es mayor, lo que estaría explicando el menor rendimiento a H₂. Por esta razón, se puede decir que para porcentajes de óxido de lantano >20% la selectividad a H₂ disminuye aunque su actividad y estabilidad no se ven afectadas. En este sentido Assaf y colaboradores [10] empleando catalizadores Co₃O₄/La₂O₃/CeO₂ encontraron que el catalizador soportado solamente sobre óxido de lantano presentó la mayor selectividad a acetaldehído dada su basicidad, favoreciendo la deshidrogenación de etanol (3).

Tabla 3 Rendimiento a hidrógeno

| Catalizador | H ₂ /EtOH (mol/mol) |
|--------------|--------------------------------|
| Co/Si | 1,11 |
| Co/La(10)-Si | 1,94 |
| Co/La(15)-Si | 2,23 |
| Co/La(20)-Si | 2,29 |
| Co/La(27)-Si | 1,61 |
| Co/La(50)-Si | 1,01 |

La distribución de productos en los catalizadores con menor porcentaje de La₂O₃ (10, 15 y 20 w/w%) es bastante similar, exhibiendo alta selectividad a H₂, y composiciones menores al 8 % para el CH₃COH (no mostrada).

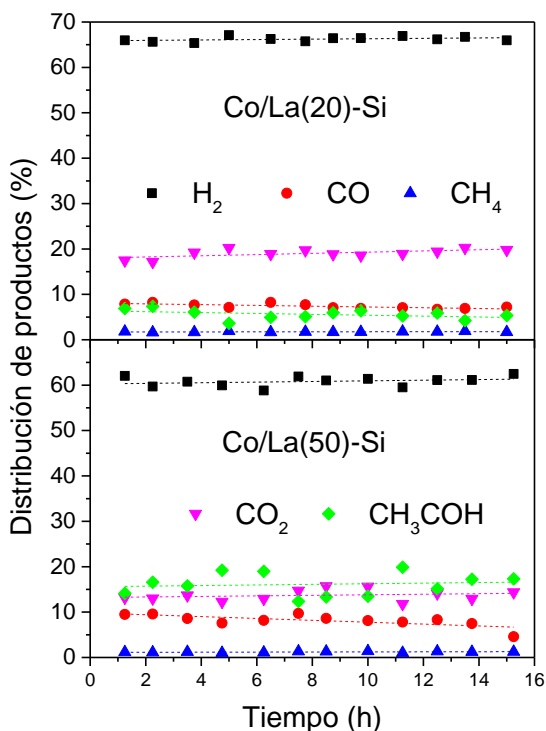
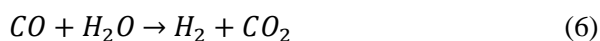
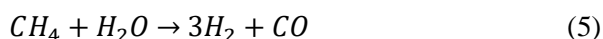
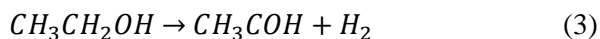


Figura 4. Distribución de productos en base seca en la reacción de reformado de etanol empleando catalizadores de Co/La(x)Si. T=500 °C. R=5.

La presencia de CO₂ muestra la capacidad del catalizador para favorecer la reacción de reformado de etanol. No obstante, la presencia de acetaldehído en los productos de reacción da cuenta de que también se produce la deshidrogenación de etanol (3), seguida de la descomposición del acetaldehído (4) a otros subproductos. Teniendo en cuenta la considerable diferencia en la composición de H₂ comparada con el CO y el CH₄, se puede decir que el reformado de metano (5) y la reacción de gas de agua (WGS) (6) también harían parte del mecanismo de reacción.



Caracterización de catalizadores usados. Los catalizadores usados en reacción, fueron caracterizados mediante XPS. La Tabla 4 muestra los resultados para los catalizadores con 0, 20 y 50% de La₂O₃. Notar que en el catalizador sin lantano no se pudo detectar cobalto superficial, lo que estaría relacionado con los resultados catalíticos reportados previamente (Figura 3).

En los catalizadores con lantano se determinó que el sólido con mayor contenido de lantano presentó la menor cantidad de carbón superficial, esto se puede explicar dado que el La actúa como

intermediario, favoreciendo la eliminación de especies de carbón depositado sobre el metal (C-M_n) [11].

Tabla 4. Concentraciones atómicas superficiales (%) medidas por XPS de los catalizadores usados

| Elemento | Catalizadores usados | | |
|----------------|----------------------|--------------|--------------|
| | Co/Si | Co/La(20)-Si | Co/La(50)-Si |
| Co | 0,0 | 1,4 | 1,5 |
| La | 0,0 | 0,9 | 2,9 |
| Si | 27,4 | 15,3 | 17,6 |
| O | 60,3 | 40,3 | 49,4 |
| C ^a | 12,2 | 42,2 | 28,6 |

^aConcentración superficial del pico a 283,6 eV del C 1s asignado a depósitos carbonosos

Con el fin de analizar las características del coque depositado en condiciones de reacción. Los catalizadores que presentaron los mejores resultados en cuanto a actividad, estabilidad y selectividad fueron caracterizados mediante espectroscopia Raman (no mostrado). Para ambos sólidos se pudieron evidenciar dos señales. La banda G (1585 cm⁻¹) que se asocia al carbón del tipo gráfico mientras que la banda D (1380 cm⁻¹) ofrece información del grado de desorden de la estructura carbonosa.

Tabla 5 Resultados de caracterización por RAMAN y TGA de catalizadores usados

| Catalizadores | $\frac{I_D}{I_G}$ | LA (nm) | $\frac{g C^a}{g Cat h}$ |
|---------------|-------------------|---------|-------------------------|
| Co/La(15)-Si | 2,17 | 2,03 | 29,2 10 ⁻³ |
| Co/La(20)-Si | 1,9 | 2,31 | 22,7 10 ⁻³ |

^a Carbón depositado estimado por TGA

La Tabla 5 muestra los valores del cociente de las dos intensidades junto con el cálculo del tamaño del plano inter cristalino (LA) (7). Las diferencias encontradas entre ambos catalizadores son leves. Sin embargo la muestra con 15 w/w% presentó una mayor intensidad de la señal a 1585 cm⁻¹ por lo cual, el LA es levemente menor. No obstante, si se comparan con catalizadores de Ni con deposiciones de carbón severas [12] se pueden ver diferencias significativas, dado que se obtienen valores de LA por encima de 3. Los bajos valores obtenidos se corresponden con la estabilidad de los catalizadores sintetizados y su resistencia a la desactivación por deposición de coque.

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{4,4 nm}{LA} \quad (7)$$

Los depósitos carbonosos fueron analizados cuantitativamente mediante TGA (Tabla 5). Si bien ambos catalizadores mostraron depósitos de carbón, en el caso del material con 20 % de La_2O_3 éste es levemente menor. Lo que está de acuerdo con lo encontrado por XPS mostrando la influencia del lantano para mejorar la estabilidad del catalizador.

Reactor de membrana. Con el propósito de obtener hidrógeno de alta pureza, el catalizador con 15 % de La_2O_3 que presentó excelentes propiedades catalíticas en un reactor convencional, fue elegido para ser evaluado en un RM, empleando una membrana de PdAu preparada en nuestro laboratorio. En la Figura 6 se muestran los resultados para tres configuraciones diferentes, (contra-corriente, co-corriente y reactor permeador) operando siempre con conversión del 100 % de etanol. Se observa que en todos los casos el H_2 permeado aumenta con el flujo de gas de arrastre, obteniéndose los mejores resultados operando el sistema del RM en modo contra-corriente.

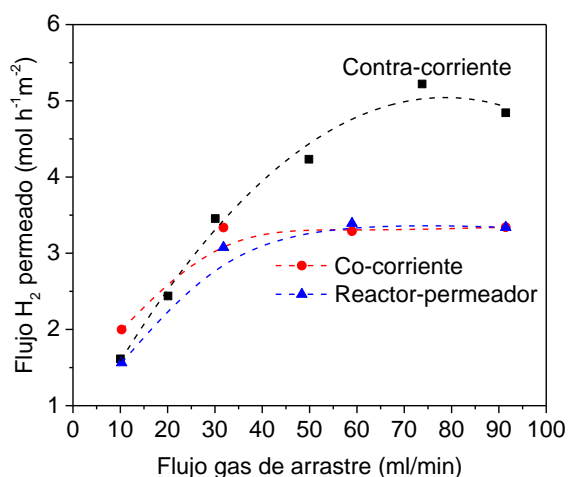


Figura 5. Efecto del gas de arrastre sobre la permeación de H_2 empleando diferentes configuraciones del reactor de membrana.

Mientras que, el comportamiento en el caso de las otras configuraciones fue similar. Esto podría deberse a que la permeación de la membrana estaría limitando la obtención de mejores resultados cuando se opera el RM en modo co-corriente en comparación con la configuración del reactor-permeador.

4. Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores de Co soportados sobre La-Si mediante impregnación a humedad incipiente, en los cuales la única estructura cristalina presente fue la espinela Co_3O_4 . Mediante TPR se evidenció la interacción entre la fase activa y el soporte. Los sólidos con concentraciones mayores a 20% de La_2O_3 , se mostraron activos y

estables en condiciones de reacción. Sin embargo, la selectividad a H_2 (producto de interés) disminuyó con el incremento en el contenido de La (>20 w/w% La_2O_3), dado que el exceso de lantano en el catalizador provocó un aumento en la producción de acetaldehído, lo que disminuyó el rendimiento a H_2 . Mediante XPS se determinó la presencia mayoritaria de especies de Co^0 superficial y a partir de espectroscopia de laser Raman y TGA fue posible determinar las especies de carbón depositadas y cuantificación de las mismas, respectivamente.

No se observaron diferencias significativas entre catalizadores con 15 y 20 w/w% de La_2O_3 sugiriendo la presencia de un óptimo entre estas composiciones.

Con el uso de un reactor de membrana operando en modo contracorriente fue posible obtener los mayores flujos H_2 permeado.

5. Agradecimientos

Se agradece al CONICET por el apoyo económico y al ANPCyT por la compra del instrumento de análisis multitécnica SPECS (PME8-2003) y a Fernanda Mori por las medidas de XPS.

6. Referencias

- [1] M. Ni, D. Leung, M. Leung, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 32 (2007), 3238-3247.
- [2] P. Nikolaidis, A. Poullikas, *Renew Sust. Energ. Rev.*, 67 (2017), 597-611.
- [3] A. Hedayati, O. Le Corre, B. Lacarrière, J. Llorca. *Catal. Today* 268 (2016) 68-78
- [4] D. K. Liguras, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Appl. Catal. B Environ.*, 43 (2003), 345-354.
- [5] A. D. Shejale, G. D. Yadav, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (2017), 11321-11332.
- [6] Y. C. Sharma, A. Kumar, R. Prasad, S. Upadhyay, *Renew Sust. Energ. Rev.*, 74 (2017), 89-103.
- [7] I. Contardi, L. Cornaglia, A. Tarditi, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 42 (2017) 7986-7996.
- [8] L. Coronel, J.F. Múnera, A.M. Tarditi, M.S. Moreno, L.M. Cornaglia. *Appl Catal. B: Environ* 160-161 (2014) 254-266
- [9] R. N. Magalhaes, F. S. Toniolo, V. T. da Silva, M. Schmal, *Appl. Catal. A General*, 388 (2010) 216-224.
- [10] F. Carvajho, Y. Asencios, A. Rego, E. Assaf, *Appl. Catal. A General*, 483 (2014) 52-62.
- [11] P. Osorio-Vargas, C.H. Campos, R.M. Navarro, J. Fierro, P. Reyes, *Appl. Catal. A General*, 505 (2015), 159-172.
- [12] L.M. Cornaglia, J. Múnera, S. Irusta, E.A. Lombardo, *Appl. Catal. A General*, 263 (2004), 91-101.

ESTUDOS DA EFICIÊNCIA DOS ÓXIDOS MISTOS APLICADOS NA CONVERSÃO DA FRUTOSE: UM SISTEMA ROBUSTO E REUTILIZÁVEL.

Thatiane V. dos Santos (PG), Débora O. S. Avelino (IC), Mario R. Meneghetti (PQ), Simoni M. P. Meneghetti (PQ)*

Grupo de Catálise e Reatividade Química, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas/ Maceió-Al/ Brasil. (GCAR, IQB, UFAL) / INCT Catálise.

**E-mail: simoni.plentz@gmail.com*

Resumo

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos apresentam inúmeras vantagens, que vão desde a facilidade de recuperação no meio reacional visando sua posterior reutilização até a minimização de custos de processo. No presente trabalho foram estudados os sistemas catalíticos SnO₂, MoO₃ e SnO₂/MoO₃ na conversão da frutose, visando obter materiais de interesse industrial. O óxido misto foi obtido pela impregnação por via úmida e os sistemas foram caracterizados utilizando várias técnicas, tais como análise térmica (TG/DTA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman e FTIR de piridina. Foi avaliada a atividade, em termos de conversão, em reações realizadas nas temperaturas de 150 e 190 °C em diversos tempos reacionais. Além disso, os diferentes produtos formados foram quantificados por HPLC. Também, foram realizados testes de reuso e lixiviação e com os dados obtidos podemos afirmar que esse sistema é robusto, mantendo-se estável por seis ciclos. O catalisador SnO₂/MoO₃ apresentou excelente desempenho na conversão da frutose, a qual obteve conversão de 99 % em 3 horas em 190 °C, com seletividade de 42 % em 5-HMF em apenas 0,5 horas de reação.

Palavras chave: catalisador heterogêneo, óxido de estanho, óxido de molibdênio, biomassa, frutose.

Abstract

The development of heterogeneous catalysts has many advantages, ranging from the ease of recovery in the reactional environment aiming at its subsequent reuse until minimizing maintenance costs. In the present work the catalytic systems SnO₂, MoO₃ and SnO₂/MoO₃ were studied in the conversion of fructose, aiming to obtain materials of industrial interest. The mixed oxide was obtained by the wet impregnation technique and the systems were characterized by thermal analysis (TG / DTA), infrared absorption spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and pyridine FTIR. The activity, in terms of conversion, was evaluated in reactions performed at temperatures of 150 and 190 °C at various reaction times. The products formed were quantified by HPLC. Also, tests of reuse and leaching were performed and with the data obtained we can affirm that this system is robust, remaining stable for six cycles. The SnO₂ / MoO₃ catalyst showed excellent performance in the conversion of fructose, exhibiting conversion of 99 % in 3 hours at 190 °C, with selectivity of 42 % in 5-HMF in just 0.5 hours of reaction.

Keywords: heterogeneous catalyst, tin oxide, molybdenum oxide, biomass, fructose.

1. Introdução

O fato de que a sociedade atual utiliza amplamente recursos fósseis, tais como petróleo, carvão e gás natural, gera problemas de natureza ambiental e econômica [1]. Dessa forma a busca por recursos renováveis que preencham essa lacuna entre o fornecimento e a demanda por insumos químicos é crescente. Nesse contexto, surgiu a tendência que ficou conhecida como “Química Verde” que visa à concepção de produtos e processos que promovam uma melhoria no ambiente em que vivemos e em contrapartida seja competitivos no mercado atual [1,2]. Dessa forma, esse aperfeiçoamento pode ser feito pela utilização de recursos renováveis associados ao uso de catalisadores [3].

A este respeito à biomassa renovável, em particular os carboidratos são excelentes candidatos a serem utilizados como matéria-prima que facilite a transição da indústria fóssil para as biorrefinarias, já que é abundante, apresenta excelente custo-benefício e é sustentável. São materiais de partidas promissores para uma ampla gama de produtos de interesse industrial, sendo muitos deles considerados *commodities* [4,5]. Com isso a busca por catalisadores que atendam a demanda de conversão e seletividade para os produtos finais vem aumentando nos últimos anos.

Assim o objetivo do presente trabalho foi preparar óxidos mistos, através da impregnação por via úmida. Os sistemas investigados foram SnO₂, MoO₃ e SnO₂/MoO₃ denominados como Sn100, Mo100 e SnMo25 respectivamente, aplicados na conversão da frutose visando a produção de insumos químicos.

2. Experimental

2.1 Síntese dos catalisadores

O procedimento de preparação dos catalisadores estudados no presente trabalho foi dividido em três etapas: i) impregnação do óxido de estanho por via úmida com molibdênio em diversas proporções, ii) agitação durante 1 hora dessa solução, seguida de aquecimento até a eliminação parcial da água iii) maceração e calcinação à 550°C por 4 horas.

2.2 Caracterização dos catalisadores

As técnicas empregadas para caracterização dos sistemas catalíticos foram medidas texturais (BET), espectroscopia de absorção na região do

infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman, análise térmica (TG/DTA) e FTIR utilizando a piridina com molécula sonda.

2.3 Testes catalíticos

O equipamento utilizado para as reações é constituído de um reator de aço inox pressurizado de 200 mL, acoplado a um manômetro conforme representado na Figura 1.

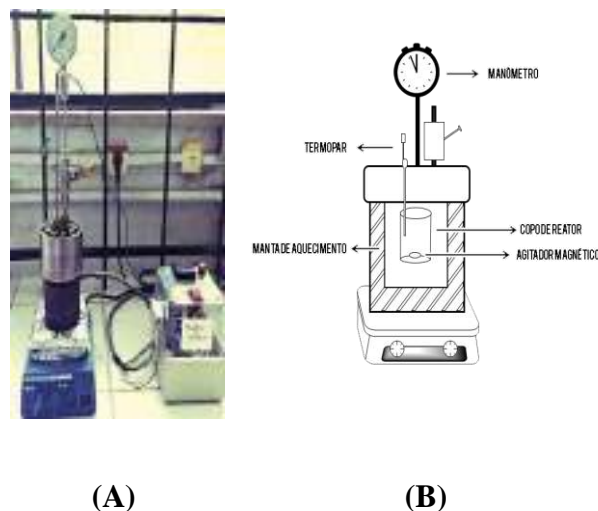


Figura 1. Reator de inox (A) e esquema de montagem (B)

As reações foram conduzidas a temperaturas de 150 e 190 °C e nos tempos reacionais de 0,5; 1; 2 e 3 horas. Por fim, ao término da reação essa mistura foi filtrada e analisada através da técnica analítica de cromatografia de líquida de alta eficiência (CLAE) para determinação e quantificação dos produtos obtidos.

2.4 Testes de reuso e lixiviação

Inicialmente foi feita uma reação a 150 °C no tempo reacional de 1 hora, porém com maior quantidade de catalisador em relação àquela empregada nos testes catalíticos, objetivando a otimização do processo de separação. É feita a centrifugação e calcinação e sua posterior reutilização na conversão da frutose. Os testes de lixiviação foram realizados intercalados aos testes de reuso. Após a retirada do catalisador, essa solução foi colocada novamente para reagir durante 1 hora, a fim de verificar se haveria aumento da conversão. E por fim essas amostras foram analisadas por HPLC.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos catalisadores.

As análises de FTIR para o Sn100 foi observada a presença de duas bandas em 497 cm^{-1} e 662 cm^{-1} relacionadas ao estiramento da ligação O-Sn-O e Sn-O, respectivamente [6,7]. No caso do Mo100 foram observadas quatro absorções intensas a 481 , 632 , 880 e 993 cm^{-1} . As absorções a 481 e 632 cm^{-1} , dão origem a uma banda larga, são associadas ao modo de estiramento do oxigênio ligado a átomos de molibdênio. As absorções a 880 e 993 cm^{-1} aparecem devido ao estiramento do oxigênio nas unidades Mo-O-Mo (um indicativo da presença de polimolibdatos) e ao estiramento da ligação Mo=O, respectivamente. A banda de absorção a 819 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento da ligação Mo-O-Mo, também atribuída à presença de molibdatos [8]. Alguns relatos da literatura indicam que a banda entre 883 cm^{-1} e 819 cm^{-1} , observada no espectro do SnMo25, deve ser associada ao estiramento das ligações Mo-O-Sn, ou, da ligação Mo-O-Mo presente na estrutura do Mo100. Cabe salientar que, os resultados de FTIR não permitem distinguir espécies de Mo com coordenação tetraédrica (Mo-O-Sn) ou espécies de polimolibdatos bidimensionais (Mo-O-Mo) [9].

Com o intuito de compreender melhor as interações entre as ligações dos óxidos, foi obtido o espectro Raman que para o SnMo25, são observados sinais em 291 que são relacionados às vibrações E_g , características dos defeitos presentes nos materiais que sofrem modificações estruturais. Essa observação é um forte indicativo que os óxidos estão de fato coordenados e que sua estrutura foi modificada. [1]

A análise termogravimétrica do SnMo25 comprovou que esse material sofre decomposição térmica em uma única etapa, na faixa de temperatura de 780 a 850 °C , relacionada à sublimação do óxido de molibdênio (25,71% em massa). Outra técnica que corrobora esse resultado foi à espectroscopia Raman, confirmando que a impregnação do molibdênio foi efetiva, pois observa-se a presença de defeitos atribuídos a modificação estrutural [1].

Com os dados de espectroscopia IV utilizando a piridina como molécula sonda, é possível afirmar que o óxido misto apresentou sinais referentes aos sítios ácidos de Lewis e Bronsted e com o auxílio do gradiente de temperatura foram observadas ligações fracas e moderadas.

3.2 Estudo da atividade catalítica

A Figura 2 apresenta a conversão da frutose para os sistemas estudados a 150 e 190 °C . Para a reação conduzida sem catalisador e na presença de Sn100, observa-se baixas conversões. Porém, após a impregnação com o molibdênio, houve um aumento considerável em termos de frutose convertida em ambas às situações. A 190 °C alcançando cerca de 99% de conversão em 3 horas de reação para o óxido misto.

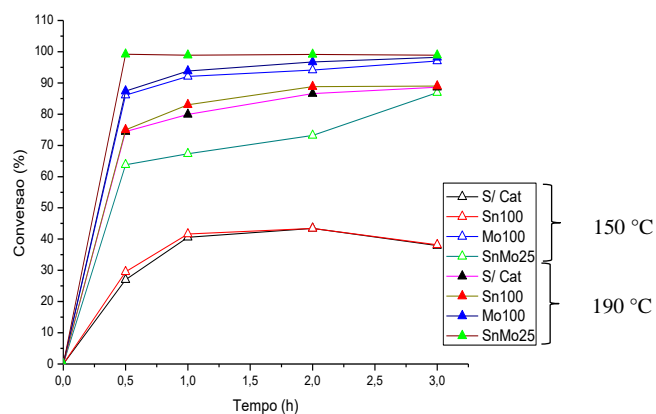


Figura 2. Conversão da frutose a 150 e 190 °C .

Em termos de produtos detectados pela conversão da frutose a 150 °C observa-se que na ausência de catalisador houve seletividade para a produção de HMF e glicose. Além desses produtos foram identificados gliceraldeído, pirualdeído e dihidroxiacetona (DHA) em menor quantidade. Quando se utilizou o Sn100, foram detectados apenas glicose e HMF. Esse fato pode estar associado à pequena quantidade de sítios ácidos, o que resulta na baixa reatividade. No caso do emprego do Mo100 foram identificados glicose (G), 5-Hidroximetilfurfural (HMF), ácido levulínico (ALE), gliceraldeído (GL), pirualdeído (PIR), ácido acético (AA) e dihidroxiacetona (DHA). É importante destacar que apesar das altas conversões da frutose inicial, isso não se reflete no teor total dos produtos que são detectados, o que pode ser explicado pela grande formação de polímeros insolúveis.

Já o SnMo25 foi seletivo para a produção de glicose, HMF, gliceraldeído, pirualdeído e ácido láctico. O gliceraldeído, pirualdeído e HMF foram os produtos para os quais se observa maiores seletividades: $29,3\%$ para gliceraldeído, $17,5\%$ para pirualdeído e $28,9\%$ em HMF, no tempo reacional de 1 hora, ver Figura 3.

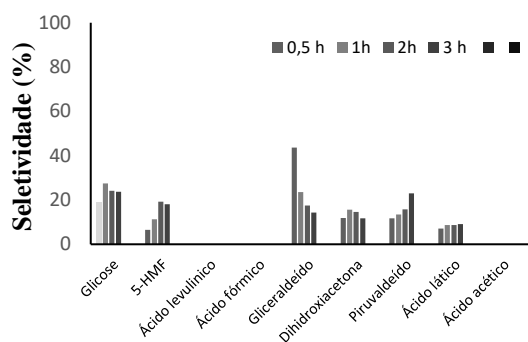


Figura 3. Produtos quantificados para o SnMo25 a 150 °C.

Em 190 °C, para todos os sistemas estudados foi observado um número maior de produtos formados, fato característico do incremento da temperatura.

Na ausência de catalisador observa-se alta seletividade para 5-HMF e ácido fórmico. Em menores proporções tem-se a glicose, HMF, ácido levulínico, ácido acético, ácido láctico e dihidroxiacetona (DHA). A seletividade a HMF foi menor quando comparado à temperatura de 150 °C, devido à transformação desses em outros produtos. A atividade na conversão da frutose, na ausência de catalisador, pode ser justificada pelo fato de água estar no estado supercrítico adquirindo, portanto características ácidas e básicas [10].

O Sn100 foi seletivo para a produção de glicose e HMF. Foram detectados pequenos teores de ácido levulínico, ácido fórmico, ácido láctico, ácido acético e dihidroxiacetona (DHA), sugerindo sua transformação em materiais insolúveis. Para o Mo100 novamente não foi possível observar uma seletividade para um dado produto, e foi detectado a presença de glicose, HMF, ácido levulínico, ácido fórmico, gliceraldeído, piruvaldeído, ácido láctico, ácido acético e dihidroxiacetona (DHA). Com o aumento da temperatura e tempo reacional houve um incremento também da quantidade, de materiais insolúveis formados, devido aos sítios ácidos do Mo100, promovendo o processo de polimerização da frutose e/ou HMF [11,12].

Com o emprego do SnMo25 foi observada alta seletividade para 5-HMF e ácidos orgânicos. Apesar do incremento da temperatura, não foi possível observar visualmente grande teor de materiais insolúveis, ver Figura 4.

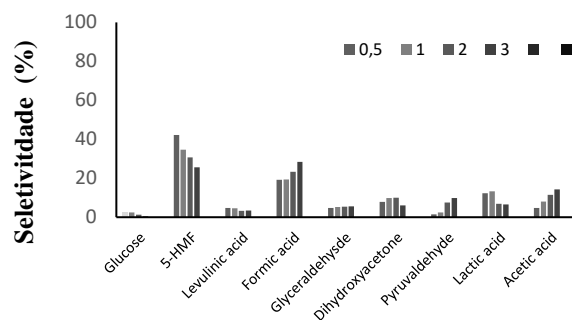


Figura 4. Produtos quantificados para o SnMo25 a 190 °C.

Em estudos anteriores [3] ficou evidenciada a seletividade de complexos de Sn(IV) à formação de ácido láctico a 190 °C. Além disso, é importante analisar a questão envolvendo a formação de material insolúvel.

A Tabela 1 exibe os resultados das análises de TOC, a fim de determinar o teor de carbono contido na fase aquosa para as reações sem catalisador e para os óxidos, em 190 °C no tempo reacional de 1 hora.

Tabela 1. Resultados de TOC (%) para reações de 1 h a 190 °C.

| Catalisadores | TOC ^a (ppm) | TOC Produtos solúveis ^b (%) | TOC Produtos insolúveis ^c (%) | HPLC Produtos solúveis identificados (%) | HPLC conversão ^d |
|-----------------|---------------------------|---|---|--|--------------------------------|
| Sem catalisador | 1312 | 47.8 | 52.2 | 43.7 | 79.9 |
| Sn100 | 1603 | 58.4 | 41.6 | 26.4 | 83 |
| Mo100 | 943 | 34.4 | 65.6 | 16.2 | 93.8 |
| SnMo25 | 1310 | 47.8 | 52.2 | 44.4 | 98.9 |

^a Determinado na solução filtrada após a reação;

^b Conversão determinada por TOC considerando produtos solúveis, calculada pela proporção dos valores de TOC após a reação e antes da reação (2743 ppm);

^c Conversão determinada por TOC considerando produtos insolúveis (obtidos por subtração de produtos solúveis), calculado por proporção de valores de TOC após a reação e antes da reação (2743 ppm);

^d Note que, em alguns casos, não foi observada conversão completa por HPLC; nessas condições de reação, uma pequena parte do carbono no filtrado se deve à presença de frutose.

A diferença observada, entre os produtos solúveis identificados por TOC e os solúveis quantificados por HPLC, pode estar associada à presença de oligômeros solúveis, que podem ficar retidos nos filtros de HPLC. Tal diferença é mais acentuada para o óxido de molibdênio e no óxido misto (SnMo25).

3.3 Teste de reuso e lixiviação

Dessa forma, tratando-se de catalisadores heterogêneos, é de fundamental importância avaliar o potencial de reuso desses sistemas.

Na Figura 5 são apresentados os resultados referentes à conversão da frutose utilizando os catalisadores após a calcinação entre os ciclos.

Para os catalisadores calcinados Sn100, Mo100 e SnMo25 foram observados, respectivamente, valores em conversão de 58,9; 98,2 e 93,9 % para a maioria dos ciclos.

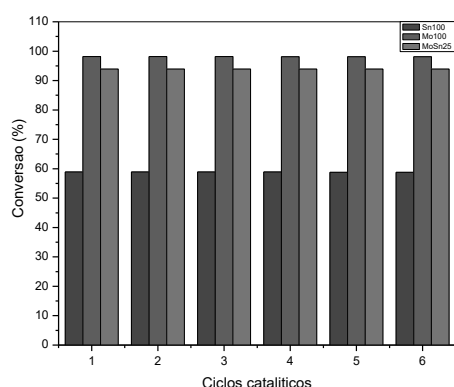


Figura 5. Conversão da frutose a 150 °C para os testes de reuso.

De acordo com os dados obtidos, verificou-se que os catalisadores estudados se mantiveram estáveis nas condições reacionais realizadas, porém após a remoção dos mesmos do meio reacional, principalmente para o Mo100 e SnMo25, observou-se um aumento na conversão. Tal fato já era esperado, uma vez que a reação de conversão da frutose se processa na ausência de catalisadores e esse aumento pode ser associado a tal condição [13]. Para isso foram realizadas análises de EDX, para verificar se o aumento se deve a reação ocorrer na presença de água e/ou ao fato de estar ocorrendo lixiviação desses catalisadores. Por meio dos resultados de EDX, nos quais não se detectou a presença de estanho e molibdênio, pode-se afirmar que não ocorreu lixiviação.

4. Conclusões

Com todos os sistemas utilizados foi observada a conversão da frutose nas duas temperaturas empregadas (150 e 190 °C). O catalisador Sn100 conduziu a altas seletividades a HMF. Com o emprego do catalisador Mo100 foram obtidas altas conversões de frutose, porém baixos rendimentos e seletividades aos produtos

desejados, isso se deve a importante formação de materiais insolúveis, exibidos nos dados de TOC.

Já para o catalisador SnMo25 observou-se significativa conversão da frutose, com pouca formação de materiais insolúveis e alta seletividade a HMF. Além desse último, foram identificados a presença de ácidos orgânicos (levulínico, fórmico, láctico e acético), gliceraldeído e piruvaleído.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pelo Conselho Nacional de Ciência e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq), Agência Federal para a Melhoria do Ensino Superior (CAPES), Agência Brasileira de Inovação (FINEP) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL). TVS e DOSA agradecem ao CNPq e CAPES pelas bolsas de estudo. MRM, SMPM agradecem as agência de fomento ao suporte financeiro a pesquisa.

6. Referências

- [1] B. Malleshram, P. Sudarsanam, B. Raju, B. M. Reddy, *Green Chemistry*, 15 (2013) 478.
- [2] A. G. S. Prado, *Química Nova*, 26 (2003) 738.
- [3] J. B. dos Santos, N. J. A. Albuquerque, C. L. P. S. Zanta, M. R. Meneghetti S. M. P. AND Meneghetti, *The Royal Society of Chemistry* 5 (2015) 90952.
- [4] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411.
- [5] X. Wua, J. Fu, X. Lu, *Bioresour Technol.*, 119 (2012) 48.
- [6] B. Zhang, B. Y. Tian, J. X Zhang, W. CAIA, *Materials Letters*, 65 (2011) 1204.
- [7] S. Sagadevan, J. Podder *Soft Nanoscience Letters*, 5 (2015) 55.
- [8] G. S. Zakharova, V. L. Volkov, C. Taschner, B. Büchner, *Solid State Sciences*, 9 (2007) 1028.
- [9] M. Daturi, M.; G. L. Appel, *Journal of Catalysis*, 209 (2002) 427.
- [10] J. B. dos Santos, F. L. da Silva, Altino, F. M. R Sobral, T. M. da Silva, M. R. Meneghetti, S. M. P. Meneghetti. *Catalysis Science & Technology*, 3 (2013) 673.
- [11] F. N. D. C Gomes, F. M. T. Mendes, M.M.V.M. Souza, *Catalysis Today*, 279 (2017) 296.
- [12] G. Tsilomelekis, M. J. Orella, Z. Lin, Z. Cheng, W. Zheng, W. Nikolakis, D. G. Vlachos, *Green Chem.*, 18 (2016) 1983.
- [13] A. Ranoux, K. Djanashvili, I. W. C. E. Arends, U. Hanefeld, *ACS Catal.*, 3 (2013) 760.

METANACIÓN DE CO₂ SOBRE CATALIZADORES DE Ni SOPORTADO EN SEPIOLITA NATURAL. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE Ni Y MECANISMO DE REACCIÓN

C. Cerdá-Moreno, P. Concepción, A. Chica*

Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia, España.

**E-mail: achica@itq.upv.es*

Resumen

Se ha estudiado la influencia que el contenido en Ni, soportado sobre sepiolita natural, tiene en la reacción de metanación de CO₂. Para ello, se han preparado varios catalizadores con diferentes cargas de Ni (5-30 % en peso). Los resultados obtenidos muestran que contenidos de Ni por encima del 20 % en peso no mejoran significativamente la actividad y selectividad a CH₄. Estos resultados se pueden explicar considerando la superficie de níquel metálico disponible en cada muestra, la cual alcanza un máximo (13,6 m²·g⁻¹) para cargas de Ni superiores al 20 %. Además, mediante espectroscopia infrarroja, se ha detectado la formación de especies carbonato y bicarbonato diferentes para los catalizadores con 5 y 30 % en peso de Ni. Este resultado parece estar relacionado con la diferente acidez Lewis que presentan estas dos muestras, siendo mayor en el material con menor carga metálica, y que podría explicar la ocurrencia de diferentes vías para la formación de CO y CH₄. Los buenos resultados obtenidos con los catalizadores cargados con 20-30 % de Ni, sitúan a este material como una alternativa atractiva para la transformación de un gas de efecto invernadero como el CO₂ en CH₄, una fuente de energía.

Palabras clave: metanación, sepiolita natural, níquel, catalizador, mecanismo.

Abstract

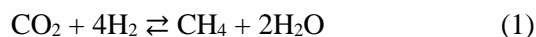
In this work the influence of nickel content, supported on natural sepiolite, on the CO₂ methanation reaction was studied. For this purpose, catalysts with different nickel content (5-30 wt. %) were prepared. The obtained results show that nickel contents above 20 wt. % do not improve significantly the activity and selectivity to CH₄. These results could be explained taking into account the external metallic nickel surface presents in each sample, which is maximum (13.6 m²·g⁻¹) for the samples with high nickel content. In addition, using infrared spectroscopy, the formation of different species of carbonate and bicarbonate for the catalysts with 5 and 30 wt. % was detected. This result seems to be related to the different Lewis acidity presents on these two samples, being higher in the material with lower nickel content, which could indicate the existence of different pathways for the CO and CH₄ formation. The good results of the 20-30 wt. % Ni catalyst, makes this material a highly attractive alternative for the transformation of a greenhouse gas such as CO₂ into CH₄, an energy source.

Keywords: methanation, natural sepiolite, nickel, catalyst, mechanism.

1. Introducción

En los últimos años, han surgido diferentes estrategias para reducir las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) como la captura y almacenamiento de este gas o su utilización como materia prima para la obtención de combustibles u otros productos de interés, como la urea, metanol o polímeros [1, 2]. El desarrollo de estos procesos resulta imprescindible para mitigar el cambio climático y alcanzar así los propósitos recogidos en el Acuerdo de París [3], que establece como objetivo mantener el aumento de la temperatura media mundial por debajo de 2 °C sobre los niveles preindustriales.

La transformación de CO₂ hacia metano (CH₄) se plantea actualmente como una de las alternativas más atractivas. Los compuestos de partida serían CO₂ e hidrógeno (H₂) obtenido a partir del exceso de energía procedente de fuentes renovables, mientras que el producto, CH₄, podría emplearse como fuente de energía y ser transportado fácilmente a través de la red actual de gasoductos. La reacción responsable del proceso (1) es conocida como reacción de Sabatier y se encuentra favorecida termodinámicamente a temperaturas bajas y presiones elevadas.



Dada la gran estabilidad que presenta el CO₂, la utilización de un catalizador para alcanzar valores de conversión y selectividad aceptables es imprescindible. Los catalizadores empleados para la reacción de metanación constan de partículas de un metal activo para esta reacción como níquel, rutenio o rodio sobre diferentes soportes (Al₂O₃, CeO₂, SiO₂, TiO₂, zeolitas) [4, 5]. El estudio comparativo de un catalizador con 3 % de Ru y un catalizador con 20 % Ni sobre Al₂O₃ tuvo como resultado que el catalizador 3% Ru/Al₂O₃ presenta mejores resultados catalíticos que el que contiene Ni, con un 96 % de rendimiento hacia CH₄ sin producción de CO a 300 °C [6].

Sin embargo, entre los metales descritos en bibliografía, el níquel es el más estudiado debido a su bajo coste, así como a sus aceptables valores de conversión de CO₂ y selectividad hacia CH₄. Tada et al. [7] estudiaron la actividad de una serie de catalizadores de Ni soportado sobre distintos óxidos y obtuvieron valores de conversión de CO₂ próximos al equilibrio (≈90 %) con el catalizador soportado sobre CeO₂ a 300 °C. La buena dispersión de las partículas metálicas es clave en la actividad catalítica y viene influenciada por el método de incorporación del metal. Mediante el método de deposición-precipitación Liu et al. [8] obtuvieron catalizadores de Ni sobre óxido de

titanio con partículas metálicas de 2 nm, mientras que el catalizador preparado por impregnación se obtuvo un tamaño de 6 nm. El menor tamaño de partícula metálica dio lugar a catalizadores con mejores propiedades catalíticas en la reacción de metanación de CO₂ [8].

El presente trabajo tiene como objetivo el estudio de la influencia del contenido metálico sobre la reacción de metanación de CO₂ utilizando catalizadores de níquel soportado sobre sepiolita natural. Las propiedades fisicoquímicas más relevantes de estos materiales se han determinado por DRX, área BET, TPR, quimisorción de H₂ e IR, permitiendo la obtención de interesantes correlaciones de estas propiedades con el comportamiento catalítico del material. Además, se ha estudiado la influencia de la carga metálica del catalizador sobre el mecanismo de la reacción, lo que ha permitido encontrar diferencias significativas entre los mecanismos que acontecen entre los catalizadores con baja y alta carga de Ni.

2. Experimental

Se prepararon 4 catalizadores de níquel soportado sobre sepiolita natural variando el contenido de níquel (5, 10, 20 y 30 % en peso). El metal fue incorporado mediante precipitación. Este método consiste en la preparación de una disolución del precursor metálico con la cantidad de Ni deseada que, luego, es añadida sobre una solución de sepiolita. A continuación, se añade el volumen necesario de una disolución de NaOH 1M para conseguir la precipitación del Ni. Finalmente, se filtra y se lava el sólido hasta pH 7. La sepiolita natural empleada fue suministrada por TOLSA (Pangel S9) y como precursor de Ni se utilizó Ni(NO₃)₂·6H₂O de Sigma-Aldrich.

Todos los materiales preparados se calcinaron a 450 °C tras la incorporación del Ni y se activaron *in situ* antes de reacción en flujo de H₂. Su actividad catalítica se evaluó en la reacción de metanación de CO₂, utilizando un reactor continuo de lecho fijo a una velocidad espacial de 36000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, relación H₂:CO₂ de 4, presión atmosférica y temperaturas entre 300 y 400 °C.

Los catalizadores preparados se han designado con la nomenclatura xNi-Sep, siendo x el porcentaje en peso de níquel, y se han caracterizado mediante DRX, área BET, TPR y quimisorción de H₂.

También se ha llevado a cabo un estudio de la reacción de metanación “*in situ*” por IR con el fin de identificar especies intermedias en la reacción de metanación y determinar, de esta manera, el

mecanismo de reacción más probable.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización

Mediante difracción de rayos X, se observa que la estructura original de la sepiolita natural se mantiene tras la incorporación del metal. Sin embargo, dicha estructura se pierde tras la etapa de calcinación debido a la eliminación de agua estructural, provocando la pérdida de la estructura laminar característica de la sepiolita (Figura 1) [9]. La degeneración de la estructura original se confirma también por la disminución observada en el área BET desde $470 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ de la sepiolita original hasta $141 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y $129 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para los catalizadores calcinados 5Ni-Sep y 30Ni-Sep, respectivamente, Tabla 1. Por otro lado, los difractogramas de las muestras calcinadas con mayor contenido metálico muestran la presencia de níquel en forma de óxido (Figura 1). En cuanto al contenido en Ni de cada muestra se ha determinado por ICP. Los resultados que se muestran en la Tabla 1 corroboran que el contenido en Ni de las distintas muestras se ajusta a lo esperado.

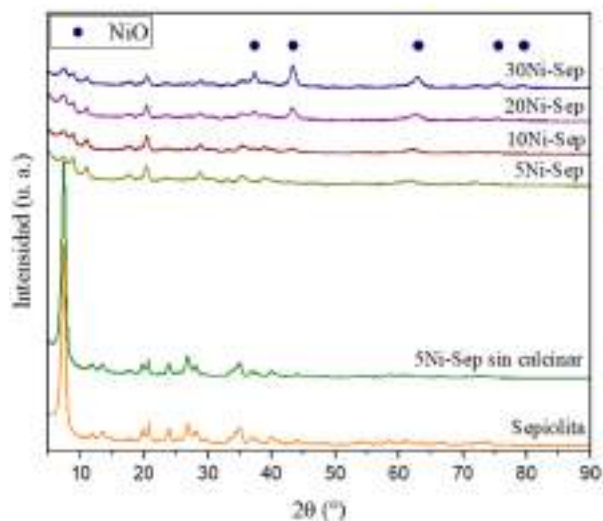


Figura 1. Difractogramas de rayos X de los diferentes catalizadores preparados con distinto contenido en Ni. Se muestra la sepiolita natural sin Ni y sin calcinar, el catalizador 5Ni-Sep sin calcinar y el resto de los DRX corresponde a los catalizadores calcinados.

También se ha estudiado la reducibilidad de los diferentes catalizadores mediante TPR. Los perfiles de reducción que se muestran en la Figura 2 sugieren la presencia de níquel interaccionando con el soporte de dos formas distintas (350 y 450 °C).

Finalmente, los estudios por quimisorción de H_2 , muestran un aumento progresivo de la superficie metálica con el porcentaje de níquel incorporado, alcanzando un máximo de $13,6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para los catalizadores con mayor carga metálica, 20Ni-Sep y 30Ni-Sep (Tabla 1).

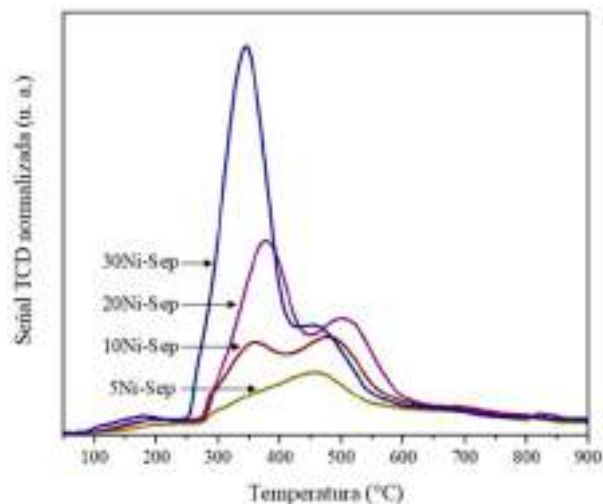


Figura 2. TPR de los catalizadores calcinados con distinto contenido de Ni.

Tabla 1. Contenido de Ni, BET are y superficie metálica de Ni de los diferentes catalizadores preparados con distinto contenido en Ni.

| Muestra | Ni, % peso | Área BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) | Superficie Ni metálico ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) |
|----------|------------|---|---|
| 5Ni-Sep | 6,4 | 141 | 4,8 |
| 10Ni-Sep | 12,3 | 143 | 8,4 |
| 20Ni-Sep | 20,5 | 137 | 13,6 |
| 30Ni-Sep | 27,3 | 129 | 13,6 |

3.2 Actividad catalítica

Los resultados de actividad se muestran en la Figura 3. Como se puede ver existe un aumento de la actividad catalítica con la temperatura de reacción en todos los catalizadores estudiados. Por otro lado, se puede observar que por encima del 20% en peso de Ni no se consiguen mejoras significativas en la conversión de CO_2 . Teniendo en cuenta los resultados de quimisorción de H_2 anteriormente descritos, la elevada actividad de los catalizadores con mayor contenido en níquel podría explicarse teniendo en cuenta su elevada superficie metálica de níquel (Tabla 1).

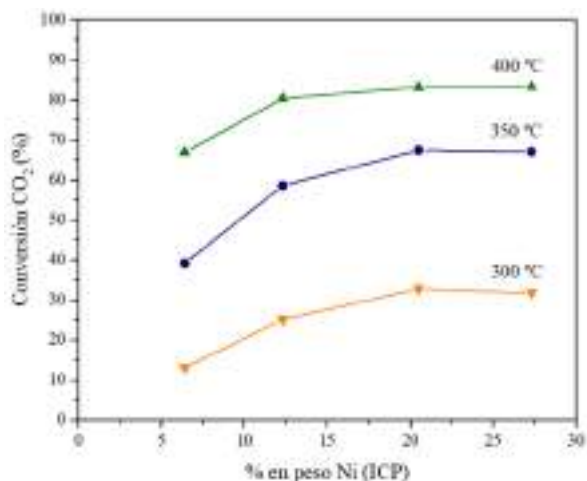


Figura 3. Conversión de CO₂ a diferentes temperaturas de reacción en función del contenido de Ni. Condiciones de reacción: 36000 mL·gcat⁻¹·h⁻¹, H₂:CO₂ 4:1, presión atmosférica.

En cuanto a la selectividad a CH₄, en la Figura 4 se puede ver que todos los catalizadores presentan valores superiores a 89 % (Tabla 2). Estos valores de selectividad aumentan con la temperatura de reacción, tal y como ocurría con la conversión de CO₂. Comparando los catalizadores con distinto contenido metálico, se puede ver que existen diferencias significativas entre los catalizadores de alto y bajo contenido en Ni (5% y 20-30% en peso de Ni). Estas diferencias ponen de manifiesto que bajos contenidos en Ni dan lugar a una mayor producción de CO.

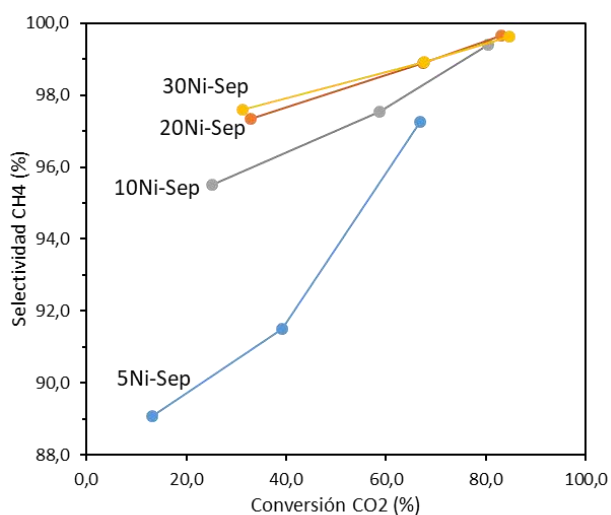


Figura 4. Selectividad a CH₄ en función de la conversión de CO₂. Condiciones de reacción: 36000 mL·gcat⁻¹·h⁻¹, H₂:CO₂ 4:1, presión atmosférica, 300-400°C.

Además, los valores de “turnover frequency” (TOF) de las muestras con mayor diferencia de conversión de CO₂ (5Ni-Sep y 30Ni-Sep) muestran que existen diferencias significativas en la actividad intrínseca de estos materiales (Figura 5), especialmente a altas temperaturas (400 °C). Estos resultados parecen indicar distinto mecanismo de reacción en función del contenido de níquel. Por esta razón, las muestras 5Ni-Sep y 30Ni-Sep han sido estudiadas mediante IR con el fin de aclarar las diferencias de TOF detectadas, así como el dilucidar el mecanismo de reacción más probable que explique los resultados catalíticos obtenidos.

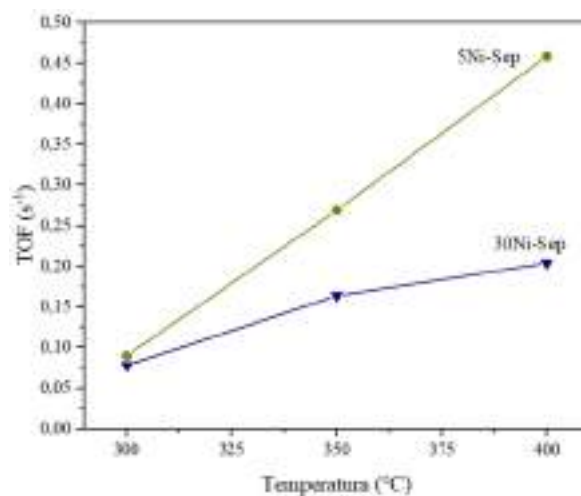


Figura 5. Variación del TOF con la temperatura de reacción para los catalizadores 5Ni-Sep y 30Ni-Sep. Condiciones de reacción: 36000 mL·gcat⁻¹·h⁻¹, H₂:CO₂ 4:1, presión atmosférica, 300-400°C.

3.3 Estudio mediante IR

Los catalizadores 5Ni-Sep y 30Ni-Sep se caracterizaron por espectroscopia Infrarroja (IR) de adsorción de CO como molécula sonda, con el fin de identificar la naturaleza de los centros metálicos superficiales. Así mismo se llevaron a cabo estudios IR “in situ” con el fin de esclarecer el mecanismo de reacción justificando el diferente comportamiento catalítico observado en ambas muestras.

Los estudios IR de adsorción de CO (Figura 6) muestran la presencia de centros superficiales Lewis (bandas IR entre 2190 y 2162 cm⁻¹) en ambas muestras, presentando la muestra 5Ni-Sep centros de mayor acidez Lewis (Banda de IR a 2190 cm⁻¹); grupos hidroxilos, mayoritariamente en la muestra 5Ni-Sep (banda de IR a 2154 cm⁻¹) y especies metálicas de níquel, preferentemente en la muestra de mayor contenido en níquel (bandas entre 2096 y 1900 cm⁻¹). Los centros Lewis están asociados al propio soporte y a la interfaz metal-

soporte, estando probablemente involucrados en la activación del CO₂.

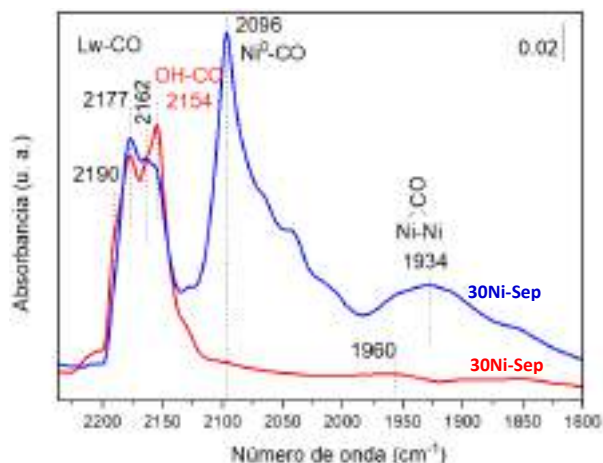


Figura 6. Espectro IR de adsorción de CO (50mbar) a 25 °C sobre la muestra 30Ni-SEP y 5Ni-SEP.

Los estudios “in situ” en flujo de CO₂+H₂, (Figura 7 y 8) muestran la formación inicial de diferentes especies carbonato y bicarbonato (bandas de IR entre 1600 y 1320 cm⁻¹), pudiendo considerarse precursores de la formación de CO y/o CH₄. De manera interesante las especies carbonato iniciales son diferentes en ambos catalizadores, pudiendo evolucionar por diferentes mecanismos hacia la formación del CO y de CH₄. En concreto especies carboxilato y formiato son observadas preferentemente en la muestra 30Ni-Sep (bandas de IR a 1570 cm⁻¹ y 1386, 1351 cm⁻¹), mientras que especies bicarbonato y/o carbonato mono y bi-dentado, (bandas de IR a 1463 cm⁻¹ y 1396, 1386 cm⁻¹ y 1320 cm⁻¹ respectivamente) son observadas en la muestra 5Ni-Sep (Figura 9).

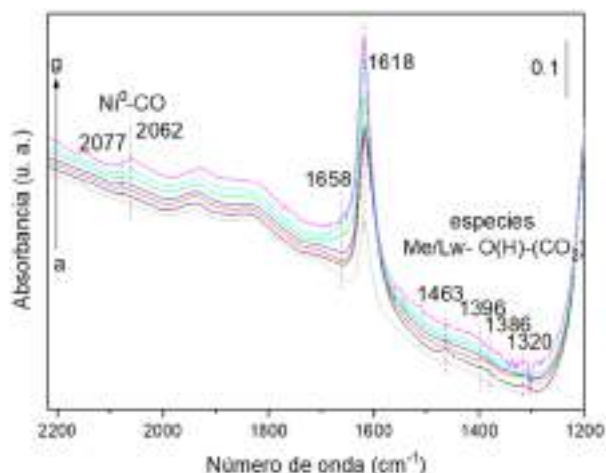


Figura 7. Espectro IR de la muestra 5Ni-SEP en flujo de CO₂:H₂ a 25 °C, 220 °C, 250 °C; 300 °C; 350 °C y 400 °C (espectros de “a” a “g” respectivamente).

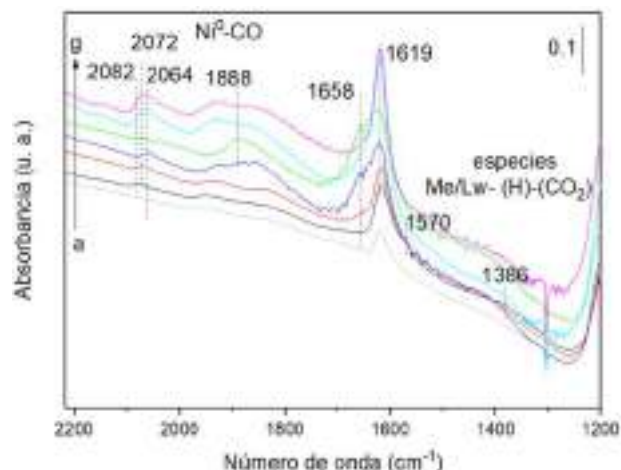


Figura 8. Espectro IR de la muestra 30Ni-SEP en flujo de CO₂:H₂ a 25°C, 220 °C, 250 °C; 300 °C; 350 °C y 400 °C (espectros de “a” a “g” respectivamente).

La formación de las diferentes especies carbonatos está íntimamente relacionado con la naturaleza de los centros Lewis superficiales y la interfaz metal-soporte. Subiendo la temperatura de reacción, se observa la formación de CO, en fase gas (detectado por espectrometría de masas acoplado) e interaccionando con el Ni metálico y de metano (detectado por espectrometría de masas). Los análisis del masas acoplado a la celda de IR muestra una mayor formación de metano en la muestra del 30Ni-SEP (Figura 10), en correlación con los datos catalíticos. Por tanto, parece indicarse que especies carboxilato y/o tipo formiato son precursores de la formación de metano.

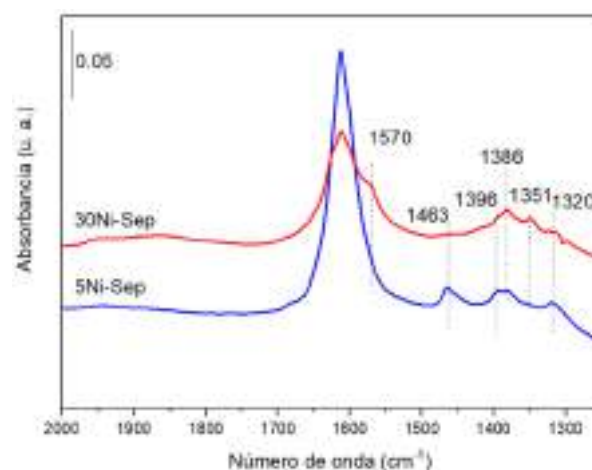


Figura 9. Espectro de IR en la región de 2000 a 1200 cm⁻¹ correspondiente a la muestra 5Ni-SEP y 30Ni-SEP en flujo de CO₂:H₂ a 25 °C.

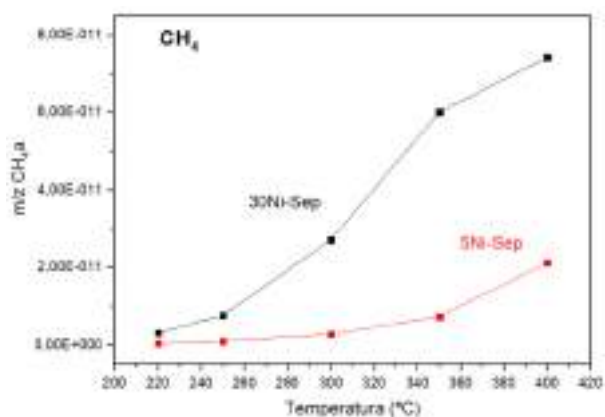


Figura 10. Evolución con la temperatura de la señal del metano (m/z15) en los estudios IR “in situ” sobre los catalizadores: 5Ni-Sep y 30Ni-Sep.

4. Conclusiones

Los resultados presentados en este trabajo muestran que mediante el método de precipitación es posible preparar catalizadores de Ni soportado sobre sepiolita natural con buena actividad catalítica en la reacción de metanación de CO₂. Se ha podido comprobar que cargas de Ni por encima del 20 % en peso permiten obtener catalizadores de alta actividad y selectividad a metano. Esta alta actividad y selectividad parece estar directamente relacionada con la mayor superficie de Ni metálico disponible en los catalizadores con alta carga de Ni (20-30 % en peso).

En cuanto a los estudios por IR han puesto de manifiesto la existencia de diferencias significativas en la concentración de centros ácidos de Lewis entre los catalizadores de alto y bajo contenido en Ni. Dichas diferencias parecen correlacionar con la presencia diferencial de especies intermedias de reacción (carbonatos y bicarbonatos) que podrían explicar la mayor selectividad a CH₄ exhibida por el catalizador con alto contenido en níquel.

Entre los catalizadores estudiados en este trabajo, los que presentan cargas de Ni por encima del 20 % en peso han demostrado poseer excelentes propiedades catalíticas para transformar de manera eficiente un gas contaminante como el CO₂ en CH₄, un gas de amplio uso energético.

5. Agradecimientos

C. Cerdá-Moreno agradece a MINECO la financiación a través del programa “Severo Ochoa” por la ayuda para contratos predoctorales Severo Ochoa para la formación de doctores (SVP-2014-068713).

6. Referencias

- [1] M. D. Aminu, S. A. Nabavi, C. A. Rochelle, V. Manovic, *Applied Energy*, 208 (2017) 1389.
- [2] B. Hu, C. Guild, S. L. Suib, *Journal of CO2 Utilization*, 1 (2013) 18.
- [3] (21-02-2018) United Nations Framework Convention on Climate Change. Recuperado de http://unfccc.int/paris_agreement/items/9485.php
- [4] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, *Green Chemistry*, 17(5) (2015) 2647.
- [5] S. Rönisch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, *Fuel*, 166 (2016) 276.
- [6] G. Garbarino, D. Bellotti, P. Riani, L. Magistri, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(30) (2015) 9171.
- [7] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7) (2012) 5527.
- [8] J. Liu, C. Li, F. Wang, S. He, H. Chen, Y. Zhao, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Catalysis Science & Technology*, 3(10) (2013) 2627.
- [9] Y. Zhang, L. Wang, F. Wang, J. Liang, S. Ran, J. Sun, *Applied Clay Science*, 143 (2017) 205.

ISOMERIZAÇÃO DA GLUCOSE A FRUTOSE UTILIZANDO ZEÓLITOS SÓDICOS IMPREGNADOS COM MAGNÉSIO

I. Graça^{a,*}, M.C. Bacariza^b, D. Chadwick^a

^a Departamento de Engenharia Química, Imperial College London, Exhibition Road, London SW7 2AZ, UK

^b Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

*E-mail: i.graca@imperial.ac.uk

Resumo

Diferentes zeólitos na forma sódica (Y, MOR, BEA, ZSM-5, FER) impregnados com Mg foram testados na isomerização da glucose a frutose a 100°C. Verificou-se que a dispersão, localização e tamanho das partículas de MgO depende do tipo de estrutura utilizada. O zeólito Y demonstrou ser o suporte mais favorável, dado que apresenta um bom rendimento em frutose e é o único com capacidade para ser regenerado, mesmo ocorrendo um certo grau de lixiviação de Na e Mg. A sua atividade é promovida através da adição de maiores quantidades de Mg (5-15%), mas a seletividade para a frutose diminui de forma acentuada, assim como a lixiviação de cátions aumenta. O uso de zeólitos NaY moderadamente dessilicados e impregnados com apenas 5% de Mg apresentou-se, por isso, como uma alternativa mais vantajosa. Estes têm uma atividade mais elevada e maior seletividade para a produção de frutose do que o zeólito NaY de partida, podendo também ser regenerados. O potencial destes catalisadores revelou-se mesmo superior ao dos catalisadores contendo maiores quantidade de Mg. Assim sendo, a aplicação de zeólitos NaY impregnados com Mg para a isomerização de glucose a frutose parece ser bastante promissora, principalmente se zeólitos NaY hierárquicos forem utilizados.

Palavras chave: glucose, frutose, isomerização, zeólitos, magnésio.

Abstract

The performance of different Mg-impregnated Na-zeolite structures (Y, MOR, BEA, ZSM-5, FER) for the glucose isomerisation into fructose at 100°C was evaluated. It was shown that dispersion, location and size of the MgO particles depend on the type of zeolite used as support. Y zeolite was demonstrated to be the most favourable support for this reaction, as it has good fructose productivity and is the only zeolite able to be regenerated, even though Na and Mg leaching occurs at some extent. While NaY zeolite activity was promoted by adding increasing Mg contents (5-15%), fructose selectivity significantly decreased and cations leaching became more significant. Instead, the use of low-severity desilicated NaY zeolites containing only 5% Mg could be a better alternative. They present improved activity and higher fructose productivity than the parent catalyst, and they can still be successfully regenerated. The potential of these catalysts is even higher than that of the higher Mg-content NaY zeolites. Overall, Mg-based NaY zeolites are revealed as promising catalysts for glucose isomerisation into fructose, especially if hierarchical NaY zeolites are used.

Keywords: glucose, fructose, isomerisation, zeolites, magnesium.

1. Introdução

A valorização da biomassa lignocelulósica tem-se revelado como uma opção bastante promissora para a produção sustentável de produtos químicos e combustíveis, substituindo os tradicionais recursos não-renováveis [1]. Aumentou-se assim o interesse no estudo da transformação da glucose, uma vez que este açúcar é um dos principais monómeros presentes na constituição deste tipo de biomassa [2]. Em particular, a isomerização da glucose a frutose é uma das reações chave na cadeia de aproveitamento da biomassa, dado que a frutose é um intermediário importante para a produção de compostos químicos de valor acrescentado, como por exemplo o 5-hidroximetilfurfural (HMF), um dos possíveis precursores para a obtenção de nylon-6 [3].

Atualmente, a isomerização da glucose a frutose é realizada industrialmente com recurso a enzimas [4]. No entanto, no contexto da valorização da biomassa, o uso de catalisadores químicos heterogêneos poderia tornar o processo mais apelativo de um ponto de vista económico. De entre os vários catalisadores heterogêneos estudados na literatura, os zeólitos com propriedades básicas ou conteúdo ácidos de Lewis têm apresentado de uma forma geral desempenhos catalíticos bastante promissores para esta reação [5]. Contudo, até ao presente, o seu potencial para a isomerização da glucose a frutose não tem sido suficientemente explorado, tendo em conta a versatilidade dos catalisadores zeolíticos.

Assim sendo, neste trabalho, investigou-se pela primeira vez o uso de zeólitos básicos, na forma sódica, impregnados com magnésio para a isomerização da glucose a frutose [6-8]. O interesse no magnésio centra-se na expectável formação de MgO após impregnação e calcinação, uma vez que este tem elevada basicidade intrínseca e é relativamente benigno para o ambiente. Analisou-se o efeito do tipo de estrutura zeolítica, da quantidade de Mg impregnada e da criação de uma mesoporosidade adicional através de tratamentos alcalinos (dessilicação) no desempenho destes catalisadores. A capacidade de regeneração destes catalisadores foi também avaliada.

2. Experimental

2.1 Preparação e caracterização dos catalisadores

Os zeólitos comerciais NaY(2.6), NH₄-MOR(10), NH₄-BEA(12.5), NH₄-ZSM-5(11.5) e NH₄-FER(10), fornecidos pela empresa Zeolyst, foram utilizados como suportes. Zeólitos NaY com

diferentes graus de dessilicação foram obtidos através de tratamentos alcalinos com soluções aquosas de NaOH de concentração crescente (0.01-0.2M). As dessilicações foram efetuadas a 60°C, durante 30 min e sob refluxo. Todos os zeólitos foram convertidos para a forma sódica por permuta iónica (3x, [NaNO₃] = 2M, 4h, 25°C), seguida de calcinação a 500°C sob fluxo de ar. Os zeólitos foram posteriormente impregnados a seco com 5 a 15% de magnésio e calcinados para obtenção do MgO.

Os catalisadores foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X (DRX), adsorção de azoto, espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), espectroscopia de UV-Vis, desorção a temperatura programada de CO₂ e espectroscopia de infravermelho.

2.2 Testes catalíticos

A reação foi efetuada numa autoclave Büchi AG de 25 mL durante 2h, a 100°C, com uma pressão inicial de 3 bar de N₂ e sob agitação. 5 mL de uma solução aquosa de D-glucose com uma concentração de 0.1 g/mL e 100 mg de catalisador foram utilizados.

A regeneração dos catalisadores foi estudada realizando dois testes reacionais consecutivos idênticos, calcinando os catalisadores entre testes a 600°C sob fluxo de ar.

Após teste, as misturas reacionais foram analisadas por HPLC para determinação da glucose não convertida e da frutose produzida, assim como por ICP de forma a avaliar o grau de lixiviação do Na e Mg.

3. Resultados e discussão

3.1 Influência da estrutura

Diferentes estruturas de zeólitos na forma sódica foram testadas na isomerização da glucose a frutose após impregnação com 5% de Mg. Uma melhor dispersão do MgO na estrutura e uma menor alteração das propriedades texturais foram observadas para os zeólitos tridimensionais Y, BEA e ZSM-5 (Tabela 1). No caso dos zeólitos Y e ZSM-5, as partículas de MgO estão preferencialmente localizadas no interior da micro- e mesoporosidade respetivamente, estando uniformemente distribuídas sobre o zeólito BEA. Por outro lado, para os zeólitos MOR e FER, a distribuição do Mg revelou-se muito mais heterogênea, assim como a impregnação originou uma perda mais acentuada dos volumes micro- e mesoporos e da área de superfície externa (Tabela 1). Concluiu-se, portanto, que grande parte do

MgO se encontra depositado em aglomerados à superfície dos poros. De acordo com a energia da banda proibida determinada para o MgO por UV-Vis, pôde-se ainda verificar que o tamanho das partículas de MgO formadas também depende da estrutura do zeólito, aumentando na seguinte ordem: FER < Y < BEA < ZSM-5 < MOR. Por sua vez, a quantidade de centros básicos estimada por desorção a temperatura programada de CO₂ revelou seguir a ordem Y > BEA > ZSM-5 > MOR > FER (Figura 1), demonstrando, por isso, estar relacionada com a basicidade intrínseca da estrutura e com o nível de bloqueio dos poros resultante da adição de magnésio. Centros básicos de carácter mais forte foram apenas observados para o zeólito BEA (Figura 1).

Tabela 1. Propriedades texturais das diferentes estruturas zeolíticas, sem e com Mg.

| Catalisador | V _{micro} cm ³ /g | V _{meso} cm ³ /g | S _{ext} m ² /g |
|-------------|--|---|---------------------------------------|
| NaY | 0.32 | 0.04 | 48 |
| 5MgNaY | 0.24 | 0.04 | 49 |
| NaMOR | 0.17 | 0.16 | 61 |
| 5MgNaMOR | 0.06 | 0.07 | 32 |
| NaBEA | 0.15 | 0.56 | 247 |
| 5MgNaBEA | 0.14 | 0.66 | 208 |
| NaZSM-5 | 0.130 | 0.15 | 58 |
| 5MgNaZSM-5 | 0.119 | 0.01 | 60 |
| NaFER | 0.10 | 0.18 | 78 |
| 5MgNaFER | 0.08 | 0.07 | 32 |

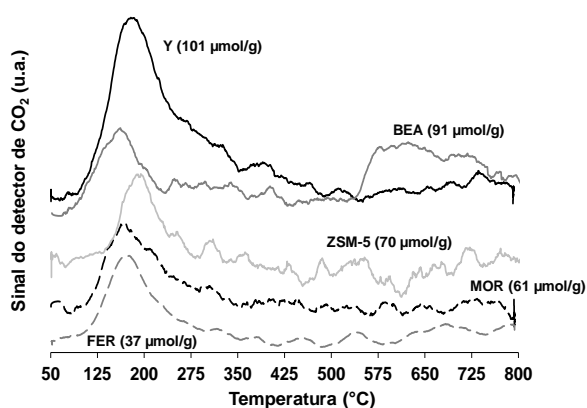


Figura 1. Desorção a temperatura programada de CO₂ para as diferentes estruturas zeolíticas com Mg.

A atividade final dos catalisadores revelou ser o resultado de vários fatores: localização preferencial do MgO na estrutura do zeólito, preponderância da

lixiviação de Na e Mg para a contribuição da reação homogénea, força dos centros básicos e lugar onde a reação ocorre. Para analisar a contribuição da reação homogénea resultante da extração de Na e Mg, os catalisadores foram colocados em água a 100°C por 2h. A água foi posteriormente separada dos catalisadores por centrifugação, adicionou-se glucose e mais 2h de reação a 100°C foram efetuadas. A contribuição da reação homogénea revelou-se mais importante para os zeólitos ZSM-5 e BEA do que para os zeólitos MOR, Y e FER. Assim sendo, conversões finais superiores a 35% foram observadas para os zeólitos MOR, BEA e ZSM-5, enquanto que conversões mais moderadas (27-28%) foram alcançadas com os zeólitos Y e FER (Figura 2). De uma forma geral, atividades mais elevadas estão associadas a menores seletividades para a frutose, com exceção do zeólito ZSM-5. Para este zeólito, dado o seu tamanho de poros e o tamanho das moléculas de glucose, a reação deve ocorrer preferencialmente na superfície externa, diminuindo a possibilidade de ocorrência de reações secundárias. Quando sujeitos a testes catalíticos consecutivos com um passo de regeneração intermédia, o zeólito Y foi o único capaz de recuperar a sua atividade inicial e simultaneamente aumentar a sua seletividade para a frutose. Concluiu-se, assim, que o zeólito Y parece se o suporte mais favorável para esta reação, após impregnação com magnésio.

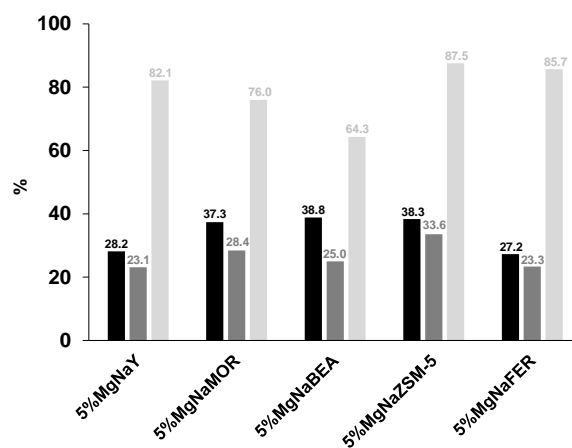


Figura 2. Conversão de glucose (preto), rendimento em frutose (cinzento escuro) e seletividade em frutose (cinzento claro) para as diferentes estruturas zeolíticas com Mg.

3.2 Zeólito NaY

Zeólitos NaY com quantidades crescentes de magnésio (5, 10 e 15%) foram preparados e testados. Verificou-se que apesar da adição de Mg em quantidades consecutivamente superiores conduzir a uma ligeira perda de cristalinidade e a

uma diminuição do volume microporoso do zeólito (Tabela 2), a atividade dos catalisadores aumenta com a incorporação de Mg (Figura 3), devido ao aumento da basicidade (Tabela 2).

Tabela 2. Propriedades texturais e capacidade de adsorção de CO₂ dos zeólitos NaY.

| Catalisador | V _{micro} cm ³ /g | V _{meso} cm ³ /g | S _{ext} m ² /g | CO ₂ μmol/g |
|------------------------|--|---|---------------------------------------|---------------------------|
| NaY | 0.32 | 0.04 | 48 | 26 |
| 5MgNaY | 0.24 | 0.04 | 49 | 101 |
| 10MgNaY | 0.18 | 0.07 | 45 | 231 |
| 15MgNaY | 0.15 | 0.08 | 63 | 260 |
| 5MgNaY _{0.01} | 0.26 | 0.06 | 53 | 98 |
| 5MgNaY _{0.02} | 0.26 | 0.07 | 51 | 190 |
| 5MgNaY _{0.05} | 0.25 | 0.06 | 50 | 185 |
| 5MgNaY _{0.1} | 0.25 | 0.08 | 62 | 154 |
| 5MgNaY _{0.2} | 0.24 | 0.08 | 50 | 154 |

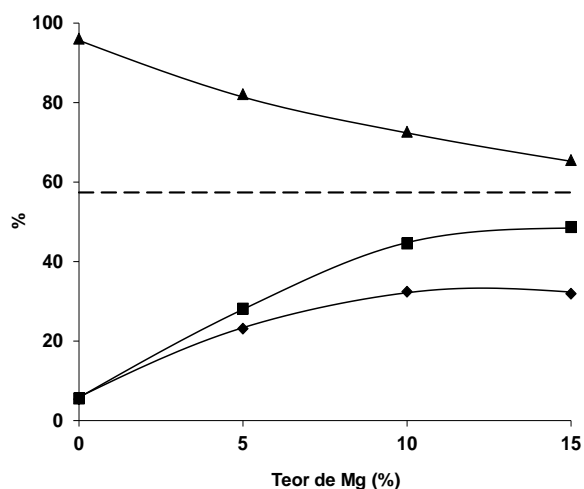


Figura 3. Evolução da conversão de glicose (■), rendimento em frutose (◆) e seletividade em frutose (▲) com o teor de Mg no zeólito NaY. Linha a tracejado – limite termodinâmico para a conversão de glicose a 100°C (57% [9]).

No entanto, a seletividade para a frutose diminuiu de forma bastante acentuada com a quantidade de Mg (Figura 3). A lixiviação do Na e Mg também

demonstrou ser bastante mais significativa quando do uso de catalisadores com 15% de Mg, aumentando a contribuição da reação homogênea. Catalisadores com teores baixos a moderados de Mg parecem ser, portanto, os mais indicados.

De forma a limitar a perda de propriedades texturais do zeólito NaY quando da introdução do Mg e melhorar a difusão das moléculas de glicose, uma série de zeólitos NaY dessilicados foi preparada, utilizando soluções aquosas de NaOH de concentração crescente. Todos os zeólitos foram impregnados com 5% de Mg. Como esperado, observou-se que o tratamento alcalino aumenta o volume mesoporoso e a área de superfície externa dos zeólitos (Tabela 2), preservando por seu lado o volume microporoso e a cristalinidade. Verificou-se também que a perda de volume microporoso devida à introdução do Mg é inferior para os zeólitos dessilicados do que para o zeólito de partida. Um aumento do número (Tabela 2) e força dos centros básicos foram observados com recurso à técnica de desorção a temperatura programada de CO₂. O tratamento alcalino favoreceu ainda a interação do Mg com o suporte, uma vez que levou à formação de um número adicional de grupos silanóis (Si-OH), externos e internos, para os quais o Mg demonstra ter particular afinidade (Figura 4).

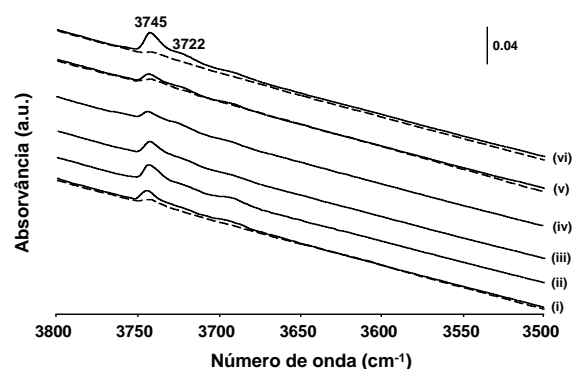


Figura 4. Espectros de infravermelho na região dos grupos OH (i) para o zeólito NaY de partida e para os zeólitos dessilicados: (ii) 0.01, (iii) 0.02, (iv) 0.05, (v) 0.1 e (vi) 0.2M. Zeólitos sem Mg (linha preta) e zeólitos com Mg (linha a tracejado).

Uma vez que se verificou que o desempenho dos catalisadores dessilicados é principalmente governado pela reação heterogênea, esta melhoria das suas propriedades quando comparados com o zeólito de partida está na origem da sua mais elevada conversão e rendimento em frutose (Figura 5). Verificou-se que a conversão aumenta continuamente com o grau de dessilicação, devido à melhor difusão das moléculas no interior da estrutura, acessibilidade dos centros básicos e basicidade, enquanto que a seletividade para a

frutose é máxima para catalisadores dessilicados usando condições menos severas. Estes zeólitos também aparentam ter uma melhor capacidade de regeneração do que os mais severamente dessilicados, o que pode ser devido à lixiviação menos acentuada de Na e Mg.

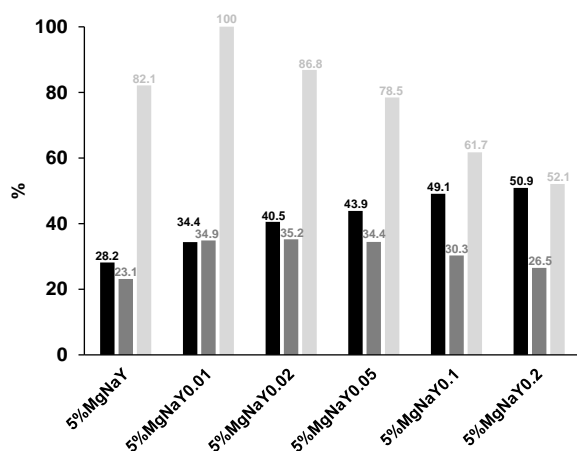


Figura 5. Conversão de glucose (preto), rendimento em frutose (cinzento escuro) e seletividade em frutose (cinzento claro) para os zeólitos NaY de partida e dessilicados.

Comparando os desempenhos dos zeólitos dessilicados contendo 5% de Mg (Figura 5) e do catalisador de partida com maiores teores de Mg (10 e 15%, Figura 3), pode-se verificar que maiores rendimentos em frutose são obtidos para os zeólitos tratados com soluções de concentração 0.01-0.05M (34-35%) do que quando 10 ou 15% de Mg é utilizado no zeólito de partida (32%), consumindo-se ao mesmo tempo menos glucose e produzindo-se menos produtos secundários. Isto mostra que a dessilicção do zeólito NaY a níveis moderados é preferível à sua impregnação com um excesso de metal.

4. Conclusões

De uma forma geral, observou-se que zeólitos na forma sódica impregnados com magnésio são ativos para a isomerização da glucose a frutose. O tipo de estrutura selecionada como suporte tem um efeito bastante significativo no desempenho final do catalisador, sendo o NaY, o zeólito com as características mais vantajosas para a reação: atividade moderada, bom rendimento em frutose e capacidade de regeneração. Impregnação do zeólito NaY com teores baixos a moderados de Mg aparenta ser também uma melhor escolha, em termos da seletividade em frutose e contribuição da reação heterogênea para o desempenho final. O uso de zeólitos NaY moderadamente dessilicados

como suporte revelou ser uma alternativa ainda mais favorável, uma vez que maiores rendimentos em frutose podem ser alcançados, utilizando teores de Mg mais baixos.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro do EPSRC(UK), projeto EP/K014749/1.

6. Referências

- [1] S.K. Maity, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 43 (2015) 1427.
- [2] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chemistry*, 13 (2011) 520.
- [3] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) 7164.
- [4] V.J. Jensen, S. Rugh, *Methods in Enzymology*, 136 (1987) 356.
- [5] I. Delidovich, R. Palkovits, *ChemSusChem*, 9 (2016) 547.
- [6] I. Graça, D. Iruretagoyena, D. Chadwick, *Applied Catalysis B: Environmental*, 206 (2017) 434.
- [7] I. Graça, M.C. Bacariza, D. Chadwick, *Microporous and Mesoporous Materials*, 255 (2018) 130.
- [8] I. Graça, M.C. Bacariza, A. Fernandes, D. Chadwick, *Applied Catalysis B: Environmental*, 224 (2018) 660.
- [9] Y.B. Tewari, R.N. Goldberg, *Journal of Solution Chemistry*, 13 (1984) 523.

CATALIZADORES HÍBRIDOS BIFUNCIONALES PARA LA REACCION DE DESHIDRATACIÓN DE GLUCOSA/FRUCTOSA A HMF

C. Megías-Sayago, S. Ivanova*, M. A. Centeno, J. A. Odriozola

Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Avda. Américo Vespucio 49, 41092, Sevilla, Spain

**E-mail: sivanova@us.es*

Resumen

En este trabajo se describe la preparación de distintos híbridos bifuncionales orgánico-inorgánicos basados en polioxometalatos (POM). Como fracción inorgánica, se han utilizado tres POM basados en molibdeno, wolframio y molibdeno-vanadio y, como fracción orgánica, tres líquidos iónicos (ILs) comerciales cuyos cationes están constituidos por un anillo de imidazolio con distinto sustituyente alquílico en cada uno de los casos. De este modo, tras combinación de cada uno de los ILs con cada uno de los POM, se obtuvieron un total de 9 híbridos. La estructura de los sólidos obtenidos fue ampliamente caracterizada mediante DRX, DRX a temperatura programada, espectroscopía Raman y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{31}P RMN de estado sólido. La actividad catalítica de las estructuras sintetizadas ha sido estudiada en la reacción de deshidratación de glucosa/fructosa a 5-hidroximetil-2-furfural (HMF). Para ello, se utilizó un sistema bifásico constituido por agua y metil isobutil cetona (MIBK), disolvente orgánico con bajo punto de ebullición y buen coeficiente de reparto. Se estudiaron distintos parámetros tales como la influencia del material de partida (glucosa vs. fructosa), el tiempo de reacción, la cantidad de catalizador y la relación volumétrica agua:MIBK. Se discutirán, también, las diferencias en cuanto al comportamiento catalítico entre híbridos y los correspondientes POM de partida (poliácidos) así como la influencia del centro metálico presente en la estructura.

Palabras clave: sales de polioxometalato, líquidos iónicos, deshidratación de glucosa, 5-hidroximetilfurfural

Abstract

In this work the preparation of different polyoxometalate (POM) based organic-inorganic bifunctional hybrids is described. As inorganic fraction, three POM anions based on molybdenum, tungsten and molybdenum-vanadium are used, and as organic fraction, three ionic liquids with different imidazolium substituted cations selected. A total of 9 molecular salts were obtained by combination of one POM anion with each IL. The structure of the solids were fully characterized by means of XRD, temperature programmed XRD, Raman spectroscopy, and solid state $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and ^{31}P NMR. The catalytic activity of the synthesized hybrid structures has been studied in the glucose/fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF). Biphasic system composed by water and methyl isobutyl ketone (MIBK), a low boiling point organic solvent with good HMF partition coefficient is used. The influence of the starting material (Glucose vs. Fructose), reaction time, catalyst loading and water/organic solvent volume ratio are investigated. The catalytic differences between hybrid and corresponding acid will be also discussed, as well as, the influence of POM's metal center.

Keywords: polyoxometalates salts, ionic liquid, glucose dehydration, 5-hydroxymethylfurfural

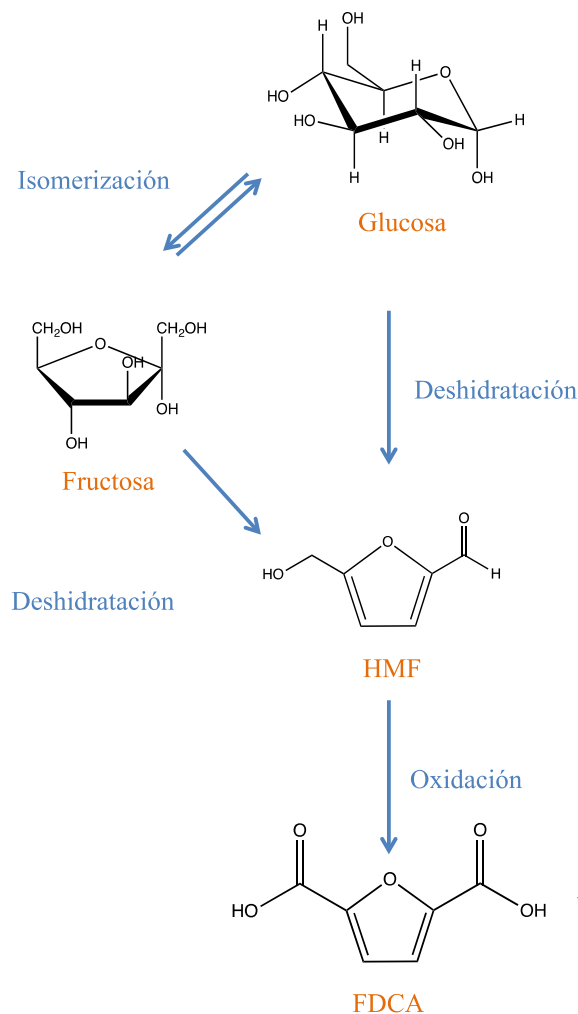
1. Introducción

El desarrollo de procesos sostenibles que permitan disminuir el grado de dependencia directa de los combustibles fósiles ha sido el foco de atención de gran parte de la comunidad científica durante las últimas décadas. Como alternativa renovable, la biomasa se presenta como la fuente de carbono más abundante y sostenible en la actualidad. Está constituida en un 75% por carbohidratos, siendo la molécula de glucosa el monómero más abundante [1]. En este contexto, la conversión eficiente de celulosa y glucosa en combustibles y/o compuestos químicos de elevado valor, conocidos como compuestos plataforma, es un tema de elevado interés en catálisis [2].

La producción de 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) a partir de derivados de la fracción lignocelulósica de la biomasa es uno de los procesos más estudiados dentro del campo de valorización química. La mayoría de las investigaciones se centran en la conversión de fructosa a HMF [3–5], proceso menos costoso, desde el punto de vista energético, que está catalizado por ácidos de Brønsted, ya sean homogéneos o heterogéneos [6,7]. La deshidratación de glucosa, por su parte, es un proceso más costoso y complicado, la selectividad final obtenida a HMF suele ser muy baja, a menos que el catalizador usado transforme en primer lugar glucosa en fructosa [8]. La transformación de glucosa en fructosa tiene lugar vía isomerización, durante la cual hay un intercambio de un hidruro entre el C2 y C1, dando lugar a la formación de un grupo cetónico en el C2 y a la desaparición del grupo aldehído. La forma hemiacetálica (cíclica) de la molécula de fructosa es un anillo furánico de 5 miembros cuya estructura general es muy parecida a la del HMF (Esquema de reacción 1), hecho que parece ser la clave en su subsecuente transformación a HMF, en comparación con la molécula de glucosa [9].

En cuanto a su interés, el HMF es uno de los compuestos más versátiles e importantes dentro del campo de valorización de biomasa. Forma parte de la lista de los “Top 10”, los 10 compuestos más importantes y de más alto valor, según el Departamento de Energía de los Estados Unidos [10], debido a la gran cantidad de productos químicos que pueden obtenerse a partir de su transformación, de gran interés en el desarrollo de combustibles y polímeros [11]. El más claro ejemplo de derivado de HMF con gran potencial es el ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), obtenido vía oxidación de la molécula

de HMF (Véase esquema de reacción 1). Este compuesto se considera actualmente un potencial monómero con posibilidad de reemplazar al ácido tereftálico, unidad monomérica utilizada en la producción de polietilentereftalato (PET). La tecnología para la producción de PEF (polietilenfuranoato) ya está siendo aplicada a nivel industrial, con la implantación de la primera planta comercial por parte de la empresa Avantium (Ámsterdam) en 2017.



Esquema de reacción 1. Deshidratación de glucosa/fructosa a 5-hidroximetil-2-furfural (HMF). Subsecuente oxidación de HMF a FDCA.

Uno de los principales factores a tener en cuenta en este proceso es el gran número de reacciones secundarias que pueden tener lugar en medio acuoso ácido [12]. Las más importantes son la hidratación de la molécula de HMF para dar ácido levulínico (LA) y ácido fórmico (FA) y la formación de productos de polimerización como resultado de condensaciones aldólicas sucesivas, los cuales se conocen como huminas. El grado de hidratación de la molécula de HMF está directamente relacionado con el contenido de agua del medio, no siendo viable, en un principio, la producción de HMF en medio acuoso dada la baja

velocidad de formación de HMF en comparación con la de hidratación de la misma [13]. Esta problemática impulsa a llevar a cabo su extracción continua del medio de reacción, haciendo uso para ello de sistemas bifásicos inmiscibles constituidos por agua y disolventes orgánicos. De este modo, con la elección de la fase orgánica adecuada, la concentración de HMF será mínima en la fase acuosa, evitando la aparición de subproductos y aumentando, por tanto, el rendimiento al producto deseado.

Los catalizadores propuestos para nuestro estudio están basados en sales de polioxometalatos (POMs) preparadas a partir de la precipitación simple de una disolución del heteropoliácido correspondiente, con fórmula molecular $H_3PM_{12}O_{40}$ donde M es el metal (en nuestro caso molibdeno, tungsteno o molibdeno-vanadio), y una disolución del líquido iónico. Los líquidos iónicos (ILs) utilizados están constituidos por cationes orgánicos e iones inorgánicos, por lo que, al reaccionar con aniones del tipo $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$, dan lugar a la formación de la sal híbrida correspondiente, constituida por aniones inorgánicos y cationes orgánicos. Los tres ILs comerciales usados tienen en común el tipo de catión orgánico, un anillo sustituido de imidazol, los cuales difieren en el número de carbonos de uno de sus sustituyentes. Así, se tiene el 1-etil-3-metilimidazol, 1-butil-3-metilimidazol y 1-hexil-3-metilimidazol, cationes que han sido denotados como [C2mim], [C4mim] y [C6mim], respectivamente, nomenclatura que hace alusión al número de carbonos del sustituyente. Por tanto, se obtienen compuestos con fórmula molecular $[C_xmim]_3[PM_{12}O_{40}]$, donde $x = 2, 4$ o 6 y $M = Mo, W$ o $Mo-V$. El número de catalizadores sintetizados asciende a 9 como resultado de la combinación de cada uno de los POM (tres en total) con cada uno de los tres ILs. La Tabla 1 recoge cada una de las estructuras obtenidas, así como la nomenclatura adoptada (simplificada) para los híbridos.

La elección de este tipo de compuestos, recientemente sintetizados por primera vez, se realiza en base a dos aspectos fundamentales: el potencial de ambas fracciones en reacciones que implican la valorización química de biomasa [14, 15] y la presencia de los centros activos necesarios para cada proceso, esto es, centros ácidos de Lewis (que potencien la isomerización de glucosa a fructosa) y ácidos de Brønsted (que lleven a cabo la deshidratación de fructosa a HMF).

Durante el presente trabajo, se estudió el comportamiento catalítico de las estructuras

sintetizadas en la reacción de deshidratación de glucosa/fructosa a HMF. Para ello, se utilizó un sistema bifásico constituido por agua y dos disolventes orgánicos con bajo punto de ebullición y/o buen coeficiente de reparto. Se investigó asimismo la influencia del material de partida (glucosa o fructosa), del tiempo de reacción, del centro metálico presente en la estructura, de la relación molar azúcar:híbrido y de la relación de volúmenes de fase acuosa/orgánica. Todas las estructuras fueron ampliamente caracterizadas mediante difracción de Rayos X (DRX), DRX a temperatura programada (TDRX), Espectroscopia Raman, DRX de bajo ángulo y Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido ($^{13}C\{^1H\}$ y ^{31}P RMN). A continuación se presentarán algunos nombres representativos.

Tabla 1. Lista de todos los compuestos sintetizados y nomenclatura adoptada

| Compuesto | Nomenclatura |
|---------------------------------|---------------|
| $H_3PW_{12}O_{40}$ | PWA |
| $[C2mim]_3 [PW_{12}O_{40}]$ | $[C2mim]PW$ |
| $[C4mim]_3 [PW_{12}O_{40}]$ | $[C4mim]PW$ |
| $[C6mim]_3 [PW_{12}O_{40}]$ | $[C6mim]PW$ |
| $H_3PMo_{12}O_{40}$ | PMoA |
| $[C2mim]_3 [PMo_{12}O_{40}]$ | $[C2mim]PMo$ |
| $[C4mim]_3 [PMo_{12}O_{40}]$ | $[C4mim]PMo$ |
| $[C6mim]_3 [PMo_{12}O_{40}]$ | $[C6mim]PMo$ |
| $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ | PMoVA |
| $[C2mim]_5 [PMo_{10}V_2O_{40}]$ | $[C2mim]PMoV$ |
| $[C4mim]_5 [PMo_{10}V_2O_{40}]$ | $[C4mim]PMoV$ |
| $[C6mim]_5 [PMo_{10}V_2O_{40}]$ | $[C6mim]PMoV$ |

2. Experimental

La preparación de los tres poliácidos de partida (PWA, PMoA y PMoVA) se llevó a cabo de acuerdo a la literatura [16, 17]. Para la obtención de las estructuras híbridas se emplearon los siguientes líquidos iónicos comerciales, que se adicionaron en exceso: metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazol ([C2mim][CH₃SO₃], Alfa Aesar), metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazol ([C4mim][CH₃SO₃], Sigma Aldrich) y cloruro de 1-n-hexil-3-metilimidazol ([C6mim][Cl], Alfa Aesar). Para la síntesis de [C2mim]PMo, como ejemplo, se disolvieron separadamente PMoA (0.9 g) y [C2mim][CH₃SO₃] (0.34 g) en agua destilada. Tras esto, la disolución de IL se adicionó lentamente sobre la disolución del poliácido, manteniendo agitación constante. Al mezclarse,

aparece un precipitado que se corresponde con el híbrido [C2mim]PMo. El sólido se separa por filtración y se deja secar a temperatura ambiente. Todos los híbridos fueron preparados análogamente y fueron usados sin tratamiento adicional.

El análisis de muestras por difracción de rayos X se realizó empleando un difractómetro Panalytical X'PERT PRO con ánodo de Cu. Las condiciones de operación fueron 45kV y 40mA. Se trabajó en modo continuo desde 5 a 80 °2θ, empleando un paso de 0.05° y un tiempo 80 segundos.

Las medidas de espectroscopía Raman se realizaron en un microscopio LabRAM Horiba Jobin Yvon dotado de microscopía confocal utilizando láser verde ($\lambda = 532$ nm). Las muestras se estudian con un objetivo de 50x y utilizando un filtro de intensidad 2 (D2).

Los test catalíticos se llevaron a cabo en “batch” y a presión atmosférica, en un reactor de vidrio de 50 mL de volumen equipado con agitador magnético. Con el fin de mantener la temperatura constante, tanto reactor como termopar se introdujeron en un baño de aceite de parafina. El medio de reacción se compone de 1 mL de H₂O y 3 mL de un disolvente orgánico, 4-metil-2-pentanona (MIBK) o dietil éter (DEE) en los cuales se disuelve 1 mmol (0.1802 g) de azúcar (glucosa o fructosa, Sigma Aldrich). El catalizador fue añadido en un porcentaje molar de 0.25% o 2.5% (cantidad referida al azúcar de partida). La mezcla se mantiene a 120°C y una velocidad de agitación de aproximadamente 600 rpm. Tras la reacción, el reactor se enfría en baño de hielo y se separan ambas fases. Se toma muestra de la fase acuosa y se diluye en agua MilliQ para ser analizada mediante HPLC. Todos los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo líquido Varian 360 utilizando H₂SO₄ como fase móvil.

3. Resultados y discusión

Los difractogramas de las estructuras basadas en el ácido poliwolfrámico (PWA) se presentan en la Figura 1. Los patrones de difracción de los híbridos son similares a los del poliacido de partida lo cual resulta indicativo de la similitud de las estructuras. Sin embargo, pueden observarse ciertos desplazamientos en algunas difracciones e, incluso, la aparición de nuevos picos de difracción revelando de algún modo la presencia de catión orgánico en los híbridos lo cual induce ciertas modificaciones en la estructura.

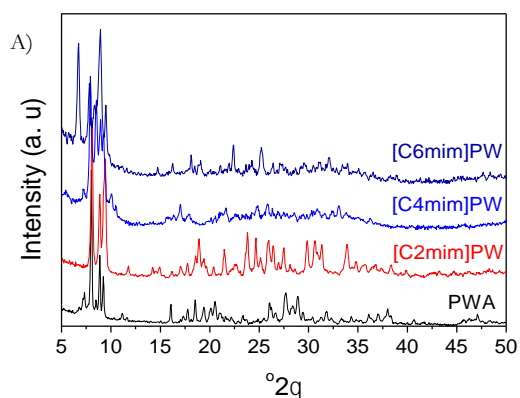


Figura 1. Difractogramas de RX de PWA e híbridos.

El patrón de difracción de PWA se corresponde con la forma hidratada del ácido H₃PO₄·12H₂O (JCPDS #00-050-0656) el cual pertenece al sistema triclinico de acuerdo con la literatura. La introducción de distintas fracciones orgánicas resulta en la aparición de difracciones similares entre 7° y 40°, lo cual sugiere que la estructura de Keggin permanece intacta en los híbridos. Debe notarse que para el híbrido de cadena alquílica más larga (sustituyente en el anillo de imidazol con mayor número de carbonos), [C6mim]PW puede observarse una nueva difracción a bajo ángulo, en torno a 6°, que normalmente es un indicativo de la existencia de cierto orden a largo alcance. Esto último puede atribuirse a la presencia de líquido iónico en la estructura ya que, de acuerdo con la literatura [18] los líquidos iónicos en estado sólido forman una red cooperativa de cationes y aniones resultado en estructura tridimensionales que, en el caso de los líquidos iónicos basados en imidazolio, da lugar a la aparición de ciertos volúmenes “libres” con alto grado de direccionalidad, lo que se conoce como ionic self-assemblies (ISA) [19]. Resultados similares se obtuvieron para el poliacido PMoA e híbridos y ligeramente diferentes para PMoVA e híbridos (Resultados no mostrados). La discusión de estos resultados se omite en este punto con el fin de optimizar el espacio.

Los cambios existentes entre los poliacidos e híbridos fueron estudiados mediante espectroscopía Raman. En la Figura 2 se presentan únicamente los espectros Raman del poliacido PWA e híbridos, siendo los resultados para el resto de estructuras análogos. Los aniones Keggin poseen cuatro tipos de oxígenos: oxígeno terminal, Ot, dos tipos de oxígenos puente Oe y Ob y oxígeno enlazado al heteroátomo central Oa. Por tanto, pueden distinguirse 4 enlaces

oxígeno-metal diferentes. El desplazamiento Raman y la asignación de las bandas Metal-O para PWA se presenta en la Tabla 2. Del mismo modo, se presenta desplazamiento y asignación correspondiente a la fracción orgánica.

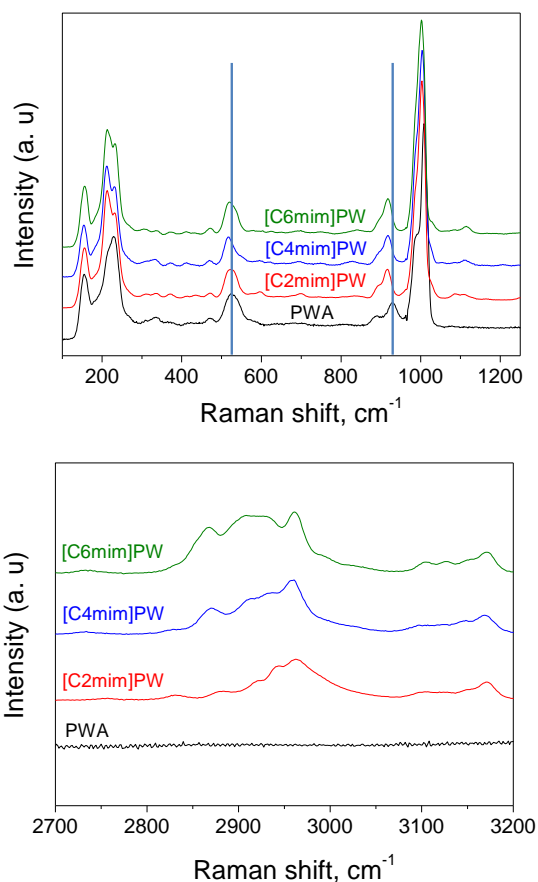


Figura 2. Espectros Raman del ácido PWA e los correspondientes híbridos.

De forma general pueden distinguirse dos zonas, de 100 a 1200 cm^{-1} , correspondiente a los enlaces metal-oxígeno, y de 2700 a 3200 cm^{-1} , zona en la que aparecen las vibraciones C-H y en la que, por tanto, sólo se observan bandas en el caso de los híbridos. Como puede observarse, la introducción de distintas fracciones orgánicas afecta de manera poco significativa a los enlaces metal-oxígeno, indicando la conservación de la estructura de Keggin del ácido primario. Sin embargo, parece que las bandas de los oxígenos puente (Oe y Ob) se ven más afectadas por la presencia del catión de imidazol que los oxígenos terminales (Oa y Ot). Esto sugiere que los cationes se sitúan cercanos a los oxígenos puente. Se observa un desplazamiento hacia el azul para estas bandas y para todos los híbridos. Cuanto más larga es la cadena alifática unida al imidazol más importante es el desplazamiento.

Tabla 2. Asignación de los modos vibracionales de la fracción orgánica e inorgánica

| Despl. Raman Exp., cm^{-1} | Asignación [20] | Despl. Raman Exp., cm^{-1} [21] | Asignación ^a |
|-------------------------------------|---------------------|--|--------------------------------|
| 1008 | ν_s (W=Ot) | 2835 | ν_s CH-CH (imidazolium) |
| | | 2876 | ν_s CH R ₂ |
| 986 | ν_{as} (W=Ot) | 2919 | ν_s CH R ₁ |
| | | 2940 | CH ₃ NHCH |
| 928, 888 | ν_{as} (W-Ob-W) | 2968 | ν_{as} CH R ₁ |
| 525 | ν_s (W-Oe-W) | 3018 | ν_{as} CH R ₂ |
| 232, 212 | ν_s (W-Oa) | 3107 | NC(H)N |
| | | 3170 | ν_{as} CH-CH (imidazolium) |

^a R₁ (etil, butil or hexil), R₂ (metil)

Actividad catalítica

La reacción de deshidratación es un proceso complicado en el que deben tenerse en cuenta multitud de parámetros a la hora de optimizar el proceso con un sistema catalítico nuevo. Esta optimización debe incluir un estudio completo del efecto de la concentración inicial de azúcar en la conversión y en la distribución de productos, parámetro clave para controlar la cantidad de subproductos que pueden aparecer. Del mismo modo, debe estudiarse en detalle la influencia del tiempo de reacción, la cantidad de catalizador, el tipo de disolvente y la relación de volumen agua:disolvente orgánico. En este trabajo, solo una parte de todos los parámetros implicados ha sido estudiada, de manera superficial, con el fin de obtener conocimientos acerca del sistema, que puedan ser utilizados como punto de partida para futuras investigaciones. A título representativo se muestran los resultados obtenidos tras evaluar la influencia de la relación de volúmenes de fase acuosa y orgánica (MIBK) sobre el catalizador [C2mim]PMo partiendo de fructosa (Tabla 3. Condiciones de reacción específicas en el pie de tabla). El incremento en el volumen de fase orgánica utilizado no influye la conversión de fructosa, sin embargo, la selectividad a HMF y, más importante, a los subproductos, depende fuertemente de la cantidad de MIBK utilizada. A medida que aumenta el volumen de fase orgánica,

aumenta la selectividad a HMF y disminuye la cantidad de subproductos. Esto último es lógico teniendo en cuenta la migración de HMF de una fase a otra: un mayor volumen de fase orgánica implica una mayor concentración de HMF hasta alcanzar el equilibrio de reparto, lo cual se traduce en un aumento en la selectividad.

Tabla 3. Selectividad a HMF y subproductos en función de la relación de volumen H₂O:MIBK

| H ₂ O:MIBK V/V | Conversión (%) | S (%) HMF | S (%) Subproductos (no analizados) | |
|------------------------------|-------------------|--------------|--|----|
| 1 | 1:3 | 90 | 27 | 36 |
| 2 | 1:5 | 99 | 21 | 56 |
| 3 | 1:7 | 93 | 30 | 44 |
| 4 | 1:10 | 90 | 34 | 19 |

Condiciones de reacción: 1mmol de fructosa (0.1802 g), catalizador en un 0.25% molar referido a la cantidad de azúcar (0.006 g), 1 mL of H₂O y 3, 5, 7 y 10 mL of MIBK, respectivamente, tras 18 h a 120 °C y 600 rpm

4. Conclusiones

Los híbridos constituidos por aniones inorgánicos y cationes orgánicos son materiales estructuralmente nuevos en los cuales se mantiene la estructura de Keggin. Existe cierto orden a largo alcance que se torna más evidente a medida que aumenta el número de carbonos del sustituyente alquílico del imidazolio. A diferencia de sus homólogos ácidos, las sales híbridas de polioxometalatos precipitan en medios acuosos por lo que pueden utilizarse como catalizadores heterogéneos en reacciones que implican la valorización química de biomasa lignocelulósica. Los sistemas propuestos deshidratan fructosa hacia la formación de HMF, obteniéndose una selectividad del 34%. Puede concluirse que estos materiales son activos en el proceso mencionado, aunque su viabilidad debe ser considerada no en esta etapa si no tras la optimización de todos los parámetros de reacción con el fin de determinar su verdadero potencial.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO, España) (ENE2013-47880-C3-2-R) por el apoyo financiero co-financiado con fondos FEDER de U.U.E.E..

6. Referencias

- [1] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2411.
- [2] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chemistry*, 13 (2011) 520.
- [3] Y. Xiao, Y.-F. Song, *Applied Catalysis A: General*, 484 (2014) 74.
- [4] Y. Qu, C. Huang, J. Zhang, B. Chen, *Bioresource Technology*, 106 (2012) 170.
- [5] Y. Liu, L. Zhu, J. Tang, M. Liu, R. Cheng, C. Hu, *ChemSusChem*, 7 (2014) 3541.
- [6] J.S. Kruger, V. Nikolakis, D.G. Vlachos, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1 (2012) 312.
- [7] J.C. Serrano-Ruiz, R.M. West, J.A. Dumesic, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 1 (2010) 79.
- [8] E. Nikolla, Y. Román-Leshkov, M. Moliner, M.E. Davis, *ACS Catalysis*, 1 (2011) 408.
- [9] E. Sairanen, R. Karinen, J. Lehtonen, *Catalysis Letters*, 144 (2014) 1839.
- [10] J.J. Bozell, G.R. Petersenb, *Green Chemistry*, 12 (2010) 539.
- [11] M.E. Zakrzewska, E. Bogel-Łukasik, R. Bogel-Łukasik, *Chemical Reviews*, 111 (2011) 397.
- [12] M.B. Fusaro, V. Chagnault, D. Postel, *Carbohydrate Research*, 409 (2015) 9.
- [13] F.S. Asghari, H. Yoshida, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 7703.
- [14] M.E. Zakrzewska, E. Bogel-Łukasik, R. Bogel-Łukasik, *Chemical Reviews*, 111 (2011) 397.
- [15] W. Deng, Q. Zhang, Y. Wang, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 9817.
- [16] Hsein Wu, *Journal of Biological Chemistry*, 43 (1920) 189.
- [17] Y. Leng, J. Wang, D. Zhu, L. Shen, P. Zhao, M. Zhang, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2011) 620.
- [18] J. Dupont, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15 (2004) 341.
- [19] S. Ivanova, *ISRN Chemical Engineering* 2014 (2014) Article ID 963792, 13 pages.
- [20] S.R. Matkovic, L.E. Briand, A. Bañares, *Materials Research Bulletin*, 46 (2011) 1946.
- [21] N.E. Heimer, R.E. Del, Z. Meng, J.S. Wilkes, W.R. Carper, *Journal of Molecular Liquids*, 124 (2006) 84.

ESTUDIO DE LA FOTOACTIVIDAD CATALÍTICA DE NANOTUBOS DE TiO₂ MODIFICADOS SUPERFICIALMENTE CON NÍQUEL.

Joaquín Tirano*, Hugo Zea

Grupo de investigación en catálisis, materiales y medio ambiente. Departamento de ingeniería química y ambiental. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

**E-mail: jetiranov@unal.edu.co*

Resumen

Aunque los nanotubos de TiO₂ (TNTs) aprovechan un poco más el espectro solar persisten desafíos importantes: pobre absorción de luz visible, alta recombinación electrónica y movilidad limitada de cargas fotogeneradas. La respuesta fotocatalítica de los TNTs en el espectro visible fue mejorada mediante modificación superficial con níquel usando electrodeposición. Los TNTs son obtenidos electroanodizando una lámina de titanio a 60V en una mezcla de etilenglicol, fluoruro de amonio y agua desionizada. Los TNTs producidos fueron sometidos 2 horas a 450°C en aire para obtener anatasa antes de ser modificados con níquel. Durante la electrodeposición galvanostática se varió: tiempo de aplicación, composición del electrolito y densidad de corriente. La morfología y la fase cristalina fueron analizadas mediante SEM, EDS y XRD en cada etapa de la síntesis. La determinación del desempeño fotoelectroquímico de los fotoelectrodos se realizó mediante OCP y EIS. Se presenta la relación existente entre respuestas electroquímicas y propiedades morfológicas, composición y el contenido de níquel en los TNTs. Un control preciso durante la electrodeposición de níquel refleja que la actividad fotoelectrocatalítica de los TNTs modificados con una característica homogénea preferencial es muy diferente de aquellos que fueron modificados de manera irregular.

Palabras clave: Fotoelectrodos, Nanopartículas, Nanotubos, Níquel, TiO₂.

Abstract

Although the use of TiO₂ nanotubes (TNTs) provides a better solar energy conversion to hydrogen, challenges like poor visible-light absorption, high electronic recombination and limited mobility of photogenerated charges still remain. To overcome this problem, the photocatalytic response of TNTs under visible light was improved by nickel surface modification using electrodeposition. The TNTs are produced on titanium foil by electrochemical oxidation at 60 V. A mixture of ethylene glycol, ammonium fluoride, and deionized water is used as electrolyte. Before nickel decoration, the TNTs as produced are changed to anatase structure after annealing process at 450°C in air for 2 hours. Effects of electrodeposition time, electrolyte composition and current density are investigated. Morphology and crystalline phase were analyzed by SEM, EDS, and XRD on each synthesis step. Photoelectrochemical performance of the photoelectrodes was carried out by OCP and EIS. The relations between electrochemical responses and morphological properties, composition and nickel deposited content on TNTs are presented. An accurate control during nickel electrodeposition shows a significant improvement in the photoelectrocatalytic activity for modified TNTs with a preferential homogenous coating respect to those with irregular decoration.

Keywords: Nanoparticles, Nanotubes, Nickel, Photo-electrode, TiO₂.

1. Introducción

Una de las opciones más sostenibles desde el punto de vista ambiental para sustituir el uso de combustibles fósiles es la energía solar. Dos alternativas que se han planteado para su aprovechamiento son la producción directa de energía eléctrica mediante paneles solares y la producción de hidrógeno a partir de la fotoelectrólisis del agua. En este campo la nanotecnología ha sido de gran utilidad fundamentalmente por los aportes en el área de fotocatalisis heterogénea[1], [2], particularmente muchas investigaciones han empleado TiO_2 por su estabilidad química, actividad fotocatalítica, baja corrosividad, abundancia y bajo costo.

El TiO_2 es un semiconductor muy interesante porque consume menos voltaje que los metales nobles usados anteriormente y aprovecha la radiación solar para generar un flujo de electrones (corriente) cuando sobre él incide un rayo luminoso con energía suficiente. Desafortunadamente tiene una alta recombinación de cargas fotogeneradas y es más sensible a la radiación UV que al visible[3].

A pesar de que la disociación electroquímica del agua consume energía eléctrica en una cantidad mayor a la que se obtendría por la combustión del hidrógeno, no deja de ser esperanzador al buscar fuentes de energía sostenibles y limpias para el futuro. Al abordar este problema es lógico investigar en formas de disminuir la ineficiencia de los componentes de la celda electroquímica, ya que son los responsables del consumo extra innecesario de voltaje. Adicionalmente, es válido buscar vías efectivas para aprovechar fuentes de energía más económicas que reduzcan el consumo de energía eléctrica en la celda.

El aprovechamiento de la luz solar presenta otra limitante, la radiación que alcanza la superficie terrestre corresponde fundamentalmente al espectro visible. Este espectro, aunque no es el de mayor energía es desaprovechado. Entonces la eficiencia que tiene el TiO_2 en la conversión de energía solar puede ser mejorada si se evita la recombinación de cargas que elimina los electrones fotogenerados, se aumenta la absorción de energía al espectro visible y se aumenta su área superficial específica de interacción.

Esta investigación busca aumentar el área del foto-ánodo y mejorar su respuesta fotoactiva. La síntesis de nanoestructuras, en particular nanotubos, permitirá aumentar el área de interacción con el rayo luminoso incidente de manera significativa y este tipo de nanoestructuras favorecerían la migración de electrones fotogenerados a un circuito eléctrico externo. Se

busca que la adición de un metal de transición, como el níquel, sobre los nanotubos favorezca la separación de pares hueco-electrón y esto aumente la respuesta fotoactiva.

2. Experimental

El arreglo de nanotubos de Titania (TNTs) fue producido mediante la técnica de oxidación anódica empleando voltaje de celda constante. El proceso fue llevado a cabo en dos pasos con remoción intermedia de las nanoestructuras obtenidas en el primer paso.

Se empleó una celda electroquímica de dos electrodos, a temperatura ambiente y presión atmosférica. Los dos electrodos de la celda fueron láminas rectangulares de titanio (99,5 % pureza, 50 micras de espesor, Gallium Source). Las dimensiones sumergidas para el electrodo de trabajo y para el contraelectrodo fueron: 10 mm x 20 mm y 15 mm x 20 mm respectivamente.

Los electrodos de titanio fueron tratados previamente para remover material contaminante de su superficie. La limpieza se realizó mediante procesos consecutivos de sonicación (10 minutos) en agua jabonosa, acetona y etanol. Posteriormente fueron secados en horno a 50 C por 10 minutos. Se realizó un aislamiento de la cara posterior mediante la aplicación y curado por 10 minutos a 70C de una laca inerte al medio electroquímico.

Los electrodos fueron, colocados dentro de la celda, uno en frente del otro a una distancia de 2 cm. La anodización fue realizada manteniendo en la celda un voltaje constante entre electrodos igual a 60V. Como electrolito se empleó una solución compuesta de agua desionizada (DIW), fluoruro de amonio (Sigma-Aldrich, $\geq 98.0\%$) y etilenglicol (EG) (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$). La table 1 presenta la concentración de 2 tipos de soluciones empleadas en la celda con el objetivo de obtener dos arreglos de TNTs con dimensiones diferentes.

Tabla 1. Composición de electrolitos usados en la síntesis de TNTs.

| Solución | DIW (%) | NH_4F (%) | EG (%) |
|----------|---------|---------------------------|--------|
| (A) | 3.21 | 0.15 | 96.64 |
| (B) | 2.00 | 0.21 | 97.79 |

El registro del valor de la corriente que circula por la celda fue realizado empleando un multímetro UNI-T UT171B. El voltaje de celda fue suministrado mediante una fuente programable de

alimentación (BK PRECISION XLN 15010); durante 60 minutos fue aplicado 60 V para cada uno de los pasos.

La solución electrolítica fue preparada de acuerdo a la tabla 1 y utilizada inmediatamente en el primer paso de la anodización. Una vez concluido este paso se conservó para ser empleada en el paso final.

La remoción de los TNTs obtenidos durante el primer paso fue efectuada mediante sonicación en DIW por 15 min, evitando cualquier contacto que contaminará la superficie del electrodo. Antes de iniciar el segundo paso el electrodo fue secado en horno a 50 C durante 10 min. El segundo y último paso de la electroanodización se lleva a cabo a 60V durante 60 min usando como electrolito la solución empleada en el primer paso.

Posterior al paso final de la anodización, el ánodo fue lavado suavemente con DIW para remover cualquier traza de la solución electrolítica y dejado al aire libre para secado.

Una muestra de la lámina anodizada fue analizada morfológicamente mediante microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (SEM) empleando un LEO 982. Se tomaron fotografías de diferentes secciones de la muestra que permitieran determinar las características dimensionales de los TNTs (Longitud, diámetro de poro, espesor de pared). La longitud se determinó a partir de vistas laterales de los TNTs mientras el espesor y el diámetro de poro fue a partir de las vistas superiores. Las dimensiones de los TNTs fueron determinadas empleando el software gratuito ImageJ versión 1.50i.

Posterior a la anodización y para obtener la fase fotoactiva del TiO_2 (anatasa), la lámina anodizada fue tratada térmicamente en aire a 450 C por 2 horas, la rampa de calentamiento fue $120 \text{ C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Una vez que se obtiene anatasa, los TNTs son decorados con Ni mediante la técnica de electrodeposición galvanostática en un baño electrolítico compuesto por EG (Sigma-Aldrich $\geq 99.5\%$) y nitrato de níquel hexahidratado (Sigma-Aldrich $\geq 97.0\%$). Las decoraciones fueron efectuadas en una celda de dos electrodos con valores de densidad de corriente entre 10 y 30 mAcm^{-2} y ciclos de trabajo entre 10 y 100 % La lámina anodizada se usó como electrodo de trabajo y como contra electrodo se empleó lamina de titanio (99,5 % pureza, 50 micras de espesor, Gallium Source). Después de la electrodeposición el fotoelectrodo fue lavado suavemente con DIW para remover material no depositado firmemente y restos del electrolito.

Una muestra de los recubrimientos hechos sobre

la lámina anodizada fue analizada morfológicamente mediante análisis elemental (EDS) y microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (SEM) empleando un LEO 982.

Las medidas fotoelectroquímicas se realizaron empleando un potenciostato Modulab XM ECS Solartron analytical en una celda de tres electrodos en el cual el electrodo de trabajo fue la muestra Ni/TiO_2 , un electrodo de platino como contraelectrodo y como referencia un electrodo Ag/AgCl . Todos los valores de potencial en el documento están referidos al electrodo Ag/AgCl . La superficie fue iluminada con una lampara halógena de 150 W. La intensidad de la luz fue medida con un espectrómetro Avantes ULS 2048XL con una longitud de onda entre 400 nm y 700 nm en la región visible. las mediciones fueron hechas empleando una solución 1 M de KOH en DIW.

3. Resultados y discusión.

La investigación inició con la revisión experimental de las condiciones elegidas para la síntesis de los nanotubos de acuerdo a las condiciones planteadas en la tabla 1. Específicamente la revisión se centró en las características morfológicas de los TNTs producidos. La metodología usada para realizar la anodización es la reportada en la literatura [4]–[6], en la cual se ha planteado que el crecimiento estable de los TNTs se debe al equilibrio entre las velocidades de dos procesos competitivos, los cuales son: oxidación del titanio metálico y disolución del dióxido de titanio [7], [8].

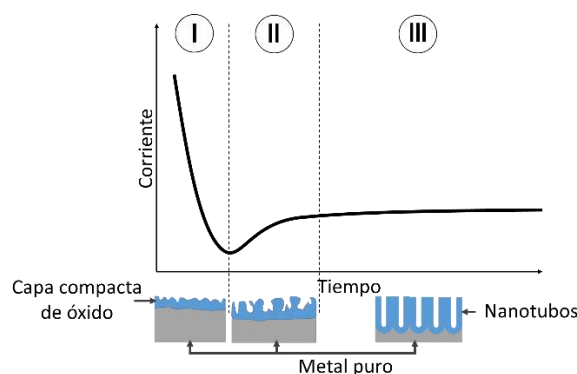


Figura 1. Esquema del comportamiento de la corriente durante la anodización de una lámina de titanio. Zona I: Formación inicial de una capa compacta de óxido. Zona II: Penetración de la capa compacta por disolución del óxido. Zona III: equilibrio entre oxidación y disolución de óxido, crecimiento estable de nanotubos.

El modelo anterior explica el comportamiento de la corriente a través de la celda electroquímica durante la formación ordenada de los TNTs. Inicialmente ocurre la formación del dióxido de titanio, el cual genera una resistencia al flujo de corriente. A continuación, empieza el proceso de disolución del óxido y por ende la resistencia disminuye permitiendo que en el flujo de corriente se recupere. Finalmente se alcanza un valor de corriente que representa el equilibrio entre la oxidación y la disolución. El esquema presentado en la figura 1 bosqueja el comportamiento definido anteriormente para la corriente.

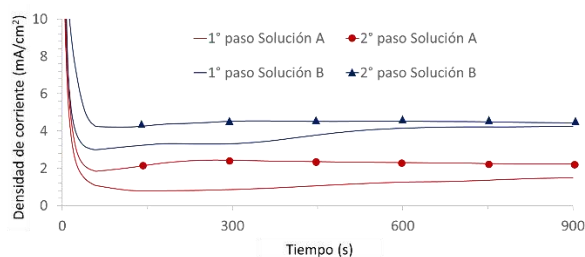


Figura 2. Comportamiento de la densidad corriente durante los primeros 15 minutos la anodización de una lámina de titanio a 60 V durante los primeros 15 minutos de síntesis empleando las soluciones de la tabla 1.

En la figura 2 se puede observar el comportamiento de la densidad de corriente durante la anodización de titanio para cada uno de los pasos. Es claro que la densidad de corriente sobre laminas que han sido anodizadas facilita de formación de nanotubos. Lo anterior se evidencia en que al mantener constante el voltaje en la celda, un mayor valor de densidad de corriente implica menor resistencia. Por tanto, se espera que a menor resistencia se favorezca la formación de nanotubos, es decir se obtengan mayores velocidades de crecimiento. Experimentalmente se evidenció este comportamiento, para la solución A la velocidad de crecimiento es $0.10 \mu\text{m h}^{-1}$, y para la solución B es $0.145 \mu\text{m h}^{-1}$. Así el comportamiento de la corriente suministra información en tiempo real sobre la formación de los nanotubos de TiO_2 como ha sido reportado por Majewski y Kapusta [9], [10].

La figura 3a presenta una fotografía SEM de los cambios generados sobre una lámina de titanio durante el proceso de oxidación anódica empleando la solución B y antes de someterlos a la decoración superficial con níquel.

En las figuras 3b y 3c se puede observar la superficie libre de los poros, así como las características laterales de los TNTs. Para las dos condiciones planteadas en la síntesis de TNTs se

observó una superficie lateral suave de diámetro externo. El análisis elemental confirma la presencia únicamente de titanio, oxígeno y flúor (figura 1d) éste último se debe a la adición de fluoruro de amonio en solución empleada en la anodización.

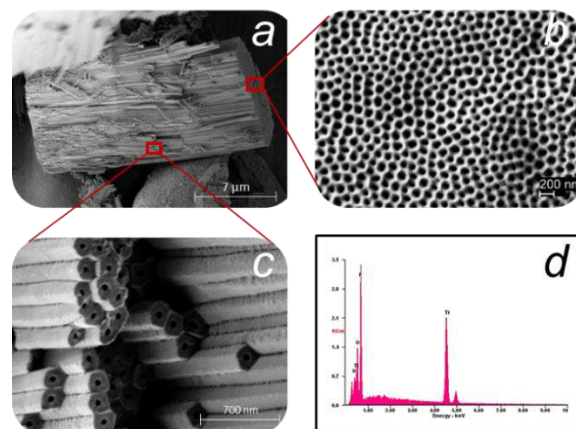


Figura 3. Nanotubos de TiO_2 formados durante la oxidación anódica en dos pasos de láminas de titanio (a). Morfología superior de los TNTs (b). Morfología lateral de los TNTs (c). Análisis elemental del arreglo de TNTs (d).

La revisión de la morfología superior y lateral de los TNTs obtenidos se presenta en la figura 4. En la figura 4a y 4b se ven los poros de los TNTs producidos con la solución A y B respectivamente. Al realizar las mediciones estadísticas con ImageJ no se observó diferencia significativa para estas nanoestructuras, el valor aproximado es de 70 nm. Sin embargo, al revisar la longitud de los nanotubos se encontró una diferencia importante, en la figura 4c y 4d se pueden observar las longitudes de los TNTs sintetizados en la solución A y B respectivamente.

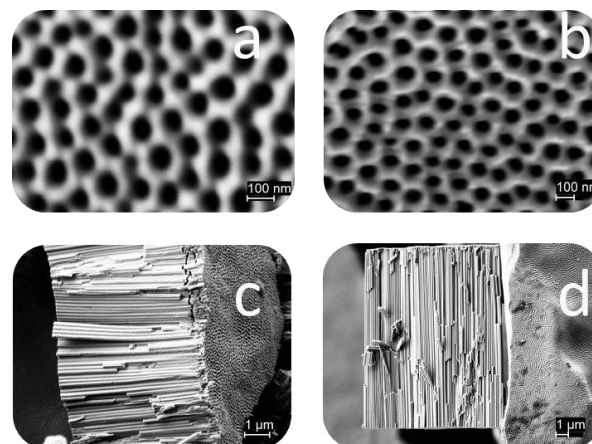


Figura 4. Morfología superior y lateral de los nanotubos de TiO_2 producidos en dos pasos a 60 V durante una hora usando como electrolito la solución A (a y c) y la solución B (b y d).

La longitud alcanzada en los nanotubos vario

aproximadamente en un 50 %. El procedimiento empleado en la síntesis de las nanoestructuras solo cambio en el tipo de solución empleada. Con la solución A se alcanzó 5,8 μm aproximadamente mientras que con la solución B se alcanzó 9 μm . Este resultado es concordante con el mayor valor de corriente alcanzado (ver figura 2) y con lo reportado por otros autores bajo condiciones comparables [11]–[13], es posible que el crecimiento de los nanotubos se favorezca con una concentración mayor de fluoruro de amonio porque aumenta la velocidad de disolución del óxido. Aunque el diámetro de poro se mantuvo prácticamente en el mismo valor frente a las variaciones hechas, las mediciones de espesor de pared indican pueden presentarse diferencias de hasta un 10%. Asumiendo que los nanotubos tienen homogeneidad cilíndrica y son celdas independientes, se calculó la relación superficie/volumen ($\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$) para los TNTs producidos con las soluciones A y B, los valores son 46.13 y 40.03 respectivamente.

En la figura 5 se observa la evolución desarrollada durante la aplicación de la técnica de electrodeposición galvanostática para modificar superficialmente los TNTs.

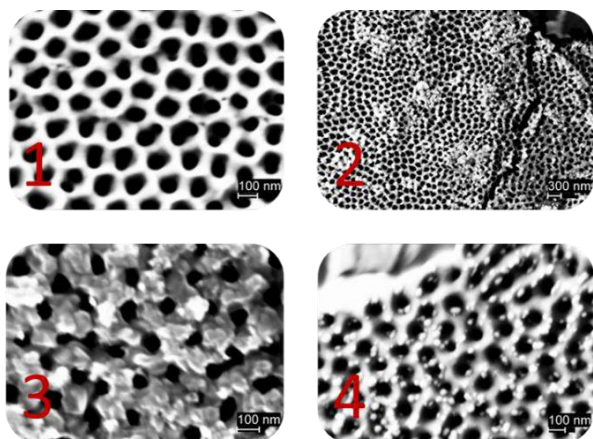


Figura 5. Cambio secuencial en la morfología superficial de los TNTs producidos a 60 V usando la solución A por una hora cuando son sometidos electrodeposición de níquel.

En la figura 5, el cuadro 1 corresponde a los poros completamente limpios y el cuadro 4 a nanopartículas de níquel electrodepositadas sobre poros de los TNTs empleando un ciclo de trabajo del 10%, una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 y 12.5 nM de Nitrato de níquel. Los cuadros intermedios corresponden a condiciones con mayor concentración de electrolito y mayor densidad de corriente.

La caracterización fotoelectroquímica se realizó

mediante la medición del potencial de circuito abierto y mediciones de impedancia espectral. En la figura 6 se presentan las mediciones de potencial de circuito abierto (OCP) respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl en la oscuridad y con luz para TNTs limpios y decorados con níquel. En ellos se observa la incidencia del espesor. Cuando los poros tienen un recubrimiento de mayor espesor no hay un cambio significativo respecto a la respuesta frente al nanotubo limpio, por el contrario, cuando el recubrimiento de níquel deja aún una superficie libre en los poros el valor OCP afecta en un 20% aproximadamente. Esto demuestra la respuesta fotoactiva de los nanotubos modificados con níquel y la incidencia que tiene las características del recubrimiento. Esto concuerda con los resultados reportados por Sun et al y Acevedo et al [14], [15].

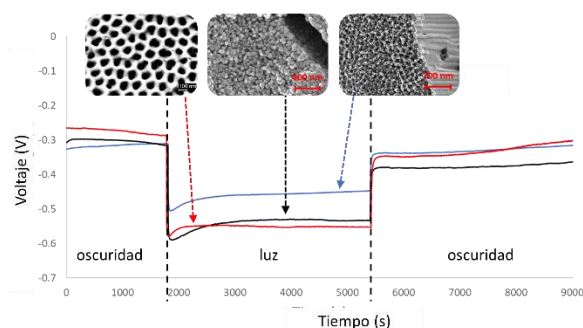


Figura 6. Potencial de circuito abierto para nanotubos de TiO_2 limpios y decorados con níquel a espesores diferentes.

Las mediciones realizadas a través del espectro de impedancia electroquímica (EIS) se interpretaron mediante el análisis de circuito equivalente para las mismas muestras analizadas en el OCP. Se empleó un circuito equivalente tipo Randles como el presentado en la figura 7 y usado por Palmas et al [16].

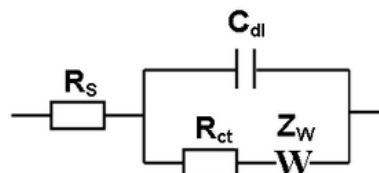


Figura 7. Circuito eléctrico equivalente de Randles para interpretar el comportamiento de la celda electroquímica que emplea un fotoánodo de nanotubos de TiO_2 decorados con níquel. R_s es la resistencia del electrolito, C_{dl} la capacitancia de la doble capa y R_{ct} la resistencia a la transferencia de carga.

En la tabla 2 se presentan los valores de los

elementos del circuito randles para un fotoánodo limpio obtenido con la solución A y modificado morfológicamente como se presenta en el cuadro 3 y 4 de la figura 5. Comparativamente se puede observar que la resistencia al transporte de carga (R_{CT}) para la muestra con un recubrimiento de níquel más delgado es mucho menor a la encontrada para el nanotubo limpio. Igualmente refleja que si los poros no están libres completamente hay una un aumento importante en la R_{CT} .

Tabla 2. Valores de los componentes eléctrico del circuito equivalente de Randles para nanotubos de TiO_2 .

| Muestra | R_s (Ω) | R_{CT} ($M\Omega$) | Parámetro de Warburg ($\Omega / s^{0.5}$) |
|---------------|-----------------------|---------------------------|---|
| Sin níquel | 3.72 | 0.0096 | 1.00 |
| Muestra 3 | 3.05 | 500.06 | 0.27 |
| Muestra 4 | 17.63 | 0.0009 | 100.00 |

4. Conclusiones

Uno de los comportamientos importantes durante la anodización es el valor registrado de la densidad de corriente, particularmente porque es una medida directa de los que sucede durante la formación de las nanoestructuras. Un mayor valor en la densidad de corriente implica un crecimiento más rápido de las nanoestructuras.

Asumiendo que el modelo de formación de óxido/disolución de óxido es válido en la oxidación anódica de titanio, las condiciones de equilibrio entre los dos procesos se logran en puntos diferentes de acuerdo a la relación agua desionizada/fluoruro de amonio. De esta manera, el crecimiento final es distinto para cada caso, es decir, cada condición establece una velocidad máxima de crecimiento que puede estar restringida por la concentración de uno de los componentes que participa en la oxidación o disolución del TiO_2 .

La técnica de electrodeposición es una técnica efectiva en la modificación superficial de nanotubos de TiO_2 , las variables estudiadas: densidad de corriente, ciclo de trabajo y concentración del electrolito afectaron de manera importante los resultados morfológicos del recubrimiento.

El recubrimiento con níquel a nivel nanoparticulado sobre los poros de los nanotubos de TiO_2 presenta una menor resistencia a la

transferencia de carga lo cual favorece la movilidad de cargas a través de la nanoestructura lo cual se puede entender como un mejoramiento en el desempeño fotocatalítico del fotoánodo.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido por parte de Colciencias bajo la convocatoria 617 para conformar un banco de elegibles para formación de alto nivel para la ciencia, la tecnología, y la innovación (semilleros, jóvenes investigadores, doctorados nacionales, en el exterior e inserción laboral).

6. Referencias.

- [1] D. Khudhair, H. Amani Hamedani, J. Gaburro, S. Shafei, S. Nahavandi, H. Garmestani, A. Bhatti, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 77, pp. 111–120, 2017.
- [2] N. Chinh-Chien, V. Nhu-Nang, D. Trong-On, *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 18345–18359, 2015.
- [3] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 3, pp. 401–425, 2007.
- [4] L. Tsui, G. Zangari, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 7, pp. D3066–D3077, 2014.
- [5] J. Zhao, X. Wang, R. Chen, L. Li, *Solid State Commun.*, vol. 134, pp. 705–710, 2005.
- [6] P. Xiao, *Electrochem. commun.*, vol. 9, pp. 2441–2447, 2007.
- [7] Y. L. Pang, S. Lim, H. C. Ong, W. T. Chong, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 481, pp. 127–142, 2014.
- [8] B. Chong, D. -l. Yu, M. -q. Gao, H. -w. Fan, C. -y. Yang, W. -h. Ma, S. -y. Zhang, X. -f. Zhu, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 4, pp. H244–H250, 2015.
- [9] P. Majewski, *Recent patents Mater. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–7, 2014.
- [10] G. D. Sulka, J. Kapusta-Kołodziej, A. Brzózka, M. Jaskuła, *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 14, pp. 4359–4367, 2010.
- [11] J. M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 621, no. 2, pp. 254–266, 2008.
- [12] S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, A. T. Valota, D. J. LeClere, P. Skeldon, G. E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 1, p. C18, 2010.
- [13] K. Shankar, G. K. Mor, H. E. Prakasam, *Nanotechnology*, vol. 18, p. 65707, 2007.
- [14] Y. Sun, G. Wang, K. Yan, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 24, pp. 15502–15508, 2011.
- [15] P. Acevedo-Pena, I. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 8, pp. H452–H458, 2013.
- [16] S. Palmas, A. Da Pozzo, F. Delogu, M. Mascia, A. Vacca, G. Guisbiers, *J. Power Sources*, vol. 204, pp. 265–272, 2012.

SÍNTESE DE BENZALDEÍDO COM PRODUÇÃO SIMULTÂNEA DE HIDROGÉNIO UTILIZANDO FOTOCATALISADORES DE g-C₃N₄

Hélder F.V. Fontes, Raquel A. Fernandes, Maria J. Lima, Maria J. Sampaio, Joaquim L. Faria, Cláudia G. Silva

Laboratório de Processos de Separação e Reação – Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

**E-mail: cgsilva@fe.up.pt*

Resumo

Sintetizaram-se materiais à base de nitreto de carbono grafitico (g-C₃N₄) nos quais foram depositados diferentes metais (Au, Pd, Pt, Ru). Estes materiais foram aplicados na síntese fotocatalítica de benzaldeído (BAL) a partir do álcool benzílico sob radiação visível. Foi estudado o efeito da introdução do metal e de um pós-tratamento térmico ao g-C₃N₄. Os materiais derivados do g-C₃N₄ tratado termicamente (T500) apresentaram uma eficiência fotocatalítica superior, resultando num aumento de rendimento e seletividade em relação à produção de BAL e a uma maior produção de hidrogénio. A atividade fotocatalítica dos materiais contendo metais foi superior à de ambos os materiais de base, g-C₃N₄ e T500. Este aumento de desempenho atribui-se a uma interação sinérgica entre as duas fases (semicondutor e metal) e à diminuição da recombinação entre eletrões e buracos.

Palavras chave: fotocatalise, nitreto de carbono, benzaldeído, síntese orgânica, hidrogénio

Abstract

Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based materials were synthesized and loaded with different metals (Au, Pd, Pt, Ru). These materials were applied to the photocatalytic synthesis of benzaldehyde (BAL) from benzyl alcohol (BA) under visible light irradiation. The effect of metal loading and thermal post-treatment to g-C₃N₄ were assessed. The materials based on the thermally post-treated g-C₃N₄ (T500) had superior photoactivity, with enhanced yield and selectivity towards BAL and a higher production of hydrogen. The photocatalytic activity of the materials loaded with metal exceeded that of both bulk g-C₃N₄ and T500. This superior performance was attributed to a synergistic interaction between the two constituent phases (semiconductor and metal) and their lower electron-hole recombination.

Keywords: photocatalysis, carbon nitride, benzaldehyde, organic synthesis, hydrogen

1. Introdução

A fotocatalise heterogénea tem sido amplamente aplicada em processos ambientais, nomeadamente no tratamento de efluentes líquidos e gasosos, em arquitetura (superfícies auto-limpantes) e na produção de precursores energéticos (ex. hidrogénio, hidrocarbonetos). Mais recentemente tem vindo a ser apontada como uma das vias mais promissoras para a síntese química. Em comparação com os processos convencionais, a síntese fotocatalítica apresenta enormes vantagens como a possibilidade de operação a temperaturas amenas, de evitar a utilização de reagentes agressivos e de utilizar como ativador da reação a luz solar ou fontes de irradiação artificial de baixo consumo energético.

O benzaldeído (BAL) é um aldeído aromático amplamente utilizado em cosméticos, produtos farmacêuticos e como aromatizante alimentar. A sua produção requer altas temperaturas e pressões, e a utilização de solventes orgânicos para além do elevado consumo energético. A síntese fotocatalítica de BAL a partir de álcool benzílico (BA) permite ultrapassar essas limitações, uma vez que pode ocorrer à pressão atmosférica e temperatura ambiente, utilizando catalisadores heterogéneos e água como solvente. Após a excitação do fotocatalisador semiconductor na ausência de oxigénio, a conversão de BA a BAL dá-se por oxidação direta via buracos (h^+) à superfície do catalisador. Por outro lado, os eletrões (e^-) encontram-se disponíveis para reagir com os iões H^+ , havendo produção simultânea de H_2 (Fig. 1).

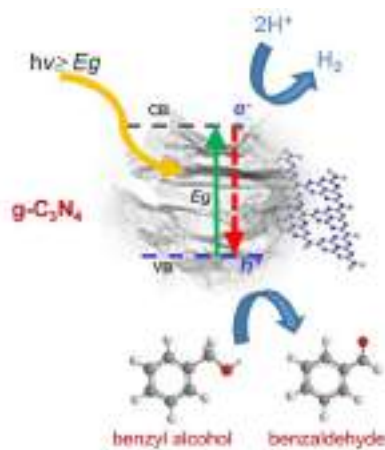


Figura 1. Representação esquemática do processo de produção simultânea de BAL e de H_2 utilizando $g-C_3N_4$ como fotocatalisador.

O nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$), é um material que tem atraído muita atenção dada a sua similaridade com o grafeno e as suas propriedades semicondutoras [1]. Comparado com o TiO_2

(fotocatalisador de referência), o $g-C_3N_4$ possui uma menor energia de hiato (2.7 eV), correspondente a uma absorção de radiação até aos 450 nm.

Neste trabalho foram sintetizados catalisadores à base $g-C_3N_4$ nos quais foram depositadas nanopartículas de diferentes metais que atuam como co-catalisadores. Os materiais foram testados sob irradiação na zona espectral do visível utilizando de LEDs de alta potência.

2. Experimental

O catalisador $g-C_3N_4$ foi sintetizado por policondensação térmica da dicianodiamida, sendo posteriormente tratado a $500^\circ C$ (T500). Diferentes metais (Au, Pd, Pt, Ru) foram depositados nos dois materiais por impregnação incipiente a partir de precursores apropriados. O teor de metal foi mantido em 1% em massa. Os materiais obtidos foram caracterizados por várias técnicas, nomeadamente por microscopia eletrónica de transmissão (TEM), espectroscopia de UV-vis no modo de refletância difusa e espectroscopia de fluorescência (PL). Os catalisadores foram testados para a oxidação fotocatalítica de BA em BAL em meio aquoso. As reações foram realizadas num reator de vidro sob irradiação visível utilizando LEDs com emissão máxima a 417 nm. Foi utilizada uma solução aquosa de BA (2 mM, pH = 5,6) com uma carga de catalisador de 1 g L^{-1} . A suspensão resultante foi saturada com argón durante toda a reação fotocatalítica. Durante a reação, foram recolhidas amostras da fase líquida para a determinação da concentração de BA e BAL por HPLC e da fase gasosa para determinação de H_2 por GC-TCD.

3. Resultados e discussão

As análises de TEM de ambos os materiais, $g-C_3N_4$ e T500, revelaram uma estrutura do tipo laminar, sendo o primeiro material bastante mais compacto. Após deposição dos metais foi possível visualizar partículas de dimensões abaixo dos 10 nm à superfície dos materiais, sendo as de menores dimensões as partículas de Au depositadas em T500, com uma dimensão média de 4.5 nm (Fig. 2). Nessa série de materiais, as dimensões médias das partículas metálicas foram ainda de 5.0, 5.7 e 8.7 nm para Ru, Pt e Pd, respetivamente. Para o material original ($g-C_3N_4$), as dimensões médias das partículas de Ru, Pt, Pd e Au são de 4.9, 5.2, 7.6 e 9.6 nm, respetivamente.

Os resultados fotocatalíticos revelaram uma baixa eficiência na produção tanto de BAL com de H_2 na ausência de metais. Comparando o material original $g-C_3N_4$ com o pós-tratado termicamente

(T500), verificou-se que este último se revelou mais eficiente, o que se pode atribuir a um aumento da área superficial (de 4 para 81 m² g⁻¹) após a exfoliação parcial promovida por esse tratamento.

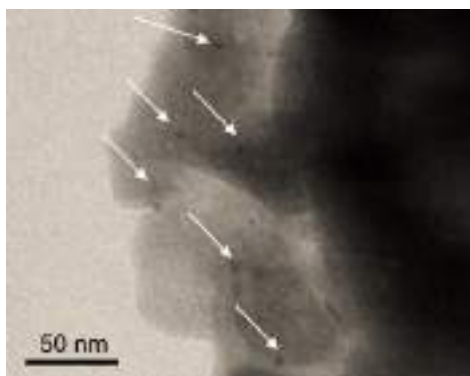


Figura 2. Imagem de TEM do catalisador Au/T500 (setas apontam para as nanopartículas de Au).

Na Figura 3 apresentam-se os resultados obtidos com os catalisadores à base de T500 e de nanopartículas de diferentes metais. Verificou-se que os catalisadores mais ativos foram o Au/T500 e o Pt/T500, sendo o primeiro mais seletivo para a produção de BAL e o segundo para a geração de H₂.

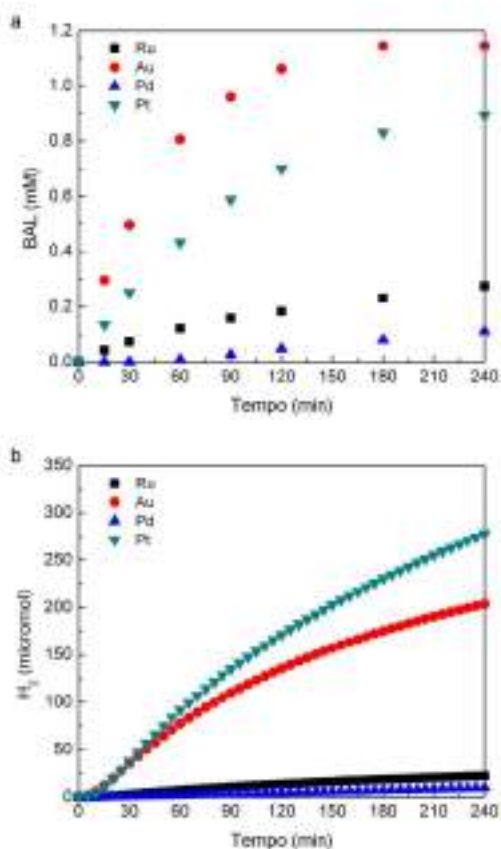


Figura 3. Produção fotocatalítica de BAL (a) e de H₂ (b) utilizando catalisadores à base de T500.

Selecionou-se o catalisador Au/T500 para a realização de testes de reutilização e verificou-se que o catalisador mantém sensivelmente a mesma atividade ao longo de 3 ciclos catalíticos.

4. Conclusões

Neste trabalho demonstrou-se a possibilidade de produzir simultaneamente benzaldeído e H₂, dois produtos de alto valor acrescentado, utilizando catalisadores à base de nitreto carbono grafítico decorados com uma baixa percentagem de partículas metálicas, utilizando como ativador uma fonte de radiação de baixo custo e alta eficiência energética (LEDs).

5. Agradecimentos

Este trabalho é um resultado do projeto "AIProcMat@N2020 - Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020" (NORTE-01-0145-FEDER-000006), financiado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), sob o acordo de parceria PORTUGAL 2020, através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) e pelo Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 – Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo FEDER através do COMPETE 2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT). C.G.S. agradece ao Programa Investigador FCT (IF/00514/2014) financiado pelo Fundo Social Europeu (FSE) e pelo Programa Operacional Potencial Humano. R.A.F. agradece a bolsa de PhD concedida através do Projeto NORTE-08-5369-FSE-000028, financiado pelo NORTE 2020, sob o acordo de parceria PORTUGAL 2020, através do FSE. M.J.L. agradece à FCT pela sua bolsa de Doutoramento (PD/BD/52623/2014).

6. Referências

- [1] E.S. Da Silva, N.M.M. Moura, M.G.P.M.S. Neves, A. Coutinho, M.Prieto, C.G. Silva, J.L. Faria, *Applied Catalysis B: Environmental*, 221 (2018) 56.
- [2] M.J. Lima, A.M.T. Silva, C.G. Silva, J.L. Faria, *Journal of Catalysis*, 353 (2017) 44.
- [3] M.J. Lima, P.B. Tavares, A.M.T. Silva, C.G. Silva, J.L. Faria, *Catalysis Today*, 287 (2017) 70.



PROCESSOS SUSTENTÁVEIS E ENERGIAS LIMPAS

ORAIS CURTAS



VALORIZACIÓN DE BIO-GLICEROL PARA LA PRODUCCIÓN DE SOLKETAL EMPLEANDO UN CATALIZADOR DE BASE CARBONOSA (SO₃H-C)

V. Domínguez-Barroso*, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany*

Departamento de Ingeniería Química/Facultad de Ciencias/Universidad de Málaga. E-29071, España

E-mail: vanesadominguez@uma.es*, luijo@uma.es

Resumen

Se aborda la reacción de acetilación de glicerol utilizando catálisis ácida. Se ha preparado un catalizador ácido de base carbonosa mediante pirolisis de celulosa y posterior funcionalización con grupos sulfónicos (SO₃H-C). Se ha realizado una caracterización convencional del catalizador, que cuenta con una acidez de 1.54 mmol H⁺. g⁻¹ atribuida principalmente al azufre en forma de SO₃H. El catalizador es activo en la acetilación de glicerol en un reactor a flujo (A/G=8; WHSV=2.9 h⁻¹) alcanzando una conversión próxima al 100% del glicerol y selectividad a solketal del 99%, con potencial de aplicación como aditivo de combustibles. Se ha demostrado una alta estabilidad de los grupos superficiales del catalizador bajo las condiciones de reacción en este estudio.

Palabras clave: acetilación, reactor en continuo, catalizadores ácidos de base carbonosa, grupos sulfónicos

Abstract

Glycerol acetalization reaction was approached using acidic catalysis. A solid acidic carbon-based catalyst was prepared by pyrolysis and activation of cellulose followed by sulfonation. It has performed a conventional characterization of the catalyst, which has an acidity of 1.54 mmol H⁺. g⁻¹ attributed mainly to sulfur in the form of SO₃H. Very promising results were obtained when this carbon-based catalyst was tested in glycerol acetalization in a continuous flow reactor (A/G=8, WHSV=2.9 h⁻¹), reaching near to 100% of glycerol conversion and 99% of solketal selectivity, this product can be applied as a fuels additive. Furthermore, the carbon-based catalyst's surface groups showed high stability under the reaction conditions tested in this study.

Keywords: glycerol; acetalization; continuous-flow reactor; acid carbon-based catalyst, sulfonic group

1. Introducción

El auge mundial en la producción de biodiesel ha conducido a un aumento en la acumulación del principal subproducto del proceso de obtención de biodiesel, glicerol. El glicerol, excedente de la producción de biodiesel presenta una composición y unas características que dependen en gran medida de las características propias del proceso, como el tipo de catalizador, el exceso de alcohol y la conversión de reacción [1]. De ahí que sean necesarios procesos de purificación para adecuar sus características al grado de pureza requerido para cada una de sus aplicaciones. Es por ello, que en las últimas décadas se han establecido distintas estrategias de valorización del glicerol; mostrando un potencial significativo en una variedad de aplicaciones catalíticas (figura 1). La naturaleza química del glicerol implica que éste pueda oxidarse, reducirse, halogenarse, esterificarse, y esterificarse para obtener variados productos químicos básicos, aunque pueda ser quemada directamente [2].

Las principales rutas de valorización de glicerol son: hidrogenólisis a propilenglicol [3], esterificación a monoglicérido [4], oxidación a ácidos y compuestos carbonílicos [5], acetilación a Solketal (reacción 1) [6], deshidratación a acroleína o acetol [7], halogenación a hidrocarburos ligeros como olefinas y parafinas ligeras e hidrógeno [9].

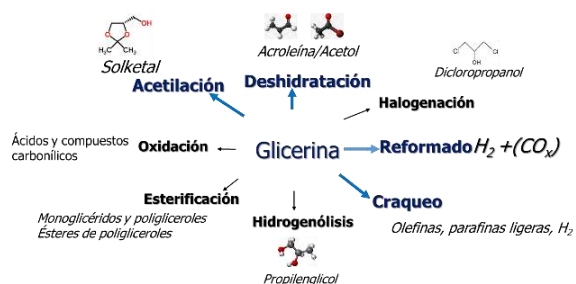
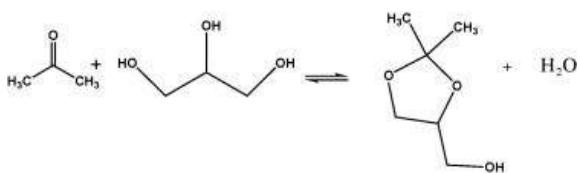


Figura 1. Líneas de valorización de la glicerina.

En este sentido, una de las rutas de valorización de glicerol sería, mediante catálisis ácida, la reacción con acetona que conduce a la formación de acetales que pueden emplearse como aditivos del biodiesel para mejorar sus propiedades en frío [10].



Reacción 1. Esquema de acetilación de glicerol con acetona.

Tradicionalmente, la acetilación de glicerol se llevaba a cabo mediante catálisis ácida homogénea empleando H_2SO_4 , HF, HCl, etc. [11,12]. Es conocida la problemática que presenta este tipo de catálisis tales como corrosión y recuperación-reutilización de los catalizadores, de ahí la importancia en el desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos que sean más selectivos para maximizar el rendimiento del proceso [13,15].

Los catalizadores heterogéneos reportados en la bibliografía incluyen zeolitas, óxidos mixtos, polímeros, resinas (amberlitas), niobio, zirconio, carbón con grupo funcional ácido y heteropoliácidos soportados [16].

En este trabajo se presenta el desarrollo de un catalizador ácido funcionalizado con base carbonosa para el proceso en continuo de acetilación de glicerol con acetona.

2. Experimental

2.1. Síntesis y caracterización de catalizadores

Se sintetizaron catalizadores ácidos conformados ($L=0.9$ cm; $d=0.6$ cm), de base carbonosa con un porcentaje en grupos sulfónico (SO_3H) de entre el 3 al 20%. El soporte carbonoso se preparó por pirólisis de celulosa a $600^\circ C$ en atmósfera inerte, posterior tratamiento oxidante (HNO_3 , 3M) e impregnación con un agente sulfonante (ácido metanosulfónico); finalmente, se activó en atmósfera de N_2 a $300^\circ C$ a $2^\circ C \cdot min^{-1}$. Una vez sintetizados, se caracterizaron mediante adsorción-desorción de N_2 , Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), FTIR, análisis elemental y Raman.

2.2. Acetilación de glicerol

Se realizó la reacción de acetilación de glicerol en un reactor por cargas variando el rango de temperatura de entre 30 a $60^\circ C$, una velocidad de agitación de 400 rpm, un tiempo de reacción de hasta 1 h y empleando relaciones molares Acetona/Glicerol entre $A/G=1-8$. Se empleó glicerina comercial y glicerina cruda con un contenido en glicerol de entre el 40-80%, con una humedad de 8-12%, un contenido en sales de 2 a 6% y ácidos grasos de entre 1 a 4% (Tabla 1).

Tabla 1. Composición de los diferentes grados de glicerol evaluado (wt%).

| Grado de glicerol | comercial | cruda |
|-------------------|-----------|-------|
| Pureza (%) | 99 | 40-80 |
| Agua (%) | 1 | 8-12 |
| Impurezas (%): | | |
| Sales | n.d | 2-6 |
| Ácidos grasos | n.d | 1-4 |
| Metanol | n.d | >0.4 |
| pH (10%) | | 4-9 |

n.d: no detectado

Una vez establecido el tiempo de residencia y las condiciones óptimas de operación se realizaron experimentos en continuo en un reactor de lecho empleando WHSV de 2.9 h^{-1} conectado en serie a un sistema de destilación con el fin de eliminar la acetona en exceso.

Se realizó el seguimiento de la reacción por FTIR. El producto de reacción fue caracterizado por diferentes técnicas gravimetría, viscosidad, índice de refracción.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización del catalizador de base carbonosa

En la Figura 2 se muestra la imagen HRTEM y mapeo mediante EDX del catalizador. Se observa una superficie lisa típica de la celulosa carbonizada, tal como fue registrada por otros autores [17]. Las imágenes muestran una buena dispersión del azufre después del tratamiento con sulfónico y activación en la superficie del catalizador.

En la Figura 3 se muestra el espectro IR del catalizador $\text{SO}_3\text{H-C}$. Se registraron señales asociadas a la presencia de ácido sulfónico a una longitud de onda de 1258, 1177, 1070, 614 cm^{-1} que se corresponden con la vibración de estiramiento asimétrica y simétrica de $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ y SO del grupo sulfónico (SO_3H), respectivamente [18]. La señal registrada a 620 cm^{-1} se asocia a los grupos $-\text{OH}$ unidos al $-\text{SOH}$.

Se detectan dos señales a una longitud de onda de 1598 y 1721 cm^{-1} que se relacionan con la vibración del estiramiento aromático de $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{O}$, indicando la presencia de compuestos aromáticos policíclicos y grupos carboxílicos en el carbón activado, respectivamente [19, 20].

De los resultados de XPS (datos no mostrados) se evidencia que el tratamiento de oxidación con

nítrico aumenta el porcentaje de oxígeno de los grupos carboxílicos (46%) [21] y que la funcionalización aumenta el porcentaje de especies carbonilo + sulfónicos con una señal única a 169 eV en la región S_{2p} .

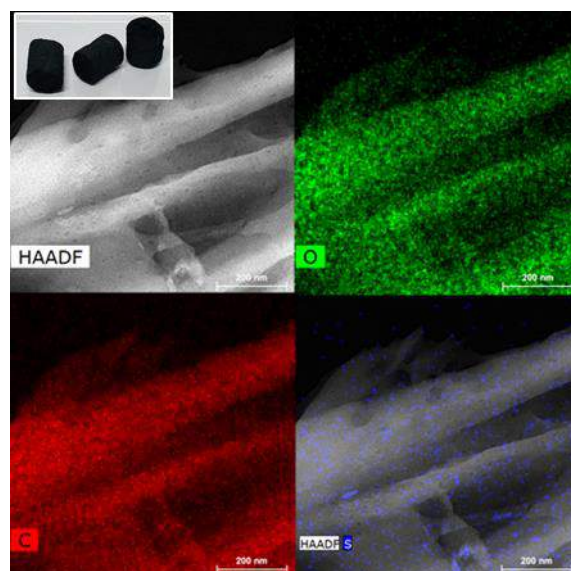


Figura 2. Imagen HRTEM del catalizador $\text{SO}_3\text{H-C}$

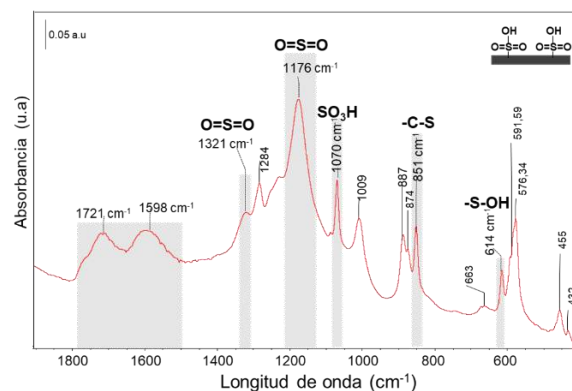


Figura 3. Espectro IR del catalizador $\text{SO}_3\text{H-C}$

El material exhibe una modificación fácilmente observable en la superficie tras tratar su superficie en HNO_3 y con MSA para su sulfonación.

Estas observaciones junto a los resultados obtenidos de caracterización mediante otras técnicas confirman la funcionalización del soporte carbonoso en cuya superficie presenta una fase ácida de azufre en forma de grupos sulfónicos (SO_3H) [22].

3.2. Acetilación de glicerol

Se ha realizado un estudio de la influencia de la relación molar de acetona/glicerol, de la temperatura y del tiempo de reacción en la reacción de acetilación de glicerol empleándose glicerol comercial y glicerol crudo subproducto de la producción de biodiesel.

En la Figura 4 se registra evolución del rendimiento a solketal con el tiempo de reacción; variando la relación A/G de entre 2 a 8 a una temperatura de operación de 60°C. Se muestra que la reacción de acetilación de solketal está altamente influenciada por la razón molar acetona/glicerol, necesiéndose razones molares cercanas a 8 para alcanzar una conversión de glicerol cercana al 80% [23]. Como puede observarse en la Figura 4, la conversión de glicerol alcanza el equilibrio después de 15-30 minutos y la velocidad de la reacción aumenta a medida que aumenta la razón molar acetona/glicerol; obteniéndose un valor de constante cinética, en un estudio preliminar y considerando una cinética de primer orden, de $2.1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y de $1.67 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para una razón A/G=4 y A/G=2, respectivamente, [24].

El empleo de acetona en exceso hace que el agua que se forma en los sitios activos en la superficie del catalizador se libere con mayor facilidad contribuyendo a minimizar la desactivación del catalizador y aumentar la velocidad de la reacción; siendo la etapa más lenta la desorción de agua del catalizador. De estos resultados se establece un tiempo de residencia mínimo para operar en un reactor en continuo es de 15 min y una razón molar A/G de 8.

Para determinar la temperatura óptima que maximice la conversión de glicerol se estudiaron varias temperaturas que oscilaban entre temperatura ambiente y 60°C empleándose una razón molar A/G=8; obteniéndose valores de conversión de glicerol de 37% a 30°C aumentando a medida que aumenta la temperatura hasta 60°C, alcanzándose un 80% de conversión.

En la Figura 5 se muestra el seguimiento de la reacción mediante FTIR cada 5 minutos hasta un tiempo máximo de 1h, empleando una relación A/G=8, una temperatura de operación de 60°C y un tiempo de reacción máximo de 1h. Como puede observarse, el espectro registrado para la mezcla de reacción acetona/glicerol muestra las señales características del glicerol localizadas a 1110, 1042 y 993 cm^{-1} asociadas a los enlaces C-O del grupo alcohol; evolucionando las señales iniciales de partida hacia el espectro característico del solketal

con variación en los modos vibracionales característicos del glicerol y la formación de los enlaces característicos del solketal con señales localizadas en torno a 1157 cm^{-1} y 517 cm^{-1} , asociadas a los enlaces C-O [25].

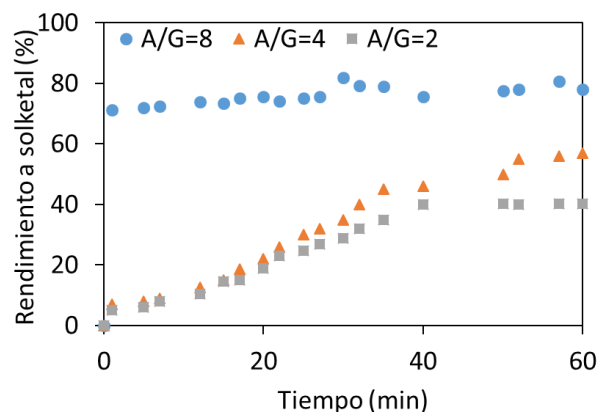


Figura 4. Evolución temporal del rendimiento a solketal empleando el catalizador $\text{SO}_3\text{H-C}$ (A/G=2-8, a 60°C).

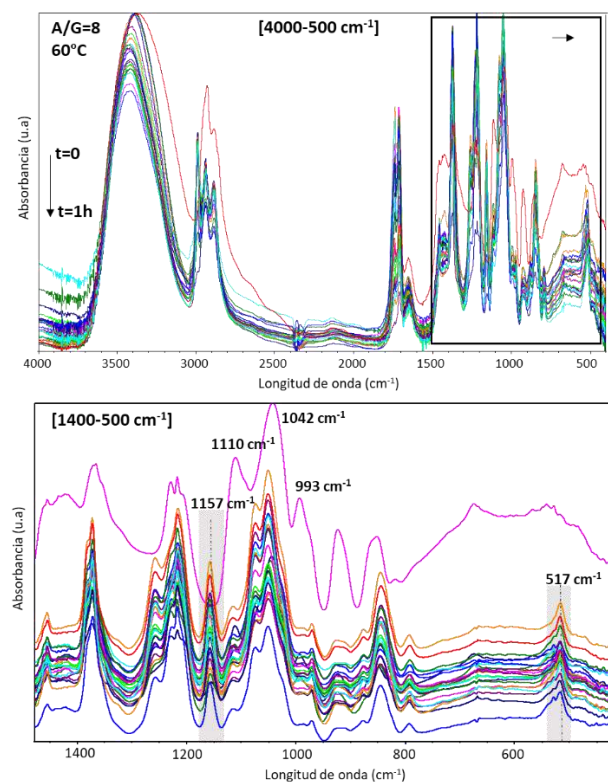


Figura 5. Seguimiento en continuo mediante FTIR de la reacción de acetilación de glicerol empleando como catalizador $\text{SO}_3\text{H-C}$, una reacción A/G=8 y un tiempo de operación máximo de 1h

Los resultados del sistema de reacción en continuo acoplado a un equipo de destilación de la acetona en exceso mostraron alta estabilidad del catalizador y una conversión de glicerol completa alcanzándose selectividades a solketal del 99%. El sistema de destilación acoplado al reactor en continuo permite recuperar por completo el exceso de acetona obteniendo directamente el producto purificado, permitiendo la recirculación de la acetona recuperada al sistema. Se ha comprobado que la eficacia de la etapa de destilación es cercana al 100%, no detectándose acetona en el producto.

El producto obtenido presenta propiedades comparables con el solketal comercial, registrándose un índice de refracción de 1.46, una viscosidad de 4.7 s^{-1} y un punto de congelación inferior a -20°C . Las mezclas del solketal obtenido con biodiesel de palma son estables y permiten mejorar las propiedades en frío del combustible.

Aparentemente es un catalizador robusto y estable (no se detecta lixiviación) en presencia de agua y potencialmente escalable para la producción de solketal.

4. Conclusiones

Se ha sintetizado y caracterizado un catalizador ácido con base carbonosa que ha sido funcionalizado, dotándole de carácter ácido y de carácter hidrofóbico y activo en la reacción de acetilación de solketal, alcanzándose altas conversiones de glicerol y selectividades a solketal del 100%.

5. Referencias

[1] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge. *Catal. Today* 106 (2005) 190

[2] M. Gupta, N. Kumar, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 4551.

[3] A. Seretis, P. Tsiakaras, *Fuel Process. Technol.* 142 (2016) 135.

[5] S. Hirasawa, H. Watanabe, T. Kizuka, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *J. Catal.* 300 (2013) 205.

[6] M.R. Nanda, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H.S. Ghaziaskar, C. (Charles) Xu, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 56 (2016) 1022.

[7] R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista, *Chem. Eng. J.* 282 (2015) 179.

[8] R. Vitiello, V. Russo, R. Turco, R. Tesser, M. Di Serio, E. Santacesaria, *J. Catal.* 35 (2014) 663.

[9] D. V. Naik, K.K. Singh, V. Kumar, B. Prasad, B. Behera, D.P. Bangwal, *Catalyst, Energy Procedia.* 54 (2014) 593.

[10] A. Cornejo, I. Barrio, M. Campoy, J. Lázaro, B. Navarrete, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79 (2017) 1400

[11] T. Cablewski, A.F. Faux, C.R. Strauss, *J. Org. Chem.* 59 (12) (1994), 3408.

[12] A. Krief, P. Laurent, F. Alexandre. *Tetrahedron Lett.* 39 (11) (1998), 1437-1440

[13] D. C. de Carvalho, A. C. Oliveira, O. P. Ferreira, J. M. Filho, S. Tehuacanero-Cuapa, A. C. Oliveira. *Chem. Eng. Journal* 313 (2017) 1454–1467]

[14] T.E. Davies, S.A. Kondrat, E. Nowicka, J.J. Graham, D.C. Apperley, S.H. Taylor, A.E. Graham, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4 (2016) 835–843.

[15] M. Sutter, E. Da Silva, N. Duguet, Y. Raoul, E. Metay, M. Lemaire, *Chem. Rev.* 115 (2015) 8609–8651.

[16] Malaya R. Nanda, Yongsheng Zhang, Zhongshun Yuan, Wensheng Qin, Hassan S. Ghaziaskar, Chunbao (Charles) Xu *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56 (2016) 1022–1031.

[17] L. Ma, X. Zhang, D. Lin, Y. Chun, Q. Xu, *Appl. Catal. A Gen.* 460-461 (2013) 26.

[18] E. Kolvari, N. Koukabi, M.M. Hosseini, J. *Mol. Catal. A Chem.* 397 (2015) 68.

[19] J.M. Fraile, E. García-Bordejé, L. Roldán, *J. Catal.* 289 (2012) 73–79

[20] E. M. Santos, *FUEL* 150 (2015) 408–414.

[21] Boyano, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 623

[22] J.M. Fraile, E. García-Bordejé, E. Pires, L. Roldán, *Carbon N. Y.* 77 (2014) 1157

[23] G. Vicente, J. A. Melero, G. Morales, M. Paniagua, *E. Martin Green Chem.*, 12 (2010) 899–907

[24] Gemma Vicente, Juan A. Melero, Gabriel Morales, Marta Paniagua, Eric Martín *Green Chem.*, 12 (2010) 899–907

[25] Malaya R.Nanda, Zhongshun Yuan, Wensheng Qin, Hassan S.Ghaziaskar, Marc-Andre Poirier Chunbao (Charles)Xu Applied energy 123 (2014) 75.

ESTRUCTURACIÓN DEL CATALIZADOR Cu/ZnO/Al₂O₃+HZSM-5 PARA LA SÍNTESIS DIRECTA DE DIMETIL ÉTER

Iñigo Pérez-Miqueo*, Oihane Sanz, Iñigo Legorburu, Mario Montes

Dpto. Química Aplicada, Grupo Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Donostia-San Sebastián, España

**E-mail: inigo.perez@ehu.eus*

Resumen

La estructuración de catalizadores por el método de recubrimiento por inmersión es uno de los más empleados debido a su sencillez y versatilidad. En la preparación de las suspensiones requeridas para recubrir los sustratos se emplean aditivos que pueden alterar las propiedades catalíticas finales. En la síntesis directa de dimetil éter (SDD), se requiere del empleo de dos catalizadores en un mismo reactor, afectando a su rendimiento la disposición de los mismos. En este trabajo, se ha estudiado tanto el efecto del contacto de las fases activas para la SDD, como el efecto de los diferentes coloides inorgánicos empleados como aditivos para la estructuración de los dos catalizadores (CuO/ZnO/Al₂O₃ y ZSM-5) por separado y juntos. Con ello, se pudo concluir que la mezcla de catalizadores en suspensión proporciona el contacto más íntimo entre las fases, además del mayor rendimiento de la reacción. Por otro lado, en la estructuración de los catalizadores, se obtuvieron adherencias excelentes gracias a los coloides, aunque éstos alteran en ocasiones las propiedades catalíticas finales (actividad, estabilidad y selectividad). La Al₂O₃, por ejemplo, mostró una amplia deshidratación para la síntesis de metanol, pero fue el coloide más favorable para mezclar los dos catalizadores de la SDD.

Palabras clave: Síntesis directa, Dimetil éter, suspensión, aditivos, estructuración

Abstract

Washcoating method is one of the most employed technique for preparation of structured catalysts due to its simplicity and versatility. One of the steps of this method is the preparation of slurry for catalyst coating of the substrate. Nevertheless, the additives used in this step could change catalytic properties of the catalyst. Direct synthesis of dimethyl ether (STD) requires the use of two catalysts in the same reactor. Hence, the contact between them must affect to the yield of the reaction. In this work, the contact of both active phases as well as the effect of different inorganic colloids (Al₂O₃, ZnO y SiO₂) employed as additives in slurries was studied. The results showed that the mixture of active phases for STD in aqueous solution (slurry) provides close contact between them and shows higher yield of the reaction. Furthermore, good adherence was obtained in catalysts structuration due to the used of colloids. However, these colloids changed in some cases the catalytic properties of the final system. For example, Al₂O₃ showed high dehydration for the methanol synthesis reaction, but it was the more favourable colloid for mixing both catalyst of the STD.

Keywords: Direct synthesis, Dimethyl ether, slurry, additives, structuration.

1. Introducción

El dimetil éter (DME) es considerado una alternativa sostenible al diésel, ya que permite la reducción de la emisión de NO_x y partículas a la atmósfera durante su combustión [1]. Además, la síntesis de dicho compuesto en una única etapa, partiendo de gas de síntesis ha adquirido gran interés frente al método tradicional de síntesis en dos etapas. De esta forma las dos reacciones involucradas (la síntesis de metanol a partir del gas de síntesis y la posterior deshidratación del metanol a DME), se llevarían a cabo en un único reactor, disponiendo de un sistema más sencillo y económico, pero, sobre todo, eliminando la limitación termodinámica del equilibrio de la síntesis de metanol.

Por otro lado, los reactores de lecho fijo comúnmente empleados producen elevadas pérdidas de carga y mala transferencia de calor que puede ocasionar la desactivación del catalizador por sinterizado. El empleo de reactores estructurados, como reactores de microcanales, con una elevada relación superficie/volumen, permiten trabajar con un flujo mayor sin producir elevadas pérdidas de carga, al igual que favorecer la transferencia de calor si se emplean sustratos muy conductores [2]. Así, los sistemas estructurados metálicos favorecen el control de la temperatura en el sistema, evitando puntos calientes en el mismo que pudieran desactivar el catalizador por sinterizado.

El método de recubrimiento por inmersión (*washcoating*) es el más empleado para depositar catalizador en diferentes sustratos debido a su simplicidad y versatilidad [3]. En este método, una de las principales etapas, es la preparación de la suspensión del catalizador. Ésta debe presentar unas propiedades adecuadas para obtener unos recubrimientos homogéneos y adherentes, requiriendo comúnmente el empleo de aditivos. No obstante, estos aditivos, al mismo tiempo que mejoran las propiedades del recubrimiento, pueden modificar las propiedades principales del catalizador como actividad, selectividad y estabilidad [2].

Por otro lado, en la síntesis directa de dimetil éter (SDD) es necesario introducir dos catalizadores en un mismo reactor. En principio, los dos catalizadores deberían localizarse lo más próximos para poder favorecer el desplazamiento de la reacción de síntesis de metanol. Sin embargo, un excesivo contacto de las fases puede producir interacciones perjudiciales entre los mismos, pudiendo enmascarar los centros activos o

deteriorar las propiedades texturales o ácidas de ambos catalizadores [4,5].

En este trabajo se ha estudiado el efecto de la preparación de las suspensiones de los dos catalizadores necesarios para la SDD, analizando tanto la interacción entre los catalizadores como los aditivos empleados de la suspensión para poder realizar una estructuración adecuada de los mismos.

2. Experimental

2.1. Preparación de catalizadores

El catalizador de síntesis de metanol, CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA), fue sintetizado mediante el método convencional de co-precipitación [4]. Una disolución Cu(NO₃)₂·3H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O y Al(NO₃)₃·9H₂O (Sigma-Aldrich), fue bombeada a un recipiente con agua destilada a 70 °C, junto con una disolución 1 M de Na₂CO₃ (Panreac) para mantener el pH a 7. La relación molar CuZnAl empleada fue 6:3:1. Tras la adición, la mezcla se mantuvo en esas condiciones durante 1 h, tras lo cual fue lavada con abundante agua destilada. Finalmente, el catalizador fue secado a 100 °C durante 12 h.

La zeolita empleada como catalizador de deshidratación fue una zeolita ZSM-5 comercial de Zeolyst International (CBV2314). Para obtener su estado protónico la zeolita se calcinó a 500 °C (2 °C/min) durante 5 h.

Las suspensiones se prepararon mezclando el catalizador con polivinil alcohol (PVA) y un coloide inorgánico (Al₂O₃, ZnO y/o SiO₂) en agua destilada. La suspensión se sonicó durante 10 min y fue posteriormente agitada durante 24 h. Las formulaciones utilizadas fueron las siguiente:

- Síntesis Metanol: 9,7-19% CZA, 0-9,7% Coloide, 0,5-1,2% PVA
- Deshidratación Metanol: 29,8% Zeolita, 4% SiO₂ coloidal, 1,2% PVA
- La relación empleada para las mezclas de los catalizadores de síntesis de metanol y deshidratación fue de 2:1. Las formulaciones de las mezclas de catalizadores estudiadas fueron las siguientes:
 - Suspensión SiO₂: 9,3% CZA, 4,7% HZSM-5, 5,3% SiO₂, 0,7% PVA.
 - Suspensión ZnO: 9,3% CZA, 4,7% HZSM-5, 5,3% ZnO, 0,7% PVA.
 - Suspensión ZnO+SiO₂: 9,3% CZA, 4,7% HZSM-5, 4,7% ZnO, 0,7% SiO₂, 0,7% PVA
 - Suspensión Al₂O₃+SiO₂: 10,8% CZA, 5,4%

HZSM-5, 2,3% Al₂O₃, 0,7% SiO₂, 0,7% PVA.

La calidad del recubrimiento, en términos de adherencia y homogeneidad, se estudió en monolitos metálicos corrugados de FeCrAlloy® (289 cpsi). El recubrimiento se realizó por el método de recubrimiento por inmersión, sumergiendo el sustrato metálico a 30 mm/min en la suspensión, manteniéndolo 1 min en la misma y sacándolo, posteriormente, a la misma velocidad. Finalmente, el exceso de suspensión se eliminó por centrifugado a 400 rpm durante 1 min y se secó a 120 °C 30 min. Este proceso fue repetido hasta obtener la cantidad de catalizador depositada deseada, calcinándolo a 400 °C una vez alcanzada la carga deseada.

2.2. Caracterización

La superficie metálica de Cu se midió mediante cromatografía frontal reactiva de N₂O (RFC-N₂O) en un AutoChem II 2920 (Micromeritics). La muestra reducida a 245 °C (2°C/min) 4 h fue sometida a pulsos de N₂O en un flujo de He, cuantificando la cantidad de N₂ producida mediante un TCD, mientras el N₂O sin reaccionar es atrapado en una trampa fría.

El tamaño de cristal de CuO se determinó mediante Difracción de Rayos X (DRX) empleando la ecuación de Scherrer para el pico de CuO a 38,8 °.

El test de adherencia se realizó con monolitos recubiertos con aproximadamente 1 g de catalizador. Los monolitos fueron sometidos a sonicación sumergidos en éter de petróleo, y se midió la adherencia de la capa de catalizador por la diferencia de pesada experimentada tras el ensayo.

2.3. Test de actividad catalítica

Las reacciones catalíticas se realizaron en un Microactivity Reference (PID Eng&Tech), conectado en línea con un cromatógrafo de gases (7890A Agilent) a la salida del reactor.

Se empleó un reactor de lecho fijo (Hastelloy Ø 9 mm) donde se colocó el lecho catalítico diluido con SiC (Carborundum 0,5 mm) para obtener un lecho de 30 mm.

La síntesis directa de dimetil éter (SDD) y la síntesis de metanol, se llevaron a cabo a 260 °C y 40 bar. 0,5-1 g de catalizador calcinado a 400 °C (2 °C/min) durante 3 h, fue alimentado con un gas de síntesis de relación H₂/CO de 2 con un 10% de N₂ a una velocidad espacial de 2,55 L_{syn}/g_{CZA}·h. Para la SDD se empleó una relación CZA:Zeolita de 2:1.

En la deshidratación de metanol, el reactor se cargó con 50 mg de zeolita, realizando la reacción

a 1 bar y 260 °C con una corriente de metanol al 30% en N₂ a una velocidad espacial de 10 L/g_{zeolita}·min con el fin de alejarnos del equilibrio y trabajar en condiciones no estacionarias.

3. Resultados y discusión

3.1. Contacto entre catalizadores

Los dos catalizadores que intervienen en la reacción (previamente prensados y tamizados entre 0,3 y 0,5 mm) fueron puestos en contacto de formas diferentes, tanto en forma de mezcla física como en suspensión. De esta forma, se estudiaron diferentes arquitecturas del lecho catalítico como se muestra en la Figura 1.

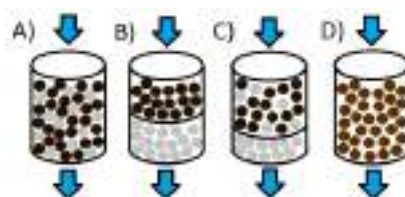


Figura 1. Esquema de las disposiciones de lecho empleadas. (●) CZA (●) HZSM-5 (●) CZA+HZSM-5 preparado por suspensión

Los resultados (Figura 2) mostraron como la mezcla física mostraba un buen contacto de las dos fases (Figura 1.A). Sin embargo, un mayor contacto con la mezcla de los catalizadores en suspensión acuosa (Figura 1.D), proporcionó una mejora en la conversión y en la selectividad a DME, reduciéndose la selectividad a hidrocarburos y alcoholes (C₂⁺). Esto es precisamente debido a ese mejor contacto del metal y los centros ácidos, dando lugar a un mayor rendimiento de la reacción [6], y permitiendo una optimización en la deshidratación del metanol conforme se genera.

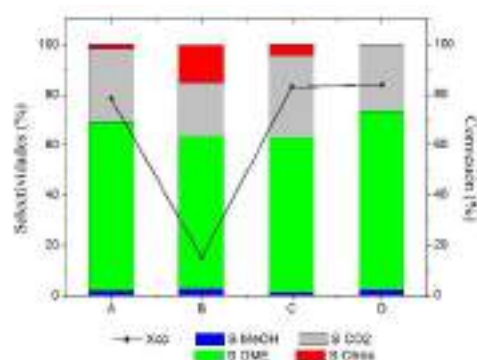


Figura 2. Actividad catalítica de las diferentes disposiciones de lecho estudiadas (Figura 1)

Por otro lado, intentando mejorar la selectividad de DME empleando mezcla física de los catalizadores, se dispuso un lecho con una primera parte de mezcla física de ambos catalizadores seguido de una capa fina de zeolita en el fondo del lecho (Figura 1.C). Sin embargo, se vio que aun obteniendo una conversión similar a la de la mezcla

física (Figura 2), la selectividad a DME disminuyó, e incrementó la de hidrocarburos y alcoholes. En este caso, la capa inferior proporciona una mayor exposición de los productos a la acidez de la zeolita, deshidratándolos en mayor medida. Lo que indica que la mezcla física debería ser lo más homogénea posible para evitar una excesiva deshidratación.

Así, la disposición de las dos fases por separado (Figura 1.B), situando el catalizador de síntesis de metanol en la parte superior y el de deshidratación en la inferior, mostró conversiones bajas de CO (Figura 2). En este caso, el contacto de los catalizadores no fue adecuado, disponiendo únicamente de una zona de contacto (la interfase), por lo que el desplazamiento del equilibrio del metanol no se ve favorecido. Además, se apreció una gran subida de la producción de hidrocarburos y alcoholes (C_2^+) debido a una mayor deshidratación.

3.2. Estructuración de los catalizadores SDD

Se realizó el estudio de la preparación de suspensiones para los dos catalizadores de la síntesis directa de dimetil éter primero por separado y después juntos.

3.2.1. Síntesis de Metanol

Los primeros resultados de la estructuración del catalizador CZA muestran que la adición de las nanopartículas coloidales es necesaria para obtener buenas adherencias en el monolito (Figura 3), justificando su funcionamiento como promotor de la adherencia [2]. Por otro lado, para una misma cantidad de coloide empleada, el tipo o naturaleza del mismo influye en la adherencia obtenida, siendo la alúmina el coloide que mejor resultado mostró. En este caso, el sustrato empleado fue una aleación de Fe, Cr y Al (FeCrAlloy®), la cual fue pretratada a 900 °C. En ese pretratamiento térmico, se produce la migración del aluminio a la superficie generándose unas agujas de alúmina [2] que proporcionan la rugosidad necesaria para mejorar la posterior adhesión del catalizador. De este modo, posiblemente la afinidad del coloide con el sustrato sea la causa de la mejor adhesión proporcionada por el coloide de alumina. Sin embargo, aumentando la cantidad de los otros coloides estudiados se llegaron a obtener adherencias excelentes para todos los casos ($\approx 90\%$). Así, las tres formulaciones de interés serían la que presenta un 17,7% de Al_2O_3 , 33,3% de ZnO y 33,3% de SiO_2 .

No obstante, como se puede mostrar en la Figura 4, las propiedades catalíticas del catalizador de referencia cambian con la adición de los coloides.

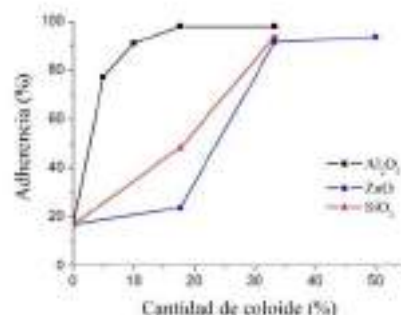


Figura 3 Adherencias obtenidas en función de la cantidad y tipo de coloide empleada.

En primer lugar, cabe notar que someter el catalizador a suspensión (sin coloides) no afecta a las propiedades catalíticas del mismo mostrando resultados de conversión y selectividades similares (Figura 4). Sin embargo, la incorporación de los aditivos produjo cambios significativos en la actividad y selectividad (Figura 4). Aunque, la adición de coloides no mostró cambios aparentes en el tamaño de cristal de CuO (medidos por DRX) con un valor aproximado de 4-5 nm, si se observó un descenso de la superficie metálica de Cu, posiblemente debido a la interacción con las nanopartículas del coloide adicionadas (Figura 4).

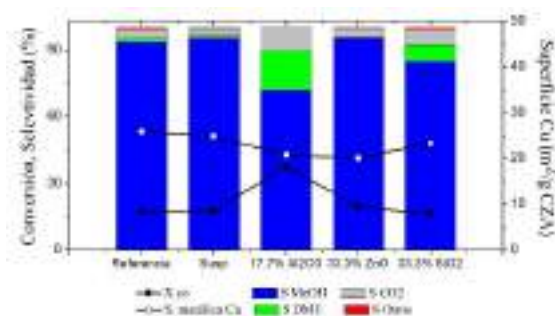


Figura. 4 Actividad catalítica de las diferentes formulaciones empleadas para la síntesis de metanol. $WHSV = 1,7 L_{syn}/g_{CZA} \cdot h$

La presencia de alúmina coloidal en el catalizador CZA supuso un incremento en la conversión de CO y un descenso de la selectividad a metanol mientras incrementaba la de DME (Figura 4). Los centros ácidos que presenta la alúmina son capaces de deshidratar el metanol a DME conforme éste se genera, produciéndose el desplazamiento del equilibrio de formación de metanol e incrementando la conversión de CO.

La adición de ZnO coloidal, por el contrario, mostraba una reducción de la selectividad a DME, posiblemente debido al carácter básico de éste (Figura 4). Pero, sobre todo, proporcionó conversiones a CO ligeramente superiores al de referencia a pesar de la notoria reducción de la superficie metálica de Cu (Figura 4). En bibliografía existe una gran controversia en el mecanismo de la reacción de síntesis de metanol, y

en particular el efecto del ZnO. Comúnmente, está aceptado que el ZnO únicamente actúa como promotor para mejorar la dispersión del Cu y evitar el sinterizado [7]. Sin embargo, determinados autores han observado mejoras en el rendimiento de la reacción al añadir ZnO a catalizadores de cobre. Burch y cols. [8] atribuyen la mejora a la actuación del ZnO como reservorio de H₂, favoreciendo la hidrogenación de los compuestos intermedios generados. Kanai y cols. [9], por el contrario, mencionan la mejora de la actividad por la migración de ZnO_x a la superficie del cobre, generando una aleación CuZn o unos centros Cu-O-Zn, que podrían estabilizar los iones Cu⁺.

Finalmente, la presencia de sílice coloidal, al igual que en el caso de la alúmina parece mostrar cierta acidez que deshidrata el metanol a DME, pero en menor medida que la Al₂O₃ (Figura 4).

3.2.2. Deshidratación de Metanol

Se estudió la estructuración de la zeolita ZSM-5, tanto en su estado comercial (estado amoniacal) como en su estado protónico.

Inicialmente, se estudió la calidad del recubrimiento con el catalizador ZSM-5. Las adherencias obtenidas fueron excelentes (96-98%) para todos los casos.

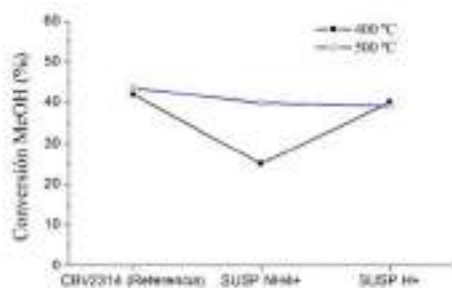


Figura 5. Conversiones para la deshidratación de Metanol de las diferentes suspensiones.

En cuanto a la actividad catalítica en la deshidratación de metanol todos los catalizadores fueron completamente selectivos a DME. Sin embargo, en la actividad (Figura 5) se observó una bajada de la conversión de metanol cuando la zeolita era suspendida en estado amoniacal y calcinada, posteriormente, a 400 °C. No obstante, este resultado no se mostró con la zeolita suspendida en estado amoniacal y calcinada a 500 °C, dando una conversión similar a las muestras suspendidas en estado protónico como a la zeolita sin suspender (referencia). Esto nos indica que posiblemente el PVA empleado en la preparación de la suspensión remanente a 400 °C produzca alguna especie de impedimento en la descomposición del ion amonio, para pasar del

estado amoniacal al protónico. Este efecto se elimina al eliminar el PVA por completo a 500 °C. Así, en perspectivas a la mezcla de ambos catalizadores, se concluyó que la formulación más interesante es la que utiliza la zeolita previamente convertida al estado protónico a 400 °C ya que en estudios previos se observó cómo a 500 °C el CZA empeoraba al no soportar bien dicha temperatura.

3.2.3. Mezclas en suspensión

Finalmente, tras el estudio de la estructuración de los catalizadores por separado, se pasó al estudio de la preparación de suspensiones con ambos catalizadores. De este modo, se mezcló el catalizador CZA con la ZSM-5 y se emplearon los diferentes coloides (Al₂O₃, ZnO y SiO₂) con las formulaciones de interés seleccionadas anteriormente.

Inicialmente, se estudió la adherencia de las suspensiones preparadas con mezclas de catalizadores (ver formulaciones en la parte experimental). Las mezclas de suspensiones preparadas presentaron buenas adherencias, al igual que lo hacían cuando los catalizadores se estudiaban por separado.

Por otro lado, en cuanto a la actividad catalítica en el proceso SDD se observó que la adición de los diferentes coloides proporcionó resultados catalíticos diferentes (Figura 6).

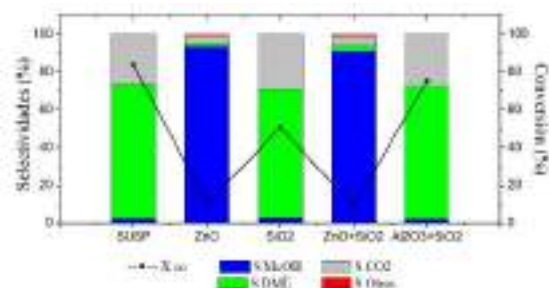


Figura 6. Actividad para la SDD de las mezclas en suspensión estudiadas.

La adición de ZnO como coloide, tanto si se emplea como único coloide o se emplea junto con SiO₂, supuso una completa neutralización de los centros ácidos de la zeolita produciéndose conversiones de CO bajas (sin desplazamiento del equilibrio de formación de metanol) a la vez que una elevada selectividad a metanol (Figura 6).

Ahora bien, el empleo de SiO₂ únicamente o Al₂O₃, proporcionaron selectividades a DME elevadas y similares al catalizador preparado mediante suspensión sin coloides (Figura 6). Por lo tanto, la presencia de estos coloides parece no alterar considerablemente las propiedades catalíticas finales a la vez que proporcionaban excelentes adherencias.

Por otro lado, cabe notar la menor conversión de CO proporcionada por el catalizador preparado con SiO_2 únicamente. En la Figura 7 se puede observar como con el tiempo la desactivación de dicho catalizador es más pronunciada que para los demás casos estudiados. Este catalizador es el que mayor cantidad de dicho coloide presenta (27,6% SiO_2), por lo que se pensó que pudiera ser el responsable de la desactivación. Así, se realizó una prueba con una suspensión que contuviera menor cantidad de sílice (Figura 8), donde se pudo observar como la desactivación se reducía al disminuir la cantidad de SiO_2 empleada. Sin embargo, la disminución de la cantidad de coloide provocó una reducción importante en la adherencia, bajando del 96% al 47%.

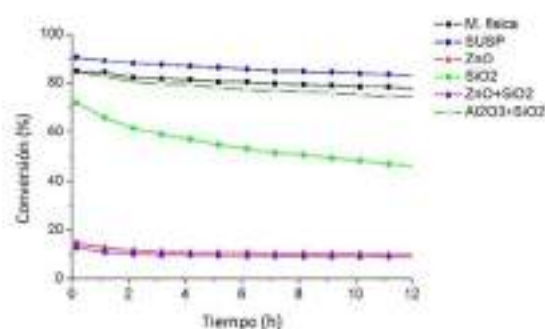


Figura 7. Conversión a lo largo del tiempo obtenida para la SDD de las mezclas en suspensión.

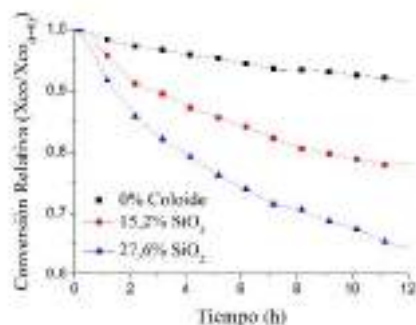


Figura 8. Conversión relativa para la SDD de las mezclas preparadas con diferente cantidad de SiO_2 coloidal.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos, muestran como la disposición de los dos catalizadores de la SDD afectan tanto a la conversión como a la selectividad obtenida. Así, un mayor contacto (mezcla física y suspensión) favorece el desplazamiento del equilibrio obteniendo conversiones elevadas y selectividades a DME altas (>60%). Además, el contacto más íntimo proporcionado por la mezcla en suspensión mostró un mayor rendimiento de la reacción.

Por otro lado, para la estructuración de los catalizadores se observó que el empleo de los coloides inorgánicos (Al_2O_3 , ZnO o SiO_2) es

necesario para poder obtener adherencias adecuadas en el sustrato metálico. Así, se estructuraron satisfactoriamente tanto el CZA (síntesis de metanol) como la ZSM-5 (deshidratación) por separado. Sin embargo, se observó que en el caso del CZA, las propiedades ácidas/básicas de los coloides alteran las propiedades catalíticas del catalizador.

Finalmente, a la hora de estructurar los dos catalizadores para la SDD, se concluyó que el único coloide capaz de mantener un rendimiento similar a la mezcla por suspensión sin coloides, fue la Al_2O_3 . Las elevadas cantidades de ZnO y SiO_2 coloidal requeridas para obtener buenas adherencias en el sustrato metálico, deterioran las propiedades catalíticas de los mismos, neutralizando los centros ácidos y desactivando el catalizador respectivamente. No obstante, la Al_2O_3 , mostró conversiones y selectividades similares a la referencia, pudiendo ser estructurados ambos catalizadores en un mismo sustrato estructurado de canal longitudinal satisfactoriamente.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Gobierno Vasco (IT1069-16) y al MINECO/FEDER (ENE2015-66975-C3-3-R y CTQ2015-73901-JIN). I. Pérez-Miqueo agradece al Gobierno Vasco la ayuda pre-doctoral de formación de personal investigador no doctor (PRE_2014_1_141).

6. Referencias

- [1] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, *Fuel*, 87 (2008) 1014.
- [2] F.J. Echave, O. Sanz, M. Montes, *Applied Catalysis A: General* (2014) 159.
- [3] A. Montebelli, C.G. Visconti, G. Croppi, E. Tronconi, C. Cristiana, C. Ferreira, S. Kohler, *Catalysis Science & Technology*, 4 (2014) 2846.
- [4] A. García-Trenco, A. Vidal-Moya, A. Martínez, *Catalysis Today*, 179 (2012) 43.
- [5] S.P. Naik, H. Du, H. Wan, V. Bui, J.D. Miller, W.W. Zmierzak. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 9791
- [6] A. T. Aguayo, J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, J. Bilbao, *Catalysis Today*, 106 (2005) 265.
- [7] T. Matsuhisa, in *Catalysis: Volume 12* James J. Spivey (Ed.), UK, The Royal Society of Chemistry, 1996
- [8] R. Burch, S.E. Golunski, M.S. Spencer, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, 86 (1990) 2683.
- [9] Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, T. Uchijima, J. Nakamura, *Catalysis Letters*, 38 (1996) 157.

CONVERSIÓN CATALÍTICA DE FENOL SOBRE EL SISTEMA TANDEM Ni RANEY / ZEOLITA ZSM-5

Alba María García-Minguillán^{a,*}, Laura Briones^a, José María Escola^a, Juan Ángel Botas^a, David P. Serrano^{a,b}

^a *Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, España*

^b *Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Energía (IMDEA Energía), Móstoles, España*

*E-mail: alba.garciaminguillan@urjc.es

Resumen

Se ha investigado la conversión de fenol en fase líquida en presencia de 2-propanol a temperaturas moderadas (125-175 °C) y presión autógena utilizando como catalizador el sistema tándem Ni Raney® / zeolita ZSM-5. En particular, se han utilizado dos muestras de zeolita ZSM-5 de elevada accesibilidad: ZSM-5 nanocristalina (n-ZSM-5) y ZSM-5 de porosidad jerarquizada (h-ZSM-5). La combinación Ni Raney® / n-ZSM-5 da lugar a una serie de reacciones de hidrogenación y deshidratación para formar benceno. En cambio, cuando se utiliza la muestra h-ZSM-5 se favorece en gran medida la reacción de alquilación de fenol, obteniéndose propofol, compuesto de alto valor añadido por sus aplicaciones como anestésico y que habitualmente se produce por alquilación de fenol con propileno a altas temperaturas y en fase gas. La porosidad jerarquizada de la zeolita h-ZSM-5 favorece la formación de la molécula voluminosa propofol debido a la elevada proporción de superficie mesoporosa de esta muestra. Por otro lado, se ha observado con las dos muestras de zeolita ZSM-5 que la selectividad y el rendimiento en propofol aumentan notablemente al incrementar la temperatura de reacción por encima de 125 °C, minimizándose la formación de productos secundarios como ciclohexeno, ciclohexanol y ciclohexanona. Finalmente, se ha propuesto un mecanismo de reacción que explica la formación de los diferentes compuestos obtenidos y que puede ser aplicable a otras combinaciones de catalizadores redox/ácido.

Palabras clave: fenol, 2-propanol, propofol, ZSM-5, porosidad jerarquizada, mesoporos.

Abstract

The conversion of phenol in liquid phase in the presence of 2-propanol at moderate temperatures (125-175 °C) and autogenous pressure using the Ni Raney®/ZSM-5 zeolite tandem system as catalyst has been investigated. In particular, two samples of ZSM-5 zeolite with high accessibility were used: nanocrystalline ZSM-5 (n-ZSM-5) and ZSM-5 with hierarchical porosity (h-ZSM-5). The Ni Raney® / n-ZSM-5 combination results in a series of hydrogenation and dehydration reactions to form benzene. On the other hand, when the h-ZSM-5 sample is used the phenol alkylation reaction is greatly favored, obtaining propofol, a compound with high added value due to its applications as an anesthetic and which is usually produced by alkylation of phenol with propylene at high temperatures and gas phase. The hierarchical porosity of the zeolite h-ZSM-5 favors the formation of the bulky propofol molecule due to the high proportion of mesoporous surface present in this sample. On the other hand, it has been observed that for the two ZSM-5 zeolite samples the selectivity and the yield in propofol increase remarkably for reaction temperatures above 125 °C, minimizing the formation of secondary products such as cyclohexene, cyclohexanol and cyclohexanone. Finally, a reaction mechanism has been proposed that explains the formation of the different compounds obtained and that may be applicable to other combinations of redox / acid catalysts.

Keywords: phenol, 2-propanol, propofol, ZSM-5 hierarchical structure, mesopores.

1. Introducción

La conversión a alta temperatura de la biomasa lignocelulósica en atmósfera inerte es uno de los métodos que más interés ha despertado en los últimos años para el aprovechamiento de residuos agroforestales. La pirólisis de biomasa da lugar a tres fracciones: gases, líquidos y un residuo sólido. La fracción líquida es una mezcla compleja de compuestos orgánicos denominada bio-oil, rica en azúcares procedentes de la celulosa y la hemicelulosa y derivados fenólicos procedentes de la lignina, que no tiene una aplicación directa. Muy al contrario, el bio-oil debe ser valorizado mediante tratamientos generalmente destinados a reducir el elevado contenido en agua y oxígeno [1].

Una de las vías más habituales de mejora de las propiedades del bio-oil es la hidrodeshidrogenación (HDO) a elevadas temperaturas y elevadas presiones de hidrógeno [2], lo que lo convierte en un proceso costoso. Para salvar estos inconvenientes, Wang y Rinaldi [3] demostraron que puede llevarse a cabo la deshidroxilación de los compuestos fenólicos a temperaturas moderadas y presión autógena mediante un complejo sistema de reacciones en las que se utiliza 2-propanol como donador de protones y una combinación de Ni Raney y zeolita Beta como catalizadores. En el caso del fenol, este proceso da lugar, principalmente, a benceno como producto.

En el presente trabajo, se demuestra que, en condiciones de reacción muy similares a las descritas por Wang y Rinaldi, el uso de una zeolita ZSM-5 de porosidad jerarquizada que, además de los microporos propios de su estructura cristalina, posee mesoporos intraparticulares, modifica el mecanismo de la reacción y, por tanto, la mezcla de productos resultante. De esta forma, se ha obtenido como producto principal propofol (2,6-diisopropilfenol), que es un compuesto de interés por su utilización como medicamento anestésico y cuya producción industrial requiere la alquilación de fenol con propileno a elevadas temperaturas y en fase gas [4].

2. Experimental

Se han utilizado dos zeolitas ZSM-5 con una relación molar Si/Al = 30. La primera de ellas (n-ZSM-5) es una zeolita nanocristalina comercial (Süd-Chemie). La segunda (h-ZSM-5) ha sido sintetizada mediante un procedimiento de silanización de unidades protozeolíticas desarrollado por nuestro grupo de investigación y publicado anteriormente [5]. Como agente

silanizante se empleó fenilaminopropil-trimetoxisilano. El material obtenido se calcinó a 550 °C durante 5 horas para eliminar los compuestos orgánicos y obtener la forma protonada. Como catalizador metálico se ha utilizado Ni Raney® 2800 en suspensión acuosa (Aldrich).

Ambas muestras de zeolita ZSM-5 se han caracterizado mediante técnicas convencionales. Las propiedades texturales se han determinado mediante fisisorción de nitrógeno a 77 K en un equipo Micromeritics Tristar 3000, y de argón a 87 K en un aparato Quantachome Autosorb-1. La superficie específica se obtuvo aplicando el método BET en el intervalo de presiones relativas 0,05-0,17, la superficie externa/mesoporosa se determinó aplicando el método t-plot y la porosidad total se calculó como el volumen de poros acumulado hasta $P/P_0 = 0,98$. La acidez se ha valorado mediante desorción térmica programada de amoniaco en un equipo Micromeritics AutoChem 2920. También se ha llevado a cabo la caracterización empleando técnicas como difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, resonancia magnética nuclear de aluminio y espectroscopía de emisión atómica. La determinación del tamaño de cristal y de los agregados cristalinos se realizó a partir de las imágenes de TEM por medición directa.

Las reacciones se han llevado a cabo con los siguientes reactivos: fenol (99 %, Sigma-Aldrich), 2-propanol (99,5 %, Sigma-Aldrich) y n-dodecano como medio de reacción (≥ 99 %, Sigma-Aldrich). En una reacción típica, se emplean 2 mmol de fenol, 3 mmol de isopropanol, 7 ml de n-dodecano, 500 mg de Ni Raney y 185 mg de zeolita ZSM-5. Las reacciones tienen lugar en un reactor de vidrio inertizado con nitrógeno y termostaticado mediante un baño de silicona. Se han llevado a cabo reacciones de 4 horas a 125, 150 y 175 °C. Tras finalizar las reacciones, el contenido del reactor se disuelve y homogeniza en 3 ml de acetato de etilo ($\geq 99,7$ %, Sigma-Aldrich) y se filtra para retirar el catalizador. Los productos líquidos se han identificado mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas BRUKER SCION 436-GC y se han cuantificado con un cromatógrafo BRUKER 456-GC equipado con una columna capilar HP-INNOWax de polietilenglicol.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de las zeolitas

En la Tabla 1 se presentan las propiedades

texturales de ambas zeolitas ZSM-5. La zeolita comercial está formada por nanocristales con tamaños entre 50 y 100 nm disgregados entre sí, mientras que la muestra de h-ZSM-5 está formada por cristales mucho más pequeños, de entre 5 y 10 nm, pero formando agregados de 400-600 nm. Los huecos entre los nanocristales de h-ZSM-5 dan lugar a mesoporos intraparticulares de 2-6 nm, que son la característica distintiva de este material. Ello conduce a superficies BET y externas/mesoporosas claramente superiores para la zeolita h-ZSM-5: 590 y 352 m²/g frente a los 384 y 55 m²/g de la n-ZSM-5.

Tabla 1. Propiedades texturales de las zeolitas.

| | n-ZSM-5 | h-ZSM-5 |
|--|---------|---------|
| Superficie BET (m²/g) | 384 | 590 |
| Superficie externa/mesoporosa (m²/g) | 55 | 352 |
| Volumen de poro total (cm³/g) | 0,36 | 0,38 |

En cuanto a las propiedades ácidas, la fortaleza ácida, determinada por la temperatura de máxima desorción de amoniaco en los ensayos de TPD, es similar para ambos materiales (350-355 °C), indicando la presencia de centros de fuerza similar sobre ambas zeolitas ZSM-5, aunque con un contenido algo menor en la muestra de h-ZSM-5.

3.2. Conversión de fenol con 2-propanol

En la Figura 1 se muestra la conversión de fenol y las selectividades a los distintos productos que se obtienen con ambos sistemas tándem a diferentes temperaturas. La Figura 2 muestra un mecanismo de reacciones propuesto en función de los productos detectados.

Como se puede observar, a 125 °C se obtienen cantidades apreciables de ciclohexanona y ciclohexanol fruto de una primera reacción directa de deshidrogenación del alcohol a acetona e hidrogenación del fenol en los centros de níquel (Figura 2, reacción 1). La segunda reacción es la deshidratación del ciclohexanol en los centros ácidos y la formación de ciclohexeno, que es el producto principal con ambas zeolitas (reacción 2). Esto es debido a que la zeolita ZSM-5 presenta muy buenas propiedades como catalizador de reacciones de deshidratación [6]. La reacción del ciclohexeno con otra molécula de fenol en los centros metálicos da lugar a benceno y ciclohexanol que, a su vez, puede volver a deshidratarse comenzando un nuevo ciclo (reacción 3). Este es el mecanismo de reacción

propuesto por Wang y Rinaldi y que tiene como producto final el benceno o el ciclohexano si hay en el medio una cantidad suficiente de hidrógeno como para hidrogenar los anillos aromáticos [3].

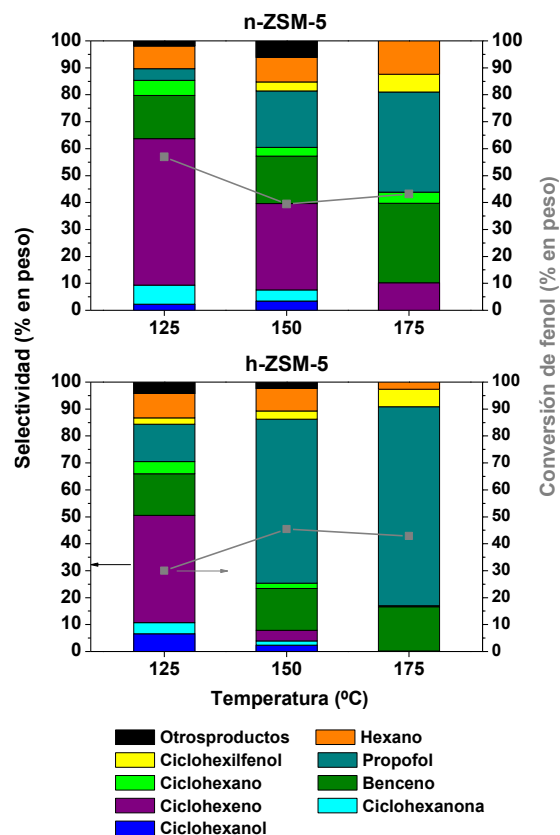


Figura 1. Conversión de fenol y selectividades a productos sobre los sistemas Ni Raney / ZSM-5 en función de la temperatura de reacción.

Sin embargo, al aumentar la temperatura se aprecia claramente que se obtienen elevadas selectividades a otros productos que no forman parte de este ciclo principal de reacción. La diferencia más notable es la formación de propofol que, a 150 y 175 °C, es el producto mayoritario sobre h-ZSM-5, alcanzando selectividades del 61 y el 74 %, respectivamente. El propofol (2,6-diisopropilfenol) es una molécula voluminosa, de forma que sólo puede formarse en los mesoporos o en la superficie externa de los cristales zeolíticos. Aun cuando la obtención de propofol depende únicamente de los centros ácidos, la acidez total de ambas zeolitas es probablemente un parámetro menos importante que la accesibilidad a los mismos, puesto que la zeolita comercial a 175 °C sólo conduce a una selectividad a este producto del 37 %. De esta forma, queda patente que la superficie externa/mesoporosa del catalizador ácido juega un papel fundamental en la composición de los productos finales.

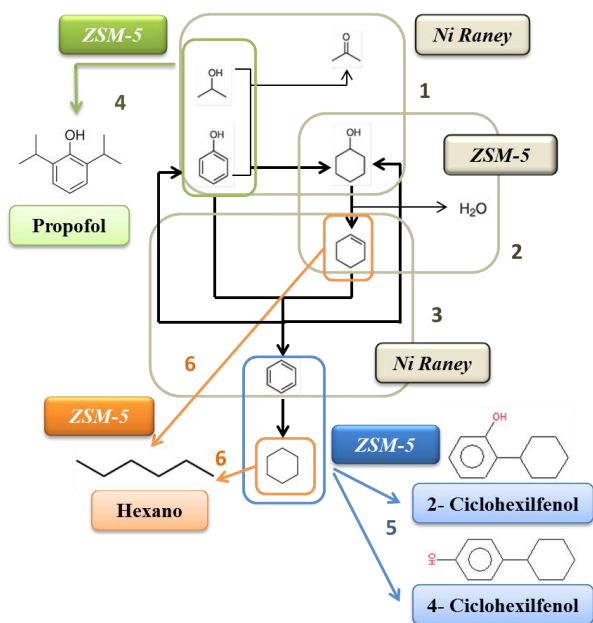


Figura 2. Mecanismo de reacciones propuesto.

Como se ha indicado anteriormente, la formación de propofol se produce por alquilación directa de una molécula de fenol con dos de 2-propanol (reacción 4). Esta es una reacción catalizada por centros ácidos, fundamentalmente de la zeolita, aunque el catalizador Ni Raney también cuenta con centros ácidos de Lewis. La formación de ciclohexilfenol (mezcla de 2- y 4-ciclohexilfenol) se produce por condensación de una molécula de fenol con una de ciclohexeno o con ciclohexadieno seguido de su posterior hidrogenación y requiere, por tanto, la participación de ambos catalizadores (reacción 5). El ciclohexilfenol es un compuesto con aplicaciones en la formulación de tintes y plastificantes y presenta también un elevado valor añadido. En cuanto al hexano, se produce probablemente por rotura de uno de los enlaces C-C de una molécula de ciclohexano y la consiguiente adición de hidrógeno, por lo que requiere también de ambos catalizadores, aunque es fundamental que los centros ácidos sean de una elevada fortaleza, como los presentes en la zeolita ZSM-5 (reacción 6).

4. Conclusiones

Se ha evaluado la conversión de fenol a diferentes temperaturas (125-175 °C) en presencia de 2-propanol utilizando el sistema tándem Ni Raney / ZSM-5. El efecto de la accesibilidad del catalizador zeolítico se ha determinado mediante el estudio del sistema compuesto por una zeolita

comercial nanocrystalina (n-ZSM-5) y una zeolita de porosidad jerarquizada y, por tanto, micro/mesoporosa, sintetizada mediante un procedimiento de silanización de unidades protozeolíticas (h-ZSM-5).

Con la zeolita n-ZSM-5 se obtienen principalmente productos formados por la acción combinada de los centros ácidos y de los centros metálicos del sistema tándem (ciclohexeno y benceno). Por el contrario, la elevada superficie mesoporosa presente en la zeolita h-ZSM-5 incrementa de forma significativa la accesibilidad a sus centros ácidos, lo que facilita la formación de moléculas más voluminosas como es el caso del propofol (2,6-diisopropilfenol). De esta manera, por encima de 150 °C se obtienen cantidades de propofol que superan el 60 % del total de los productos líquidos.

Un análisis detallado de los productos de reacción ha permitido proponer un mecanismo con seis reacciones sucesivas o simultáneas que tienen lugar con la participación de uno o los dos catalizadores implicados en el sistema tándem.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO la financiación aportada para esta investigación a través del proyecto CICYT CTQ-2014-60209-R. A.M. García-Minguillán agradece asimismo al MINECO la concesión de una beca FPI.

6. Referencias

- [1] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chemical Reviews*, 106 (2006) 4044.
- [2] *Breaking the Chemical and Engineering Barriers to Lignocellulosic Biofuels: Next Generation Hydrocarbon Biorefineries*. University of Massachusetts Amherst, National Science Foundation. Chemical, Bioengineering, Environmental, Transport System Division. G.W. Huber (Ed.), Washington D.C., 2008.
- [3] X. Wang, R. Rinaldi, *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (2013) 11499.
- [4] K.Y. Nandiwale, V.V. Bokade, *RSC Advances*, 4 (2014) 32467.
- [5] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, J.M. Rodríguez, A. Peral, *Chemistry of Materials*, 18 (2006), 2462.
- [6] L.G. Possato, R.N. Diniz, T. Garetto, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, L. Martins, *Journal of Catalysis*, 300 (2013), 102.

EFFECTO DEL TAMAÑO MEDIO DE CLÚSTER DE COBALTO SOBRE SU ACTIVIDAD PARA LA METANACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO

José Castillo^a, Luis E. Arteaga-Pérez^b, Alejandro Karelovic^a, Camila Fernández^c, Romel Jiménez^{a,*}

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

^b *Escuela de Ingeniería Química, Departamento de Ingeniería en Madera, Universidad del Bío Bío, Concepción, Chile.*

^c *Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT), Universidad de Concepción, Coronel, Chile.*

*E-mail: romeljimenez@udec.cl

Resumen

Se estudió el efecto del tamaño medio de clúster sobre el calor de adsorción de CO (E_{CO}) y la actividad de catalizadores Co/SiO₂. Se prepararon catalizadores con diferentes tamaños medios de clúster ($d_p = 5\text{nm}$, 12nm y 35nm) por impregnación húmeda incipiente, variando el contenido de Co y el tratamiento de reducción. El d_p y su distribución se determinó por TEM y se confirmó mediante XRD. Mediciones in-situ FTIR demostraron la heterogeneidad energética de la superficie de cobalto en condiciones de reacción. El modelo de Temkin generalizado ajustó con éxito la data experimental. Los datos cinéticos medidos en reactor de lecho fijo apuntan a un mecanismo de disociación asistida de CO y se ajustan a un modelo que captura el efecto de la cobertura de CO sobre E_{CO} . Los valores de E_{CO} a bajas y altas coberturas de CO calculados a partir de las mediciones FTIR con el modelo de Temkin, resultaron similares y mostraron igual dependencia del d_p de Co que los estimados a partir del modelo cinético. Se confirmó la sensibilidad estructural de la hidrogenación de CO y el incremento de la TOF con el grado de coordinación de los átomos de cobalto en superficie.

Palabras clave: Metanación de CO, cobalto, tamaño de clúster, modelo de Temkin.

Abstract

The effect of cobalt cluster size on the heat of CO adsorption (E_{CO}) and on catalytic activity of Co/SiO₂ with different Co mean cluster size ($d_p = 5\text{nm}$, 12nm y 35nm) was studied. Catalysts were prepared by incipient wetness; the %Co and the reduction conditions were changed in order to produce catalysts with different d_p . The catalysts were characterized by TEM and XRD. In-situ FTIR measurements demonstrated the energetic heterogeneity of cobalt surface, which was fairly represented by the Temkin model. The kinetic data from fixed bed reactor were consistent with a mechanism in which the CO dissociation is assisted by the hydrogen addition and were well represented by a model that considers the effect of CO coverage on E_{CO} . The heat of CO adsorption at low and high CO coverage were regressed with Temkin model by using the independently measured in-situ FTIR and kinetic data; similar values and dependence on Co cluster size were observed for the E_{CO} estimated from both approaches. It was confirmed that the CO hydrogenation reaction is structural sensitive and the increase of TOF with coordination degree of cobalt atoms at surface.

Keywords: CO methanation, cobalt, cluster size, Temkin model.

1. Introducción

Desde inicios del siglo XX el metano ha representado un crucial vector energético y una molécula-plataforma para la producción de compuestos químicos y el desarrollo económico y social. Su tradicional producción a partir de combustibles fósiles (gas natural de petróleo y gasificación de carbón) es cada vez más cuestionada y sustituida por vías más sustentables como la hidrogenación de gases derivados de la gasificación de biomasa (CO/CO₂/H₂) para finalmente generar gas natural sintético (SNG), lo que contribuye a neutralizar el balance global de carbono e impacta positivamente en el medioambiente.

La reacción de formación de SNG representa un caso particular de la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch, para la cual existen numerosos estudios enfocados a evaluar la actividad, selectividad y estabilidad de catalizadores basados en metales de transición soportados en soportes inorgánicos. Diversos autores han reportado la sensibilidad estructural de esta reacción, es decir, su variación en la velocidad de reacción expresada por sitio expuesto de fase activa (TOF), en función del tamaño medio de clúster metálico (d_p), especialmente para tamaños menores a 10nm, mientras que para $d_p > 10$ nm esta sensibilidad desaparece [1,2]. Particularmente, el cobalto soportado es uno de los catalizadores más estudiados, por su alta actividad para la hidrogenación de monóxido de carbono [3,4,5,6] y su aplicación en plantas de FTS. Así, para catalizadores de Co/SiO₂ con $d_p < 6$ nm se observó una disminución del TOF con el d_p [1]. Una tendencia similar fue reportada para Co soportado en nanofibras de carbono a presiones totales de reacción entre 1 y 35 bar [7]. Si bien hay consenso respecto a la dependencia entre TOF y d_p , el principal desafío continúa siendo la explicación físico-química de este comportamiento. Precisamente, este trabajo aborda el efecto del tamaño medio de clúster de cobalto (grado de coordinación medio de los átomos de Co expuestos) sobre su actividad específica para la hidrogenación de CO y formación de metano en condiciones de metanación (H₂/CO > 10), a través de estudios cinéticos y Operando-FTIR.

2. Experimental

Tres catalizadores Co/SiO₂ con diferentes tamaños de nanopartícula de cobalto (d_{Co} : 5, 12 y 35 nm) fueron preparados mediante impregnación húmeda incipiente del soporte SiO₂ (Alfa Aesar) con Co(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich), variando el

porcentaje de cobalto (5-15%) y el tratamiento térmico de reducción de cada muestra. La nomenclatura usada para los catalizadores Co/SiO₂ se detalla en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición y tratamiento para preparación de catalizadores con diferentes tamaños de clúster. 50 mL/min de H₂ extrapuro (Airliquide S.A.) hasta 400°C.

| Catalizador | %Co | VC (°C/min) | d_p (nm) |
|-------------|-----|-------------|------------|
| Co-5nm | 5 | 1 | 5 |
| Co-12nm | 15 | 1 | 12 |
| Co-35nm | 10 | 5 | 35 |

Se desarrollaron análisis XRD en un equipo D4 Endeavor (Bruker AXS) con radiación CuK α , escaneando en el rango 2 θ entre 10 y 90° con una resolución de 0.02°. La ecuación de Scherrer fue utilizada para calcular el tamaño medio de los cristales de cobalto, usando una reflexión de 45°. Se obtuvieron micrografías TEM en un equipo JEOL JEM-1200 EX II, con las cuales se estimó el tamaño medio de los clúster de cobalto y su distribución de tamaño en cada catalizador.

Los ensayos de actividad catalítica se desarrollaron en un reactor de acero inoxidable de 1 cm de diámetro interno. El lecho de catalizador se colocó entre dos trozos de lana de cuarzo. Una termocupla tipo K fue colocada en contacto con el centro del lecho para medir y controlar la temperatura de la reacción. Se aplicaron los criterios de Weisz-Prater y Mears [8] para descartar limitaciones de masa y calor en el lecho, respectivamente, asegurando así que la reacción se desarrollara en estricto régimen cinético.

Previo al test de actividad, se redujo cada catalizador in-situ, aplicando el mismo tratamiento utilizado durante su preparación (Tabla 1). La reacción se llevó a cabo entre 250 y 300°C a presión atmosférica, utilizando cilindros con 11.0% CO/He (Indura S.A.), H₂, N₂ (Airliquide S.A.), todos con 99.99% pureza. Se calculó la velocidad de conversión de CO ($X_{Co} < 15\%$) y de formación de metano, expresadas por sitios expuesto de cobalto. Las concentraciones de CO, CO₂ y CH₄ se midieron en un cromatógrafo Perkin-Elmer Clarus 580 equipado con una columna Porapak-Q y usando N₂ extrapuro (99,99% pureza, Airliquide) como gas carrier. La detección se realizó con un detector FID precedido por un metanizador.

Los experimentos Operando-FTIR se desarrollaron con delgadas pastillas de catalizador

puro, colocadas en una celda IR de transmisión (In-Situ Research & Instruments) con control térmico y atmosférico, colocada en un espectrómetro infrarrojo (Nicolet iS-10, Thermo Scientific). La celda IR cuenta con ventanas de CaF_2 y se conecta para la entrada y salida de los gases, además de termocuplas acopladas a un controlador de temperatura. Los flujos de alimentación son controlados con MFC (Kofloc 8500, Kojima Instruments), conectados a la salida de los cilindros con $\text{CO}(10\%)/\text{He}$, He , H_2 y Ar . La pastilla de catalizador fue tratada in-situ en H_2 extrapuro por 1h a 400°C , previo a cada experimento y luego enfriada en H_2 extrapuro hasta la condición de reacción deseada. Los espectros IR fueron obtenidos en modo absorbancia con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 scans/spectro en el rango de $3500 - 1400\text{ cm}^{-1}$. En cada medición se sustrajo el espectro background bajo atmósfera de H_2 extrapuro a la correspondiente temperatura. Las bandas asociadas al $\text{CO}_{(g)}$ fueron eliminadas del espectro, con espectros de $\text{CO}_{(g)}$ obtenidos con la celda sin catalizador.

3. Resultados y discusión

Mediciones FTIR en condiciones de reacción permitieron evaluar la evolución de la banda de CO adsorbido linealmente en función de la temperatura, así como la ausencia y presencia de H_2 , para los tres catalizadores preparados; ejemplos de los resultados obtenidos para el catalizador Co-35nm se presentan en la Figura 1A y B. No se observó la banda característica del CO adsorbido tipo puente para el rango de temperaturas estudiado, lo que se corresponde con lo reportado para catalizadores de cobalto por otros autores [1,9,10,11].

Se observa que la disminución de la temperatura provoca un incremento del área de la banda de CO y su desplazamiento hacia mayores longitudes de onda (Figura 1A), lo que indica un aumento de la cobertura de CO sobre el Co-35nm , hasta alcanzar un máximo para $T \leq 150^\circ\text{C}$ (cobertura máxima). Por su parte, la Figura 1B muestra que la banda de CO es insensible al cambio de la P_{H_2} a 250°C , lo que sugiere que el hidrógeno adsorbido no constituye una de las especies más abundantes en superficie y demuestra que la cobertura de la superficie de cobalto en condiciones de metanación está dominada por el CO adsorbido linealmente. Al eliminar el H_2 de la alimentación a 150°C , se observa un desplazamiento de la banda de CO desde 2041 cm^{-1} hasta 2067 cm^{-1} (Figura 1B), lo que se atribuye a la reconstrucción del cobalto [10], sin embargo, el área bajo esta

banda se mantiene prácticamente constante, lo que descarta una variación en la cobertura de CO adsorbido.

Se utilizó la Ecuación 1 para calcular las coberturas de CO adsorbido sobre el cobalto metálico en función de la presión parcial de CO a cada temperatura y presión de H_2 constante, para todos los catalizadores.

$$\theta_{\text{CO}}(T, p_{\text{CO}}) = \frac{A(T, p_{\text{CO}})}{A_M} \quad (1)$$

Donde $A(T, p_{\text{CO}})$ corresponde al área de la banda infrarroja característica de la especie de CO en modo de absorbancia (Figura 1A) a la temperatura T y presión parcial de CO , y A_M es el área de la banda infrarroja de la especie de CO en modo de absorbancia cuando los sitios se encuentran saturados (cobertura total).

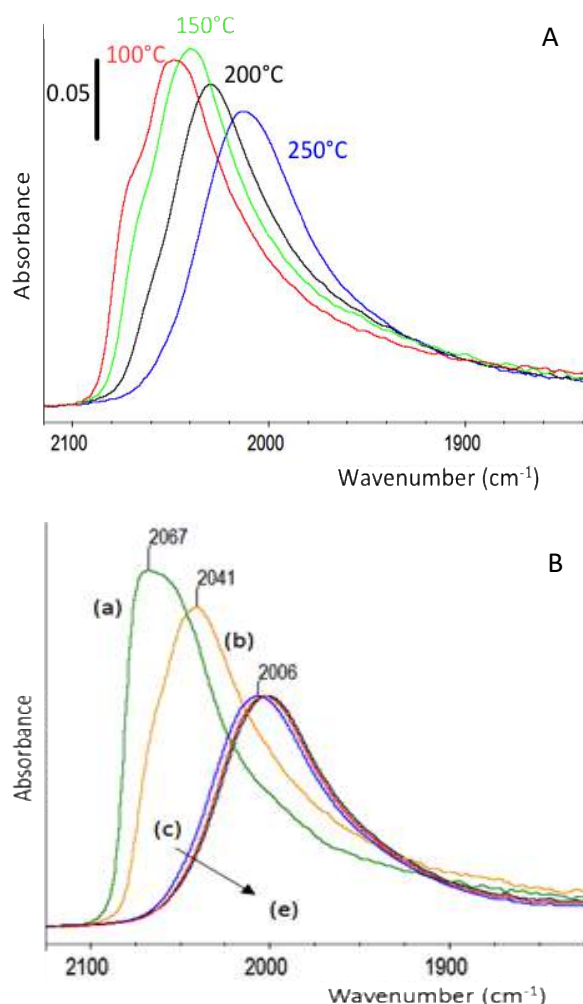


Figura 1. Evolución de la banda de CO linealmente adsorbido sobre Co-35nm : (A) efecto de la temperatura ($T=100-250^\circ\text{C}$, 2kPaCO-18 kPaH_2); (B) Efecto de H_2 sobre la adsorción de CO : (a) $2\% \text{CO } 150^\circ\text{C}$; (b) $2\% \text{CO } 18\% \text{H}_2$ 150°C , (c) $1\% \text{CO } 18\% \text{H}_2$ 250°C , (d) $1\% \text{CO } 25\% \text{H}_2$ 250°C , (e) $1\% \text{CO } 30\% \text{H}_2$ 250°C .

Luego, el set de datos de cobertura en función de P_{CO} fue usado para aplicar el modelo de adsorción de Temkin generalizado (Ecuación 2), que permite estimar las constantes y los calores de adsorción de CO, a bajas y altas coberturas, sobre cada catalizador [9,12,13,14].

$$\theta_{CO} = \frac{RT}{\Delta E_{CO}} \ln \left(\frac{1+K(E_0)P_{CO}}{1+K(E_1)P_{CO}} \right) \quad (2)$$

Donde E_0 y E_1 corresponden a los calores de adsorción a baja y alta cobertura, respectivamente ($E_0 > E_1$) y se asume que el calor de adsorción varía linealmente con la cobertura, es decir, $E = E_0 - \Delta E \cdot \theta$.

Por su parte, la constante de adsorción (en Pa^{-1}) en función de la cobertura fue determinada a través de la termodinámica estadística (Ecuación 3), asumiendo especies adsorbidas localizadas.

$$K(\theta) = \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \exp \left(\frac{E(\theta)}{RT} \right) \quad (3)$$

Donde h y k son las constantes de Planck y Boltzmann, respectivamente, R es la constante de gases ideales, T la temperatura absoluta de adsorción, m es la masa de la molécula que está siendo adsorbida, y $E(\theta)$ es el calor de adsorción a la cobertura θ .

La Figura 2A y B muestra los valores experimentales (símbolos) de la coberturas de CO en función de P_{CO} para los catalizadores Co-35nm y Co-5nm, respectivamente; estos valores fueron obtenidos a partir de mediciones in-situ FTIR como los que describe la Figura 1 y la aplicación de la Ecuación 1.

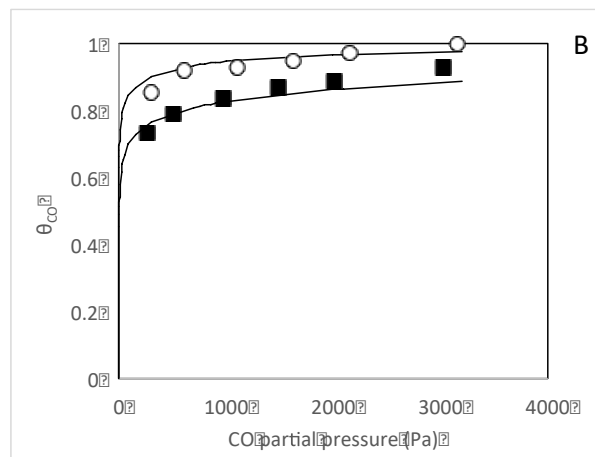
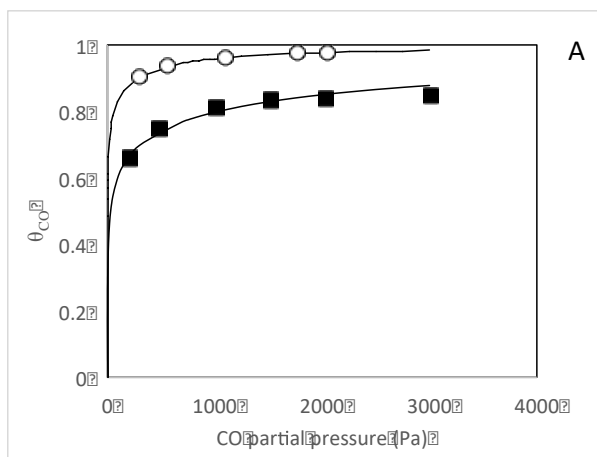
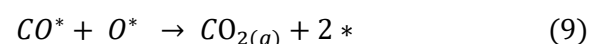
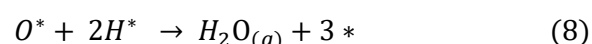
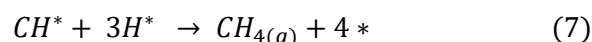
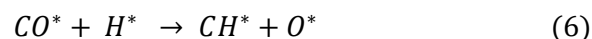


Figura 2. Cobertura de CO sobre catalizadores de cobalto (A) Co-35nm, (B) Co-5nm, en función de la presión parcial de CO a (○)150°C, (■) 200°C y 18 kPa H_2 .

Además, la Figura 2 demuestra que el modelo de Temkin generalizado (línea) representa con precisión la data experimental.

Las mediciones cinéticas en reactor de lecho con conversiones de CO menores al 15%, a diferentes presiones parciales de CO, H_2 , $T=250-300^\circ\text{C}$ sobre los tres catalizadores, resultaron consistentes con un mecanismo de disociación asistida del CO por hidrógeno (Ecuaciones 4-9).



Cuando la primera adición de hidrógeno es suficiente para activar y romper el enlace CO (Ecuación 10), se obtiene el modelo cinético representado por la Ecuación 11, que considera una superficie de cobalto dominada por las vacancias y por los sitios cubiertos con CO. $TOF_{CO} = k_3 \cdot \theta_H \cdot \theta_{CO}$ (10)

$$TOF_{CO} = \frac{\alpha \cdot P_{H_2}^{0.5} RT}{\Delta E_{CO}} \cdot \frac{[P_{CO} \cdot (K_{CO}^0 - K_{CO}^1)]}{(1 + K_{CO}^0 P_{CO})(1 + K_{CO}^1 P_{CO})} \quad (11)$$

Donde: $\alpha = k_3 K_{H_2}^{0.5}$, $K_{CO}^0 = K_{CO}(E_{CO}(0))$ y $K_{CO}^1 = K_{CO}(E_{CO}(1))$, son las constantes de adsorción de CO, asociados a los calores de adsorción a baja y alta cobertura, respectivamente. Este modelo captura la heterogeneidad energética de la superficie considerada por el modelo de Temkin generalizado (Ecuación 2) y ajusta de

manera adecuada la data cinética (Figura 3). Por su parte, la insensibilidad de la banda IR de CO al cambio en las presiones de H₂ (Figura 1B) permite considerar a la K_{H2} independiente de la cobertura, lo que simplifica matemáticamente la expresión cinética (Ecuación 11).

La Figura 4 representa la dependencia tipo Arrhenius del parámetro cinético α , obtenido a partir del ajuste de los datos cinéticos con la Ecuación 11, en función del tamaño medio de clúster de Co. Este parámetro contiene la constante de velocidad de la primera adición de hidrógeno (RDS) y la constante de adsorción disociativa de hidrógeno, esta última de poca influencia en el comportamiento de la superficie catalítica según los ensayos IR (Figura 1B).

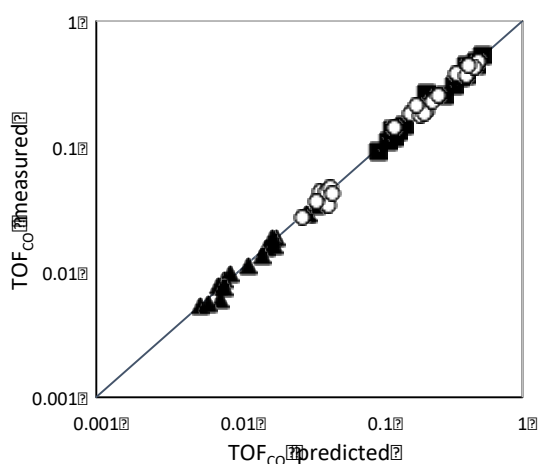


Figura 3. Correlación entre velocidades de consumo de CO predichas por la Ecuación 11 y medidas en ensayos cinéticos sobre los catalizadores Co-5nm (▲), Co-12nm (○), Co-35 nm (□). T=250-300°C, 1-3 kPa CO, 5-30 kPa H₂.

Así, la Figura 4 indica que la primera adición de hidrógeno es favorecida en caras con átomos más coordinados (mayores clústers), con similares energías de activación aparentes para los catalizadores Co-12nm (123 kJ/mol) y Co-35nm (140 kJ/mol) y una barrera energética menor sobre el catalizador Co-5nm (58 kJ/mol).

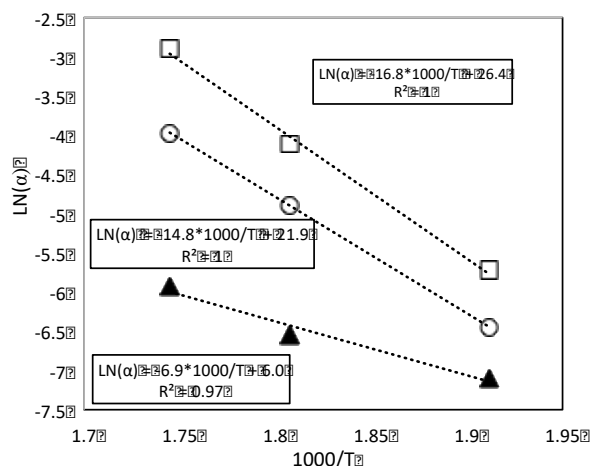


Figura 4. Dependencia tipo Arrhenius del parámetro cinético α , obtenido de la regresión de los datos cinéticos con la Ecuación 11. Co-5nm (▲), Co-12nm (○), Co-35 nm (□). T=250-300°C, 1-3 kPa CO, 5-30 kPa H₂.

Finalmente, se debe demostrar la aplicabilidad de los postulados del modelo de Temkin para explicar el comportamiento de la superficie de cobalto en este estudio, mediante la consistencia físico-química de parámetros calculados a partir de mediciones de diferente naturaleza, como lo son los ensayos in-FTIR y los cinéticos en reactor de lecho fijo; así, la comparación de los valores y tendencias de estos parámetros en función, por ejemplo, del tamaño medio de clúster de cobalto, permitirá validar los modelos propuestos.

Se utilizó el método de regresión no lineal y las Ecuaciones 1-3 para calcular los valores de las constantes y energía de adsorción de CO a baja y alta cobertura de CO, sobre los catalizadores Co-5nm y Co-35nm, utilizando las mediciones in-situ FTIR (Figuras 1 y 2). Paralelamente, se calcularon los mismos parámetros para los tres catalizadores preparados, a partir de los datos del estudio cinético en reactor de lecho fijo y su regresión con la Ecuación 11. Estos resultados se comparan en la Figura 5, en función del tamaño medio de clúster de cobalto soportado.

Se observa una excelente consistencia entre los parámetros calculados con ambas mediciones independientes, tanto en cuanto a sus valores como a su dependencia del tamaño medio de clúster de Co. El calor de adsorción de CO a bajas coberturas, aumenta con la disminución del tamaño medio de clúster de cobalto, mientras que no se observan diferencias significativas entre los calores de adsorción cuando la superficie está altamente cubierta. Así, la diferencia entre los calores medidos a bajas y altas coberturas (ΔE) se hace menor con el aumento del tamaño medio de

clúster de cobalto.

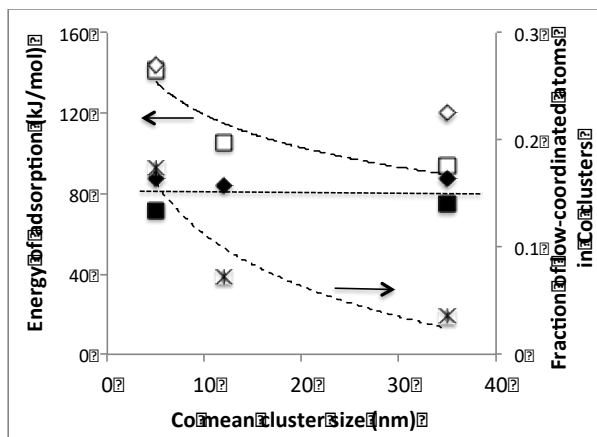


Figura 5. Energías de adsorción de CO a bajas (símbolos vacíos) y altas (símbolos llenos) coberturas de CO en función del tamaño medio de clúster de cobalto. Energías calculadas a partir de datos de mediciones in-FTIR (\diamond , \blacklozenge) y ensayos cinéticos (\square , \blacksquare). $T=250\text{-}300^{\circ}\text{C}$, $1\text{-}3\text{ kPa CO}$, $5\text{-}30\text{ kPa H}_2$.

En la Figura 5 se incluye la fracción de átomos de baja coordinación (ubicados en bordes y esquinas) en clústers metálicos octahédricos [15]. Resulta evidente el aumento de la energía de adsorción de CO a bajas coberturas en clústers con mayor proporción de átomos de bajo grado de coordinación en superficie. Esto sugiere que la adsorción del CO ocurre con mayor intensidad (mayor calor de adsorción) en estos átomos menos coordinados. Así, la excesiva estabilidad de estas especies tan fuertemente adsorbidas estaría limitando su reactividad hacia la reacción de hidrogenación, convirtiéndolas en espectadores superficiales.

4. Conclusiones

Se demostró la heterogeneidad energética de la superficie de cobalto en condiciones de reacción, a través de mediciones in-situ FTIR. El modelo de Temkin generalizado ajustó adecuadamente la data FTIR y entregó valores de energías de adsorción de CO a bajas y altas coberturas, en función del grado de coordinación superficial de los átomos de cobalto.

Los datos cinéticos medidos en reactor de lecho fijo pueden ser descritos a través de un mecanismo de disociación asistida de CO y se ajustan adecuadamente mediante un modelo tipo Temkin, que considera el efecto de la cobertura sobre la constante y el calor de adsorción de CO. Las energías de adsorción de CO a bajas y altas coberturas estimados con el modelo cinético fueron similares a las calculadas a partir del ajuste

con el modelo de Temkin generalizado de las mediciones in-situ FTIR.

Se confirmó la sensibilidad estructural de la reacción de hidrogenación de CO y el incremento de la TOF con el tamaño medio de clúster de cobalto.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido por parte del estado chileno a través de los proyectos FONDECYT 1170610, BMBF 20150029 y PFB-27.

6. Referencias

- [1] G. Prieto, A. Martínez, P. Concepción, R. Moreno-Tost, *Journal of Catalysis*, 266(1) (2009) 129.
- [2] E. Iglesia, *Applied Catalysis A: General*, 161(1) (1997) 59.
- [3] M.A. Vannice, *Journal of Catalysis*, 50(2) (1977) 228.
- [4] T. Bligaard, J.K. Norskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C.H. Christensen and J. Sehested, *Journal of Catalysis*, 224(1) (2004) 206.
- [5] R.L. Palmer and D.A. Vroom, *Journal of Catalysis*, 50(2) (1977) 244.
- [6] J. Yang, W. Ma, D. Chen, A. Holmen, B.H. Davis, *Applied Catalysis A: General*, 470 (2014) 250.
- [7] J.P. den Breejen, P.B. Radstake, G.L. Bezemer, J.H. Bitter, V. Froseth, A. Holmen, K.P. de Jong, *Journal of the American Chemical Society*, 131(20) (2009) 7197.
- [8] H.S. Fogler & M.N. Gürmen, *Elements of Chemical Reaction Engineering* (2006), Prentice Hall PTR.
- [9] J. Couble and D. Bianchi, *Applied Catalysis A: General*, 445-446 (2012) 1.
- [10] J. Couble and D. Bianchi, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(28) (2013) 14544.
- [11] C.J. Weststrate, J. van de Loosdrecht and J.W. Niemantsverdriet, *Journal of Catalysis*, 342 (2016) 1.
- [12] M.I. Temkin, *The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions*, in *Advances in Catalysis*, D.D. Eley, H. Pines, and P.B. Weez, Editors (1979) 173, Academic Press.
- [13] L.J. Broadbelt and J.E. Rekoske, *Chemical Engineering Science*, 51(12) (1996) 3337.
- [14] A. Corma, F. Llopis, J.B. Monton, S.W. Weller, *Chemical Engineering Science*, 43(4) (1988) 785.
- [15] R. van Hardeveld and F. Hartog, *Surface Science* 5 (1969) 189.

BARAJANDO DIFERENTES NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (Ru, Pd, Pt) SOPORTADAS SOBRE NANOFIBRAS DE CARBONO PARA LA HIDROGENACIÓN HIDROLÍTICA DE CELOBIOSA

Esther Frecha*, Álvaro Pueyo, Daniel Torres, Isabel Suelves, José Luis Pinilla

Instituto de Carboquímica- CSIC, Zaragoza- España

**E-mail: efrecha@icb.csic.es*

Resumen

Una tendencia actual en los esquemas de biorrefinería de segunda generación es la utilización de sistemas catalíticos multifuncionales en procesos *one-pot*, donde varias reacciones consecutivas ocurren simultáneamente en una sola etapa. Es el caso de la transformación directa de celulosa a sorbitol, mediante catalizadores bifuncionales que combinan centros ácidos (grupos funcionales del soporte) e hidrogenantes (partículas metálicas). Con el objeto de optimizar la acción hidrogenante de este par catalítico, se prepararon diferentes catalizadores basados en nanopartículas metálicas (Ru, Pd, Pt) soportadas sobre nanofibras de carbono oxidadas (CNF_{ox}). Los materiales obtenidos se caracterizaron por varias técnicas: reducción programada de temperatura (TPR), difracción de Rayos-X (XRD), espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), y su actividad se evaluó en la hidrogenación hidrolítica de celobiosa a 180°C.

La elección de la fase metálica se determinará bajo criterios de funcionalidad (conversión y selectividad) y viabilidad económica (contenido metálico y estabilidad a lo largo de usos repetidos). La carga nominal de partida se fijó en un valor del 0,5% en peso. De los catalizadores ensayados, el Ru mostró la actividad catalítica más prometedora: selectividad a sorbitol del 91,6% para un nivel de conversión de celobiosa del 42,9%.

Palabras clave: celobiosa, hidrogenación-hidrolítica, paladio, platino, rutenio.

Abstract

A current trend in second-generation biorefinery schemes is the use of multifunctional catalytic systems in one-pot processes, where several reactions in cascade may occur simultaneously in one-step. This is the case of the direct conversion of cellulose into sorbitol using bifunctional catalysts which combine acid sites (support's functional groups) and hydrogenation domains (metal nanoparticles). In order to optimize the hydrogenation function of this catalytic pair, several metallic nanoparticles (Ru, Pd, Pt) based catalysts supported on oxidized carbon nanofibers (CNF_{ox}) were prepared. The materials were characterized by Temperature Programmed Reduction (TPR), X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Transmission Electron Microscopy (TEM) and tested in the hydrolytic hydrogenation of cellobiose at 180°C.

The choice of a metal phase will be carried out according to the performance criteria (conversion and selectivity) and economic principles (metal content and stability over repeated uses). The initial nominal loading was adjusted at 0.5 % wt. Among the catalysts studied, Ru stands as a good candidate, since exhibited the most promising catalytic activity: the sorbitol selectivity attained up to 91.6% at a cellobiose conversion of 42.9%.

Keywords: cellobiose, hydrolytic hydrogenation, palladium, platinum, ruthenium.

1. Introducción

Los escenarios de predicción más pesimistas sobre la disponibilidad futura de recursos fósiles, junto con la creciente conciencia medioambiental de la sociedad actual, han impulsado al desarrollo de tecnologías para la explotación de materias primas de origen renovable. En este contexto, la biomasa lignocelulósica presenta un gran potencial de aprovechamiento [1]. No obstante, uno de los principales obstáculos que impiden trasladar los esquemas de biorrefinería a la realidad comercial es la naturaleza recalcitrante de su componente mayoritario, la celulosa.

Entre las distintas rutas propuestas para su conversión, destaca la hidrogenación hidrolítica en una sola etapa (reacción *one-pot*), mediada por sistemas catalíticos bifuncionales, en los que los centros ácidos del soporte favorecen la etapa de despolimerización inicial y nanopartículas metálicas catalizan la reacción de hidrogenación a hexitoles (sorbitol y manitol). Esta aproximación permite superar la fácil degradación térmica o ácida de los azúcares, que a menudo resulta en baja selectividad química [2].

En la formulación de un sistema catalítico capaz de llevar a cabo ambas funciones acopladas, el empleo de soportes basados en materiales de carbono ofrece nuevas oportunidades, tales como la posibilidad de modificar su química superficial y llevar a cabo la reacción en fase acuosa, estabilidad en condiciones hidrotermales, fácil recuperación y reciclaje, gran área superficial, etc. [3]. Concretamente, en este trabajo se ha optado por nanofibras de carbono oxidadas sobre las que soportar diferentes nanopartículas metálicas basadas en metales nobles (Pt, Ru, Pd). La evaluación pormenorizada de su comportamiento catalítico (conversión y selectividad, dispersión y estabilidad), pretende identificar aquella fase metálica que garantice la efectividad catalítica en la etapa de hidrogenación en condiciones de reacción propias para la conversión *one-pot* (alta temperatura).

2. Experimental

2.1 Síntesis del catalizador

Las nanofibras de carbono de tipo *fishbone* (CNF) se prepararon por descomposición catalítica de biogás ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) sobre un catalizador de $\text{Ni:Co/Al}_2\text{O}_3$ ($12 \text{ L}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})^{-1}$) en un reactor de lecho rotatorio a 650°C [4]. Las CNF resultantes se someten a un proceso de funcionalización en dos etapas: i) purificación con

HCl (37%, 60°C , 4h bajo sonicación) para eliminar los restos de material catalítico; ii) tratamiento de oxidación con HNO_3 (65%) en condiciones de reflujo (130°C , 1h). En esta etapa se introducen diferentes grupos oxigenados superficiales que facilitan el anclaje y dispersión de la fase metálica [5].

Sobre este soporte se depositan nanopartículas metálicas por el método clásico de impregnación húmeda incipiente y posterior descomposición térmica de la sal precursora (75 mL N_2/min , 3h) y reducción con H_2 (100 mL/min, 3h). Como sales precursoras del Ru, Pd y Pt se emplearon RuCl_3 , PdCl_3 y H_2PtCl_6 respectivamente, cuya temperatura de reducción se estableció en base a los perfiles del TPR- H_2 para cada metal (Fig.1). En todos los casos, la carga metálica se ajustó al 0,5% en peso.

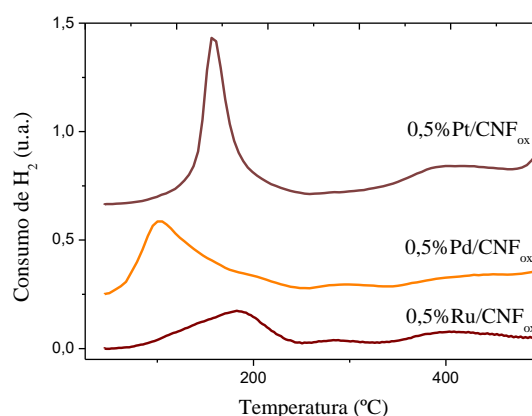


Figura 1. Perfil TPR- H_2 de los tres catalizadores preparados.

2.2 Técnicas de caracterización

El análisis químico y morfológico de las nanopartículas se realizó por difracción de rayos X (XRD), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El difractograma XRD se adquirió en un equipo Bruker D8 Advance, desde $2\theta=5\text{-}80^\circ$ con paso de $0,05^\circ$, utilizando como fuente de radiación un ánodo de cobre ($\text{Cu-K}\alpha=0,15406 \text{ nm}$) con una potencia de 1600W. Para llevar a cabo la asignación de fases, se utilizó el software EVA (Bruker) y la base de datos ICDD.

El sistema ESCAPlus OMICROM se utilizó para obtener los espectros fotoelectrónicos de rayos X, equipado con una fuente de radiación dual ($=1253,6 \text{ eV}$, $\text{AlK}\alpha=1486,6 \text{ eV}$), analizador hemiesférico y detector con 7 channeltrons. El equipo se opera a 15 kV y 10 mA, usando como fuente de rayos X $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$) y a

vacío ($<5 \cdot 10^{-9}$ Torr). El software XPS CASA se utiliza en el procesado de datos.

Las imágenes TEM fueron obtenidas con un microscopio Tecnai F30 (FEI), que trabaja a 200 y 300 kV, dotado con un cañón de emisión de campo (FEG) y una lente objetivo SuperTwin[®], que permite obtener una resolución de 0,19 nm. El equipo ofrece la posibilidad de trabajar en modo TEM y en modo de Barrido-Transmisión (STEM).

2.3 Test de actividad catalítica

La actividad catalítica se evaluó en la hidrogenación hidrolítica de celobiosa, un dímero de glucosas utilizada como molécula modelo de estructura de la celulosa.

Los ensayos se realizan en modo *batch*, en un autoclave de acero inoxidable (300 mL, Parr Instruments Co), en el que se trata una disolución acuosa de celobiosa (0,25% peso) y catalizador a 180 °C en atmosfera reductora (4.0 MPa H₂). El progreso de la reacción se monitoriza periódicamente cada 30 min durante 3h. Al final, el catalizador se recupera por filtración, y la celobiosa no convertida y sus productos de reacción son sililados y analizados por CG-FID. El ratio en peso de celulosa/catalizador se fijó en 2.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores

El análisis de la composición superficial por XPS de los materiales preparados (Tabla 1), demuestran la eficacia del tratamiento con HNO₃, entre un 5,7-6,5% de O atómico se incorpora en forma de diferentes grupos oxigenados. Estos grupos, de cierto carácter ácido, podrían actuar como centros activos en la ruptura de los enlaces β -(1,4)-ortoglucosídicos en la celulosa y celobiosa, dotando al soporte de cierta acción hidrolítica [6].

Tabla 1. Composición superficial (% atómico) determinada por XPS.

| Catalizador | C | O | Metal | Cl |
|--------------------------|-------|------|-------|-------|
| 0,5%Ru/CNF _{ox} | 93,24 | 5,99 | 0,75 | 0,03 |
| 0,5%Pd/CNF _{ox} | 93,05 | 6,55 | 0,39 | 0,002 |
| 0,5%Pt/CNF _{ox} | 93,68 | 5,71 | 0,51 | 0,08 |

De la Tabla 1 también se extrae que la mayoría

de las nanopartículas se encuentran bien dispersas por toda la superficie, ya que los átomos metálicos que forman parte de la superficie (0,39-0,75%) representen un alto porcentaje del total (valor teórico de 0,5% en peso). Finalmente, una proporción de Cl prácticamente nula (0,08% máximo) indica el consumo completo de la sal precursora durante el tratamiento térmico/reducción para su transformación en metal. La eficacia de la reducción se confirmó a partir de la deconvolución de la región metálica correspondiente (datos no mostrados). Sin embargo, la naturaleza cristalina de las nanopartículas no pudo confirmarse a partir de los patrones XRD (Fig.2), debido a la ausencia de los picos de difracción característicos de cada metal. Para el caso del Ru, el pico de difracción más intenso ($2\theta=38,8$) se encuentra solapado con el del carbono, mientras que para el Pd y Pt solo es posible intuir su presencia. La ausencia de una señal metálica cristalina en estos difractogramas es indicador de su buena dispersión sobre el soporte, (tamaño del dominio cristalino inferior a 3 nm). Dicha dispersión se verificó finalmente con las observaciones de las imágenes HRTEM, a partir de las cuales se estimó el tamaño de partícula para cada metal (Fig.3), siendo por orden creciente de 1,25 \pm 0,36 nm para el Ru, 1,50 \pm 0,64 nm para el Pt, 2,49 \pm 1,07 nm en el caso del Pd.

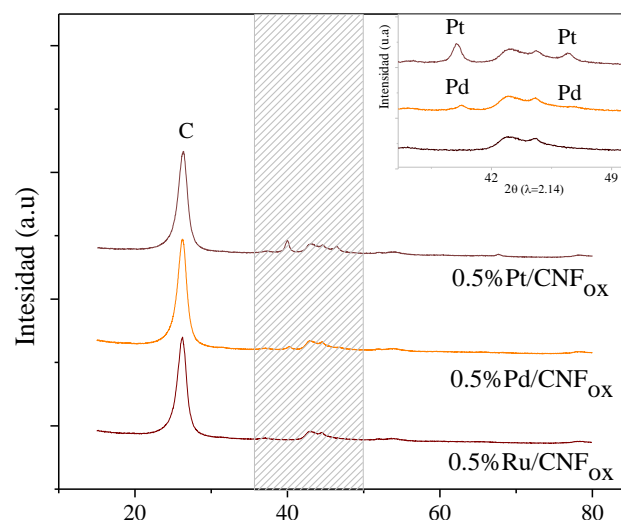


Figura 2. Patrones de difracción XRD del conjunto de catalizadores preparados.

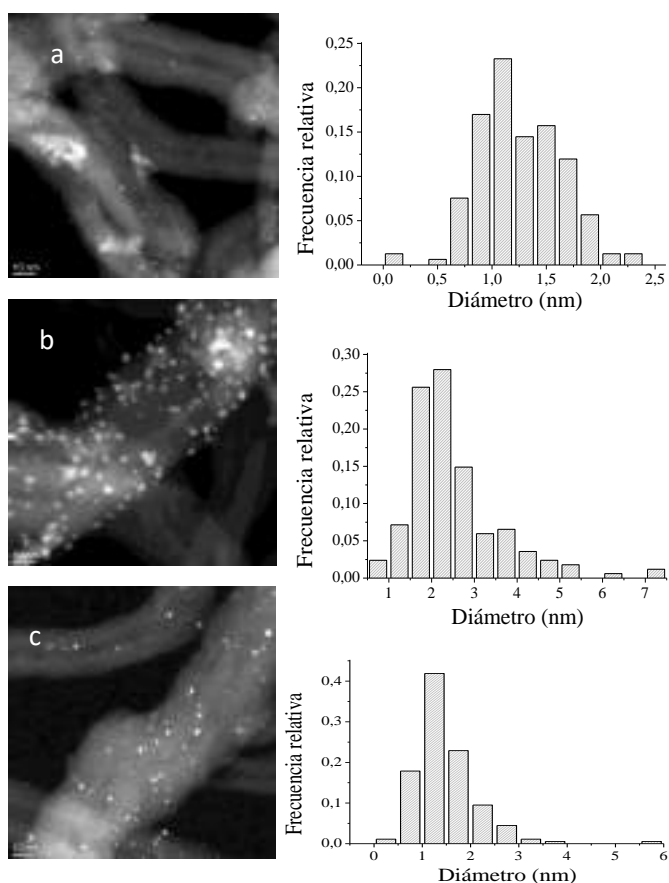


Figura 3. Imágenes HRTEM de los tres catalizadores y distribución del tamaño de partícula a) 0,5% Ru/CNF_{ox}, b) 0,5% Pd/CNF_{ox} y c) 0,5% Pt/CNF_{ox}

3.2 Actividad catalítica

El progreso de la reacción y la evolución temporal de los productos identificados, se representa en las Fig. 4-6. Los tres metales nobles presentaron comportamientos catalíticos muy dispares, no explicables únicamente por las diferencias de dispersión metálica sobre el soporte. Desde el inicio de la reacción, el Ru demostró una alta capacidad para reducir selectivamente al grupo aldehído de las moléculas de glucosa (Fig. 4). Después de 3 h se alcanzó una conversión de celobiosa del 42.9%, la cual es transformada en sorbitol prácticamente en su totalidad (selectividad del 91,6%), y una fracción minoritaria de manitol (3,3%) y xilitol (4,1%), procedentes de reacciones sucesivas de isomerización e hidrogenólisis, respectivamente [7]. La escasa contribución de las reacciones de hidrogenólisis, promovidas a altos contenidos metálicos [5], es un indicador de la definición de un valor apropiado para la carga metálica (0,5% peso) en la etapa de diseño y conceptualización del sistema catalítico. Al mismo tiempo, el

tándem alta actividad catalítica a bajas concentraciones metálicas, convierten al Ru en una de las opciones preferidas en la síntesis de catalizadores para la reacción *one-pot* [8,9].

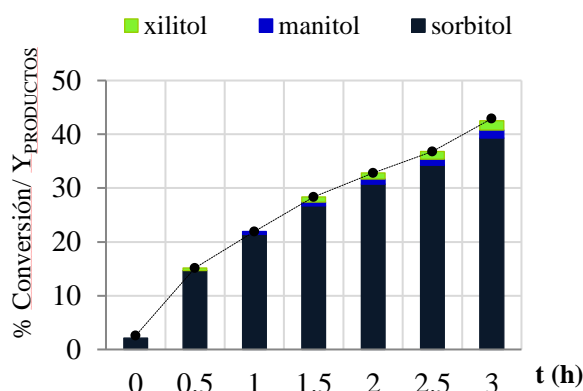


Figura 4. Evolución de la conversión de celobiosa en el tiempo y distribución de los principales productos de reacción con el catalizador de Ru d (0,5% Ru/CNF_{ox})

Unos resultados menos optimistas fueron obtenidos para los catalizadores de Pd (Fig. 5) y Pt (Fig.6), caracterizados por altas velocidades de transformación del sustrato (conversión del 91,6% y 84,5% después de 3h) con bajo rendimiento a sorbitol (4,16% y 8,36%). Esto último, junto con la acumulación de glucosa en el medio de reacción (9,3% y 12,3%), ponen de manifiesto la baja capacidad de hidrogenación del Pd y Pt. Por otro lado, aunque se ha reconocido cierta acción hidrolítica para los metales nobles (generación de H⁺ adicionales por efecto spill-over del H₂ sobre la partícula metálica [10]), y este efecto favorece a mayor tamaño de cristal [6], las variaciones entre el tamaño de partícula (especialmente entre el Pt y el Ru) no justifican los cambios tan pronunciados en la tasa de conversión. El alto grado de conversión de celobiosa, así como el bajo rendimientos de productos recuperados de la fase líquida más bien apuntan a una modificación del esquema de reacción general: celobiosa→glucosa→sorbitol, hacia la formación de compuestos más ligeros y/o gaseosos, aunque un estudio más detallado es necesario para elucidar este mecanismo. No obstante, la rápida retirada de glucosa del medio de reacción por parte de estas reacciones colaterales, refuerzan la importancia de identificar aquellas composiciones metálicas con alta velocidad de hidrogenación.

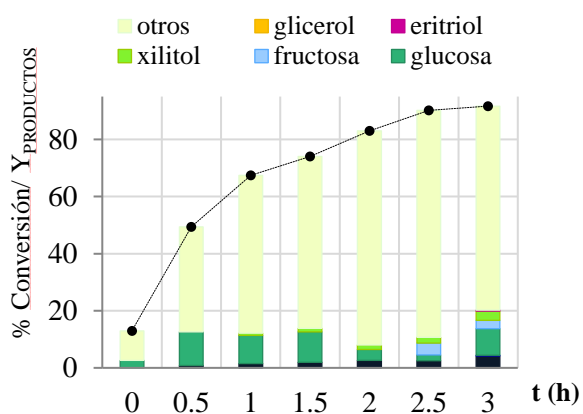


Figura 5. Evolución de la conversión de celobiosa en el tiempo y distribución de los principales productos de reacción con el catalizador de Pd (0,5%Pd/CNF_{ox})

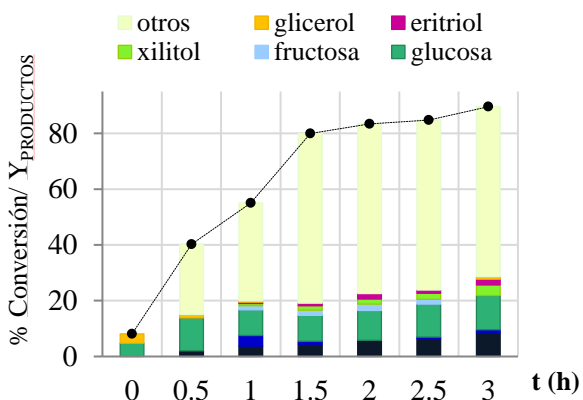


Figura 6. Evolución de la conversión de celobiosa en el tiempo y distribución de los principales productos de reacción con el catalizador de Pt (0,5%Pt/CNF_{ox})

La idoneidad del catalizador 0,5%Ru/CNF_{ox} se validará con tests de estabilidad y reciclaje, un aspecto clave en la viabilidad económica del proceso a escala industrial.

4. Conclusiones

En el diseño racional de catalizadores bifuncionales basados en materiales de carbono para la conversión de celulosa *one-pot*, es necesario definir aquellas composiciones de nanopartículas metálicas que garanticen la efectividad en la etapa de hidrogenación.

Con este objetivo, se han preparado y caracterizado un set de tres catalizadores basados en nanopartículas de metales nobles (Ru, Pd, Pt) soportadas en nanofibras de carbono oxidadas, y su actividad catalítica se ha evaluado en la

hidrogenación hidrolítica de celobiosa durante 3h a 180°C. Comparando la capacidad de hidrogenación del Ru vs Pd, el Ru mostró un comportamiento muy superior hacia el producto de interés (91,6% de selectividad a sorbitol, a una conversión de celobiosa del 42,9%).

Además, a través del contenido metálico y las condiciones experimentales, es posible balancear las reacciones de hidrogenación/hidrogenólisis hacia los productos buscados. Los valores establecidos para este estudio: contenido metálico del 0,5% en peso y 180°C se han mostrado apropiados.

5. Agradecimientos

EF agradece al Fondo Social Europeo y a la Iniciativa de Empleo Juvenil, a través del Programa operativo de Empleo Juvenil (Fondo Social Europeo 2014-2020) por su contrato. JLP agradece al MINECO por su contrato Ramón y Cajal (RYC-2013-12494).

6. Referencias

- [1] H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Green Chemistry*, 15 (2013) 1740.
- [2] J.J. Verendel, T.L. Church, P.G. Andersson, *Synthesis*, 11 (2011) 1649.
- [3] X. Zhao, J. Xu, A. Wang, T. Zhang, *Chinese Journal of Catalysis*, 36 (2015) 1419.
- [4] J.L. Pinilla, R. Utrilla, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, J.M. Palacios, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 8016.
- [5] S. Van de Vyver, J. Geboers, W. Schutyser, M. Dusselier, P. Eloy, E. Dornez, J.W. Seo, C.M. Courtin, E.M. Gaigneaux, P.A. Jacobs, B.F. Sels, *ChemSusChem*, 5 (2012) 1549.
- [6] W. Deng, M. Liu, X. Tang, Q. Zhang, Y. Wang *Journal of Catalysis*, 271 (2010) 22.
- [7] X. Liu, X. Wang, S. Yao, Y. Jian, J. Guan, X. Mu, *RSC Advances*, 4 (2014) 49501.
- [8] M. Yabushita, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Applied Catalysis B: Environmental*, 145 (2014) 1.
- [9] L.S. Ribeiro, J.J. Delgado, J.J. de Melo Órfão, M.F. Pereira. *Catalysis Today*, 279 (2017) 244.
- [10] A. Fukuoka, P.L. Dhepe, *Angewandte Chemie*, 118 (2006) 5285.

DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO METANOL SOBRE CATALISADORES V-ITQ-1 ACOMPANHADO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

Thiago F. Chaves^{a,c,*}, Luiz G. Possato^a, Aline R. Passos^b, Valerie Briois^b, Sandra H. Pulcinelli^a, Leandro Martins^a, Celso V. Santilli^a, Joaquín Pérez-Pariente^c

^a*Grupo Físico-Química de Materiais/Instituto de Química/Univ. Estadual Paulista, Araraquara, Brazil*

^b*Synchrotron SOLEIL/Gif-sur-Yvette, Paris, France*

^c*Grupo de Tamices Moleculares/Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, Spain*

*E-mail: faheina@yahoo.com.br

Resumo

Nós demonstramos nesse trabalho que para a obtenção de estrutura MWW sem alumínio e contendo vanádio é necessária uma mistura de direcionadores de estrutura (trimetiladamantamônio (TMAdaOH) e hexametileno imina (HMI)). O espectro UV-Vis do material tal como sintetizado obtido sob atmosfera inerte mostra a presença de sítios isolados em coordenação tetraédrica. Os espectros de RMN de ²⁹Si mostram que o vanádio é incorporado na estrutura da zeólita, mostrando que a mistura de modelos (TMAdaOH e HMI) é crucial para a obtenção de vanadosilicato puro. Os resultados de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) durante a reação da V-ITQ-1 mostraram que inicialmente a amostra contém V⁵⁺ em sítios isolados com simetria Td. Foram observadas mudanças nas transições 1s → 3d da pré-borda e nas transições 1s → 4p da borda de absorção relativas ao processo de redução de vanádio durante a reação ao metanol. Em paralelo, seguindo os espectros de massa, observamos que a etapa de redução do catalisador coincide com uma formação bastante pronunciada de H₂. Isto mostra que o catalisador é ativo para a desidrogenação oxidativa do metanol.

Palavras chave: Vanadosilicato, V-ITQ-1, MWW, Desidrogenação Oxidativa, Metanol.

Abstract

We demonstrated that to obtain aluminum-free MWW structure containing vanadium a mixture of suitable templates is required (trimethyladamantammonium (TMAdaOH) and hexamethylene imine (HMI)). UV-Vis spectrum of the as-made material obtained under inert atmosphere reveals the presence of isolated sites in tetrahedral coordination. The ²⁹Si MAS NMR spectra show that the vanadium is incorporated into the zeolite framework, showing that the mixture of templates (TMAdaOH and HMI) is crucial for obtaining the pure crystalline vanadosilicate. X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements during reaction of the V-ITQ-1 zeolite showed that initially the sample contains V⁵⁺ sites isolated in Td symmetry. Changes were observed in the 1s → 3d transitions of the pre-edge and in the 1s → 4p transitions of the absorption edge related to the vanadium reduction process during the methanol reaction. In parallel, following the mass spectra, we observed that the catalyst reduction step coincides with the pronounced formation of H₂. This shows that the catalyst studied is active for the oxidative dehydrogenation of methanol.

Keywords: Vanadosilicate, V-ITQ, MWW, Oxidative dehydrogenation, Methanol.

1. Introdução

As zeólitas têm sido utilizadas principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino do petróleo [1-2], na petroquímica e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético comparável ao diâmetro dos poros das zeólitas [3].

Segundo a definição clássica, o termo zeólitas abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio. A rigor, somente esses materiais podem ser chamados de zeólitas, mas, devido a descoberta de estruturas análogas contendo tetraedros de outros elementos (PO_4 , GeO_4 , GaO_4 etc.), o termo “zeotype” ou zeotipos tem sido usado para designar essas estruturas [1].

Uma variedade de zeólitas tem sido explorada para uso em catálise, um exemplo é a MCM-22 que pertence a família MWW. O uso dessa estrutura e dos materiais decorrentes da pilarização (MCM-36) e esfoliação (ITQ-2) tem levado a melhorias na aplicação desses materiais em catálise. Além da MCM-22 outras estruturas compõem a família MWW, tais como, ERB-1 (borossilicato), Ti-MWW (titanossilicato) e ITQ-1 (pura sílica) [4].

A MCM-22 foi reportada pela primeira vez pelos pesquisadores da Mobil Oil Corporation, Rubin e Chu, em 1990. Sua estrutura é constituída por dois sistemas de canais independentes que possuem aberturas elípticas com 10 membros. Um desses sistemas de poros é sinusoidal, semelhante ao encontrado na ZSM-5 (pertencente a família MFI). O outro sistema de poros ocorre devido ao empilhamento de cavidades, que apresentam altura de 1,82 nm e diâmetro de 0,71 nm. A MCM-22 pode ser obtida utilizando hexametilenoimina (HMI) como direcionador de estrutura [5].

No caso particular da zeólita com a estrutura MWW, esta pode ser obtida como silicato puro (ITQ-1) ou por incorporação de outros átomos na estrutura por substituição isomórfica. O método mais explorado na literatura para incorporação de heteroátomo na estrutura MWW foi desenvolvido pelo grupo liderado pelo Prof. Takashi Tatsumi para obtenção de Ti-MWW [6]. A inserção de heteroátomos na estrutura zeolítica é uma abordagem bastante utilizada para conseguir diferentes propriedades catalíticas, como por exemplo, propriedades redox. A substituição via síntese direta tem funcionado em algumas situações, entretanto, algumas estruturas necessitam condições específicas e muitas vezes

direcionadores de estrutura diferentes dos usuais [4].

O vanádio, ao lado do titânio, são heteroátomos bastante investigados na substituição isomórfica em zeólitas. Por possuir diferentes estados de oxidação, catalisadores a base de vanádio tem sido aplicado principalmente em reações de oxidação [6].

A oxidação seletiva é muito importante para o bem-estar da sociedade, uma vez que os produtos provenientes da oxidação seletiva de hidrocarbonetos representam cerca de 25% dos produtos químicos e intermediários orgânicos mais importantes utilizados na indústria. Os produtos incluem intermediários tais como acroleína, ácido acrílico, acrilonitrilo, ácido metacrílico, metil tert-butil éter, anidrido maleico, anidrido ftálico, etileno, óxido de propileno e formaldeído [7]. Este último é produzido industrialmente por oxidação catalítica de metanol, através do processo FORMOXTM, utilizando prata metálica ou mistura de óxidos de ferro e molibdênio ou óxido de vanádio.

Diante do exposto, esse trabalho investigou a obtenção de vadossilicatos com estrutura MWW por substituição isomórfica via síntese direta. Os materiais obtidos foram caracterizados por técnicas convencionais e avaliados cataliticamente frente a reação do metanol. A avaliação catalítica foi realizada *in situ* usando espectroscopia de absorção de raios X na borda do vanádio para acompanhar as mudanças na estrutura fina dos catalisadores.

2. Experimental

2.1 Síntese da V-ITQ-1

A MWW pura sílica (ITQ-1) foi obtida pelo método descrito por Cambor et al [8]. Os reagentes usados foram sílica Aerosil 200 (Evonik), hexametileneimina (HMI 99%, Sigma-Aldrich), hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamônio (TMAdaOH 25% wt. em água, Sachem) e água deionizada. A mistura reacional foi preparada seguindo a seguinte composição molar: 1 SiO_2 : 0.25 TMAdaOH : 0.31 HMI : 44 H_2O . As quantidades adequadas de água, TMAdaOH e HMI foram misturas sob agitação seguindo da adição da fonte de sílica. Essa mistura permaneceu sob agitação por 1 h em temperatura ambiente. Decorrido o tempo a mistura foi transferida para autoclaves e colocadas em estufa previamente aquecida a 150 °C. A estufa usada possui um sistema de agitação por tombamento e a velocidade de agitação usada foi em torno de 60 rpm. Decorrido o tempo de síntese as autoclaves foram resfriadas e o sólido foi recuperado e lavado com água deionizada em um sistema de filtração a

vácuo. As amostras foram secas ao ar em temperatura ambiente durante 24 h e seguiram para a etapa de caracterização. As amostras contendo vanádio foram sintetizadas nas razões Si/V de 30 e 60 usando VCl_3 . A preparação da mistura reacional das amostras contendo vanádio foi realizada em atmosfera de nitrogênio usando uma glove box, para prevenir a oxidação da fonte de vanádio. A composição e condições de síntese são mesmas descritas para estrutura ITQ-1.

2.2 Caracterização e Avaliação Catalítica

A identificação das amostras foi realizada por difratometria de Raios X usando um equipamento X'Pert Pro PANalytical diffractometer com radiação $CuK\alpha$, uma velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e um passo de 0.02° . Os espectros de UV-Vis em refletância difusa foram obtidos usando um equipamento Varian Cary 5000 spectrometer. Análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer TGA7, as amostras foram aquecidas com uma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ sob um fluxo de ar sintético até 800°C . As imagens de MEV foram obtidas usando o equipamento Hitachi S-3000N, as amostras foram depositadas em fitas de carbono e levadas ao microscópico para a análise. A análise química foi obtida por EDS usando o mesmo microscópio onde foram realizadas as imagens de MEV. Os resultados apresentados são uma média de pelo menos 5 medidas em diferentes regiões da amostra.

Os experimentos *in situ* XAS foram realizados no sincrotron SOLEIL (Paris, França) na linha de luz ROCK (Rocking Optics for Chemical Kinetics). Os materiais obtidos com vanádio foram investigados via XAS resolvidos no tempo na borda K do vanádio (5465 eV). Antes do teste catalítico o material foi calcinado em atmosfera de ar sintético a 600°C por 3 h. O teste catalítico foi realizado borbulhando He em um saturador com metanol a 50°C usando o fluxo total de $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, sob pressão atmosférica. Os catalisadores foram avaliados em atmosfera inerte (He) por um tempo de 30 min, seguido de uma etapa de reoxidação do catalisador e uma segunda reação catalítica. Os produtos da reação foram acompanhados por espectroscopia de massas acoplado diretamente na saída do reator.

3. Resultados e Discussão

Inicialmente foi investigado do efeito do tempo de síntese para a obtenção da ITQ-1 (pura sílica MWW). Os difratogramas das amostras obtidas após 3, 7 e 9 dias de síntese estão apresentadas na Figura 1.

Pode-se observar que em apenas 3 dias de síntese a estrutura MWW é obtida sem a presença de contaminações por outras fases zeolíticas [8]. Após

5 dias é observado um leve aumento na intensidade dos picos de difração e essa tendência não é observada para o tempo de 9 dias de síntese, mostrando que o tempo de 7 dias é adequado para obtenção da fase MWW bem cristalizada.

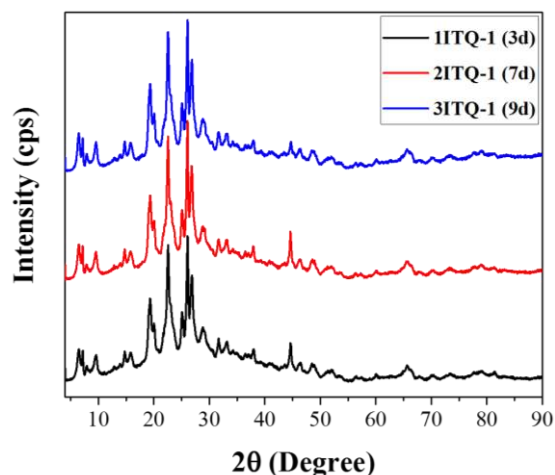


Figura 1. DRX para amostras ITQ-1 pura sílica com diferentes tempos de síntese.

Na Figura 2 estão apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas com razão Si/V = 30 e 60. As amostras apresentaram um padrão de difração típico da estrutura MWW, sem identificação de impurezas ou fases zeolíticas secundárias.

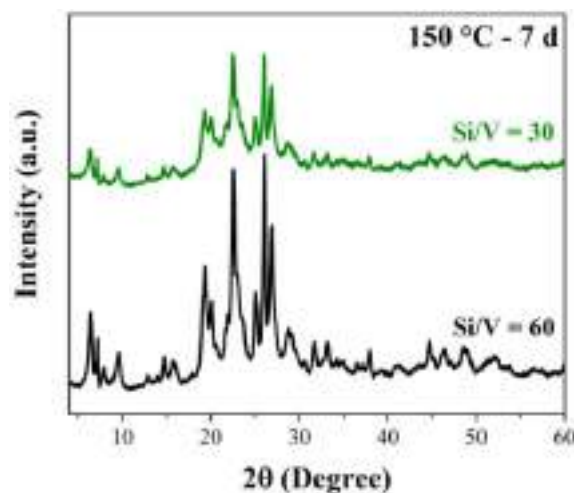


Figura 2. DRX para amostras V-ITQ-1 obtidas com razão Si/V = 30 e 60.

O método de síntese da ITQ-1 é também eficiente para a inserção de vanádio na estrutura MWW. Isso está relacionado ao efeito cooperativo entre os direcionadores orgânicos de estrutura HMI e TMAOH [8].

As amostras contendo vanádio foram caracterizadas por DR-UV-Vis e os resultados estão apresentados na Figura 3. Pode-se observar

claramente a influência da quantidade de vanádio na intensidade das bandas de absorção.

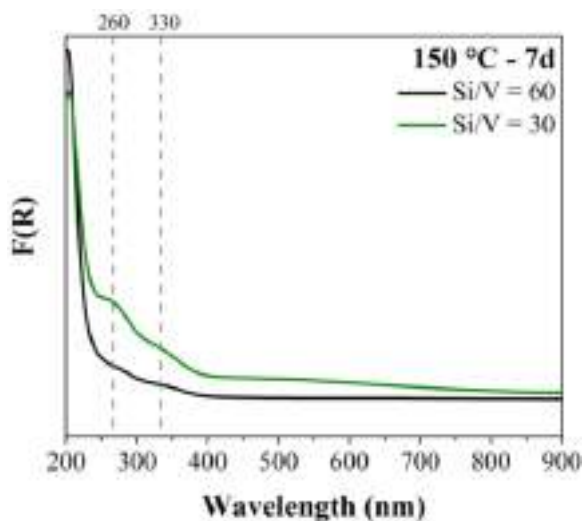


Figura 3. DR-UV-Vis para amostras V-ITQ-1 obtidas com razão Si/V = 30 e 60.

As bandas observadas na região abaixo de 500 nm que são relativas as transferências de carga (CT) do oxigênio para o metal [9, 10]. De acordo com a literatura, as bandas em torno de 260 e 330 nm indicam a presença de V em estrutura tetraédrica, alguns autores descrevem como sendo espécies do tipo $(\text{SiO})_3\text{V}=\text{O}$ (ou $(\text{SiO})_2(\text{OH})\text{V}=\text{O}$) localizada na estrutura zeolítica [10, 11].

Os espectros de RMN de ^{29}Si estão apresentados na Figura 4.

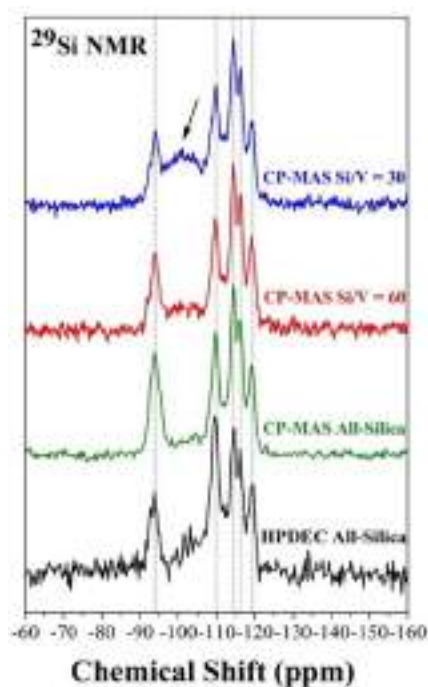


Figura 4. ^{29}Si RMN da ITQ-1 (pura sílica) e V-ITQ-1 obtida com razão Si/V = 30 e 60.

Quatro sinais de ressonância podem ser distinguidos em -119, -116, -114 e 110 ppm, que também foram observados em materiais ITQ-1 pura sílica. Esses sinais são atribuídos a sítios Q^4 correspondentes a Si em diferentes sítios cristalográficos [8]. A banda intensa observada em -93 ppm é atribuída a configurações Q^2 correspondentes a $=\text{Si}(\text{OH})_2$ [8, 12]. Com a adição de vanádio ao gel de síntese, uma nova banda em torno de -103 ppm é detectada, (indicada por uma flecha), que pode ser atribuída a ambientes Q^4 em que um átomo de Si seria ligado a V em ligações Si-O-V com a configuração $(\text{Si}(\text{3Si},1\text{V}))$ [13, 14]. Esta é uma evidência adicional de que o vanádio é incorporado eficientemente na estrutura da zeólita.

A avaliação catalítica foi realizada na linha ROCK do sincrotron Soleil, Paris. O catalisador com maior quantidade de vanádio (Si/V = 30) foi avaliado frente a reação do metanol e os resultados da primeira reação estão apresentados na Figura 5.

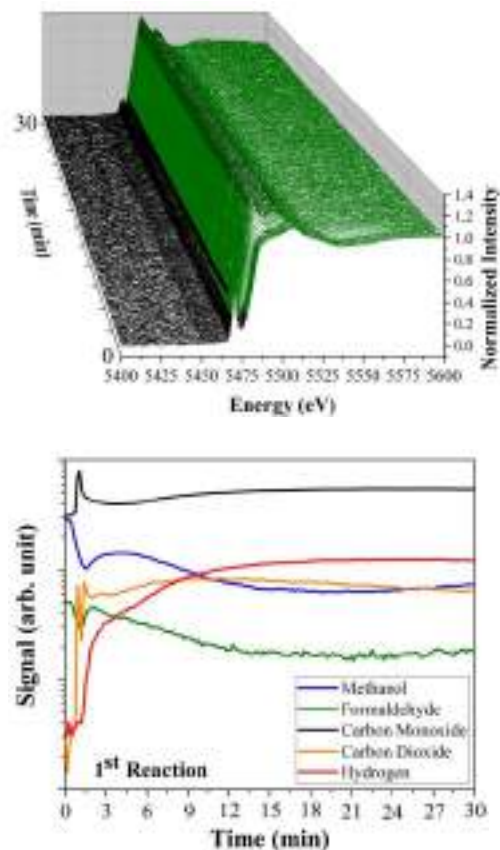


Figura 5. Espectros de XANES coletados na borda K do vanádio durante a 1ª reação do metanol a 350 °C (acima) e espectro de massas dos produtos analisados na saída do reator (abaixo).

O espectro inicial da amostra apresenta um perfil característico de compostos contendo vanádio com estado de oxidação 5 [15]. Nos minutos iniciais da

reação é possível observar uma mudança progressiva no perfil do espectro de absorção. Pode-se observar a redução do V^{5+} para V^{4+} nos momentos iniciais da reação. Paralelamente, acompanhando os espectros de massas, observamos que a etapa de redução do catalisador coincide com a formação bastante pronunciada de H_2 e CO . Essa reação é bastante conhecida na literatura como decomposição do metanol ou desidrogenação oxidativa do metanol [16].

De acordo com a literatura, inicialmente observa-se uma absorção mais intensa da pré-borda (transição $1s \rightarrow 3d$) que é característico de compostos contendo V^{5+} . As transições $1s \rightarrow 4p$ da borda de absorção também apresentam um perfil típico de vanádio com elevado estado de oxidação. Quando se inicia a reação, pode-se observar uma diminuição rápida na intensidade das transições $1s \rightarrow 3d$ e mudanças bastante pronunciadas na posição e intensidade das transições $1s \rightarrow 4p$ [15].

A Figura 6 mostra a etapa de oxidação acompanhada por XAS e espectrometria de massas.

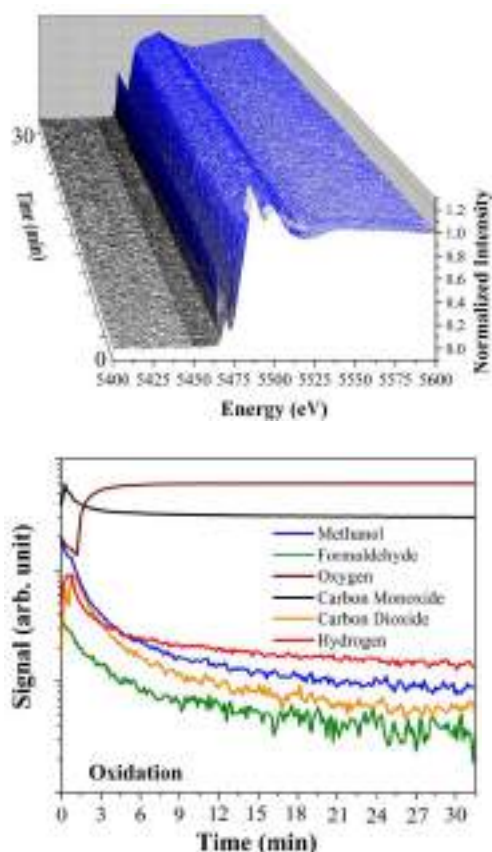


Figura 6. Espectros de XANES coletados na borda K do vanádio durante a oxidação (acima) e espectro de massas dos produtos analisados na saída do reator (abaixo).

Após 30 min de reação a atmosfera foi trocada

por uma mistura de 10% de O_2 em He e a amostra permaneceu sob essa condição por 30 min. Os resultados mostram o processo inverso ao observado no início da reação. Quando a amostra é submetida a atmosfera oxidante podemos observar um aumento da pré-borda de absorção, como também mudanças nas transições $1s \rightarrow 4p$ da borda de absorção [15]. Rapidamente o perfil do espectro retorna à condição inicial observada antes da reação.

Na Figura 7 estão apresentados os resultados de XAS e espectrometria de massa para a 2ª reação, após a oxidação da amostra.

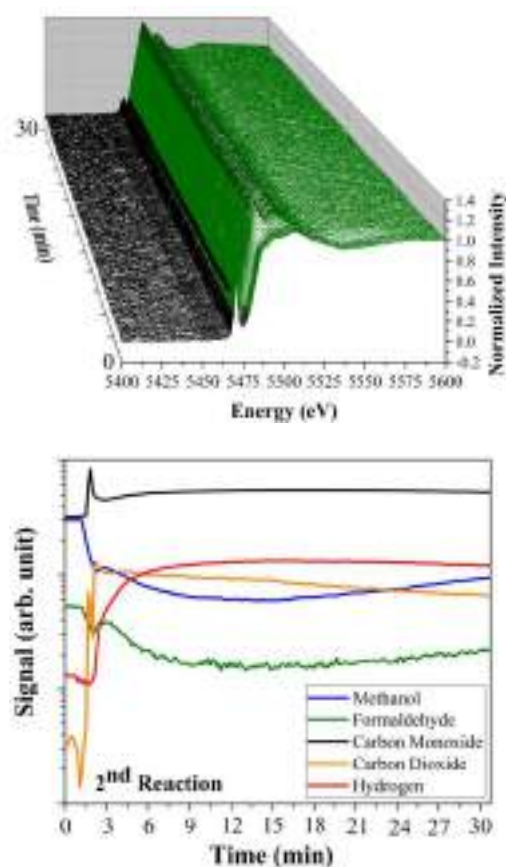


Figura 7. Espectros de XANES coletados na borda K do vanádio durante a 2ª reação do metanol a $350\text{ }^\circ\text{C}$ (acima) e espectro de massas dos produtos analisados na saída do reator (abaixo).

Nos resultados apresentados na Figura 7 observamos que a amostra apresentou um comportamento bastante semelhante ao da 1ª reação. Foram observadas as mesmas mudanças tanto nas transições $1s \rightarrow 3d$ da pré-borda como nas transições $1s \rightarrow 4p$ da borda de absorção [15]. O resultado de espectrometria de massas é bastante similar ao obtido na primeira reação, com uma elevada produção de H_2 . Esse resultado mostra que o sítio catalítico de vanádio é estável e pode ser

regenerado submetendo a amostra a uma atmosfera de reação.

4. Conclusões

Conforme mostrado neste estudo, os vanadosilicatos com estrutura MWW foram obtidos usando uma montagem cooperativa entre os modelos orgânicos TMAdaOH e HMI. Utilizando apenas TMAdaOH como modelo, obteve-se um silicato lamelar desconhecido. Além disso, a fonte de vanádio do estado de oxidação baixa (VCl_3) e a preparação sob atmosfera inerte são necessárias para assegurar a incorporação de vanádio. A espectroscopia DR-UV-Vis revelou dois sítios tetraédrico vanádio: um sítio mais distorcido (260 nm) e menos distorcido (330 nm). Observou-se uma ligeira absorção na faixa de 500 e 700 nm, indicando que uma pequena quantidade de V^{3+} permanece na amostra depois de seca. Os resultados de RMN de ^{29}Si indicaram a alta semelhança estrutural entre ITQ-1 e as amostras de vanadosilicato. A banda em torno de -103 ppm atribuída aos ambientes (Si (3Si, 1V) é outra evidência de que o vanádio foi incorporado de forma eficiente na estrutura de MWW.

A amostra com Si/V = 30 foi caracterizada por XAS durante a reação o metanol e acompanhada por espectrometria de massas. No início da reação, foi visto por XAS que a amostra está completamente oxidada com sítios V^{5+} isolados em simetria Td. Ao entrar em contato com metanol, os sítios de vanádio começam a se reduzir rapidamente passando a V^{4+} . A redução do estado de oxidação do vanádio é acompanhada de uma formação bastante pronunciada de H_2 , desidrogenação oxidativa do metanol. Foi realizado além da reação um ciclo de oxidação para avaliar a capacidade de regeneração e atividade do catalisador. Após a completa oxidação, a amostra foi submetida a uma nova reação, e apresentou um comportamento bastante semelhante ao primeiro ciclo de reação. Isso mostra além do caráter redox das espécies de vanádio como também a capacidade de regeneração do sítio catalítico, que permanece ativo durante a segunda avaliação catalítica.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro pela concessão das bolsas, Nº 2014/11952-5 e 2015/25850-2, pela Fundação de Pesquisa de São Paulo (FAPESP). Este trabalho foi apoiado French National Research Agency (ANR) como parte do programa "Investissements d'Avenir" (ANR-10-

EQPX-45. Os autores agradecem aos comitês SOLEIL pelo tempo de feixe disponível na ROCK beamline (ID da proposta 20160946).

6. Referências

- [1] F. J. Luna, U. Schuchardt, *Quim. Nova* 24 (2001) 885-892.
- [2] M. Guisnet, F. R. Ribeiro, *Zeólitos: Um Nanomundo Ao Serviço Da Catálise*; Fundação Calouste Gulbenkian, Portugal, 2004.
- [3] K. Tanabe, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A Gen.* 181 (1999) 339-434.
- [4] F. S. O. Ramos, M. K. Pietre, H. O. Pastore, *RSC Adv.* 3 (2013) 2084-2111.
- [5] S. L. Lawton, M. E. Leonowicz, R. D. Partridge, P. Chu, M. K. Rubin. *Micropor. and Mesopor. Mater.* 23 (1998) 109-117.
- [6] T. Tatsumi; P. Wu; K. Tsuji, U.S. Patent 7 326 401 B2, 2008.
- [7] N. Mizuno, *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [8] M. A. Camblor; A. Corma; M. J. Días-Cabañas; C. Baerlocher, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 44-51.
- [9] G. Centi; S. Perathoner; F. Trifiró; A. Aboukais; C. F. Aissi; M. Gueltou, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 2617-2629.
- [10] T. Sen; V. Ramaswamy; S. Ganapathy; P. R. Rajamohanam; S. Sivasanker, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3809-3817.
- [11] P. Selvam; S. E. Dapurkar, *J. Catal.* 229 (2005) 64-71.
- [12] M. Hunger, S. Ernst, J. Weitkamp, *Zeolites* 15 (1995) 188-192.
- [13] S. Maheshwari, E. Jordan, S. Kumar, F. S. Bates, R. L. Penn, D. F. Shantz, M. Tsapatsis, *J. Am. Chem. Soc.* 4 (2008) 1507-1516.
- [14] W. Kolodziejwski, C. Zicovich-Wilson, C. Corell, J. Pérez-Pariente, A. Corma, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7002-7008.
- [15] J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, D. H. Maylotte, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 5596-5610.
- [16] M. Engeser, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J* 11 (2005) 5975-5987.

DECOMPOSIÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO PARA A PRODUÇÃO DE HIDRÔGENIO USANDO CATALISADORES METÁLICOS SUPORTADOS.

Maria H. Brijaldo^{a,b,*}, Elias G. Oliveira^c, Alexander E. Caytuelo^c, Harold R. Vergara^b, Hugo Rojas^b, Fabio B. Passos^c.

^a Grupo de investigación en Gestión Administrativa y Empresarial Sostenible-GIGAS/Escuela de Ciencias Administrativas y Económicas/Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia.

^b Grupo de Catálisis-GC-UPTC/Escuela de Ciencias Químicas/Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia.

^c Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise-RECAT/Departamento de Engenharia Química e de Petróleo/Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil.

*E-mail: maria.brijaldo@uptc.edu.co

Resumo

Pesquisou-se a reação de decomposição de ácido acético para a produção de hidrôgenio com os catalisadores Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃. Esses sistemas foram caracterizados antes e depois da reação. Os catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃ apresentaram os maiores níveis de seletividade de H₂, sendo que Pt/Al₂O₃ apresentou 51,3% a 973 K. Esse comportamento foi influenciado pela alta dispersão e o menor tamanho de partícula, assim como adsorção dissociativa de ácido acético (espécies acetato, acilo, e acetil). Por outro lado, os catalisadores Ni/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃ exibiram menor seletividade de hidrôgenio, mas, apresentaram melhor estabilidade durante o tempo de reação a 973 K. Todos os catalisadores mostraram acúmulo de carbono depois da reação. Os depósitos de carbono na decomposição de ácido acético foram uma mistura de carbono ordenado e desordenado, levando a formação de filamentos de carbono nos catalisadores Pd/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃, entretanto, sobre o sistema Ni/Al₂O₃ se detectou formação de nanotubos de carbono.

Palavras chave: Hidrôgenio, bio-óleo, decomposição, metal, biomassa.

Abstract

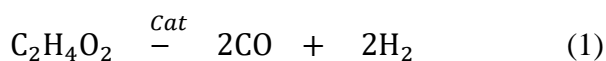
Acetic acid decomposition to produce hydrogen over Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃ catalysts was investigated. The catalysts before and after reaction were characterized. Pd/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ catalysts showed higher levels of hydrogen selectivity, with Pt/Al₂O₃ showing a hydrogen selectivity of 51.3% at 973 K. This behavior was influenced by the high dispersion and small particle size of Pt as well as the dissociative adsorption of acetic acid (acetate, acyl and acetyl species) as exhibited by Pt/Al₂O₃ catalyst. On the other hand, Ni/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃ presented low selectivity to hydrogen. However, these catalysts exhibited better stability during the reaction (973 K). All catalysts evidenced carbon accumulation. Deposited carbon on catalysts in acetic acid decomposition was a mixture of ordered and disordered carbon species, leading to formation of carbon filaments on Pd/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃ and of carbon nanotubes on Ni/Al₂O₃.

Keywords: Hydrogen, bio-oil, decomposition, metal, biomass.

1. Introdução

O crescimento populacional e a expansão da indústria no mundo têm causado um aumento na demanda global de energia. Atualmente, a energia é produzida principalmente a partir de combustíveis fósseis e grandes quantidades de CO₂ são emitidas, contribuindo para o efeito estufa. Nesse contexto, fontes de energia alternativas são necessárias para diminuir as emissões de poluentes e a degradação da natureza. A biomassa lignocelulósica tem sido proposta como uma matéria-prima alternativa. Dentre os processos de conversão da biomassa encontra-se a pirólise, que consiste na decomposição térmica do material orgânico sem oxigênio. Neste processo, obtém-se uma mistura de gases constituída, principalmente, por CO, CO₂, hidrocarbonetos, bio-óleo e carvão vegetal. O bio-óleo é uma mistura de água e compostos oxigenados entre os quais destacam-se ácidos, alcoóis, aldeídos, ésteres, cetonas, fenóis, guaiacol, açúcares, furanos e outros [1]. Nos últimos anos, a transformação do bio-óleo por processos catalíticos em hidrogênio tem ganhado muito interesse. Mas, devido à grande complexidade do bio-óleo, tem-se escolhido moléculas modelo ou componentes individuais a fim de estabelecer correlações de atividade-estrutura no processo de formação de hidrogênio. Além disso, o mecanismo de produção de H₂ não tem sido suficientemente elucidado, fato que tem impedido o desenvolvimento de catalisadores eficientes e estáveis. O hidrogênio tem um significativo potencial para ser o novo vetor de energia do mundo, permitindo a produção tanto limpa quanto eficaz de energia e calor a partir de uma variedade de fontes de energia primária (biomassa) a qual pode ser usada em motores de combustão e células a combustível [2].

Assim, nesta pesquisa se propõe a decomposição do ácido acético (CH₃COOH) como molécula modelo do bio-óleo para a produção de hidrogênio [3] sobre diferentes catalisadores metálicos suportados.



O ácido acético é um dos principais componentes do bio-óleo (até 19%). A decomposição catalítica de ácido acético é uma reação que pode ocorrer durante a transformação do bio-óleo e poderia atingir um elevado rendimento de hidrogênio, porém, tem recebido pouca atenção. No entanto, o aprofundamento nesta área pode levar a um melhor entendimento e aperfeiçoamento da conversão do bio-óleo. Em geral, a decomposição de compostos oxigenados é produzida através da quebra das

ligações carbono-carbono, carbono-hidrogênio e carbono-oxigênio, levando à formação de monóxido de carbono e hidrogênio. Os metais nobres e metais de transição são os mais utilizados, por apresentarem altas atividades e seletividade para a quebra das ligações C-C, C-H e C-O. Contudo, a obtenção de hidrogênio resulta em um desafio em termos de seletividade, já que pode ocorrer formação dos alcanos, especialmente, metano, alcoóis, aldeídos e/ou carbono [4]. Dessa forma, é preciso sintetizar catalisadores altamente ativos e seletivos para a formação de hidrogênio.

Esta pesquisa tem como propósito estudar os catalisadores Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ na decomposição do ácido acético com vista a produção de hidrogênio, analisando o efeito do metal. Todos os sistemas foram preparados, caracterizados e avaliados na reação.

2. Experimental

2.1. Preparação dos catalisadores

Todos os catalisadores foram preparados com 1% em peso da fase ativa utilizando o método de impregnação seca. Os sais precursores foram Pd(NO₃)₂·2H₂O, H₂PtCl₆·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O e Co(NO₃)₂·6H₂O. Os sólidos impregnados foram secos a 383 K durante 20h e foram calcinados a 773 K por 2h. Previamente às análises de caracterização, os catalisadores foram reduzidos com hidrogênio (30 mL/min) a 773 K (Pt e Pd) e 973 K (Co e Ni) durante 2 h, então, aquecidos até 1073 K sob vazão de hélio (30 mL/min) por 30 min. Depois, foram resfriados a temperatura ambiente e posteriormente, passivados a temperatura de nitrogênio líquido com uma mistura de 1% O₂/He.

2.2. Caracterização dos catalisadores

As análises de quimissorção de H₂ foram feitas no equipamento Micromeritics ASAP 2010C. Para os catalisadores Pt/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ foram realizadas a 308 K. Para o catalisador Pd/Al₂O₃ a análise foi realizada a 373 K com o intuito de evitar a formação de hidretos de paládio (β-PdH₂). No caso do catalisador Co/Al₂O₃, a análise foi efetuada a 353 K, já que a quimissorção sobre o Co tem uma energia de ativação alta, o que torna a sua adsorção ativada, uma vez que as limitações cinéticas, geralmente, não permitem que a máxima adsorção de hidrogênio seja alcançada a temperatura ambiente.

Os catalisadores também foram analisados mediante espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS). Utilizou-se o equipamento Thermo

Scientific modelo Escalab 250 XI (Al K α 1486,6 eV). As medições foram realizadas a temperatura ambiente. O analisador foi operado com passo de energia de 25 eV e tamanho de passo de 0,05 eV. A pressão da câmara de análise foi $6,3 \times 10^{-8}$ mBar e utilizou-se "Ar⁺-etching" para tentar quebrar o filme de oxigênio criado durante o processo de passivação dos catalisadores. Todos os espectros foram calibrados usando o pico de C1s a 284,6 eV e o tipo de background Shirley.

Também foram realizadas reações de decomposição de ácido acético *in situ* seguido por DRIFTS nas temperaturas de 303, 373, 473, 573 e 673 K. Antes da decomposição de ácido acético, os catalisadores passivados foram secos a 523 K com He durante 30 min e foram, novamente, reduzidos com H₂ a 673 K para eliminar a camada de óxido formada durante a etapa de passivação. A célula foi mantida por 15 min em cada temperatura e foi obtido um interferograma desde 673 a 303 K. Em seguida, passou-se uma mistura de ácido acético/hélio, a qual foi obtida passando-se uma vazão de He através de um saturador contendo ácido acético a 315 K e começou-se a aumentar a temperatura até 673 K e obtendo-se um espectro em cada uma.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em um equipamento FETEM, JEM- 2100F (200 kV) para determinar o tamanho de partícula dos catalisadores. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas no equipamento JEOL JSM- 7100F (5-30 kV) para conhecer o tipo de carbono presente nos catalisadores após reação.

As análises de termogravimetria foram realizadas usando o equipamento Shimadzu-60H. As amostras foram pesadas e secas a 473 K com uma corrente de He (30 mL/min) durante 30 minutos, e resfriadas até a temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram pesadas novamente e a temperatura foi elevada até 1200 K (10 K/min) com uma vazão contínua de He (30 mL/min)

2.3. Reações de decomposição de ácido acético

Todos os testes catalíticos foram realizados em fase gasosa em um reator de fluxo contínuo à pressão atmosférica. Antes das reações, os catalisadores foram secos em He por 30 min, então, resfriados a temperatura ambiente e reduzidos *in situ* sob uma vazão de H₂ (30 mL/min) em temperaturas de 773 K (Pd e Pt) e 973 K (Co e Ni) por 2 h. O reagente foi alimentado ao reator borbulhando-se He através de um saturador contendo ácido acético a 315 K. O ácido acético foi previamente saturado com He por 2 h. As reações

foram feitas em condição isotérmica a 673 K e 973 K durante 13 h. A vazão total de entrada foi de 100 mL/min, consistindo em 5% de ácido acético e 95% de hélio. O reagente e os produtos foram analisados em um cromatógrafo de fase gasosa (Varian 3400) equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e duas colunas capilares instaladas em série: Carboxen 1010 plot e Porabond Q.

3. Resultados e discussão

Nos resultados da quimissorção de hidrogênio notou-se que o sistema Pt/Al₂O₃ apresentou a maior dispersão dentre todos os catalisadores (0,71), seguido pelo Co/Al₂O₃ (0,35) e Ni/Al₂O₃ (0,29), enquanto o catalisador Pd/Al₂O₃ apresentou a menor dispersão (0,16). Os tamanhos de partícula para os catalisadores metálicos suportados são apresentados na tabela 1. Pt/Al₂O₃ apresentou um tamanho de 1,7 nm. Esse comportamento concorda com a alta dispersão obtida pela quimissorção de H₂. Entretanto Pd/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃ mostraram tamanhos maiores. Esse fato pode estar relacionado com a formação de aglomerados ou *clusters*. Adicionalmente, os tamanhos de partícula também foram determinados por quimissorção, os quais foram similares aos obtidos por TEM.

Tabela 1. Tamanho de partícula por TEM e quimissorção de H₂.

| Catalisador | Tamanho de partícula (nm) TEM | Tamanho de partícula (nm) Quim. H ₂ |
|-----------------------------------|-------------------------------|--|
| Pt/Al ₂ O ₃ | 1.7 | 1.4 |
| Pd/Al ₂ O ₃ | 3.3 | 2.7* |
| Ni/Al ₂ O ₃ | 3.8 | 3.4 |
| Co/Al ₂ O ₃ | 4.0 | 2.9 |

a* A partir da quimissorção de CO

Observa-se nos perfis dos catalisadores Pd/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃ contribuições relacionadas com seus respectivos óxidos (Fig. 1). A presença desses sinais é atribuída à formação de uma monocamada de óxido criada durante o processo de passivação dos catalisadores [3-4]. No caso do Pt/Al₂O₃, foi possível observar somente o pico de Pt 4f_{7/2} (71,7 eV) que corresponde a Pt⁰, já que o sinal de Al 2p se sobrepõe com os sinais de Pt 4f [5]. Sinais de Pt 4d não foram observados. Para o catalisador Pd/Al₂O₃ verificou-se a presença de Pd metálico, representado pelos picos Pd⁰ 4d_{5/2} (335,2 eV) e Pd⁰ 4d_{3/2} (341,0 eV) [4]. Além disso, os sistemas Ni/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃ apresentaram suas respectivas fases metálicas: Ni⁰ 2p_{3/2} (852,9 eV); Ni⁰ 2p_{1/2} (870,1 eV); Co⁰ 2p_{3/2} (777,7 eV) e Co⁰

$2p_{1/2}$ (795,0 eV) [6], sendo de menores intensidades que dos seus respectivos óxidos.

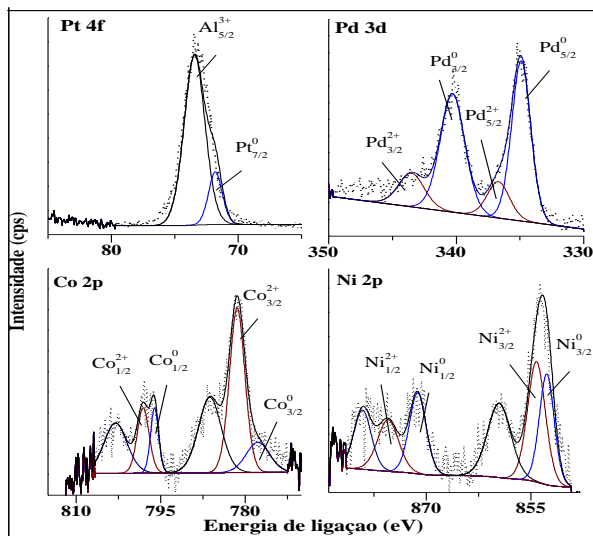


Figura 1. Espectros XPS dos catalisadores Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ passivados.

Na tabela 2 são apresentadas as diferentes relações atômicas obtidas por XPS. Observou-se que os catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃ exibiram as maiores relações atômicas (Pd/Al e Pt/Al), comparados com os sistemas Co/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃, os quais mostraram relações Co/Al e Ni/Al menores. Este comportamento indica que os catalisadores de metais nobres têm maior concentração atômica da fase ativa na superfície que os sistemas de metais de transição. As relações atômicas também foram comparadas com as relações teóricas *bulk* e como era esperado, os sistemas Pd/Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃ mostraram as maiores relações atômicas superficiais Pd/Al e Pt/Al em relação aos valores *bulk*, confirmando a maior dispersão das partículas Pd e Pt sobre a superfície dos suportes. Esse fato, concorda, de forma geral, com os resultados de TEM, onde as partículas dos metais nobres foram menores que as de Co e Ni. Embora, as correlações nem sempre foram proporcionais.

Tabela 1. Razão atômica metal/alumínio determinadas por XPS.

| Catalisador | Razão atômica (XPS) (M/Al) | Razão atômica teórica (bulk) |
|-----------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Pt/Al ₂ O ₃ | 0,038 | 0,0026 |
| Pd/Al ₂ O ₃ | 0,059 | 0,0049 |
| Co/Al ₂ O ₃ | 0,0058 | 0,0087 |
| Ni/Al ₂ O ₃ | 0,0030 | 0,0088 |

^a (M/Al) M: Pt, Pd, Co, Ni.

Na figura 3 são apresentados os espectros DRIFTS da reação de decomposição de C₂H₄O₂, coletados a diferentes temperaturas de reação para os catalisadores Ni/Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃. O comportamento do sistema Co/Al₂O₃ foi similar ao Ni/Al₂O₃ e o Pt/Al₂O₃ foi similar ao Pd/Al₂O₃, assim, neste resumo, somente se apresentam os espectros de Co/Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃. Nos espectros de Co/Al₂O₃ a temperatura ambiente se evidenciou, principalmente, a adsorção do ácido acético em forma molecular, representado pelas bandas a 1720 cm⁻¹ e 1287cm⁻¹ (vibração (C-O)gás) [7]. Porém, à medida que a temperatura aumentou, a banda de ácido acético (1720 cm⁻¹) diminuiu levemente sua intensidade e se detectou um ligeiro deslocamento para números de onda menores quando a temperatura 673 K foi alcançada (Co/Al₂O₃: 1704 cm⁻¹ e Ni/Al₂O₃: 1690 cm⁻¹). Este deslocamento pode estar relacionado com a transformação de parte do C₂H₄O₂ em espécies dissociadas. A banda a 1383 cm⁻¹, relacionada com δs(CH₃), sugere um fato análogo, a qual aumentou notavelmente com o incremento da temperatura. Em 473 e 573 K se observou uma pequena banda a 1780 cm⁻¹ atribuída à vibração (C=O) do ácido acético em estado protonado não dissociado (fase gás, adsorção física em multicamada) [7]. Também foram identificadas pequenas bandas das espécies acetatos bidentados (1550 e 1420 cm⁻¹) a partir de 373 K, atingindo a maior intensidade em 473 K para o catalisador Co/Al₂O₃ e 573 K para Ni/ Al₂O₃. Após estas temperaturas a intensidade diminui, indicando que os acetatos podem estar sendo convertidos.

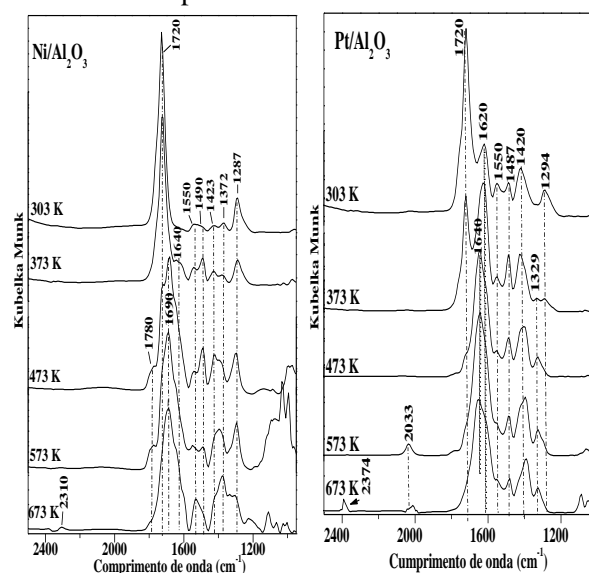


Figura 2. Espectros DRIFTS da decomposição do ácido acético a partir de 303 até 673 K.

O comportamento da decomposição de C₂H₄O₂ seguido por DRIFTS para os catalisadores de Pt/Al₂O₃ e Pd/ Al₂O₃ foi bastante diferente em relação aos sistemas Co/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃. Neles se

observa que a banda do ácido acético molecular (1720 cm^{-1}) desaparece a 473 K e as bandas a 1620 cm^{-1} e 1325 cm^{-1} , atribuídas a espécies de acetatos monodentados [8], aumentam progressivamente com a elevação da temperatura. Isto confirma que o ácido acético está efetivamente se transformando nas espécies acetatos monodentados. Diferentemente do que foi observado para o $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, nos catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se verifica, claramente, a transformação total do $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ molecular em espécies dissociadas. Também foram notadas bandas de espécies acetatos bidentadas (1550 e 1420 cm^{-1}). No catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se identificou tanto a banda do acetato assimétrico (1550 cm^{-1}) quanto simétrico (1420 cm^{-1}), no entanto, no sistema $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ prevalece a banda do acetato simétrico.

A Figura 3 apresentada a evolução da conversão de ácido acético a 673 K e 973 K . Nota-se que em 673 K o nível de conversão de ácido acético em todos os sistemas foi abaixo de 40% e se detectou produção de H_2 somente nos sistemas $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na primeira de reação. Entretanto, a 973 K , a conversão de ácido acético foi maior do que em 673 K , mas, diminuiu com o tempo de reação. Embora, os catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ exibiram os maiores níveis de conversão a 13h . O catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se manteve mais estável durante a decomposição de ácido acético. A diminuição da conversão com o tempo pode estar relacionada com a presença de carbono na superfície dos catalisadores.

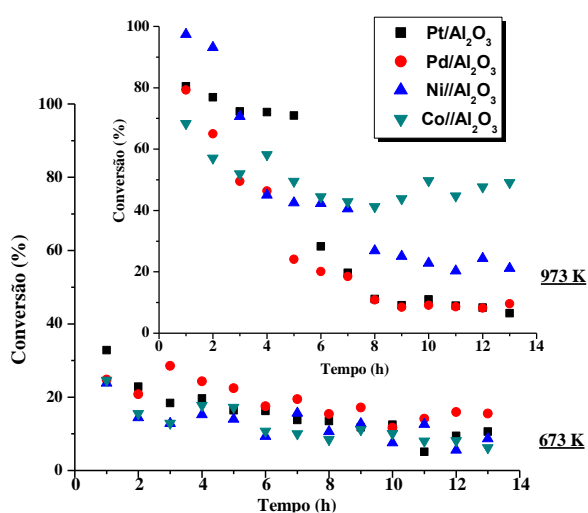


Figura 3. Decomposição de ácido acético a 673 K e 973 K . Cond. de reação: massa de catalisador: 100 mg , vazão total: $100\text{ mL}/\text{min}$ (5% $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ e 95% He),

Para os catalisadores cujas fases ativas foram metais nobres (Pt e Pd), foi evidenciado um desempenho análogo, estes apresentaram maior seletividade de H_2 em relação aqueles onde as fases ativas foram metais de transição (Co e Ni). O

catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou o maior nível de seletividade de H_2 ($51,3\%$) dentre todos os catalisadores estudados a 1h de reação.

Detectaram-se outros produtos da reação, tais como CO , CO_2 , H_2O , CH_4 e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Seus comportamentos a 1h de reação e 973 K podem ser observados na figura 4. H_2 e CO foram os principais produtos para $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esse comportamento indica que a decomposição de ácido acético em hidrôgenio é favorecida nessa temperatura. Entretanto, $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ exibiram alta produção de CO_2 e H_2O . Nestes catalisadores também foram detectados compostos que contêm H_2 , como metano e acetaldeído. A formação desses produtos está relacionada com reações de oxidação, decomposição, hidrogenação, deslocamento gás-água, reforma, boudouard entre outras [3-4]. Baseado nos resultados de DRIFTS e da avaliação catalítica foi proposto um possível mecanismo de reação para a decomposição de ácido acético (Fig. 5).

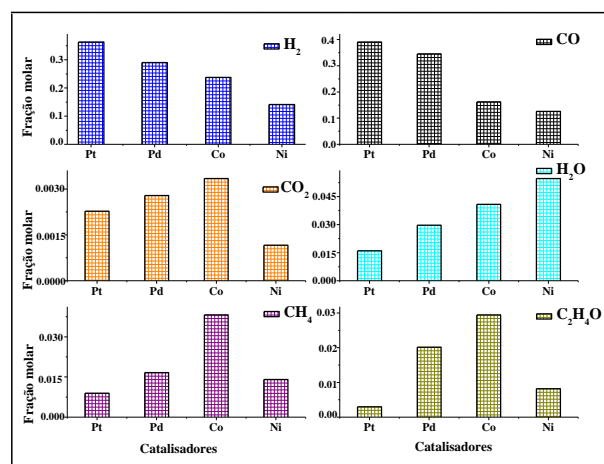


Figura 4. Distribuição de produtos na decomposição de ácido acético 973 K e 1h de reação.

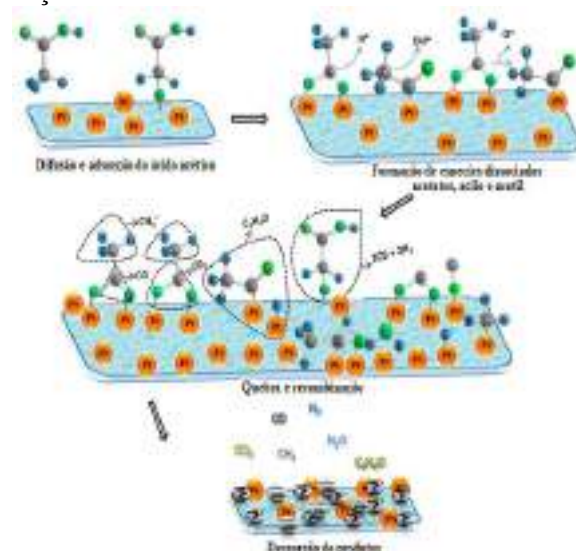


Figura 5. Possível mecanismo de reação na decomposição de ácido acético.

Uma vez terminadas as reações de decomposição de ácido acético, os catalisadores foram coletados e analisados por TEM, MEV e TGA. A partir das micrografias de MEV dos catalisadores após a reação de decomposição, encontrou-se que Pt/Al₂O₃ apresentou uma camada de carbono na superfície e Pd/Al₂O₃ exibiu a formação de filamentos de carbono-CNCs [9-10] (Fig. 6). Co/Al₂O₃ mostrou uma mistura de filamentos de carbono em forma de espiral-CNCs e Ni/Al₂O₃ apresentou a formação de nanotubos de carbono – CNTs [11-12]. TEM confirmou a presença dos depósitos de carbono na superfície dos catalisadores. Comprovou-se a formação de nanotubos de carbono sobre o catalisador Ni/Al₂O₃, sendo de paredes múltiplas (MWNT) [12].

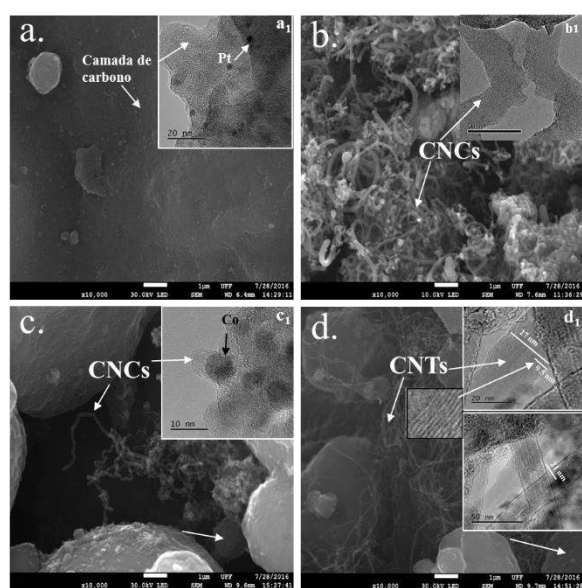


Figura 6. Micrografias–MEV e TEM dos catalisadores coletados após a decomposição de ácido acético. (a) Pt/Al₂O₃, (b) Pd/Al₂O₃, (c) Co/Al₂O₃ e (d) Ni/Al₂O₃.

A quantidade de carbono acumulada nos catalisadores foi determinada mediante termogravimetria. Encontrou-se que os sistemas Pt/Al₂O₃ e Pd/Al₂O₃ exibiram uma quantidade similar de carbono, na faixa de 300 a 400 mg C/gcat., entretanto os catalisadores Co/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ mostraram menor acúmulo de carbono, inferior a 250 mgC/gcat. Este comportamento está relacionado com o desempenho Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ nos testes de estabilidade a 973 K, pois, estes sistemas apresentaram baixo nível de conversão de ácido acético nas últimas horas da reação. O carbono depositado nas superfícies dos catalisadores pode cobrir os sítios ativos, diminuindo a possibilidade de interação reagente – fase ativa.

4. Conclusões

Catalisadores de metais nobres (Pd e Pt) suportados em Al₂O₃ são mais ativos no processo de decomposição do ácido acético e apresentam maior produção de hidrogênio em relação aos catalisadores de metais de transição suportados (Co e Ni), no início da reação. Este comportamento pode estar relacionado com a adsorção do ácido acético em forma dissociada mediante espécies acetato monodentadas e bidentadas. Os sistemas Co/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ apesar de apresentarem menores conversões de ácido acético, estes sistemas, forma mais estáveis durante o tempo da reação. Todos os catalisadores estudados apresentaram desativação devido ao acúmulo de depósitos de carbono. A natureza desses depósitos foi uma mistura de filamentos e nanotubos de carbono.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à DIN-UPTC, CNPq e CAPES.

6. Referências

1. T. Bridgwater, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86 (2006) 1755.
2. X.B. Li, S.R. Wang, Y.Y. Zhu, G.H. Yang, P.J. Zheng, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 330.
3. M.H. Brijaldo, H. Rojas, J.J. Martínez, F.B. Passos, *Journal of Catalysis*, 331 (2015) 63.
4. L.M. Esteves, M.H. Brijaldo, F.B. Passos, *Journal of Molecular catalysis*, 422 (2016) 275.
5. I.F. Liotta, A. Longo, A. Macaluso, A. Martorana, G. Pantaleo, G. Deganello, *Applied catalysis b*, 48 (2014) 133.
6. P.P. Florez-Rodriguez, A.J. Pamphile-Adrián, F.B. Passos, *Catalysis Today*, 237 (2014) 38.
7. W. Rachmady, M.A. Vannice, *Journal of catalysis*, 207 (2002) 317.
8. Z. Li; F. Calaza; F. Gao; W. Tysoe, *Surface Science*, 601 (2007) 1351.
9. M. Hikita, R.L. Bradford, K. Lafdi, *Crystals*, 4 (2014) 466.
10. S. Yang, X. Chen, S. Motojima, *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 2152.
11. M. Zhang, Y. Nakayama, L. Pan, *Journal of Applied Physics*, 39 (2000) 1242.
12. D. Li, L. Pan, J. Qian, D. Liu, *Carbon*, 18 (2010) 170.

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Ni/La-Al₂O₃ PARA LA METANACIÓN DE CO₂

Oihana Amorrortu^{a,*}, Nerea Sánchez, Mario Montes^a, Oihane Sanz^a

Dpto. Química Aplicada/Facultad de Química/Universidad del País Vasco (UPV/EHU), San Sebastián, España

**E-mail: oihanaamorrortu@gmail.com*

Resumen

Se sintetizaron catalizadores Ni/La-Al₂O₃, mediante un método capaz de adaptarse a la preparación de catalizadores estructurados usando el denominado “todo en uno”, para su uso en la reacción de metanación del CO₂. Se estudió la influencia del contenido níquel empleada y del uso de un aditivo, el poli(vinil alcohol) (PVA) habitual en el método “todo en uno”. Los catalizadores en polvo, fueron caracterizados mediante las técnicas de fisisorción de N₂, quimisorción de CO y reducción a temperatura programada con H₂. Asimismo, se evaluó su actividad catalítica en un reactor tubular de lecho fijo. De este modo, se observó que la actividad mejora hasta llegar al 13 % de contenido en Ni cuando no se añade PVA. Al realizar el ensayo con catalizadores preparados con PVA se consiguen partículas más pequeñas de fase activa, logrando tener una dispersión mayor y una mayor superficie metálica por gramo de catalizador. De esta manera, se consigue mejorar la actividad del catalizador.

Palabras clave: metanación CO₂, níquel, alúmina, poli(vinil alcohol).

Abstract

Ni/La-Al₂O₃ catalysts were prepared for use in the CO₂ methanation reaction, by a method capable of adapting to the preparation of structured catalysts, using the so-called "all in one". The influence of the nickel content used and the use of an additive, the poly(vinyl alcohol) (PVA) usual in the "all in one" method, was studied. The powder catalysts were characterized by N₂ physisorption, CO chemisorption and temperature reduction programmed with H₂. The catalytic activity was evaluated in a fixed-bed tubular reactor. In this way, it was observed that the activity improves up to 13% of Ni content when PVA is not added. When carrying out the test with catalysts prepared with PVA, smaller particles of active phase are obtained, achieving a greater dispersion and a greater metal surface per gram of catalyst as the Ni content increases. In this way, the activity of the catalyst is improved.

Keywords: CO₂ methanation, nickel, alumina, poly(vinyl alcohol).

1. Introducción

Actualmente, las emisiones de dióxido de carbono siguen siendo motivo de preocupación. Existen múltiples propuestas que tienen como objetivo reducir el impacto ambiental que esto puede generar.

Las principales estrategias se centran en la disminución de la generación de gases de efecto invernadero (GHG), donde se incluye el dióxido de carbono, CO₂ [1]. Pero existe una alternativa, como la utilización de éste en la generación de nuevos productos químicos o materiales útiles en la industria [2].

En concreto, la obtención de metano a partir de CO₂, además de un proceso con el que evitar la emisión de CO₂, es una forma de producir energía química almacenable. Esta reacción, también denominada reacción de Sabatier, forma parte del denominado proceso “Power-to-Gas” [3-5] (Figura 1).

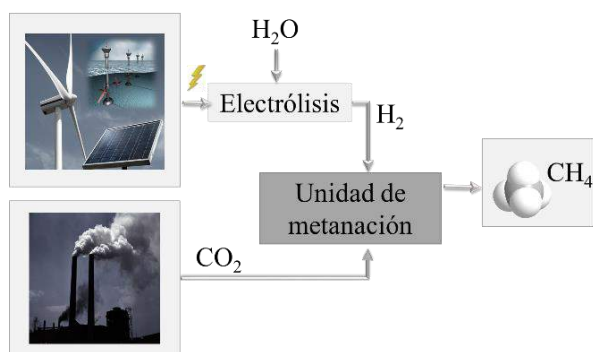
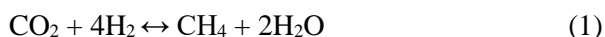


Figura 1. Esquema general del proceso “Power-to-Gas”.

En el proceso “Power-to-gas”, la energía eléctrica proveniente de fuentes de energía renovables, se utiliza para producir el hidrógeno necesario para que tenga lugar la hidrogenación del CO₂ (1) [6]. Por otro lado, el CO₂ se puede obtener, entre otros de plantas de combustible fósiles, biomasa, procesos industriales y el aire.



La reacción de Sabatier, es una combinación de la reacción “reverse water gas shift”, RWGS (2), y la posterior metanación del monóxido de carbono, CO (3). La selectividad del CH₄ varía en función de parámetros como el catalizador y las condiciones de reacción.



Debido a que la reacción (1) es exotérmica ($\Delta H_{\text{R}}^{25\text{ }^\circ\text{C}} = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$) [6], está favorecida termodinámicamente a bajas temperaturas, pero

impedida cinéticamente [7]. Por ello, es necesario el uso de un catalizador.

Debido al bajo coste y la buena actividad que muestran [8], los catalizadores de Ni han sido los más estudiados, en concreto el sistema níquel alúmina, Ni/Al₂O₃ [9]. El principal problema de los catalizadores basados en Ni es la posibilidad de sinterizado y desactivación del catalizador por depósito de carbón [7,10]. Por ello, es importante seleccionar las condiciones de reacción óptimas. Por su parte, la alúmina, Al₂O₃, es ampliamente utilizada como soporte, debido a su bajo costo de producción, aunado a un área específica alta, causando además de una alta dispersión metálica.

Como se ha mencionado anteriormente, la reacción de metanación del CO₂ es una reacción altamente exotérmica, esto hace que el rendimiento de la fase de Ni (o de cualquier otro metal) sobre un soporte de óxido de baja conductividad térmica, sea extremadamente dependiente del diseño del reactor. Si el calor producido por la hidrogenación de CO₂ no se extrae de la zona de reacción correctamente, y/o no se distribuye eficazmente por el lecho catalítico (reactor isotérmico), se puede provocar un aumento de temperatura (puntos calientes) que es perjudicial para el uso eficiente del material catalítico a lo largo del lecho. Además, aunque las altas temperaturas aumentan la velocidad de reacción, en general, el rendimiento a metano alcanzable está termodinámicamente limitado [6], favoreciéndose la formación de CO.

En este sentido, actualmente, se están realizando importantes esfuerzos para superar las limitaciones de transferencia de calor que se encuentran en las reacciones fuertemente exotérmicas mediante el uso de reactores estructurados [11].

Una de las maneras más simples de obtener reactores catalíticos estructurados es recubrir con una capa fina de catalizador un sustrato estructurado (monolito, espuma, malla o microreactor). El método de preparación que se va a desarrollar en este trabajo es el conocido como método “todo en uno” que consiste en una impregnación húmeda simultánea con el recubrimiento por inmersión (washcoating) que permite en un único paso la preparación del catalizador (impregnación de la alúmina) y el recubrimiento por inmersión de los sustratos estructurados [11]. Por tanto, la suspensión del catalizador incluye además de la alúmina, el agua y el precursor de Ni, diferentes aditivos para adecuar la reología de la suspensión y promover la adherencia con el sustrato metálico. Este método de preparación de catalizadores estructurados evita la segunda calcinación del catalizador que sería

necesaria si partimos de una suspensión con un catalizador previamente sintetizado. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de los aditivos, y en particular del poli(vinil alcohol) (PVA) y la alúmina coloidal, en la interacción metal-soporte para preparar catalizadores activos en la hidrogenación de CO₂.

2. Experimental

2.1. Preparación del catalizador

Se sintetizaron catalizadores de Ni soportados en La-Al₂O₃ (alúmina estabilizada con lanatano) empleando el método “todo en uno”. Para el estudio se prepararon catalizadores con diferentes contenidos de Ni (4-17 %).

El método de preparación de los catalizadores de Ni/La-Al₂O₃ fue el siguiente. Bajo agitación continua, se disolvieron en agua destilada (200 g) diferentes proporciones de la sal precursora, nitrato de níquel hexahidratado, (Sigma-Aldrich), tras lo cual se añadió lentamente el soporte, 10,6 g de La-Al₂O₃ (Spheralite SC505 estabilizada con 3 % de La por impregnación seca), que fue previamente calcinada en la mufla a 500 °C durante 2 h. Posteriormente, se añadieron 1,6 g de alúmina coloidal (Nyacol Al20 Nano Technologies, Inc.), y una vez dispersado el soporte, la suspensión se ajustó a pH 4 mediante el uso de HNO₃ (65 % PanReac). Tras 12 h en agitación, las suspensiones se evaporaron a 80 °C y se secaron a 120 °C 12 h. Finalmente, el catalizador se calcinó durante 2 h a 500 °C.

Con el propósito de comprobar la influencia del PVA (Aldrich, PM 31000), inicialmente, se prepararon suspensiones con (1%) y sin PVA.

2.2. Caracterización del catalizador

2.2.1. Fisisorción de N₂

Mediante fisisorción de N₂, se obtuvo información textural del catalizador sólido, en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Con la medida de las isoterms de adsorción-desorción, siguiendo el modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) se calculó la superficie específica (S_{BET}), el volumen y diámetro de poro equivalente de la muestra (V_{Poro} y D_{Poro}).

Se ejecutó la desgasificación del catalizador hasta alcanzar 1,3·10⁻⁴ bar 180 °C, tras lo cual se realiza el análisis a presión atmosférica a -196 °C.

2.2.2. Quimisorción de CO

Se realizó la quimisorción CO y reoxidación en O₂ en un equipo Micromeritics ASAP 2020C para el estudio de las características del catalizador en las condiciones de reacción, como la dispersión

metálica (D), el porcentaje de reducción (R), el tamaño promedio de las partículas de Ni (D_{pNi}) y la superficie metálica (S_M). La obtención de estos datos se utilizó el método de la doble isoterma, considerando así únicamente el CO adsorbido irreversiblemente.

Para el análisis se procedió a reducir el catalizador mediante un flujo de H₂ a 550 °C. Posteriormente, tuvo lugar el doble análisis con CO a 35 °C. Finalmente, la muestra se reoxidó con O₂ a 400 °C. La estequiometría de adsorción utilizada en los cálculos fue 1:1 (CO/Ni).

2.2.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Se determinó la reducibilidad del catalizador mediante TPR en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920 Chemisorption Analyzer (detector TCD).

Para el análisis, se realizó un calentamiento, desde los 35 hasta los 1000 °C con una rampa de 10 °C/min. Como gas reductor se utilizaron 50 mL/min de H₂ (10 %) en Ar.

2.3. Evaluación de la actividad catalítica

Se evaluó la actividad catalítica en una unidad comercial Microactivity Reference (PID Eng & Tech). Esta constaba de un reactor tubular Hastelloy® (9 mm de diámetro interno). El lecho catalítico se preparó con un tamaño de partícula de catalizador inferior a 63 μm (~0,2 g) y fue diluido con carburo de silicio (1:5).

Previo al test de actividad, los catalizadores fueron reducidos con un flujo de H₂ (50 mL N/min) durante 6 h a 550 °C. Posteriormente, se realizó la hidrogenación de CO₂ a 1 bar, con una alimentación de 60 LN/h g_{Cat} de una mezcla de N₂, H₂, y CO₂, con una proporción del 10, 72 y 18 %, respectivamente. En todos los casos se mantuvo en 4 la relación molar H₂/CO₂, y se utilizó el N₂ como patrón interno para el análisis por CG. Para el análisis de los reactivos alimentados y los productos generados, se conectó a la salida del reactor un cromatógrafo de gases (Agilent 490 MicroGC).

3. Resultados y discusión

3.1. Influencia de la cantidad de níquel sin PVA

Mediante el estudio de la actividad, se observó cómo inicialmente el aumento del contenido en Ni implica un aumento en la conversión de CO₂ (Figura 2). Esto sucede hasta el 13 % Ni, ya que con un aumento del contenido en Ni no produjo diferencias en la conversión de CO₂.

Por fisiorción de N₂ se observa cómo los valores de superficie específica, volumen de poro y diámetro de poro son muy similares, apreciándose una ligera disminución con la incorporación de Ni (Tabla 1). Los resultados sugieren que esta disminución puede provenir, además del efecto dilución y/o por la obstrucción de algunos poros por el propio níquel, como sugiere la disminución del volumen poroso.

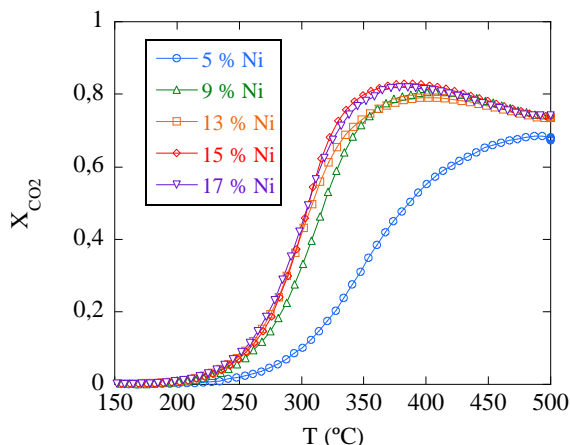


Figura 2. Conversión CO₂ en función del contenido de Ni.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores de Ni/La-Al₂O₃ preparados sin PVA.

| | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _{poro} (cm ³ g ⁻¹) | D _{poro} (nm) |
|-----------------------------------|---|---|---------------------------|
| La-Al ₂ O ₃ | 91 | 0,40 | 17 |
| 5 % Ni | 89 | 0,36 | 16 |
| 9 % Ni | 83 | 0,30 | 14 |
| 13 % Ni | 82 | 0,30 | 14 |
| 15 % Ni | 78 | 0,29 | 15 |
| 17 % Ni | 75 | 0,27 | 14 |

En la Figura 3, se muestran los resultados del TPR realizado a los catalizadores Ni/La-Al₂O₃ con diferentes contenidos de Ni.

Con el aumento de Ni se forman más especies α-NiO y β-NiO, es decir, las especies con menos interacción con el soporte (Figura 4). Sin embargo, la proporción de aluminatos (γ-NiO, Figura 4), las especies con mayor interacción, disminuyen.

Por otro lado, los resultados de quimisorción de CO (Tabla 2) muestran que la dispersión de la fase activa disminuye con el aumento de la cantidad de Ni mientras que la reducibilidad también aumenta; por lo tanto, el tamaño de partícula de Ni aumenta. Esto concuerda con los resultados observados por TPR (Figura 3).

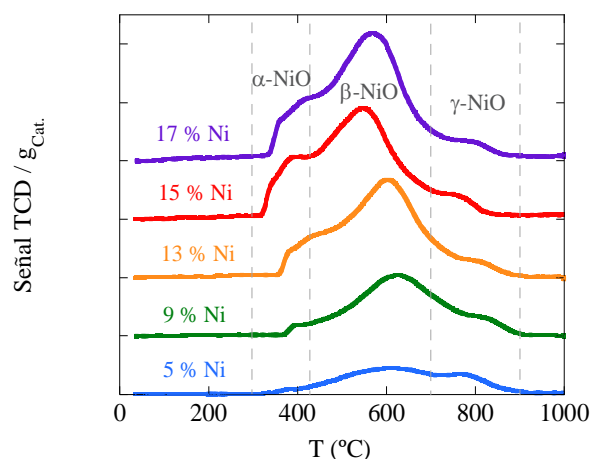


Figura 3. TPR de los catalizadores Ni/La-Al₂O₃ preparados sin PVA.

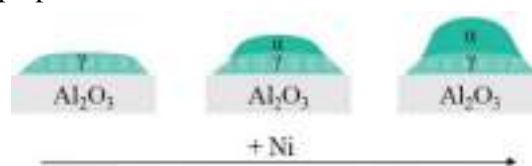


Figura 4. Interacción Ni-Al₂O₃ con el incremento del contenido de Ni [12].

Analizando la superficie metálica por gramo de catalizador (Tabla 2), se aprecia que esta aumenta hasta un determinado valor de Ni (13 %), a partir del cual no se observan diferencias en el número de centros activos. Esto coincide con los resultados del test de actividad (Figura 2), donde la incorporación de Ni por encima del 13 % no mejora la actividad del catalizador.

Tabla 2. Resultados de quimisorción de CO y reoxidación con O₂, de catalizadores Ni/La-Al₂O₃ preparados sin PVA.

| | D (%) | D _p (Ni ⁰) (nm) | R (%) | S _M (m ² g _{Cat.} ⁻¹) |
|---------|----------|---|----------|---|
| 5 % Ni | 20 | 5,3 | 53 | 6,3 |
| 9 % Ni | 19 | 5,7 | 70 | 11 |
| 13 % Ni | 16 | 6,7 | 77 | 13 |
| 15 % Ni | 12 | 8,5 | 79 | 12 |
| 17 % Ni | 10 | 11 | 80 | 12 |

3.2. Influencia de la cantidad de níquel con PVA

La Figura 5 muestra los resultados de actividad en la conversión de CO₂ al variar el contenido de Ni y utilizando el PVA en la formulación. Se observa que la conversión de CO₂ se desplaza a temperaturas menores cuanto mayor es la cantidad de fase activa.

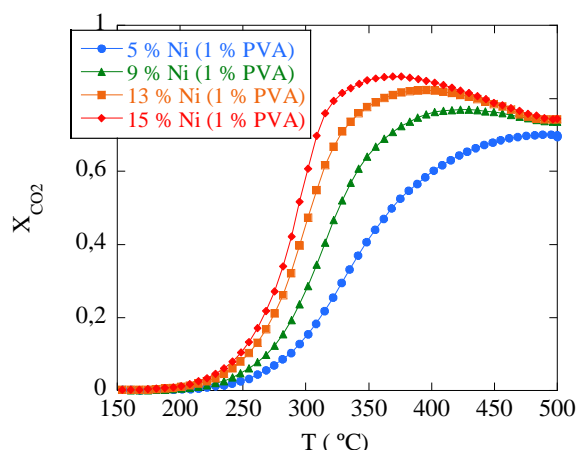


Figura 5. Conversión CO_2 en función del contenido de Ni de los catalizadores preparados con PVA.

Las propiedades texturales de estos catalizadores muestran que la superficie específica apenas varía con el contenido de fase activa (Tabla 3). Esto podría deberse a que la obstrucción de los poros por la incorporación de Ni es menor en estas muestras y/o las partículas de Ni proporcionan algo de textura.

Tabla 3. Propiedades texturales de los catalizadores de Ni/La- Al_2O_3 preparados con PVA.

| | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_{poro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | D_{poro} (nm) |
|---------|--|--|---------------------------|
| 5 % Ni | 93 | 0,38 | 16 |
| 9 % Ni | 91 | 0,35 | 15 |
| 13 % Ni | 88 | 0,32 | 15 |
| 15 % Ni | 90 | 0,30 | 13 |

Por otro lado, de la misma forma que ocurría en el caso de las muestras preparadas sin PVA, mediante el TPR se observan como las especies α -NiO y β -NiO aumentaban con la adición de metal (Figura 6).

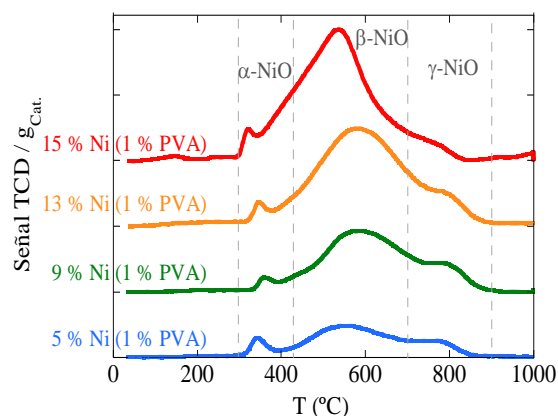


Figura 6. TPR de los catalizadores Ni/La- Al_2O_3 preparados con PVA.

Los resultados de quimisorción de CO muestran que el tamaño de partícula aumenta ligeramente (Tabla 4), siendo el aumento de reducibilidad con el contenido de Ni menor que con las muestras preparadas sin PVA (Tabla 2). Sin embargo, la superficie metálica aumenta de forma muy marcada.

Tabla 4. Resultados de quimisorción de CO y reoxidación con O_2 , de catalizadores Ni/La- Al_2O_3 (1 % PVA), con diferente contenido en Ni.

| | D (%) | D_p (Ni^*)(nm) | R (%) | S_M ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$) |
|---------|-----------------|---|-----------------|---|
| 5 % Ni | 20 | 4,0 | 56 | 7,0 |
| 9 % Ni | 17 | 5,4 | 59 | 12 |
| 13 % Ni | 17 | 5,9 | 65 | 18 |
| 15 % Ni | 16 | 6,1 | 72 | 22 |

3.3. Influencia de la incorporación de PVA

Para analizar mejor el efecto de la incorporación del PVA en la formulación de la preparación del catalizador, en la Figura 7 se muestran los resultados de los catalizadores con la cantidad mínima y máxima estudiadas, 5 y 15 % Ni.

En ambos casos se observa el mismo comportamiento. La incorporación de PVA implica una mejora en la actividad catalítica.

Considerando el tamaño de Ni obtenido por quimisorción (Tablas 2 y 4) y la actividad catalítica (Figura 7), la disminución del tamaño de partícula y el aumento de la superficie metálica producen catalizadores más activos. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Kesavan y cols. [13]. Estos autores observaron que con una disminución de tamaño de partícula de Ni de 80 a 41 nm (medido por XRDLB), la T_{50} (temperatura a la cual la conversión alcanza del 50 %), disminuye en unos 100 °C aproximadamente.

Por otro lado, como se aprecia en la Figura 8, la selectividad a CO varía con la temperatura. A partir de los 250 °C aproximadamente la selectividad aumenta. Esto se debe a que, a temperaturas superiores, la reacción RWGS empieza a estar favorecida, generándose CO como producto indeseado. Además, el rendimiento del CO es mayor cuando hay menor proporción de níquel.

Finalmente, existe una influencia del PVA en el catalizador que contiene un 5 % de Ni, ya que su uso implica una disminución en el CO producido. Esto podría ser debido a que el PVA puede actuar

como estabilizante en la suspensión, dando lugar a un tamaño de partícula inferior. Como se ha mencionado anteriormente, el tamaño de partícula es uno de los factores que puede influir en la selectividad. Cuanto menor es el tamaño de partícula, menor es la selectividad a CO [13].

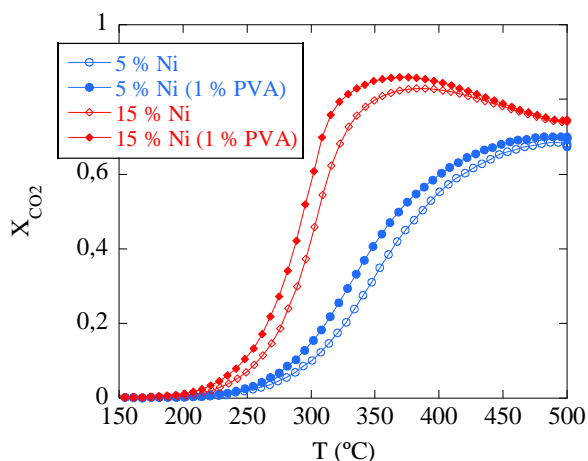


Figura 7. Comparación de la actividad catalítica de los catalizadores 5 y 15 % Ni/La-Al₂O₃ con un 0 y un 1 % PVA.

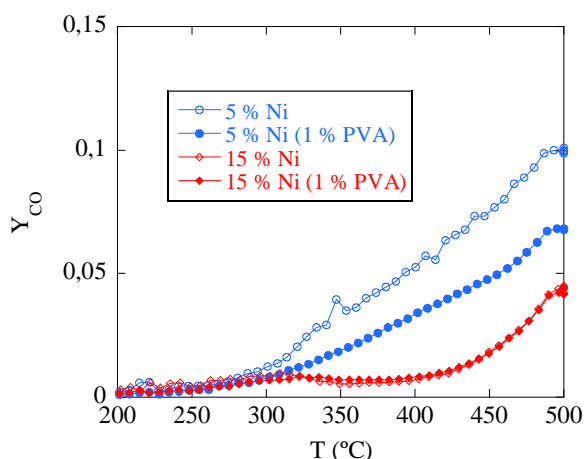


Figura 8. Comparación del rendimiento a CO, subproducto no deseado, de los catalizadores 5 y 15 % Ni/La-Al₂O₃ con un 0 y un 1 % PVA.

3. Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores, en polvo mediante el método “todo en uno”, para la reacción de metanación de CO₂, con catalizadores Ni/La-Al₂O₃. El aumento de contenido en Ni implica una mejora en la actividad catalítica, hasta valores del 13 % sin incorporación de PVA. La adición de PVA a la formulación ayuda a controlar el tamaño de partícula del níquel. Mediante el aumento del contenido de PVA se consiguen partículas aún más pequeñas, logrando tener una dispersión mayor y dando una superficie metálica por gramo de

catalizador mayor. De esta manera, se consigue mejorar la actividad del catalizador, y una mayor selectividad a metano.

4. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Gobierno Vasco (IT1069-16) y al MINECO/FEDER (ENE2015-66975-C3-3-R y CTQ2015-73901-JIN). O. Amorrortu agradece al Gobierno Vasco la ayuda pre-doctoral de formación de personal investigador no doctor (IT1069-16).

5. Referencias

- [1] Estrategia Europa 2020, comisión europea, accesible el 08/01/18 en https://ec.europa.eu/info/business-economy-euro/economic-and-fiscal-policy-coordination/eu-economic-governance-monitoring-prevention-correction/european-semester/framework/europe-2020-strategy_es.
- [2] C. Song, *Catalysis Today*, 20 (2001) 2–32.
- [3] K. Ghaib, F. Z. Ben-Fares, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 (2018) 433–446.
- [4] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Renewable Energy*, 85 (2016) 1371–1390.
- [5] S. Schiebahn, T. Grube, M. Robinius, V. Tietze, B. Kumar, D. Stolten, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 4285–4294.
- [6] K. Ghaib, K. Nitz, F. Z. Ben-Fares, *Chemie Ingenieur Technik*, 88 (2016) 1435–1443.
- [7] K. Stangeland, D. Kalai, H. Li, Z. Yu, *Energy Procedia*, 105 (2017) 2022–2027.
- [8] C. Fukuhara, K. Hayakawa, Y. Suzuki, W. Kawasaki, R. Watanabe, *Applied Catalysis A, General*, 532 (2017) 12–18.
- [9] K. Ray, G. Deo, *Applied Catalysis B: Environmental*, 218 (2017) 525–537.
- [10] Jürgensen, E. A. Ehimen, J. Born, J. B. Holm-Nielsen, *Bioresource Technology*, 178 (2015) 323–329.
- [11] D. Merino, O. Sanz, M. Montes, *Chemical Engineering Journal*, 327 (2017) 1033.
- [12] J. Zhang, H. Xu, X. Jin, Q. Ge, W. Li, *Applied Catalysis A: General*, 290 (2005) 87–96.
- [13] J. K. Kesavan, I. Luisetto, S. Tutia, C. Meneghini, G. Iucci, C. Battocchio, S. Mobilio, S. Casciardi, R. Sisto, *Journal of CO₂ Utilization*, 23 (2018) 200–211.

ROL DE LOS COMPUESTOS INTERMETÁLICOS PdGa Y PdZn EN LA HIDROGENACIÓN DE CO₂ A METANOL

**Raydel Manrique^{a,*}, Romel Jiménez^a, Jhonatan Rodríguez-Pereira^b, Víctor Baldovino Medrano^b,
Alejandro Karelovic^{a,*}**

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

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

*E-mail: rmanrique@udec.cl, akarelov@udec.cl

Resumen

Se estudió la promoción con Ga y Zn de partículas de Pd soportadas en SiO₂, en la hidrogenación de CO₂ a metanol a 800 kPa y 220-280°C. Se sintetizaron catalizadores mono y bimetálicos (Pd/SiO₂, Pd-Ga/SiO₂ y Pd-Zn/SiO₂) mediante un método de formación de complejos orgánicos superficiales a partir de una impregnación húmeda incipiente, obteniéndose tamaños de partículas entre 9-12 nm. Análisis cinéticos revelan que la adición del Ga y el Zn incrementan la velocidad intrínseca hacia la síntesis de metanol en un orden de magnitud sin cambios significativos en la reacción *reverse water gas shift* (r-WGS, reacción paralela). Estudios XPS, FTIR de adsorción de CO y análisis de XRD evidencian la presencia de fases bimetálicas Pd-Ga y Pd-Zn. Los resultados sugieren que el Ga y el Zn promueven al Pd, aumentando su actividad para la síntesis de metanol, mediante la creación de nuevos sitios más activos para esta reacción a partir de fases bimetálicas.

Palabras clave: Síntesis de metanol, FTIR, *reverse water-gas shift*, PdGa, PdZn

Abstract

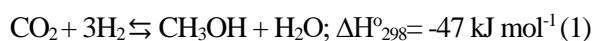
The promotion of SiO₂ supported Pd with Ga and Zn in the hydrogenation of CO₂ to methanol at 800 kPa and 220-280°C was studied. Pd/SiO₂, Pd-Ga/SiO₂ and Pd-Zn/SiO₂ catalysts were prepared by the formation of organic complexes through an incipient wetness impregnation technique. Mono and bimetallic clusters in the range 9-12 nm were obtained. It was found that Ga and Zn addition increased methanol synthesis rate by an order of magnitude without significantly changing that for the reverse water gas shift (r-WGS). In addition, XPS, FTIR CO adsorption and XRD analysis show the presence of Pd-Ga and Pd-Zn bimetallic phases. The results suggest that Ga and Zn promote Pd by increasing its methanol activity, creating new more active sites for this reaction from bimetallic phases.

Keywords: Methanol synthesis, FTIR, *reverse water-gas shift*, PdGa, PdZn

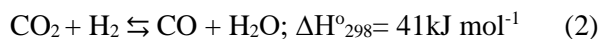
1. Introducción

El metanol es producido en varios millones de toneladas por año y se utiliza como base para muchos productos importantes posteriores [1]. A nivel industrial la producción de metanol es a partir del gas de síntesis (H_2 , CO y CO_2) a temperaturas entre $200-250^\circ C$ y presiones entre $50-100$ bar, utilizando, generalmente, catalizadores basados en cobre [2, 3].

Por otra parte, se conoce que la síntesis de metanol a partir de CO_2/H_2 es una alternativa viable para reducir las emisiones netas de gases de efecto invernadero [4]. Además, experimentos de etiquetado isotópico han demostrado que el CO_2 es la principal fuente de carbono en el metanol formado a partir del gas de síntesis [5]. Esta reacción se describe así:



Un aspecto importante en los sistemas catalíticos establecidos para esta reacción, es la selectividad hacia la formación de metanol. La reacción *reverse water-gas shift* (ec. 2) es más favorable termodinámicamente que la reacción de interés (ec. 1) bajo las condiciones de síntesis predominantes.



Uno de los desafíos actuales es la supresión de la r-WGS y el aumento de la velocidad intrínseca (TOF) hacia la formación de metanol [2, 6]. Esto permitiría operar a menores temperaturas, lo que redundaría en una mayor eficiencia energética. Por lo tanto, en la actualidad, la clave de la síntesis de metanol es desarrollar catalizadores más activos y selectivos.

En este contexto, se ha evidenciado que metales como el paladio han mostrado propiedades interesantes. Además, se ha demostrado que el soporte y el uso de un promotor pueden modificar significativamente tanto la actividad como la selectividad de Pd en la síntesis de metanol. Fujitani *et al.* han informado del efecto del soporte en catalizadores de paladio, sobre la actividad y selectividad hacia la formación de metanol; encontraron que los catalizadores de Pd/Ga₂O₃ y Pd/ZnO mostraron los mejores resultados [7]. El efecto sinérgico entre Pd-Ga₂O₃ y Pd-ZnO ha sido reportado por varios investigadores, donde el mecanismo fue explicado por un efecto *spillover* [8].

Collins *et al.* proponen [9] que las nanopartículas bimetalicas PdGa se forman en una atmósfera reductora a $250^\circ C$, dentro del marco de la síntesis de metanol a partir de CO_2/H_2 , aunque

concluyen que el rol de estas partículas es el mismo que las de Pd monometálico. Sin embargo, Fiordaliso *et al.* atribuyen a la formación del catalizador bimetalico Pd₂Ga/SiO₂ la mejora de actividad intrínseca hacia la formación de metanol con respecto a la del Cu/ZnO/Al₂O₃ convencional, mientras que la producción del CO no deseado (r-WGS) es menor [1].

En este estudio, se describe un método simple de preparación de nanopartículas de Pd, Pd-Ga y Pd-Zn sobre SiO₂, capaz de controlar el tamaño y las fases metálicas. Además, la actividad intrínseca, la selectividad y la estabilidad del catalizador Pd/SiO₂ en la síntesis de metanol, se comparan con la de los catalizadores promovidos por Ga y Zn. Se utiliza una combinación de técnicas complementarias para caracterizar los catalizadores durante la formación de nanopartículas y después de la síntesis de metanol, permitiendo evaluar el rol que juegan los promotores en la optimización de los catalizadores de paladio.

2. Experimental

2.1 Síntesis de los catalizadores

Se sintetizaron tres catalizadores basados en paladio soportado con las razones molares Pd/promotor establecida en otros estudios [1, 10] (Pd/SiO₂, Pd-Ga/SiO₂ y Pd-Zn/SiO₂) y un contenido de metal teórico de 6% p/p. La síntesis se realizó en presencia de trietanol-amina (TEA) a través de la impregnación húmeda incipiente, usando un procedimiento similar al descrito por Soled *et al.* [11].

2.2 Caracterización de los catalizadores

Las mediciones de adsorción química de O₂ se realizaron mediante el método de Benson *et al.* [12] en una balanza termogravimétrica (TGA) Cahn-Versatherm con 0.1 μg de sensibilidad.

La morfología de partículas metálicas y la distribución de tamaño de partículas en los catalizadores soportados se determinaron mediante microscopía electrónica de transmisión (equipo JEOL JEM-1200 EX II).

Los patrones XRD de los catalizadores se obtuvieron usando un difractoro Bruker D4 con radiación CuKα ($\lambda = 0.154059 \text{ nm}$). El rango de 2θ se escaneó entre 3 y 90° a una velocidad de $0.02^\circ/\text{s}$. La identificación de las fases se logró mediante el uso de la base de datos COD [13].

Experimentos XPS se llevaron a cabo utilizando la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS-A. Centeno construida por SPECS

(Alemania). El análisis de datos se realizó con el programa CasaXPS (Casa Software Ltd) usando valores de la biblioteca SPECS Prodigy para los valores de R.S.F.

La actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores preparados se evaluó en un sistema con un reactor de lecho fijo. Los catalizadores se expusieron a una mezcla de gases de $H_2/CO_2=3$ (flujo total de $20\text{ cm}^3/\text{min}$) y una presión absoluta de 800 kPa . Los productos gaseosos fueron analizados en línea con un cromatógrafo de gases (GC) (Perkin Elmer Autosystem XL).

Mediciones de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier in situ (in situ DRIFTS) fueron realizadas en un espectrómetro infrarrojo Nicolet 6700 (Thermo Scientific) equipado con un detector MCT y un divisor de haz KBr.

3. Resultados y discusión

3.1 Efecto de la combinación Pd-Ga y Pd-Zn en la hidrogenación CO_2

La Figura 1 ilustra los cambios en la velocidad de formación de productos (CH_3OH y CO) sobre los catalizadores basados en paladio en función de los promotores añadidos (Ga y Zn). En la Figura 1A se encontró que la velocidad intrínseca (TOF) del catalizador Pd-Ga/SiO₂ y Pd-Zn/SiO₂ para la hidrogenación de CO_2 a metanol es mayor (1 orden de magnitud) que la del catalizador Pd/SiO₂ en todo el rango de temperatura establecida.

La Figura 1B muestra la actividad hacia la formación de CO (r-WGS) sobre los mismos catalizadores, evidenciando variaciones entre las TOF con grados mucho menores respecto a las velocidades de formación hacia metanol ($TOF_{Pd-Ga} = 1.25TOF_{Pd}$ y $TOF_{Pd-Zn} = 0.56TOF_{Pd}$ entre $220-280^\circ C$).

La actividad hacia la formación de metanol del catalizador Pd-Zn/SiO₂ medida durante las 25 horas de reacción resultó estable. Esta es una mejora en comparación con los catalizadores Pd-Ga/SiO₂ y Pd/SiO₂, que experimentan un 33% y 29% de pérdida de actividad inicial (a $280^\circ C$) respectivamente en condiciones similares (ver Figura 1A). Sin embargo, para la formación de CO no hubo pérdidas de actividad para ninguna de las muestras dentro del periodo de tiempo analizado. Esto podría indicar que los sitios para la formación de CO (r-WGS) son diferentes a los que producen metanol.

La combinación de diferentes técnicas de caracterización de las muestras en estudio,

permitirán definir que factor influye en la mejora de las actividades hacia la formación de metanol al promoverlos con Ga y Zn.

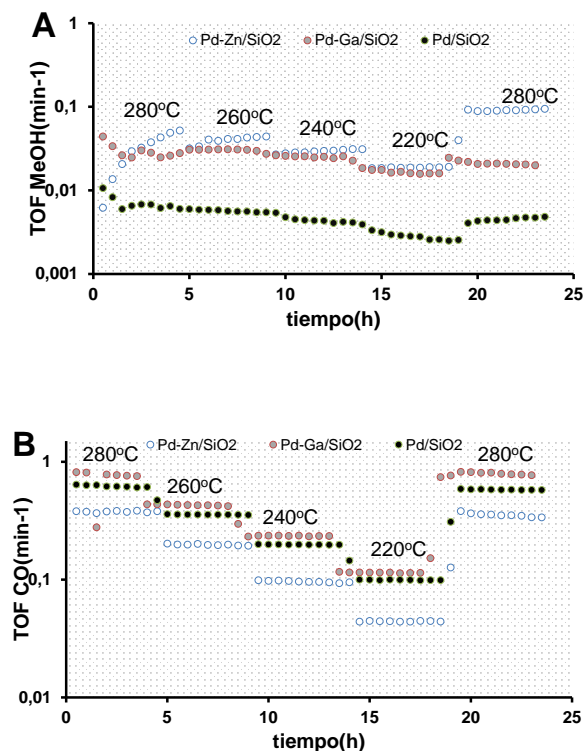


Figura 1. Velocidad intrínseca de formación de metanol (A) y CO (B) en función del tiempo sobre los catalizadores de Pd/SiO₂, Pd-Ga/SiO₂ y Pd-Zn/SiO₂.

3.2 Caracterización de los catalizadores

La Tabla 1 resume los resultados de la caracterización morfológica de los catalizadores después del test catalítico, por tres métodos distintos (adsorción química de oxígeno, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X). Es importante destacar que el catalizador monometálico de Pd fue el único que se caracterizó por adsorción química de oxígeno, ya que los promovidos por Ga y Zn no presentan una estequiometría conocida de adsorción. Los resultados, en el caso de la muestra de Pd, son muy similares para cada uno de los métodos aplicados, con una desviación estándar de 0.4 nm . En el caso de los catalizadores promovidos por Ga y Zn, los tamaños medios de clúster obtenidos por TEM y XRD son concordantes, con desviaciones estándar de 0.3 y 2.0 nm , respectivamente, indicando que los diámetros medios determinados describen las superficies en estudio. Finalmente, la dispersión de los catalizadores reportada en este trabajo se estimó sobre la base del tamaño de partícula promedio detectado por TEM, sin considerar las posibles variaciones en la composición de la superficie (en base a la carga

de paladio). La elección de SiO₂ como material de soporte en el presente estudio está dictada por varias consideraciones como: alta área superficial, es amorfo (no se refleja en los patrones de rayos X), facilita el análisis estructural de las nanopartículas soportadas en estudios TEM y es inerte para la reacción en estudio, permitiendo una comparación eficiente de las nanopartículas soportadas.

Tabla 1. Dispersión y diámetros de partículas determinados por adsorción química, TEM y XRD de las muestras catalíticas.

| muestras | Dp ^a _{adsO₂} (nm) | Dp ^b _{TEM} (nm) | Dp ^c _{XRD} (nm) | Disp ^d (%) |
|----------|---|--|--|--------------------------|
| Pd | 8.8 | 8.1 | 8.8 | 13.7 |
| Pd-Ga | - | 11.4 | 11.0 | 9.8 |
| Pd-Zn | - | 12.1 | 8.8 | 9.2 |

^a Determinado por adsorción química de oxígeno.

^b Determinado por microscopía electrónica.

^c Determinado por difracción de rayos X.

^d Dispersión. Basada en los resultados TEM.

La Figura 2 muestra los resultados de distribución de tamaños de partículas obtenidos mediante TEM. Se evidencia que el método de síntesis conduce a tamaños de partículas muy similares entre las muestras estudiadas (8 a 12 nm). La mencionada similitud permite efectuar una comparación más rigurosa de la actividad y selectividad de las fases metálicas formadas, considerando la posible sensibilidad estructural de la reacción en estudio.

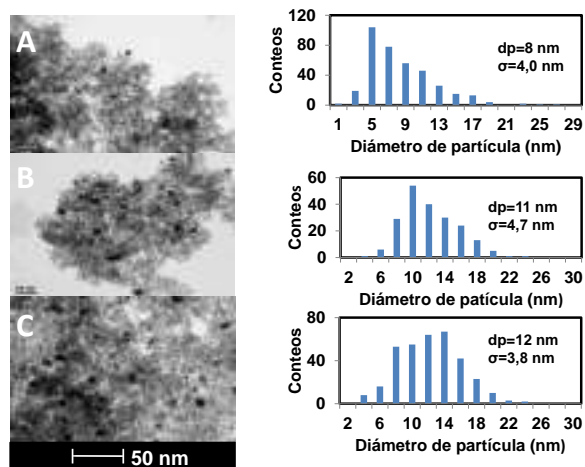


Figura 2. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión y sus correspondientes distribuciones de tamaño de partícula, tamaño de partícula promedio (dp) y la desviación estándar (σ) para (A) Pd/SiO₂, (B) Pd-Ga/SiO₂ y (C) Pd-

Zn/SiO₂.

En la Figura 3 se muestran los patrones XRD de las muestras en estudio. Se evidencia la presencia de cristales metálicos de paladio, en el caso de Pd/SiO₂, por las señales intensas observadas a 39.6° y 45.8°. Adicionalmente hubo dos picos presentes en 82.9° y 67.2°. Los catalizadores promovidos por galio también presentan estos picos, además de otro que aparece a 43.7°. Dichos resultados evidencian presencia de cristales de paladio metálico y, probablemente, cristales de bimetalicos PdGa (presencia de pico a 43.7°) en lugar de cristales Pd₂Ga. En el caso del paladio promovido por zinc se evidencian dos señales intensas en 42.9° y 40.9°, además de tres picos a 78.1°, 72.3° y 63.5°, que indican la presencia de cristales bimetalicos PdZn.

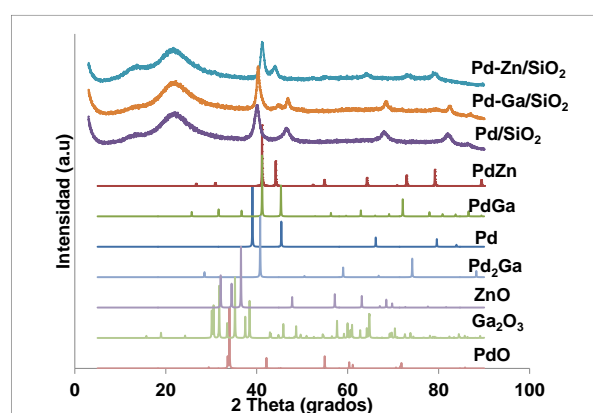


Figura 3. Espectros XRD de las muestras recuperadas después de las pruebas de reacción de Pd/SiO₂, Pd-Ga/SiO₂ y Pd-Zn/SiO₂.

Se realizaron análisis XPS en muestras recuperadas después de la reacción. Se determinaron concentraciones superficiales expresadas como relaciones molares para los catalizadores promovidos (Pd-Ga y Pd-Zn). Las concentraciones de Ga y Zn superficial fueron mayores que los valores nominales esperados del procedimiento de preparación. De hecho, las razones molares (Ga/Pd; Zn/Pd) determinadas por XPS resultaron 10 y 5 veces mayores que las nominales para las muestras promovidas por Ga y Zn, respectivamente. En la tabla 2, donde se muestran las diferentes energías (energía de enlace y energía cinética del electrón Auger) determinadas para cada una de las muestras en estudio, se evidencian picos asociados a los electrones Ga 2p_{3/2} y Zn LMM, los cuales aparecen en 118.6 eV y 987.0 eV y son característicos de la presencia de óxido de galio (Ga₂O₃) y óxido de zinc (ZnO)[14]. Estos resultados concuerdan con la propuesta de Collins *et al.*[9], sobre el fenómeno de encapsulación, confirmando que la mayoría de los cristales de

paladio quedaron cubiertos por una delgada capa de óxido de galio que crece en la parte superior de los planos del cristal de metal, considerando que las muestras pasaron tiempo a la intemperie expuestas a una atmósfera oxidante, dificultando así, la correcta determinación de las razones molares promotor/Pd. Además, la tabla 2 muestra picos asociados a las energías de enlace de los electrones Pd 3d5/2 para cada una de las muestras. En los casos de Pd/SiO₂ y Pd-Ga/SiO₂, coinciden con una energía de enlace de 335.0 eV, la cual se asigna a Pd⁰ [15], y el Pd-Zn/SiO₂ presenta una energía de enlace de 336.0 eV. Es conocido que en presencia de la fase Pd-Zn, la energía de enlace de los electrones Pd 3d en Pd⁰ cambia a valores más altos[16].

Tabla 2. Energías de enlace (eV) en Pd/SiO₂, Pd-Ga/SiO₂ y Pd-Zn/SiO₂.

| Catalizador | Señales | Energía de enlace (eV) |
|-------------|----------|------------------------|
| Pd | Pd 3d5/2 | 334.8 |
| Pd-Ga | Pd 3d5/2 | 335.2 |
| | Ga 3p3/2 | 1118.6 |
| Pd-Zn | Pd 3d5/2 | 336.0 |
| | Zn LMM* | 987.0* |

*Energía cinética del electrón Auger.

3.3 Análisis DRIFTS de adsorción de CO

Se usó la espectroscopia infrarroja de CO adsorbido para investigar las propiedades en superficie de las muestras después de una reducción a 300°C bajo un flujo de H₂ en el equipo DRIFTS. La Figura 4 muestra los espectros IR de CO adsorbidos a temperatura ambiente para los tres catalizadores, en función de la cobertura de CO. Se observaron varias bandas de absorción IR en el rango de 2100-2000 cm⁻¹ y 1970-1800 cm⁻¹. Estas bandas son características de las moléculas de CO enlazadas de forma lineal y múltiple en Pd⁰ respectivamente[17]. En la Figura 4A (Pd/SiO₂) se observan bandas de absorción IR más significativas a 1970 cm⁻¹ y 1915 cm⁻¹, correspondiente a enlaces múltiples de CO sobre Pd⁰, típico en superficies monometálicas [18]. En la muestra de catalizador de paladio promovido por zinc, Figura 4B, se observaron bandas correspondientes al CO adsorbido en Pd⁰ de forma múltiple (1915 cm⁻¹) y lineal (2070 cm⁻¹). En el caso del catalizador de paladio promovido por galio, Figura 4C, se observaron bandas igualmente intensas correspondientes al CO adsorbido en Pd⁰ a 1880

cm⁻¹ y 2040 cm⁻¹, que también se asignan al CO absorbido tipo puente y lineal, respectivamente. Tanto para el catalizador de paladio promovido por zinc como por galio, se evidencia una disminución de las bandas de adsorción de CO en el espectro IR correspondiente a enlaces múltiples y un aumento en las bandas de adsorción de CO correspondiente a enlaces de forma lineal en comparación a la Figura 4A. Este hallazgo se interpreta como el resultado del aislamiento de átomos de Pd en las superficies de Pd-Ga y Pd-Zn, lo cual se esperaba a partir de la existencia de átomos de Ga o Zn en la estructura cristalina del nuevo compuesto formado. Esta característica se atribuyó a la formación gradual de partículas bimetalicas de Pd-Zn y Pd-Ga. Resultados similares fueron reportados recientemente por Conant *et al.*[19] y Kovnir *et al.*[15].

Mediante la aplicación y combinación de las técnicas analizadas anteriormente (XRD, XPS, experimentos de adsorción de CO), se evidencia una superficie cubierta completamente de partículas bimetalicas (Pd-Zn) en el caso del catalizador promovido por Zn, causa probable del aumento de actividad y selectividad hacia la formación de metanol. En el caso de los catalizadores promovidos por Ga, se demuestra la coexistencia de partículas monometálicas de Pd y bimetalicas Pd-Ga, lo cual, posiblemente afectó su estabilidad y selectividad frente a la formación de metanol.

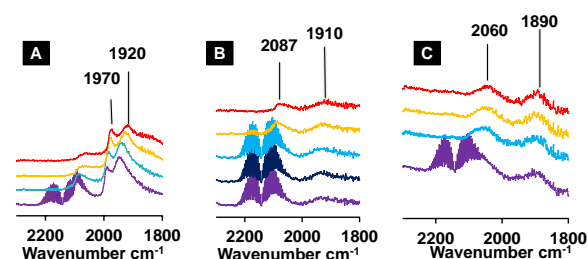


Figura 4. Espectro IR de CO adsorbido a temperatura ambiente. Los catalizadores fueron previamente reducidos a 300°C. (A) Pd/SiO₂, (B) PdZn/SiO₂ y (C) Pd₂Ga/SiO₂ en función de la cobertura de CO (θ_{max} : espectro inferior, θ_{min} : espectro superior).

4. Conclusiones

Se demostró que la síntesis de catalizadores basados en paladio a través del método de formación de complejos orgánicos superficiales a partir de una impregnación húmeda incipiente y su consecutivo tratamiento térmico adecuado, es eficiente para la formación de bimetalicos Pd-Zn y Pd-Ga, activos para la hidrogenación de CO₂ a metanol. Se obtuvieron tamaños medios de

nanopartículas similares de Pd (8.1 nm), Pd-Zn (11.4 nm) y Pd-Ga (12.1 nm), lo que eleva la rigurosidad del estudio comparativo de la hidrogenación de CO₂. Se observó un aumento significativo (1 orden de magnitud) en la actividad para formación de metanol, en los catalizadores de paladio promovidos por galio y por zinc. Además, la producción de CO no sufrió variaciones mayores sobre los catalizadores promovidos por galio y zinc, lo que sugiere que los sitios activos de paladio monometálicos son los responsables de la r-WGS y que la síntesis de metanol ocurre sobre las partículas de paladio promovidas (Pd-Ga, Pd-Zn). Se evidencia la formación de partículas bimetalicas de Pd-Ga y Pd-Zn por medio de una combinación de técnicas de difracción de rayos X, XPS y experimentos de adsorción de CO. En el caso de la muestra de Pd-Ga/SiO₂, se evidencia coexistencia de nanopartículas de Pd monometálico y nanopartículas de Pd-Ga bimetalico, lo cual pudo afectar la estabilidad catalítica para la formación de metanol durante las 25 horas de reacción. Análisis XPS muestran la formación de una delgada capa de óxidos de galio y de zinc, que probablemente encapsulan los cristales bimetalicos (Pd-Ga, Pd-Zn) en superficie, ayudando a conservar las fases bimetalicas formadas, las que serían responsables del incremento en la actividad hacia la formación de metanol.

5. Agradecimientos

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

6. Referencias

[1] E.M. Fiordaliso, I. Sharafutdinov, H.W.P. Carvalho, J.D. Grunwaldt, T.W. Hansen, I. Chorkendorff, J.B. Wagner, C.D. Damsgaard, *Acs Catal* 5 (2015) 5827-5836.
 [2] C. Baltes, S. Vukojević, F. Schüth, *J Catal* 258 (2008) 334-344.
 [3] P.B. Rasmussen, P.M. Holmblad, T. Askgaard, C.V. Ovesen, P. Stoltze, J.K. Norskov, I. Chorkendorff, *Catalysis Letters* 26 (1994) 373-381.
 [4] L. Fan, K. Fujimoto, *J Catal* 150 (1994) 217-220.
 [5] G.C. Chinchén, P.J. Denny, D.G. Parker, M.S. Spencer, D.A. Whan, *Applied Catalysis* 30 (1987) 333-338.

[6] X.M. Liu, G.Q. Lu, Z.F. Yan, J. Beltramini, *Ind Eng Chem Res* 42 (2003) 6518-6530.
 [7] T. Fujitani, M. Saito, Y. Kanai, T. Watanabe, J. Nakamura, T. Uchijima, *Applied Catalysis A: General* 125 (1995) L199-L202.
 [8] D.L. Chiavassa, S.E. Collins, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 204-212.
 [9] S.E. Collins, J.J. Delgado, C. Mira, J.J. Calvino, S. Bernal, D.L. Chiavassa, M.A. Baltanas, A.L. Bonivardi, *J Catal* 292 (2012) 90-98.
 [10] A. Ota, E.L. Kunkes, I. Kasatkin, E. Groppo, D. Ferri, B. Poceiro, R.M. Navarro Yerga, M. Behrens, *J Catal* 293 (2012) 27-38.
 [11] S.L. Soled, A. Malek, S. Miseo, J. Baumgartner, C. Kliewer, M. Afeworki, P.A. Stevens, *Studies in Surface Science and Catalysis* 162 (2006) 103-110.
 [12] J.E. Benson, H.S. Hwang, M. Boudart, *J Catal* 30 (1973) 146-153.
 [13] S. Grazulis, D. Chateigner, R.T. Downs, A.F. Yokochi, M. Quiros, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, A. Le Bail, *Journal of applied crystallography* 42 (2009) 726-729.
 [14] G. Schön, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2 (1973) 75-86.
 [15] K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T.V. Venkov, L. Szentmiklósi, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Y. Grin, R. Schlögl, *Surface Science* 603 (2009) 1784-1792.
 [16] N. Semagina, M. Grasmann, N. Xanthopoulos, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *J Catal* 251 (2007) 213-222.
 [17] N. Sheppard, C. De La Cruz, *Catal Today* 70 (2001) 3-13.
 [18] S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (2008) 73-78.
 [19] T. Conant, A.M. Karim, V. Lebarbier, Y. Wang, F. Girgsdies, R. Schlögl, A. Datye, *J Catal* 257 (2008) 64-70.

REFORMADO CON VAPOR DE ÁCIDO ACÉTICO USANDO CATALIZADORES TIPO Co/Ca/SBA-15: EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE PROMOTORES DE LA REDUCCIÓN

A.J. Vizcaíno, P.J. Megía*, J.A. Calles, A. Carrero

Departamento de Tecnología Química y Energética, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles (Madrid, España)

*E-mail: pedro.megia@urjc.es

Resumen

La producción de hidrógeno renovable a partir de la fracción acuosa de *bio-oils* obtenidos por pirólisis de biomasa es una opción interesante que permite valorizar un subproducto de este proceso. Los catalizadores tipo Co/Ca/SBA-15 han demostrado buenas propiedades en el reformado de ácido acético, como compuesto modelo de la fracción acuosa de *bio-oils*. Dado que su baja reducibilidad puede limitar la producción de H₂, en este trabajo, se prepararon catalizadores tipo Co-M/Ca/SBA-15 para mejorar sus propiedades mediante la incorporación de un promotor (M: Cu, Ag, Ce o Cr). Las muestras se caracterizaron por fisisorción de N₂, ICP-AES, DRX, TEM, H₂-TPR y TGA. La presencia de Ca daba lugar a una elevada dispersión del cobalto manteniendo la estructura mesoporosa del soporte. Los promotores (Cu, Ag, Ce o Cr) facilitaban la reducibilidad del catalizador Co/Ca/SBA-15, sobre todo en el caso de la muestra Co-Ce/Ca/SBA-15 que presentaba un perfil de reducción similar al Co₃O₄. Los resultados catalíticos mostraron que los promotores aumentaban la producción de hidrógeno, pero con mayores cantidades de coque asociadas a un descenso de conversión de ácido acético, excepto en el catalizador Co-Ce/Ca/SBA-15 que mantuvo la conversión de ácido acético aumentando la producción de H₂ en un 5%.

Palabras clave: bio-oil, ácido acético, catalizadores de cobalto, reformado con vapor, hidrógeno.

Abstract

Renewable hydrogen production from aqueous fraction of bio-oil obtained by biomass pyrolysis is an interesting alternative in order to valorize a sub-product of this process. Co/Ca/SBA-15 catalysts have demonstrated good performance in acetic acid steam reforming as bio-oil aqueous fraction model compound. Since its low reducibility can limit the hydrogen production. In this work Co-M/Ca/SBA-15 (M: Cu, Ag, Ce or Cr) catalysts were prepared in order to enhance the catalyst properties. All samples were characterized by N₂ physisorption, ICP-AES, XRD, TEM, H₂-TPR and TGA. Ca addition leads to improve the cobalt dispersion while the mesostructure of the support was maintained. Promoters improve reducibility of Co/Ca/SBA-15 especially in case of Co-Ce/Ca/SBA-15 whose reduction profile was similar to Co₃O₄. Catalytic results showed that promoter addition increased the hydrogen production but also higher amounts of coke were achieved associated to a conversion drop. There was an exception, Co-Ce/Ca/SBA-15; this sample maintained the acetic acid conversion increasing the hydrogen production by 5%.

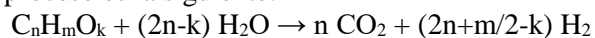
Keywords: bio-oil, acetic acid, cobalt catalyst, steam reforming, hydrogen.

1. Introducción

Actualmente el hidrógeno se está postulando como una alternativa al sistema energético mundial, dependiente de combustibles fósiles. Éstos combustibles contribuyen a la contaminación global al producir gases de efecto invernadero cuando se utilizan para la producción de energía. Además, son recursos limitados y, por tanto, se plantea como necesaria la búsqueda de fuentes de energía alternativas, limpias y renovables.

El hidrógeno es capaz de almacenar el triple de energía por unidad de masa que el resto de combustibles utilizados, pero es mucho más ligero, lo que da lugar a problemas para su transporte, almacenamiento y distribución. Actualmente, dentro de la Unión Europea se está incrementando la producción del hidrógeno, principalmente debido a aspectos ambientales (únicamente produce agua cuando se utiliza como combustible), de dependencia energética y de eficiencia energética (su energía química puede convertirse de forma directa en energía eléctrica) [1].

Dado que el hidrógeno no se encuentra de forma libre en la naturaleza, es necesario obtenerlo a partir de materias primas utilizando procesos de transformación. De este modo, el *bio-oil* obtenido a partir de pirólisis rápida de biomasa se presenta como una fuente potencial para la producción de hidrógeno [2]. El *bio-oil* está formado por una fracción orgánica con alto valor añadido y una fracción acuosa. Esta última está compuesta principalmente por hidrocarburos oxigenados, principalmente ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos y fenoles. Para dar aplicación y aumentar la economía del proceso de pirólisis, dicha fracción acuosa se puede valorizar mediante la producción de hidrógeno a través de un proceso de reformado catalítico con vapor [3, 4]. La reacción global del proceso es la siguiente:



El reformado con vapor es un proceso fuertemente endotérmico y, por lo tanto, se realiza principalmente a elevadas temperaturas para favorecer la reacción global [5]. Puesto que la fracción acuosa, tiene una composición bastante compleja, es habitual que los investigadores centren sus estudios en la utilización de compuestos modelo presentes asiduamente en dicha fracción. De este modo, es fácil encontrar ácido acético en alta concentración (en torno a un 20% p/p) en fracciones acuosas de *bio-oil* obtenidas a partir de distintos tipos de biomasa [6, 7].

Como es sabido, en la reacción de reformado con vapor pueden producirse reacciones secundarias que disminuyen la producción de hidrógeno y que pueden inducir a la formación de coque. El uso de

distintas condiciones de reacción, así como de diferentes catalizadores de reformado pueden evitar o al menos reducir dichas reacciones secundarias, favoreciendo de este modo la selectividad hacia la formación de hidrógeno. Por ello, la selección del catalizador para las reacciones de reformado sigue siendo un amplio campo de estudio donde la selectividad a hidrógeno, la actividad y la desactivación por deposición de coque o por sinterización de las partículas de metal, son las principales preocupaciones de la comunidad científica. Los catalizadores basados en metales nobles presentan alta actividad y selectividad de hidrógeno, pero conllevan un alto coste, mientras que los metales de transición han demostrado buen nivel de actividad y selectividad con menor coste [8, 9]. Dentro de los metales de transición, concretamente los de los grupos 9-10 han demostrado ser los más activos para procesos de reformado [10]. Principalmente se utilizan catalizadores de Ni y Co que, a pesar de tener un buen nivel de actividad y selectividad a hidrógeno, éstos son menores que los ofrecidos por catalizadores basados en metales nobles. Muchos autores añaden promotores a estos catalizadores con el objeto de mejorar sus características (actividad y estabilidad) proporcionando una mayor resistencia frente a la sinterización y deposición de coque [11]. Otro punto importante para la selección del catalizador es la elección del soporte. El soporte SBA-15 ha demostrado que permite mejorar la dispersión de la fase metálica debido a que las partículas metálicas pueden difundir a través de los canales de su estructura mesoporosa permitiendo mayor interacción entre el soporte y la fase activa evitando en cierto modo la sinterización del catalizador [12, 13].

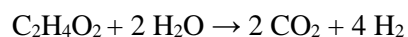
En trabajos anteriores, se demostró que la modificación del soporte SBA-15 con Ca para catalizadores basados en Ni y Co mejoraba aún más la dispersión de la fase metálica y aportaba basicidad al catalizador [14], pero dificultaba su reducibilidad. Este efecto era tan significativo en el catalizador Co/Ca/SBA-15 que la producción de H₂ se veía limitada. Por otro lado, se observó cómo la adición de ciertos promotores disminuían la temperatura de reducción del catalizador Ni/SBA-15 [15]. Teniendo en cuenta todo lo anterior, el objetivo principal de este trabajo es la síntesis de nuevos catalizadores basados en Co sobre Ca/SBA-15 para el reformado con vapor de ácido acético, mediante la adición de promotores que mejoren la reducibilidad de la fase activa.

2. Experimental

El soporte utilizado para la preparación de

catalizadores fue el material silíceo mesoestructurado SBA-15, obtenido por el método hidrotérmico [16] y, posteriormente modificado incorporando Ca (10% p/p) por impregnación a humedad incipiente con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de acuerdo al procedimiento descrito en publicaciones anteriores [13]. Se prepararon catalizadores tipo Co-M/Ca/SBA-15 (7% p/p Co; M: 2% p/p Cu, Ce, Ag, Cr) mediante co-impregnación a humedad incipiente de los nitratos correspondientes sobre el soporte modificado Ca/SBA-15 y posterior calcinación a 550°C durante 5h. Todos los catalizadores se caracterizaron por TGA con el objetivo de conocer su temperatura de calcinación y la cantidad de coque formado tras la reacción. Éstos análisis se realizaron en flujo de aire en una termobalanza TA instruments SDT 2960 con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta 1000 °C. ICP-AES para conocer el contenido metálico utilizando un equipo Varian VISTA-PRO AX CCD-Espectrofotómetro simultáneo ICP-AES. Previamente, las muestras sólidas se disolvían por digestión ácida. DRX para determinar la presencia de los correspondientes óxidos. Los análisis H_2 -TPR se llevaron a cabo en un Micromeritics AUTOCHEM 2910, colocando el catalizador calcinado en un lecho fijo dentro de un tubo de cuarzo utilizando un flujo de H_2 -Ar (10 % v/v, 35 ml/min) con una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde una temperatura de 25 hasta 900 °C. Las micrografías TEM se obtuvieron en un microscopio Philips TECNAI 20 (200 kV) con una resolución de 0,28 nm. El aparato también tiene la posibilidad de realizar microanálisis elemental mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX). Las muestras se prepararon suspendiendo el material en acetona por ultrasonidos y deposición posterior en una rejilla de cobre revestida de carbono. Las propiedades texturales de los materiales preparados se midieron mediante adsorción/desorción de N_2 a 77 K en un TRISTAR 3000 de Micromeritics. Las muestras se desgasificaron previamente a vacío a 200 ° C durante 4 h. Los catalizadores preparados se han nombrado como Co-M/Ca/SBA-15, donde M corresponde al promotor (M: Cu, Ag, Ce o Cr).

Las reacciones de reformado con vapor se llevaron a cabo en un lecho fijo en una unidad Microactivity-Pro (PID Eng&Tech) a 600°C y presión atmosférica. Antes de la reacción, los catalizadores se redujeron en corriente de H_2 acorde a los resultados obtenidos en el análisis H_2 -TPR. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: GHSV ~ 11000 h^{-1} ; WHSV_{ácido acético} = 30,1 h^{-1} y relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Ácido acético}=4$, siendo este valor el doble del estequiométrico, según la reacción:



Los resultados catalíticos se determinaron en base a la conversión, concentración en la corriente de gas y la cantidad de coque formada. Los valores de concentración se presentaron en base seca mientras que la conversión y la formación de coque se calcularon siguiendo las ecuaciones 1 y 2 respectivamente:

$$X(\%) = \frac{F_{\text{HAc}}^{\text{entrada}} - F_{\text{HAc}}^{\text{salida}}}{F_{\text{HAc}}^{\text{entrada}}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{Coque} \left(\frac{\text{g}_{\text{coque}}}{\text{g}_{\text{cat}}} \cdot \text{h}^{-1} \right) = \frac{m_{\text{coque}} (\text{g}) \text{ TGA}}{m_{\text{catalizador}} (\text{g}) \cdot t_{\text{reacción}} (\text{h})} \quad (2)$$

Siendo F_{HAc} el caudal molar de ácido acético a la entrada y a la salida del reactor.

3. Resultados y discusión.

3.1 Caracterización de los catalizadores.

La Tabla 1 recoge los resultados obtenidos en el análisis de ICP-AES. Como se puede observar, el contenido metálico referido al Co y al promotor se aproxima al contenido teórico. Por otro lado, atendiendo al porcentaje de Ca en las muestras, se observa un porcentaje del mismo en torno a un 7,5% p/p. Este porcentaje es debido a que en primer lugar se preparó el soporte modificado Ca/SBA-15, para el cual se obtuvo un porcentaje de Ca del 9,0 % p/p, y posteriormente se realizó la impregnación de la fase activa a humedad incipiente.

Tabla 1. Contenido metálico de los catalizadores obtenido por ICP-AES.

| Muestra | %Ca p/p | %Co p/p | %M p/p |
|----------------|------------|------------|-----------|
| Co/Ca/SBA-15 | 7,4 | 6,3 | - |
| Co-Cu/Ca/SBA15 | 7,7 | 6,1 | 1,8 |
| Co-Ag/Ca/SBA15 | 7,4 | 6,6 | 1,8 |
| Co-Ce/Ca/SBA15 | 7,6 | 6,3 | 1,7 |
| Co-Cr/Ca/SBA15 | 7,5 | 6,2 | 1,7 |

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K se recogen en la Figura 1. Tal y como se puede apreciar, todos los catalizadores muestran una isoterma tipo IV (acorde a la clasificación de la IUPAC) con un ciclo de histéresis lo cual indica la conservación de la estructura mesoporosa típica del material SBA-15 tras la incorporación de todos los elementos. Las propiedades texturales para cada muestra, se resumen en la Tabla 2. Se puede apreciar que tanto la superficie BET (S_{BET}) como el volumen de poro (V_{poro}) tienen un valor alto y similar entre todas las muestras, aunque comparando con los valores típicos del material

SBA-15 se vieron bastante reducidos debido principalmente a la incorporación de Ca a las muestras [14].

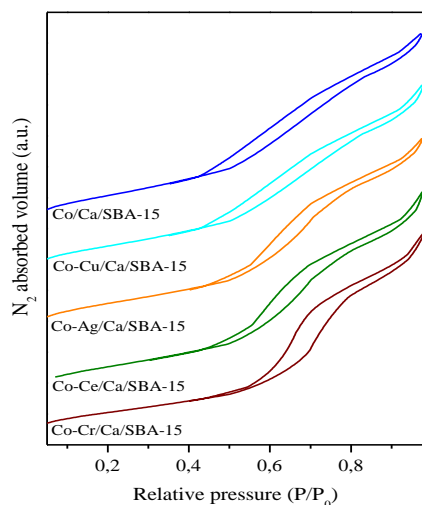


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K de los catalizadores calcinados.

Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores preparados.

| | S _{BET} (m ² ·g ⁻¹) | D _{poro} (nm) | V _{poro} (cm ³ ·g ⁻¹) |
|-----------------|--|---------------------------|--|
| SBA-15 | 550 | 7,8 | 1,03 |
| Ca/SBA-15 | 338 | 7,3 | 0,80 |
| Co/Ca/SBA-15 | 285 | 6,8 | 0,49 |
| Co-Cu/Ca/SBA-15 | 260 | 7,1 | 0,46 |
| Co-Ag/Ca/SBA-15 | 281 | 7,0 | 0,49 |
| Co-Ce/Ca/SBA-15 | 278 | 7,6 | 0,53 |
| Co-Cr/Ca/SBA-15 | 244 | 7,3 | 0,57 |

La distribución de diferentes elementos en los catalizadores preparados se determinó por TEM (no mostrado). Tal y como pudo apreciarse, existía una alta dispersión de Co sobre el soporte favorecida por la presencia de calcio. La estructura hexagonal de poros cilíndricos del soporte SBA-15 se mantenía, corroborando de este modo los resultados obtenidos en las isothermas de adsorción-desorción de N₂.

Los resultados de DRX de los catalizadores calcinados se presentan en la Figura 2. En dichos difractogramas se aprecia la ausencia de picos de difracción para todas las muestras excepto para las muestras de Cu y Cr. Siendo remarcable la alta dispersión de Co sobre el soporte en todas las muestras preparadas. En el caso de la muestra de Cu, se apreciaron picos a 2θ = 35 y 38° característicos del CuO monoclinico asignados a los planos (002) y (200) respectivamente (JCPDS 07-089-2531). Atendiendo a la muestra de Cr, los picos aparecieron en las posiciones 2θ = 36, 44, 58

y 64°, debido al Cr₂O₃ romboédrico con planos asignados (110), (202), (018) y (300) respectivamente (JCPDS 00-002-1362).

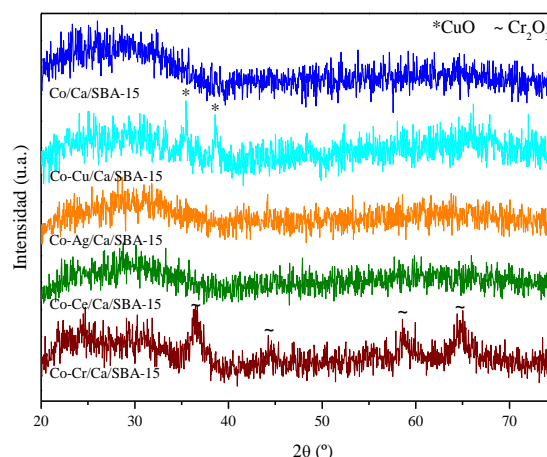


Figura 2. Difractogramas de los catalizadores calcinados Co-M/Ca/SBA-15.

Dado que la reducibilidad es un parámetro que afecta a la actividad catalítica, los catalizadores fueron caracterizados por H₂-TPR (Figura 3). La muestra Co/Ca/SBA-15 presenta temperaturas de reducción altas, 797°C. En trabajos anteriores para Co/SBA-15 [14, 17] se obtuvo un perfil de reducción con temperaturas más bajas, presentando la mayor parte del área a temperaturas inferiores a 400°C. De este modo, la presencia de Ca conduce a un aumento de la temperatura de reducción, que se puede asignar a una mayor interacción de la fase activa con el soporte [18]. Atendiendo a la presencia de promotores, en general, todos ellos conducen a desplazar la temperatura de reducción hacia temperaturas menores, siendo el caso del catalizador de Co-Ce/Ca/SBA-15 el que presenta el perfil con temperaturas más bajas de reducción siendo éste similar al perfil del catalizador Co/SBA-15 [14].

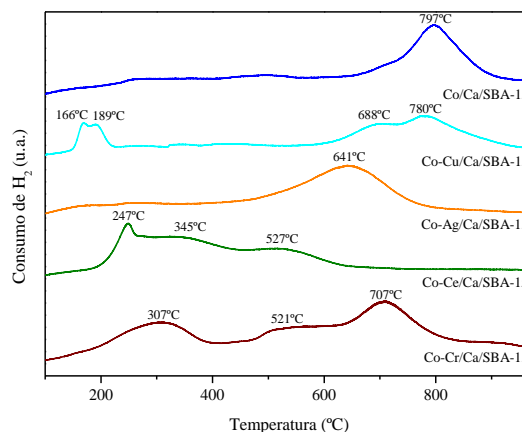


Figura 3. Perfiles de H₂-TPR para los catalizadores calcinados.

3.2. Resultados catalíticos.

Atendiendo a los resultados obtenidos en el reformado con vapor de ácido acético, en la Figura 4 se observa que la adición de promotores al catalizador Co/Ca/SBA-15, en general, produce un ligero aumento en el hidrógeno formado siendo éste efecto más acentuado para las muestras con Ce y Cr, llegando a valores similares a la concentración de hidrógeno esperada en el equilibrio (59,3 % mol). Atendiendo a la cantidad de coque producido se observa cómo ésta aumenta con la presencia de los promotores, alcanzándose el máximo ($0,29 \text{ g}_{\text{coque}} \cdot \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}^{-1}$) para el caso del catalizador con Ag. Sin embargo, en la muestra Co-Ce/Ca/SBA-15 es similar a la del catalizador sin promotor. El hecho de que aumente la cantidad de coque formado provoca una ligera disminución en cuanto a la cantidad de ácido acético convertido se refiere.

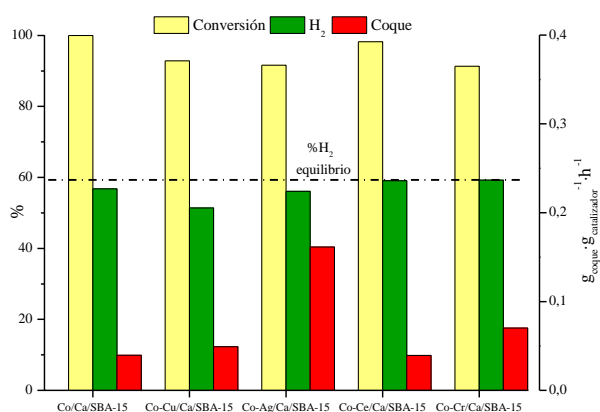


Figura 4. Resultados catalíticos para el reformado de ácido acético utilizando catalizadores tipo Co-M/Ca/SBA-15.

En base a los resultados obtenidos, se puede concluir que dada la similitud entre el valor de conversión y de coque producido entre el catalizador de Co/Ca/SBA-15 y Co-Ce/Ca/SBA-15, pero con un aumento de la producción de hidrógeno por este último, el catalizador de Co-Ce/Ca/SBA-15 fue el que mejor comportamiento presentó para el reformado con vapor de ácido acético. Este resultado va en concordancia a la caracterización desarrollada en el apartado 3.1 pues la muestra Co-Ce/Ca/SBA-15 presentaba una alta dispersión debido a la presencia de Ca, además de conseguir una reducibilidad significativamente mejorada por la presencia de Ce, llegando a asimilar al perfil de reducción del Co_2O_3 .

Finalmente, para determinar el tipo de coque que se forma durante la reacción se representó la derivada de la pérdida de peso (DTG), en la cual se puede observar distintas temperaturas a las cuales se oxida el coque formado (Figura 5). Un carbón

más ordenado tenderá a presentar mayores temperatura de combustión [19]. Para todas las muestras, se pueden observar dos picos claramente diferenciados, uno por encima y otro por debajo de 500°C . Dado que en ningún caso encontramos temperaturas mayores a 550°C , el coque formado es algún tipo de carbón amorfo o bien nanofibras con diferentes grados de ordenamiento, tal y como pudo comprobarse con TEM, ya que el carbón grafitico se oxida a mayores temperaturas [20, 21]. Independientemente del tipo de coque formado durante la reacción, se pudo observar que los catalizadores que daban lugar a la menor formación de coque (Co/Ca/SBA-15 y Co-Cr/Ca/SBA-15) fueron los que mantuvieron su actividad catalítica.

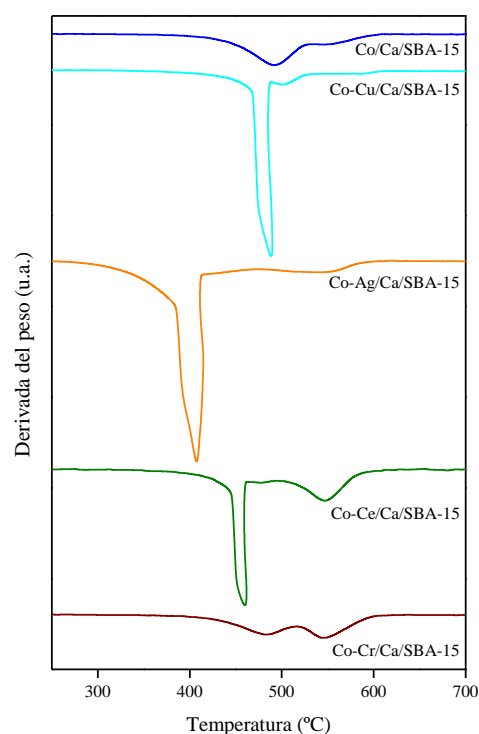


Figura 5. DTG de los catalizadores Co-M/Ca/SBA-15 tras la reacción de reformado de ácido acético.

4. Conclusiones.

Se prepararon y caracterizaron catalizadores tipo Co-M/Ca/SBA-15 con el objetivo de probarlos en el reformado con vapor de ácido acético. Se observó cómo la presencia de Ca conduce a una distribución homogénea de la fase activa sobre el soporte. El hecho de incluir Ca en la estructura supone una disminución de la superficie específica, aunque la estructura mesoporosa del soporte se mantiene. La reducibilidad del catalizador se vio favorecida por la presencia de promotores, siendo la incorporación del Ce, la que conducía a menores temperaturas de reducción en el perfil de H_2 -TPR.

Los resultados catalíticos mostraron cómo la incorporación de promotores (Cu, Ag, Ce o Cr) al catalizador Co/Ca/SBA-15 conducía a un ligero descenso de la conversión, siendo más acentuado en el caso del catalizador con Ag debido a la mayor formación de coque. Por otro lado, la producción de hidrógeno era superior en todos los casos, llegando a aumentar en un 5% para las muestras que contenían Ce y Cr. Dado que el catalizador Co-Ce/Ca/SBA-15 obtuvo conversión y formación de coque similares a Co/Ca/SBA-15, pero la cantidad de hidrógeno obtenido aumentó, se considera, por tanto, que es un catalizador prometedor para el reformado con vapor de ácido acético.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero del gobierno de la Comunidad Madrid (proyecto S2013/MAE-2882) y del Ministerio de Industria, Economía y Competitividad (proyecto CTQ2013-44447-R).

6. Referencias

- [1] I. E. Agency. Hydrogen Production and Storage: R&D Priorities and Gaps. Paris, France: IEA Publications; 2006.
- [2] S. Ayalur Chattanathan, S. Adhikari and N. Abdoulmoumine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 2366-72.
- [3] K. Jacobson, K. C. Maheria and A. Kumar Dalai. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23 (2013) 91-106.
- [4] K. A. Resende, C. N. Ávila-Neto, R. C. Rabelo-Neto, F. B. Noronha and C. E. Hori. *Renewable Energy*, 80 (2015) 166-76.
- [5] C. Montero, A. Remiro, P. L. Benito, J. Bilbao and A. G. Gayubo. *Fuel Processing Technology*, 169 (2018) 207-16.
- [6] J. Remón, F. Broust, G. Volle, L. García and J. Arauzo. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 5593-608.
- [7] A. Remiro, B. Valle, L. Oar-Arteta, A. T. Aguayo, J. Bilbao and A. G. Gayubo. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 6889-98.
- [8] A. J. Vizcaíno, A. Carrero and J. A. Calles. Hydrogen production from bioethanol. New York: Nova Science Publishers; 2012 pp. 247-294.
- [9] W. Nabgan, T. A. Tuan Abdullah, R. Mat, B. Nabgan, Y. Gambo, M. Ibrahim, A. Ahmad, A. A. Jalil, S. Triwahyono and I. Saeh. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79 (2017) 347-57.
- [10] G. Chen, J. Tao, C. Liu, B. Yan, W. Li and X. Li. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79 (2017) 1091-98.
- [11] J. M. Silva, M. A. Soria and L. M. Madeira. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42 (2015) 1187-213.
- [12] J. A. Calles, A. Carrero, A. J. Vizcaíno and L. García-Moreno. *Catalysis Today*, 227 (2014) 198-206.
- [13] A. J. Vizcaíno, A. Carrero and J. A. Calles. *Catalysis Today*, 146 (2009) 63-70.
- [14] A. J. Vizcaíno, A. Carrero and J. A. Calles. *Fuel Processing Technology*, 146 (2016) 99-109.
- [15] A. Carrero, J. A. Calles, L. García-Moreno and A. J. Vizcaíno. *Catalysts*, 7 (2017) 55.
- [16] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky. *Science*, 279 (1998) 548-52.
- [17] P. J. Megía, A. Carrero, J. A. Calles and A. J. Vizcaíno. *European Hydrogen Energy Conference. EHEC 2018: Proceedings. Malaga (Spain), 2018*, 125.
- [18] G. Prieto, A. Martínez, R. Murciano and M. A. Arribas. *Applied Catalysis A: General*, 367 (2009) 146-56.
- [19] J. Chen, X. Yang and Y. Li. *Fuel*, 89 (2010) 943-48.
- [20] C. K. S. Choong, Z. Zhong, L. Huang, Z. Wang, T. P. Ang, A. Borgna, J. Lin, L. Hong and L. Chen. *Applied Catalysis A: General*, 407 (2011) 145-54.
- [21] A. E. Galetti, M. F. Gomez, L. A. Arrúa and M. C. Abello. *Applied Catalysis A: General*, 348 (2008) 94-102.

ANÁLISIS POR MÉTODOS ISOCONVERSIONALES DEL REFORMADO SECO DE METANO Y STEAM-IRON PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOGÁS

J. Lachén, J. Herguido, J.A. Peña

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)/ Instituto de investigación en ingeniería de Aragón (I3A)/ Universidad Zaragoza, Zaragoza, España

**E-mail: jlachen@unizar.es*

Resumen

Se ha llevado a cabo un estudio mediante métodos isoconversionales (*Vyazovkin*) para determinar la energía de activación asociada a las reacciones que se producen en el proceso combinado de reformado seco de metano y las reducciones y oxidaciones para la producción de hidrógeno de alta pureza en el proceso *steam-iron*. Para ello se ha utilizado un biogás sintético como corriente reductora y una de ferrita de cobalto como material transportador de oxígeno. Adicionalmente se añadió un catalizador basado en un aluminato de níquel para mejorar las velocidades de reacción del reformado seco. Además de las reacciones de reducción y oxidación, el método es capaz de analizar el solapamiento de reacciones de deposición de coque y gasificación de éste.

Palabras clave: reformado seco, steam-iron, método isoconversional, hidrógeno, termogravimetría.

Abstract

It has been carried out a study by iso-conversional methods (*Vyazovkin*) for the determination of the activation energy associated to reactions taking place in the joint process of methane dry reforming and reductions and oxidations for production of high purity hydrogen characteristics of the *steam-iron* process. To achieve that goal, it has been employed a synthetic biogas as reducing stream and a cobalt ferrite has been used as featured oxygen carrier. An additional catalyst based in nickel aluminate has been also employed to enhance the reaction rates of dry reforming. The method is able not only of analyzing the reductions and oxidations but also the overlapping reactions of coke deposition and its gasification.

Keywords: dry reforming, steam-iron, iso-conversional, hydrogen, thermogravimetry.

1. Introducción

En el contexto actual de crisis medioambiental provocada por la emisión a la atmósfera de gases de efecto invernadero, se propone el aprovechamiento del biogás como fuente renovable para la producción de hidrógeno. Éste es producido a partir de la fermentación anaerobia de la materia orgánica, tanto en vertederos de residuos sólidos urbanos, lodos de depuradora, o residuos agro-ganaderos. El carácter renovable del biogás garantiza que el uso de este hidrógeno en vehículos impulsados por pilas de combustible (PEMFC) puede sustituir a los tradicionales vehículos que consumen combustibles fósiles, contribuyendo a la reducción de las emisiones de efecto invernadero.

Como proceso alternativo se propone el *steam-iron process* (SIP) [1]. En un primer paso, una ferrita de cobalto aditivada con aluminio es reducida mediante reacción con una mezcla con marcado carácter reductor para, en un segundo paso, ser reoxidada con vapor de agua, liberándose hidrógeno fácilmente separable del agua no reaccionada mediante condensación. Además, la separación de ambas etapas permite garantizar la alta pureza del hidrógeno obtenido.

Dado que únicamente es necesario suministrar un gas con el suficiente carácter reductor para llevar a cabo la primera etapa [2], es posible aplicar dicho método para el aprovechamiento de multitud de corrientes, tales como bio-oil [3], gas de pirólisis [4], o biogás como en el presente estudio [5]. Debido a que el biogás, está compuesto mayoritariamente por CH₄ y CO₂, la principal reacción a tener en cuenta es el *Reformado Seco de Metano* (RSM) (1).



La reacción de RSM requiere ser potenciada catalíticamente. Por ello, la capacidad catalítica del Co naciente de la reducción de la ferrita de cobalto ha sido mejorada, ya en trabajos previos [5], con la adición de un catalizador de aluminato de níquel con exceso en óxido de níquel.

El presente estudio se centra en la obtención de la energía de activación (*E_a*) para ambas etapas (reducción y oxidación) involucradas en el proceso. Ello, mediante el empleo de métodos *iso-conversionales*, tales como el método *iso-conversional* avanzado de Vyzovkin [6].

2. Experimental

2.1 Sólidos empleados

Como transportador de oxígeno para el proceso SIP se emplearon ferritas de cobalto aditivadas

con aluminio, de estequiometría Al_{0,53}Co_{0,8}Fe_{1,6}O₄. Fueron sintetizadas en el laboratorio mediante fusión conjunta [5]. El proceso de síntesis consiste, esencialmente, en el pesaje de los nitratos de cada uno de los metales en las proporciones adecuadas y su posterior calcinación a 1000 °C durante 6 horas.

El catalizador empleado, cuya composición fue optimizada en trabajos previos [7], fue sintetizado por coprecipitación a pH creciente [8]. Éste está compuesto por aluminato de níquel (NiAl₂O₄) con un 10 %p de NiO en exceso respecto al estequiométrico. En primer lugar, se preparan sendas disoluciones de nitrato de aluminio y de nitrato de níquel, 1M y 0,631M respectivamente. Una vez mezcladas, a la disolución resultante se le adiciona una disolución acuosa 1/10 de NH₄OH al 30 %p, a 45 °C con agitación hasta alcanzar un pH 7,8-7,9. Seguidamente, se filtra, se lava y se seca durante una noche a 100 °C. Por último, es calcinado a 900 °C durante 3 horas.

Ambos sólidos, ferrita y catalizador, fueron molidos y tamizados hasta obtener un tamaño de partícula entre 100-200 µm.

2.2 Instalación experimental

Los diferentes ensayos termogravimétricos fueron realizados en una *STA NETZSCH 449 F3 Jupiter*, empleando en todos ellos una masa total de muestra de 20 mg, un caudal total de 100 mL (STP)/min, así como 5 velocidades diferentes de calentamiento (2, 4, 6, 8 y 10 °C/min).

Las etapas de reducción se realizaron suministrando un biogás sintético, compuesto por diferentes mezclas de CH₄ y CO₂ en relación molar 1:1 y con diferentes grados de dilución (10, 24 y 50 %v), empleando como diluyente N₂. Las reducciones no isotermas se realizaron variando la temperatura desde 650 °C a 950 °C. La masa de sólido estaba compuesta por un 10% (p) de catalizador y un 90% (p) de ferrita de cobalto (material reactivo).

Con el fin de analizar la influencia que ejerce la posible formación de deposiciones carbonosas mientras el sólido se reduce, se realizaron varios ensayos de manera análoga a los experimentos anteriores y con muestras de sólido de la misma composición pero previamente reducidas con H₂ a 850 °C.

En las etapas de oxidación, los ensayos no isotermos se realizaron suministrando el mismo caudal total que en la reducción, con un 25 %v de H₂O diluida en N₂, en un rango de 200-1000 °C y empleando una muestra de 20 mg de transportador de oxígeno. Dado que no es posible realizar estos

ensayos habiendo reducido con biogás, por el riesgo de gasificar el coque depositado, se empleó H₂ como reductor a diferentes temperaturas (750, 800, 850, 1000 °C), con el fin de evaluar el impacto de dicha etapa sobre esta posterior oxidación.

2.3 Método de ajuste

La evolución de la conversión del sólido respecto a la variación de la temperatura, en los ensayos realizados, se puede expresar según (2). Se considera que: *i*) la concentración de reactivos permanece constante, suministrando éstos en exceso y tratándose de un régimen diferencial para los gases, *ii*) la reacción obedece a un único mecanismo, y *iii*) la evolución de la constante cinética con la temperatura sigue un comportamiento de *Arrhenius*.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

Siendo α la conversión del sólido, A el factor preexponencial corregido, y β el valor de la rampa de calentamiento. $f(\alpha)$ es usualmente descrita por uno de los 17 modelos de reacción en estado sólido [9]. Por tanto, el ajuste de los ensayos realizados en condiciones no isotermas permitiría obtener A , Ea y seleccionar $f(\alpha)$. No obstante, en reacciones gas-sólido complejas, como es el caso presente, una única energía de activación puede ser insuficiente para describir las cinéticas, y por ello se han aplicado métodos *iso-conversionales*, con el fin de complementar la información recibida por el ajuste tradicional. El método seleccionado, es una variante del método de *Vyazovkin* [6], utilizado para analizar la evolución de la energía de activación a lo largo de la conversión del sólido.

La variante del método seguido, se puede ver con más detalle en la referencia [10]. Ésta, consiste en minimizar la función (3)

$$\sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{J'(Ea_{\alpha}, T_i(t_{\alpha}))}{J'(Ea_{\alpha}, T_j(t_{\alpha}))} \quad (3)$$

$$\text{siendo } J'(Ea_{\alpha}, T_i(t_{\alpha})) = \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_{\alpha}} e^{\frac{Ea_{\alpha}}{RT(t)}} dt \quad (4)$$

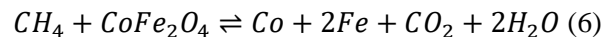
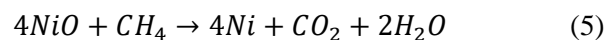
El mínimo teórico de la función (3) viene establecido por el número de rampas de calentamiento utilizadas, siendo igual a $n(n-1)$, por lo que la proximidad o lejanía de (3) respecto de este valor, puede ser usado como un indicativo de la fiabilidad de los ensayos realizados [10].

3. Resultados y discusión

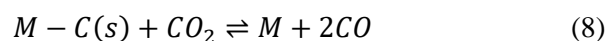
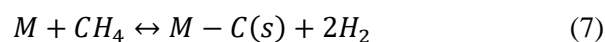
3.1. Etapa de reducción: Reacciones

En primer lugar, se va a producir la activación del catalizador mediante el consumo de CH₄

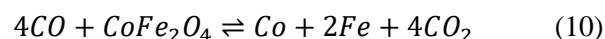
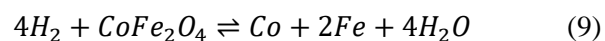
presente en el biogás (combustión con oxígeno de red del NiO del catalizador), formándose Ni metálico (5). Además es posible que éste reduzca parte de la ferrita, contribuyendo a la formación de Co metálico (6), poseedor de actividad catalítica para la reacción (1).



La reacción (1) sigue un mecanismo compuesto por dos etapas [11], siendo la primera de ellas la deshidrogenación del metano (7), y la segunda, la gasificación con el CO₂ del carbono depositado - reacción de *Boudouard*- (8), teniendo lugar en la superficie del metal con actividad catalítica (M), Ni ó Co.



Siendo el CO y H₂ consumidos en la reducción de la ferrita de cobalto mediante (9) y (10).



Dada la complejidad del proceso, en primer lugar se analizó el comportamiento del RSM realizando ensayos no isotermos con biogás en los que la mezcla sólido + catalizador se encontraba previamente reducida con H₂.

3.2 Etapa de reducción: Análisis del RSM

En la figura 1 se puede observar la evolución de la masa de muestra sólida (prerreducida con H₂ a 850 °C) a lo largo de cada ensayo realizado en régimen no isotermo. La alimentación estaba compuesta por un 24 %v de una mezcla equimolar CH₄:CO₂ diluida en un 90 %v de N₂. Como se puede comprobar a temperaturas inferiores a unos 800 °C se produce un incremento de la masa, provocado por la deposición de carbono sobre el sólido. El gradual incremento de la temperatura aumenta la velocidad de (8), haciendo que ésta sea mayor que (7), produciendo un descenso de la masa al ser mayor la cantidad de sólido que se gasifica que el que se deposita. Finalmente se observa una pequeña discrepancia entre el punto de partida y el valor alcanzado a 950 °C siendo coincidente, independientemente de la rampa empleada. Esta diferencia puede deberse tanto a errores asociados en la estimación de la línea base, como a la masa residual de coque observada tras la extracción de las muestras reaccionadas.

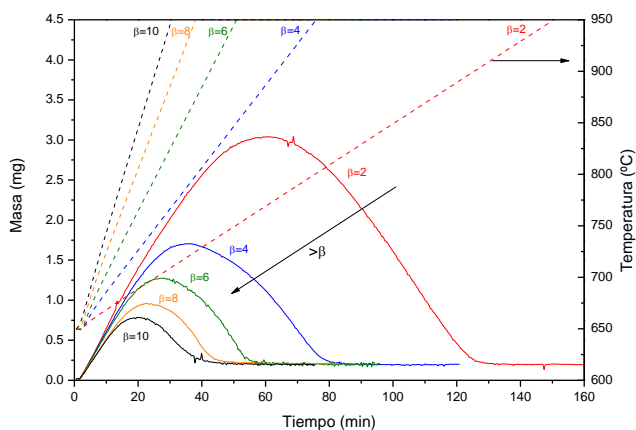


Figura 1. Deposición-gasificación de coque a lo largo de diferentes ensayos ($\beta = 2, 4, 6, 8, 10$ °C/min) sobre muestras pre-reducidas de ferrita y catalizador, suministrando un 24%v de biogás en la alimentación.

En la figura 2 se observa el efecto que provoca la variación de la dilución de los reactivos alimentados sobre la deposición-gasificación de carbono. Se representa únicamente la rampa de 2 °C/min, puesto que son los ensayos en los que la muestra permanece más tiempo a una temperatura inferior a 800 °C, y por lo tanto más cantidad de coque es susceptible de depositarse.

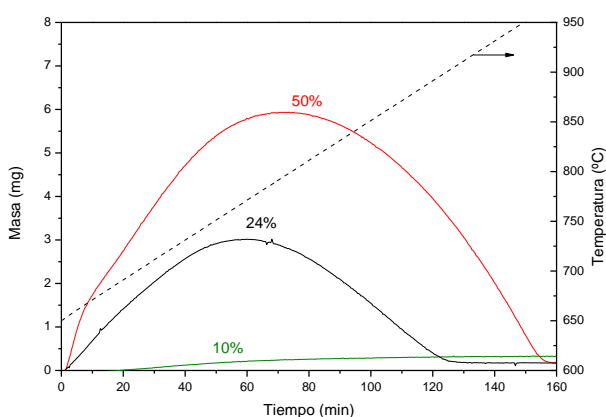


Figura 2. Deposición-gasificación de coque a lo largo del ensayo con $\beta = 2$ °C/min, sobre muestras pre-reducidas de ferrita y catalizador, suministrando un 10, 24 y 50 %v de biogás en la alimentación.

Como se puede observar, al bajar la presión parcial de reactivos a un 10 %v se consigue minimizar dicha deposición, observándose únicamente un gradual incremento de la masa hasta llegar a un valor cercano a los casos anteriores. Tras los ensayos realizados con un 10 %v de biogás en la alimentación, no se apreciaban deposiciones carbonosas en ninguna de las muestras, a diferencia de en los ensayos realizados con un mayor porcentaje de biogás.

3.3 Etapa de reducción: Análisis del proceso

combinado RSM+SIP

El principal inconveniente del proceso llevado a cabo, de cara a su análisis cinético, es que no es posible desacoplar completamente el mecanismo de deposición-gasificación del residuo carbonoso de la propia reducción de la ferrita de cobalto. Con la introducción de la ferrita y del catalizador “frescos” se está alterando la ratio C/O respecto a los ensayos anteriores con los sólidos previamente reducidos. Esto se debe al oxígeno que aportan a la corriente gaseosa dichos óxidos al reducirse, haciendo que la ratio C/O sea menor mientras ceden oxígeno, con la consiguiente menor deposición de coque.

En la figura 3, se observa la etapa de reducción del óxido junto con el catalizador bajo diferentes concentraciones de biogás (10, 24 y 50 %v). Como se puede apreciar, la mayor concentración de biogás resulta en una mayor alteración de la señal, provocando una falsa ralentización en la reducción del sólido. El ensayo correspondiente al 10 %v es el que presenta las menores variaciones de pendiente. Nótese que a partir del minuto 80 aproximadamente (800 °C), la pendiente del ensayo del 10 %v es menor que las de los realizados con concentraciones mayores. Esto es atribuible a que al descenso de masa debido a la reducción del sólido se suma el efecto de la gasificación del coque depositado, lo cual provoca un incremento en la velocidad con la que desciende la masa.

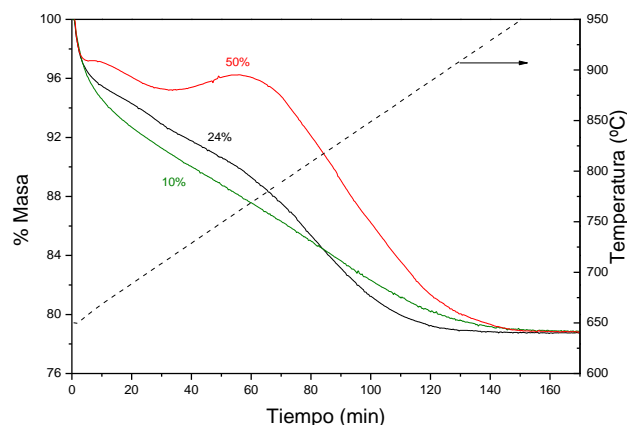


Figura 3. RSM+ reducción, en condiciones no isotermas ($\beta = 2$ °C/min) suministrando un 10, 24, y 50 %v de biogás en la alimentación.

En la figura 4 se observa la evolución de la conversión en función de la rampa de calentamiento empleada. Como se puede apreciar, cuanto mayor es la tasa de calentamiento, mayor pendiente se obtiene, debido a que la reducción del sólido se lleva a cabo a mayores temperaturas, incrementándose con ello la velocidad de la reducción.

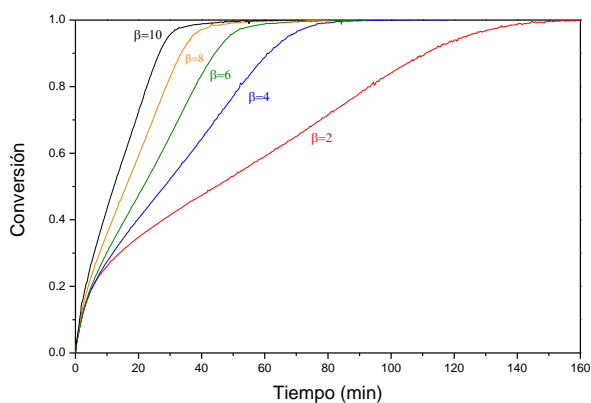


Figura 4. Conversión del sólido en función de la rampa de calentamiento (2, 4, 6, 8, 10 °C/min) suministrando un 10 %v de biogás en la alimentación

3.4 Etapa de reducción: Evolución de E_a frente a la conversión

En la figura 5 se observa la evolución de E_a a lo largo de la conversión observada, obtenida a partir de la minimización de la ecuación (3). A su vez, en el eje de ordenadas de la derecha, se muestra la desviación en % respecto al mínimo teórico de la ecuación (3).

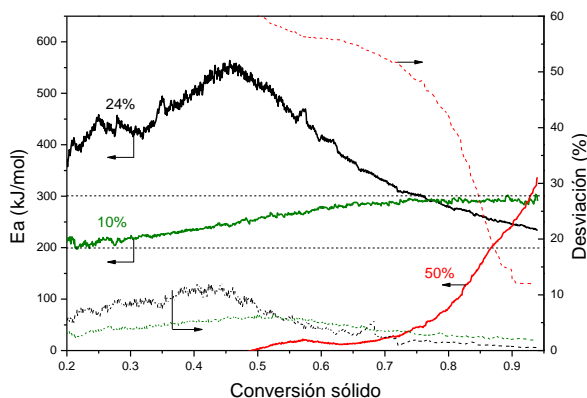


Figura 5. E_a de la reducción vs conversión del sólido para distintos % de biogás en la alimentación (10, 24 y 50 %v)

Un análisis de E_a sin tener en cuenta el error asociado en la minimización de la función (3), conllevaría a conclusiones completamente diferentes. El solapamiento de las reacciones asociadas a la deposición-gasificación del coque, provoca que cuanto mayor es la concentración de biogás alimentado, mayores desviaciones se obtengan. En el caso de los ensayos efectuados con un 50 %v de presión parcial de reactivos, los errores producidos son superiores en todo el rango al 10 %, conduciendo a valores sin sentido e incluso negativos de la E_a observada. Por contra, tanto para el ensayo del 24 %v como para el del 10 %v se acaban obteniendo errores en un rango similar, alcanzándose valores de E_a entre 200 y

300 kJ/mol en el rango de conversión con una menor desviación.

3.5 Etapa de oxidación: Evolución de E_a frente a la conversión

La segunda etapa del proceso SIP, la oxidación, es en la que por medio de la oxidación del metal con vapor de agua se libera hidrógeno de alta pureza. La principal reacción que tiene lugar, siempre y cuando se trabaje en un rango de temperaturas en el que las posibles deposiciones formadas en la etapa anterior se comporten como inertes, es la reacción (9) en sentido inverso, garantizando así la producción de un H_2 de alta pureza.

El proceso conjunto consistiría en la realización de etapas alternativas de reducción y oxidación, trabajando en unas condiciones tales que el coque depositado a lo largo de la etapa primera permanezca inerte en la subsiguiente etapa de oxidación. Esto restringe la temperatura a emplear en la oxidación, como se ha comprobado experimentalmente en trabajos anteriores, a temperaturas inferiores a 550 °C [5]; siendo imposible por tanto la realización del presente análisis. Por ello, en este estudio, se sustituyó la primera etapa por una reducción en condiciones isotermas empleando H_2 como reductor con el fin de poder analizar la etapa de oxidación en un rango de temperaturas mucho más amplio.

Es conocida la existencia de fenómenos de pérdida de actividad a lo largo de los ciclos redox, la cual se traduce en un descenso de la velocidad con la que el sólido se oxida, provocando una progresiva pérdida de óxido activo disponible a lo largo de los ciclos. Estos fenómenos vienen influenciados tanto por la temperatura empleada en cada una de las etapas, como por el tiempo que el sólido ha estado sometido a dicha temperatura. Debido a esto, se ha determinado la energía de activación de manera análoga a la etapa de reducción, pero partiendo de un sólido pre-reducido con H_2 a 750 °C, 800 °C, 850 °C y 1000 °C.

En la figura 6 se puede apreciar la evolución de la energía de activación en la oxidación con la conversión del sólido.

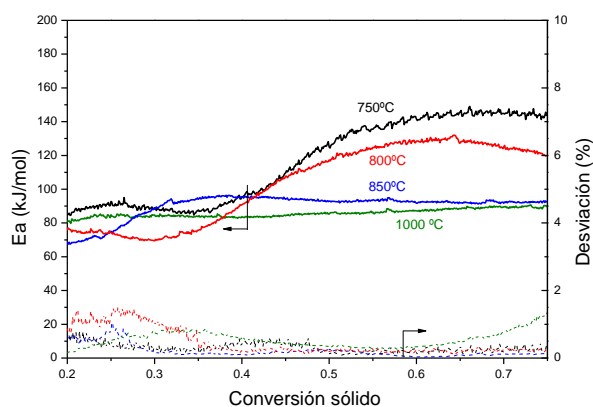


Figura 6. Ea de la oxidación vs conversión en función de la temperatura empleada en la reducción anterior con H₂ (750, 800, 850 y 1000 °C).

De forma general, cuanto mayor ha sido la temperatura empleada en la etapa anterior menor es Ea, siendo muy similares los valores obtenidos tras las reducciones a 850 °C, y 1000 °C (~90 kJ/mol). En el caso de emplear 750 °C y 800 °C, se observan claramente dos fases: una primera, hasta conversión en torno al 45%, con valores de Ea similares a los obtenidos en los casos anteriores, y una segunda, a conversiones mayores, con aumento progresivo de Ea hasta valores superiores a 120 kJ/mol. Este comportamiento sería compatible con que las condiciones más agresivas empleadas en la etapa de reducción anterior ($T \geq 850$ °C) provocaran una alteración mayor en la estructura del óxido reducido, debilitándola, y con ello resultase en una especie más reactiva en la subsiguiente oxidación. En el sólido reducido a 750 °C este fenómeno sólo habría ocurrido parcialmente, y por ello, Ea evoluciona a valores mayores debido a que el resto del material es capaz de oponer más resistencia a reaccionar con el agua. Este fenómeno observado concordaría con lo visto en [12], para ensayos en un reactor de lecho fijo, llevando a cabo reducciones con biogás de una mezcla de óxidos de idéntica composición. En estos experimentos se apreciaba como la cantidad de hidrógeno producida en las oxidaciones aumentaba ciclo a ciclo hasta estabilizarse.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se han obtenido, empleando métodos *iso-conversionales*, las energías de activación del proceso combinado RSM+SIP, tanto en la etapa de reducción como en la etapa de oxidación. A su vez, se ha analizado el efecto que provoca sobre la reducción del sólido el solapamiento de los fenómenos asociados a la deposición de coque y su posterior gasificación. Dichos efectos han conseguido

minimizarse, en el cálculo de Ea, reduciendo la concentración parcial del biogás alimentado durante dicha etapa. Se ha mostrado como la Ea depende de la conversión del sólido, fruto de la complejidad del proceso.

A su vez, aplicando los mismos métodos en la etapa de oxidación, se ha constatado mediante la observación de la Ea su dependencia de la etapa de reducción previa. Se aprecia un descenso del valor de la misma conforme mayor temperatura se había empleado para reducir el sólido.

El presente trabajo constituye el punto de partida para la posterior estimación tanto del *factor pre exponencial* como de los mecanismos de reducción y/u oxidación del sólido.

5. Agradecimientos

El soporte financiero para esta investigación ha sido proporcionado por el *Ministerio de Economía y Competitividad español* (MINECO), a través de los proyectos ENE2013-44350-R y CTQ2016-77277-R. J. Lachén también agradece a la misma institución la ayuda BES-2014-067984. La ayuda financiera para mantenimiento del grupo de investigación consolidado (CREG) ha sido proporcionada por el *Fondo Social Europeo* (FSE) a través del *Gobierno de Aragón* (Aragón, España)

6. Referencias

- [1] A. Messerschmitt. U.S. Patent No. 971,206, 971, 206, 1910.
- [2] M.F. Bleeker, H.J. Veringa, S.R.A. Kersten. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 53–64.
- [3] J. Plou, J. Lachén, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña *Fuel*. 203 (2017) 452–459..
- [4] S. Nestl, G. Voitic, M. Lammer, B. Marius, J. Wagner, V. Hacker, *J. Power Sources*. 280 (2015) 57–65.
- [5] J. Lachén, P. Durán, J.A. Peña, J. Herguido. *Catal. Today*. 296 (2016) 163–169.
- [6] S. Vyazovkin, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 178–183..
- [7] J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña, *Fuel*. 140 (2015) 470–476.
- [8] A. Al-Ubaid, E.E.E. Wolf. *Appl. Catal.* 40 (1988) 73–85.
- [9] A. Khawam, D.R. Flanagan. *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 17315–17328.
- [10] J.S. Campbell, J.R. Grace, C.J. Lim, D.W. Mochulski. *Thermochim. Acta*. 636 (2016) 85–93.
- [11] J. Wei, E. Iglesia. *J. Catal.* 224 (2004) 370–383.
- [12] J. Lachén, B. López-Barranco, J. Herguido, J.A. Peña. *World Hydrog. Technol. Conv.*, Prague, 2017: p. 59.

EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN CON P O Zn DE CATALIZADORES DE ZEOLITA HZSM-5 EN LA CONVERSIÓN DE METANOL

José Valecillos, Mónica Gamero, Andrés T. Aguayo, Pedro Castaño*

Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), P.O. Box 644, 48080, Bilbao, España

**E-mail: pedro.castano@ehu.eus*

Resumen

Se estudió el efecto de las modificaciones de catalizadores basados en zeolita HZSM-5 (HZ5) mediante impregnación con H_3PO_4 (PZ5) o mediante intercambio iónico con $ZnCl_2$ (ZnZ5), sobre la conversión de metanol a 400 °C utilizando un reactor de lecho fijo y un reactor operando con espectroscopía UV-vis. En el reactor de lecho fijo se usaron un amplio rango de tiempos espaciales y de conversión. Los catalizadores HZ5 y PZ5 tienen curvas de conversión de metanol y distribución de productos nominalmente iguales, mientras que difiere para el catalizador ZnZ5 presentando menor nivel de actividad. Particularmente, la modificación con Zn disminuye la relación parafinas/olefinas ligeras, indicando que afecta las reacciones de transferencia de hidrógeno, y también la relación etileno/propileno por lo que puede afectar al pool de hidrocarburos (HCP) que da origen a éstas. Los espectros de UV-vis demuestran que hay diferencias en la cinética de formación de especies del HCP para el catalizador ZnZ5, favoreciendo la formación de especies de alquil naftalenos y alquil bencenos con 5-6 sustituyentes, mientras que en los catalizadores HZ5 y PZ5 se favorecen los antracenos o fenantrenos y los alquil bencenos con 2-4 sustituyentes.

Palabras clave: catalizador de zeolita HZSM-5, impregnación con H_3PO_4 , intercambio iónico con $ZnCl_2$, conversión de metanol.

Abstract

We studied the effect of modifying HZSM-5 (HZ5) zeolite catalysts by impregnation with H_3PO_4 (PZ5) or ion exchange with $ZnCl_2$ (ZnZ5) on the methanol conversion at 400 °C using a fixed-bed reactor and an operando reactor monitored by UV-vis spectroscopy. We tested a wide range of space-time values in the fixed-bed reactor in order to obtain different conversion levels. HZ5 and PZ5 catalysts have similar methanol conversion curves and product distribution at nominal space-time values, whereas ZnZ5 catalyst has a lower activity level. The Zn modification causes a decrease of the light paraffins/olefins ratio and this indicates that hydride transfer reactions are partially affected. The ethylene/propylene is also changed and this indicates that Zn species affect the hydrocarbon pool (HCP) species. UV-vis spectra show that the formation kinetic of HCP species is different among the catalysts. ZnZ5 catalyst favors the formation of alkylated naphthalenes and highly alkylated benzenes carbocations, whereas HZ5 and PZ5 catalysts favor anthracene or phenanthrene and low alkylated benzenes carbocations.

Keywords: HZSM-5 zeolite catalyst, H_3PO_4 impregnation, $ZnCl_2$ ion exchange, methanol conversion.

1. Introducción

La conversión de metanol a hidrocarburos (MTH) es un proceso atractivo para la producción de combustibles y derivados químicos de manera alternativa, tendiendo un posible origen fósil o renovable. Entre estos derivados, las olefinas tienen gran relevancia por ser una de las materias primas principales en la industria petroquímica para producir una amplia gama de productos como diferentes polímeros.

En este proceso se usan las formas protónicas de tamices moleculares como la zeolita HZSM-5 o el silicoaluminofosfato SAPO-34 [1]. En estos catalizadores, el mecanismo principal de formación de olefinas es mediante un pool de hidrocarburos (HCP) de naturaleza aromática y olefínica, en el que tienen lugar simultáneamente reacciones de metilación, oligomerización, desalquilación, craqueo, ciclización y transferencia de hidrógeno. Se ha hecho común categorizar este conjunto de reacciones según la naturaleza de las especies activas del HCP, dando lugar al denominado mecanismo de doble ciclo (de olefinas y aromáticos) [2]. En general, existe un proceso de iniciación del HCP, de formación de olefinas que son a su vez intermedios par la formación de nuevas olefinas (etapa autocatalítica) y de desactivación [3,2]. Como resultado, se obtiene un amplio rango de productos alifáticos y aromáticos.

Tanto las propiedades morfológicas como ácidas del catalizador son importantes para hacer que el proceso de conversión de metanol sea selectivo a olefinas (MTO), aromáticos (MTA) o gasolina (MTG). Las propiedades morfológicas imponen limitaciones estéricas que conducen a una selectividad de forma, mientras que, las propiedades ácidas determinadas por la fuerza y naturaleza de los centros ácidos es crucial para favorecer unas determinadas rutas de reacción frente a otras [1,4,5].

Una estrategia para modular las propiedades ácidas es la modificación post-síntesis de las zeolitas usando diferentes precursores de P, Na, K, Zn, Ca, Mg y Ba [6–8]. En casi todos los casos, la mejora en la actividad o selectividad en la conversión de metanol se atribuye a una moderación de la acidez Brønsted, cuyos centros son los más activos para las reacciones principales, pero también de reacciones secundarias como la transferencia de hidrógeno y la formación de coque [1]. Sin embargo, en muchos trabajos se estudia el efecto de estas modificaciones a tiempos espaciales lo suficientemente altos para mantener conversiones casi completas durante varias horas, lo cual solapa

algunos efectos para dilucidar correctamente la propagación de las diferentes rutas de reacción u observar efectos adicionales de los modificantes en un amplio rango de conversiones.

Por tales motivos, este trabajo estudia el efecto de dos modificadores (el P y el Zn) de la zeolita HZSM-5 en la conversión de metanol. El estudio se ha realizado en un amplio rango de conversiones modificando los tiempos espaciales en un reactor de lecho fijo y en un reactor operando con espectroscopía UV-vis.

2. Experimental

Se prepararon tres catalizadores utilizando tres fases activas de zeolita: (1) HZ5, con zeolita HZSM-5; (2) PZ5, con zeolita HZSM-5 impregnada con P; y (3) ZnZ5, con zeolita HZSM-5 intercambiada con Zn. Las fases activas correspondientes se obtuvieron a partir de la calcinación de una zeolita HZSM-5 (relación molar Si/Al nominal = 40, Zeolyst International) a 550 °C y la modificación de esta con una solución de H₃PO₄ mediante impregnación a humedad incipiente en un rotavapor a 70 °C o con una solución de ZnCl₂ mediante intercambio iónico a 60 °C. Los catalizadores finales se obtuvieron mediante aglomeración de 50% en peso de cada fase activa con 30% en peso de bohemita y 20% en peso de α -alúmina, seguido de extrusión, secado a 120 °C, tamizado entre 0.125 y 0.3 mm, y calcinación a 550 °C.

La composición química elemental de las zeolitas se determinó mediante fluorescencia de rayos X en un espectrómetro dispersivo de número de onda (PANalytical, Axios). Las propiedades texturales se determinaron mediante fisiorción de nitrógeno a 77 K en un analizador Micromeritics ASAP 2000, y posteriormente ajustando los datos experimentales mediante los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y t-plot. La acidez total se determinó mediante quimisorción de amoníaco a 150 °C en un equipo que combina termogravimetría con calorimetría de barrido diferencial (Setaram). La naturaleza de los centros ácidos se determinó mediante quimisorción de piridina en una celda catalítica de alta temperatura y alta presión (celda HTHP, Specac) adaptada a un espectrómetro de infrarrojo (Thermo Scientific, Nicolet 6700). La concentración de centros ácidos Brønsted (BAS) y Lewis (LAS) se calculó a partir del área de las bandas de infrarrojo características, 1545 y 1455 cm⁻¹, y coeficientes de extinción molar, 1.67 y 2.22 cm μ mol⁻¹, respectivamente.

La conversión de metanol se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo tubular con análisis continuo

de la corriente gaseosa de productos en un microcromatógrafo de gases (Varian, CP4900). La alimentación consistió en metanol (Sigma-Aldrich, 99.8%) bombeado a $0.0675 \text{ mL min}^{-1}$ y arrastrado con 15% molar de He a la zona de precalentamiento del reactor. Los ensayos se realizaron a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 1.85 bar y masa de catalizador variable para estudiar un amplio intervalo de tiempos espaciales durante un tiempo en corriente de 6 h. Asimismo, la conversión de metanol se llevó a cabo en un reactor operando (Linkam, THMS600) ubicado dentro del compartimiento especialmente diseñado (Jasco, ARN915i) de un espectrómetro UV-vis (Jasco, V-780). Los ensayos se realizaron a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, con una alimentación de vapor de metanol en N_2 a condiciones de saturación a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, usando 10 mg de catalizador y variando el flujo de N_2 para obtener diferentes niveles de conversión. Se tomaron espectros de UV-vis cada 65 s durante 2 h y se analizó continuamente el efluente del reactor mediante espectrometría de masas (MS, Omni Star Pfeiffer Vacuum).

3. Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra un resumen de las propiedades más importantes de los catalizadores preparados HZ5, PZ5 y ZnZ5. La relación molar entre el agente modificante y el contenido de aluminio es relativamente parecido para las zeolitas modificadas. Las modificaciones con P o Zn tienen poco efecto sobre las propiedades texturales, siendo el más destacable la pérdida de superficie microporosa del catalizador PZ5. Este resultado se reporta comúnmente en la bibliografía relacionada y se asocia al bloqueo de algunos canales de la estructura de la zeolita HZSM-5 por la deposición de especies de P en la boca de los poros [9]. Por otro lado, ambas modificaciones causan un efecto significativo en las propiedades ácidas de la zeolita HZSM-5, que se ve reflejado en la naturaleza de los centros ácidos. Tanto el P como el Zn causan una leve disminución de los BAS, siendo más marcada para el catalizador modificado con Zn. No obstante, los LAS sufren un efecto contrario según el modificante: para el P disminuye y para el Zn aumenta significativamente en relación al catalizador sin modificar HZ5.

La conversión de metanol se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Los productos de reacción identificados en el efluente del reactor se agruparon en olefinas ligeras (LO), parafinas ligeras (LP), alifáticos pesados (HA) y aromáticos (BTX). La conversión se definió como la fracción de metanol y dimetiléter en base carbono que reaccionan. La selectividad de los productos se

definió como la fracción de producto generado por la cantidad de metanol y dimetiléter que reaccionan en base carbono.

Tabla 1. Propiedades de los catalizadores.

| | HZ5 | PZ5 | ZnZ5 |
|-------------------------------|------------|------------|-------------|
| $S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ | 291 | 280 | 292 |
| $S_{\text{micro}}^{\text{a}}$ | 162 | 134 | 147 |
| Acidez ^b | 214 | 190 | 173 |
| BAS ^c | 112 | 106 | 85.5 |
| LAS ^c | 15.0 | 4.56 | 58.7 |
| X/Al ^d | - | 0.74 | 0.72 |

^a Superficie total (S_{BET}) y de microporos (S_{micro}) en $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$.

^b Acidez total en $\mu\text{mol g}^{-1}$ de amoníaco.

^c Concentración de BAS y LAS en $\mu\text{mol g}^{-1}$ de piridina.

^d Relación molar entre el modificante ($X = \text{P o Zn}$) y Al determinada mediante fluorescencia de rayos X (XRF).

En la Figura 1a se ilustra el efecto de los modificadores sobre la conversión de metanol (y dimetiléter) de los catalizadores basados en zeolita HZSM-5 a diferentes tiempos espaciales. Aquí se observa como la curva de conversión de metanol frente al tiempo espacial es análoga pero desplazada para los catalizadores modificados PZ5 y ZnZ5 respecto al catalizador sin modificar HZ5. Por ejemplo, a un mismo tiempo espacial (0.4 g h mol^{-1}), la conversión de metanol desciende en este orden HZ5 (0.69) > PZ5 (0.55) > ZnZ5 (0.11). Sin embargo, si se recalcula el tiempo espacial en función de los BAS de los catalizadores, los cuales son los más activos para la conversión de metanol, se obtienen las curvas mostradas en la Figura 1b. En este caso, las curvas correspondientes a los catalizadores HZ5 y PZ5 quedan solapadas, siendo nominalmente iguales, mientras que la curva del catalizador ZnZ5 mantiene su perfil pero difiere a menores valores de tiempo espacial. Por lo tanto, es razonable atribuir la disminución de la capacidad de convertir metanol a la disminución de los BAS causada por el P y el Zn. Sin embargo, la modificación con Zn aporta un efecto adicional que es necesario estudiar en profundidad.

El análisis de la distribución de productos de reacción en función de la conversión de metanol muestra que las diferencias son pequeñas cuando se comparan los catalizadores HZ5 y PZ5. Sin embargo, al comparar la relación molar en base carbono entre las parafinas ligeras/olefinas ligeras (LP/LO), el propileno/etileno (P/E), y el etileno/butanos (E/B), se observan diferencias significativas entre los catalizadores HZ5 y ZnZ5

(Figura 2a-c). En el rango de conversiones estudiadas, la producción de parafinas ligeras es notoriamente inferior para el catalizador ZnZ5, indicando que la modificación con Zn afecta las reacciones de transferencia de hidrógeno en el HCP. Por otro lado, la producción de propileno es superior a niveles de conversión altos pero esta tendencia se revierte a valores de conversión bajos, alcanzando un máximo a niveles de conversión medios. La relación E/B es similar para los catalizadores HZ5 y PZ5 mientras que aumenta sustancialmente para el catalizador ZnZ5, especialmente a niveles de conversión bajos (Figura 2c).

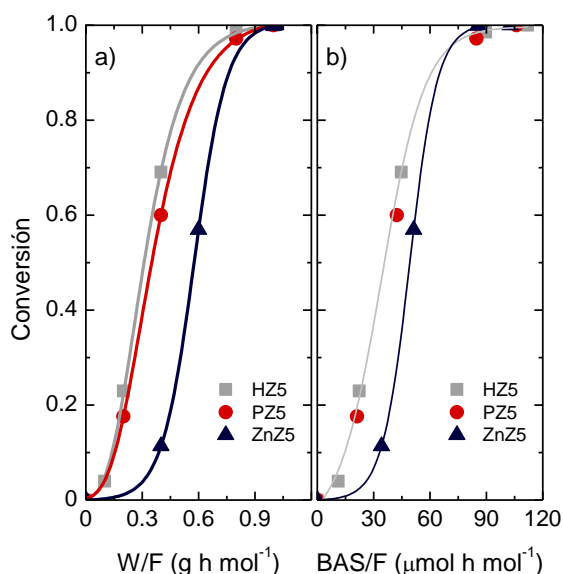


Figura 1. Conversión de metanol en el reactor de lecho fijo a 400 °C frente al tiempo especial definido por a) masa total de catalizador (W/F) y b) cantidad de BAS disponibles (BAS/F).

Las relaciones P/E y E/B se han reportado en la bibliografía como índices que determinan la naturaleza de las especies activas en el HCP. Diferentes estudios han llevado a asociar la producción de etileno con especies de alquil benceno con 2 ó 3 sustituyentes mediante reacciones de metilación y desalquilación, mientras que el propileno se produce a partir de especies de alquil benceno con 4 ó 5 sustituyentes a través de las mismas reacciones y adicionalmente por reacciones de metilación, oligomerización y craqueo de olefinas [2]. Asimismo, Ilias et al. [10] sugieren el uso de la relación etileno/2-metil-buteno como descriptor de la propagación relativa entre el ciclo de aromáticos y el ciclo de olefinas en el HCP, de tal manera que una relación alta indica que el ciclo de aromáticos se favorece. Sin embargo, no hay evidencia experimental suficiente para afirmar que todo el etileno se produce solamente a partir

de especies aromáticas, y por lo tanto la información que arroja el análisis de la distribución de productos no permite hacer inferencias sobre la naturaleza del HCP y, para nuestro caso, de los efectos de los modificadores sobre éstas.

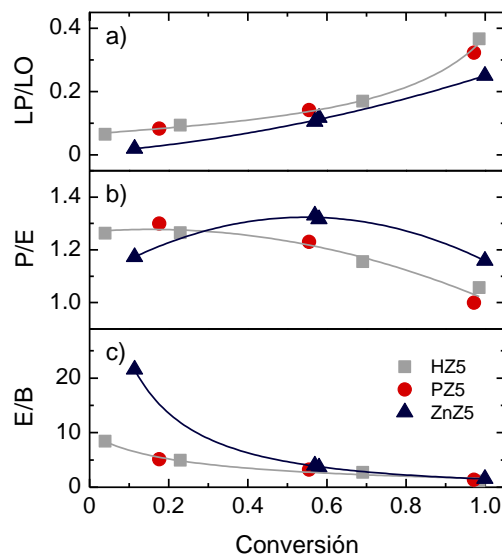


Figura 2. Relación molar en base carbono entre a) LP/LO, b) P/E, y c) E/B producidos durante la conversión de metanol en el reactor de lecho fijo a 400 °C a diferentes niveles de conversión.

Para profundizar en este aspecto, se ha estudiado la formación de las especies retenidas en el catalizador mediante ensayos en un reactor operando con espectroscopia UV-vis. La conversión de metanol se llevó a cabo a 400 °C por 2 h. La Figura 3 muestra la evolución del espectro de absorción UV-vis obtenido para cada catalizador, y en particular una comparación del catalizador ZnZ5 a un nivel de conversión similar al catalizador HZ5 (denotado ZnZ5*). En los primeros instantes de reacción, p.ej. a 455 s para el catalizador HZ5, se distinguen varias bandas de absorción en el espectro: 278, 296, 318, 336 y 382 nm. Poco después, a 585 s, empiezan a aparecer bandas a 414, 498 y 600 nm. Según la bibliografía, estas bandas se atribuyen a especies típicas del HCP en la conversión de metanol: alquil bencenos neutrales (278 nm), carbocationes de alquenos o de alquil ciclopenteno (296 nm), carbocationes de dienos o alquil bencenos con 2-4 sustituyentes (318-336 nm), carbocationes de alquil bencenos con 5-6 sustituyentes (382 nm), carbocationes de alquil naftaleno o poliaromáticos neutrales (414 nm) y carbocationes de antracenos o fenantrenos (600 nm). Estas especies normalmente se clasifican como activas o desactivantes según las condiciones de reacción o la naturaleza del catalizador, y se han establecido

relaciones entre la cinética de formación de estas especies y la cinética de formación de productos en el efluente o la desactivación [11]. En nuestro caso, el efluente del reactor operando fue analizado continuamente mediante MS monitoreando las masas asociadas a metanol, dimetiléter y distintos hidrocarburos. Las señales de estas masas se mantuvieron constantes durante las 2 h del ensayo, indicando que el catalizador estuvo operando en estado estacionario (etapa autocatalítica) sin evidencias de desactivación. Por lo tanto, las especies del HCP observadas son virtualmente activas en la conversión de metanol en las 2 h del ensayo.

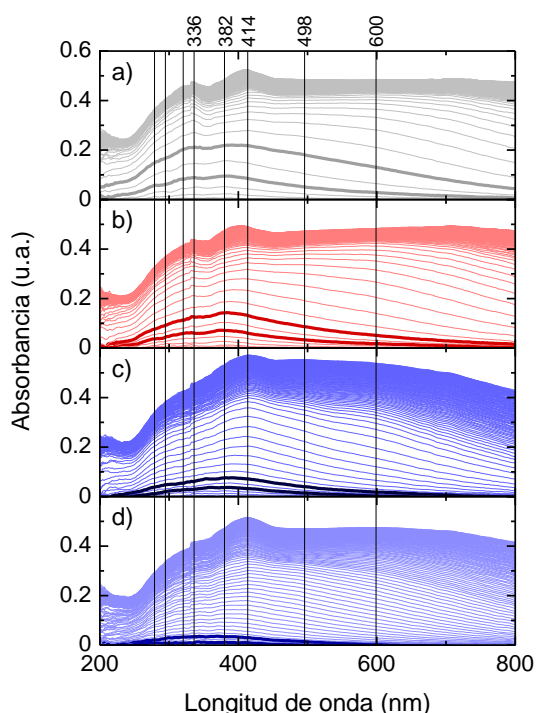


Figura 3. Espectros de UV-vis durante la conversión de metanol a 400 °C para los catalizadores a) HZ5, b) PZ5 y c) ZnZ5 a igualdad de condiciones y para el catalizador d) ZnZ5* a conversión similar con el catalizador HZ5. Las líneas gruesas indican los espectros tomados a 455 y 585 s en orden creciente.

En la bibliografía se reporta comúnmente que la reactividad de las especies del HCP disminuye en función del número de sustituyentes de los carbonaciones de alquil bencenos en catalizadores de zeolita HZSM-5, y que en los poros de este catalizador sólo se forman especies monoaromáticas [3]. No obstante, nuestra observación es contradictoria ya que sugiere que los carbocationes de naftalenos y antracenos o fenantrenos también pueden funcionar como especies activas del HCP ya que a pesar de su rápida formación en los catalizadores HZ5 y PZ5, no se evidenció desactivación durante el ensayo.

Chen et al. [12] demostraron que las especies de coque pueden ser selectivas para la conversión de metanol favoreciendo la producción de etileno. Asimismo, Borodina et al. [11] sugieren que los carbocationes de alquil naftalenos son también especies activas para la producción de etileno y propileno en un catalizador HSAPO-34 a altas temperaturas (similares a las temperaturas de nuestro estudio), mientras que a bajas temperaturas son especies desactivantes. Las especies poliaromáticas podrían estar presentes en la superficie externa de la zeolita y ser competitivamente reactivas tanto para formar olefinas como poliaromáticos más desarrollados que finalmente provocarían la desactivación del catalizador. Esto además se facilitaría por la dispersión de la zeolita en una matriz mesoporosa.

Al comparar los espectros entre los catalizadores HZ5 y PZ5 con el catalizador ZnZ5 a igualdad de condiciones, es evidente que algunas bandas parecen predominar más sobre otras. La banda a 414 nm resalta para el catalizador ZnZ5 en detrimento de las bandas a 336 y 600 nm. Sin embargo, cuando se compara el catalizador ZnZ5 a un nivel de conversión similar al catalizador sin modificar HZ5, se observa que las bandas a 336 y 600 nm tienden a predominar también. Para entender este fenómeno desde un punto de vista cinético, se ajustaron los datos de absorbancia de las bandas observadas a un modelo cinético de primer orden y se calcularon las constantes de velocidad de aparición de estas bandas, considerando que son proporcionales a la correspondientes para la formación de especies del HCP según la asignación de bandas basada en la bibliografía. Los resultados más importantes se representan en la Figura 4. Atendiendo a la cinética de aparición de estas bandas, se evidencia que las modificaciones con P y Zn afectan la velocidad de aparición de las especies. La diferencia más notable ocurre con la modificación con Zn a igualdad de condiciones, en el que los carbocationes de alquil naftalenos (414 nm) se propagan rápidamente seguido de alquil bencenos con 5-6 sustituyentes (382 nm), mientras que para los catalizadores HZ5 y PZ5, los carbocationes de antraceno o fenantreno (600 nm) y de alquil bencenos con 2-4 sustituyentes (336 nm) son las especies que se propagan a mayor velocidad. No obstante, a niveles de conversión similares entre el catalizador HZ5 y ZnZ5, la cinética de todas las especies del HCP observadas es similar, siendo menos favorecidas las especies de carbocationes de alquil naftalenos y de alquil bencenos con 5-6 sustituyentes.

En contraste con los resultados obtenidos en el

reactor de lecho fijo, se evidencia como la concentración de los BAS es fundamental también para la velocidad de formación de especies del HCP, particularmente cuando se comparan los catalizadores HZ5 y PZ5 a igualdad de condiciones. Se verifica que el efecto de la modificación con P es moderar la concentración de BAS sin afectar el mecanismo de conversión de metanol. En correspondencia con dichos resultados, la modificación con Zn tiene un efecto adicional al de la disminución de los BAS, ya que la velocidad de formación de carbocationes de antraceno o fenantreno es relativamente inferior a la de los alquil naftalenos independientemente del nivel de conversión. Así, se inhibe parcialmente la conversión de naftalenos en antracenos o fenantrenos. Esto explica porque la actividad del catalizador ZnZ5 es inferior a la de los otros catalizadores cuando se compararan a igualdad de BAS.

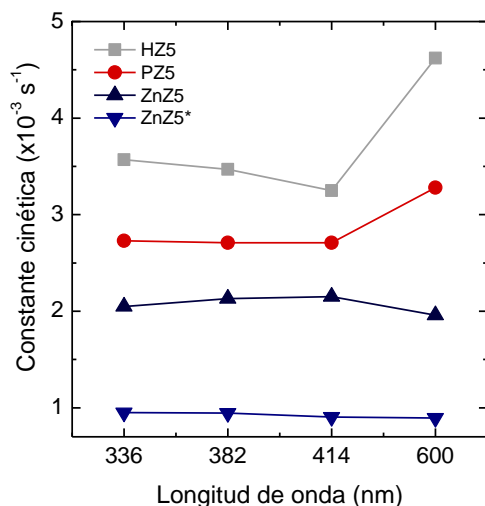


Figura 4. Constantes cinéticas de aparición de bandas de absorción en el espectro UV-vis durante la conversión de metanol a 400 °C.

4. Conclusiones

La modificación con P no tiene un efecto significativo sobre la distribución de productos en la conversión de metanol cuando se compara en un amplio rango de conversiones, con lo cual su efecto se limita a moderar la acidez de los BAS, que puede ser equivalente a modificar el tiempo espacial. No obstante, la modificación con Zn suprime parcialmente las reacciones de transferencia de hidrógeno y modifica el HCP dando cambios en las relaciones etileno/propileno. Las especies carbocatiónicas de alquil naftalenos y alquil bencenos con 5-6 sustituyentes se ven

favorecidas cinéticamente en el catalizador modificado con Zn frente a los carbocationes de antraceno (o fenantreno) y alquil bencenos con 2-4 sustituyentes en el catalizador sin modificar. Al margen, estos resultados sugieren que las especies poliaromáticas en el HCP son activas para la conversión de metanol, sirviendo como sustrato para reacciones de metilación y desalquilación en la superficie externa de la zeolita.

5. Agradecimientos

La realización de este trabajo ha sido posible gracias al apoyo financiero del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad del Gobierno de España (CTQ2016-79646-P y BES-2014-069980).

6. Referencias

- [1] M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 3–48.
- [2] S. Ilias, A. Bhan, *ACS Catal.* 3 (2013) 18–31.
- [3] U. Olsbye, S. Svelle, K.P. Lillerud, Z.H. Wei, Y.Y. Chen, J.F. Li, J.G. Wang, W.B. Fan, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7155–7176.
- [4] A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, R. Vivanco, M. Olazar, J. Bilbao, *Appl. Catal. A Gen.* 283 (2005) 197–207.
- [5] P.L. Benito, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 66 (1996).
- [6] M. Derewinski, P. Sarv, X. Sun, S. Müller, A.C. Van Veen, J.A. Lercher, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 6122–6131.
- [7] S.-H. Zhang, Z.-X. Gao, S.-J. Qing, S.-Y. Liu, Y. Qiao, *Chem. Pap.* 68 (2014) 1–7.
- [8] I.A. Bakare, O. Muraza, M. Yoshioka, Z.H. Yamani, T. Yokoi, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 7852–7859.
- [9] H.E. van der Bij, B.M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7406–7428.
- [10] S. Ilias, R. Khare, A. Malek, A. Bhan, *J. Catal.* 303 (2013) 135–140.
- [11] E. Borodina, H. Sharbini Harun Kamaluddin, F. Meirer, M. Mokhtar, A.M. Asiri, S.A. Al-Thabaiti, S.N. Basahel, J. Ruiz-Martinez, B.M. Weckhuysen, *ACS Catal.* 7 (2017) 5268–5281.
- [12] D. Chen, H.P. Rebo, K. Moljord, A. Holmen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3473–3479.

PIROLISIS CATALÍTICA SOBRE ZEOLITAS ZSM-5 Y BETA JERARQUIZADAS MODIFICADAS CON ÓXIDOS DE Mg Y Zn

Héctor Hernando^{a,*}, Inés Moreno^{a,b}, Javier Feroso^a, Cristina Ochoa-Hernández^{c,†}, Patricia Pizarro^{a,b}, Juan M. Coronado^a, Jiří Čejka^c, David P. Serrano^{a,b}

^a *Unidad de Procesos Termoquímicos, Instituto IMDEA Energía, 28935, Madrid, España*

^b *Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, 28933, Madrid, España*

^c *Instituto J. Heyrovsky de Química Física de la Academia de Ciencias de la República Checa, Praga, República Checa*

[†] *Afiliación actual: Departamento de Catálisis Heterogénea, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 45470, Mülheim an der Ruhr, Alemania*

*E-mail: hector.hernando@imdea.org

Resumen

Se han estudiado las zeolitas ZSM-5 y Beta jerarquizadas y modificadas con óxidos metálicos en la pirólisis catalítica de astillas de eucalipto. Éstos materiales mostraron una alta dispersión de las fases de MgO y ZnO, gracias a la combinación de micro y mesoporosidad de los soportes. La incorporación de estos óxidos condujo a cambios en las propiedades ácidas de las zeolitas originales. De éste modo, se observó un descenso en la concentración de centros ácidos Brønsted, acompañados por la generación de centros Lewis adicionales de fuerza media y de centros básicos, especialmente en las muestras con MgO. Los experimentos de pirólisis catalítica se realizaron en un reactor de lecho fijo a 500 °C, a presión atmosférica y en flujo de nitrógeno. El uso de catalizadores zeolíticos provocó un descenso en la producción de bio-oil* (bio-oil en base seca). Sin embargo, mejoró la calidad del mismo, debido a un descenso en su contenido en oxígeno. Los catalizadores basados en zeolita h-ZSM-5 mostraron un mayor grado de desoxigenación comparados con los basados en zeolita h-Beta. Respecto a la fase activa, las muestras con MgO incorporado proporcionaron un bio-oil* de mayor rendimiento energético y menos oxígeno, debido al balance adecuado entre centros básicos y ácidos de Lewis.

Palabras clave: Pirólisis catalítica, zeolita jerarquizada, upgrading catalítico de bio-oil

Abstract

Hierarchical ZSM-5 and Beta zeolites, loaded with MgO and ZnO, have been explored for the catalytic fast-pyrolysis of eucalyptus woodchips. These materials exhibit a high dispersion of the MgO or ZnO phases due to the presence of bi-modal micro and mesoporosity. The incorporation of these metal oxides led to changes in the acidic properties of the parent zeolites. Thus, a decrease in the concentration of Brønsted acid sites was observed, which was accompanied by the generation of additional Lewis acid sites with medium strength, and also a significant amount of basic sites, especially for the samples with MgO. Catalytic fast pyrolysis experiments of eucalyptus woodchips were performed in a fixed bed reactor at 500 °C and atmospheric pressure under a nitrogen flow. The use of zeolitic catalysts caused a decrease in the bio-oil* (water free basis bio-oil) production. However, the quality of the bio-oil* was enhanced since the catalysts were able to decrease its oxygen content. In this way, h-ZSM-5-based catalysts showed a deeper deoxygenation degree compared with h-Beta as support. Regarding the active phase, MgO-loaded samples provided bio-oil* with enhanced energy yields and lower oxygen content, probably due to the adequate balance of Lewis acid and basic sites.

Keywords: Catalytic fast pyrolysis, Hierarchical zeolite, Bio-oil upgrading

1. Introducción

Es un hecho irrefutable que, además de las repercusiones ambientales asociadas al alarmante aumento de las emisiones de CO₂, la dependencia de los combustibles fósiles genera incertidumbre sobre la estabilidad económica debido a la variabilidad del coste del petróleo. Por tanto, existe una clara necesidad de desarrollar combustibles alternativos y basados en recursos disponibles localmente. En este sentido los biocombustibles, han despertado gran interés para dar respuesta a los retos energéticos del siglo XXI y reducir la huella de carbono del sector transporte.

La biomasa lignocelulósica (ej. residuos forestales y agrícolas) es una materia prima de alto potencial para su conversión en biocarburantes por su abundancia, carácter renovable y por no entrar en competencia con el sector agroalimentario [1]. Entre las diversas rutas de transformación, la pirólisis catalítica presenta como ventaja su capacidad para maximizar la producción de biocombustibles líquidos. En su modalidad "ex-situ", dicho proceso se basa en dos etapas principales [2]: a) descomposición de la biomasa en atmósfera libre de oxígeno, temperaturas entre 450-600 °C y presión atmosférica, para generar un sólido carbonoso (biochar) y una corriente mezcla de gases permanentes y numerosos compuestos oxigenados condensables (vapores primarios); b) tratamiento de los vapores primarios de pirólisis en un lecho catalítico para su desoxigenación y estabilización antes de su condensación como la fracción líquida denominada bio-oil. Para que el proceso de pirólisis catalítica sea viable, deben desarrollarse catalizadores activos y selectivos en la desoxigenación por descarboxilación (CO₂) y deshidratación (H₂O), minimizando la decarbonilación (CO) [3]. Las zeolitas han proporcionado resultados muy prometedores, derivados de sus propiedades ácidas y microporosas, que les confieren selectividad de forma. No obstante, aún deben mejorarse aspectos como su resistencia a la desactivación por coque y los bajos rendimientos másicos obtenidos [4]. El tamaño de microporo, la densidad y fortaleza de los centros ácidos son propiedades determinantes en su comportamiento catalítico y deben optimizarse para solventar dichas limitaciones. Por ejemplo, el uso de zeolitas de tamaño de microporo grande, como la Beta e Y, pueden mejorar las limitaciones de transferencia interna de materia en la conversión de vapores de pirólisis, que son inherentes en las de menor tamaño de microporo (ej. ZSM-5). Sin embargo, este tipo de zeolitas generalmente conduce a menores niveles de desoxigenación y selectividad hacia hidrocarburos aromáticos [5].

Las zeolitas jerarquizadas, por su combinación entre la microporosidad intrínseca a su estructura cristalina y la mesoporosidad adicional proporcionada por el método de síntesis, son otra alternativa de mejora de dichos materiales para su aplicación en pirólisis catalítica. De este modo, publicaciones recientes confirman su potencial interés en este campo al potenciar mayores producciones de monoaromáticos en detrimento de los indeseados poliaromáticos (PAHs) [6].

Otros catalizadores que han demostrado actividad en la pirólisis de biomasa están basados en óxidos metálicos con propiedades redox o ácido-base. Algunos ejemplos con resultados prometedores para la desoxigenación del bio-oil de pirólisis son el CaO [7], ZnO [8] y MgO [9].

Teniendo en cuenta los resultados anteriormente descritos, el presente trabajo se centra en la pirólisis catalítica de astillas de eucalipto, empleando catalizadores zeolíticos de porosidad jerarquizada modificadas mediante dispersión de óxidos metálicos, en particular ZnO y MgO soportados sobre h-ZSM-5 y h-Beta. De este modo se pretende evaluar el efecto de la modulación de las propiedades ácidas y texturales de estas dos zeolitas mediante la incorporación de dichos óxidos, prestando especial atención al grado y mecanismo de desoxigenación, a los rendimientos másico y energético del bio-oil, así como a la formación de coque.

2. Experimental

2.1 Biomasa lignocelulósica.

Como biomasa de partida se ha empleado astillas de eucalipto con un tamaño en el intervalo de 0.5-1 mm, previamente secadas en estufa a 110 °C. Su composición elemental, en base libre de agua y de cenizas, es de 51.2% C, 5.9% H, 0.1% N, 42.7% O (valores en %p/p). Asimismo, contiene un 1.8% de cenizas y 74.7% de volátiles, determinado mediante análisis termogravimétrico (TGA).

2.2 Preparación de catalizadores.

Las zeolitas de porosidad jerarquizada, h-ZSM-5 y h-Beta, fueron sintetizadas siguiendo el procedimiento descrito en publicaciones previas y basado en la cristalización de unidades protozeolíticas silanizadas con un 8% molar del agente silanizante PHAPTMS [10,11].

Los óxidos de MgO y ZnO se dispersaron sobre las zeolitas mediante impregnación a humedad incipiente en dos etapas, empleando etanol como disolvente y una carga teórica del 10 %p/p, usando Mg(NO₃)₂·6H₂O y Zn(NO₃)₂·6H₂O (ambos de

Aldrich) como precursores. Una vez preparada la disolución, se añadió la zeolita con agitación a 40 °C durante 6 h. Seguidamente, el sólido se secó en rotavapor a 100 °C durante 12 h y se trató a 200 °C durante 10 h en una estufa convencional. Finalmente, el sólido obtenido se calcinó a 500 °C durante 6 h en aire estático.

2.3 Caracterización de catalizadores.

Se ha estudiado la cristalinidad de las muestras mediante difracción de rayos-X (DRX) en un Philips PW 3040/00 X'Pert MPD/MRD usando radiación Cu K α y operando a 45 kV y 40 mA. Las propiedades texturales de los catalizadores han sido analizadas por isoterma de adsorción-desorción de Ar a 87 K en un Autosorb iQ Analyzer System de Quantachrome Instruments. Los sólidos fueron previamente desgasificados en vacío a 300 °C. La relación Si/Al y la carga de óxido metálico fueron medidos mediante técnica ICP-OES en un Perkin Elmer Optima 7300AD.

La acidez de los catalizadores fue analizada mediante espectroscopia FTIR de las muestras después con piridina adsorbida. Previo a la adsorción, las muestras se prepararon en forma de pastillas y fueron activadas durante una noche a 450 °C en vacío. Se realizó la adsorción de piridina (3 Torr) sobre la muestra a 150 °C. La fortaleza de los centros ácidos fue medida por la desorción de la piridina a 150, 250, 350 y 450 °C. El equipo de FTIR utilizado fue un espectrofotómetro Nicolet equipado con un detector MCT/B refrigerado mediante nitrógeno líquido. El espectro de IR fue normalizado para pastillas de material de 10 mg/cm². La resolución empleada fue de 4 cm⁻¹ en el rango de 4000-400 cm⁻¹. Las bandas analizadas fueron las siguientes: banda de piridinio PyH⁺ a 1545 cm⁻¹ ($\epsilon = 1.67$ cm/ μ mol) y las bandas de piridina PyL a 1461 y 1454 cm⁻¹ ($\epsilon = 2.2$ cm/ μ mol) [12,13]. La basicidad de la muestra se cuantificó mediante TPD de CO₂ en un AUTOCHEM 2910 (Micromeritics) dotado con un TCD. La muestra de catalizador fue acondicionada a 600 °C durante 6 h bajo 100 ml·min⁻¹ de He. Tras enfriar a 100 °C, se expuso la muestra a 50 ml·min⁻¹ de una mezcla de 5% CO₂/He durante 30 min. A continuación, se eliminó el CO₂ fisisorbido pasando una corriente de He durante 1 h a 100 °C. Por último, se cuantificó el CO₂ quimisorbido sobre los catalizadores de 100 a 600 °C bajo flujo de He.

2.4 Experimentos de pirólisis catalítica

Los ensayos catalíticos fueron llevados a cabo en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio construido en acero 316. Una descripción más detallada de la instalación experimental utilizada puede encontrarse en un artículo previo [13]. La

instalación experimental consta de dos zonas diferenciadas, térmica y catalítica, calentadas a 500 °C por hornos independientes. En todos los experimentos se empleó un flujo de 100 cm³·min⁻¹ de N₂ y se cargaron 5 g de biomasa. El lecho de catalizador se preparó mediante la peletización de 1 g de muestra de zeolita a un tamaño de partícula de 180-250 μ m, para evitar pérdidas de carga.

Los productos de reacción (char, bio-oil, gases y el coque depositado en el catalizador) son recogidos y analizados por separado. Los vapores de pirólisis son condensados a la salida del reactor en frascos de 125 cm³ sumergidos en un baño de agua-hielo (~0 °C) y los gases se acumulan en bolsas de análisis durante 10 min.

El contenido en agua del bio-oil fue determinado mediante valoración Karl-Fischer (ASTM E203-08) en un equipo Mettler-Toledo V20S, mientras que las composiciones elementales se determinaron en un analizador Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS/O. La composición molecular del bio-oil fue estimada por cromatografía de gases acoplada a masas empleando un cromatografo Bruker® SCION 436-GC (70 eV, emisión de 300 V; flujo de He de 1 cm³·min⁻¹; columna de sílica WCOT de 30 m \times 0.25 mm \times ID 0.25 μ m). Para facilitar el análisis de los compuestos dada la complejidad del bio-oil, éstos han sido agrupados en familias de acuerdo a su grupo funcional principal.

La composición molecular de los gases no condensados se analizó en un Micro-GC Agilent® CP-4900. La composición elemental y poder calorífico de ésta fracción han sido calculados a partir de sus moléculas individuales.

El char fue sometido a análisis inmediato y elemental del mismo modo que la biomasa de partida. El coque depositado sobre el catalizador fue cuantificado mediante análisis TGA bajo flujo de aire hasta 815 °C, y caracterizado del mismo modo que el char y la biomasa de partida.

Para el cálculo del poder calorífico superior y, por tanto, los rendimientos energéticos de cada fracción se utilizó la ecuación propuesta en la bibliografía [14], la cual ha sido validada y utilizada en estudios previos [15].

3. Resultados y discusión

3.1 Propiedades de los catalizadores

En el presente trabajo se han estudiado un total de seis catalizadores de base zeolítica. Las muestras consisten en dos tipos de zeolitas jerarquizadas con topologías MFI y BEA (h-ZSM-5 y h-Beta,

respectivamente) y los materiales correspondientes al ser éstos impregnados con MgO y ZnO.

Un resumen de las propiedades físico-químicas de estos materiales se encuentra en la Tabla 1. El contenido en Al de las muestras de h-Beta es mayor que aquellas basadas en h-ZSM-5. Las cargas de óxido están muy próximas al 10 %p/p teórico, siendo éstas de 8.4 y 9.7% para la h-ZSM-5 y 8.7 y 10.0% en el caso de la h-Beta, para el MgO y el ZnO, respectivamente.

Las propiedades texturales de las muestras fueron evaluadas mediante isothermas de Ar a 87 K. Los catalizadores estudiados mostraron unas isothermas intermedias entre las de tipo I y IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, debido a la coexistencia de micro- y mesoporos en estos materiales. De éste modo todas las muestras presentaron adsorción en el rango de los microporos ($P/P_0 < 0.1$), pero también se observa una importante adsorción a presiones relativas intermedias, indicativo de adsorción tanto en los mesoporos como en la superficie externa. La incorporación del óxido metálico tuvo como consecuencia una disminución de los valores de superficie específica, entre un 22.8% (ZnO/h-ZSM-5) y un 48.6% (MgO/h-Beta), mayor que su contribución en peso, lo que sugiere un probable bloqueo de poros por parte de la fase activa. Los valores de dichas propiedades texturales se encuentran en la Tabla 1. El descenso de la superficie en el caso de la h-ZSM-5 tiene lugar principalmente en los mesoporos, indicando que la mayor parte de los óxidos metálicos se encuentra dispersos en ésta zona. En el caso de la h-Beta, tanto los microporos como los mesoporos se ven afectados, hecho que puede deberse al mayor tamaño de los primeros respecto de la zeolita h-ZSM-5.

Los patrones de DRX a alto ángulo de los catalizadores de óxido soportado se encuentran en la Figura 1a. Los catalizadores basados en h-ZSM-

5 muestran picos en el los rangos de 7-9° y 23-25°, y picos localizados en 7.6, 14.6 y 22.4° en el caso de la h-Beta, característicos de las estructuras MFI [16] y BEA [17], respectivamente. Además, se comprueba que la cristalinidad de los materiales se conserva tras la impregnación. No se observa ningún pico característico de los óxidos metálicos, lo que se puede considerar indicativo de una gran dispersión de los mismos. La Figura 1b muestra las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las muestras con óxido soportado. Se observan partículas de zeolita de forma globular y pequeño tamaño de partícula, propias de zeolitas jerarquizadas preparadas mediante el procedimiento basado en la silanización de núcleos protozeolíticos. En ellas no se detectan partículas de ninguno de los óxidos metálicos. Éste hecho, junto con los resultados de DRX, indican una gran dispersión de las fases activas, probablemente favorecida por la presencia de mesoporos en las zeolitas jerarquizadas, los cuales proporcionan una superficie extra para la deposición de las partículas metálicas sobre la superficie del material. Resultados similares se han observado en las muestras preparadas con ZnO. No obstante, no se puede descartar que parte del Zn^{2+} y Mg^{2+} hayan sido intercambiados por protones en los soportes [13]. Sin embargo, dado la elevada carga metálica y la limitada capacidad de intercambio de las zeolitas, puede deducirse que la gran mayoría se encuentran en forma de óxidos dispersos en la superficie.

También se ha analizado la naturaleza y fortaleza de los centros ácidos de los materiales mediante ensayos de adsorción/desorción de piridina monitorizada mediante espectroscopia FTIR. Tras la incorporación de la fase metálica se produce un descenso pronunciado de la acidez de Brønsted, que llega al 70% a 150 °C. Aunque parte del este descenso puede atribuirse al bloqueo de poros que impide la entrada de piridina, lo cierto es que es más pronunciado que el descenso en las

Tabla 1. Propiedades químicas y texturales de los catalizadores

| Catalizador | Si/Al ^a | Carga óxido ^a (%p/p) | S _{BET} ^b (m ² /g) | S _{MES} ^c (m ² /g) | V _{TOI} ^d (cm ³ /g) | C _B ^e (mmol/g) | C _L ^e (mmol/g) | C _{CO2} ^f (μmol/g) |
|-------------|--------------------|------------------------------------|--|--|---|---|---|---|
| h-ZSM-5 | 58 | - | 562 | 319 | 0.574 | 0.120 | 0.079 | 2.3 |
| MgO/h-ZSM-5 | 58 | 8.4 | 398 | 183 | 0.506 | 0.022 | 0.306 | 11.5 |
| ZnO/h-ZSM-5 | 58 | 9.7 | 434 | 209 | 0.508 | 0.032 | 0.378 | 8.0 |
| h-Beta | 24 | - | 779 | 345 | 0.507 | 0.142 | 0.177 | 3.6 |
| MgO/h-Beta | 24 | 8.7 | 400 | 105 | 0.310 | 0.025 | 0.483 | 12.8 |
| ZnO/h-Beta | 24 | 10.0 | 524 | 181 | 0.373 | 0.007 | 0.649 | 11.9 |

^a Medido por ICP-OES; ^b Area superficial BET; ^c Estimado mediante la aplicación del modelo NL-DFT asumiendo geometría de poro cilíndrica; ^d Volumen de poro a ≈ 0.98 ; ^e Adsorción/Desorción de piridina a 150 °C seguido de FTIR; ^f TPD de CO₂

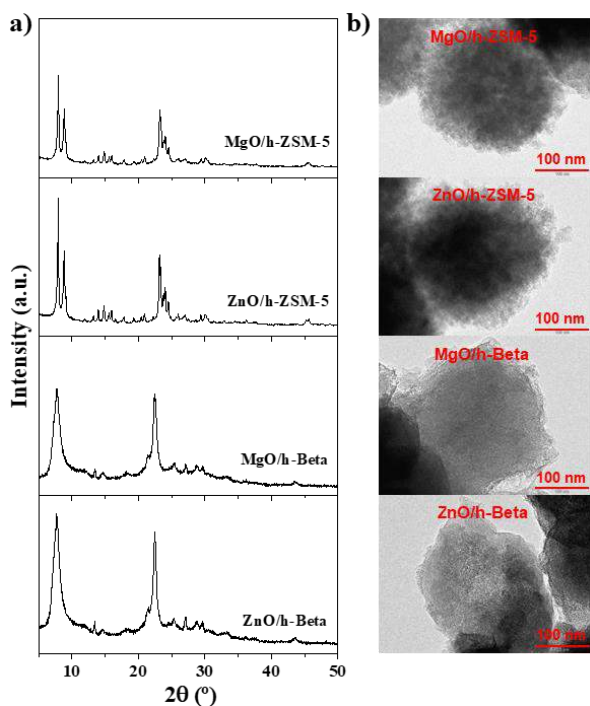


Figura 1. Patrones de DRX (a) e imágenes TEM de las muestras de óxido metálico soportado (b).

propiedades texturales, lo que sugiere un anclaje o incluso un intercambio iónico del metal en estos puntos, lo cual estaría de acuerdo con resultados previos descritos en bibliografía [18]. Por otro lado, se produce un aumento significativo de la acidez de Lewis, de 3.9-4.8 en la zeolita h-ZSM-5 y 2.7-3.7 en la zeolita h-Beta, especialmente en las muestras con Zn.

Así mismo, se ha medido la basicidad de las muestras mediante ensayos de TPD de CO₂, cuyos resultados se recogen en la Tabla 1. En todos los casos, aparece un máximo a 160 °C. En las muestras originales dicha señal es de muy baja intensidad y similar en ambas zeolitas. Al incorporar las fases metálicas se produce un incremento pronunciado de la intensidad de esa señal, lo que sugiere un aumento en la contribución de centros básicos débiles, que es más evidente en el caso de las muestras con MgO.

3.2 Pirolisis catalítica de astillas de eucalipto

Todos los catalizadores anteriores fueron evaluados en reacciones de pirolisis catalítica de astillas de eucalipto a 500 °C. La cantidad de char producida se mantiene constante en todos los experimentos, dado que es un producto de la parte térmica, siendo el rendimiento del 30.5 ± 0.3 %p/p. En los experimentos catalíticos se observa la aparición de una nueva fase, el coque, un sólido depositado sobre la superficie del catalizador formado por una serie de complejas reacciones, entre las que se incluyen la oligomerización de

olefinas y la condensación sucesiva de hidrocarburos aromáticos. Dichas reacciones están principalmente promovidas por los centros ácidos de Brønsted [19]. Pese a que normalmente las zeolitas con mayor diámetro de poro, como la zeolita Beta, suelen producir una mayor cantidad de coque [20], en este caso los valores obtenidos para ambas zeolitas son similares (3.1-3.5 %p/p). No obstante, habría que tener en cuenta la mayor contribución a la superficie mesoporosa de la zeolita h-ZSM-5, lo cual podría compensar su menor tamaño de poro. Tras la incorporación de la fase metálica, lo cual tiene como consecuencia una reducción en la acidez de Brønsted, se atenúa la formación de coque hasta valores de 2.3-2.7 %p/p, lo cual es positivo, ya que implica un aumento de la resistencia a la desactivación del catalizador así como una menor pérdida de materia/energía en éste subproducto.

Los rendimientos masico y energético del bio-oil*, así como su contenido en oxígeno se recogen en la Tabla 2. Comparado con el ensayo realizado sin catalizador (reacción de pirólisis térmica pura), la cantidad de bio-oil se reduce significativamente, a expensas de un crecimiento importante en la fracción gaseosa, principalmente. Se puede observar que la desoxigenación producida por los catalizadores h-Beta es muy leve y está en el rango de la pirolisis convencional. La zeolita h-ZSM-5, por su parte, produjo un bio-oil* con 7.2 %p/p menos de oxígeno, siendo esta diferencia mayor en los materiales soportados, llegando a una reducción del mas 10%. El análisis de la composición de los bio-oils revelan que los catalizadores basados en h-ZSM-5 proporcionan una desoxigenación más acusada y una mayor conversión de azúcares anhidro (levoglucosano, en su mayor parte), al mismo tiempo que promueven en mayor medida las reacciones de aromatización. Asimismo, se ha comprobado que la incorporación de óxidos metálicos produce una desoxigenación más selectiva, aumentando la descarboxilación, al

Tabla 2. Propiedades del bio-oil* obtenidas en los experimentos de actividad catalítica

| | [O] (%p/p) | Rdto. másico (%p/p) | Rdto. energético (%) |
|---------------|---------------|---------------------------|----------------------------|
| No catalítica | 39.0 | 42.2 | 52.5 |
| h-ZSM-5 | 31.8 | 26.5 | 41.0 |
| MgO/h-ZSM-5 | 28.4 | 28.4 | 44.6 |
| ZnO/h-ZSM-5 | 29.1 | 25.4 | 41.9 |
| h-Beta | 39.1 | 31.8 | 41.0 |
| MgO/h-Beta | 37.0 | 34.6 | 46.1 |
| ZnO/h-Beta | 37.0 | 32.0 | 43.3 |

mismo tiempo que mejora los rendimientos másico y energético, debido a la promoción de reacciones de cetónización y condensación aldólica. Los mejores resultados fueron obtenidos sobre el catalizador MgO/h-ZSM-5, debido probablemente a que este material presenta un balance adecuado en las propiedades ácidas y básicas.

4. Conclusiones

Se han realizado ensayos de pirólisis catalítica de astillas de eucalipto usando como catalizadores zeolitas jerarquizadas (h-ZSM-5 y h-Beta), modificadas con MgO y ZnO. La caracterización físico-química de los mismos revela una gran dispersión de los óxidos sobre los soportes, lo cual modifica en gran medida sus propiedades texturales y su acidez. Las propiedades texturales disminuyen considerablemente debido a que la gran dispersión de los óxidos metálicos provoca un recubrimiento elevado de superficie y un bloqueo parcial de poros. Ésta elevada dispersión se ve favorecida por la jerarquización de las zeolitas, situándose la mayor parte de la fase activa en la superficie mesoporosa de los soportes. Por otro lado, la incorporación del óxido tiene como consecuencia una reducción de la acidez de Brønsted, indicando que estos centros son un punto de anclaje preferencial de los óxidos al soporte. Asimismo, la incorporación de las fases activas genera la aparición de una nueva acidez de Lewis de fuerza intermedia. Además, como indican los ensayos de TPD-CO₂, las muestras que contienen MgO y ZnO muestran también un cierto carácter básico.

La pirólisis catalítica provoca una disminución de bio-oil*, en comparación con la pirólisis térmica, a expensas de un aumento en la fase gas, formación de agua adicional y la aparición de coque sobre el catalizador.

La incorporación de Mg y Zn tiene como consecuencia una menor disminución de bio-oil* respecto de las zeolitas originales, al mismo tiempo que aumenta el grado de desoxigenación del mismo. Las zeolitas modificadas produjeron menores cantidades de coque e hidrocarburos gaseosos, lo cual puede ser atribuido al descenso en la acidez de Brønsted. Éste efecto es más notable en los materiales basados en h-ZSM-5, dado que dieron lugar a una notable mayor desoxigenación con rendimientos energéticos similares a los óxidos soportados sobre h-Beta. De éste modo, los mejores resultados fueron obtenidos por el catalizador MgO/h-ZSM-5, el cual produce el bio-oil* de menor contenido en oxígeno y con un elevado rendimiento energético.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte económico de la Unión Europea a través de la Séptimo Programa Marco (FP7/2007-2013), bajo la concesión no. 64307, y al Ministerio de Economía y Competitividad de España (CATPLASBIO, Ref: CTQ2014-602209-R). El Profesor Jiří Čejka agradece a la Fundación de Ciencia Checa por el soporte económico del proyecto P106/12/G015.

6. Referencias

- [1] D Carpenter, et al. *Green Chem*, 16 (2014), 384-406.
- [2] S Ta, et al. *Chinese J Catal*, 34 (2013), 641-650.
- [3] C Liu, et al. *Chem Soc Rev*, 43 (2014) 7594-7623.
- [4] A Imran, et al. *Fuel Process Technol*, 127 (2014) 72-79.
- [5] HJ Park, et al. *Fuel*, 97 (2012) 379-384.
- [6] J Li, et al. *Appl Catal A*, 470 (2014) 115-122.
- [7] Y Lin, et al. *Energy and Fuels*, 24 (2010) 5686-5695.
- [8] L Zhou, et al. *Fuel Process Technol*, 106 (2013) 385-391.
- [9] E Putun, *Energy*, 35 (2010) 2761-2766.
- [10] J Aguado et al. *Microporous Mesoporous Mater*, 115 (2008) 504-513.
- [11] CA Emeis, *J Catalysis*, 141 (1993) 347-354.
- [12] DP Serrano, et al. *J Catalysis*, 279 (2011) 366-380.
- [13] J Feroso, et al. *Catal. Today*, 15 (2016) 171-18.
- [14] SA Channiwala, PP Parikh, *Fuel*, 81 (2002) 1051-1063.
- [15] H Hernando, et al. *Catal Sci Technol*, 6 (2016) 2829-2843.
- [16] H Lemmer, et al. *Zeolites*, 5 (1985) 131-134.
- [17] A Omegna, et al. *Phys Chem Chem Phys*, 6 (2004) 447-452.
- [18] LAMM Barbosa, RA Van Santen, *Catal Letters*, 63 (1999) 97-106.
- [19] JM Escola, et al. *Energy Fuel*, 26 (2012) 3187-3195.
- [20] J Jae, et al. *J. Catalysis*, 279 (2011), 257-268.

PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DA DESLIGNIFICAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EMPREGANDO O PROCESSO *ORGANOSOLV* CATALÍTICO

Gleicielle T. Wurzler^a, Fábio B. Noronha^b, Débora A. Azevedo^c, Ayla S. da Silva^b, Victor Teixeira da Silva^{a*}

^a NUCAT / Programa de Engenharia Química –COPPE / Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

^b Laboratório de Catálise / Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasil

^c Instituto de Química / Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

^d Laboratório de Biocatálise / Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasil

*E-mail: victor.teixeira@peq.coppe.ufrj.br

Resumo

A deslignificação de materiais de origem vegetal envolve mudanças físico-químicas gerando uma fração líquida rica em compostos fenólicos derivados da lignina e um resíduo sólido. O alto conteúdo de celulose no resíduo sólido pode ser utilizado não só para a produção de papel e celulose, mas também para a produção de etanol de segunda geração (2G). A fração líquida, também chamada de bio-óleo de lignina, pode ser beneficiada visando a produção de compostos químicos e biocombustíveis. Neste estudo, foram realizadas reações de deslignificação de bagaço de cana-de-açúcar, um resíduo industrial da produção de etanol e açúcar. Empregou-se o tratamento *Organosolv* utilizando isopropanol como solvente na ausência de catalisador (iPrOH), com *Ni Raney*[®] (Ni+iPrOH) ou com Mo₂C mássico (Mo₂C+iPrOH). O isopropanol atua como fonte *in situ* de hidrogênio e pode influenciar diretamente na natureza dos produtos. Os resultados revelaram que o catalisador *Ni Raney*[®] não influenciou na deslignificação do bagaço quando comparados aos obtidos com o *Organosolv* (iPrOH), já que os percentuais de deslignificação em ambos os casos foram próximos a 55 %. Por outro lado, a utilização do Mo₂C mássico resultou num maior percentual de deslignificação (76 %), favoreceu a hidrólise enzimática do resíduo sólido e a remoção de açúcares. A avaliação dos bio-óleos por GC×GC-TOFMS mostrou que o tratamento iPrOH conduziu à formação de fenóis e furanos, o tratamento Ni+iPrOH à formação de metóxfenóis e o tratamento Mo₂C+iPrOH à formação de furanos e metóxfenóis.

Palavras chave: Deslignificação, *Organosolv*, bio-óleo, biocombustíveis líquidos.

Abstract

Delignification of materials of vegetal origin involves physico-chemical changes generating a liquid fraction rich in phenolic compounds derived from lignin and a solid residue. The high content of cellulose in the solid residue can be used not only for the production of paper and cellulose, but also for the production of second generation ethanol (2G). The liquid fraction, also called lignin bio-oil, can be benefited for production of chemical compounds and biofuels. In this study, delignification reactions of sugarcane bagasse (an industrial residue of the production of ethanol and sugar) were carried out. *Organosolv* treatment using isopropanol as solvent in the absence of catalyst (iPrOH), *Ni Raney*[®] (Ni+iPrOH) or with Mo₂C mass (Mo₂C+iPrOH) were used. Isopropanol acts as an *in situ* source of hydrogen and can directly influence the nature of the products. The results showed that the *Ni Raney* catalyst did not influence the delignification of bagasse when compared to those obtained with the *Organosolv* (iPrOH), since the percentages of delignification in both cases were close to 55 %. On the other hand, the use of the Mo₂C mass resulted in a greater percentage of delignification (76 %), favored the enzymatic hydrolysis of the solid residue and the removal of sugars. The evaluation of the bio-oils by GC×GC-TOFMS showed that the iPrOH treatment led to the formation of phenols and furans, the treatment Ni+iPrOH to the formation of methoxyphenols and the Mo₂C+iPrOH treatment to the formation of furans and methoxyphenols.

Keywords: Delignification, *Organosolv*, bio-oil, liquid biofuels.

1. Introdução

A partir da Revolução Industrial, a maior parte da produção energética mundial baseou-se no uso de combustíveis fósseis. No entanto, o uso de recursos não renováveis tem elevado significativamente as emissões de CO₂ que contribuem de forma considerável com o aumento do efeito estufa. Diante desses fatos há hoje em dia, uma busca por fontes de energias renováveis e sustentáveis. Dentre todas as alternativas que vêm sendo estudadas, os resíduos lignocelulósicos apresentam um elevado potencial de utilização já que podem ser beneficiados visando a produção de produtos químicos e combustíveis altamente energéticos [1]. O principal objetivo deste trabalho foi o de avaliar a produção de bio-óleo por deslignificação de bagaço de cana-de-açúcar em solvente orgânico e utilizando-se isopropanol como fonte de H₂ para a quebra de ligações C—O—C e C—C presentes na lignina. Como catalisadores comparou-se o Ni Raney® e o Mo₂C mássico.

2. Experimental

A caracterização dos resíduos sólidos seguiu os protocolos do National Renewable Energy Laboratory (NREL), disponíveis para livre consulta no site da instituição [2].

As análises das estruturas cristalinas do bagaço de cana foram feitas em aparelho Rigaku modelo D/Max 2200 Ultima+ fazendo uso da radiação Cu K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) e operado a 40 kV e 30 mA, intervalo 2 θ de 4-40°, passos de 0,02° e taxa de varredura 2,6° min⁻¹. O índice de cristalinidade (CI) foi determinado usando a Equação 1.

$$CI(\%) = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \cdot 100 \quad (1)$$

onde I_{002} representa a linha de máxima intensidade cristalina correspondente ao plano (002) da celulose do Tipo I localizado em 2 θ entre 22° e 23° e I_{AM} é atribuído à celulose amorfa e corresponde à intensidade da linha de difração localizada em 2 θ próximo a 18° para celulose [3].

Nos ensaios de hidrólise enzimática dos resíduos sólidos utilizou-se 0,5 g de biomassa e solução tampão e enzimas, totalizando 10 g. Os ensaios foram efetuados a 50 °C sob agitação constante de 200 rpm com mistura de enzimas comerciais Celluclast 1.5L e Novozyme 188 e uma razão FPU:BGU de 1:3. FPU corresponde a quantidade enzimática para a liberação 1 μmol de glicose por minuto e BGU à quantidade de enzimas que converteu 1 μmol de celobiose em glicose por minuto [4]. A dosagem da enzima Celluclast foi de 20 FPU g⁻¹ de glicanas. Durante os experimentos foram retiradas alíquotas de 0,2 mL

e analisadas em um analisador bioquímico (YSI 2700 Select TM, Marshall Scientific) para quantificar a glicose. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas com tempo de voo (GC \times GC-TOFMS) foi utilizada para identificar os compostos presentes no bio-óleo [5]. A aquisição e o processamento dos dados foram realizados no programa ChromaTOF® versão 4.5 (Leco, St. Joseph, MI, USA).

Na reação de deslignificação do bagaço de cana empregando o método *Organosolv*, utilizou-se 7 g de bagaço e 140 mL de solvente em iPrOH:H₂O - 7:3 (v/v). A reação foi conduzida em reator batelada de 250 mL, a 180 °C por 3 h, 500 rpm e pressão autógena (~ 30 bar). Encerrada a reação, o licor contendo solvente e o bio-óleo formado foi separado do resíduo sólido por filtração. O bio-óleo foi obtido do licor filtrado por meio da remoção do solvente em evaporador rotativo a 60 °C sob vácuo. Nos testes com os catalisadores empregaram-se as mesmas condições do *Organosolv*, porém adicionando-se os catalisadores Ni Raney® 2800 (5 g, Sigma Aldrich) ou β -Mo₂C mássico (~0,7 g). A síntese do catalisador β -Mo₂C mássico foi efetuada conforme descrito na literatura [6].

Os percentuais de deslignificação (D) e de fração recuperada de açúcar na fração sólida (R) foram calculados empregando-se as Equação 2 e 3.

$$D(\%) = \frac{(f_{\text{lignina, inicial}} - f_{\text{lignina, final}}) \cdot f_{\text{sól. recup}}}{f_{\text{lignina, inicial}}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$R(\%) = \frac{f_{\text{açúcar recuperado}} \cdot f_{\text{sól. recup}}}{f_{\text{açúcar inicial}}} \cdot 100 \quad (3)$$

onde $f_{\text{lignina, inicial}}$ é a fração de lignina insolúvel em ácido presente no sólido antes do tratamento e $f_{\text{lignina, final}}$ é a fração de lignina insolúvel em ácido presente no resíduo sólido recuperado após o tratamento. $f_{\text{açúcar recuperado}}$ é a fração de açúcar no resíduo sólido após o tratamento e $f_{\text{açúcar inicial}}$ a fração de açúcar no resíduo sólido antes do tratamento.

3. Resultados e discussão

Ferrini e Rinaldi [7] empregaram o método *Organosolv* nas mesmas condições que as adotadas neste trabalho, porém foi empregado madeira como matéria-prima e obtiveram 77 % de deslignificação. Nesse mesmo trabalho, o uso de Ni Raney® conduziu a uma deslignificação de 63 %. No caso do bagaço de cana-de-açúcar, valores de deslignificação muito inferiores foram alcançados conforme apresentado na Tabela 1,

permitindo concluir que a natureza do resíduo afeta de maneira significativa o valor desse parâmetro.

A Tabela 1 apresenta ainda os percentuais mássicos recuperados nas frações de bio-óleo e de sólidos em cada um dos experimentos efetuados, bem como os percentuais de celulose e hemicelulose recuperados no resíduo sólido final.

Tabela 1. Frações recuperadas (% , m/m) após tratamentos iPrOH (*Organosolv*), Ni+iPrOH e Mo₂C+iPrOH.

| | iPrOH | Ni+iPrOH | Mo ₂ C+iPrOH |
|---|-------|----------|-------------------------|
| Fração bio-óleo recuperada | 30 | 23 | 49 |
| Fração sólida recuperada | 70 | 69 | 44 |
| Deslignificação | 52 | 55 | 76 |
| Frações recuperadas (R %) no resíduo sólido em comparação à biomassa sem tratamento* | | | |
| Celulose como glicose | 93 | 93 | 73 |
| Hemicelulose | 69 | 75 | 28 |

* biomassa sem tratamento é composta por 39,90 % de celulose, 25,69 % de hemicelulose, 18,98 % de lignina insolúvel em ácido; (% , m/m)

Dentre os tratamentos efetuados, observa-se que o uso do catalisador Mo₂C mássico não só foi mais eficaz na deslignificação, mas também proporcionou uma maior fração de bio-óleo (49 %). No entanto, é possível observar que com o uso desse catalisador houve perda elevada de celulose e hemicelulose para a fração do bio-óleo já que a recuperação de celulose e hemicelulose na fração sólida foi de 73 % e 28 %, respectivamente.

A dissolução da celulose requer a ruptura da sua estrutura cristalina e a solvatação das cadeias de celulose [8]. Esta estrutura cristalina é representada pelo índice de cristalinidade, exibida na Tabela 2.

Tabela 2. Índice de cristalinidade (CI) da celulose Tipo I das amostras de bagaço de cana-de-açúcar sem tratamento e resíduos dos tratamentos iPrOH, Ni+iPrOH e Mo₂C+iPrOH.

| Amostra | CI (%) |
|-------------------------|--------|
| Sem tratamento | 61 |
| iPrOH | 74 |
| Ni+iPrOH | 70 |
| Mo ₂ C+iPrOH | 68 |

Para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar, verificou-se que o valor de cristalinidade da celulose do substrato sem tratamento foi de 61 %, e aumentou para 74, 70 e 68 % nos resíduos

sólidos obtidos pelos tratamentos iPrOH, Ni+iPrOH e Mo₂C+iPrOH, respectivamente.

A Figura 2 apresenta os perfis de rendimento em glicose durante a hidrólise enzimática de amostras de bagaço sem tratamento e dos resíduos sólidos obtidos após os tratamentos. Como esperado, a hidrólise do bagaço sem tratamento resultou no menor rendimento de glicose (~ 5 %, 72 h) já que a estrutura da parede celular não foi desestruturada, o que faz com que a celulose esteja menos disponível para o ataque enzimático. Já a hidrólise do resíduo sólido oriundo do tratamento iPrOH apresentou rendimento de glicose de 12 % (72 h), inferior ao obtido para a hidrólise da amostra do tratamento Ni+iPrOH, que resultou em 16 %. Finalmente deve-se destacar que a hidrólise do resíduo sólido proveniente do resíduo Mo₂C+iPrOH favoreceu ao maior rendimento dentre os resíduos tratados (~ 32 %, 72 h). Sabe-se que a eficiência da hidrólise enzimática da celulose e hemicelulose é influenciada pela deslignificação, entretanto, existem diversos outros fatores que afetam esse processo, como, por exemplo a cristalinidade da celulose [9-12].

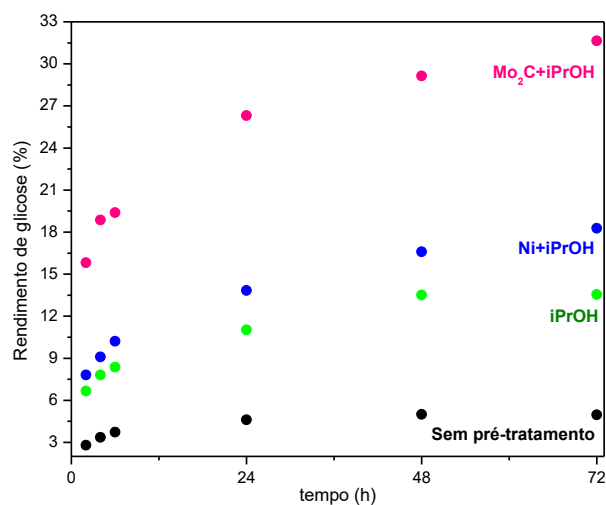


Figura 2. Gráfico de rendimento em glicose da hidrólise enzimática das amostras de bagaço de cana *in natura* e tratadas.

O tratamento empregando Mo₂C levou à maior deslignificação (76 %) quando comparado aos outros tratamentos, o que pode estar diretamente relacionado com os maiores rendimentos de hidrólise obtidos. Entretanto, é importante ressaltar que mesmo para o resíduo oriundo do tratamento com Mo₂C, os rendimentos em glicose são baixos se comparados a resultados da literatura [11-12]. Tal fenômeno pode estar relacionado com a alta cristalinidade dos materiais hidrolisados, bem como com uma possível condensação e repolimerização parcial da lignina na superfície da celulose, tornando o material

menos suscetível ao ataque enzimático.

A análise termogravimétrica (TGA) fornece as mudanças nas propriedades físicas e químicas dos materiais como uma função do aumento da temperatura, auxiliando na compreensão das forças inter e intramoleculares presentes na amostra em análise. Inicialmente é avaliada a perda de massa das amostras de bio-óleo, conforme Figura 3.

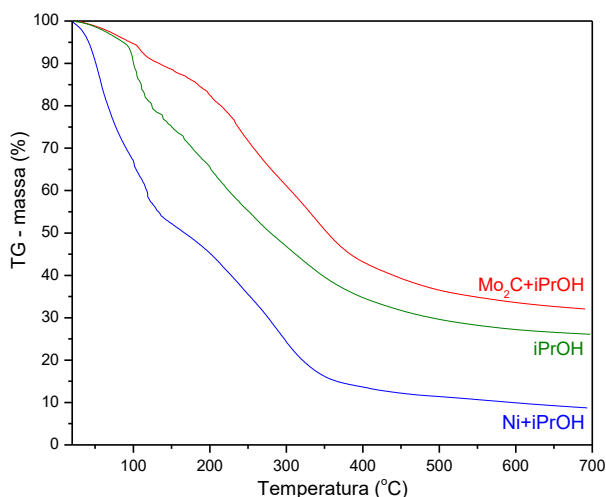


Figura 3. Análise termogravimétrica das amostras dos bio-óleos gerados na deslignificação do resíduo de bagaço de cana-de-açúcar.

Considerando que para a análise das espécies presentes no bio-óleo utiliza-se GC×GC-TOFMS com temperatura do injetor de 300 °C, nestas condições são volatilizadas, e portanto analisadas, pelo menos 53 % dos compostos presentes no bio-óleo Organosolv (iPrOH), 76 % dos compostos presentes no bio-óleo Ni+iPrOH, e 39 % da amostra de bio-óleo Mo₂C+iPrOH, conforme estimado pela análise de TGA. Isto influencia as análises de GC×GC-TOFMS, pois pode-se observar uma maior concentração de produtos no bio-óleo Ni+iPrOH em comparação aos bio-óleos iPrOH e Mo₂C+iPrOH.

Para análise das espécies presentes nos bio-óleos, foi empregada a técnica de GC×GC-TOFMS. O arranjo das colunas selecionadas foi apolar/polar, ou seja, uma coluna com fase estacionária apolar na ¹D e uma fase estacionária mais polar na ²D. Assim, os analitos são separados por volatilidade na primeira coluna, e por polaridade ou diferenças na estrutura química na segunda coluna. Majoritariamente foram detectados ácidos, furanos, fenóis e metóxi-fenóis em todos os bio-óleos. As Figuras 3 a 5 apresentam os cromatogramas dos bio-óleos e a Tabela 3 detalha os analitos enumerados.

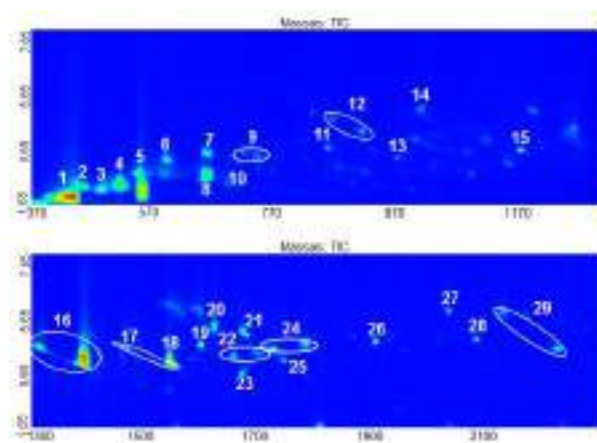


Figura 3. Cromatogramas do bio-óleo proveniente da reação em 2-propanol (iPrOH) com destaque da Região I (¹t_{TR} ≈ 370-1300 s e ²t_{TR}: 1,65-7,65 s) e Região II (¹t_{TR} ≈ 1300-2300 s e ²t_{TR}: 1,65-7,65 s).

De acordo com a análise qualitativa, o bio-óleo iPrOH apresentou uma maior concentração de ácidos, aldeídos e álcoois entre ¹t_{TR} 370-770 s. Em contrapartida, a Ni+iPrOH (Figura 4) apresentou uma composição química mais complexa, mesmo se comparada com a amostra do bio-óleo Mo₂C+iPrOH (Figura 5). Na Região I, observa-se que há menor concentração de álcoois, quando comparada à amostra de iPrOH. Por outro lado, a Região II se destaca, indicando que houve um aumento na decomposição do material lignocelulósico para produzir principalmente compostos aromáticos.

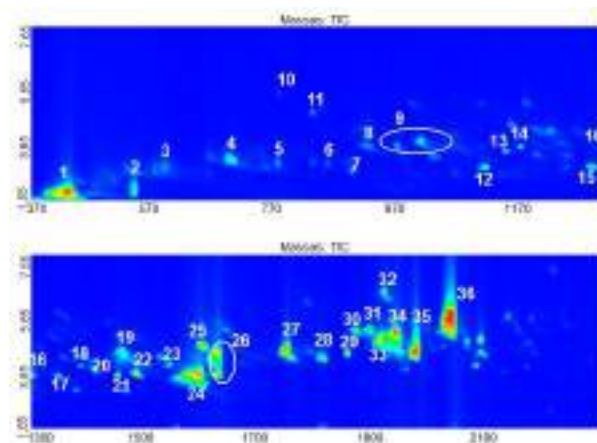


Figura 4. Cromatogramas do bio-óleo Ni+iPrOH com destaque para as Regiões I (¹t_{TR} ≈ 370-1300 s e ²t_{TR}: 1,65-7,65 s) e II (¹t_{TR} ≈ 1300-2300 s e ²t_{TR}: 1,65-7,65 s).

A menor fração de voláteis no bio-óleo Mo₂C+iPrOH influenciou na baixa concentração de analitos, conforme pode ser observado na Figura 5.

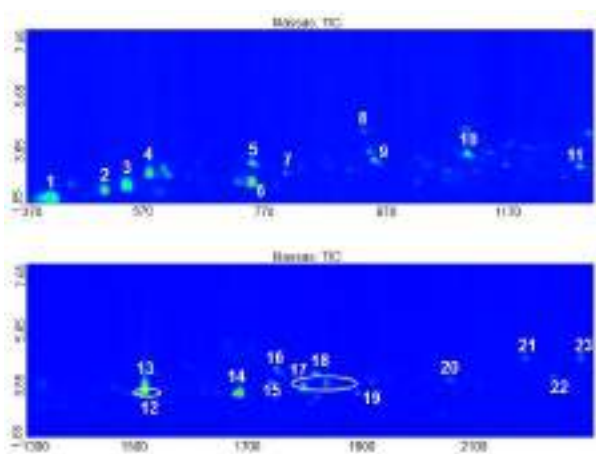


Figura 5. Cromatogramas do bio-óleo $\text{Mo}_2\text{C}+\text{iPrOH}$ com destaque para as Regiões I ($^1t_{\text{R}} \approx 370\text{-}1300$ s e $^2t_{\text{R}}: 1,65\text{-}7,65$ s) e II ($^1t_{\text{R}} \approx 1300\text{-}2300$ s e $^2t_{\text{R}}: 1,65\text{-}7,65$ s).

As principais classes identificadas nos bio-óleos são mostradas na Figura 6 e são representadas em função da área relativa dos analitos presentes em cada amostra. O cálculo baseou-se na razão entre a área cromatográfica do íon molecular do analito analisado pela área total dos analitos identificados.

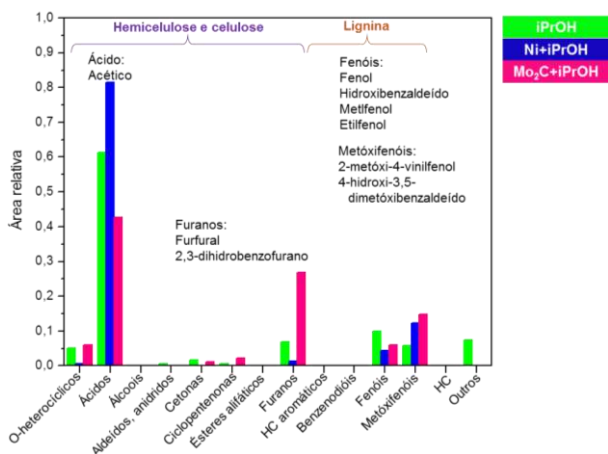


Figura 6. Área relativa das principais classes de compostos nos bio-óleos. Amostras processadas em $S/N > 500$, similaridade > 800 e áreas referentes ao íon molecular de cada analito. O-heterocíclicos são analitos que contêm oxigênio heterocíclico, com exceção dos já especificados (por exemplo, furanos); HC são hidrocarbonetos.

O tratamento hidrotérmico de biomassa pode levar à clivagem das ligações acetil nas xilanas e, provavelmente, à degradação dos açúcares levando à formação de ácido acético [13-14]. Na análise de área relativa dos compostos formados, o bio-óleo $\text{Mo}_2\text{C}+\text{iPrOH}$ se destaca pela formação dos compostos fenólicos e furanos com menor fração de ácidos.

Fenóis e substâncias fenólicas são produtos químicos valiosos na síntese de combustíveis e é

de interesse obtê-los em elevada concentração no bio-óleo. Os sistemas catalíticos avaliados não foram capazes de despolimerizar extensivamente a lignina. Hidrocarbonetos não foram detectados nas amostras e somente compostos oxigenados foram identificados. Este resultado sugere, ao contrário do reportado na literatura [7], que no caso da deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar, o H_2 gerado na decomposição do isopropanol não o foi em quantidade suficiente.

Tabela 3. Analitos identificados nos bio-óleos produzidos.

| n° analito | iPrOH | Ni+iPrOH | Mo ₂ C+iPrOH |
|------------|--|---|--|
| | Analitos | | |
| 1 | Ácido acético | Ácido acético | Ácido acético |
| 2 | 1-hidróxi-2-propanona | Hexan-2-ol | 2,3-dihidro-1,4-dioxina |
| 3 | 2,3-dihidro-1,4-dioxina | Butan-2,3-diol | Etilglicolato |
| 4 | Ácido 2-propanóico | Butan-1,2-diol | Diepóxidobuta dieno |
| 5 | 4-metilpentan-2-ol | Ácido anidrido butanóico | Furfural |
| 6 | anidrido acético | Hexileno glicol | Metil-2-oxobutirato |
| 7 | Furfural | Trans-4-metilciclohexanol | 2-furanmetanol |
| 8 | 1,5-hexadien-3-ol | Butan-1,4-diol | 2(5H)-furanona |
| 9 | Acetato-prop-2-in-1-ol | Ciclopentan-1,2-diol | 2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona |
| 10 | Isopropil-2-hidroxi-propanoato | Butirolactona | 2H-piran-2,6(3H)-diona |
| 11 | 2-hidroxiciclopent-2-en-1-ona | Dihidro-5-metil-2(3H)-furanona | 2-metóxi-fenol |
| 12 | Dihidro-5-metil-2(3H)-furanona | 4-etilciclohexanol | Acetato-4-etenilfenol |
| 13 | Fenol | 4-metilfenol | 2,3-dihidrobenzo furano |
| 14 | 2-hidroxi-gamma butirolactona | 2-metóxi-fenol | 2-metóxi-4-vinilfenol |
| 15 | 2-metoxi-fenol | Dec-2-en-1-ol | 2,6-dimetóxi fenol |
| 16 | 2,3-dihidro benzofurano | 2-etilfenol | 4-hidróxi benzaldeído |
| 17 | 2-metoxi-4-vinil fenol | 2-metóxi-4-metilfenol | DI-arabinose |
| 18 | 1,4-dimetanol benzeno | 2,3-dihidrobenzo furano | 2-metóxi-1,4-benzenodiol |
| 19 | 2,6-dimetoxifenol | Tetrahidro-2-furanmetanol | Propenilguaiaicol |
| 20 | 4-hidróxi benzaldeído | Benzenopropanol | 2',4'-dimetóxi acetofenona |
| 21 | 3-hidroxi-4-metoxi benzaldeído | 4-propilfenol | 4-hidróxi-3,5-dimetóxi benzaldeído |
| 22 | DI-arabinose | 4-etil-2-metoxifenol | 2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)fenol |
| 23 | Ácido- α ,4-dihidróxi benzenoacético | 2-metóxi-4-vinilfenol | 4-((1E)-3-hidróxi-1-propenil)-2-metóxi-fenol |
| 24 | D-ribono-1,4-lactona | Ácido ciclohexano propanóico | - |
| 25 | 2-metóxi-4-prop-1-enil-fenol | 2,6-dimetóxi-fenol | - |
| 26 | 2',4'-dimetóxi acetofenona | Ácido benzilmalônico | - |
| 27 | 4-hidróxi-3,5-dimetóxi benzaldeído | 2-(3-hidroxi-propil)-ciclohexanol | - |
| 28 | 2,6-dimetóxi-4-prop-2-enil-fenol | D-ribonolactona | - |
| 29 | 4-((1E)-3-hidróxi-1-propenil)-2-metóxi-fenol | 5-tertbutilpirogalol | - |
| 30 | - | Álcool homovanilil | - |
| 31 | - | 3-(p-hidroxifenil)-1-propanol | - |
| 32 | - | Ácido 4-hidróxi-3-metóxi-benzenoacético | - |
| 33 | - | 1-(3,4-dimetoxifenil)-etanona | - |
| 34 | - | Ácido 3,4-dihidroxiciclohexano propanóico | - |
| 35 | - | 2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)-fenol | - |
| 36 | - | Ácido 4-hidróxi benzenopropanóico | - |

4. Conclusões

É possível concluir que:

- O processo catalítico empregando Mo₂C foi mais eficaz na deslignificação se comparado às outras reações;

- A hidrólise enzimática sobre o resíduo sólido gerado da reação com Mo₂C levou a um maior rendimento de glicose se comparado aos outros resíduos;

- Ácido acético foi encontrado majoritariamente em todos os bio-óleos e o bio-óleo Mo₂C destacou-se pela maior fração de furanos e metóxi-fenóis.

5. Agradecimentos

Gleicielle T. Wurzler agradece a bolsa recebida do CNPq.

6. Referências

- [1] C. Zhao, J.A. Lercher, in *Biomass composition and its relevance to biorefining*, Elsevier B.V., Amsterdam, 2013, 27.
- [2] NREL, *Biomass Compositional Analysis*, <<https://www.nrel.gov/bioenergy/biomass-compositional-analysis.html>>
- [3] R.C. Rajak, R. Banerjee, *RSC Advances* 5 (2015) 75281.
- [4] T. K., Ghose, *Pure & Applied Chemistry* 59 (1987) 257.
- [5] N.S. Tessarolo, R.V.S. Silva, G. Vanini, A. Casilli, V.L. Ximenes, F.L. Mendes, A.R. Pinho, W. Romão, E.V.R. Castro, C.R. Kaiser, D.A. Azevedo, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 117 (2016) 257.
- [6] A.S. Rocha, V.T. Silva, *Applied Catalysis A: General* 379 (2010) 54.
- [7] P. Ferrini, R. Rinaldi, *Angewandte Chemie International Edition* 53 (2014) 8634.
- [8] L. Shuai, J. Luterbacher, *ChemSusChem Review* 9 (2016) 133-155.
- [9] R.C. Rajak, R. Banerjee, *RCS Advances* 5 (2015) 75281.
- [10] W.H. Chen, S.C. Ye, H.K. Sheen, *Applied Energy* 93 (2012) 237.
- [11] A.S.A. Silva, S.H. Lee, T. Endo, E.P.S. Bon, *Bioresource Technology* 102 (2011) 10505.
- [12] R.S.S. Teixeira, A.S.A. Silva, H-W. Kim, K. Ithikawa, T. Endo, S-H. Lee, E.P.S. Bon, *Bioresource Technology* 149 (2013) 551.
- [13] L. Han, J. Feng, S. Zhang, Z. Ma, Y. Wang, X. Zhang, *Journal of Microbiology* 43 (2012) 53.
- [14] H. Rasmussen, H.R. Sørensen, A.S. Meyer, *Carbohydrate Research* 385 (2014) 45.

MODELAÇÃO DA CO-PIRÓLISE CATALÍTICA DE RESÍDUOS PLÁSTICOS E ÓLEO

M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, E. Santos*

CERENA, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa

**E-mail: everton.santos@tecnico-ulisboa.pt*

Resumo

Os materiais plásticos têm ganho uma importância crescente na sociedade atual, devido à sua flexibilidade e fácil utilização. Em consequência deste facto a quantidade de resíduos oriundos destes materiais tem crescido muito significativamente tornando-se assim um grave problema ambiental. As poliolefinas constituem a maior fração de plásticos em termos de utilização e produção de resíduos. Para resolver o problema da deposição inadequada dos plásticos usados é necessário melhorar a capacidade de reciclagem desses materiais, seja através da reciclagem física ou química. Neste trabalho apresenta-se um estudo de reciclagem terciária de resíduos plásticos em conjunto com outros hidrocarbonetos, no sentido de permitir a integração deste processo de reciclagem na operação normal de uma refinaria. A pirólise catalítica destes resíduos em conjunto com hidrocarbonetos de cadeia longa foi realizada por catálise ácida utilizando um catalisador HZSM-5, tendo sido desenvolvido um modelo cinético para analisar os resultados obtidos. Os resultados obtidos indicam que é viável o co-processamento de resíduos plásticos em conjunto com outros hidrocarbonetos.

Palavras chave: Catálise Ácida, Reciclagem Química, Poliolefinas, ‘Cracking’ Catalítico.

Abstract

Plastic materials have attained a large importance in modern society due to their flexibility and ease of use. Because of this fact, a quantity of waste from the materials has grown in a lot of sense thus becoming a serious environmental problem. Polyolefins constitute the largest fraction of plastics in terms of use and production of waste. In order to solve this inadequate problem of disposal of used plastics, it is necessary to improve the recycling capacity of these materials, either through physical or chemical recycling. In this work we present a study on tertiary recycling of plastic waste, in conjunction with other hydrocarbons, with the objective of allowing the integration of the recycling process in the normal operation of oil refineries. The catalytic pyrolysis of plastic waste, in conjunction with long chain hydrocarbons, was carried-out using acid catalysis, with a HZSM-5 catalyst and a kinetic model was developed to analyse the results. These results indicate that it is viable to co-process waste plastic with other hydrocarbons.

Keywords: Acid Catalysis, Chemical Recycling, Polyolefins, Catalytic Cracking.

1. Introdução

A enorme difusão de materiais plásticos no dia-a-dia, devida à sua enorme flexibilidade, durabilidade e facilidade de utilização, tem provocado um aumento continuado da quantidade destes resíduos que são gerados anualmente.

Esta situação está a gerar problemas ambientais muito significativos, que se estendem a todo o planeta, e que são agravados por vários fatores. Um dos principais fatores é o facto de que muitos materiais plásticos terem uma vida útil muito reduzida, como sejam os materiais de embalagem. Para além disso, os plásticos apresentam uma baixa densidade, o que facilita a sua dispersão pelo meio ambiente, uma elevada durabilidade, não sendo biodegradáveis, o que os torna persistentes no meio ambiente [1].

Para resolver o problema destes resíduos é necessário melhorar os processos de reciclagem e a valorização do plástico reciclado. Para além da reciclagem física, forma mais divulgada de reciclagem, há a possibilidade de se realizar reciclagem química. Esta forma de reciclagem permite, a partir dos resíduos, produzir uma grande variedade de compostos químicos que podem ser utilizados como matéria-prima para a indústria química ou incorporados em combustíveis.

As poliolefinas, que são os plásticos mais abundantes em termos de aplicação e, conseqüentemente, nos resíduos gerados, podem ser sujeitos a pirólise catalítica recorrendo a catalisadores ácidos, semelhantes aos que são utilizados para o 'cracking' catalítico, podendo mesmo ser considerado o seu co-processamento com óleos derivados do petróleo [2], ou mesmo em unidades já existentes, como as unidades de FCC.

O presente trabalho continua o estudo anteriormente publicado sobre a co-pirólise de resíduos plásticos com óleos pesados [3], estendendo-se agora a materiais elétricos e eletrónicos. Adicionalmente aplicou-se um modelo, previamente desenvolvido para a pirólise de plásticos puros [4, 5], ao comportamento de misturas destes resíduos com n-pentacotano (n-C50).

2. Experimental

Materiais:

Polietileno de alta densidade puro (PEAD) em pó com um índice de fluxo de material fundido de MFI5 = 0.39 g/10 min; MFI21 = 11.8 g/10 min; MFI21/MFI5 = 30 e um peso molecular de $M_w \sim 290\,000$ ($M_w/M_n \sim 20$);

Polietileno de baixa densidade (PEBD) com um

peso molecular de M_w 376 000 ($M_w/M_n \sim 23$);

Uma fração, de resíduos plásticos, rica em polietileno constituída por aparas de revestimentos de cabos elétricos oriunda de resíduos de equipamento elétrico e eletrónico (RP).

As duas primeiras amostras foram graciosamente cedidas pela Repsol e a terceira por uma empresa de reciclagem de material elétrico.

Além das amostras de plástico foi ainda utilizado um óleo pesado, n-pentacotano (n-C50) com uma massa molar de 703.34g/mol e uma pureza de 97%, fornecido pela Aldrich.

Ensaio de termo-análise:

Todos os ensaios de TG-DSC foram realizados num equipamento SDT 2960 de termo-análise com calorimetria diferencial de varrimento simultâneo da TA Instruments. Antes dos ensaios o equipamento foi calibrado de acordo com as especificações do fabricante tanto em relação à medição de massa como do sinal de calorimetria.

Os ensaios eram normalmente iniciados equilibrando a amostra a 40 °C durante 10 min; a amostra era de seguida aquecida até 700 °C com uma velocidade de 10°C min⁻¹, 20°C min⁻¹ ou 50°C min⁻¹. A amostra era mantida a 700 °C durante 10 minutos, após o que era arrefecida até à temperatura ambiente. Todos os ensaios foram realizados sob uma corrente de azoto de 80 ml min⁻¹, exceto quando indicação em contrário.

Modelo cinético

O modelo cinético descreve a evolução do sinal de DSC através de um balanço ao número de ligações nas moléculas de polímero e de um balanço energético à amostra no cadinho.

Foi considerado que a quebra das ligações ocorre aleatoriamente seguindo uma lei cinética de primeira ordem com uma constante cinética que segue a lei de Arrhenius. O balanço energético considera a quantidade de energia necessária para aquecer a amostra, a quantidade de energia que é requerida para quebrar as ligações e ainda a energia necessária para evaporar as moléculas mais pequenas. Os detalhes deste modelo encontram-se na referência [6].

Os parâmetros para o modelo são a constante cinética à temperatura escolhida como referência e a respetiva energia de ativação, k_{ref} , E_a , a energia das ligações C-C, ΔH_{C-C} , a capacidade calorífica da mistura, C_p , a entalpia de vaporização da mistura de hidrocarbonetos leves produzida, ΔH_{vap} , e o número de ligações não quebradas que são evaporadas com esses hidrocarbonetos, α .

O modelo cinético foi aplicado à secção de resultados correspondente à degradação e os parâmetros foram estimados utilizando a ferramenta Solver do Excel.

3. Resultados e discussão

Como se pode ver na Figura 1, ambos os plásticos puros apresentam uma degradação rápida a temperaturas entre os 450 °C e os 500 °C, começando a degradação do polietileno de baixa densidade a uma temperatura um pouco inferior à do de alta densidade.

Nas amostras de plástico puro a degradação é completa. O comportamento da amostra de resíduo plástico (RP) contrasta com o comportamento das amostras de PE dado que no final da degradação, que ocorre na mesma gama de temperaturas há uma massa residual de cerca de 8 %, que está associada à existência de aditivos e de materiais de enchimento não degradáveis termicamente. A curva de perda de massa inicia-se de forma semelhante ao PEBD mas termina mais próximo do PEAD, o que é compatível com o facto de ser um resíduo rico em polietileno mas provavelmente não composto por um único polímero.

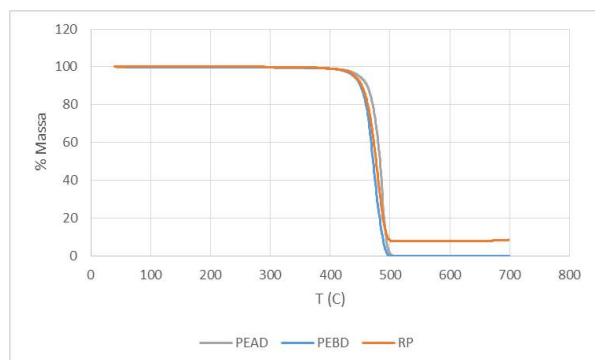


Figura 1. Variação de massa para as amostras de PEAD, PEBD e RP para uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A utilização de um catalisador ácido reduz substancialmente a temperatura a que se dá a degradação do polietileno, como se pode ver na Tabela 1 e na Figura 2. A temperatura do máximo de velocidade de degradação para os plásticos puros tem um decréscimo entre 70 °C e 80 °C (ver Tabela 1), como é esperado.

Já em relação à pirólise de resíduo plástico o abaixamento da temperatura de degradação é muito menor, como se pode ver na Figura 2, e na Figura 3 que compara os sinais de DTG para a degradação do RP com e sem catalisador. A redução obtida para o máximo de degradação é somente de 24 °C, se bem que a estrutura do próprio pico de degradação se tenha alterado, apresentando agora dois estágios claros de degradação, sendo o

máximo para o primeiro pico, que é menos intenso que o segundo, de 434 °C, correspondendo portanto a uma redução de 46 °C relativamente ao processo térmico; este primeiro pico corresponde a uma redução mais próxima da que se observa para os plásticos puros mas é, ainda assim, a uma temperatura de degradação substancialmente maior.

Tabela 1. Temperaturas, em °C, para as velocidades máximas de degradação das várias amostras com e sem catalisador.

| Amostra | Térmico | Catalítico |
|---------|---------|------------|
| PEAD | 488 | 413 |
| PEBD | 474 | 406 |
| RP | 480 | 456 |

Esta diferença deve-se aos componentes adicionais que o resíduo plástico tem relativamente às poliolefinas, que podem incluir negro de fumo, retardantes de chama, etc.

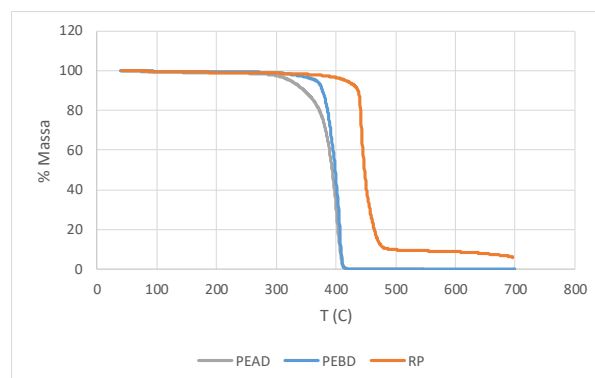


Figura 2. Variação de massa para as amostras de PEAD, PEBD e RP para uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ na presença de HZSM-5.

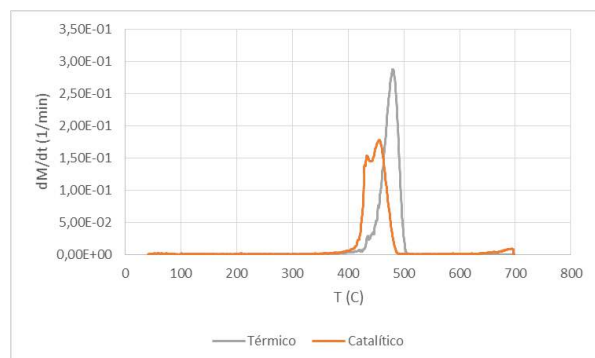


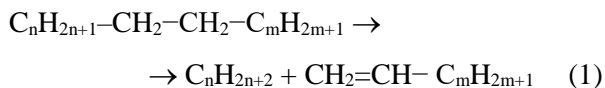
Figura 3. Sinal de DTG para a degradação térmica e catalítica do RP com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Esta menor redução da temperatura de degradação por adição do catalisador é um dos principais problemas que se poderá colocar na aplicação de processos catalíticos para a degradação de poliolefinas no sentido de se

produzirem hidrocarbonetos que possam ser utilizados como matéria-prima para a indústria química ou integrados em combustíveis líquidos, em particular na gama do gasóleo e do diesel.

Verifica-se também que há uma variação na quantidade de massa residual que também está associada aos aditivos presentes no resíduo plástico.

A seguir será apresentada uma análise do sinal de DSC, que corresponde ao fluxo de calor transferido para a amostra para que esta siga o perfil de aquecimento que foi programado, inclui, como já referido, os termos correspondentes à capacidade calorífica do material contido no cadinho, que se vai reduzindo à medida que a degradação ocorre, mas também os termos correspondentes às evaporação dos componentes mais voláteis e à energia que foi consumida pela quebra das ligações carbono-carbono no polímero, essencialmente correspondendo à seguinte equação genérica:



Onde se quebra uma ligação simples C-C e se forma uma ligação dupla.

Nas Figuras 4 e 5 apresentam-se os fluxos térmicos obtidos para, respetivamente, a degradação térmica e a degradação catalítica das várias amostras em estudo.

Podem observar-se para todos os ensaios que se observam dois picos endotérmicos, o primeiro correspondendo à fusão do polímero e o segundo correspondendo à respetiva degradação térmica.

O PEBD funde a uma temperatura inferior ao PEAD, enquanto o RP apresenta um ponto de fusão intermédio entre os dois, o que é consistente com a observação anterior que também a degradação térmica era intermédia entre o PEAD e o PEBD.

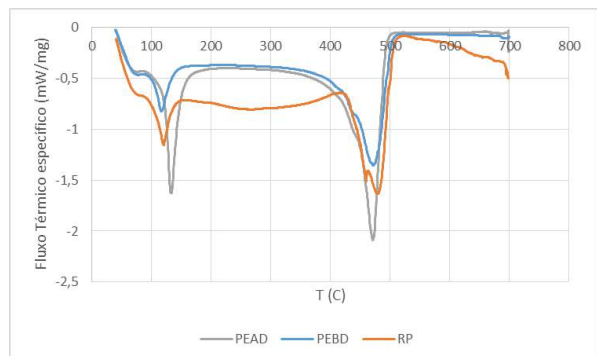


Figura 4. Fluxo térmico específico (normalizado pela massa inicial) para a degradação térmica das amostras de PEAD, PEBD e RP para uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Sinais negativos correspondem a processos endotérmicos.

Nota-se que, apesar de no sinal de DTG, apresentado na Figura 3, não se observar um desdobração do pico de degradação para a transformação térmica, no sinal de DSC é já claro que a degradação térmica ocorre em dois processos diferentes, o que é consistente com o facto de estarmos perante uma mistura contendo vários componentes de polietileno.

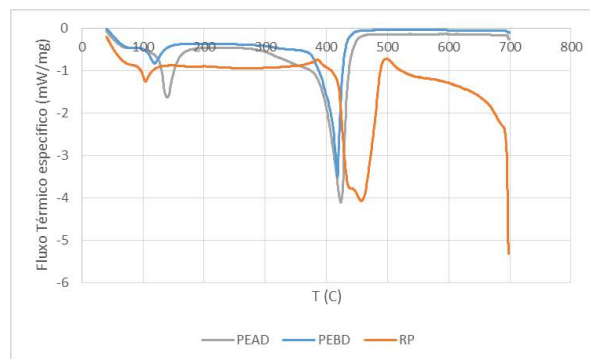


Figura 5. Fluxo térmico específico (normalizado pela massa inicial, excluindo o catalisador) para a degradação catalítica das amostras de PEAD, PEBD e RP para uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ na presença de HZSM-5. Sinais negativos correspondem a processos endotérmicos.

Através da observação da Figura 5 verifica-se que a degradação catalítica do RP ocorre num intervalo de temperatura muito mais alargado do que qualquer um dos polímeros puros, iniciando a uma temperatura que é superior à destes e terminando num valor que é semelhante à temperatura a que terminam os processos térmicos.

O facto de o catalisador não ter, sobre o resíduo plástico, o mesmo impacto que tem sobre as formas puras de polietileno, está provavelmente relacionado com o facto de alguns dos aditivos e/ou contaminantes do resíduo plástico poderem atuar como venenos e desativar o catalisador. Uma forma de proteger o catalisador do efeito destes potenciais venenos pode estar em diluí-los com um outro hidrocarboneto.

Para testar esta possibilidade foram realizados ensaios de degradação catalítica de resíduo plástico misturado com um hidrocarboneto de cadeia longa, como simulação da utilização do coprocessamento com um corte petrolífero. O hidrocarboneto escolhido para estes testes foi o n-pentacotano, um alceno com uma cadeia de 50 átomos de carbono. Este hidrocarboneto foi escolhido por ter um ponto de ebulição suficientemente elevado, cerca de 420 °C, para poder sofrer 'cracking' antes de evaporar, o que não acontece a hidrocarbonetos de cadeia mais curta.

Na Figura 6 comparam-se as curvas de perda

massa em função da temperatura para o n-C₅₀, do resíduo plástico e de uma mistura de 1/1 entre estes dois componentes.

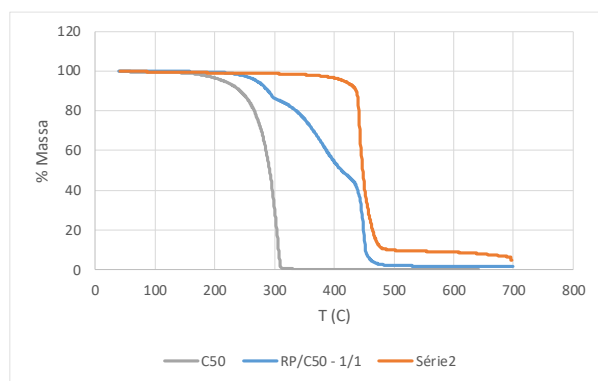


Figura 6. Variação de massa para o n-C₅₀, RP e uma mistura de 1/1 de n-C₅₀ e RP, para uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, na presença de HZSM-5.

Observa-se que o n-C₅₀ inicia a degradação a uma temperatura aproximada de 300 °C, temperatura esta muito inferior a temperatura de degradação dos resíduos plásticos.

Quando os dois componentes são misturados observa-se que a degradação do n-C₅₀ se inicia ainda a uma temperatura muito mais baixa do que o resíduo plástico, mas ocorre durante um intervalo mais alargado de temperaturas. Esta diferença de comportamento deve estar relacionada com a presença do resíduo plástico e com o efeito de desativação que este último tem sobre o catalisador.

Pode, no entanto, observar-se também que a degradação do resíduo plástico se inicia um pouco antes do que na ausência do pentacontano.

Uma visualização mais clara do que sucede com a mistura pode ser verificada através do sinal de DTG, que se apresenta na Figura 7.

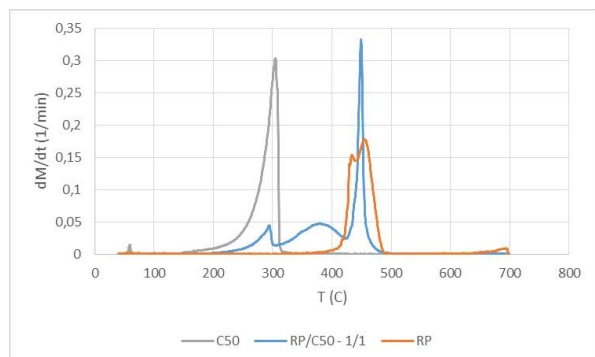


Figura 7. Sinal de DTG para a degradação catalítica do n-C₅₀, RP e de uma mistura de 1/1 de RP e n-C₅₀, para uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

As curvas na Figura 7 mostram claramente que na

mistura de 1/1 de RP com n-C₅₀ este último se degrada somente em muito pequena extensão à temperatura mais baixa, ocorrendo depois, numa gama extensa entre os 300 °C e os 400 °C o ‘cracking’ conjunto dos dois componentes.

Existe ainda uma fração significativa de RP que se degrada somente a temperaturas mais elevadas, porém termina a uma temperatura inferior ao que se observa para o RP puro.

Na realidade a temperatura à qual ocorre a velocidade máxima de degradação catalítica do RP puro é de 456 °C (ver Tabela 1) e na mistura de 1/1 com n-C₅₀ essa temperatura máxima (que corresponde ao pico a temperatura mais alta) é de 449 °C.

A Figura 8 apresenta os sinais de calorimetria diferencial de varrimento para as mesmas três situações descritas anteriormente.

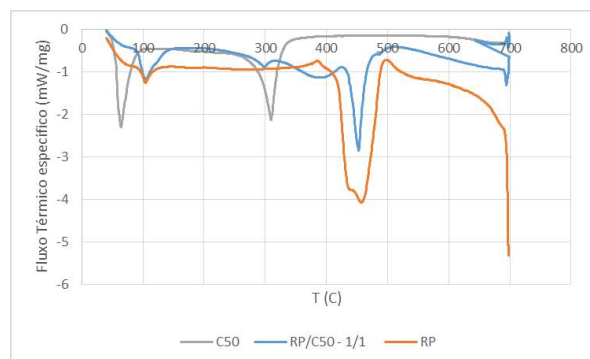


Figura 8. Fluxo térmico específico (normalizado pela massa inicial, excluindo o catalisador) para a degradação catalítica do n-C₅₀, RP e de uma mistura de 1/1 de RP e n-C₅₀, para uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Os resultados da Figura 8 confirmam as observações já realizadas. Na curva correspondente ao ensaio com n-pentacontano puro observa-se claramente o pico correspondente à fusão deste componente, que é de cerca de 92 °C.

Foram ainda realizados ensaios em proporções diferentes RP/n-C₅₀ que indicaram que quanto menor for esta razão mais facilmente decorre a degradação catalítica do resíduo plástico.

Foi também aplicado um modelo cinético para interpretar os resultados obtidos, de que se apresenta um exemplo de aplicação na Figura 9.

Este modelo descreve a curva de fluxo de calor obtida, tendo por base a curva experimental de perda de massa. A quebra de ligações na cadeia polimérica é descrita por uma lei cinética de primeira ordem permitindo a estimativa dos respetivos parâmetros cinéticos.

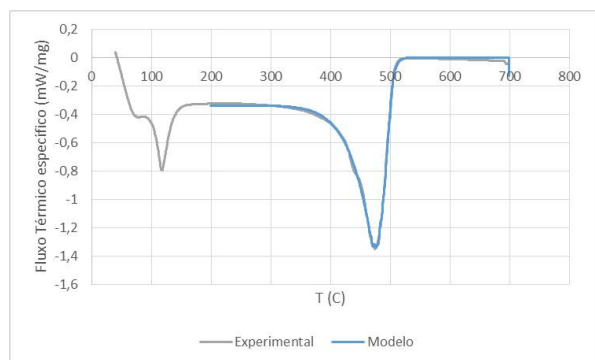


Figura 9. Comparação do sinal de fluxo térmico obtido experimentalmente com o estimado através do ajuste do modelo cinético aos dados experimentais para a degradação térmica do PEBD para uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

O modelo fornece bons ajustes aos dados experimentais, como pode ser visto na Figura 9, apesar das suposições simplificadoras que foram feitas na seção experimental. Os valores dos parâmetros calculados foram: $k_{\text{ref}} = 9.12 \times 10^{-5}\text{ (min}^{-1}\text{)}$, $E_a = 124.36\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{C-C}} = 251.74\text{ kJ mol}^{-1}$, $C_p = 2.03\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$, $\Delta H_{\text{vap}} = 234.69\text{ J g}^{-1}$ e $\alpha = 3.79\text{ kJ mol}^{-1}$, os valores encontrados estão de acordo com a literatura [6].

4. Conclusões

O estudo apresentado incidiu sobre o ‘cracking’ catalítico simultâneo de um resíduo plástico com um hidrocarboneto de cadeia longa.

Os resultados obtidos mostram que, apesar de o resíduo plástico ser essencialmente constituído por componentes à base de polietileno, e da sua degradação térmica ser consistente com esta constituição, a utilização de um catalisador ácido que se mostra eficaz para o ‘cracking’ de PEAD e PEBD, o seu efeito sobre o resíduo plástico é muito limitado, provavelmente devido à desativação por envenenamento causada pelos outros componentes do resíduo, quer aditivos quer outros contaminantes.

A adição de um hidrocarboneto de cadeia longa à mistura durante a transformação permitiu que a transformação do resíduo plástico ocorresse a uma temperatura significativamente inferior e com uma cinética mais rápida nas suas fases finais.

Assim, os resultados indicam que o coprocessamento de resíduos plásticos com cortes de produtos petrolíferos, e em particular a sua eventual inclusão numa unidade de FCC, é viável. Este coprocessamento é tanto mais eficaz quanto menor for a razão RP/n-C50, sendo de esperar que numa unidade de FCC numa refinaria esta razão seja sempre baixa tendo em conta o volume de

destes resíduos e as cargas de produtos petrolíferos a processar.

Este coprocessamento pode constituir um contributo importante para a sustentabilidade da gestão de resíduos ao permitir o reaproveitamento e reciclagem dos resíduos plásticos. Esta forma de reciclagem terciária permite a produção de hidrocarbonetos que podem ser utilizados como matéria-prima na indústria química ou incorporados em combustíveis. De notar que uma refinaria constitui um ambiente adequado para este tipo de processamento uma vez que os produtos do ‘cracking’ de poliolefinas são em tudo idênticos aos que se obtêm diretamente a partir dos próprios produtos petrolíferos (que, em última análise, deram origem a estes plásticos) e podem ser processados conjuntamente com estes.

Os resíduos plásticos podem constituir uma importante fonte de hidrocarbonetos [7], com baixo teor de enxofre.

A adequação do modelo aos dados experimentais permitiu o cálculo de importantes parâmetros cinéticos e termodinâmicos, sendo esta uma poderosa ferramenta para entendimento do processo de pirólise.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Repsol as amostras de PEAD e PEBD, à FCT o apoio financeiro através do projeto (UID/ECI/04028/2013) e ao programa CNPq pela bolsa cedida a Everton Santos.

6. Referências

- [1] N. K. Sundararajan, A.R. Bhagavathi, *Energy Fuels* 30 (2016) 5379-5390.
- [2] N. Joppert Jr., A.A. Silva, M.R.C Marques *Waste Manag.* 36 (2015) 166–176.
- [3] N. Carmo, D. Afonso, E. Santos, I. Fonseca, F. Lemos, M.A.N.D.A Lemos, *Int. J. Chem. Kinet.* 48 (2016) 329-336.
- [4] A. Coelho, L. Costa, M.M. Marques, I.M. Fonseca, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, *React. Kinet. Mech. Catal.* 99 (2010) 5–15.
- [5] A. Coelho, I.M. Fonseca, I. Matos, M.M. Marques, A.M.B. Rego, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, *Appl. Catal. A* 374 (2010) 170–179.
- [6] A. Coelho, L. Costa, M.M. Marques, I.M. Fonseca, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, *Appl. Catal.*, A 413-414 (2012) 183-191
- [7] S. Uçar, A.R. Özkan, S. Karagöz, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 119 (2016) 233-241.

HIDRÓLISE CATALÍTICA DO ÓLEO DE SOJA SOBRE SÓLIDOS ÁCIDOS

Camilo Aurélio Brandão Crisóstomo ^a, Ricardo Reis Soares ^{a, b}

^a Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis: Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil, CEP 38408-100.

^b Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Av João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Campus Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.

*E-mail: rrsouares@ufu.com.br

Resumo

A reação de hidrólise de óleos vegetais pode ser realizada termicamente como uma reação líquido-líquido (ou gás-líquido), ou usando um catalisador. O uso de um catalisador pode aumentar a solubilidade da água no óleo durante a reação, além de melhorar o contato entre os reagentes. Nesse sentido, o presente estudo avaliou o desempenho dos sólidos ácidos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BASF, G-250), óxido de nióbio (Nb_2O_5) e fosfato de nióbio (NbOPO_4), como catalisadores na reação de hidrólise do óleo de soja. As propriedades texturais e a natureza dos sítios ácidos das amostras foram determinadas, respectivamente, por Fisissorção de N_2 e Dessorção a Temperatura Programa de Isopropilamina (DTP-ISO). As reações foram realizadas a 250 °C, em um reator batelada. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou a melhor atividade para a reação, com elevada conversão e alto rendimento em ácidos graxos livres. Nas reações com os demais catalisadores, verificou-se uma grande formação de produtos intermediários. A melhor atividade catalítica exibida pela $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode estar associada à sua elevada área específica e à presença de fortes sítios ácidos de Lewis em sua estrutura.

Palavras chave: Hidrólise catalítica, óleo de soja, sítios ácidos.

Abstract

The hydrolysis reaction of vegetable oils can be performed thermally as a liquid-liquid (or gas-liquid) reaction, or using a catalyst. The use of a catalyst to increase the solubility of water in the oil during the reaction, in addition to improving the contact between the reactants. In this sense, the present study evaluated the performance of acids solids $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BASF, G-250), niobium oxide (Nb_2O_5) and niobium phosphate (NbOPO_4), as catalysts in the hydrolysis reaction of soybean oil. The textural properties and nature of the acid sites of the samples were determined by N_2 fisiosorption and temperature-programmed desorption of isopropylamine (TPD-ISO). The relations were carried out at 250 °C in a batch reactor. The $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presented the best activity for the reaction, with high conversion and high yield of free fatty acids. In the reactions with the other catalysts, there was a great formation of intermediate products. The best catalytic activity exhibited by $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ may be associated with its high specific area and the presence of strong Lewis acid sites in its structure.

Keywords: Catalytic hydrolysis, soybean oil, acid sites.

1. Introdução

A reação de hidrólise para produzir ácidos graxos livres é de grande importância para a indústria oleoquímica. O processo pode ser realizado termicamente como uma reação líquido-líquido (ou gás-líquido), ou utilizando um catalisador (Patil *et al*, 1988).

A hidrólise de triacilglicerídeos é uma reação reversível e de primeira ordem, que ocorre na fase oleosa. Com três mols de água, um mol de triacilglicerídeo é dividido em três mols de ácidos graxos livres e um mol de glicerol. A reação prossegue em três estágios, que ocorrem simultaneamente, porém com taxas diferentes. Inicialmente, os triacilglicerídeos (TG) são convertidos em diacilglicerídeos (DG) e ácidos graxos livres (AGL), seguido de monoacilglicerídeos (MG) e AGL e, finalmente, a AGL e glicerol (Wang *et al*, 2012).

A temperatura de reação e a razão água-óleo são os dois principais parâmetros para otimização do processo de hidrólise (Wang *et al*, 2012). A solubilidade da água na fase óleo (King *et al*, 1999), a concentração de glicerol na fase aquosa (Lascaray, 1952), e o tipo de catalisador (Dieckelmann e Heinz, 1988), são outros parâmetros importantes da reação.

A utilização de um catalisador pode aumentar a solubilização da água no óleo durante a hidrólise, e melhorar o contato entre os reagentes. O catalisador também possibilita que o processo seja realizado em condições moderadas de temperatura e pressão (Rittner, 2002).

Recentemente foram desenvolvidos estudos reportando o uso catalisadores heterogêneos ácidos, para a reação de hidrólise. As vantagens do uso destes catalisadores são a facilidade de remoção após o processo, a possibilidade de reutilização e a redução no tempo de reação (Satyarthi *et al*, 2010).

Sólidos ácidos, como aluminas, zeólitas e outros óxidos metálicos, podem ser utilizados como catalisadores e como suportes. A atividade catalítica destes sólidos ocorre devido à coexistência de diferentes sítios ácidos. Estes sítios são denominados sítios de Bronsted e sítios de Lewis (Wang e Tatsumi, 2003).

O presente estudo avaliou o desempenho dos sólidos ácidos γ -Al₂O₃ (G-250), óxido de nióbio (Nb₂O₅) e fosfato de nióbio (NbOPO₄), como catalisadores na reação de hidrólise do óleo de soja. Os compostos à base de nióbio foram cedidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM-Araxá/MG). Para a reação foi utilizado o

óleo de soja degomado, fornecido pela empresa Caramuru (Itumbiara/GO). O óleo de soja degomado pode ser uma opção de grande potencial para utilização em diversos processos, pois é uma matéria prima de baixo custo.

2. Experimental

Preparo e caracterização das amostras

As amostras foram submetidas a calcinação em uma mufla, para remoção de água e outras substâncias. A γ -Al₂O₃ (G-250-BASF) foi obtida pela calcinação da bohemita a 500 °C, por 4 h. O óxido de nióbio (Nb₂O₅) e o fosfato de nióbio (NbOPO₄) foram calcinados a 300 °C, por 4 h.

As propriedades texturais foram determinadas por fisissorção de N₂, utilizando um equipamento Micromeritics ASAP 2020. A análise foi iniciada a uma temperatura de -196 °C, com N₂ líquido. A área específica foi obtida utilizando o método de BET e o volume específico e o diâmetro de poros foram obtidos pelo método BJH, a partir das isotermas de dessorção.

Os sítios ácidos foram determinados pela adsorção de isopropilamina (DTP-IPA), Foram utilizadas 700 mg das amostras. A adsorção de IPA (Sigma-Aldrich, 99%) foi feita a 40 °C através da saturação da amostra. Os dados foram coletados pelo espectrômetro de massas, durante o aquecimento das amostras, a uma taxa de 10 °C/min, sob fluxo de hélio.

Procedimento da reação – hidrólise do óleo de soja

Para a reação, foi utilizado um reator batelada de 500 mL (Snipe-Tite), equipado com um retirador de amostras, sistema de agitação e controlador de aquecimento. Foram utilizadas as condições reacionais apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições reacionais utilizadas na reação de hidrólise

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| Temperatura | 250 °C |
| Pressão | 48-50 bar |
| Massa de catalisador | 10,0 g |
| Razão molar Óleo/H ₂ O | 1:50 |

A pressurização do reator foi feita com argônio. O tempo de reação foi considerado a partir do momento em que se atingiu a temperatura requerida. A agitação foi mantida a velocidade constante.

Análise dos produtos

A fase óleo foi analisada por cromatografia gasosa utilizando um CG Agilent (7890A), equipado com detector de ionização de chama (FID). Para a análise de glicerídeos, foi usada a coluna capilar DB1-HT. Para a análise de ácidos graxos livres foi utilizada a coluna capilar CP9080. O teor (% m/m) de glicerídeos (MG, DG e TG) foi determinado através do método EN 14105 (ASTM D-6584), mediante curva de calibração. O teor de ácidos graxos livres (AGL) foi determinado através do método EN 14103. Foram utilizados padrões de MG, DG, TG e AGL (*Analytical Controls*) para identificar e quantificar os compostos presentes no óleo e nos produtos. A fase aquosa também foi analisada por cromatografia gasosa, para quantificar o teor de glicerol.

3. Resultados e discussão

Caracterização das amostras

As propriedades texturais são apresentadas na Tabela 2. A γ -Al₂O₃ (G-250) apresentou maior área superficial, maior volume e maior diâmetro de poros.

Tabela 2 - Propriedades texturais das amostras

| Amostra | S _{BET} (m ² .g ⁻¹) | V _{poro} ^a (cm ³ .g ⁻¹) | Dp ^b (nm) |
|--|--|---|-------------------------|
| γ -Al ₂ O ₃ | 236,1 | 0,62 | 10,2 |
| Nb ₂ O ₅ | 117,3 | 0,15 | 6,57 |
| NbOPO ₄ | 192,8 | 0,30 | 7,42 |

^a Método BJH, a partir da isoterma de dessorção.

^b Método BJH, a partir da isoterma de dessorção.

A Figura 1 mostra o perfil do DTP-IPA obtido para a γ -Al₂O₃.

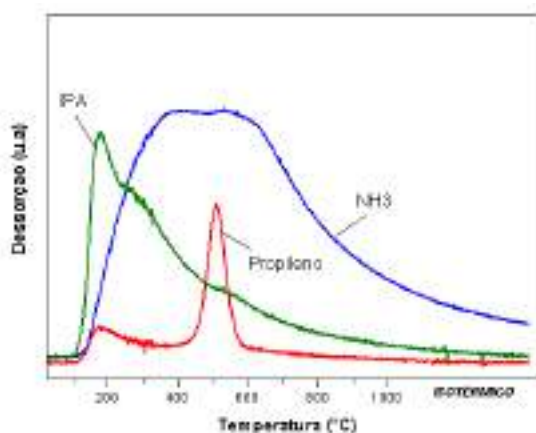


Figura 1. Perfil de DTP-IPA da γ -Al₂O₃.

A análise mostrou que a γ -Al₂O₃ apresenta acidez de Bronsted (sítios fracos doadores de prótons),

proveniente de grupos hidroxila isolados na superfície; e acidez de Lewis (receptor de elétrons), na forma de íons Al³⁺ formados pela remoção de grupos Al-OH.

O pico largo em aproximadamente 200 °C é relativo à isopropilamina fracamente adsorvida. Também foi verificado o aparecimento de picos referentes ao propileno e a amônia. Estes picos são formados a partir da decomposição da isopropilamina, indicando a existência de sítios de Bronsted. A dessorção de amônia, por volta de 600 °C, refere-se apenas aos sítios ácidos de Lewis. A dessorção em temperaturas mais baixas está relacionada à sítios ácidos de Bronsted e à sítios ácidos de Lewis mais fracos.

A Figura 2 mostra o perfil do DTP-IPA obtido para as amostras à base de nióbio.

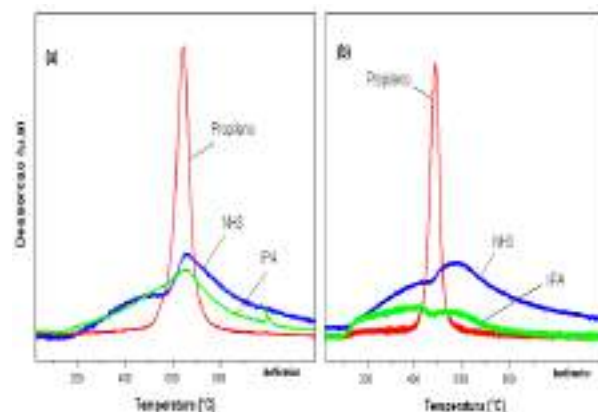


Figura 2. Perfil de DTP-IPA: (a) Nb₂O₅; (b) NbOPO₄

Verificou-se a existência de sítios ácidos de Bronsted, evidenciados pela decomposição da isopropilamina em propileno e amônia. Este resultado também foi observado no perfil de DTP-IPA da γ -Al₂O₃.

Estudo cinético da hidrólise do óleo de soja

Na sequência, são apresentados os resultados obtidos na reação de hidrólise do óleo de soja, a 250 °C e 48 bar, utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. A Figura 3 mostra os resultados da conversão de triacilglicerídeos (TG). A Figura 4 apresenta o rendimento em ácidos graxos livres totais (AGL).

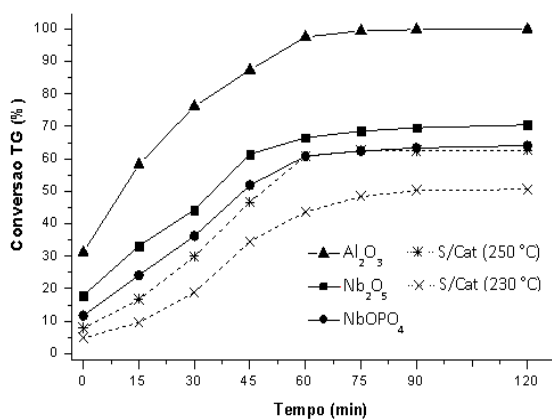


Figura 3. Conversão de Triacilglicerídeos (TG).

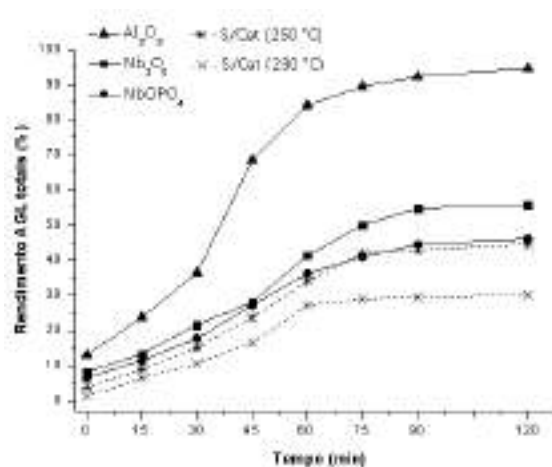


Figura 4. Rendimento em Ácidos Graxos Livres Totais (AGL).

Nas condições reacionais estudadas, a conversão de TG foi de 63% na reação sem catalisador, com formação, em maior parte, de MG e DG. O rendimento em MG+DG aumentou até 60 min de reação, diminuindo discretamente em seguida. O rendimento final em AGL foi de 44%. Realizando a reação sem catalisador e a uma temperatura inferior (230 °C), a conversão e o rendimento em AGL diminuíram, ao passo em que o rendimento em MG+DG aumentou. Este resultado mostra que a temperatura tem influência direta na reação, conforme também observado em diversos trabalhos da literatura especializada (Mills e McClain, 1949; Lascaray, 1949; Sturzenegger e Sturm, 1951; Patil *et al.*, 1988; Wang *et al.*, 2012).

Utilizando a γ -Al₂O₃, foi obtida uma conversão total de TG, em 75 min de reação. O rendimento em MG+DG aumentou até 30 min de reação, diminuindo em seguida até um valor quase mínimo. O rendimento em AGL duplicou entre 30-45 min, chegando a um valor final de 94%.

Os resultados das reações com os compostos de nióbio foram similares ao obtido na reação sem catalisador, a 250 °C. O NbOPO₄ mostrou pouca atividade para a reação. A conversão obtida, na reação com este composto, foi devida à hidrólise térmica. Já o Nb₂O₅ apresentou desempenho pouco superior ao obtido na reação homogênea. As reações catalisadas pelos compostos a base de nióbio tendem a prosseguir lentamente, com baixo rendimento em ácidos graxos livres.

Para a reação homogênea (sem catalisador), a conversão de TG é lenta durante os instantes iniciais da reação (período de indução), devido à baixa solubilidade da água na fase óleo. Em baixas temperaturas e pressões, óleos e gorduras são poucos solúveis em água. Contudo, a solubilidade da água no óleo aumenta com a temperatura e quando o óleo está parcialmente hidrolisado (Lascaray, 1952). A utilização de um catalisador adequado pode aumentar a solubilidade da água no óleo, acelerando a reação, conforme verificado no presente estudo, na reação utilizando a γ -Al₂O₃.

Ngaosuwan *et al.* (2009) estudaram a reação de hidrólise em um reator semi-batelada, usando catalisadores sólidos ácidos (zeólitas), à pressão atmosférica. Os melhores resultados (conversão de 35%) foram obtidos a 150 °C e 2 h.

Satyarathi *et al.* (2010) avaliaram a hidrólise de diversos óleos, utilizando catalisadores sólidos de cianeto de metal duplo (Fe-Zn), em uma reator batelada. Utilizando o óleo de soja, foi obtido uma alta conversão de triacilglicerídeos, em 8 h de reação, com rendimento em ácidos graxos livres em torno de 80%, a 190 °C e pressão autógena.

A seletividade dos produtos é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Seletividade dos produtos (% m/m)

| | C 16:0 | C 18:0 | C 18:1 | C 18:2 | C 18:3 | MG + DG |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| S 100% ^a | 11.90 | 4.10 | 23.30 | 54.30 | 6.40 | - |
| S/cat (230 °C) | 7.05 | 3.17 | 15.32 | 27.40 | 5.86 | 40.92 |
| S/cat (250 °C) | 8.23 | 3.68 | 19.69 | 31.63 | 6.03 | 29.96 |
| γ -Al ₂ O ₃ | 11.19 | 3.92 | 23.14 | 50.55 | 6.16 | 5.41 |
| Nb ₂ O ₅ | 10.13 | 3.67 | 20.87 | 37.55 | 6.04 | 20.94 |
| NbOPO ₄ | 8.97 | 3.28 | 18.93 | 32.30 | 5.98 | 28.54 |

^a Considerando 100% de conversão em AGL.

Os resultados de seletividade obtidos foram semelhantes aos resultados de processos convencionais de hidrólise não catalítica, como o processo Colgate-Emery; e de processos que utilizam catalisadores ácidos homogêneos, como o Processo Twitichel. A presença de MG e

DG no produto tende a diminuir a seletividade para os AGL.

A Figura 5 mostra a quantidade de glicerol formada (em mols). O glicerol hidrolisado permanece na fase aquosa após a conversão dos MG. Na reação utilizando a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, praticamente todo o glicerol foi hidrolisado. Na reação sem catalisador e utilizando os compostos de nióbio, a formação de glicerol foi mínima, o que está de acordo com os demais resultados, os quais indicam a ocorrência de uma reação incompleta. Dentro do tempo de reação estudado, a concentração do glicerol aparentemente não afetou a concentração dos produtos no equilíbrio.

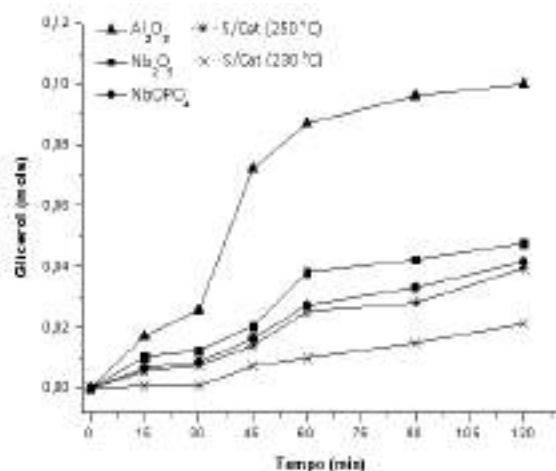


Figura 5. Mols de glicerol na fase aquosa.

4. Conclusões

A conversão de TG obtida na reação de hidrólise do óleo de soja sem catalisador foi em torno de 55%. Realizando a reação sem catalisador e a uma temperatura inferior ($230\text{ }^{\circ}\text{C}$), a conversão diminuiu, mostrando que a temperatura tem influência sobre a reação. Portanto, constatou-se que, nas condições reacionais estudadas, a reação homogênea ocorre, porém de forma incompleta. Utilizando a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador, foi obtida uma conversão total de TG com um alto rendimento em AGL totais. Nas reações com os compostos a base de nióbio, a conversão e o rendimento foram inferiores. A melhor atividade apresentada pela $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode estar associada a sua maior área específica, e à presença de fortes sítios ácidos de Lewis em sua estrutura.

5. Agradecimentos

Agradecemos à CAPES pelo apoio concedido.

6. Referências

- T. A. Patil, D. N. Butala, T. S. Raghunathan, H. S. Shankar, *Ind. Eng. Chem*, 27, 727-735, 1988.
- A. W. C. Wang, N. Thapaliya, N. A. Campos, A. L. F. Stikeleather, W. L. Roberts. *Fuel*, 95, 622- 629, 2012.
- J. K. Satyarthi, D. Srinivas, P. Ratnasamy. *Apl. Catalysis A: General*. 391, 427-435, 2010.
- S. Z. Wang, I. Tatsumi. *Acta Phys-Chim*, 19, 9, 2003.
- L. Lascaray. *Eng. Chem*. 47, 486-489, 1949.
- L. Lascaray. *J. Am. Oil Chem*, 29, 362-366, 1952.
- J. W. King, R. L. Holliday, G. R. List. *Green Chem*.1, 261-264, 1999.
- G. Dieckelmann, H. J. Heinz. *A comprehensive survey of selected technologies based on natural oils and fats*, 1, 13 -37 e 177-180, 1988.
- H. Rittner, H. *Tecnologia das matérias graxas: derivados óleoquímicos*, 3, 2002.
- K. Ngaosuwan, E. Lotero, K. Suwannakarn, J. R. Goodwin, P. Prasertthdam. *Ind. Eng. Chem*, 48, 4757, 2009.

MATERIALES CARBONOSOS NANOESTRUCTURADOS PARA EL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO.

P. M. Carraro ^{a,b}, N. I. Cuello ^a, K. Sapag ^c, M. I. Oliva ^b, G. A. Eimer ^a

^a CITEQ (CONICET – UTN), Córdoba, Argentina.

^b IFEG (CONICET – UNC), Córdoba, Argentina.

^c Laboratorio de Sólidos Porosos (INFAP – CONICET – UNSL), San Luis San Luis, Argentina.

*E-mail: pcarraro@frc.utn.edu.ar

Resumen

El diseño y estudio de nuevos materiales con propiedades específicas resulta interesante en varios campos científicos y tecnológicos. En los últimos años, los carbones nanoestructurados (NC) han atraído rápidamente la atención debido a sus propiedades fisicoquímicas, las cuales son útiles para muchas aplicaciones, entre ellas en adsorción y catálisis. En este trabajo, se sintetizaron materiales mesoporosos de carbón del tipo CMK-3 y luego se modificaron con níquel por el método de impregnación húmeda. La capacidad de adsorción de H₂ fue medida a 77 K hasta 10 bar. Los resultados indicaron que las propiedades texturales del material jugaron un rol relevante en la adsorción de H₂ en los materiales sintetizados.

Palabras clave: materiales nanoestructurados, CMK-3, níquel, carburo de níquel, almacenamiento de hidrógeno.

Abstract

The design and study of new materials with specific properties is interesting in several scientific and technological fields. In the last years, nanostructured carbons (NC) have rapidly attracted the attention due to their physicochemical properties useful for many applications, among them in adsorption and catalysis. In this work, carbon mesoporous materials of CMK-3 type were synthesized and then modified with nickel by a wet impregnation method. H₂ adsorption capacity was measured at 77 K up to 10 bar. The results indicated that textural properties played an important role in the H₂ adsorption in the synthesized materials.

Keywords: nanostructured materials, CMK-3, nickel, nickel carbide, hydrogen storage.

1. Introducción

Los problemas ambientales y energéticos actuales han promovido el diseño de nuevos materiales para ser utilizados en procesos más eficientes y amigables con el medio ambiente. Los materiales porosos ordenados son de gran interés científico y tecnológico principalmente debido a su capacidad para interactuar con átomos, iones y moléculas no sólo en la superficie sino también en el interior del material [1].

En los últimos años se han estudiado numerosos métodos de síntesis junto con un amplio rango de precursores para la obtención de materiales nanoestructurados de carbón con interesantes propiedades texturales. El control de la superficie específica, la flexibilidad en la variación del tamaño de poro y diversidad estructural de materiales carbonosos mesoporosos, los hace buenos candidatos en diversas aplicaciones como procesos de adsorción y separación de compuestos moleculares orgánicos voluminosos [2]. El sólido CMK-3 [3] fue el primer material sintetizado como verdadera réplica de la mesoestructura del material altamente ordenado SBA-15, utilizado como plantilla y sacarosa como fuente de carbono. El método de obtención de estos carbones permite “diseñar” diferentes materiales con propiedades interesantes para el estudio del almacenamiento de gases, como el hidrógeno. Así, la incorporación de metales en carbones nanoporosos contribuye en gran medida a mejorar la capacidad de almacenamiento de este gas.

El objetivo del siguiente trabajo es examinar las propiedades texturales, estructurales y químicas de materiales mesoporosos ordenados de carbón CMK-3 modificados con níquel. Además, se discute la relación entre estas propiedades y la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de los materiales bajo estudio.

2. Experimental

La síntesis del carbón nanoestructurado tipo CMK-3 se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en detalle por Barrera y col. [4]. El sólido SBA-15 utilizado como plantilla se impregnó con una solución acuosa de sacarosa disuelta en ácido sulfúrico y agua, en una relación de masa de 1:1,3;0,14:5 (SBA-15:Sacarosa:H₂SO₄:H₂O). La mezcla se agitó a temperatura ambiente y luego se secó a 100 °C durante 6 h. Posteriormente, la temperatura se elevó a 160 °C durante 6 h. El material resultante se impregnó por segunda vez y se secó bajo las mismas condiciones de secado para completar la

etapa de polimerización. El proceso de pirólisis se llevó a cabo por calentamiento de la mezcla desde temperatura ambiente hasta 900 °C, en un flujo de N₂. La temperatura final se mantuvo durante 6 h y luego se enfrió hasta temperatura ambiente. El “template” fue eliminado del material carbonoso por lixiviación con una solución de ácido fluorhídrico 5 % p/p a temperatura ambiente durante 24 h. El carbón obtenido sin plantilla, se filtró y se lavó varias veces con agua desionizada y etanol (50: 50 % v/v) hasta que el valor de la conductividad fue menor a 10 S/cm. Por último, se secó a 80 °C.

El carbón nanoestructurado obtenido CMK-3 se modificó con dos cargas de níquel (2,5 y 10 % p/p) por el método de impregnación húmeda, mediante el siguiente procedimiento: se agregó el sólido CMK-3 a un balón conteniendo una solución de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Merck) en etanol con la concentración correspondiente a la carga de Ni deseada (% p/p). El etanol fue vaporizado lentamente a 50 °C bajo agitación, utilizando un evaporador rotatorio. Luego, el material se secó en estufa a 60 °C por 12 h y se calcinó bajo flujo de N₂ a 200 °C durante 5 h y luego a 500 °C por 5 horas más, con una rampa de calentamiento de 4 °C/min. Los materiales resultantes se nombraron de la siguiente manera: Ni/CMK-3(x), donde x es el porcentaje nominal de la carga del metal en % p/p.

Los carbones nanoporos sintetizados se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos X (DRX) a bajo y alto ángulo en un difractómetro PANanalytical Empyrean; texturalmente mediante adsorción-desorción de N₂ a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2000; morfológicamente por microscopías electrónicas de transmisión (TEM); y luego por reducción térmica programada (RTP) se infirió en las distintas especies de níquel y su interacción con el soporte. Por último, la capacidad de adsorción de hidrógeno a 77 K y 10 bar fueron medidos en un equipo Micromeritics ASAP 2050.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1.a se presentan los difractogramas a bajo ángulo del carbón CMK-3 puro y las muestras modificadas con níquel. En el caso del carbón puro CMK-3 se observa la presencia de los picos característicos de este tipo de materiales, correspondientes a los planos (100), (110) y (200), consistentes con la simetría hexagonal 2-D (p6mm) derivada del orden estructural del sólido SBA-15 [4]. Así, los espaciados correspondientes a estos picos están relacionados con el grado de

ordenamiento de los carbones, evidenciando la simetría hexagonal de este tipo de materiales. Luego de la incorporación de níquel en la estructura, se produce una disminución de la intensidad y ensanchamiento del pico principal correspondiente al plano de difracción (100), y la desaparición de los picos correspondientes a los planos (110) y (200), indicando una pérdida relativa del ordenamiento estructural.

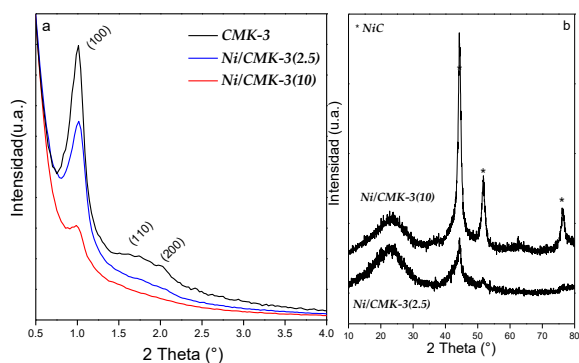


Figura 1. Patrones de difracción a bajo ángulo (a) y a alto ángulo (b) de los sólidos estudiados.

Además, en la Figura 1.b se presentan los patrones de difracción a alto ángulo de las muestras modificadas con níquel. Se puede apreciar el pico del carbono tipo grafito ($2\theta = 23^\circ$) y se observan tres picos a $2\theta = 44,4; 51,7$ y $76,5^\circ$ para la muestra Ni/CMK-3(10), los cuales pueden ser asignados a la fase de carburo de níquel NiC (JCPDS N° 45-0979). En el caso de la muestra Ni/CMK-3(2.5) solo aparecen indicios de estos picos [5]. Es importante resaltar que los picos correspondientes a níquel metálico aparecen muy cerca de las señales del NiC, los cuales podrían presentarse solapados. Así, algunos trabajos sugieren la aparición de níquel metálico al calcinar a elevadas temperaturas ($> 500^\circ\text{C}$) en ausencia de H_2 , debido a que el carbono actúa como agente reductor [6], aun cuando las muestras no se someten a un tratamiento de reducción. Sin embargo, Nagakura [7] ha encontrado que la descomposición del carburo de níquel se lleva a cabo a elevadas temperaturas. Además, Cao y col. [8] sugieren que el soporte de carbono podría reducir la energía superficial del NiO, y pasivar y estabilizar las nanopartículas de NiO, sin que se forme níquel metálico. Por lo tanto, se podría descartar la presencia de Ni^0 en estos carbones mesoporosos debido a la temperatura de calcinación empleada. Asimismo, no se observan picos correspondientes al óxido de níquel, los cuales no han podido ser detectados por ninguna otra técnica complementaria.

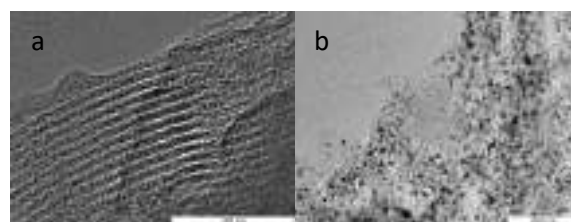


Figura 2. Micrografías TEM de la muestra (a) Ni/CMK-3(2.5) y (b) Ni/CMK-3(10)

En las imágenes de TEM (Figura 2) de las muestras modificadas con níquel, se pueden observar canales rectos y paralelos, indicando que se mantuvo la estructura mesoporosa ordenada, típica del arreglo hexagonal de poros de los carbones CMK-3. Además, en la Fig.2.b se identifican regiones de alto contraste, correspondientes a nanopartículas de níquel distribuidas tanto en el interior de los poros, como en la superficie externa del soporte.

La Figura 3 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del carbón CMK-3 y de las muestras Ni/CMK-3(2.5) y Ni/CMK-3(10), con su respectiva distribución de tamaño de poro (DTP). Este tipo de materiales carbonosos exhiben isotermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC [4,9] con una condensación capilar a presiones relativas cercanas a 0,45 y un bucle de histéresis con características del tipo H2, donde la rama de desorción es un poco más pronunciada que la rama de adsorción. Este comportamiento puede estar relacionado con el efecto del bloqueo de poros afectando la presión donde ocurre la evaporación-desorción del poro. Debido a esto la distribución de tamaño de poro para estos materiales debe ser calculada a partir de los datos de la rama de adsorción de la isoterma, ya que los efectos del bloqueo de poros no están presentes.

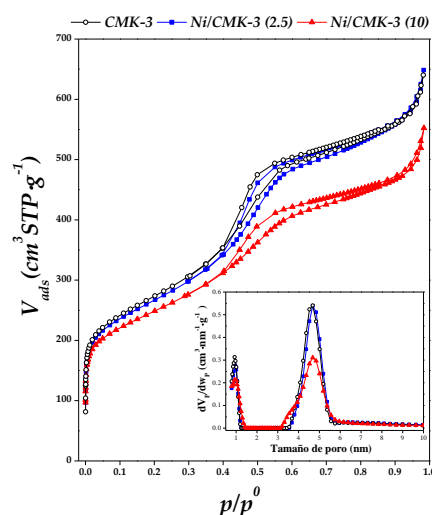


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. Insert: Distribución de tamaño de poro.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales carbonosos CMK-3.

| Muestra | S_{BET} (m^2/g) | V_{TP} (cm^3/g) | S_{EXT} (m^2/g) | $V_{\mu P}$ (cm^3/g) | V_{MP} (cm^3/g) |
|---------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| CMK-3 | 972 | 0,99 | 224 | 0,16 | 0,42 |
| Ni/CMK-3(2.5) | 948 | 0,99 | 224 | 0,16 | 0,57 |
| Ni/CMK-3(10) | 884 | 0,84 | 216 | 0,12 | 0,33 |

Luego, por la forma de las isothermas se puede inferir que estos materiales presentan distribuciones de tamaño de poros estrechas y además el incremento en la adsorción a bajas presiones relativas está asociado a la presencia de microporos o a una fuerte interacción adsorbato - adsorbente. Finalmente, se observa que la forma de las isothermas no se ven afectadas luego de la impregnación con níquel sobre el soporte CMK-3, especialmente la isoterma de la muestra Ni/CMK-3(2.5). Además, todas las muestras presentaron alta superficie específica (S_{BET}) y volumen de poro (V_{TP}), típicos de materiales mesoporosos, observándose una disminución de estos valores con la mayor carga de níquel (Ni/CMK-3(10)). Es importante destacar que tanto la isoterma como la DTP de la muestra Ni/CMK-3(2.5) no se ve afectada por la impregnación con níquel, ya que son casi idénticas a la del carbón puro CMK-3.

Los perfiles de RTP de los carbones modificados con níquel se presentan en la Figura 3. La muestra con la mayor carga de níquel presenta dos picos a diferente temperatura, indicando la diferente localización de las especies de Ni en el soporte. La muestra Ni/CMK-3(10) presenta un primer pico alrededor de 235 °C, el cual puede atribuirse a especies de Ni con baja interacción con el soporte, probablemente NiC. Además, se observa un segundo pico a mayor temperatura, alrededor de 510 °C, el cual puede asignarse a especies de Ni altamente dispersos dentro de los canales mesoporosos interactuando fuertemente con la matriz. Estos picos son menos intensos para la muestra Ni/CMK-3(2.5).

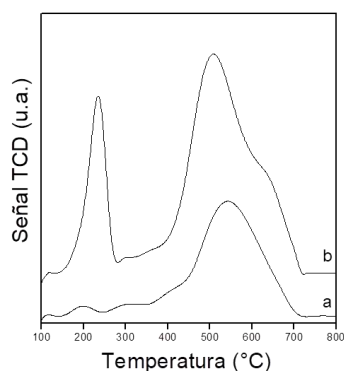


Figura 3. Perfiles de RTP de (a) Ni/CMK-3(2.5) y (b) Ni/CMK-3(10).

En la Figura 4 se presentan las isothermas de adsorción de H_2 en exceso a 77 K y 10 bar de los carbones mesoporosos. En esta figura se pueden apreciar las diferencias en la adsorción de los distintos materiales carbonosos estudiados en este rango de presiones. Estas diferencias, que generalmente se deben a los tamaños de poro y a la interacción adsorbato - adsorbente, se observan mejor al graficar las isothermas en escala logarítmica (Figura inset). Se observa que a bajas presiones el carbón puro y la muestra Ni/CMK-3(2.5) presentan capacidad de adsorción de H_2 similares, comportamiento que se modifica a mayores presiones, presentando el sólido CMK-3 la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Así, la adsorción de H_2 a 77 K disminuye con la incorporación de níquel en la estructura de los carbones mesoporosos y la disminución del volumen de poro accesible al hidrógeno. Esta disminución en la adsorción de H_2 al incorporar metal a carbones CMK-3, ya fue observado por otros autores [10-11]. De acuerdo a estos resultados y teniendo en cuenta que no se espera un efecto spillover a 77 K, las especies de níquel formadas en este soporte de carbón (carburo de níquel) no son las involucradas en la adsorción de H_2 a 77 K, dando cuenta que las propiedades textuales del material sería el factor determinante de la capacidad de almacenamiento de estos materiales. Así, la capacidad de almacenamiento de H_2 se analizó correlacionando la cantidad máxima adsorbida con las propiedades textuales de los materiales bajo estudio. Debido a que los materiales evaluados en este estudio son micro-mesoporosos, propiedades como la superficie específica (S_{BET}) y el volumen de microporos ($V_{\mu P}$) resultan relevantes en la adsorción de H_2 [12-13]. En la Figura 5 se muestra la correlación entre estas dos propiedades con la capacidad de almacenamiento del H_2 a 77 K y 10 bar. Se observa un comportamiento lineal entre la

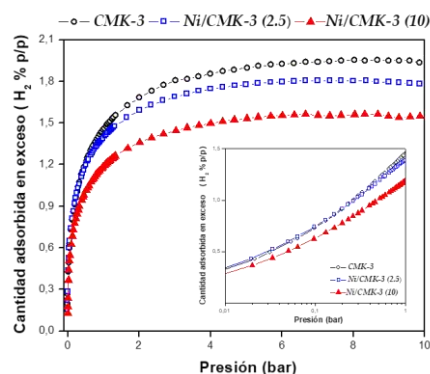


Figura 4. Isothermas de adsorción de H_2 a 77 K y 10 bar. Inset: isothermas de H_2 a 77 K y presiones menores a 1 bar en escala logarítmica.

S_{BET} y la capacidad de adsorción de H_2 . La tendencia lineal indicaría que el mecanismo de adsorción es similar en los materiales bajo estudio y que la naturaleza química, geometría y tamaño de poro no está afectando de manera importante la cantidad máxima adsorbida en estas muestras. Por otro lado, al analizar la correlación de la cantidad máxima adsorbida con el volumen de microporos se observa una mayor dispersión de los datos, sugiriendo que los microporos no son el único factor responsable de la adsorción de H_2 . Por lo tanto, el parámetro que aparentemente resulta más determinante es la superficie específica total de los materiales CMK-3.

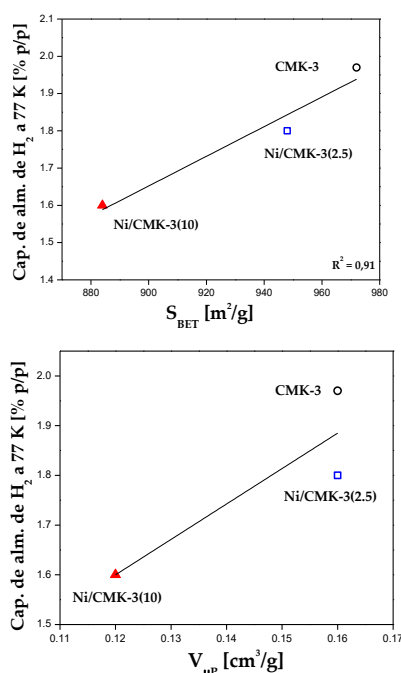


Figura 5. Correlación entre la cantidad de H_2 adsorbida en exceso a 77 K y las propiedades texturales de los carbones bajo estudio.

4. Conclusiones

Se obtuvo un carbón ordenado mesoporoso utilizando un material mesoporoso como “template”. La síntesis se realizó utilizando sacarosa como fuente de carbón y como plantilla el sólido SBA-15. El soporte obtenido se modificó con dos cargas de níquel (2,5 y 10 % p/p) por el método de impregnación húmeda. Los materiales obtenidos presentaron características de materiales mesoporosos del tipo CMK-3 con valores de superficie específica, volumen de microporos y volumen de mesoporos elevados. Del análisis de los resultados de DRX a alto ángulo y RTP, pudo inferirse la presencia de NiC con distinta interacción con el soporte.

Por otra parte, en el estudio de la capacidad de

almacenamiento de H_2 a 77 K y 10 bar, se evidenció que no se formaron sobre la superficie de estos materiales especies de Ni responsables de la adsorción a 77 K. Los resultados mostraron que la presencia de especies de carburo de níquel en el soporte, no serían favorables para la adsorción de H_2 . Así, la contribución de la superficie específica de los materiales es relevante, más allá de la presencia de microporos. Por lo tanto, solamente las propiedades texturales del material jugaron un rol relevante en la adsorción de H_2 a 77 K en los materiales sintetizados.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a los siguientes organismos por el soporte financiero recibido: CONICET, UTN y UNC.

6. Referencias

- [1] M. E. Davis, *Nature*, 417 (2002) 813.
- [2] D. Saha, S. J. Deng, *Journal of Colloid and Interface Science*, 345 (2010) 402.
- [3] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 10712.
- [4] D. Barrera, M. Dávila, V. Cornette, J. C. A. Oliveira, R. López, K. Sapag, *Microporous Mesoporous Materials*, 180 (2013) 71.
- [5] J. Kang, R. Han, J. Wang, L. Yang, G. Fan, F. Li, *Chemical Engineering Journal*, 275 (2015) 36.
- [6] H. Li, S. Zhu, H. Xi, R. Wang, *Microporous Mesoporous Materials*, 89 (2006) 196.
- [7] S. Nagakura, *Journal of the Physical Society of Japan*, 12 (1957) 428.
- [8] Y. Cao, J. Cao, M. Zheng, J. Liu, G. Ji, *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 792.
- [9] *Adsorption by powders and porous solids. Sing principles, methodology and applications*. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, New York, Academic Press, 1999.
- [10] D. Giasafaki, A. Bourlinos, G. Charalambopoulou, A. Stubos, Th. Steriotis, *Microporous Mesoporous Materials*, 154 (2012) 74.
- [11] S. Giraudet, Z. Zhu, *Carbon* 49 (2011) 398.
- [12] M.G. Nijkamp, J.E.M.J. Raaymakers, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *Applied Physics A*, 72 (2001) 619.
- [13] R. Gadiou, S.E. Saadallah, T. Piquero, P. David, J. Parmentier, C.V. Guterl, *Microporous Mesoporous Materials*, 79 (2005) 121.



PROCESSOS SUSTENTÁVEIS E ENERGIAS LIMPAS

POSTERS



CONVERSÃO DIRETA DE CELULOSE EM ETILENOGLICOL UTILIZANDO CATALISADORES BIMETÁLICOS DE Ru-W SUPORTADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO

Lucília S. Ribeiro*, Joana Órfão, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira

Laboratório de Processos de Separação e Reação – Laboratório de Catálise e Materiais, Laboratório Associado LSRE-LCM, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

**E-mail: lucilia@fe.up.pt*

Resumo

Catalisadores mono- e bimetálicos de Ru e W suportados em nanotubos de carbono (CNT) foram preparados, caracterizados por diferentes técnicas (e.g. adsorção de N₂, microscopia, XRD, TPR) e avaliados na conversão direta de celulose a etilenoglicol (EG). O estudo das diversas condições catalíticas e reacionais foi realizado para avaliar a influência de vários fatores, como o tipo de metal, a percentagem de metal, o suporte catalítico, a massa de catalisador, a pressão de H₂ e a temperatura da reação. Os resultados obtidos mostraram um efeito promotor da incorporação do Ru no catalisador de tungsténio suportado, onde a interação entre ambos os metais resultou num aumento significativo do rendimento de EG. Após otimização das condições catalíticas e reacionais, a celulose foi eficientemente convertida em EG com um rendimento de 40 % após apenas 3 h de reação usando como catalisador 0,8%Ru-30%W/CNT, a 205 °C e 50 bar de H₂. Além disso, o catalisador mostrou-se estável pelo menos durante quatro ciclos sucessivos, não se tendo observado qualquer lixiviação de W para a solução.

Palavras-chave: celulose, hidrogenação hidrolítica, catalisadores bimetálicos de Ru-W, nanotubos de carbono, etilenoglicol

Abstract

Ru and W mono- and bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes (CNT) supported were prepared, characterized by different techniques (e.g. N₂ adsorption, microscopy, XRD, TPR) and tested for the direct conversion of cellulose to ethylene glycol (EG). A screening of several catalytic and reaction conditions was performed by studying the influence of several factors, such as nature of metal, metal loading, catalytic support, amount of catalyst, hydrogen pressure and reaction temperature. The results obtained showed a promoting effect with the incorporation of Ru into the supported tungsten catalyst, where the interaction between both metals resulted in a great increase in the yield of EG. After optimization of the catalytic and reaction conditions, cellulose was efficiently converted into EG with a yield of 40 % after just 3 h of reaction using 0.8%Ru-30%W/CNT as catalyst, at 205 °C and 50 bar of H₂. Furthermore, the catalyst presented good stability at least up to four successive cycles, and no W leaching to solution was observed.

Keywords: cellulose, hydrolytic hydrogenation, Ru-W bimetallic catalysts, carbon nanotubes, ethylene glycol.

1. Introdução

A conversão catalítica da biomassa lenhocelulósica para a obtenção de produtos de elevado valor acrescentado é uma área em franco desenvolvimento [1,2]. A biomassa lenhocelulósica é constituída por celulose (38-50 %), hemiceluloses (23-32 %) e lenhina (15-25 %) [3]. Sendo a celulose um dos recursos renováveis mais abundantes torna-se especialmente importante investigar novas formas para a sua valorização. Um dos processos mais atrativos é a hidrogenação hidrolítica que permite converter a celulose diretamente em compostos de elevado interesse, como é o caso do etilenoglicol (EG), que é um composto com inúmeras aplicações nas indústrias automóveis, farmacêuticas, cosméticas, alimentares, de plásticos e polímeros [4].

A conversão catalítica direta de celulose foi reportada pela primeira vez em 2006 por Fukuoka e Dhepe [5], que desenvolveram catalisadores de Ru e Pt suportados em óxidos inorgânicos para a obtenção de sorbitol. Dois anos depois, Ji et al. reportaram a conversão direta de celulose em EG utilizando catalisadores de Ni-W [6]. Descobriu-se que a seletividade do processo de conversão direta de celulose muda dos poliálcoois (e.g. sorbitol) como produtos principais, para a produção de dióis (e.g. etilenoglicol) pela adição de tungsténio ao catalisador. Assim, e como os catalisadores bimetálicos têm surgido como uma opção promissora devido à melhoria da atividade e estabilidade catalíticas causada pelas interações entre os dois metais, neste trabalho foram desenvolvidos catalisadores bimetálicos de Ru-W para serem testados na conversão direta de celulose em EG. Desta forma, realizou-se um estudo intensivo das diferentes condições reacionais (e.g. temperatura de reação, pressão de H₂, razão catalisador/substrato), assim como uma otimização do catalisador, de forma a maximizar a produção de etilenoglicol.

2. Experimental

A celulose microcristalina comercial foi previamente moída num moinho de bolas durante 4 h a uma frequência de 20 vibrações/s, de forma a reduzir o seu grau de cristalinidade e, por consequência, facilitar a sua transformação.

Foram preparados dois catalisadores monometálicos, um de Ru (0,4 %) e outro de W (30 %), pela impregnação incipiente dos respetivos precursores metálicos em nanotubos de carbono (CNT). Após a impregnação, estes materiais foram tratados termicamente (3 h em N₂) e reduzidos (3 h em H₂) num forno. A temperatura de redução apropriada (250 °C para Ru e 700 °C para W) foi

determinada por redução a temperatura programada (TPR). Os catalisadores preparados foram denominados por 0,4%Ru/CNT e 30%W/CNT. Seguindo o mesmo procedimento, preparou-se uma outra série de catalisadores monometálicos de W com diferentes percentagens metálicas (5, 20 e 40 %), tendo os catalisadores sido denominados de 5%W/CNT, 20%W/CNT e 40%W/CNT. De seguida, prepararam-se catalisadores bimetálicos de Ru-W com diferentes percentagens quer de Ru (0,2, 0,4, 0,8 e 2,0 %) quer de W (5, 20, 30 e 40 %) pela impregnação incipiente de soluções aquosas de RuCl₃ nos catalisadores monometálicos de W previamente preparados (tratados termicamente e reduzidos a 700 °C). Estes catalisadores bimetálicos foram posteriormente tratados termicamente e reduzidos a 250 °C e denominados de 0,4%Ru-5%W/CNT, 0,4%Ru-20%W/CNT, 0,4%Ru-30%W/CNT, 0,4%Ru-40%W/CNT, 0,2%Ru-30%W/CNT, 0,8%Ru-30%W/CNT e 2%Ru-30%W/CNT. Os diferentes catalisadores preparados foram caracterizados por diferentes técnicas, como microscopia eletrónica de transmissão (TEM) e de varrimento (SEM), difração de raios-X (XRD) e adsorção de N₂.

Os testes catalíticos foram realizados num reator Parr de aço inoxidável (1000 mL). Num ensaio típico foram introduzidos no reator 300 mL de água, 750 mg de celulose moída e 300 mg de catalisador. A reação foi efetuada a 205 °C e 50 bar de H₂ sob agitação constante (150 rpm). A reação prosseguiu durante 5 h, tempo ao fim do qual o catalisador foi separado da mistura reacional por filtração. Durante a reação foram-se recolhendo amostras em tempos determinados, que foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) num cromatógrafo equipado com detetores de ultravioleta (210 nm) e índice de refração. A conversão de celulose foi determinada pela análise do carbono orgânico total em solução (TOC) após a reação.

3. Resultados e discussão

As propriedades texturais dos nanotubos de carbono e dos catalisadores metálicos foram determinadas por isotérmicas de adsorção de N₂ e estão apresentadas na Tabela 1. Os nanotubos de carbono apresentam uma área de 298 m² g⁻¹ e uma isotérmica de adsorção do tipo II, característica de materiais não microporosos. Observou-se uma diminuição da área BET (S_{BET}) e do volume de poros (V_p) dos catalisadores monometálicos comparativamente com o suporte original, devido à introdução das fases metálicas. Esta diminuição foi consideravelmente mais acentuada na introdução do tungsténio uma vez que a sua

percentagem metálica (30 %) é muito superior à do ruténio (0,4 %). Como era de esperar, este efeito foi ainda mais evidente para os catalisadores bimetálicos devido à introdução de ambas as fases metálicas.

Tabela 1. Propriedades texturais do suporte e dos catalisadores.

| Materiais | S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) | V_p^a ($cm^3 g^{-1}$) |
|-----------------|-------------------------------|------------------------------|
| CNT | 298 | 2,52 |
| 0,4%Ru/CNT | 265 | 2,00 |
| 30%W/CNT | 170 | 1,42 |
| 0,4%Ru-5%W/CNT | 221 | 1,43 |
| 0,4%Ru-20%W/CNT | 161 | 1,09 |
| 0,4%Ru-30%W/CNT | 162 | 1,00 |
| 0,4%Ru-40%W/CNT | 138 | 0,85 |
| 0,2%Ru-30%W/CNT | 184 | 1,32 |
| 0,8%Ru-30%W/CNT | 149 | 1,00 |
| 2%Ru-30%W/CNT | 126 | 0,88 |

^a Volume de poros calculado pela quantidade de N_2 adsorvido a $P/P_0 = 0.98$.

Por microscopia foi possível observar que os metais estão bem dispersos nos nanotubos de carbono (Figura 1). Como era de esperar, o catalisador 0,4%Ru-5%W/CNT apresentou uma quantidade de tungsténio muito inferior comparativamente com os catalisadores com percentagens de W de 30-40 %. Além disso, para maiores percentagens de W (40 %), verificou-se ainda alguma heterogeneidade, com zonas mais ricas em W. O catalisador 0,4%Ru-30%W/CNT foi o que aparentemente apresentou melhor distribuição das fases metálicas.

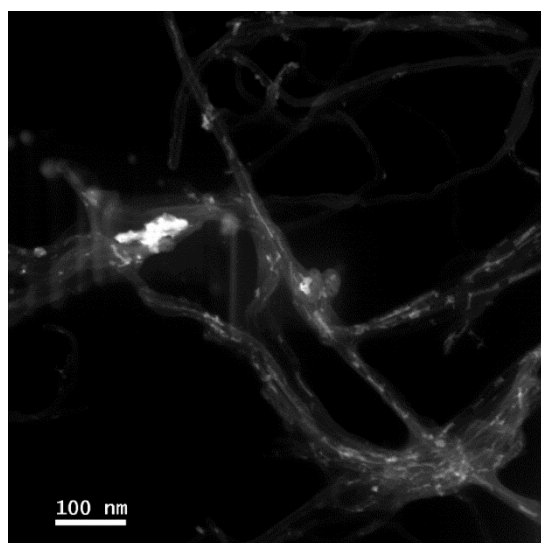


Figura 1. Imagem de TEM do catalisador 0,4%Ru-30%W/CNT.

A conversão direta de celulose em etilenoglicol foi investigada com catalisadores de Ru, W e Ru-W suportados em nanotubos de carbono. Os catalisadores mostraram-se altamente eficientes na conversão de celulose, com conversões (X) de cerca de 100 % após 5 h de reação (Tabela 2). O etilenoglicol foi produzido com um rendimento de apenas 4-6 % utilizando os catalisadores monometálicos de Ru e W. No entanto, observou-se um rendimento considerável de sorbitol (50,9 %) com o catalisador 0,4%Ru/CNT, de acordo com resultados já publicados [7]. Contudo, o catalisador 30%W/CNT não favoreceu a formação de EG (5,9 %) nem de sorbitol (5,9 %), mas sim a formação de outros produtos desconhecidos (não analisados neste trabalho). Por outro lado, a utilização do catalisador bimetálico de Ru-W levou a resultados completamente diferentes dos obtidos com os respetivos catalisadores monometálicos, tendo favorecido a formação de EG. Desta forma, a adição de W ao catalisador 0,4%Ru/CNT permitiu aumentar o rendimento de EG de 4,1 para 34,8 %. Para confirmar se este aumento ocorreu devido ao contacto íntimo entre o Ru e o W ou apenas pela presença de ambos os metais, fez-se ainda um ensaio com a mistura física de ambos os catalisadores monometálicos. Porém, nestas condições, obteve-se um rendimento de EG de apenas 16,0 %, evidenciando que o efeito sinérgico entre ambos os metais é a chave para se atingirem rendimentos elevados de EG.

Tabela 2. Resultados da conversão de celulose e distribuição de produtos após 5 h de reação.^a

| Catalisador | X (%) | Rendimento (%) | | |
|--------------------------|------------|----------------|------|----------|
| | | EG | PG | Sorbitol |
| 0,4%Ru/CNT | 94 | 4,1 | 1,7 | 50,9 |
| 30%W/CNT | 100 | 5,9 | 1,4 | 5,9 |
| 0,4%Ru-30%W /CNT | 100 | 34,8 | 5,8 | 3,6 |
| 0,4%Ru/CNT + 30%W/CNT | 100 | 16,0 | 11,2 | 6,4 |

^a Condições de reação: celulose (0,75 g), catalisador (0,3 g), H_2O (300 mL), 205 °C, 50 bar H_2 , 150 rpm.

Estudou-se de seguida o efeito das condições reacionais, nomeadamente da pressão de H_2 e da temperatura de reação. Para tal, começou-se por estudar o efeito da pressão de H_2 variando a mesma entre 40 e 60 bar, mantendo uma temperatura constante de 205 °C. A conversão atingida no final de cada ensaio foi 100 %. No entanto, o rendimento de EG apresentou um máximo (34,8 %) quando a reação foi realizada a 50 bar de H_2 (Figura 2),

tendo-se selecionado esta pressão para os demais estudos. De seguida estudou-se o efeito da temperatura entre 190 e 215 °C (Figura 2). Ao contrário do que sucedeu às temperaturas mais baixas, a conversão de celulose a 215 °C apresentou um rendimento de EG bastante pequeno, uma vez que se favoreceu a formação de outros produtos de reação em detrimento do EG. Comparando as experiências realizadas a 190 e 205 °C, apesar do rendimento obtido ser superior para uma temperatura mais baixa (38,5 %), a reação foi muito mais lenta do que a realizada a 205 °C. Assim, tendo em conta a pequena diferença (< 4 %) no rendimento de EG a 190 e 205 °C, optou-se por continuar os restantes estudos a 205 °C.

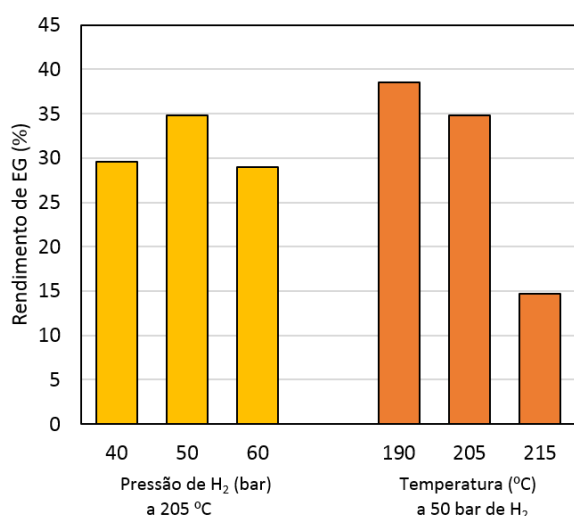


Figura 2. Efeito da pressão de H₂ e da temperatura no rendimento de EG. Condições de reação: celulose (0,75 g), 0,4%Ru-30%W/CNT (0,3 g), H₂O (300 mL), 190-215 °C, 40-60 bar H₂, 150 rpm, 5 h.

De seguida avaliou-se o efeito do teor metálico dos catalisadores bimetálicos de Ru-W. Inicialmente verificou-se a influência da percentagem de tungsténio mantendo constante a de Ru (0,4 %). Ao variar o teor metálico de W entre 5 e 40 %, observou-se um máximo para 30 % (Figura 3), que corresponde a um rendimento de EG de 38,3 %. A diminuição do rendimento para teores metálicos superiores pode estar relacionada com a heterogeneidade observada por microscopia, conforme anteriormente discutido. Como tal, selecionou-se 30 % de W como ótimo e variou-se o teor metálico de Ru entre 0,2 e 2,0 %. Mais uma vez foi possível verificar um ótimo para um teor de Ru de 0,8 % (Figura 3), atingindo-se um rendimento máximo de EG de 39,8 %.

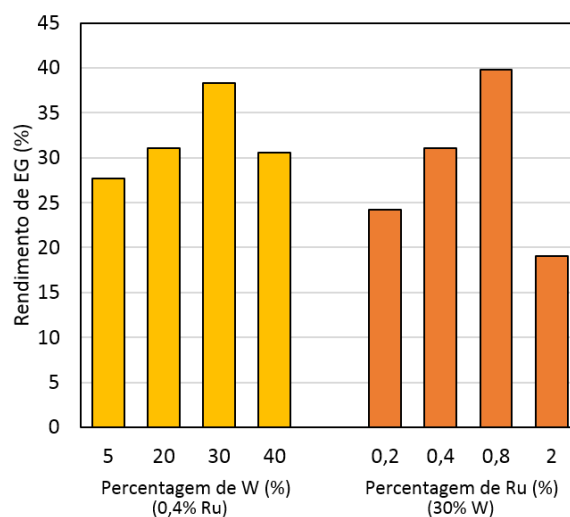


Figura 3. Efeito do teor metálico no rendimento de EG. Condições de reação: celulose (0,75 g), x%Ru-y%W/CNT (0,3 g), H₂O (300 mL), 205 °C, 50 bar H₂, 300 rpm, 5 h.

Por último, testou-se a desativação do melhor catalisador (0,8%Ru-30%W/CNT) tendo-se realizado 4 ensaios sucessivos nas mesmas condições ótimas. Após cada ensaio, o catalisador foi recuperado por filtração e reutilizado após lavagem e secagem apropriada. Não se observou nenhum decréscimo significativo quer na conversão de celulose quer no rendimento de etilenoglicol, demonstrando-se assim que o catalisador é estável e reutilizável pelo menos até 4 ciclos.

4. Conclusões

Diferentes catalisadores suportados em nanotubos de carbono foram testados na hidrogenação hidrolítica de celulose. O catalisador monometálico de Ru mostrou-se altamente eficiente na conversão direta de celulose a sorbitol. No entanto, a presença de tungsténio alterou a reação no sentido da produção de etilenoglicol. Observou-se um efeito sinérgico entre os dois metais (Ru e W) e o rendimento de etilenoglicol pôde ser melhorado ao otimizar a razão entre eles. Após uma seleção apropriada das condições reacionais e catalíticas, obteve-se um rendimento de etilenoglicol de 40 % em apenas 3 h com o catalisador 0,8%Ru-30%W/CNT, a 205 °C e 50 bar de H₂.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “AIProcMat@N2020 - Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020”, com referência NORTE-01-0145-FEDER-000006, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) e do Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo FEDER, através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

6. Referências

- [1] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1493.
- [2] A.M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 2564.
- [3] C.H. Zhou, X. Xia, C.X. Lin, D.S. Tong, J. Beltramini, *Chemical Society Reviews*, 40 (2011) 5588.
- [4] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 4218.
- [5] A. Fukuoka, P. Dhepe, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 5161.
- [6] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, J.G. Chen, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 8510.
- [7] L.S. Ribeiro, J.J. Delgado, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Applied Catalysis B - Environmental*, 217 (2017) 265.

PRODUCCION SELECTIVA DE BIO-BUTADIENO A PARTIR DE 1,3 BUTANODIOL**Andrea C. Rodriguez, Maria E. Sad, Cristina L. Padró***

Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC)/INCAPE, (UNL-CONICET), Colectora ruta Nac. 168 Km0, Paraje el Pozo, Santa Fe (3000) Argentina.

**E-mail: cpadro@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

En este trabajo se estudió la deshidratación catalítica de 1,3-butanodiol (1,3BDOL) en fase gas empleando catalizadores con diferentes propiedades fisicoquímicas y ácidas como NaZSM5, HZSM5, ZnZSM5, SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃ y HPA/SiO₂ y a T= 523K con el objetivo de obtener bio-butadieno (BD). Las propiedades texturales se obtuvieron por fisisorción de N₂ a 77K y la acidez fue determinada por espectroscopía infrarroja (FTIR) de piridina. Los principales productos de la reacción de 1,3BDOL fueron: butadieno, alcoholes insaturados principalmente 3-buten-1-ol, propeno, formaldehído, metil vinil cetona, metil etil cetona, butanol, butanal y 4-metil-1,3-dioxano. Para un mismo tiempo de contacto la conversión fue prácticamente total sobre SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃ y HPA/SiO₂, sin embargo la distribución de productos fue marcadamente distinta. Los catalizadores que poseen sitios ácidos de naturaleza Brønsted fueron las más selectivas a la formación de butadieno, mientras que Al₂O₃ (acidez Lewis) favoreció la formación de propeno, formaldehído y productos de condensación. Esto indica que la selectividad hacia BD estuvo directamente relacionada con la presencia de sitios ácidos de tipo Brønsted. El mayor rendimiento a butadieno obtenido fue 75% con una conversión del 100% y se logró empleando HPA/SiO₂ como catalizador. Los catalizadores se desactivaron en reacción debido a la formación de productos carbonosos.

Palabras clave: Bio-butadieno, catalizadores ácidos, deshidratación catalítica, 1,3 butanodiol

Abstract

In this work we studied the catalytic dehydration of 1,3-butanediol (1,3BDOL) in gas phase using catalysts with different physicochemical and acidic properties such as NaZSM5, HZSM5, ZnZSM5, SiO₂/Al₂O₃, Al₂O₃ and HPA/SiO₂ and T=523K with the aim of obtaining bio-butadiene (BD). The textural properties were obtained by physisorption of N₂ at 77K and the acidity was determined by infrared spectroscopy (FTIR) of pyridine. The main products of the reaction of 1,3BDOL were: butadiene, unsaturated alcohols, mainly 3-buten-1-ol, propene, formaldehyde, methyl vinyl ketone, methyl ethyl ketone, butanol, butanal and 4-methyl-1,3-dioxane. For the same contact time, the conversion was practically total over SiO₂/Al₂O₃, Al₂O₃ and HPA/SiO₂, however the distribution of products was markedly different. The catalysts that possess acid sites of Brønsted nature were the most selective to the formation of butadiene, while Al₂O₃ (Lewis acidity) favored the formation of propene, formaldehyde and condensation products. This indicates that the selectivity towards BD was directly related to the presence of Brønsted acid sites. The highest yield of butadiene obtained was 75% with a conversion of 100% and was achieved using HPA/SiO₂ catalyst. The catalysts were deactivated in reaction due to the formation of carbonaceous products.

Keywords: Bio-butadiene, acid catalysts, catalytic dehydration, 1,3 butanediol

1. Introducción

El 1,3-butadieno (BD) es un intermediario industrial importante utilizado para la producción de cauchos sintéticos, elastómeros y resinas poliméricas [1] cuya demanda global ha aumentado significativamente en los últimos años (1-2% por año) debido al rápido crecimiento de la población mundial. La producción del BD sintético comenzó en la década del 20 como alternativa para la producción de neumáticos, de hecho el caucho de sodio-butadieno fue el primer caucho sintético producido en el mundo. En la década del 30, en Rusia se desarrolló un proceso denominado Lebedev a partir de etanol en una etapa mientras que en Alemania se desarrolló un proceso a partir de acetileno de dos etapas y en Estados Unidos, se emplearon rutas utilizando una mezcla de etanol y acetaldéhid. En Estados Unidos y Europa la síntesis de BD a partir de etanol y acetileno se han abandonado y reemplazado por procesos provenientes de la explotación del petróleo. En el presente, aproximadamente el 95% de la producción mundial de BD se obtiene como subproducto de la producción de etileno y propileno a partir de craqueo catalítico de petróleo, mientras que el 5% restante se produce a través de la deshidrogenación oxidativa catalítica de n-butano y n-buteno [2]. Sólo en China e India los procesos a partir del etanol aún subsisten. Sin embargo, en los últimos años debido al incremento en la explotación de gas no convencional (gas de esquisto o “shale gas”) y la disminución de la explotación de petróleo, la obtención de etileno por craqueo ha disminuido y en consecuencia también la obtención de butadieno a partir de recursos no renovables. Por lo tanto, es altamente deseable encontrar una ruta alternativa partiendo de materias primas renovables. Una alternativa es obtener BD a partir de bioetanol (Lebedev). Esta reacción ocurre a altas temperaturas ($> 673\text{K}$) sobre catalizadores de MgO/SiO_2 en presencia de promotores (Zn, Zr, Cu) [3]

Recientemente, se ha demostrado que los isómeros de butanodiol (BDOL) (1,2-, 1,3-, 1,4- y 2,3-) se pueden obtener con altos rendimientos por fermentación de glucosa, sacarosa, glicerol y mezclas de glucosa y xilosa [4] y son materias primas atractivas como alternativa al proceso síntesis de bio-BD de Lebedev.

En particular, la deshidratación de 1,3BDOL para producir BD empleando catalizadores sólidos ácidos ha sido recientemente estudiada [5] y se ha sugerido que la formación de BD puede ser factible si se elige un catalizador adecuado que favorezca selectivamente las reacciones de deshidratación. En la Figura 1 se muestra un esquema donde se

indican los principales productos que pueden formarse a partir de 1,3BDOL empleando catalizadores ácidos. El 1,3BDOL puede deshidratarse inicialmente para formar los alcoholes insaturados 3-buten-1-ol (3B1OL), 3-buten-2-ol (2B1OL) y 2-buten-1-ol (3B2OL); una

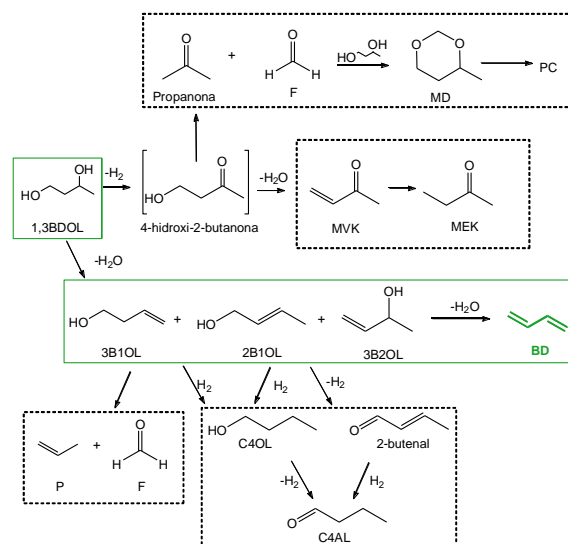


Figura 1: Esquema de reacción de deshidratación de 1,3 BDOL

segunda deshidratación conduce a la formación del producto deseado (BD). No obstante, los alcoholes insaturados pueden formar otros productos tales como butanol (C4OL), butanal (C4AL), 2-butenal, propeno (P) y/o formaldehído (F) mediante reacciones de transferencia de H o rupturas de enlace C-C. Por otra parte, el 1,3BDOL puede sufrir inicialmente una deshidrogenación conducente a productos tales como metil vinil cetona (MVK), metil etil cetona (MEK) y compuestos de condensación tales como el 4-metil-1,3-dioxano (MD) entre otros. Catalizadores básicos o redox usualmente catalizan la deshidrogenación del diol mientras que catalizadores ácidos favorecen las reacciones de deshidratación que forman BD. No obstante, no cualquier tipo de acidez puede catalizar este tipo de reacciones ya que se han obtenido bajos rendimientos empleando, por ejemplo, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (13,5% a 498K) [5].

En este trabajo se propone estudiar la deshidratación de 1,3BDOL empleando catalizadores con propiedades ácidas y fisicoquímicas diferenciadas y analizar el efecto que tiene la diferencia de naturaleza, densidad y fuerza de los sitios ácidos superficiales sobre la promoción selectiva de las reacciones de deshidratación sobre los otros caminos de reacción posibles para maximizar la producción de BD.

2. Experimental

Se emplearon diferentes catalizadores ácidos: HBEA (Zeocat PB, Si/Al = 25), HZSM5 (Zeocat Pentasil PZ-2/54) y NaZSM5 (Zeocat Pentasil PZ-2/25), SiO₂/Al₂O₃ (Ketjen LA-LPV), Al₂O₃ (Cyanamid Ketjen CK300), ZnZSM5 y HPA/SiO₂. La zeolita ZnZSM5 fue preparada a partir de la zeolita HZSM5, a través de tres intercambios sucesivos con una solución 0,5 M de Zn(NO₃)₂·6H₂O con calcinaciones intermedias.

El ácido tungstofosfórico (HPA) fue soportado sobre SiO₂ mediante impregnación a humedad incipiente. El volumen de mojado de la SiO₂ fue determinado utilizando agua y 1 g de SiO₂ calcinada a 773 K. Luego de la impregnación la muestra se secó por 12 horas a 353 K en estufa y se trató en flujo de N₂ a 573 K.

Las estructuras cristalinas fueron estudiadas por Difracción de Rayos X (DRX) empleando un difractómetro Shimadzu XD-D1 y radiación CuK α . La composición química fue medida por absorción atómica. La superficie específica de los sólidos empleados se obtuvieron a partir de las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K obtenidas en un sortómetro Quantachrome Autosorb Instrument 1-C empleando el método de BET. La naturaleza, densidad y fuerza de los sitios ácidos superficiales se estudió por espectroscopía de infrarrojo (FTIR) usando piridina como molécula sonda en un espectrofotómetro FTIR Shimadzu Prestige-21. Las muestras fueron desgasadas a 723 K durante 4 h (excepto HPA/SiO₂ que se desgasó a 523K), luego se enfrió a temperatura ambiente, se adsorbió piridina y se evacuó a temperaturas crecientes registrando los espectros correspondientes. Las concentraciones de sitios ácidos de naturaleza Brønsted y Lewis (C_B y C_L) después de evacuar la piridina a 423 K y 573 K se calcularon a partir del área de las bandas características 1540-1550 cm⁻¹ (A_B) y 1440-1450 cm⁻¹ (A_L) utilizando las ecuaciones obtenidas por Emeis [6].

Los residuos carbonosos formados durante la reacción se estudiaron mediante oxidación a temperatura programada (TPO). El catalizador recuperado luego de la reacción se calentó desde temperatura ambiente hasta 1073 K a 10 K/min en una corriente de 2%O₂-98%N₂. El CO₂ de la combustión fue convertido en metano utilizando un catalizador de metanación a 673K (Ni/kieselghur) y el metano se analizó usando un detector FID (SRI 310C).

La reacción de 1,3 butanodiol en fase gas se llevó a cabo en un reactor continuo de lecho fijo, a 523 K y presión atmosférica. Las muestras sólidas fueron pretratadas in situ, en aire a 723 K durante

2 h previo al inicio de la reacción (HPA/SiO₂ se pretrató a 523K). Se alimentó una corriente del reactivo (1,3BDOL) diluido en N₂ (P_{1,3BDOL}= 0,0182 atm) la cual se vaporizó previo a su ingreso al reactor. Los productos obtenidos a la salida se analizaron “on-line” empleando un cromatógrafo de gases (Agilent 6850) provisto de una columna capilar HP5 de 30 m (diámetro interno: 0.32 mm, espesor: 0.25 μ m). La identificación de productos se realizó empleando un GC-MS (Perkin Elmer, Trace 1300). La conversión de 1,3BDOL (X) se calculó según la ecuación 1:

$$X = [(F_{1,3BDOL}^0 - F_{1,3BDOL}^s)/F_{1,3BDOL}^0] \quad (1)$$

donde F_{1,3BDOL}⁰ es el caudal molar de 1,3BDOL a la entrada y F_{1,3BDOL}^s es el caudal molar de 1,3BDOL a la salida. La selectividad al producto i (S_i, mol de producto i/mol de 1,3BDOL

Tabla 1: Caracterización de los catalizadores

| Catalizadores | Propiedades fisicoquímicas | | | |
|--|--------------------------------------|-------|----------|---------|
| | S _{BET} (m ² /g) | Si/Al | %HPA p/p | %Zn p/p |
| Al ₂ O ₃ | 220 | - | - | - |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 540 | 16 | - | - |
| HZSM-5 | 320 | 20 | - | -- |
| NaZSM-5 | 330 | 12,5 | - | - |
| ZnZSM-5 | 317 | 12,5 | - | 1.19 |
| HPA/SiO ₂ | 194 | - | 40 | - |

reaccionado) fue calculada según (2)

$$S_i = [\alpha_{ci} \cdot F_i / \alpha_{c1,3BDOL} (F_{1,3BDOL}^0 - F_{1,3BDOL}^s)] \quad (2)$$

donde α_{ci} es el número de carbonos del producto i, $\alpha_{c1,3BDOL}$ es el número de carbonos de 1,3BDOL y F_i es el caudal molar del producto i.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores

En la Tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización fisicoquímica de todos los catalizadores. Al₂O₃ y HPA/SiO₂ poseen similar superficie específica (220 y 194 m²/g, respectivamente) mientras que SiO₂/Al₂O₃ fue la que mostró el mayor valor (540 m²/g). La adición de HPA causa una disminución en el área superficial de la SiO₂ que antes de impregnarse tenía un valor de 300 m²/g

La acidez de las muestras se determinó mediante IR utilizando piridina como molécula sonda y los resultados se muestran en Tabla 2. Los sólidos con mayor densidad de sitios ácidos (concentración total medida luego de evacuar a 423 K) fueron HPA/SiO₂, y las zeolitas HZSM5 y ZnZSM5.

Tabla 2: Acidez de los catalizadores

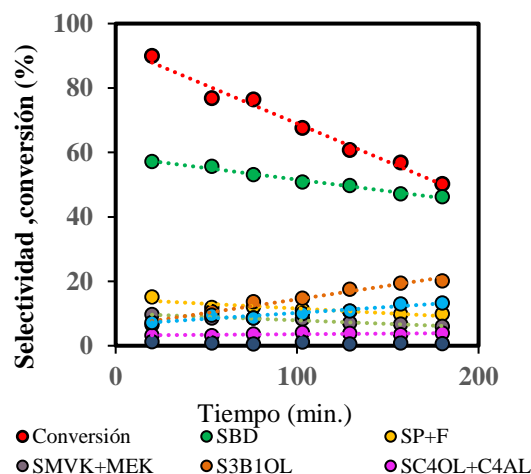
| Catalizadores | Concentraciones de sitios ácidos de Lewis (C_L) y Brønsted (C_B) ($\mu\text{mol/g}$) | | | |
|--------------------------------------|--|-------|-----------------------------------|-------|
| | $T_{\text{evac}} = 423 \text{ K}$ | | $T_{\text{evac}} = 573 \text{ K}$ | |
| | C_L | C_B | C_L | C_B |
| Al_2O_3 | 140 | 0 | 76 | 0 |
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 122 | 54 | 40 | 22 |
| HZSM-5 | 201 | 268 | 93 | 228 |
| NaZSM-5 | 182 | 73 | 32 | 34 |
| ZnZSM-5 | 390 | 167 | 151 | 58 |
| HPA/ SiO_2 | 51 | 311 | 26* | 229* |

* $T_{\text{evac}}: 523 \text{ K}$

HZSM5 y HPA/ SiO_2 además mostraron una mayor fuerza ácida, reteniendo mayor cantidad de piridina luego de la evacuación a mayor temperatura. Respecto a la naturaleza de los sitios, se observa que Al_2O_3 posee exclusivamente sitios ácidos de Lewis y HPA/ SiO_2 tiene, por el contrario, la mayor cantidad de sitios ácidos de Brønsted. A $T_{\text{evac}} = 423 \text{ K}$ HPA/ SiO_2 presentó una relación de sitios Lewis/Brønsted (L/B) = 0,16 siendo esta relación de 0,7 para HZSM5, mientras que para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, NaZSM5 y ZnZSM5 fue cercana a 2,5. Es importante remarcar que los sitios Lewis presentes en la zeolita intercambiada con Zn^{2+} son de mayor fuerza ácida, reteniendo un 40% de la piridina que permanecía adsorbida luego de la evacuación a 423 K, cuando se evacúa a 573K. En cambio los sitios ácidos de Lewis que posee la zeolita NaZSM5 son principalmente debido a la presencia del catión Na^+ (banda a 1445 cm^{-1}) que no retienen piridina a temperatura de evacuación de 573K, indicando la debilidad de los mismos.

3.2 Actividad catalítica

Los principales productos de la reacción de 1,3BDOL que observamos fueron: butadieno (BD), alcoholes insaturados entre los cuales 3-buten-1-ol (3B1OL) fue el mayoritario, propeno (P), formaldehído (F), metil vinil cetona (MVK), metil etil cetona (MEK), butanol y butanal (C4OL y C4AL) y 4-metil-1,3-dioxano (MD). En la Figura 2 se muestra la variación de la conversión y la selectividad hacia los distintos productos en función del tiempo de reacción, obtenidos con HZSM5 utilizando un tiempo de contacto de 44,8 g h/mol. La conversión a $t=0$ fue de 93% (por extrapolación de la curva de X vs tiempo) y disminuyó hasta 50% luego de 3 h de reacción. El producto mayoritario sobre este catalizador fue BD con una selectividad inicial de aproximadamente 60% y disminuyó levemente hasta 48% mientras aumentó la selectividad al 3B1OL del 6% a $t=0$ a 20% luego de 3 h de reacción. Productos



[$T=523\text{K}$, $w/F_{13\text{BDOL}}^0=44,8 \text{ gh/mol}$, $P_T=1 \text{ atm}$, $P_{1,3\text{BDOL}}=0,0182 \text{ atm}$, bce N_2]

Figura 2. Resultados de actividad catalítica.

minoritarios de la reacción incluyen principalmente al propeno y formaldehído producidos en proporción estequiométrica, metil dioxanos y MVK/MEK.

En la tabla 3 se comparan los resultados obtenidos con los distintos catalizadores a un mismo tiempo de contacto ($w/F_{13\text{BDOL}}^0=29,8$). La conversión fue prácticamente total sobre Al_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y HPA/ SiO_2 . Sobre las zeolitas HZSM5 y ZnZSM5 a pesar de tener una elevada concentración de sitios ácidos, la conversión fue menor probablemente por limitaciones difusivas en sus pequeños canales. En cuanto a la distribución de productos se puede observar que Al_2O_3 , que posee un comportamiento anfótero y sitios ácidos de naturaleza Lewis, mostró un comportamiento bien diferenciado, prácticamente no formó butadieno, sino que los principales productos formados fueron propeno y formaldehído además 4-metil-1,3-dioxano y MEK/MVK que se forman por deshidrogenación/deshidratación, que es un camino de reacción favorecido sobre catalizadores básicos o redox. Sobre el resto de los catalizadores el camino principal de reacción fue el de deshidratación con formación de BD con una selectividad que varió entre 41% (HZSM5) y 70% (sobre HPA/ SiO_2). Este último catalizador que tiene principalmente sitios Brønsted fuertes mostró una elevada selectividad hacia la deshidratación lográndose en estas condiciones un rendimiento a BD de 70%, que es mayor a lo informado en la bibliografía hasta el momento. La selectividad a propeno (principal producto formado luego del BD) fue mayor sobre Al_2O_3 seguido de ZnZSM5 y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que son los catalizadores con mayor relación L/B , mientras que los sitios Lewis débiles de NaZSM5 no favorecen la ruta hacia P+F.

Luego de 3 h de reacción, la conversión cayó para

todos los catalizadores a causa de la desactivación excepto en el caso de alúmina. La selectividad hacia BD disminuyó sobre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ HPA/ SiO_2 y NaZSM5 mientras se observó un aumento en la selectividad hacia el producto de la primera deshidratación del 1,3BDOL (3B1OL). Cabe remarcar que el único isómero de estos alcoholes insaturados formado en cantidades significativas fue el 3B1OL, siendo el 2B3OL formado en cantidades muy pequeñas y el 2B1OL prácticamente no detectado

Tabla 3: Resultados de actividad catalítica

| Catalizador | t = 0 | | | | |
|--------------------------------------|-------|-----------------|------------------|--------------------|--------------------|
| | X | S _{BD} | S _{P+F} | S _{3B1OL} | S _{Otros} |
| Al_2O_3 | 98 | 3 | 46 | 8 | 43 |
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 100 | 54 | 18 | 6 | 22 |
| HZSM5 | 59 | 41 | 9 | 24 | 26 |
| NaZSM5 | 37 | 50 | 8 | 24 | 18 |
| ZnZSM5 | 85 | 42 | 29 | 10 | 19 |
| HPA/ SiO_2 | 99 | 70 | 9 | 7 | 14 |

| Catalizador | t = 160 min | | | | |
|--------------------------------------|-------------|-----------------|------------------|--------------------|--------------------|
| | X | S _{BD} | S _{P+F} | S _{3B1OL} | S _{Otros} |
| Al_2O_3 | 95 | 3 | 52 | 7 | 38 |
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 85 | 43 | 15 | 17 | 25 |
| HZSM5 | 25 | 43 | 9 | 24 | 24 |
| NaZSM5 | 24 | 40 | 10 | 31 | 19 |
| ZnZSM5 | 30 | 45 | 18 | 31 | 7 |
| HPA/ SiO_2 | 47 | 54 | 9 | 22 | 15 |

T=523 K, $w/F_{1,3BDOL}^0=29,8$, $P_T=1$ atm, $P_{1,3BDOL}=0,0182$

Se realizaron experiencias adicionales variando la masa de catalizador, y por lo tanto el tiempo de contacto, utilizando HPA/ SiO_2 y Al_2O_3 como catalizadores. Los rendimientos y conversiones obtenidas se muestran en la Figura 3 en función del tiempo de contacto. Sobre HPA/ SiO_2 (Fig. 3 a) se puede ver que la curva de η_{BD} crece continuamente con el tiempo de contacto alcanzando un valor de 75% para un tiempo de contacto de $w/F_{1,3BDOL}^0=44,8$. La curva de η_{3B1OL} pasa por un máximo y luego disminuye sugiriendo que este producto primario formado de la deshidratación del 1,3BDOL es transformado en butadieno a altos niveles de conversión ($\eta_{3B1OL} < 1\%$ para 100% de conversión) confirmando el esquema propuesto en la Figura 1. El rendimiento a productos formados por ruptura del enlace C-C (P y F) fue bajo y se incrementó hasta un 14% para una conversión del 100%, mientras que el rendimiento al resto de los productos formados fue bajo siendo menor al 10% para esta conversión.

Sobre Al_2O_3 (Fig.3 b) los productos principales fueron P+F en todo el rango de conversiones estudiado, seguido de los productos de

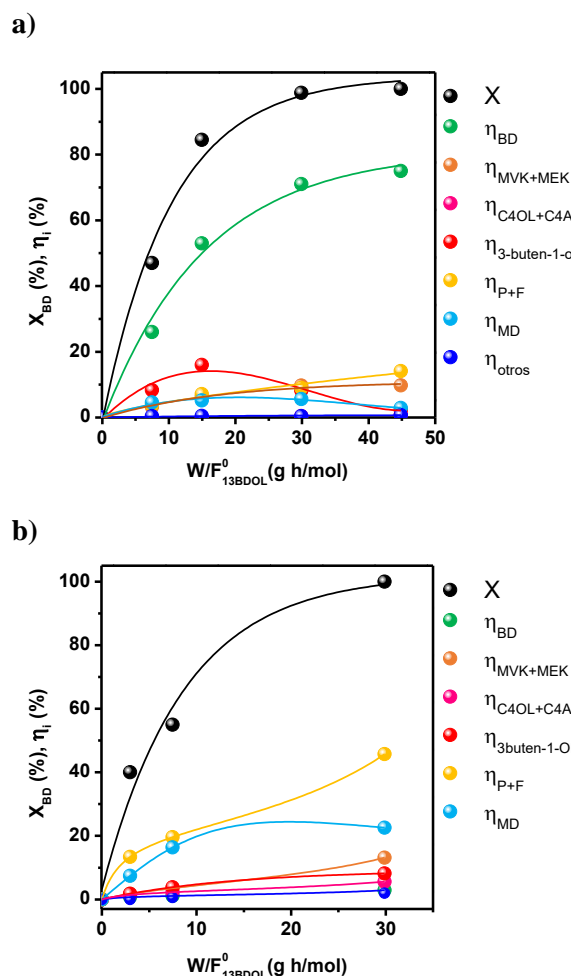


Figura 3: Conversión y rendimientos en función del tiempo de contacto para a) HPA/ SiO_2 y b) Al_2O_3

[T=523K, $P_T=1$ atm, $P_{1,3BDOL}=0,0182$ atm, bce N_2]

condensación (4-metil-1,3-dioxano, MD). También se observaron productos de deshidratación/ deshidrogenación (MVK y MEK), mientras que el producto de la deshidratación simple (alcohol insaturado) fue muy escaso indicando que esta vía no se halla favorecida o los alcoholes insaturados formados rápidamente son convertidos en otros productos como P+F sobre los sitios ácidos de Lewis fuertes que posee este catalizador.

Como se observó en la tabla 3, todos los catalizadores se desactivaron durante el tiempo de reacción utilizado para la evaluación, probablemente por formación de residuos carbonosos. En la Figura 4 se grafican los perfiles de oxidación a temperatura programada obtenidos con los catalizadores utilizados en la tabla 3. Los perfiles de las zeolitas presentan un pico de oxidación a bajas temperaturas (500 K) y un segundo pico entre 600 y 650 K mientras que los otros catalizadores presentaron perfiles anchos que comienzan en los 400 K terminando de quemar el

coque a los 800 K, excepto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que termina cerca de los 900 K indicando la presencia de coque más grafitico. De la integración de los perfiles se obtuvo la cantidad de C depositado durante la reacción que en la Figura 4 se expresa como mol de C retenido sobre el catalizador por mol de 1,3 butanodiol alimentado. Al_2O_3 que fue el catalizador que menos se desactivó, también formó la menor cantidad de residuos carbonosos mientras que la zeolita ZSM5 en sus 3 formas retuvo la mayor cantidad de carbón y ZnZSM5 y HZSM5 fueron los catalizadores con mayor pérdida de conversión confirmando la relación entre

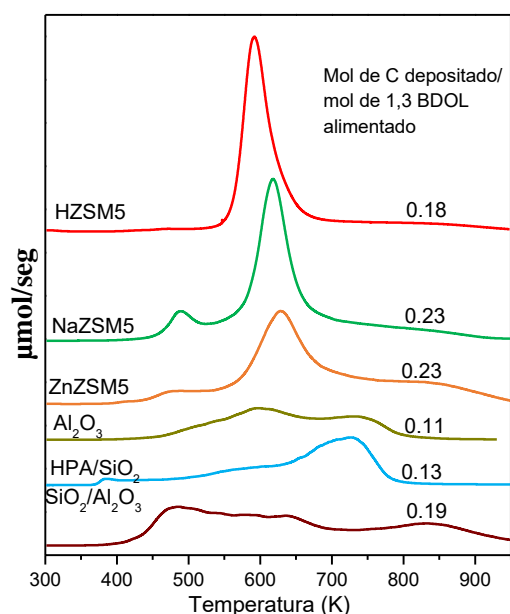


Figura 4: Perfiles de TPO. Catalizadores utilizados en la tabla 3

$T=523$ K, $w/F_{1,3BDOL}^0=29,8$, $P_T=1$ atm, $P_{1,3BDOL}=0,0182$ atm, bce N_2

desactivación y formación de coque.

4. Conclusiones

La deshidratación de 1,3BDOL produce butadieno como producto mayoritario cuando es catalizada por sólidos ácidos y por ello se convierte en una ruta alternativa interesante a la actual vía de producción de BD que parte de recursos no renovables. La selectividad hacia BD está directamente relacionada con la presencia de sitios ácidos de tipo Brønsted y Lewis, ya que alúmina, que únicamente posee sitios ácidos de Lewis promueve principalmente reacciones de deshidrogenación y ruptura de enlaces C-C conducentes a propeno, formaldehído y productos de condensación. Dentro de la serie de catalizadores estudiados HPA/ SiO_2 que posee

principalmente sitios ácidos de naturaleza Brønsted favoreció selectivamente las reacciones de deshidratación para formar BD. Estudios variando el tiempo de contacto permitieron verificar que el principal intermediario en la formación de BD a partir de 1,3BDOL es el alcohol insaturado 3B1OL. Empleando HPA/ SiO_2 se logró obtener, en las condiciones de este trabajo, un máximo rendimiento hacia BD de 75% para una conversión total del 1,3BDOL.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, CONICET y a la Universidad Nacional del Litoral por el apoyo económico recibido para la realización de este trabajo.

6. Referencias

- [1] W. M. C. White, Chem. Biol. Interface 166 (2007) 10–14.
- [2] H. M. Torres Galvis, K. P. de Jong, ACS Catal. 3 (2013) 2130–2149
- [3] E. V. Makshina, W. Janssens, B. F. Sels, P. A. Jacobs, Catal. Today, 198 (2012) 338–344
- [4] X.-J. Ji, H. Huang and P.-K. Ouyang, Biotechnol. Adv. 29 (2011) 351–364.
- [5] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, J. Mol. Catal. A: Chem. 256 (2006) 106–112
- [6] C.A. Emeis, J. Catal. 141 (1993) 347

CATALIZADORES MODELO PARA EL ANÁLISIS DEL MECANISMO DE LA PRODUCCIÓN DE BUTANOL MEDIANTE *COUPLING* DE ETANOL

M. Pinzón-García, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany*

Departamento de Ingeniería Química/ Facultad de Ciencias/ Universidad de Málaga, E-29071, España

**E-mail: luijo@uma.es*

Resumen

n-Butanol es un biocombustible renovable competitivo para su uso en motores de combustión interna. Se desarrollaron y caracterizaron catalizadores modelo ácido-base del tipo Ca/Al₂O₃, Ca-P/Al₂O₃ e hidroxiapatita (HAP); estos catalizadores han sido diseñados para intentar establecer el mecanismo de producción de n-butanol por acoplamiento de etanol. Las pruebas de reactividad mostraron los diferentes centros de naturaleza ácido-base y la reacción para formar n-butanol ocurre en un amplio rango de temperaturas (200-450°C) pero con diferente extensión. Se ha establecido que el mecanismo para la producción de n-butanol ocurre a través de condensación aldólica a alta temperatura sobre sitios cooperativos ácido-base y a baja temperatura por reacción directa de dos moléculas de etanol en sitios básicos fuertes. La deshidrogenación de etanol y la condensación directa son promovidas por los sitios básicos Ca-O-Ca y la condensación indirecta involucra sitios Ca-O-P y la posterior hidrogenación en sitios de Ca-O-Ca a alta temperatura.

Palabras clave: n-butanol, reacción de Guerbet, condensación de etanol, hidroxiapatita, catalizadores con base calcio.

Abstract

n-Butanol is a competitive renewable biofuel for use in internal combustion engines. Ca/Al₂O₃, Ca-P/Al₂O₃ and a hydroxyapatite as acid-base model catalysts were developed and characterized. These catalysts were designed to intent stablish the mechanism of n-butanol production by ethanol coupling. Reactivity tests showed the different acid-base nature centers of the synthesized model catalysts and the reaction temperature to form n-butanol could occur in large range of temperature but different extension. It has been established that the mechanism for the production of n-butanol occurs through aldol condensation at high temperature over acid-base cooperative sites and at low temperature by direct reaction of two molecules of ethanol on strong basic sites. Ethanol dehydrogenation and direct condensation are promoted by Ca-O-Ca basic-sites, the indirect condensation involves to Ca-O-P sites and the later hydrogenation on high temperature Ca-O-Ca sites.

Keywords: n-butanol, Guerbet reaction, ethanol coupling, hydroxyapatite, Ca-based catalyst

1. Introducción

El perfeccionamiento de estrategias catalíticas para la producción sostenible de combustibles procedentes de la biomasa es uno de los aspectos claves para la sustitución de aquellos derivados del petróleo. Es el etanol, como mezcla etanol-gasolina el que más se utiliza en las actuales motorizaciones y otros alcoholes superiores de origen biomásico son objeto de estudio como combustibles alternativos.

El proceso de producción de butanol, considerado de alto interés, presenta una serie de dificultades; además de las de separación y purificación. Actualmente las investigaciones se redirigen al establecimiento del mecanismo de reacción con el objetivo de desarrollar alguna ruta de producción sostenible. El proceso catalítico de transformación del etanol a n-butanol, reacción de *Guerbet*, es el de condensación cruzada entre alcoholes promovida por un catalizador bifuncional ácido-base [1]. El empleo de óxidos metálicos, Cu- y Ni-soportados sobre alúmina permite obtener sitios activos proporcionados por la estructura en espinela que contiene cationes metálicos coordinados octaédricamente, que facilitan la producción de n-butanol [2]. Las hidrotalcitas, Mg-Al, Mg-Zr y Al-Fe, son activas en la condensación de etanol a n-butanol asociado a la presencia de pares básicos Al^{3+} que mejora la selectividad a n-butanol [3,4]. También la hidroxiapatita (HAP) que además de baja toxicidad y abundancia en la superficie terrestre, parece redirigir la ruta mecanística [5,6] por vía esencialmente directa hacia la producción de n-butanol.

En esta contribución se pretende analizar el mecanismo por el que transcurre la reacción de condensación a n-butanol a partir de bioetanol empleando catalizadores modelo soportados con base calcio y modificados con fósforo y la comparación con hidroxiapatita como referencia.

Experimental

Se han preparado una serie de catalizadores mediante co-impregnación de alúmina comercial (γ - Al_2O_3 -TH) con calcio (Ca/Al_2O_3) y modificados con fósforo tipo $Ca-P/Al_2O_3$. En esta contribución se presentan los resultados para el catalizador Ca/Al_2O_3 que incorpora una densidad atómica de Ca de 4 at-nm⁻² y uno modificado con fósforo $Ca-P/Al_2O_3$, con una relación atómica Ca/P:1.5, materiales calcinados a 500°C durante tres horas en aire. Además de una hidroxiapatita comercial - HAP- que fue activada a 600°C durante dos horas en aire.

Los materiales fueron caracterizados mediante DRX, área BET y volumen de poro, XPS y Raman; además de adsorción de pulsos de CO_2 (2 torr) y de etanol (5 torr) y respuesta IR de la evolución térmica, tanto de la superficie como de la fase gas, mediante FTIR.

La reactividad se analizó mediante experimentos de respuesta transitoria a flujo (TRM), en régimen isoterma y no isoterma y análisis mediante espectrometría de masas (*QMS 200 de Pfeiffer*) y un μ -GC (*3000A de Agilent*).

Resultados y discusión

Las propiedades texturales del soporte, de los catalizadores modelo y para la HAP se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos de área BET, volumen y tamaño de poro de los catalizadores empleados

| Muestra | S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$) | Vp ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | Dp (Å) |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------------|-----------|
| Al_2O_3 | 144 | 1 | - |
| Ca/Al_2O_3 | 114 | 0,42 | 145 |
| $Ca-P/Al_2O_3$ | 88 | 0,31 | 141 |
| HAP | 41 | 0,34 | 324 |

La alúmina Al_2O_3 empleada como soporte presenta un mayor desarrollo superficial y volumen de poro comparativamente superior a los demás materiales sintetizados y que emplean esta alúmina como soporte. La incorporación de 4 at-nm⁻² de Ca provoca una reducción significativa tanto del área como del volumen de poro ($114 m^2 \cdot g^{-1}$ y $0.42 cm^3 \cdot g^{-1}$) consecuencia del recubrimiento teórico de aproximadamente del 70% de la superficie; dada la capacidad de dispersión de la alúmina empleada. Para el sistema Ca-P se registra una mayor disminución de ambos parámetros de hasta $88 m^2 \cdot g^{-1}$ y $0.31 cm^3 \cdot g^{-1}$, aunque con un volumen de poro similar al del sistema que contiene Ca. Los datos de morfología registrados para la hidroxiapatita son significativamente distintos al de los sistemas modelo sintetizados.

Los perfiles de difracción de los catalizadores frescos se muestran en la Figura 1. Para el catalizador Ca/Al_2O_3 se detectan señales a 29, 39 y 43 (2 θ) asociadas a la carbonatación del calcio ($CaCO_3$) y señales a 46 y 67 (2 θ) propias del soporte. Para el catalizador $Ca-P/Al_2O_3$, además de las señales del soporte, no se aprecian señales de carbonatos y se registran, aunque débilmente, señales asociadas a $Ca_3(PO_4)_2$. El DRX para la

HAP, reveló únicamente la presencia de señales de la fase cristalina apatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

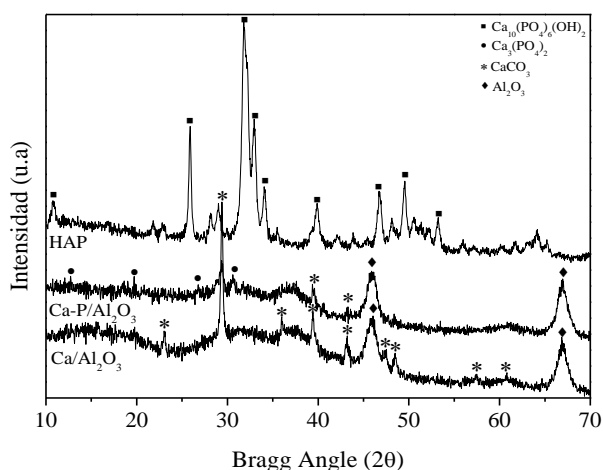


Figura 1. Difractogramas de Rayos X de los catalizadores $\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ca-P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y HAP

No son Raman activo los catalizadores $\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ca-P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ debido a la simetría y baja cristalinidad de los materiales. Sin embargo y en la Figura 2 se presenta el espectro Raman registrado a temperatura ambiente para la hidroxiapatita. Se aprecian cuatro modos, coincidentes con los reportados [7] y asociados al grupo fosfato, con una señal más intensa a 957 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$) y otros más débiles y menos resueltos a $423\text{-}477$ ($\nu_2\text{PO}_4^{3-}$), 1043 ($\nu_3\text{PO}_4^{3-}$) y 585 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$).

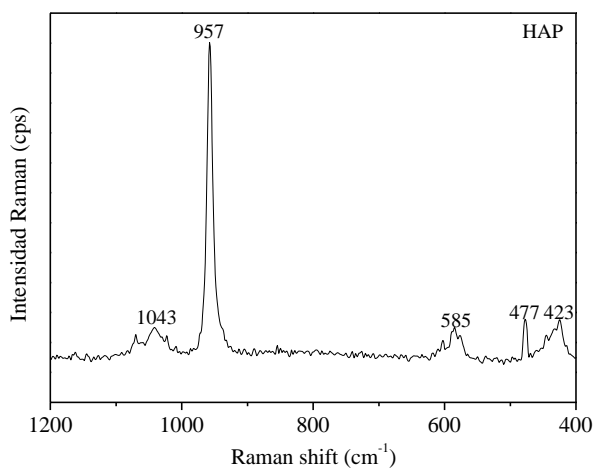


Figura 2. Espectro Raman de la HAP, empleada como catalizador de referencia

Se ha determinado la fortaleza básica de los catalizadores mediante adsorción de CO_2 y en la Figura 3 se muestran los registros IR y su evolución térmica en evacuación entre los $1850\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.

Para aquellos catalizadores que contienen fósforo, HAP y $\text{Ca-P}/\text{Al}_2\text{O}_3$, en la zona de bajo número de onda y coincidiendo con los registros

publicados por *C.R. Ho et al* [8] se observa una banda ancha e intensa en la que se distinguen modos a 1460 y 1145 cm^{-1} que son más evidentes a más alta temperatura de evacuación y que se asocian a la formación de carbonatos adsorbidos en pares Ca-O-P (ácido-base) y CO_2 adsorbido sobre sitios Ca-O-Ca (de mayor carácter básico), respectivamente. Para el catalizador $\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$ después de adsorción de CO_2 y evacuación se observa una señal ancha entre los $1300\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ que se asigna a la presencia de carbonatos más resistentes en temperatura [9]. Para los sistemas $\text{Ca-P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$ soportados en alúmina (de carácter ácido) también se registra una señal débil a 1795 cm^{-1} que se mantiene a alta temperatura y otras a $1654\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$, que desaparecen cuando aumenta la temperatura de evacuación, que se relacionan con la presencia de distintos tipos de bicarbonatos sobre sitios Ca-Al-OH .

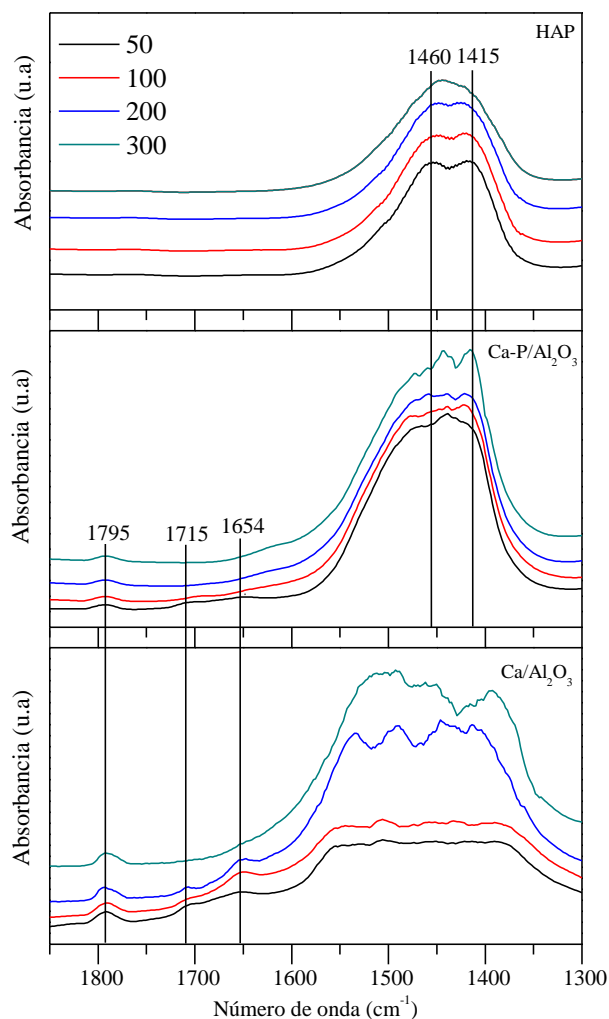


Figura 3. Espectros FTIR de adsorción de CO_2 en temperatura sobre HAP, $\text{Ca-P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Los espectros IR de adsorción de etanol para evaluar la reactividad *in situ* se muestran en la Figura 4 y se incluye el registro de la fase gas a 200°C para los catalizadores soportados.

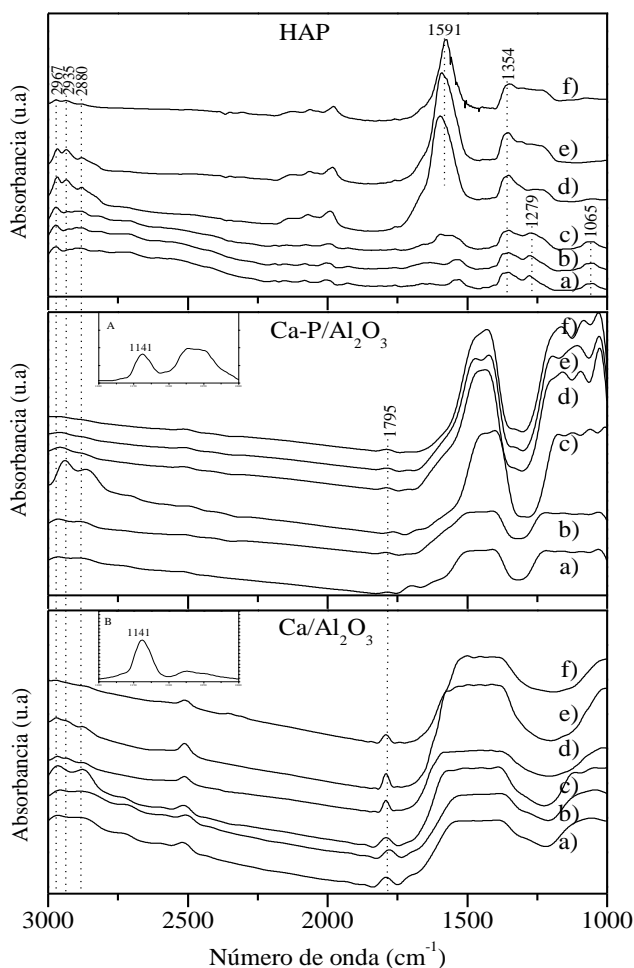


Figura 4. Espectros de FTIR de adsorción de etanol sobre HAP, Ca-P/Al₂O₃ y Ca/Al₂O₃: a) 50°C, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C, e) 400°C y f) 500°C. A y B registros fase gas a 200°C sobre los catalizadores Ca-P/Al₂O₃ y Ca/Al₂O₃, respectivamente.

En el espectro registrado después de adsorción de etanol sobre HAP se pueden observar bandas a 2967, 2935 y 2880 cm⁻¹ relacionadas con grupos metilos CH_{3v}(a), CH_{2v}(a) y CH_{3v}(s) adsorbidos sobre la superficie del catalizador que son estables hasta los 400°C; además de otras más débiles a 1279 y 1065 cm⁻¹ asociadas a los modos δ(OH) y δ(CH₃) estables hasta los 200°C. Estos modos corresponden a etanol molecular adsorbido [10]. A partir de los 300°C se registra una señal a 1354 y otra a 1591 cm⁻¹ asignadas a especies carboxilos sobre la superficie de la hidroxiapatita (ν(COO)). D. Carvalho *et al.* [11] indican que la presencia de carboxilos superficiales son el resultado de la formación de acetaldehído en la fase gas.

Cabe destacar que los resultado de la adsorción de etanol sobre los catalizadores Ca-P/Al₂O₃ y Ca/Al₂O₃ en los espectros IR únicamente se observan el triplete asociado con los metilos adsorbidos sobre la superficie y que prácticamente desaparecen después de los 200°C y dos señales a 1795 y 2516 cm⁻¹ que se asocian a la presencia de carbonatos estables. En la fase gas (A y B, Figura 4) se detecta una señal a 1141 cm⁻¹ a los 200°C relacionada con vibraciones νC-O,νC-C [12] y que se relacionan con la producción de dietiléter y que desaparece a 300°C, consecuencia de la acidez residual de los catalizadores soportados. No se detectan señales adicionales consecuencia de la interacción-reacción del etanol con la superficie parcialmente carbonatada o fosfatada de los catalizadores soportados.

Los resultados de actividad se muestran en la Figura 5 y se presenta los valores normalizados de la distribución de productos: hidrógeno (m/e=2), etileno (m/e=27), acetaldehído (m/e=29), n-butanol (m/e=41) y dietil-éter (m/e=59), de los ensayos TRM a flujo y en régimen no isoterma sobre los catalizadores HAP, Ca-P/Al₂O₃ y Ca/Al₂O₃.

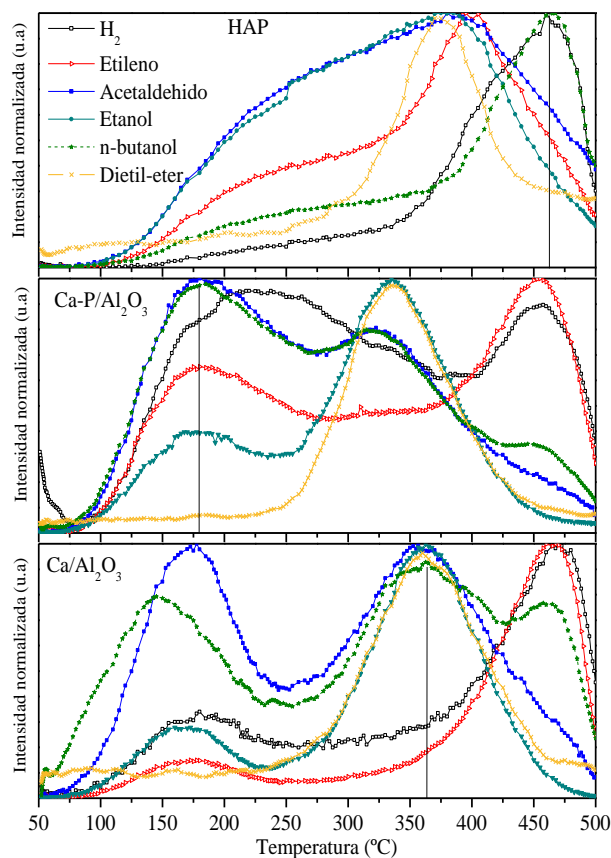


Figura 5. Distribución de productos de los ensayos TRM en régimen no isoterma sobre los catalizadores HAP, Ca-P/Al₂O₃ y Ca/Al₂O₃.

Se puede observar, con independencia del perfil de desorción de etanol, la producción de acetaldehído a temperaturas próximas a los 185 °C sobre los catalizadores Ca-P/Al₂O₃ y Ca/Al₂O₃; que proviene de la deshidrogenación del etanol a baja temperatura sobre sitios básicos fuertes tipo Ca-O-Ca. Es de destacar que en los catalizadores modelo soportados y en el mismo rango de temperaturas se detecta la formación de n-butanol que debería producirse por condensación directa de etanol y cuyo valor máximo se registra a 150°C para el catalizador Ca/Al₂O₃ y a los 180°C sobre el Ca-P/Al₂O₃. De acuerdo con lo reportado A. Ndou *et al.*, [13] en el que indican metales alcalinos sobre γ -alúmina producen pequeñas cantidades de butanol debido a la dimerización de dos moléculas de etanol. A distintas temperaturas y dependiendo de la naturaleza del catalizador se observan dietiléter a relativamente baja temperatura relacionado con la contribución del soporte y la formación de etileno a mayor temperatura (460°C) por deshidratación en sitios Ca-O-P o P-O-Al.

Para los tres catalizadores existe una segunda contribución en la producción de n-butanol que para el catalizador HAP el máximo se localizaría a los 445°C, 385°C para el catalizador Ca-P/Al₂O₃ y unos 370°C para el catalizador Ca/Al₂O₃. En la Figura 6, se presenta un esquema sencillo de reacción para la producción de n-butanol.

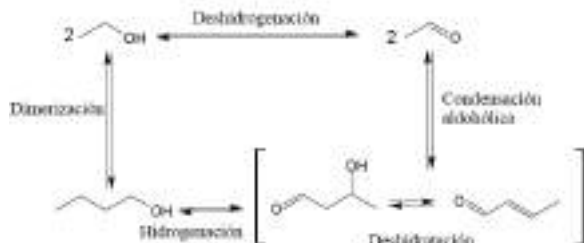


Figura 6. Esquema del mecanismo para la producción de n-butanol a partir de etanol según naturaleza del catalizador

Los datos sugieren otra ruta [8] indirecta para la formación del n-butanol y que involucra a sitios cooperativos Ca-O-P, Ca-O-Ca y que ocurre a mayor temperatura. Con todos los catalizadores y a temperatura por encima de los 250°C se ha observado la deshidrogenación oxidativa con formación de crotonaldehído que necesariamente deberían involucrar a los centros próximos Ca-O-P (ácido-base,-condensación aldólica) e hidrogenación posterior (según se observa en el perfil del hidrógeno) a n-butanol sobre los sitios Ca-O-Ca.

2. Conclusiones

A partir de los ensayos y a partir de la distinta naturaleza ácido-base de los catalizadores modelo sintetizados se ha podido establecer que el mecanismo para la producción de n-butanol, a partir de etanol, ocurre a través de la condensación aldólica a alta temperatura sobre sitios cooperativos ácido-base (Ca-O-P) presentes en los catalizadores HAP y Ca-P/Al₂O₃. Además, para los catalizadores soportados tipo Ca-P/Al₂O₃ y Ca/Al₂O₃ la formación de n-butanol ocurre a baja temperatura por reacción directa de dos moléculas de etanol sobre sitios básicos fuertes Ca-O-Ca.

3. Agradecimientos

M. P. agradece a la Sociedad Española de Catálisis (SECAT) por la concesión de una Beca para la realización del Trabajo Fin de Máster.

4. Referencias

- [1] M. Guerbet, C. R. *Hebd. Séances Acad. Sci.*, 1899, 128, 511–513.
- [2] T. Riittonen, K. Eränen, P. Mäki-Arvela, A. Shchukarev, A.R. Rautio, K. Kordas, N. Kumar, T. Salmi, J.P. Mikkola, *Renew. Energy* 74 (2014) 369–378.
- [3] J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Appl. Catal. A Gen.* 542 (2017) 271–281.
- [4] M. León, E. Díaz, S. Ordóñez, *Catal. Today* 164 (2011) 436–442.
- [5] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *J. Catal.* 259 (2008) 183–189.
- [6] E.G. Rodrigues, T.C. Keller, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, *Green Chem.* 16 (2014) 4870–4874.
- [7] L. Silvester, J. Lamonier, C. Lamonier, M. Capron, R-N Vannier, Anne-Sophie Mamede and F. Dumeignil, *ChemCatChem* 9 (2017) 2250–2261.
- [8] C. R. Ho. S. Shylesh and A. Bell. *ACS Catalysis* 6 (2016) 939–948.
- [9] Koutsopoulos, S. *J. Biomed. Mater. Res.* 62 (2002) 600–612.
- [10] M. Dömök, M. Tóth, J. Raskó, A. Erdöhelyi, *Appl. Catal. B* (2007), 69, 262–272.
- [11] Débora L. Carvalho, Luiz E.P. Borgesa, Lucia G. Appelb, Pilar Ramírez de la Piscinac, Narcís Homs. *Catalysis Today* 213 (2013) 115–121.
- [12] T.K. Phung, G. Busca, *Chem. Eng. J.* 272 (2015) 92–101.
- [13] A. Nduo, N. Plint, N. Coville. *Applied catalysis A: General* 250 (2003) 337–345

CARBON ACTIVO FUNCIONALIZADO PARA LA REACCION DE DESHIDRATAACION DE FRUCTOSA EN 5-HIDROXIMETILFURFURAL (5-HMF) EN AUSENCIA DE DISOLVENTES ORGANICOS

Charf Eddine Bounoukta ^{a,b}, Fatima Ammari^b, Nuria Rendon^c, Svetlana Ivanova ^{a,*}, Miguel Angel Centeno^a José Antonio Odriozola ^a

^a Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla – Centro Mixto CSIC/Universidad de Sevilla, Departamento de Química Inorgánica, Avda. Américo Vespucio, 49. 41092, Sevilla, España

^b LGPC/Departamento de ingeniería y procesos químicos/Universidad FERHAT ABBAS SETIF-1, SETIF, Argelia.

^c Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ), Departamento de Química Inorgánica y Centro de Innovación en Química Avanzada (ORFEO-CINQA), Universidad de Sevilla y Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Avenida Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España

*E-mail: sivanova@us.es

Resumen

Este estudio se dedica al desarrollo y utilización de materiales basados en carbón activo funcionalizado para su uso en la reacción de deshidratación de fructosa en 5- hidroximetilfurfural (5-HMF). La reacción de deshidratación de fructosa se llevó a cabo en ausencia de disolventes orgánicos para comprobar la posibilidad de emplear estos materiales en un procedimiento simple basado en los principios de la química “verde”. El carbón activo se modificó introduciendo grupos funcionales presentando acidez de Brönsted de distinta fuerza o acidez de Lewis/Brönsted combinada para comprobar su efecto en el rendimiento de 5-HMF y en la formación de productos secundarios.

Palabras clave: Carbón activo, funcionalización, fructosa, deshidratación, 5-hidroximetilfurfural (5-HMF).

Abstract

This study devotes to the development and utilization of functionalized carbon based materials for the reaction of fructose dehydration to 5- hydroxymethylfurfural (5-HMF). The reaction was carried out in the absence of organic solvents to check the possibility to apply a simple procedure based on the principles of “green chemistry”. The active carbon was modified by the introduction of various functional groups presenting either pure Brönsted acidity of different strength or a dual Lewis/Brönsted type acidity in order to study the effect caused by their presence on the 5-HMF yield or on the formation of secondary products.

Keywords: Active carbon, functionalization, fructose, dehydration, 5- hydroxymethylfurfural (5-HMF)

1. Introducción

Actualmente el aumento de la demanda energética, el agotamiento progresivo del petróleo y los problemas medioambientales provocados por la emisión excesiva de CO₂ están incitando la búsqueda de alternativas sostenibles para la producción de energía y productos químicos de alto valor añadido [1,2]. Como fuente de energía renovable la biomasa y más particularmente la lignocelulosa (1*10¹¹ toneladas/año) representa una de las fuentes más abundantes y atractivas para la industria química [3-5]. Como ejemplo, la reacción de deshidratación de hexosas (glucosa y fructosa, productos ambos de la hidrólisis de la biomasa lignocelulósica) produce una molécula polivalente, el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), molécula portadora de dos funciones, aldehídica y alcohólica, las cuales junto con el anillo furánico pueden dar lugar a numerosas transformaciones químicas para la obtención de productos de alto valor añadido [6-8].

En particular, la deshidratación de fructosa en medio ácido despierta un gran interés. Se pueden emplear catalizadores homogéneos, *i.e.* ácidos minerales, ácidos de Lewis o incluso líquidos iónicos como catalizadores y/o disolventes [9]. El empleo obligatorio de disolventes orgánicos encarece los procesos y se hace necesario un procedimiento de separación de productos complicado de alto consumo de energía y tiempo y un post-tratamiento de los catalizadores homogéneos en el caso de ácidos que además causan una importante corrosión a los reactores empleados [10].

Por el contrario, el empleo de catalizadores heterogéneos presenta importantes ventajas, como la fácil separación y la posibilidad de recuperación, regeneración y reutilización del catalizador en el proceso catalítico a escala industria [4]. Muchos catalizadores han sido reportados para esta reacción: zeolitas, óxidos simples o mixtos modificados, silicatos funcionalizados, resinas de intercambio iónico, heteropoliácidos o catalizadores mesoporosos fosfatados o sulfatados, entre otros [11,12].

Los catalizadores mesoporosos basados en carbono se han estudiado intensamente gracias a su alta estabilidad química, la presencia de sitios activos ácidos y a la homogénea distribución de poros de tamaño muy parecido. Son materiales muy versátiles ya que presentan la posibilidad de cambio de sus propiedades ácidas mediante una funcionalización relativamente fácil y bien controlada [3, 13, 14].

Para ello, nuestro interés particular se dirige al

diseño de una serie de catalizadores ácidos basados en carbón activo comercial cuyas propiedades se ven modificadas mediante una funcionalización química con diferentes agentes modificantes. La mayoría de los modificantes usados presentan en su estructura grupos sulfónicos. Los materiales obtenidos se han empleado en la reacción de deshidratación de fructosa en ausencia de disolventes orgánicos con un procedimiento simple y eficaz.

2. Experimental

2.1 Funcionalización del carbón activo

2 g de carbón activo comercial (DARCO, denominado como AC) se funcionaliza con 20 ml de ácido sulfúrico concentrado durante 6 h a 150°C en reflujo. El carbón resultante se lava abundantemente con agua y se seca a 80°C. La muestra obtenida se nombró (ACS).

Un procedimiento parecido se emplea para la funcionalización del carbón con una mezcla de ácidos sulfúrico y clorosulfónico (H₂SO₄/HSO₃Cl) en relación volumétrica 10/2 (ACS-Cl). La temperatura de funcionalización (120°C) se mantuvo durante 6 horas y la muestra resultante se lavó varias veces hasta obtención de un test negativo con AgNO₃ [15].

Para la funcionalización con grupos bencenosulfónicos (ACS-B), se utiliza el ácido 4-diazobencenosulfónico previamente preparado. Para ello 2,5 g de ácido sulfanílico disuelto en HCl (1M) se hace reaccionar con NaNO₂ lentamente en un baño de hielo (3-5 °C). En una hora el precipitado blanco obtenido se filtra y lava con agua destilada.

El sólido obtenido se redisuelve en 150 ml de HCl (0,05 M) y tras enfriar la disolución (3-5°C) se añade el carbón activo por 3 horas en agitación. El sólido resultante se lava con agua destilada y se seca a 80°C durante 24 horas.

2.2 Reacción catalítica

La reacción de deshidratación se lleva a cabo en un reactor tipo «batch» en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de catalizador y fructosa (20mg + 180mg) se homogeniza en ultrasonido y se calienta a la temperatura y tiempo deseados en ausencia de disolvente. Después de la extracción en 2 ml de agua milli-Q, los productos obtenidos se analizan en un equipo de HPLC equipado con un detector RI (Varian 360-LC) y una columna Hi-Plex H (300 × 7,7 mm) a 60 °C, usando una disolución 0,005 M

de H₂SO₄ como fase móvil.

Los resultados se presentan en términos de conversión de fructosa y rendimiento a HMF. Como huminas se consideran todos los productos insolubles en agua en las condiciones de extracción. Una cuantificación de estos productos se consigue calculando el balance de carbón, estimado como la diferencia entre los moles entrantes de C y los moles salientes analizados.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

Las difractogramas de Rayos X de las muestras analizadas se presentan en la figura 1. Todos los materiales (funcionalizados o no) presentan difractogramas similares. Se observan difracciones anchas centradas a $2\theta = 20-25^\circ$ y $2\theta = 40-45^\circ$ que corresponden a los planos grafiticos (100) y (002) aleatoriamente orientados en materiales carbonosos amorfos.

| Muestra | Volumen (cm ³ /g) | BET Área superficial (m ² /g) | Tamaño de poro promedio (nm) |
|---------|------------------------------|--|------------------------------|
| AC | 0,368 | 928 | 4,6 |
| ACS | 0,577 | 959 | 6,4 |
| ACS-Cl | 0,558 | 821 | 6,2 |
| ACS-B | 0,320 | 532 | 6,7 |

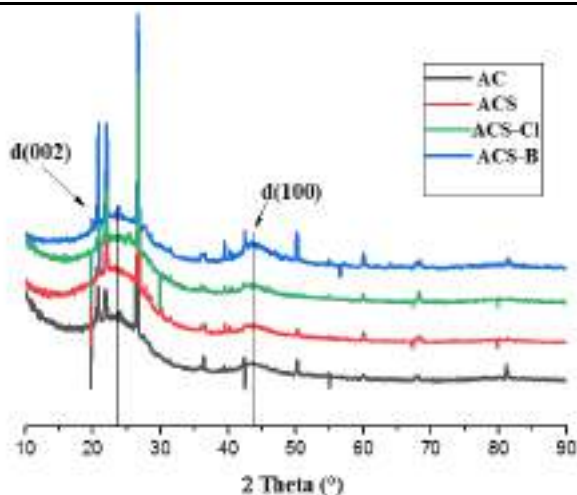


Figura 1. Difracción de RX de las muestras estudiadas.

Se pueden apreciar también difracciones estrechas e intensas, ya presente en el difractograma del carbón comercial, y atribuidas a la presencia de una fase mineral (SiO₂, cuarzo y cristobalita).

Los espectros Raman de las muestras analizadas se muestran en la figura 2.

Se observan las bandas características de materiales carbonosos alrededor de 1340 cm⁻¹ (banda D) y 1596 cm⁻¹ (banda G) correspondientes a los modos de vibración de simetría A_{1g} y E_{2g} respectivamente [16,17].

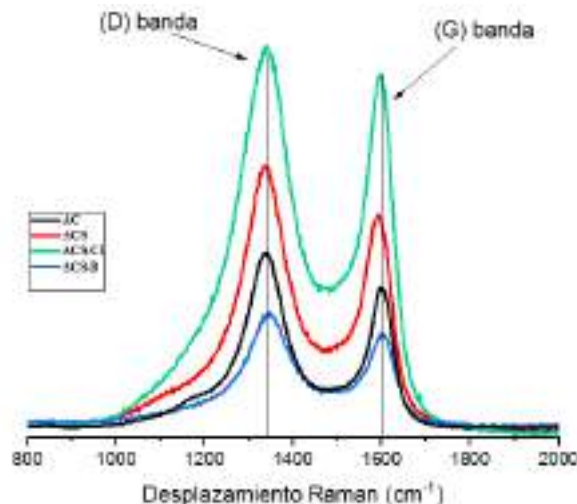


Figura 2. Espectros Raman de las muestras estudiadas.

La relación de intensidades de estas dos bandas (I_D/I_G) puede servir como una estimación empírica del desorden en los materiales carbonosos inducido por los procedimientos de activación y/o funcionalización. En todos los casos se obtiene una relación superior a 1 y semejante para todas las muestras, indicando que la funcionalización del carbón activo no afecta la amorficidad (el desorden) del carbón activo de partida. Sin embargo, se observa una leve desviación de la banda G que puede ser originada por un cambio local de la densidad electrónica producido por la introducción de los grupos funcionales. La muestra funcionalizada con los ácidos sulfúrico y clorosulfónico (ACS-Cl) presenta un aumento de la intensidad general de las bandas y una relación I_D/I_G menor sugiriendo la presencia de sitio activos de menor desorden.

El efecto de la funcionalización se hace más evidente en las propiedades texturales de las muestras. Todos los materiales presentan una isoterma de tipo IV típica para materiales mesoporosos. La superficie específica calculada, el volumen de poros y su tamaño se recogen en la tabla 1.

Todos los tratamientos de funcionalización inducen un aumento del tamaño promedio de poro del 25-30 %. Este aumento no está relacionado con

la variación del volumen total de poros provocando una variación diferente del área superficial total.

La funcionalización con grupos bencenosulfónicos provoca una pérdida de aproximadamente un 40% de la superficie del material inicial, indicando un posible bloqueo de los poros durante el proceso de funcionalización. Comparando el tamaño de los grupos funcionales introducidos durante el tratamiento de carbón activo, en este último caso (ACS-B), el ácido 4-diazobencenosulfónico introduce grupos voluminosos $-C_6H_4-SO_3H$ mientras que las muestras ACS y ACS-Cl presentarían grupos de pequeño tamaño SO_3H y/o SO_3Cl . La diferencia de tamaño de los grupos funcionales puede explicar la diferencia observada en el área superficial de las muestras y el posible bloqueo de los poros.

3.2 Actividad catalítica en la deshidratación de D-fructosa en 5-HMF

Los resultados obtenidos en función del tiempo de reacción a una temperatura constante de 120°C para todas las muestras se resumen en la tabla 2. Se consideran 3 de los parámetros de actividad más importantes; conversión de fructosa, rendimiento en 5-HMF y formación de productos no deseados (huminas). Estos últimos no se analizan pero se deducen como las pérdidas de carbón originados en el balance de carbón, es decir si la pérdida de C corresponde a 70% este porcentaje se adopta para la fracción humínica.

| Conversión de fructosa | | | | |
|------------------------|------|------|-------|------|
| Tiempo | 1h | 4h | 8h | 16h |
| AC | 60,1 | 70,4 | 85,0 | 87,7 |
| ACS | 87,8 | 90,1 | 94,18 | 92,8 |
| ACS-Cl | 79,3 | 91,9 | 97,7 | 99,2 |
| ACS-B | 72,7 | 88,9 | 89,4 | 92,7 |
| Rendimiento 5-hmf | | | | |
| AC | 1,8 | 1,5 | 4,8 | 5,4 |
| ACS | 4,9 | 6,5 | 5,8 | 8,2 |
| ACS-Cl | 9,9 | 10,4 | 12,7 | 26,3 |
| ACS-B | 4,9 | 5,4 | 5,6 | 5,9 |
| Huminas | | | | |
| AC | 22,6 | 15,1 | 14,9 | 30,4 |
| ACS | 21,5 | 33,4 | 58,1 | 55,2 |
| ACS-Cl | 39,2 | 63,7 | 84,7 | 95,7 |
| ACS-B | 10,3 | 43,8 | 63,4 | 56,4 |

La conversión de fructosa aumenta en general con el tiempo para todas las muestras estudiadas. Las mayores diferencias en conversión se observan a tiempos de reacción cortos donde se ve claramente la influencia de la funcionalización. Las

muestras funcionalizadas muestran mejor conversión que el carbón activo sin modificar. Una conversión de fructosa superior al 90 % se observa a partir de 8 h de reacción. El rendimiento en 5-HMF aumenta con la conversión de fructosa y el tiempo, pero también aumenta la cantidad de huminas producidas de modo que cuanto mayor es la producción de 5-HMF, mayor es la velocidad de la formación de huminas llegando a un aprovechamiento de sólo el 5% del carbón inicial introducido en el caso de ACS-Cl a las 16 h. La producción de 5-HMF para todas las muestras se acompaña con la formación de glucosa y ácidos fórmico y levulínico. Estos últimos, no superan 5 % de la distribución de productos finales y son productos de rehidratación del 5-HMF. La glucosa resulta ser el producto primario.

Un efecto muy similar se observa al aumentar la temperatura (Figura 3).

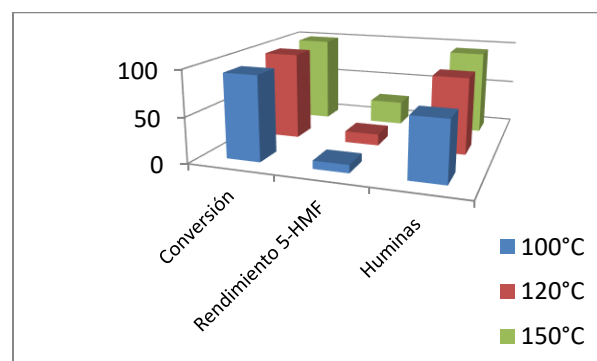


Figura 3. Conversión de Fructosa, rendimiento en 5-HMF y contenido en huminas en función de la temperatura de reacción para el catalizador ACS-Cl (tiempo en reacción 8 h).

Para el catalizador estudiado (ACS-Cl) se observa una conversión de fructosa superior al 90% a 100°C que va aumentando hasta una conversión casi completa a 150°C. El rendimiento en HMF evoluciona proporcionalmente con la temperatura, así como la formación de huminas. Se obtiene un rendimiento máximo de aproximadamente el 26 % a 150 °C y 8 h de reacción que también se puede conseguir bajando la temperatura y aumentando el tiempo (120°C a 16 h de reacción). En los dos casos, la cantidad de huminas formadas es parecida indicando que la velocidad de su formación no depende de la temperatura sino de los sitios activos presentes.

La deshidratación de D-fructosa está generalmente relacionada con la presencia de sitios activos de tipo Lewis y Brønsted, su fuerza y su proporción. Por otra parte, la conversión de fructosa sobre materiales carbonosos está también relacionada con la mesoporosidad de los mismos y

su superficie específica. La alta conversión de fructosa en los materiales funcionalizados presentados en nuestro estudio puede considerarse una consecuencia de la mesoporosidad mientras que las diferencias en rendimiento de 5-HMF y formación de huminas pueden atribuirse a la distinta distribución de sitios activos de tipo Lewis y Brönsted.

Estos efectos se pueden ilustrar con las muestras ACS-B y ACS-Cl. La introducción ácido 4-diazobencenosulfónico (ACS-B) aumenta el tamaño de poros del carbón activo inicial que se refleja en un aumento de la conversión. Sin embargo se observa un efecto menor en el rendimiento de 5-HMF, que puede ser explicado con la menor acidez de Brönsted presentada por los grupos $-C_6H_4-SO_3H$.

La introducción de grupos sulfónicos (SO_3H) o clorosulfónicos (SO_3Cl) altera poco la conversión (se observa un aumento en comparación con el carbón activo debido al aumento del tamaño de poro promedio) y mucho la selectividad. Un rendimiento máximo del 26 % en 5-HMF para un rendimiento máximo del 5% en el caso de AC para la misma temperatura y tiempo de reacción indican que la introducción de grupos ácidos de tipo Brönsted (SO_3H) influyen en la formación del producto deseado. Un aumento de selectividad se observa para la muestras ACS y ACS-Cl. El efecto introducido por los grupos (SO_3Cl) es incluso más importante. La presencia de un grupo que en principio debe presentar carácter ácido de Brönsted y carácter ácido de Lewis resulta en un aumento de los sitios activos totales. Este último en conjunto con la alta superficie específica y la presencia de mesoporos de mayor tamaño, aumenta la selectividad en 5-HMF. Sin embargo, estos mismos sitios activos parecen ser responsable para la participación del producto formado en reacciones secundarias para la formación de huminas. Estas reacciones pueden ser controladas con el empleo de disolventes orgánicos capaces de extraer el 5-HMF en el momento de su producción.

4. Conclusiones

La eficaz deshidratación de fructosa en ausencia de disolvente mediante un procedimiento simple demuestra en primer lugar la utilidad de los materiales funcionalizados a base de carbono para esta reacción. La introducción de una acidez de Brönsted en estos materiales mejora la selectividad hacia HMF, la cuál depende no sólo de la concentración de estos sitios, sino también de su fuerza ácida. Aunque la formación de huminas parece ser excesiva a temperaturas altas y tiempos

largos de reacción, la posibilidad de extraer el 5-HMF con un disolvente durante la reacción resulta en un aumento de selectividad a HMF y en una disminución de la cantidad de huminas formadas.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio Español de Economía y Competitividad (MINECO) (proyecto ENE2013-47880-C3-2-R) la financiación, cofinanciada con fondos FEDER de la Unión Europea, de este trabajo.

6. Referencias

- [1] H M. Mirzaeia, B Karimi, *Green Chem*, 18 (2016) 2282-2286.
- [2] Y. Wang, F. Delbecq, W. Kwapinski, C. Len, *Molecular Catalysis*, 438 (2017)167-172.
- [3] A. Sarwono, Z. Man, N. Muhammad, A S. Khan, W S W. Hamzah, A H A. Rahim, Z. Ullah, C D. Wilfred, *Ultrasonics Sonochemistry*, 37 (2017) 310–319.
- [4] A. Deng, Q. Lin, Y. Yan, H. Li, J. Ren, C. Liu, R. Sun, *Bioresource Technology* 216 (2016) 754-760.
- [5] D. Xianlong, L. Yongmei, W. Jianqiang, C. Yong, F. Kangnian, *Chinese Journal of Catalysis* 34 (2013) 993–1001.
- [6] B. Liu, Z. Gou, A. Liu, Z. Zhang, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 338-339.
- [7] J. Liu, Y. Tang, K. Wu, C. Bi, Q. Cui, *Carbohydrate Research* 350 (2012) 20–24.
- [8] C. Antonetti, A M R. Galletti, S. Fulignati, D. Licursi, *Catalysis Communications* 97(2017) 146-150.
- [9] I K.M.Yu, D C.W.Tsang, *Bioresource Technology* 238 (2017) 716-732.
- [10] B. Agarwal, K. Kailasam, R S. Sangwan, S. Elumalaia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82(2018) 2408-2425.
- [11] N Rajabbeigi R Ranjan M Tsapatsis. *Microporous and Mesoporous Materials* 158 (2012) 253-256.
- [12] L. Zhang, G. Xi, J. Zhang, H.Yu, X. Wang, *Bioresource Technology*, 224 (2017) 656-661.
- [13] K. Ngaosuwana, J G. Goodwin Jr. P. Prasertdhmc, *Renewable Energy* 86 (2016) 262-269.
- [14] X. Liu, M. Huang, H. Ma, Z. Zhang, J. Gao, Y. Zhu, X. Han, X. Guo, *Molecules* 2010, 15, 7188-7196.
- [15] A. Aldana-Pérez, L. Lartundo-Rojas, R. Gómez, M.E. Niño-Gómez, *Fuel* 100 (2012) 128-138.
- [16] A. C. Ferrari, J. Robertson. *Physical Review B* 61 (2000) 14095-14107.
- [17] A. C. Ferrari, *Solid State Communications* 143 (2007) 47-57.

OBTENÇÃO DE ÁCIDO ADÍPICO A PARTIR DO CICLOEXENO UTILIZANDO POLIOXOMETALATOS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

João C. S. Soares^{a,b}, Luiz Felipe P. L. de Souza^b, Fátima M.Z. Zotin^a, Lucia R. Raddi de Araújo^a, Alexandre B. Gaspar^{b,*}

^aPPGEO, Instituto de Química, UERJ (Universidade do Estado do Rio de Janeiro), Rio de Janeiro, Brasil

^bLACAT/DICAP, Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasil

*alexandre.gaspar@int.gov.br

Resumo

O ácido adípico é sintetizado por processos industriais consolidados a partir da oxidação de cicloexeno ou, principalmente, cicloexano, embora, não sustentáveis. O desenvolvimento de processos ambientalmente sustentáveis que envolvam, por exemplo, a utilização de H₂O₂ como agente oxidante, é proposto na literatura. Heteropolíácidos e seus derivados, os heteropolissais, são empregados como catalisadores na oxidação de cicloexeno a ácido adípico. Assim, catalisadores heterogêneos, mais especificamente heteropolissais, foram sintetizados (Cs_{2,5}PMo, Cs₃PMo, K_{2,5}PMo e K₃PMo) e caracterizados por titulação ácido-base, espectroscopia Raman, MEV-EDS e avaliados na oxidação do cicloexeno a ácido adípico com H₂O₂. Os catalisadores contendo potássio, K_{2,5}PMo e K₃PMo, foram os que apresentaram maior rendimento em ácido adípico, 54 % e 44%, respectivamente. Também foram realizados testes sem a presença de catalisadores, além de ensaios com e sem ácido acético, onde foi verificado maior rendimento em dióis no sistema contendo ácido acético, indicando que ocorre catálise homogênea. No entanto, nesse caso não foi observada a geração de ácido adípico, mostrando que a presença do heteropolissal é fundamental para a síntese do ácido adípico.

Palavras chave: Ácido adípico, cicloexeno, oxidação, polioxometalatos.

Abstract

Adipic acid is synthesized by consolidated industrial processes from the oxidation of cyclohexene or, especially, cyclohexane, although not sustainable. The development of environmentally sustainable processes involving, for example, the use of H₂O₂ as an oxidizing agent is proposed in the literature. Heteropolyacids and their derivatives, the heteropolysalts, are used as catalysts in the oxidation of cyclohexene to adipic acid. Thus, heterogeneous catalysts were synthesized (Cs_{2,5}PMo, Cs₃PMo, K_{2,5}PMo and K₃PMo) and characterized by acid-base titration, Raman spectroscopy, SEM-EDS and evaluated on the oxidation of cyclohexene to adipic acid with H₂O₂. The potassium catalysts, K_{2,5}PMo and K₃PMo, presented the highest yields in adipic acid, 54% and 44%, respectively. Tests were also carried out without the presence of catalysts, with or without acetic acid, where a higher yield of diols was verified in the acetic acid containing system, indicating that homogeneous catalysis occurs. However, without generation of adipic acid, indicating that the presence of heteropolysal is critical for adipic acid synthesis.

Keywords: Adipic acid, cyclohexene, oxidation, polyoxometalates.

1. Introdução

O ácido adípico (AA) é um importante insumo para a indústria química. Sua síntese é, em sua grande maioria, realizada utilizando HNO_3 como agente oxidante. No entanto, este ácido promove a formação de N_2O , que é um dos gases do efeito estufa. Desta forma, a utilização de agentes oxidantes ecoamigáveis, como por exemplo, o H_2O_2 é desejável [1,2]. Apesar de ser um agente oxidante relativamente fraco, o H_2O_2 possui tanto propriedades nucleofílicas quanto eletrofílicas. Seu caráter eletrofílico surge pelo fato da ligação O-O ser altamente polarizada e reativa [3].

Os polioxometalatos protonados são denominados heteropoliácidos. Em particular, o heteropoliácido do tipo Keggin possui a fórmula molecular $\text{H}_3\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$, onde X pode ser S ou P e M pode ser Mo ou W. Os heteropoliácidos, como por exemplo, o $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$, em associação com peróxido de hidrogênio tem sido usado em reações químicas via catálise homogênea. Estes materiais possuem dupla função: são fortes oxidantes e extremamente ácidos [2,4]. Segundo a literatura, a acidez do meio reacional auxilia as reações de hidrólise. Assim, a adição de ácidos orgânicos ou inorgânicos é bastante comum nestes sistemas [2, 5, 6].

Os heteropoliácidos são solúveis em água, mas a troca iônica do H^+ por íon metálico alcalino os torna insolúveis. Assim, polioxometalatos do tipo heteropolissais de Cs, K e Rb podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos para a reação de oxidação do cicloexeno a ácido adípico. No entanto, há um decréscimo de acidez em relação aos seus precursores heteropoliácidos [7].

A síntese do ácido adípico via oxidação do cicloexeno utilizando peróxido de hidrogênio envolve múltiplas etapas, conforme proposto por Bohstrom *et al.* [5] e apresentado na Figura 1. Esta sequência envolve, basicamente, dois tipos de reações: de hidrólise (II e VI) e de oxidação (demais etapas).

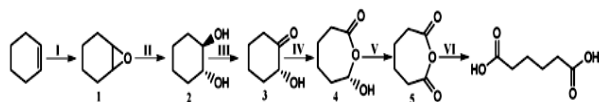


Figura 1. Esquema de reação para síntese do ácido adípico [5].

Acredita-se que a etapa limitante da reação seja a abertura do anel do epóxido (etapa II). Geralmente, as etapas de hidrólise são realizadas favoravelmente em condições ácidas [8].

Diante disso, o objetivo deste trabalho é sintetizar, caracterizar polioxometalatos, mais especificamente heteropolissais, com diferentes

concentrações de K e Cs com o intuito de alterar suas características físico-químicas e assim avaliá-los na reação de oxidação do cicloexeno a ácido adípico, utilizando H_2O_2 como agente oxidante e sem adição de ácido ao meio reacional, o que é um diferencial em relação a outros trabalhos da literatura.

2. Experimental

2.1. Síntese dos catalisadores

A síntese dos polioxometalatos foi realizada em duas etapas. A primeira foi a síntese do heteropoliácido ($\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$, denominado HPMo), que é a forma protônica dos polioxometalatos. Esta síntese foi realizada adicionando-se uma solução aquosa concentrada de HCl sobre outra solução aquosa contendo os sais Na_2HPO_4 e Na_2MoO_4 . Posteriormente, fez-se uma extração com éter etílico obtendo-se, assim, o heteropoliácido puro ($\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$). Este heteropoliácido foi submetido a um tratamento térmico em mufla a 200°C ($10^\circ\text{C min}^{-1}$), sob ar atmosférico, por 3 h.

A segunda etapa (síntese dos heteropolissais) foi realizada através da troca iônica dos prótons do heteropoliácido sintetizado pelos cátions K^+ e Cs^+ através da adição gota a gota de soluções aquosas contendo os sais K_2CO_3 ou Cs_2CO_3 . A adição foi realizada à temperatura ambiente, obtendo-se assim sais de heteropoliácidos insolúveis em meio aquoso. Foram preparados quatro catalisadores do tipo $\text{C}_x\text{H}_y\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$, onde $\text{C} = \text{K}$ ou Cs , $x = 3$ ou $2,5$ e $y = 0$ ou $0,5$: $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$, sendo denominados como $\text{K}_{2,5}\text{PMo}$, $\text{Cs}_{2,5}\text{PMo}$, K_3PMo e Cs_3PMo , respectivamente. Estes materiais foram calcinados a 600°C (10°Cmin^{-1}), por 3 h, em mufla, sob ar atmosférico.

2.2. Caracterizações dos polioxometalatos

As análises de espectroscopia de espalhamento Raman foram realizadas em um equipamento Horiba LabRam HR-UV800 / Jobin-Yvon, equipado com laser He-Ne ($\lambda = 632 \text{ nm}$) com 10 mW de intensidade, um detector CCD e um microscópio Olympus BX41 com objetiva de 100x. Análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas num difratômetro Bruker D8 na região de 2θ entre 5° e 40° , usando radiação $\text{Cu K}\alpha$. As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram realizadas nas amostras previamente depositadas sobre uma fita de carbono, em um microscópio eletrônico de varredura Inspect S50 da FEI (tensão de aceleração de 20 kV e modo de detecção de elétrons secundários) e filamento de tungstênio, equipado com detector de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). A titulação

ácido-base em meio aquoso foi realizada seguindo o procedimento adaptado de Davis *et al.* [9] para a avaliação da acidez das amostras. Esse método é realizado de forma indireta colocando-se para reagir uma solução de hidróxido de sódio ($[\text{NaOH}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), devidamente padronizada, com o catalisador sólido, deixado em contato. Esta solução é então titulada com outra solução de ácido clorídrico ($[\text{HCl}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), devidamente padronizada, até sua total neutralização ($\text{pH} = 7,0$).

2.3. Síntese do ácido adípico

A atividade catalítica foi avaliada em um reator do tipo batelada de aço revestido internamente por vaso de teflon. Este reator é dotado de um termopar e um manômetro para controle e/ou monitoramento da temperatura e pressão, respectivamente. A agitação do meio reacional foi realizada com um agitador magnético revestido de teflon utilizando uma placa para agitação do meio reacional.

As reações foram conduzidas com uma solução contendo: 85 mg de catalisador, 1 mL de cicloexeno, 5 mL de H_2O_2 e 1,2 mL de acetonitrila. A acetonitrila, segundo a literatura, tem a função tanto de promover uma maior estabilidade ao heteropolissal quanto de permitir a solvólise, ou seja, quebra de ligações químicas do peróxido de hidrogênio para que a reação ocorra [2]. A temperatura de reação foi de 75°C .

Após 24 horas de reação, uma alíquota foi retirada, filtrada e analisada por cromatografia a gás, em um cromatógrafo Agilent 7890A equipado com coluna de HP5-MS (30 m x 0,25 mm), injetor automático, detector FID e um espectrômetro de massas.

A conversão do cicloexeno, a seletividade e o rendimento em ácido adípico foram calculados de acordo com as equações 1, 2 e 3, respectivamente:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{mols cicloexeno reagido}}{\text{mols cicloexeno inicial}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{mols produto}}{\sum \text{mols produtos}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Rendimento} = \text{Conversão} \times \text{Seletividade} \quad (3)$$

3. Resultados e discussão

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas dos heteropoliácidos, HPMo comercial (Sigma-Aldrich) e HPMo sintetizado. Ambos foram tratados a 200°C por 3 h em mufla sob ar atmosférico. De acordo com a literatura [10], os heteropoliácidos são bastante estáveis até a temperatura de 400°C , porém, há dificuldades em se encontrar fichas padrões deste material. Esta dificuldade está relacionada à perda de água de hidratação sofrida pelo sólido durante os

tratamentos térmicos. As pequenas diferenças entre os dois difratogramas são justamente atribuídas à água de hidratação. No entanto, a síntese do heteropoliácido é considerada satisfatória.

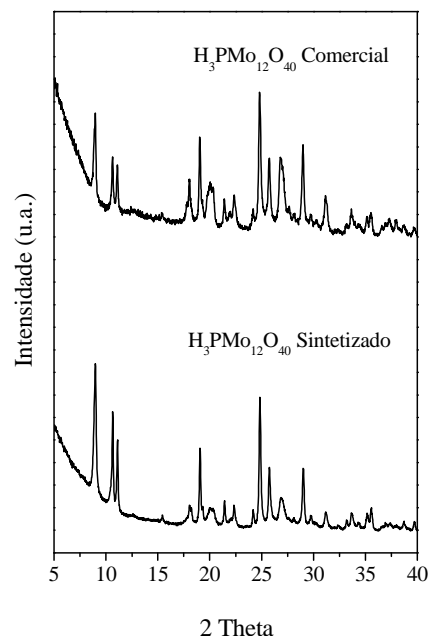


Figura 2. Difração de raios X dos heteropoliácidos: HPMo comercial e HPMo sintetizado

Os espectros de deslocamento Raman dos heteropolissais de Cs e K são apresentados na Figura 3 (a e b, respectivamente) e mostram a preservação da estrutura de Keggin mesmo após calcinação a 600°C , exceto o $\text{Cs}_{2,5}\text{PMo}$ que apresentou perda parcial de sua estrutura, caracterizado pela presença da banda do MoO_3 , conforme observado por Kasztelan *et al.* [11]. Estes materiais apresentam intensas bandas na região entre 800 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} e estão de acordo com resultados encontrados na literatura [12,13]. Langpape *et al.* [13] sintetizaram heteropolissais de molibdênio variando o teor de céσιο. Os autores utilizaram troca iônica através da precipitação do sal de céσιο (Cs_2CO_3) sobre outra solução contendo heteropoliácido de molibdênio, e caracterizaram por espectroscopia Raman a estrutura dos materiais formados (Cs_xPMo $1 \leq x \leq 3$). Realizando a deconvolução dos espectros, mostraram deslocamento entre as bandas de 1002 cm^{-1} para 997 cm^{-1} no catalisador $\text{Cs}_{2,5}\text{PMo}$ em relação ao Cs_3PMo , que são atribuídas às vibrações $\text{Mo}=\text{O}$. Na Figura 3a, nota-se o mesmo deslocamento. No entanto, os autores não foram claros quanto ao motivo desse deslocamento. Ainda neste mesmo documento, os autores mostraram que heteropolissais com teor de Cs inferior a 2 apresentam bandas na região de 1009 cm^{-1} , também atribuídos à vibração $\text{Mo}=\text{O}$. Esse deslocamento foi atribuído ao grau de

hidratação dos heteropolissais.

Murugan *et al.* [14] estudaram por espectroscopia Raman o comportamento da estrutura do MoO_3 hidratado. Os autores observaram que sua principal banda (818 cm^{-1}) fica mais intensa com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Esta banda pode ser observada na amostra $\text{Cs}_{2,5}\text{PMo}$ apresentada na Figura 3a. A formação de MoO_3 também foi observada por Kasztelan *et al.*[11]. Os autores sintetizaram heteropoliácidos suportados (sobre SiO_2 e Al_2O_3) e trataram em diferentes temperaturas. Ainda, segundo os autores a presença desta banda indica decomposição parcial da estrutura do heteropoliácido.

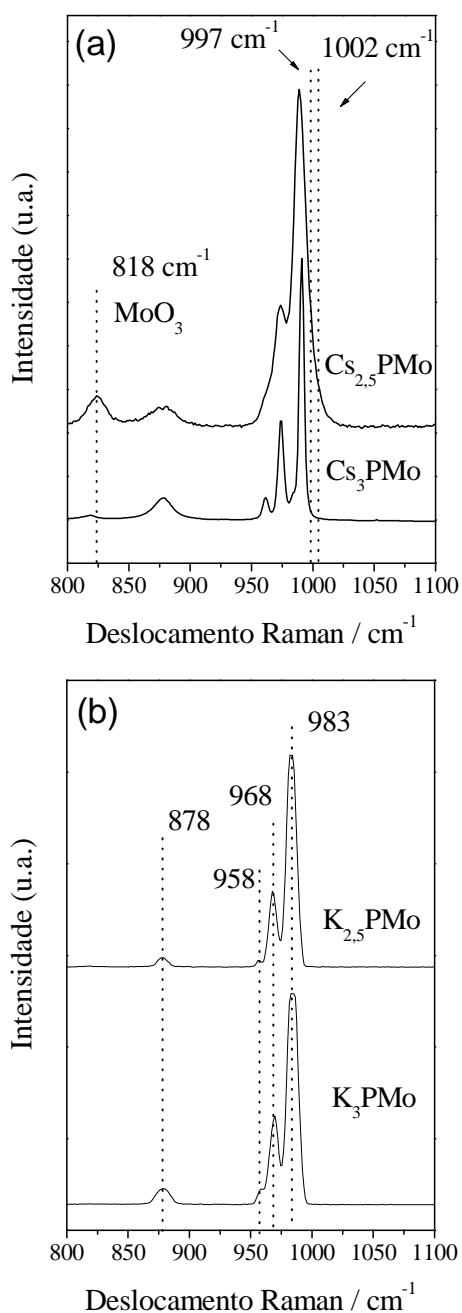


Figura 3. Espectroscopia de espalhamento Raman: (a) Cs_3PMo , $\text{Cs}_{2,5}\text{PMo}$ e (b) K_3PMo , $\text{K}_{2,5}\text{PMo}$

A composição química dos materiais foi determinada por MEV-EDS. As análises foram realizadas em diferentes regiões e a relação $12(\text{X}/\text{Mo})$ é apresentada na Tabela 1. Embora esta seja uma análise de superfície, as razões atômicas obtidas indicam que a síntese por troca iônica foi eficiente, obtendo-se concentrações de cátions Cs^+ e K^+ próximas aos valores teóricos.

A Tabela 1 também apresenta os resultados de acidez em meio aquoso por titulação ácido-base. Como esperado, a acidez dos heteropolissais é inferior ao seu precursor heteropoliácido. Esse fato é atribuído à inserção dos cátions K^+ e Cs^+ em substituição aos íons H^+ na estrutura dos polioxometalatos, além da temperatura de calcinação utilizada [7,15]. De fato, a acidez diminui com o aumento do teor de metal alcalino.

Tabela 1. MEV-EDS, acidez e pressão autógena da reação com os polioxometalatos.

| Catalisador | Razão atômica 12 X/Mo ^a | Acidez (mmol/g) | Pressão autógena (psi) |
|-----------------------------|------------------------------------|-----------------|------------------------|
| Sem catalisador | - | - | 34 (24 [#]) |
| HPMo | - | 23,8 | - |
| $\text{Cs}_{2,5}\text{PMo}$ | 2,5 | 2,4 | 76 |
| Cs_3PMo | 3,2 | 0,7 | 44 |
| $\text{K}_{2,5}\text{PMo}$ | 2,5 | 3,6 | 74 |
| K_3PMo | 3,0 | 1,0 | 63 |

^aX=Cs ou K

[#]com ácido acético

Para a oxidação do cicloexeno, foram realizadas duas reações sem uso de catalisadores, com e sem adição de ácido orgânico (ácido acético) que também é amplamente utilizado por outros autores [2], funcionando como fonte doadora de prótons. A reação com ácido acético foi realizada utilizando 5 mL de H_2O_2 , 1 mL de cicloexeno, 1 mL de acetonitrila e 0,2 mL de ácido acético. Os resultados mostraram que, em ambos os casos, a conversão do cicloexeno foi de 100%. A Figura 4 mostra os resultados de rendimento dividido em três grupos: Dióis (cis e trans 1,2-cicloexenodiol), ácido adípico e outros (hexanodial, ácido hexanodioico, 6-hidróxido, ácido pentanodióico, 1,2-cicloexanodiona, cicloexanona-2-hidróxido, tetrahidro-2H-piran-2-one). Não foi verificada produção de ácido adípico em ambas as reações. No entanto, há um aumento no rendimento em Dióis na reação com ácido acético, indicando que ocorre reação homogênea intensificada pelo ácido acético. Este aumento corrobora o fato de que a adição de ácido ao meio reacional favorece a etapa de hidrólise.

Conforme mostra a Tabela 1, a pressão máxima que é alcançada ao fim de 24 horas de reação foi menor no sistema com ácido acético (24 psi) em comparação ao sistema sem o ácido (34 psi). Segundo a literatura o ácido estabiliza e reduz a decomposição do peróxido, o que explica a maior decomposição na ausência do ácido [2]. A presença do catalisador é fundamental para promover a decomposição do peróxido e as etapas subsequentes da reação, uma vez que não há formação de ácido adípico em ambos os casos sem catalisador.

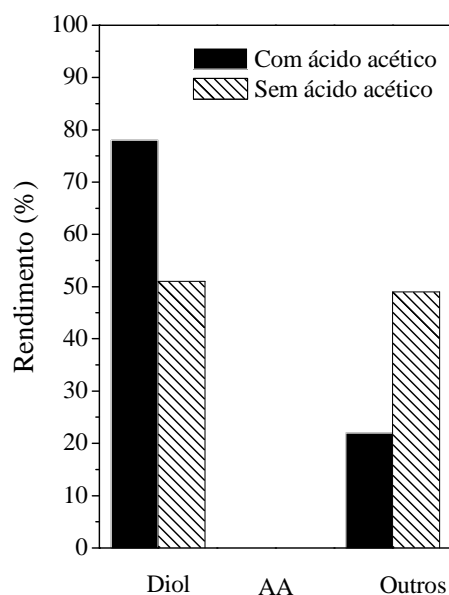


Figura 4. Rendimento nos principais produtos. Reação com e sem a presença de ácido acético.

O uso do ácido acético nesse caso também é relevante. Segundo Monge *et al.* [2], o ácido acético atua como fonte doadora de prótons e isso favoreceria a reação, uma vez que sem a presença do ácido acético os autores conseguiram rendimentos inferiores em ácido adípico, diminuindo de 80% para 12%, utilizando o mesmo catalisador. No entanto, os autores não informaram a acidez dos catalisadores.

Na Figura 5 são apresentados os resultados de rendimento dos testes realizados na presença de catalisador. Todos os catalisadores foram ativos na reação e seletivos em diol e ácido adípico, mesmo sem adição de ácidos para promover as reações de oxidação e hidrólise, além de conversão de 100 % de cicloexeno. Os catalisadores de potássio ($K_{2,5}PMo$ e K_3PMo) apresentaram maior rendimento em ácido adípico do que os heteropolissais de Cs ($Cs_{2,5}PMo$ e Cs_3PMo). O raio iônico do Cs^+ (1,67 Å) é maior do que o do K^+ (1,38 Å). Segundo a literatura, cátions maiores associam-se mais fortemente aos poliânions, consequentemente, reduz a densidade de cargas negativas [16], fato este, que pode influenciar negativamente tanto na reação de

decomposição do H_2O_2 quanto nas reações de oxidação e hidrólises. No entanto, outros fatores devem ser levados em consideração nestas reações, como por exemplo, a acidez.

Segundo Corma [7], a basicidade do heteropoliânion pode ser alterada pela presença do cátion Cs^+ , dando bifuncionalidade ácido-base que pode alterar a atividade catalítica destes heteropolissais em um determinado sistema reacional. Evidentemente, essa mudança de comportamento do heteropoliânion foi mais favorável para a reação de oxidação do cicloexeno com os catalisadores da série de potássio.

Ainda, segundo a literatura [17] a presença das espécies MoO_3 pode retardar as reações de epoxidação, uma vez que estas espécies formam complexos com a água, que tanto está presente na solução reacional de peróxido (30 % H_2O_2 em água), como é produto da decomposição do mesmo. Esse fato poderia explicar o menor rendimento em ácido adípico do $Cs_{2,5}PMo$, mesmo possuindo elevada acidez e pressão autógena próxima ao melhor catalisador ($K_{2,5}PMo$).

O catalisador Cs_3PMo , que apresentou menor densidade de sítios ácidos, apresentou também menor rendimento em ácido adípico e menor decomposição do H_2O_2 , que está associada à pressão autógena do meio reacional. Apesar de apresentar um alto rendimento na primeira etapa de hidrólise, 51% em cicloexanodiol, não foi capaz de produzir ácido adípico com eficiência, o que pode ser explicado pela menor acidez e pela menor decomposição do H_2O_2 , constatada pela menor pressão autógena do reator (44 psi, Tabela 1), desfavorecendo tanto as reações de oxidação quanto a segunda etapa de hidrólise conforme apresentado no esquema da Figura 1.

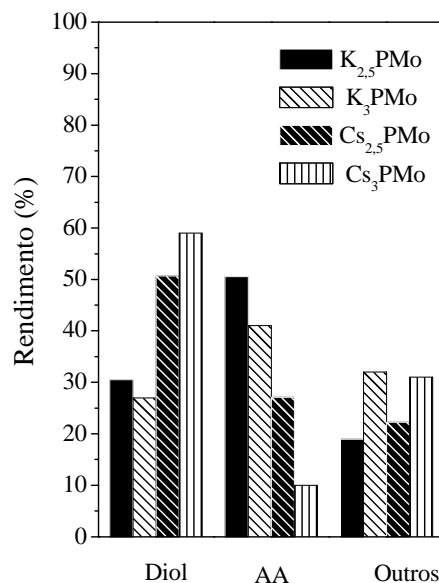


Figura 5. Rendimento nos principais produtos.

4. Conclusões

Apesar das pequenas diferenças entre os difratogramas dos heteropolíácidos, comercial e sintetizado, que são atribuídas à água de hidratação das estruturas, a síntese destes polioxometalatos foi realizada com sucesso. Na síntese dos heteropolissais, as concentrações dos cátions foram comprovadas por MEV-EDS, e suas estruturas verificadas por espectroscopia Raman.

Os testes preliminares sem catalisador mostraram que a conversão do cicloexeno é completa ao final de 24 horas de reação. No entanto, a análise de distribuição de produtos mostrou que há uma diferença no rendimento em cicloexanodiol, indicando que a presença do ácido acético afeta favoravelmente a primeira etapa de hidrólise, pois ocorreu um aumento no rendimento deste produto com sua presença. No entanto, ambas não são seletivas em ácido adípico, sinalizando que há necessidade de catalisador para promover as etapas subsequentes da reação.

Todos os heteropolissais apresentaram acidez inferior ao seu precursor heteropolíácido. Apesar de todos os heteropolissais terem sido seletivos a ácido adípico, o catalisador $K_{2,5}PMo$, que apresentou maior acidez e uma elevada decomposição do H_2O_2 , obteve maior rendimento em ácido adípico.

5. Agradecimento

João Carlos S. Soares agradece a CAPES pela bolsa de doutorado. Luiz Felipe P. L. de Souza agradece ao CNPq pela bolsa PIBIC.

6. Referências

- [1] J.C.J. Bart, S. Cavallaro, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (2014), 1.
- [2] J. Alcanis-Monge, G. Trautwein, A. Garcia-Garcia, *Journal of Molecular Catalysis*, 394 (2014), 211.
- [3] J. W. Craig, *Applications of Hydrogen Peroxide and its Derivates*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Reino Unido, (1st ed.), 1999, 38.
- [4] J. W. Craig, *Applications of Hydrogen Peroxide and its Derivates*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Reino Unido, (1st ed.), 1999, 197.
- [5] Z. Bohström, I. Rico-Lattes, K. Holmberg, *Green Chemistry*, 12 (2010), 1861.
- [6] Q. Sun, F. Xiao, S. Ren, Z. Dong, J. Wang, X. Su, *Ceramics International*, 40 (2014) 11447.
- [7] Corma A. *Reactions Chemical Reviews*, 95 (1995) 559.
- [8] H. Jiang, H. Gong, Z. Yang, X. Zhang, Z. Sun, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 75 (2002) 315.

[9] S.E. Davis, A.D. Benavidez, R.W. Gosselink, J.H. Bitter, K.P. de Jong, A.K. Datye, R.J. Davis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 388 (2014) 123.

[10] J-M. Tatiboue, C. Montalescot, K. Brückman, J. Haber, M. *Journal of Catalysis*, 1969 (1997) 22.

[11] S. Kasztelan, E. Payen, J. B. Moffat, A. G.S. Filho, *Journal of Catalysis*, 125 (1990) 45.

[12] G. Busca, *Journal of Raman Spectroscopy*. 33 (2002) 348.

[13] M. Langpape, J.M.M. Millet, U.S.Ozkan, M. Boudeullez, *Journal of Catalysis*, 181 (1999) 80.

[14] R. Murugan, A. Ghule, C. Bhongale, H. Chang, *Journal of Materials Chemistry*, 10 (2000) 2157.

[15] B.K. Hodnett, J.B. Moffat, *Journal of Catalysis*, 88 (1984) 253.

[16] C. L. Hill, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Emory University, Atlanta, GA, USA, (1st ed.), 2003, 689.

[17] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalysed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, (1st ed.), 1981, 51.

ETERIFICACIÓN-REDUCTIVA DE FURFURAL A ÉTERES FURÁNICOS EN UNA SOLA ETAPA CON CATALIZADORES DE Pd SOPORTADO

Marvin Chávez-Sifontes^{a,b}, Marcelo E. Domine^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Universitat Politècnica de València. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Avda. de los Naranjos s/n 46022. Valencia. España.

^b Escuela de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, Universidad de El Salvador, Ciudad Universitaria, Av. Mártires y Héroes del 30 julio, San Salvador, El Salvador

*E-mail: mdomine@itq.upv.es

Resumen

Los éteres furánicos y tetrahidro-furánicos son compuestos de interés como aditivos para combustibles líquidos de automoción, cuya obtención a partir de furfural y 5-HMF derivados de biomasa requiere de un proceso de eterificación-reducción en dos etapas. En este trabajo se han desarrollado catalizadores basados en Pd soportado sobre óxidos metálicos, mostrando su actividad para la conversión directa de furfural en alcoholes furánicos y éteres furánicos, en función del tipo de soporte utilizado. En general, los mejores rendimientos a éteres furánicos se han alcanzado con los catalizadores Pd/ZrO₂ y Pd/TiO₂. Se ha comprobado que el tipo de polimorfo que presenta el ZrO₂ (monoclínico: *m*-, tetragonal: *t*- y mezcla: *M*-) influye directamente sobre el rendimiento a éteres de los catalizadores Pd/ZrO₂, alcanzando mejor rendimiento el catalizador Pd/*M*-ZrO₂. Además, se ha constatado que la presencia de agua en el medio de reacción modifica el rendimiento a éteres furánicos de los catalizadores de Pd. Así, los catalizadores de Pd/ZrO₂ mantuvieron muy buen rendimiento a éteres, destacando entre éstos el catalizador Pd/*m*-ZrO₂ (fase monoclínica); mientras que el catalizador de referencia (Pd/C) mostró un marcado descenso en el rendimiento a este tipo de productos. Finalmente, con estos catalizadores de Pd/ZrO₂ se obtuvieron por primera vez buenos rendimientos a éteres furánicos en la eterificación-reductiva de furfural utilizando alcoholes con tamaño de cadena superior a C3, en particular, alcoholes C4 a C8.

Palabras clave: furfural, éteres furánicos, eterificación-reductiva, paladio, óxido de zirconio.

Abstract

The furanic and tetrahydro-furanic ethers are interesting compounds as additives for liquid automotive fuels, these compounds can be obtained from furfural and 5-HMF both derived from biomass by a process that requires a two stages: etherification and reduction. In this work catalysts based on Pd supported on metal oxides have been developed, showing their activity for the direct conversion of furfural into furanic alcohols and furanic ethers depending on the type of support used. In general, the best yields to furanic ethers were achieved with Pd/ZrO₂ and Pd/TiO₂ catalysts. It has been demonstrated that the type of polymorphous of ZrO₂ (monoclinic: *m*-, tetragonal: *t*- and mixture: *M*-) present in Pd/ZrO₂ catalyst directly influences on the ethers yields, the best results are reached with Pd/*M*-ZrO₂. In addition, it has been showed that the presence of water in the reaction medium modifies the yield to furanic ethers observed for Pd-catalysts. Thus, the Pd/ZrO₂ based catalysts maintained a very good yield to ethers, standing out among them the Pd/*m*-ZrO₂ (monoclinic phase) catalyst; while the reference catalyst (Pd/C) showed a marked decrease in the yield to this type of products. Finally, with these Pd/ZrO₂ catalysts good production of the corresponding furanic ethers in the “one-pot” reductive-etherification of furfural using alcohols with chain length higher than C3, in particular, C4 to C8 alcohols has been achieved for the first time.

Keywords: furfural, furanic ethers, reductive-etherification, palladium, zirconium oxide.

1. Introducción

Los derivados furánicos son un grupo de moléculas con especial interés para la industria química, pueden ser obtenidas a partir de biomasa ligno-celulósica. A partir de estos compuestos se pueden obtener una amplia variedad de productos con diversas aplicaciones, entre las que destacan monómeros para la industria polimérica y aditivos para combustible. En particular, potenciales aplicaciones industriales de éteres furánicos (furfurílicos y tetrahydro-furfurílicos) ha sido ya demostrada en trabajos previos^{1,2} y reivindicada en diversas patentes^{3,4}.

La mayor parte de los estudios para la obtención de éteres a partir de derivados furánicos (*i.e.* furfural o 5-hidroximetilfurfural) se basan en procesos en dos etapas: 1) hidrogenación del grupo carbonilo transformándolo en un grupo hidroxilo, 2) eterificación mediante el uso de catalizadores ácidos (*i.e.* H₂SO₄ o zeolitas)⁵ o mediante la síntesis clásica de Williamson utilizando un haluro de alquilo y un catalizador básico⁶.

Gruter G-J *et al.*⁷ y Balakrishnan M. *et al.*⁸ han preparado éteres derivados del 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) en combinación con etanol, mediante procesos en dos etapas necesitando para ello distintos catalizadores (*i.e.* Amberlyst® 15 y Pt/Al₂O₃ o Pt-Sn/ Al₂O₃) y en consecuencia distintas condiciones de reacción.

Corma A. *et al.*¹¹ han reivindicado un proceso que muestra las potencialidades de zeolitas tipo Sn-Beta, Zr-Beta y Sn-Zr-Beta para catalizar la eterificación de furfural con diversos alcoholes mediante la reacción Meerwein-Ponndorf-Verley, y tras una etapa posterior de hidrogenación (*i.e.* Ru/C, Pt/C, etc.) se obtienen éteres tetrahydro-furfurílicos. Pero más interesante aún es la propuesta de un catalizador multifuncional (*i.e.* Pt/Sn-Beta) a partir del cual el proceso de eterificación-reductiva de furfural y 2-butanol puede ser llevado a cabo en una sola etapa, con moderados rendimientos al éter furfurílico¹¹.

También han sido obtenidos éteres furánicos como sub-productos en la reacción de hidrogenación de furfural para obtener 2-metilfurano catalizada por metales soportados sobre carbón activo. A pesar de ser ésta una reacción colateral se han observado rendimientos considerables a los éteres (20-25%) con alcoholes de cadena corta (*i.e.* C3), mientras que alcoholes de cadena más larga (*i.e.* C4 y C5) ofrecen bajos rendimientos ($\approx 2\%$)¹³. En este caso, las funciones ácidas presentes en la superficie de los carbones (*i.e.* grupos carboxílicos, fenólicos, etc.) juegan un papel importante en el mecanismo de la reacción

junto con la función redox proporcionada por el metal soportado.

Una investigación más reciente ha evaluado 35 catalizadores comerciales basados en metales soportados (*i.e.* Ni, Co, Cu, Pt, Pd, etc.) para la eterificación-reductiva de furfural con metanol. Los autores concluyen que el Pd es el metal que presenta mejores actividades para la obtención del éter 2-metoximetil-furano (selectividad $\approx 77\%$), especialmente sobre soportes carbonáceos (5%Pd/C)¹⁴.

Con estos antecedentes, podemos concluir que la reacción de eterificación-reductiva de derivados furánicos es en proceso complejo para el cual todavía existen retos y problemas a superar.

Por un lado, la mayoría de los estudios realizan el proceso de obtención de éteres furánicos en dos etapas. Además, debe considerarse que una vez realizada la eterificación es necesaria una etapa posterior con el empleo de otro catalizador para llevar a cabo la hidrogenación del anillo furánico del éter furfurílico. Por otro lado, los estudios realizados han sido capaces de obtener buenos resultados llevando a cabo la eterificación-reductiva de derivados furánicos únicamente con alcoholes de cadena corta (*i.e.* metanol y etanol)^{1,14}

Teniendo en cuenta todo lo antes expuesto, existe la necesidad de desarrollar catalizadores sólidos multifuncionales capaces de llevar a cabo el proceso eterificación-reductiva de derivados furánicos en una sola etapa (“*one-pot*”). Además, es necesario obtener éteres furánicos partiendo de alcoholes de mayor tamaño (*i.e.* butanol, pentanol, hexanol, etc.), puesto que las propiedades aditivas de estos compuestos en las mezclas de combustibles líquidos de automoción tienden a mejorar con el incremento en el número de carbonos de la cadena alquímica del éter e incluso con la presencia de ramificaciones en la misma¹⁵.

2. Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores de paladio

Han sido sintetizados una serie de catalizadores por impregnación mediante la técnica de humedad incipiente de distintos óxidos comerciales (*i.e.* SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, TiO₂, ZnO y MgO) utilizando una disolución acuosa de Pd(NH₃)₄Cl₂.H₂O conteniendo una cantidad adecuada de metal para obtener un 2% en peso de metal en el sólido final. Después, el sólido se secó en estufa a 100°C durante 12 h y luego se calcinó en aire a 400°C durante 4 h. El catalizador se activó por reducción en flujo de hidrógeno (100 ml/min) a 400°C durante 4 h, previo a su uso en la reacción de eterificación-reductiva.

2.2. Caracterización de los catalizadores

El análisis estructural de los catalizadores sintetizados se realizó mediante difracción de Rayos X (XRD) en un difractor PANalytical Cubix equipado con un monocromador de grafito y empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å), los difractogramas fueron obtenidos en el rango $2\theta=2-90^\circ$. El área superficial y el volumen de poro se analizaron mediante experimentos de adsorción de N_2 y análisis por el método BET de las isotermas de absorción obtenidas en un equipo Micrometrics ASAP 2420. Las medidas de análisis termogravimétrico (TG) se realizaron en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851, calentando hasta 800°C en aire a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Finalmente, la cantidad de metal en los catalizadores fue cuantificada mediante medidas de ICP en un equipo Plasma Varian-715ES.

2.3. Experimentos catalíticos

El estudio de eterificación-reductiva de furfural con alcoholes se llevó a cabo mediante reacciones en reactores de vidrio reforzado (6 mL). Los micro-reactores están equipados con un manómetro para medir la presión y una sonda capilar de acero inoxidable (volumen muerto $<10 \mu\text{L}$) que permite tanto la carga de gases como la extracción de muestras a diferentes intervalos de tiempo, además de un agitador magnético y un control de temperatura.

En un experimento típico, se dispuso en el reactor 1,5 g de una mezcla furfural/disolvente-reactivo (*i.e.* 1-butanol, agua/1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, etc.) en una relación 25/75 en peso, y se agitó para homogenizar los componentes y extraer la muestra inicial ($t=0$). Luego se adicionó el catalizador de Pd soportado (al 20% en peso con respecto a la masa de furfural), se cerró el reactor, se purgó con hidrógeno para eliminar el aire en su interior y se presurizó con hidrógeno hasta 20 bares. El reactor se colocó en una placa calefactora previamente calentada a la temperatura inicial de reacción (100°C) manteniéndose constante entre 0 y 2,5 horas, y luego se incrementó la temperatura hasta 130°C y se mantuvo constante hasta finalizar la reacción (6-20 h). Se realizó la cuantificación de reactivos y productos mediante la extracción periódica de muestras líquidas (60-70 μL), las cuales se analizaron por cromatografía de gases (GC) en un equipo Agilent 7890A equipado con un detector FID y una columna capilar HP-5 (30 m). La identificación de los productos se realizó mediante un cromatógrafo de gases Agilent 6890N acoplado con un detector de masas Agilent 5973N (GC-MS) y equipado con una columna capilar HP-5 MS (30 m).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los catalizadores

En la Tabla 1 se detallan las principales propiedades físico-químicas y texturales de los catalizadores de Pd soportado aquí sintetizados.

Tabla 1. Propiedades físicas-químicas y texturales de los catalizadores basados en Pd soportado sobre distintos óxidos metálicos.

| Catalizador | Pd* (% p/p) | S_{BET} (m^2g^{-1}) | V_p *** (cm^3g^{-1}) |
|-------------------------------------|----------------|---|---|
| Pd/ Al_2O_3 NanoAct | 1,9 | 139 | 0,52 |
| Pd/ TiO_2 NanoAct | 2,4 | 120 | 0,32 |
| Pd/ SiO_2 NanoAct | 2,2 | 307 | 0,74 |
| Pd/ ZrO_2 Mezcla | 1,9 | 62 | 0,13 |
| Pd/ CeO_2 NanoAct | 2,0 | 20 | 0,13 |
| Pd/ MgO NanoAct | 1,9 | 58 | 0,27 |
| Pd/ ZnO NanoAct | 2,3 | 18 | 0,20 |
| Pd/Carbón | 5,0** | - | - |

*medido por ICP; **valor suministrado por el proveedor; ***volumen total de poro.

Como puede observarse en la Tabla 1 los catalizadores sintetizados presentan contenidos metálicos cercanos al 2% en peso, de acuerdo con las cantidades teóricamente esperadas.

Mediante el análisis de los patrones de difracción de rayos X de los distintos catalizadores se pudo confirmar, como era de esperar, que el proceso de incorporación del metal y los posteriores tratamientos térmicos de calcinación y reducción no indujeron cambios estructurales significativos en los soportes.

3.2. Evaluación y selección de catalizadores de Pd soportado sobre distintos óxidos metálicos

En primer lugar, se evaluó la actividad catalítica de un grupo de catalizadores basados en paladio soportado sobre óxidos metálicos con distintas propiedades químicas en la eterificación-reductiva de furfural (FAL) con 1-butanol. Además, sus actividades se compararon con la de un catalizador comercial de referencia: 5,0%Pd/C en las mismas condiciones de reacción. Los resultados de la Figura 1 indican que los catalizadores de Pd sintetizados alcanzaron conversiones de FAL comparables a la del catalizador de referencia, a pesar de tener un contenido metálico significativamente menor. Prácticamente todos los catalizadores sintetizados alcanzaron rendimientos mayoritarios a dos tipos de compuestos: alcoholes (furfurílico y tetrahydro-furfurílico) y éteres furánicos. Estos resultados confirman que utilizando catalizadores basados en Pd y mediante el control de la temperatura y la presión del proceso

se pueden suprimir distintas reacciones colaterales, tales como: descarbonilación e hidrogenólisis.

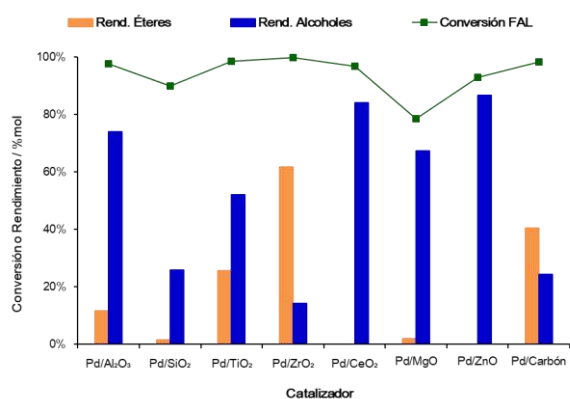


Figura 1. Resultados preliminares para la reacción de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol, comparados con el catalizador de referencia 5%Pd/C.

Previamente ha sido reportado que los catalizadores basados en Pd presentan mejores actividades para la obtención de éteres furánicos (*i.e.* 2-metoximetil-furano)¹³. En este trabajo ha sido determinado para una serie de catalizadores de Pd que el tipo de soporte del catalizador influye en el rendimiento a productos, mostrando los materiales 2,0%Pd/CeO₂ y 2,3%Pd/ZnO elevados rendimientos a alcoholes (\approx 85%), sin formación de éteres. Significativo es el hecho que cinco de los catalizadores de Pd sintetizados además de generar los correspondientes alcoholes, también resultaron activos para llevar a cabo la reacción de eterificación-reductiva de FAL en una sola etapa (“*one-pot*”) (Figura 2). En particular, los catalizadores 2,4%Pd/TiO₂ y 1,9%Pd/ZrO₂-Mezcla alcanzaron los mejores rendimientos a la suma de ambos éteres (\approx 26 y 62%, respectivamente), siendo estos valores comparables al alcanzado por el catalizador de referencia 5,0%Pd/C (\approx 40%). A la vista de estos resultados, decidimos estudiar en profundidad el catalizador que mostró mejores rendimientos a éteres furánicos, es decir el material Pd/ZrO₂.

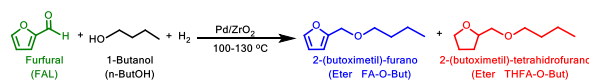


Figura 2. Esquema de reacción para el proceso de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol mediante catalizadores basados en Pd soportado.

3.3 Estudio de catalizadores de Pd/ZrO₂. Efecto de la temperatura de reacción.

Teniendo en cuenta investigaciones previas llevadas a cabo en nuestro grupo, donde ha sido estudiado el efecto de la presencia de distintas fases cristalinas del ZrO₂; se prepararon tres catalizadores (Tabla 2), a saber: Pd/*m*-ZrO₂, Pd/*t*-ZrO₂ y Pd/*M*-ZrO₂ (60/40), los cuales

corresponden a *m*-: monoclinico, *t*-: tetragonal y *M*-: Mezcla de 60% monoclinico y 40% tetragonal.

Tabla 2. Propiedades física-químicas y texturales de los catalizadores de Pd soportado sobre óxidos de zirconio.

| Catalizador | Pd* (%p/p) | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _p *** (cm ³ g ⁻¹) |
|--------------------------------|------------|--|---|
| Pd/ <i>M</i> -ZrO ₂ | 1,9 | 62 | 0,13 |
| Pd/ <i>m</i> -ZrO ₂ | 2,0 | 83 | 0,23 |
| Pd/ <i>t</i> -ZrO ₂ | 1,9 | 133 | 0,18 |
| Pd/Carbón | 5,0** | - | - |

*medido por ICP; **valor suministrado por el proveedor; ***volumen total de poro.

En la Figura 3 se muestran los patrones de difracción de rayos X para estos tres catalizadores, observando como las muestras de Pd soportado sobre los polimorfos de ZrO₂ muestran los picos principales correspondientes a cada una de las fases puras (2 θ : 30,4 y 35,5 para *t*-ZrO₂) y (2 θ : 24,4; 28,4; 31,5 y 34,7 para *m*-ZrO₂). Mientras, el catalizador Pd/*M*-ZrO₂ (Mezcla) muestra picos característicos de ambas fases del óxido de Zr, con una relación de fases monoclinica (*m*-) / tetragonal (*t*-) de aprox. 60/40.

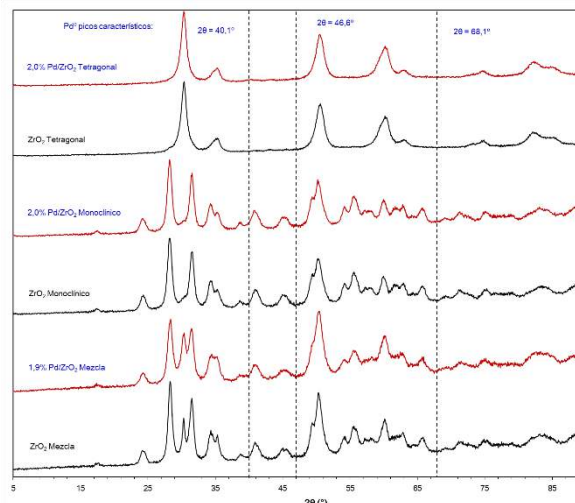


Figura 3. Difractogramas de rayos X de catalizadores basados en Pd/ZrO₂. (-----: señales asignadas a Pd°).

La actividad de estos materiales en la eterificación-reductiva de FAL con 1-butanol se evaluó y comparó con la del catalizador 5,0%Pd/C. En la Figura 4 se muestran los rendimientos a éteres furánicos: 2-(butoximetil)-furan (FA-O-But) y 2-(butoximetil)-tetrahydrofuran (THFA-O-But), en función del tipo de ZrO₂ sobre el que ha sido soportado el paladio. Como se observa en la Figura 4a, los tres catalizadores de Pd/ZrO₂ resultaron altamente activos alcanzando conversiones completas de FAL al igual que el catalizador 5,0%Pd/C. Además, estos catalizadores de Pd/ZrO₂ presentaron rendimientos a ambos éteres furánicos con valores entre 50-65%, superando así el 40% de rendimiento a éteres

alcanzado por el catalizador de referencia 5,0%Pd/C. Además, los resultados demuestran que la combinación de polimorfos del ZrO_2 en el catalizador Pd/*M*- ZrO_2 posee un efecto sinérgico e incide en la actividad hidrogenante del catalizador alcanzando una selectividad más elevada al éter hidrogenado (THFA-O-But, 60%) con respecto a los catalizadores de Pd soportado sobre las fases puras de ZrO_2 (*m*- y *t*-).

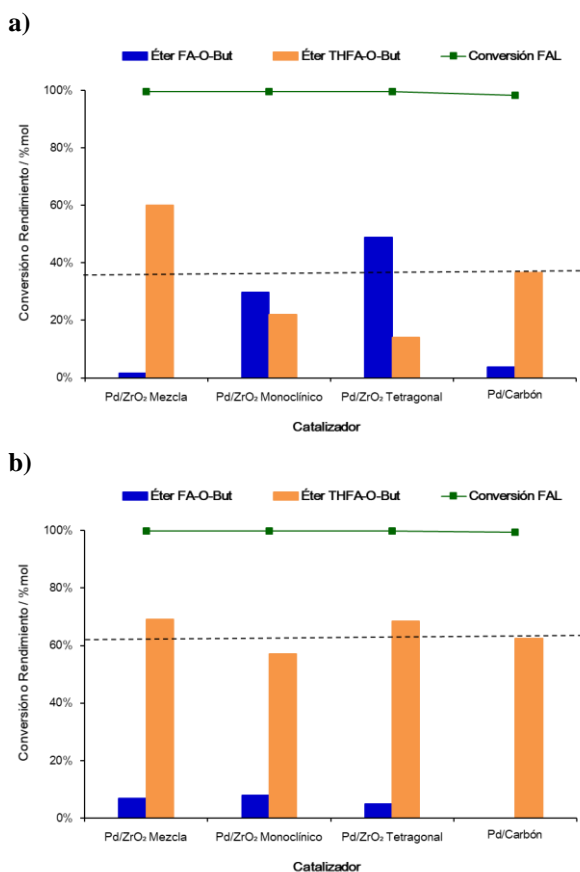


Figura 4. Rendimientos a productos de eterificación-reductiva alcanzados por catalizadores de Pd/ ZrO_2 . **a)** 100°C y 20 bares H_2 y **b)** 100/130°C y 20 bares H_2 .

En la Figura 4b se observa como el incremento programado de la temperatura de reacción (de 100 a 130°C) tiene un efecto positivo sobre el rendimiento total a éteres alcanzado por los tres catalizadores de Pd/ ZrO_2 , con un aumento en el rendimiento total a éteres furánicos de $\approx 10\%$ en todos los casos. Cabe destacar que en comparación con los datos obtenidos trabajando a una temperatura constante de 100°C, los tres catalizadores mejoran su rendimiento al éter hidrogenado (entre 10-55% de mejora) en el siguiente orden: Pd/*t*- ZrO_2 > Pd/*m*- ZrO_2 > Pd/*M*- ZrO_2 . Estos resultados indican que a mayores temperaturas el efecto sinérgico de la presencia de ambas fases de ZrO_2 (*m*- y *t*-) en el material Pd/*M*- ZrO_2 es menos significativa.

Los rendimientos a éteres furánicos y en particular a éteres tetrahydro-furánicos alcanzados

con los catalizadores de Pd/ ZrO_2 aquí sintetizados son muy destacables, ya que han sido obtenidos con un contenido metálico significativamente menor en comparación con el del catalizador 5%Pd/C de referencia.

3.3. Estudio de catalizadores de Pd/ ZrO_2 . Efecto de la presencia de agua en el medio.

Teniendo en cuenta que muchos de los procesos que implican la obtención de compuestos furánicos a partir de biomasa son llevados a cabo en fase acuosa, uno de los retos es desarrollar catalizadores activos, selectivos y resistentes a la presencia de agua. En este sentido, se ha estudiado la actividad de los catalizadores de Pd soportado sobre ZrO_2 en presencia de agua en el medio de reacción utilizando para ello una mezcla agua/1-butanol=1/3 en peso, equivalente a una relación molar FAL/ H_2O =1/1.

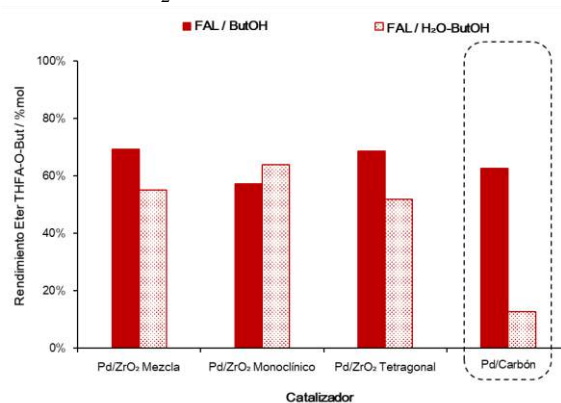


Figura 5. Rendimiento total a éteres en la eterificación-reductiva de furfural utilizando 1-butanol y H_2O /Butanol (1/3) como disolventes con catalizadores de Pd/ ZrO_2 .

Tanto en presencia como en ausencia de agua en el medio de reacción todos los catalizadores de Pd/ ZrO_2 resultaron activos alcanzando excelentes niveles de conversión de FAL incluso a tiempos cortos de reacción (≤ 6 horas); sin embargo, la presencia de agua modificó la selectividad de los catalizadores de Pd soportado sobre distintos tipos de ZrO_2 , presentando los catalizadores basados en soportes *M*- ZrO_2 y *t*- ZrO_2 una disminución de $\approx 20\%$ en su rendimiento a éteres. Por el contrario, el catalizador Pd/*m*- ZrO_2 mantuvo un excelente rendimiento a éteres $\approx 65\%$, pese a la presencia de agua.

Resultó significativo el drástico cambio en la selectividad (pérdida del rendimiento a éteres de un 50%) mostrada por el catalizador de referencia: 5%Pd/C, debido a la presencia de agua en el medio de reacción. Es probable que los sitios activos del material Pd/C que participan en la formación de los correspondientes éteres se vean afectados, ya que este catalizador alcanzó un elevado rendimiento a alcoholes ($\approx 76\%$), lo que representa un aumento de

≈40% de rendimiento a estos productos comparado con el rendimiento obtenido en ausencia de agua.

3.4. Estudio de catalizadores de Pd/ZrO₂. Efecto del tamaño del alcohol.

Las propiedades como aditivos de combustibles de los éteres furánicos y tetrahydro-furánicos, mejoran con el incremento de la cadena carbonada del alcohol utilizado². Teniendo esto en cuenta, se ha estudiado la eterificación-reductiva de FAL con diversos alcoholes primarios (*i.e.* C4 hasta C8) en presencia del catalizador Pd/M-ZrO₂.

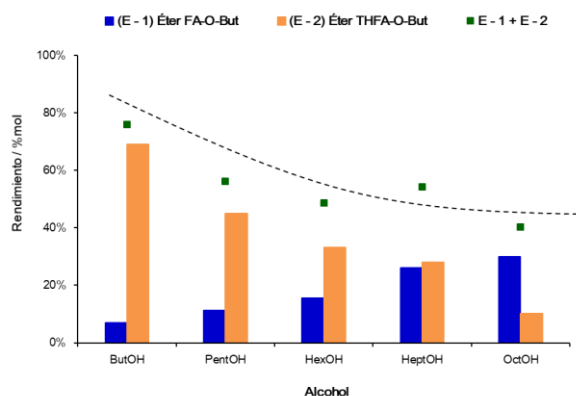


Figura 6. Rendimientos a productos de eterificación-reductiva en función del tipo de alcohol (entre C4 y C8) con el catalizador 1,9%Pd/M-ZrO₂.

Los resultados obtenidos (Figura 6) se encuentran en concordancia con las conclusiones de previos estudios, observándose que el rendimiento total a éteres (Éter 1 + Éter 2) disminuye a medida que aumenta la cadena hidrocarbonada del alcohol (desde 76% para el 1-butanol hasta el 40% para el 1-octanol, respectivamente). Estos rendimientos a éteres, y particularmente al éter hidrogenado (THFA-O-But), superan ampliamente a los obtenidos hasta el momento para alcoholes en el rango de C4-C8; siendo los primeros resultados relevantes que se reportan para la eterificación-reductiva de FAL con alcoholes con cadenas alquílicas mayores de tres átomos de carbonos.

4. Conclusiones

Los catalizadores basados en Pd (≈2%) soportado sobre óxidos metálicos aquí sintetizados resultaron activos para la conversión de furfural en distintos productos, determinando que el tipo de soporte utilizado influye sobre la distribución de los mismos. Con estos catalizadores de Pd se obtuvieron rendimientos mayoritarios a alcoholes furánicos y éteres furánicos, alcanzándose los mejores rendimientos a éteres con los catalizadores 1,9%Pd/ZrO₂ y 2,4%Pd/TiO₂.

Se comprobó que el tipo de polimorfo que presenta el ZrO₂ (*m*-, *t*- y *M*-) influye directamente sobre el rendimiento a éteres de los catalizadores

Pd/ZrO₂, alcanzando mejor rendimiento el catalizador Pd/M-ZrO₂. Además, la presencia de agua en el medio de reacción modifica el rendimiento a productos de estos catalizadores, determinándose que en presencia de agua el catalizador 2,0%Pd/m-ZrO₂ mantiene excelente rendimiento a éteres. En general, los catalizadores de Pd/ZrO₂ mantuvieron buenos rendimientos a éteres incluso en presencia de agua, mientras que el catalizador de referencia (5,0%Pd/C) mostró un drástico descenso en el rendimiento a éteres.

Finalmente, con el catalizador Pd/M-ZrO₂ se obtuvieron buenos rendimientos a éteres furánicos utilizando alcoholes con cadenas de distinto tamaño (*i.e.* C4 hasta C8), siendo este el primer reporte para la obtención de éteres con alcoholes superiores a C3^{1,14}.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al MICINN (CTQ2011-27550 y CTQ2015-67592) por la financiación recibida. M.C-S. agradece al ITQ (UPV-CSIC) por la beca pre-doctoral (FPI).

6. Referencias

- 1 V.E. Tarabanko, M.Y. Chernyak, I.L. Simakova, K.L. Kaigorodov, Y.N. Bezborodov, N.F. Orlovskaya, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, **88**, 1778–1782.
- 2 E. de Jong, T. Vijlbrief, R. Hijkoop, G.J.M. Gruter, J.C. van der Waal, *Biomass and Bioenergy*, 2012, **36**, 151–159.
- 3 US Patent 6,537,336 B2, 2003; US Patent 6,537,336 B2.
- 4 WO Patent 1,411,66 A1, 2009; WO Patent 1,411,66 A1.
- 5 J.P. Lange, E. van Der Heide, J. van Buijtenen, R. Price, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 150–166.
- 6 M.A. Keegstra, T.H.A. Peters, L. Brandsma, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 3633–3652.
- 7 US Patent 2010/0,212,218 A1, 2010; US Patent 0,212,218 A1.
- 8 M. Balakrishnan, E.R. Sacia, A. T. Bell, *Green Chem.*, 2012, **14**, 1626–1634.
- 9 ES 2,462,872 A1, ES 2,462,872 A1, 2011; ES 2,462,872 A1.
- 10 WO Patent 20144064318 A1, 2014; WO Patent 4,064,318 A1.
- 11 P. Panagiotopoulou, N. Martin, D. G. Vlachos, *Appl. Catal. A Gen.*, 2014, **480**, 17–24.
- 12 P. Panagiotopoulou, N. Martin, D.G. Vlachos, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2014, **392**, 223–228.
- 13 R. Pizzi, R.-J. van Putten, H. Brust, S. Perathoner, G. Centi, J. van der Waal, *Catalysts*, 2015, **5**, 2244–2257.
- 14 G. Gruter, E. de Jong, *Biofuels Technol.*, 2009, 11–17.

EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE FERMENTACIÓN DE BIOMASA EN LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR DURANTE EL REFORMADO CON VAPOR DE BIOETANOL

Néstor Sánchez^{a,b}, Ruth Ruiz^c, Bernay Cifuentes^{a,d}, Martha Cobo^{a,*}

^a Grupo de Energía, Materiales y Ambiente, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de La Sabana, Bogotá, Colombia

^b Doctorado en Biociencias, Facultad de Ingeniería, Universidad de La Sabana, Bogotá, Colombia

^c Grupo de Procesos Agroindustriales, Departamento de Ingeniería Agroindustrial, Universidad de La Sabana, Bogotá, Colombia

^d Grupo de Catálisis Ambiental., Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

*E-mail: martha.cobo@unisabana.edu.co

Resumen

La panela es un edulcorante obtenido del jugo de caña. Durante su clarificación se obtiene la cachaza, un residuo que puede aprovecharse para producir hidrógeno. En este trabajo se evaluó el efecto del medio de cultivo en la producción de bioetanol a partir de cachaza y su posterior transformación catalítica a hidrógeno usando un catalizador RhPt/CeO₂-SiO₂. Se evaluaron dos medios de cultivo para la producción de bioetanol. El primero fue un medio de control sin adición de nutrientes y el segundo un medio enriquecido. El bioetanol obtenido se purificó por destilación simple y se sometió a reformado con vapor a 700 °C. Ambos medios de cultivo produjeron una concentración de etanol de 4,3 % mol. Pero, el medio de control produjo un mayor contenido de alcoholes ramificados. Además, el bioetanol obtenido en el medio control generó menor rendimiento a H₂ y una rápida desactivación del catalizador. Por el contrario, la muestra de bioetanol fermentado en el medio enriquecido produjo un flujo constante de hidrógeno, sin desactivación del catalizador por 12 h. Los resultados de este estudio muestran que los productos de fermentación están ligados al medio de cultivo, y que estos afectan significativamente la producción de hidrógeno a partir de bioetanol.

Palabras clave: Catalizadores bimetalicos, Compuestos Alifáticos, Fermentación de Cachaza, Reformado con Vapor de Bioetanol.

Abstract

Panela is a local sweetener obtained from the sugar cane juice transformation. *Cachaza* is a residue obtained from the sugar cane juice clarification and it could be harnessed to produce hydrogen (H₂). In this contribution, we assessed the effect of the fermentation culture for bioethanol production and further catalytic conversion to H₂ by using RhPt/CeO₂/SiO₂ catalysts. Two cultures were employed for the bioethanol production from the *Cachaza* fermentation using *Saccharomyces cerevisiae*. The first culture was a control without nutrient supplementation and the second one was a supplemented culture. Later, samples were adjusted by simple distillation, followed by bioethanol steam reforming at 700 °C. Ethanol concentration was similar for both cultures. However, larger branched alcohols were obtained from the control culture, which promoted carbon deposition over the catalyst surface, thus decreasing H₂ yield and promoting catalyst deactivation. Bioethanol samples obtained from the supplemented culture produced lower branched alcohol content, therefore its reforming resulted in a constant H₂ flow without catalyst deactivation for 12 h. Results from this study showed that by-products fermentation profile was linked to the nutrient supplementation and its variation affected significantly the catalyst behavior during the bioethanol steam reforming for H₂ production.

Keywords: Bimetallic Catalysts, Aliphatic Compounds, Bioethanol Steam Reforming, Fermentation of *Cachaza*.

1. Introducción

La panela es un edulcorante obtenido del proceso de transformación de caña; también conocida como piloncillo, rapadura y chancaca en otras regiones de Latino América. Colombia es el segundo productor mundial y el primer consumidor per cápita de panela en el mundo [1]. Por ello, la industria panelera tiene un fuerte impacto sobre el desarrollo social y económico del país. De hecho, la agroindustria de panela es una fuente importante de empleo en Colombia, superando la demanda laboral de otros sectores agroindustriales más tecnificados como el de azúcar refinada [2].

Durante la producción de panela se generan subproductos como cachaza, residuos de poda y bagazo. Los dos últimos se utilizan como combustible para la generación de energía dentro del mismo proceso y parte de la cachaza se usa como alimento para animales o fertilizante. No obstante, la mayor parte se descarta, generando contaminación de cuerpos acuíferos, eutrofización de las aguas y el suelo, y proliferación de agentes patógenos [3].

Debido a los problemas ambientales asociados a su disposición, se han propuesto alternativas para la conversión de cachaza en productos de alto valor agregado como metano (CH_4) [4], bio-alcoholes [5] o hidrógeno (H_2) [6]. Entre ellos, el H_2 sobresale por tener un mayor contenido energético y por la posibilidad de usarlo en celdas de combustible para la generación de electricidad sin emisiones contaminantes.

La conversión catalítica de etanol a H_2 dentro de la industria de caña ha demostrado ser un proceso viable [7]. Sin embargo, la presencia de compuestos alifáticos como alcoholes de cadena larga y ramificados, ácidos orgánicos, aldehídos y ésteres en el bioetanol puede afectar considerablemente el desempeño del catalizador durante el proceso. Por ello, algunos autores han evaluado el efecto de estos compuestos a partir de mezclas sintéticas [8] o muestras de bioetanol obtenida mediante procesos de fermentación de medios sintéticos [9]. Sin embargo, la evaluación del impacto de estos compuestos presentes en el bioetanol obtenido a partir de residuos agroindustriales aun es escasa.

Le Valant et al. [8, 10] asociaron la presencia de alcoholes ramificados como el 3-metil-1-butanol (3M1B) y 2-metil-1-propanol (2M1P), ácido acético y acetato de etilo en concentraciones cercanas al 1 % v/v, con bajo desempeño en la reacción de reformado con vapor de etanol empleando catalizadores ácidos de Rh-MgAl₂O₄. Por el contrario, Vargas et al. [11] evaluaron la

producción de H_2 a partir de bioetanol de caña de azúcar (relación molar agua:etanol=5,95:1) con un catalizador Ce₂Zr_{1,5}Co_{0,5}O_{8,8} a 540 °C y 26,000 h⁻¹. Ellos encontraron rendimientos a H_2 similares cuando compararon el bioetanol con una muestra sintética de etanol/agua (relación molar agua:etanol=6:1), pero no analizaron la presencia de subproductos en el bioetanol real.

Estudios previos en nuestro laboratorio mostraron que si la concentración de subproductos es inferior a 1000 ppm y se emplea un catalizador básico como RhPt/CeO₂, se puede favorecer la producción de H_2 debido a las reacciones de deshidrogenación que tienen lugar en la superficie del catalizador [9]. De esta manera, la concentración y el tipo de subproductos en el bioetanol se puede controlar por la adición de nutrientes apropiados durante la fermentación. Sánchez et al. [5] evaluaron el efecto de un medio de cultivo con adición de sulfato de amonio en diferentes concentraciones, encontrando que la adición de esta sal permite disminuir la formación de algunos subproductos de manera significativa.

Por otro lado, recientemente se reportó que el RhPt/CeO₂/SiO₂ puede generar un 30% más de H_2 que el catalizador RhPt/CeO₂ en muestras sintéticas etanol/agua, debido a la habilidad del SiO₂ para interactuar con las especies OH⁻ y H⁺ que favorecen la descomposición del agua [12].

Así, el objetivo de este trabajo fue evaluar el desempeño del nuevo catalizador RhPt/CeO₂-SiO₂ en la producción de H_2 obtenido a partir de la conversión catalítica de muestras de bioetanol, producidas mediante la fermentación de cachaza residual de la industria de panela. Para ello, se evaluaron dos medios diferentes de fermentación para producir bioetanol y controlar la presencia de subproductos: uno enriquecido con nutrientes y otro sin enriquecer. Las muestras de bioetanol se pretrataron por destilación simple y se sometieron a pruebas de estabilidad en el reformado con vapor de bioetanol a 700 °C. Finalmente, se evaluó la formación de depósitos carbonosos en el catalizador por análisis termogravimétrico (TGA).

2. Experimental

2.1 Recolección de las muestras

Las muestras de cachaza se obtuvieron de trapiches aledaños a la ciudad de Ibagué, Colombia (4 26'0''N: 75 14'0'' O). Las muestras se conservaron a 0 °C. La Tabla 1 muestra la composición de la cachaza.

Tabla 1. Caracterización de la cachaza. Resultados en %p/p. S.T: Sólidos totales.

| Parámetro | Valor |
|-------------------------|--------------------|
| Humedad | 69,41 ± 0,09 % |
| Sólidos Totales (S.T) | 30,59 ± 0,31 % |
| Sólidos Volátiles (S.V) | 84,29 ± 2,75 % S.T |
| Cenizas | 7,09 ± 1,10 % S.T |
| Carbono Fijo | 7,93 ± 2,33 % S.T |
| Grasas | 11,58 ± 1,0 % S.T |
| Carbohidratos | 50,81 ± 1,3 % S.T |

2.2 Producción de bioetanol

La cachaza se hidrolizó a 130 °C durante 1 h en autoclave. Posteriormente, la muestra se filtró para eliminar el material insoluble que pudiera afectar la fermentación. La cachaza filtrada se suplementó con extracto de levadura, peptona, sulfato de magnesio heptahidratado (MgSO₄·7H₂O), fosfato de calcio (Ca₃PO₄) y sulfato de amonio ((NH₄)₂SO₄). El medio se esterilizó y se fermentó empleando levadura comercial *Saccharomyces cerevisiae* (Fermentis, Ethanol Red®). El proceso de fermentación se llevó a cabo en un Erlenmeyer de 1 L con un volumen de medio de cultivo de 400 mL y un volumen de inóculo del 10%, el cual se preparó de acuerdo con lo reportado en [5,9]. La fermentación se llevó a cabo a 30 °C y 200 rpm en una incubadora (Innova 42, Brunswick, Alemania). Se empleó un medio de cultivo sin adición de nutrientes como control de la fermentación de cachaza.

Las muestras fermentadas se sometieron a un proceso de destilación simple en un rotoevaporador (Heidolph, Alemania) hasta lograr una relación molar agua:etanol de 3:1.

Los productos de fermentación y de purificación se cuantificaron en un cromatógrafo de gases Clarus 580® (Perkin Elmer, USA) con una columna Elite Wax de 60 m y diámetro interno de 0,32 mm acoplada a un detector de ionización de flama (FID).

2.3 Producción de hidrógeno

2.3.1 Preparación del catalizador

El catalizador RhPt/CeO₂-SiO₂ se preparó de acuerdo a lo reportado en [12]. Inicialmente, el soporte de CeO₂-SiO₂ se obtuvo de una solución acuosa de Ce(NO₃)₃·6H₂O (99.5%, Alfa Aesar, USA) y SiO₂ (Merck, Alemania), con una relación molar Ce/Si de 2. El soporte se secó a 105 °C durante 24 h y se calcinó en mufla a 500 °C durante 4 h. Posteriormente, el Rh y el Pt se soportaron por el método de impregnación húmeda incipiente, usando soluciones acuosas de cloruro de rodio (III)

hidratado (RhCl₃·H₂O) (Aldrich Chem. Co., USA) y ácido cloroplátmico hexahidratado H₂PtCl₆·6H₂O (Aldrich Chem. Co., USA). La carga total de metal activo metal (Rh + Pt) se fijó en 0,8% en peso, con una relación Rh:Pt de 1:1. La mezcla resultante se secó a 105 °C durante 24 h, se calcinó en mufla a 700 °C durante 2 h y se tamizó, asegurando tamaños de partícula <177 µm.

2.3.2 Prueba catalítica

El reformado con vapor del bioetanol se llevó a cabo en un reactor de lecho empacado (D.I = 12 mm) con 50 mg del catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂ y 250 mg de cuarzo como diluyente. El catalizador se redujo *in-situ* con una mezcla de 8% H₂:N₂ a 700 °C durante 1 h. El reformado se realizó con una velocidad de alimentación del gas (GHSV) de 63,500 h⁻¹ para evitar efectos de transferencia de masa en el sistema.

La alimentación al reactor consistió en 0,03 mL/min de bioetanol diluidos en argón hasta alcanzar una concentración molar de etanol de 1.8%. Las pruebas catalíticas se realizaron por un periodo de 12 h para cada una de las muestras de bioetanol. Los productos de reacción como el monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), H₂, CH₄, etileno, etanol fueron cuantificados en línea empleando un cromatógrafo de gases Clarus (Perkin Elmer, USA) con una columna Innowax de 30 m y diámetro interno de 0,53 mm conectada a un detector FID y una columna Carboxen 1010 de 30 m y diámetro interno de 0,53 mm conectada a un detector de conductividad térmica (TCD).

La conversión de etanol y el rendimiento de los productos de reacción se estimaron de acuerdo con las ecuaciones 1 y 2, respectivamente.

$$X = \frac{F_{\text{EtOH}}^E - F_{\text{EtOH}}^S}{F_{\text{EtOH}}^E} \quad (1)$$

$$Y = \frac{F_i^S}{F_{\text{EtOH}}^E} \quad (2)$$

Donde F_{EtOH}^E es el flujo de etanol a la entrada del proceso de reformado, F_{EtOH}^S es el flujo de etanol a la salida del reformado y F_i^S es el flujo del producto de reacción i a la salida del proceso de reformado.

2.3.3 Caracterización del catalizador

La posible formación de depósitos de carbono sobre el catalizador se evaluó por TGA. Cada muestra (~20 mg) se desgasificó previamente con N₂ (150 mL/min) a 105 °C durante 1 h. Luego, la muestra se calentó de 30 °C hasta 1000 °C con aire seco (5 °C/min, 150 mL/min).

3. Resultados y discusión

Inicialmente, se determinó el efecto del medio de cultivo en la producción de etanol y la distribución de subproductos en la fermentación, lo cual podría tener una incidencia significativa en el desempeño del catalizador durante el reformado con vapor de bioetanol. A continuación, se muestran estos resultados.

3.1 Distribución de productos de fermentación en el bioetanol

La generación de compuestos alifáticos durante la fermentación de biomásas se puede controlar mediante la adición de nutrientes al medio de cultivo, lo que altera el metabolismo de la levadura [5]. La Tabla 2 reporta la distribución de productos obtenidos con un medio de cultivo enriquecido y un control sin nutrientes. A pesar de que la concentración de etanol fue similar en ambos medios de cultivo (4,3 %mol), se identificó una variación importante en la distribución de compuestos como acetato de etilo, 1-propanol, 2M1P, 3M1B, ácido acético y glicerol, los cuales se han asociado a cambios en la actividad y selectividad del catalizador en el reformado de bioetanol [9, 11].

Tabla 2. Perfil de productos de fermentación de cachaza.

| Componente | Control | Enriquecida |
|---------------------------|---------|-------------|
| Etanol (mol%) | 4,36 | 4,35 |
| Acetato de etilo (mg/L) | 33,56 | 14,69 |
| 1-propanol (mg/L) | 23,39 | 43,78 |
| 2M1P (mg/L) | 150,73 | 98,35 |
| 3M1B (mg/L) | 434,69 | 228,41 |
| Ácido acético (mg/L) | 581,60 | 982,10 |
| Glicerol (mg/L) | 2641,40 | 3208,80 |
| Total subproductos (mg/L) | 3865,37 | 4576,13 |

El medio enriquecido con nutrientes presentó mayor cantidad de subproductos (4576 mg/L), al promover la formación de 1-propanol, ácido acético y glicerol; mientras que disminuyó la producción de alcoholes ramificados (i.e., 2M1P, 3M1B) y acetato de etilo. Glicerol fue el subproducto presente en mayor concentración en ambos medios, y su producción está relacionada con el aumento de la presión osmótica en el medio, pues el glicerol actúa como un osmoprotector para la levadura. Por lo tanto, un mayor contenido de nutrientes en el medio enriquecido pudo generar un mayor contenido de glicerol [13, 14].

En cuanto a la formación de los alcoholes

ramificados, su disminución en el medio enriquecido podría asociarse a la presencia de fuentes de nitrógeno en el medio de cultivo [5]. Asimismo, la presencia de 2M1P y 3M1B está asociada a la ruta de formación y/o degradación de aminoácidos. La adición de fuentes inorgánicas de nitrógeno como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ puede reducir la producción de 2M1P y 3M1B, pues su formación está ligada a la ruta metabólica de Ehrlich [9].

Con el objetivo de aumentar la concentración de etanol en el bioetanol y eliminar algunos subproductos pesados y nutrientes de fermentación, las muestras de bioetanol de cachaza se sometieron a un proceso de destilación simple en rotoevaporador. La Tabla 3 muestra la composición del bioetanol después de este proceso. La concentración de etanol aumentó hasta 25 y 27 %mol para las muestras control y enriquecida, respectivamente, que se corresponde con relaciones agua:etanol de 3:1 y 2,7:1. La relación estequiométrica de ambos reactivos en el reformado de bioetanol es 3:1, por lo que es necesario asegurar una relación mínima cercana a este valor.

Tabla 3. Perfil de productos luego de la destilación de bioetanol.

| Componente | Control | Enriquecido |
|---------------------------|---------|-------------|
| Etanol (% mol) | 24,9 | 27,3 |
| Acetato de etilo (mg/L) | 513,0 | 168,1 |
| 1-propanol (mg/L) | 383,1 | 453,7 |
| 2M1P (mg/L) | 1119,2 | 776,9 |
| 3M1B (mg/L) | 3489,4 | 2029,3 |
| Ácido acético (mg/L) | 0,0 | 0,0 |
| Glicerol (mg/L) | 0,0 | 0,0 |
| Total subproductos (mg/L) | 5504,7 | 3428,0 |

Debido a que la mayor cantidad de subproductos en el bioetanol obtenido luego de fermentación en el medio enriquecido eran más pesados que el etanol (Tabla 2), esta muestra disminuyó de manera importante su cantidad de subproductos luego de la destilación simple (Tabla 3). El contenido de subproductos fue 38,4% menor en la muestra de bioetanol obtenido con el medio de cultivo enriquecido comparado con el medio control, debido a que se logra remover completamente el ácido acético y el glicerol. Además, en la muestra de bioetanol obtenido en el medio control se tiene una mayor concentración de alcoholes ramificados (4608 mg/L), 35% más que los presentes en el medio enriquecido. Estos

compuestos podrían tener un impacto negativo en la actividad del catalizador durante el reformado con vapor de etanol.

3.2 Producción de hidrógeno (H₂) por reformado con vapor de bioetanol

La Figura 1 muestra la distribución de productos obtenida en la producción de H₂ a partir de reformado con vapor de las muestras de bioetanol detalladas en la Tabla 3. La muestra de bioetanol obtenido en un medio de cultivo enriquecido muestra mayor producción de H₂ (3.6 ± 0.2 moles de H₂ por mol de etanol) en comparación con la muestra control (< 2.5 moles de H₂ por mol de etanol). Sin embargo, el rendimiento a H₂ fue menor que lo reportado para el reformado con vapor de etanol usando mezclas sintéticas etanol-agua. Cifuentes et al. [12] reportaron un rendimiento de 5,2 mol H₂ por mol de etanol para el reformado de una mezcla agua/etanol con relación molar 3:1, usando el mismo catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂.

Estos resultados muestran que, a pesar de que los subproductos presentes en el bioetanol redujeron el rendimiento del catalizador en el reformado, algunos subproductos son más dañinos que otros. La actividad catalítica en la muestra control disminuyó rápidamente después de 6 h de operación, mientras que la muestra enriquecida no mostró desactivación durante 12 h de reacción. De esta manera, los alcoholes ramificados como 3MIP y 3MIP mostraron ser altamente perjudiciales, envenenando rápidamente el catalizador. Se ha reportado que este tipo de compuestos puede formar carbocationes estables sobre sitios ácidos del catalizador, con posterior formación de compuestos carbonosos [11]. Asimismo, se ha observado que el ácido acético y el acetato de etilo promueven la formación de depósitos de carbono en catalizadores ácidos como Ni/Al₂O₃ [15].

La deposición de residuos carbonosos en este estudio se evaluó por TGA, donde la cantidad de compuestos depositados en la superficie del catalizador fue casi el doble en la muestra control (64,5 mg carbon/g_{cat} h) que en la muestra de bioetanol obtenido en el medio de cultivo enriquecido (38,1 mg carbon/g_{cat} h). Es decir que la pérdida de actividad observada en la muestra control (Figura 1b) podría estar relacionada, entre otras causas, con la formación de compuestos carbonosos sobre la superficie del catalizador, por la deshidratación de los alcoholes ramificados [12].

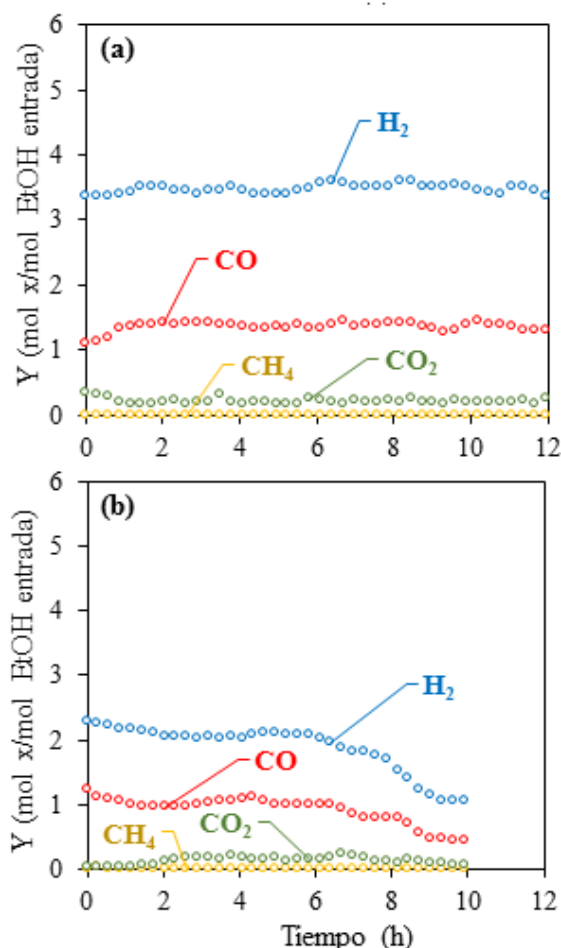


Figura 1. Distribución de productos de reacción (H₂, CO, CO₂ y CH₄) durante el reformado con vapor de bioetanol obtenido en medio de fermentación (a) enriquecido y (b) control; en función del tiempo de reacción (h) usando un catalizador de RhPt/CeO₂-SiO₂. Condiciones de reacción: 700 °C, tiempo espacial=63,500 h⁻¹ y 50 mg de catalizador.

Así, la formación de estos compuestos, altamente perjudiciales para la estabilidad del catalizador, se puede controlar mediante el uso de fuentes de nitrógeno apropiadas en la fermentación de cachaza [5]. En este caso, el uso de sulfato de amonio como fuente adicional promovió la disminución de estos compuestos, favoreciendo la estabilidad del catalizador; pues se logra mantener la producción de H₂ estable durante un periodo de 12 h, contrario a lo observado con el medio sin adición de nutrientes.

De esta manera, a pesar de que se observó una disminución en la producción de H₂ cuando se usó bioetanol obtenido de residuos agroindustriales, en este estudio se demostró que es posible producir H₂ de forma continua a partir del reformado de vapor de bioetanol usando un catalizador de RhPt/CeO₂/SiO₂, siempre y cuando se controle la etapa de fermentación de bioetanol.

4. Conclusiones

En este trabajo se evaluó la producción de H₂ a partir de bioetanol obtenido de dos medios de fermentación de cachaza. De este estudio se puede concluir que el medio de cultivo juega un papel muy importante en los procesos de reformado, pues durante esta etapa se controla la formación de alcoholes ramificados que afectan considerablemente el desempeño de la reacción catalítica. Una mayor concentración de estos compuestos en el bioetanol promueve la baja actividad y estabilidad del catalizador RhPt/CeO₂/SiO₂ en el reformado de bioetanol para la producción de H₂. Este efecto negativo puede estar asociado con los depósitos de carbono formados en la superficie del catalizador; debido a la posible deshidratación de los alcoholes superiores en los sitios ácidos del catalizador.

Sin embargo, se evidenció que la producción de H₂ es estable por un periodo de 12 h en el reformado con vapor de bioetanol producido por fermentación de cachaza en un medio enriquecido, donde la concentración de estos compuestos fue menor. Así, se obtuvo una producción de H₂ de 3.6 moles de H₂ por mol de etanol de manera estable durante 12 h de reacción.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias (Fondo Francisco José de Caldas) y la Universidad de La Sabana por la financiación a través del proyecto ING-163 (Contrato de Colciencias 174-2016). Néstor Sánchez agradece a Colciencias por la beca de Doctorado (Convocatoria 727).

6. Referencias

- [1] S. Mosquera, J. Carrera, H. Villada. *Facultad de Ciencias Agropecuarias*, 5 (2007) 17.
- [2] J. Orjuela, I. Huertas, J. Figueroa, D. Kalenatic, K. Kadena. *Ingeniería*, 16 (2011) 6.
- [3] P.A. Ochoa, J.E. Cabello, A. Sagatsume, L. Hens, C. Vandecasteele, *Waste Biomass Valorization*. 1 (2010) 407.
- [4] L.M. López-González, I.P. Reyes, J. Dewulf, J. Budde, M. Heiermann, H. Vervaeren, *Bioresource Technology*. 169 (2014) 284.
- [5] N. Sanchez, R.Y. Ruiz, N. Infante, M. Cobo. *Energies*, 10 (2017) 2112.
- [6] B. Radjaram, R. Saravanane, *Bioresource Technology*. 102 (2011) 2773.
- [7] J. Silveira, V. Martinelli, L. Vane, J.C. Freire, R.A. Zanzi, C.E. Tuna, W. Lamas, R.F. Silva. *Applied Thermal Engineering*, 71 (2014) 101.

- [8] A. Le Valant, A. Garron, N. Bion, D. Duprez, F. Epron. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 311.
- [9] N. Sanchez, R.Y. Ruiz, B. Cifuentes, M. Cobo. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 5640.
- [10] A. Le Valant, F. Can, N. Bion, D. Duprez, F. Epron. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25 (2010) 5015.
- [11] J.C. Vargas, S. Libs, A.C. Roger, A. Kiennemann. *Catalysis Today*, 107 (2005) 417.
- [12] B. Cifuentes, M. Hernández, S. Monsalve, M. Cobo. *Applied Catalysis A*, 523 (2016) 283.
- [13] M. Bely, A. Rinaldi, D. Dubourdieu. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 96 (2003) 507.
- [14] P. Puligundla, D. Smogrovioca, V.S.R. Obulam, S. Ko. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 38 (2011) 1113.
- [15] X. Hu, G. Lu. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 376.

INFLUENCIA DEL AGUA EN LA REACCIÓN DE FISCHER TROPSCH: ESTUDIO OPERANDO A PRESIONES MODERADAS

Luis F. Bobadilla, Elena Jiménez Barrera, Francisca Romero-Sarria*, José A. Odriozola

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla CSIC, Av. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla (Spain)

**E-mail: francisca@us.es*

Resumen

A pesar de que la reacción de Fischer Tropsch es conocida desde hace mucho tiempo, algunos detalles relativos a su mecanismo no están completamente claros. Uno de ellos, es el papel que juega el agua, tanto la producida en la propia reacción como la añadida a la mezcla CO+H₂, sobre la conversión de CO y la distribución de productos. Por ello, en este trabajo se ha llevado a cabo el estudio de esta reacción (H₂/CO=2 y 200°C) en un equipo *operando* DRIFTS/MS capaz de trabajar a presiones moderadas usando un catalizador modelo de rutenio (5% en peso) soportado sobre una alúmina comercial. Paralelamente a la evolución de las especies en superficie, en la corriente de salida se ha seguido mediante espectrometría de masas (MS) la evolución del CO, CO₂, metano, agua y las masas 29 y 39, como representativas de las fracciones C₂₊ y C₃₊ de los hidrocarburos formados.

Se ha analizado la influencia del aumento de la presión y de la adición de un 13% de agua al flujo reactivo. Los resultados indican que el aumento de la presión favorece la adsorción de los reactivos, así como la formación de hidrocarburos de cadena más larga (C₃₊). Igualmente, la adición de agua al flujo de entrada a la celda-reactor a 5 bar de presión, hace aumentar la relación CH₂/CH₃ de las especies en superficie, sugiriendo que el agua favorece las reacciones de crecimiento de la cadena. Sin embargo, en los gases a la salida de la celda, se detecta una cantidad menor de los hidrocarburos de cadena más larga (C₃₊) que en condiciones secas. Este hecho, nos lleva a pensar que en presencia de altas concentraciones de agua, la difusión de los productos de reacción en los poros podría verse limitada. Cuando se lleva a cabo la reacción con un catalizador con las mismas propiedades que el anterior, pero con un volumen de poro mucho mayor, no se observa este efecto, y la señal de hidrocarburos C₃₊ es mayor que en el caso anterior, lo que apunta nuevamente a una difusión limitada de los productos de reacción en presencia de altas cantidades de agua.

Palabras clave: Fischer-Tropsch synthesis (FTS); operando DRIFTS-MS; efecto del agua

Abstract

The Fischer Tropsch reaction is known long time ago. However, some aspects about the reaction mechanism such as the influence of water (produced in the reaction or added to the CO+H₂ mixture) on the CO conversion and products distribution remain unclear. In this work, an operando DRIFTS/MS study at moderated pressures of this reaction has been carried out (H₂/CO=2 y 200°C) using an alumina-supported ruthenium (5 wt.%) as a model catalyst. Simultaneously to the surface species evolution, signals corresponding to CO, CO₂, methane, water, and the masses 29 and 39 as representative of C₂₊ and C₃₊ fractions, have been analyzed in the reactor output stream.

The influence of both the pressure increase and the presence of water (13%) in the reactive flow have been studied. Results indicate that at high pressures, the CO and H₂ adsorptions as well as the production of C₃₊ hydrocarbons are favored. Similarly, the addition of water to the inlet flow results in a higher CH₂/CH₃ ratio (analysis of surface species) suggesting that water favors the growth chain reactions. However, in the outflow, the signal of C₃₊ is lower than that obtained in dry conditions. This is, surface species grow, but long-chain hydrocarbons are not detected in the reactor outlet stream. Therefore, one can think about a products desorption limited by the water filling the pores of the solid. If a catalyst with a high pore volume is used in similar conditions, the signal 39 intensity increase, newly suggesting that water addition may limit the products diffusion into the pores.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis (FTS); operando DRIFTS-MS; water effect

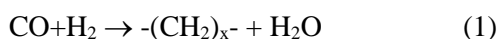
1. Introducción

El modelo energético actual basado en combustibles fósiles trae como consecuencia la generación de importantes problemas medioambientales. Este hecho, ha motivado la modificación de la normativa al respecto de manera que se impone a los diferentes países una disminución de las emisiones asociadas al uso de este tipo de combustibles [1]. Además, las limitadas reservas de los mismos, hacen que se platee la búsqueda de nuevas fuentes de energía más respetuosas con el medioambiente, capaces de suplir la demanda energética de la sociedad actual.

En este marco, la reacción de Fischer Tropsch está recibiendo una atención especial dado que permite la obtención de hidrocarburos líquidos a partir de mezclas de CO e hidrógeno (gas de síntesis) que pueden proceder de fuentes renovables como la biomasa [2]. Además, cuenta con la ventaja de que los hidrocarburos obtenidos mediante este proceso presentan propiedades similares a los procedentes del petróleo, por lo que su utilización (e implantación) no supondría una profunda modificación de los motores empleados en la actualidad [3].

A pesar de que esta reacción se conoce desde 1920, el estudio de la misma ha pasado por altibajos relacionados con las fluctuaciones del precio del crudo a lo largo de la historia. La consecuencia es que algunos aspectos relacionados con el mecanismo de la reacción no están completamente definidos [4, 5, 6]. El conocimiento de estos aspectos es fundamental para la puesta a punto de un proceso para la obtención de combustibles líquidos económicamente viable, capaz de competir con los hidrocarburos procedentes del crudo, donde se usa una tecnología mucho más madura.

La reacción de Fischer Tropsch se puede representar, de una manera general por la siguiente ecuación:



Se trata de un proceso exotérmico que se da a presiones elevadas y necesita el uso de un catalizador. Algunos autores la han definido como una reacción de polimerización en la que los monómeros se generan "in situ" en la superficie del catalizador. Hay un acuerdo general sobre el hecho de que se trata de una reacción en cadena con las siguientes etapas: etapa de iniciación en la que se disocia el CO y se forman especies CH_x por hidrogenación, etapa de propagación donde se forman las especies $\text{CH}_x\text{-CH}_x$ y por último, la etapa de terminación y desorción de los hidrocarburos

formados. Sin embargo, se han propuesto diferentes mecanismos, siendo los tradicionales el mecanismo del carburo, del hidroxicarbeno y el de inserción de CO, aunque ninguno de ellos explica en su totalidad la distribución de productos y la influencia de distintas variables de operación en la síntesis de Fischer Tropsch (FTS) [7, 8, 9].

Especialmente importante es la determinación del efecto del agua en la reacción. En diferentes trabajos se ha analizado el efecto de la misma, tanto la procedente de la propia reacción como la añadida al flujo reactivo. Estos trabajos ponen de manifiesto que su influencia depende de la naturaleza del soporte catalítico, del método de preparación o de la fase activa usada [10]. Así por ejemplo, se ha observado que la adición de ciertas cantidades de agua al flujo de reacción mejora la selectividad a C_{5+} (fracción líquida) y en muchos casos, la conversión de CO, tanto en catalizadores de Co como de Ru [11, 12]. Sin embargo, en otros casos se ha detectado una disminución de la conversión de CO y de la selectividad hacia hidrocarburos de cadena larga en presencia de agua, e incluso se ha atribuido a ella la desactivación de los catalizadores en condiciones de reacción debido a la oxidación de la fase activa (Co, Fe) [13, 14, 15]. Las explicaciones que se han dado a estos hechos son distintas. Algunos autores explican el efecto positivo del agua argumentando que es una fuente de hidrógeno y que participa en el mecanismo de reacción, mientras que el efecto negativo observado en algunos casos, se ha atribuido limitaciones difusionales de los reactivos dentro de los poros llenos de agua del sólido [13, 16, 17].

Con objeto de aclarar alguno de estos aspectos, se ha llevado a cabo un estudio *operando* de la reacción, comparando los resultados obtenidos cuando se alimenta a la celda-reactor una mezcla seca ($\text{CO} + \text{H}_2$) y cuando se añade un 13% H_2O al flujo de entrada. En el equipo operando se analiza la superficie del catalizador en condiciones de reacción ($\text{H}_2/\text{CO}=2$, 200°C , 5 bar) mediante espectroscopía infrarroja en una celda DRIFTS, y la corriente de salida de la misma se lleva a un espectrómetro de masas (DRIFTS/MS). Este estudio se ha llevado a cabo con un catalizador "modelo" de Ru soportado sobre una alúmina comercial.

El estudio se ha completado analizando un catalizador con propiedades similares (carga metálica, tamaño de partícula) pero cuyo soporte presenta un volumen de poro mayor que el comercial.

En este trabajo se ha elegido el rutenio debido a

su alta actividad y resistencia a la oxidación por agua, lo que nos permitirá estudiar la reacción minimizando el efecto de la desactivación del catalizador por oxidación de la fase activa.

Tenemos que aclarar que debido a la diferencia entre las condiciones de operación reales y las usadas en nuestro equipo, ni la conversión de CO ni la distribución de productos serán iguales a las obtenidas en un reactor de lecho fijo convencional. Sin embargo, las especies superficiales y las tendencias observadas serán del mismo tipo, por lo que los resultados obtenidos son extrapolables a condiciones reales y aportan información acerca de aspectos del mecanismo de esta reacción.

2. Experimental

2.1. Síntesis y caracterización

El catalizador estudiado se ha preparado mediante el método de impregnación húmeda de una alúmina comercial (SASOL) con una disolución de nitrosilnitrato de rutenio, $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, Johnson Matthey, 14.32%, CAS Number 34513-98-9. Se usó la cantidad de precursor necesaria para obtener una carga de rutenio de un 5%. El exceso de disolvente se eliminó en rotavapor y el sólido obtenido se secó a 100°C durante 2 horas. Seguidamente, el sólido se calcinó a 400°C (10°C/min) durante 3 horas.

El catalizador se ha caracterizado mediante adsorción de N_2 , DRX, TPR y microscopía electrónica de transmisión. Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno se midieron a la temperatura del nitrógeno líquido (77K) en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Las propiedades texturales se estudiaron usando los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barret-Joyner-Halenda. Inicialmente, la muestra se desgasificó durante 2 horas a 150°C en vacío.

La difracción de rayos X se llevó a cabo usando un difractómetro X'Pert Pro PANalytical con radiación $\text{Cu K}\alpha$ (40 mA, 45 kV) en un rango de 2θ comprendido entre 10-80°.

El perfil de reducción a temperatura programada (TPR) se obtuvo usando un flujo total de 50 mL min^{-1} y 50 mg de muestra. La temperatura se aumentó hasta 900°C a 10°C/min. Se usó un reactor convencional de cuarzo acoplado a un detector de conductividad térmica (TCD). El agua producida se retuvo en una trampa con zeolita 13X. Para el análisis cuantitativo el equipo se calibró con CuO (Strem Chemicals, 99.999%).

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo en un microscopio

Phillips CM200 a 200kV.

2.2. Estudios *operando*

Los estudios *operando* DRIFTS/MS se llevaron a cabo en un equipo construido para tal propósito en el que se ha instalado un regulador de presión para llevar a cabo reacciones a presiones mayores que la atmosférica. Este equipo consta de un sistema de controladores de flujo másico y mezcladores que permiten preparar las corrientes usadas tanto en la activación del catalizador (H_2/Ar) como en la reacción ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{Ar}$). Además, dispone de una bomba de inyección de líquidos que permite incorporar agua en la concentración deseada a la corriente reactiva ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$). La corriente de reacción se hace pasar por una celda DRIFTS (HARRICK HVC-DRP-4) donde se encuentra el catalizador en forma de polvo. Esta celda se encuentra colocada en el compartimento de medida de un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier THERMO FISHER-NICOLET iS-50 equipado con una fuente infrarroja estándar (9600-50 cm^{-1}), con divisor de haz de Ge/KBr , una óptica encapsulada de KBr y un detector MCT de tipo A. La corriente de salida de la celda se analiza mediante espectrometría de masas. Durante la activación se usa un flujo total de 50 mL/min con un 5% de H_2 , y durante la reacción, el flujo total es de 100 mL/min, la relación $\text{H}_2/\text{CO}=1$, la presión 5 bar y la temperatura 200°C.

En el caso de las experiencias con agua, la concentración de la misma es de un 13%. Este montaje permite correlacionar los datos de selectividad a distintos productos con las modificaciones detectadas en la superficie del catalizador.

3. Resultados y discusión

El catalizador preparado se caracterizó mediante adsorción de N_2 , difracción de rayos X, TPR, y microscopía electrónica. Se obtuvo que el catalizador preparado presenta una superficie específica de 173 m^2/g , un volumen de poro de 0.4 cm^3/g y un diámetro de poro de 7 nm.

El perfil de TPR del sólido indica que el rutenio se reduce por debajo de 200°C (figura 1).

El análisis mediante difracción de rayos X del sólido calcinado muestra los picos correspondientes a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ soporte (JCPDS 002-1420) y al RuO_2 (JPS 00-021-1172). Tras la reducción del sólido en corriente de hidrógeno a 400°C durante 3 horas, se detectan los picos

debidos a la fase metálica (00-006-0663) (figura 2).

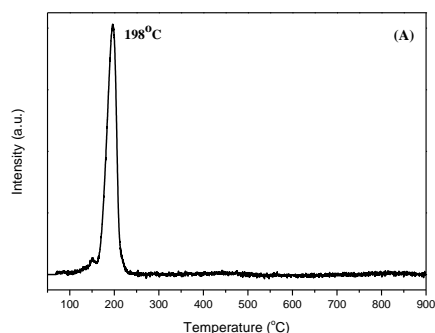


Figura 1. Perfil de TPR del sólido sintetizado

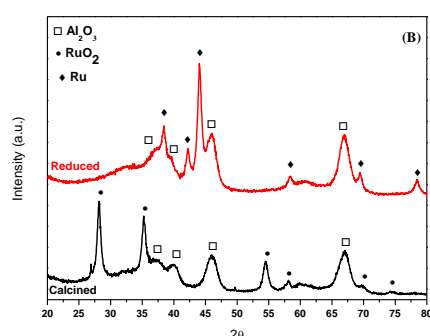


Figura 2. Difractogramas del catalizador calcinado y tras su reducción

El análisis mediante la ecuación de Scherrer del pico de (110) del rutenio metálico permite estimar el tamaño de partícula del mismo en 12.4 nm, próximo al valor obtenido mediante análisis TEM (10.6 nm). Con estos datos, la dispersión metálica estimada usando la ecuación (2) es de un 13% [18].

$$D = \frac{6M}{\sigma \rho N_A d_m} \quad (2)$$

Donde M es la masa atómica del rutenio, ρ la densidad, σ la superficie atómica, N_A el número de Avogadro y d_m , el diámetro de la partícula de rutenio.

Los espectros IR del catalizador en condiciones de reacción permiten detectar el CO en fase gas (ocupando el volumen de la celda), carbonilos lineales de rutenio metálico así como el crecimiento de bandas en la región 3000-2800 cm^{-1} que demuestran la formación de enlaces C-H con el tiempo de reacción. Un ejemplo se muestra en la figura 3. En todos los casos se observa que con el tiempo de reacción se da un desplazamiento de la banda de carbonilos hacia menores frecuencias, hecho que se ha atribuido, basándose en la bibliografía y en experiencias previas llevadas a cabo en un sistema de vacío convencional, a la adsorción del hidrógeno sobre la superficie del

sólido [19].

Además de las especies mostradas en la figura 3, se observa el crecimiento de bandas atribuidas a formiatos, y la disminución de las bandas atribuidas a hidroxilos de la alúmina. Las intensidades de estas bandas, así como la evolución de las señales medidas por espectrometría de masas en la corriente de salida del reactor, varían en función de las condiciones de operación.

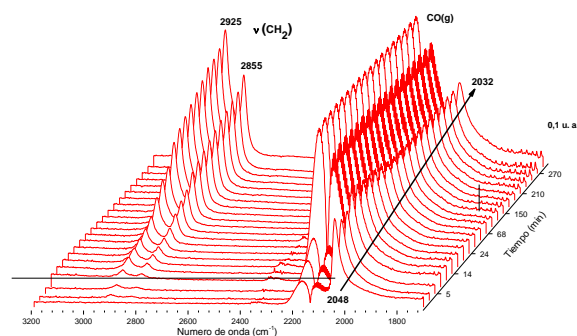


Figura 3. Evolución de los espectros de la superficie con el tiempo de reacción ($\text{H}_2/\text{CO}=2$; 200°C).

Un parámetro interesante a analizar es la relación CH_2/CH_3 , obtenida dividiendo el valor de la altura de banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{C-H})$ de grupos CH_2 y de grupos CH_3 , proporcional a la cantidad de grupos CH_2 por cada grupo CH_3 en la superficie. Es decir, que esta relación puede informar acerca del crecimiento de las cadenas hidrocarbonadas en superficies en diferentes condiciones de reacción.

En espectrometría de masas se ha seguido la evolución de CO, CO_2 , agua, metano y las masas 29 y 39, tomadas como representativas de las fracciones C_{2+} y C_{3+} de hidrocarburos gaseosos.

A continuación, se detallan las diferencias más notables encontradas cuando se aumenta la presión de trabajo y se añade agua al flujo de entrada a la celda-reactor.

3.1. Efecto de la presión

Para determinar el efecto de la presión, se han comparado experiencias llevadas a cabo a presión atmosférica y 5 bar, manteniendo constante las demás condiciones de operación (H_2/CO , temperatura, flujo de reacción). En superficie se observa que cuando se trabaja a presiones más elevadas, las intensidades de las bandas correspondientes a especies superficiales son mayores, lo que indica que la adsorción de

reactivos se ve favorecida (no mostrado).

Respecto al análisis de la fase gas, en la figura 4 se compara la evolución de las señales características de metano, agua, C₂₊ y C₃₊, en estas experiencias. Como se puede apreciar, el aumento de la presión de trabajo no provoca cambios significativos en la señal de metano, pero favorece la producción de hidrocarburos (C₂₊ y C₃₊). La mayor intensidad de la señal de agua (producto de la reacción FT) es también más importante cuando se trabaja a una presión más alta, indicando una mayor conversión de la mezcla inicial. Podemos por tanto decir que un aumento de presión favorece la conversión y las reacciones de crecimiento de la cadena.

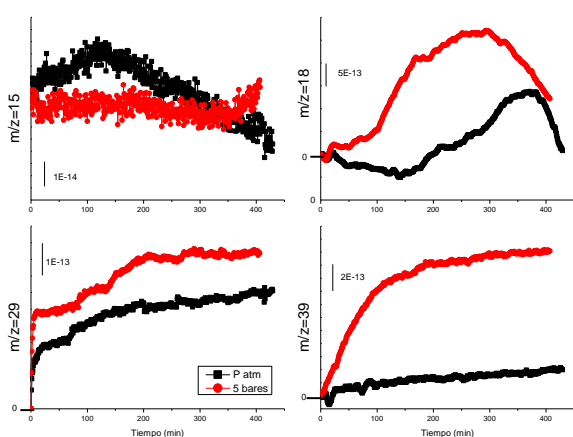


Figura 4. Evolución de las masas 15 (CH₄), 18 (agua), 29 (C₂₊) y 39 (C₃₊) durante la reacción a presión atmosférica (negro) y 5 bares (rojo).

3.2. Efecto de la adición de agua

Para determinar este efecto se han comparado experiencias hechas a 5 bar de presión alimentando el reactor con la mezcla (H₂+CO) seca y conteniendo un 13% H₂O. En la figura 5 se ha representado el valor de la relación CH₂/CH₃ medida en cada experiencia.

En dicha figura observamos que el valor de esta relación es mayor cuando se añade agua al flujo reactivo a 5 bar, lo que sugiere que el agua está participando en reacciones de crecimiento de cadena (en superficie).

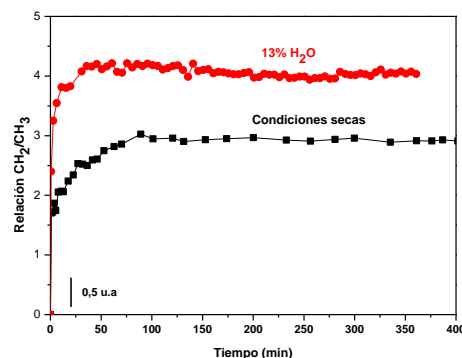


Figura 5. Evolución de la relación CH₂/CH₃ para la reacción en condiciones secas y añadiendo un 13% de agua al flujo de reacción.

Si analizamos las señales registradas por el espectrómetro de masas (figura 6) observamos que el agua se consume durante la reacción, corroborando su participación en la misma.

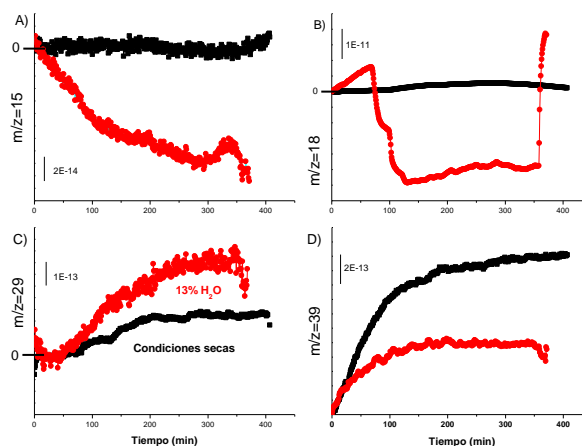


Figura 6. Influencia de la presencia de agua en el flujo reactivo sobre los productos analizados a la salida del reactor.

Se observa también que la señal de la masa 29 (C₂₊) es más intensa en el caso de la experiencia con agua, contrariamente a la masa 39 (C₃₊). Hay que resaltar el hecho de que si bien en superficie se ha detectado un aumento de la relación CH₂/CH₃ que sugiere que las reacciones de crecimiento de la cadena se ven favorecidas, el análisis de los gases a la salida del reactor indica una menor producción de la fracción más pesada (C₃₊). Esto nos lleva a pensar en limitaciones para la desorción de los productos en estas condiciones. Estudios previos llevados a cabo en nuestro grupo de investigación, han demostrado que la difusión de los reactivos está limitada cuando la cantidad de agua adsorbida sobre el catalizador es lo suficientemente grande

como para que se de la condensación en los poros.

Para comprobar si la difusión de los productos puede estar limitada, se ha llevado a cabo la reacción con un catalizador de propiedades similares, pero con un volumen de poro mayor. Se ha preparado un catalizador siguiendo el mismo método de preparación (descrito en la parte experimental) usando como soporte una alúmina de $1.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ de volumen de poro (el volumen de poro de la alúmina comercial es $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$). Los resultados de caracterización muestran que la carga metálica y el tamaño de partícula de Ru son muy similares en ambos catalizadores, por lo que la diferencia más significativa es la porosidad. La reacción se ha llevado a cabo en idénticas condiciones con ambos sólidos y la evolución de las señales del espectrómetro de masas en cada caso se comparan en la figura 7.

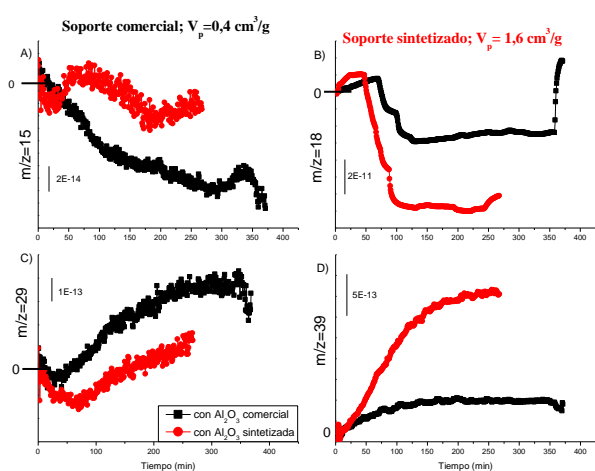


Figura 7. Influencia de la porosidad del soporte sobre los productos a la salida del reactor

Se puede observar que en el catalizador con un mayor volumen de poro, la variación de la señal de agua es mucho mayor (participa en mayor grado), y que en este caso, la producción de hidrocarburos caracterizados por la masa 39 es más importante que en el caso anterior. Este hecho puede venir a confirmar que efectivamente, en presencia de agua existen limitaciones para la difusión de los productos dentro de los poros del sólido.

4. Conclusiones

Los estudios operando DRIFTS/MS de un catalizador 5% peso de Ru soportado sobre alúmina, pone de manifiesto lo siguiente:

El aumento de la presión de trabajo favorece la adsorción de los reactivos así como las reacciones de crecimiento de la cadena que se producen en la

superficie del catalizador.

La adición de agua al flujo de reacción (13%) favorece las reacciones de crecimiento de la cadena en superficie, pero altas concentraciones de agua parecen limitar la difusión de los productos dentro de los poros hasta la fase gas. El uso de un catalizador similar, pero mayor volumen de poro, lleva a un aumento de la concentración de hidrocarburos más pesados en la fase gas, lo que apunta nuevamente a problemas difusionales en presencia de altas concentraciones de agua.

5. Referencias

- [1] Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P., *Chem. Rev.*, 107, (2007) 1692
- [2] M. L. Savaliya, B. D. Dhorajjiya, B. Z. Dholakiya, B. Z. *Res. Chem. Int.*, (2015) 475
- [3] Farias, F. E. M.; Silva, F. R. C.; Cartaxo, S. J. M.; Fernandes, F. A. N.; Sales, F., *Lat. Am. Appl. Res.*, 287 (4), (2007), 283
- [4] O. O. James, B. Chowdhury, M. Adediran, S. Maity, *RSC Adv.*, 2 (2012) 7347
- [5] M. Ojeda, R. Nabar, A. U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis, E. Iglesia, *J. Catal.* 272 (2), (2010), 287
- [6] R. A. van Santen, A. J. Markvoort; *ChemCatChem*, 5 (2013) 3384
- [7] V. Sage, N. Burke, *Catal. Today*, 178 (2011) 137
- [8] O. O. James, B. Chowdhury, M. Adediran, S. Maity, *RSC Adv.*, 2, (2012) 7347
- [9] S. Shetty, A. P.J. Jansen, R. A. Van Santen, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (36), (2009), 12874
- [10] D. Shi, J. Faria, T. N. Pham, D. E. Resasco, *ACS Catalysts*, 4, (2014) 1944
- [11] C. J. Bertole, C. A. Mims, G. Kiss, *J. Catal.*, 96 (2002), 84
- [12] D.D. Hibbitts, B.T. Loveless, M. Neurock, E. Iglesia, *E. Angew. Chemie-Int. Ed.*, 52 (47), (2013) 12273
- [13] S. Krishnamoorthy, M. Tu, M. P. Ojeda, D. Pinna, E. Iglesia, *J. Catal.*, 211, (2002) 422
- [14] R.A. Van Santen, I.M. Ciobica.; E. Van Steen, M.M. Ghouri, *M.M. Adv. Catal.* 54, (2011) 127
- [15] E. Iglesia, *Appl. Catal. A Gen.*, 161 (1-2), (1997) 59
- [16] M. Claeys, E. van Steen, *Catal. Today*, 71 (3-4), (2002) 419
- [17] A. K. Dalai, T. K. Das, K. V. Chaudhari, G. Jacobs, B. H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.*, 289 (2), (2005) 135
- [18] J. M. González Carballo, E. Finocchio, S. García, S. Rojas, M.Ojeda, G. Busca, J. L. G. Fierro, *Catal. Sci. Technol.*, 1, (2011) 1013
- [19] R. A. Dalla-betta, M. Shelef, *J. Catal.*, 48, (1977), 111.

SILICE OBTENIDA A PARTIR DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES UTILIZADA COMO SOPORTE EN CATALIZADORES DE Ni-Ru PARA LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CO₂

M. Aneley Paviotti, Betina Faroldi, Laura Cornaglia*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional Del Litoral, Santiago del Estero 2829-3000, Santa Fe, Argentina.

**E-mail: lmcornag@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

Se obtuvo sílice amorfa a partir de cáscaras de arroz con una pureza superior al 98%, libre de azufre, lo cual permite su aplicación como soporte en catalizadores metálicos. La utilización de las cáscaras de arroz como precursor de SiO₂ y su aplicación como soporte en catalizadores metálicos es de gran importancia ambiental y económica. Se sintetizaron catalizadores de Ni, Ru y Ni-Ru soportados sobre SiO₂, obtenida a partir de las cáscaras de arroz, por impregnación húmeda. Se modificó el tamaño de las partículas de NiO mediante el agregado de polietilenglicol (PEG 400) a la solución de síntesis. Los sólidos se caracterizaron por diferentes técnicas tales como: DRX, FRX, TPR y XPS y fueron evaluados en la reacción de metanación de dióxido de carbono en un rango de temperatura entre 623 y 673 K. Todos los sólidos fueron activos y estables a 673 K.

Palabras clave: bio-sílice, cáscaras de arroz, metanación de CO₂, catalizadores de Ni-Ru

Abstract

An amorphous and high purity silica was obtained from rice husk, sulfur free, which allows its application as support in metal catalysts. Ni, Ru and Ni-Ru catalysts were synthesized by wet impregnation over SiO₂. The size of the NiO particles was modified by the addition of polyethylene glycol (PEG 400) to the synthesis solution. The solids were characterized by different techniques such as XRD, FT-IR, EDX, TPR and XPS. They were evaluated in the carbon dioxide methanation reaction in a temperature range between 623 and 673 K. All solids were active and stable at 673 K.

Keywords: bio-silica, rice husk, CO₂ methanation, Ni-Ru catalysts.

1. Introducción

Las emisiones de CO₂, provenientes de la combustión de fósiles y procesos industriales, contribuyen alrededor del 78% del total de los gases de efecto invernadero (GEI). Además, las concentraciones de CO₂ han aumentado a una tasa de cambio muy elevada (2.0 ± 0.1 ppm / año) para el periodo 2002-2011. El creciente interés en la mitigación de dichos gases implica que el CO₂ se considerará cada vez más como una materia prima valiosa para la industria química en lugar de ser un residuo. En este sentido la hidrogenación de CO₂ es considerada como una de las opciones más prometedoras cuando el hidrógeno es suministrado por medio de procesos limpios (paneles solares, biomasa, etc.). En particular, el metano producido puede ser utilizado como sustituto sintético del gas natural para las industrias químicas y petroquímicas y/o como vector energético ya que se cuenta con tecnologías e infraestructuras bien desarrolladas tanto para su almacenamiento como para su distribución [1].

Los catalizadores de níquel soportados son ampliamente utilizados en varias reacciones catalíticas, sin embargo, sigue siendo un desafío desarrollar catalizadores basados en Ni resistentes a la deposición de carbón. Una alternativa viable es la incorporación de un metal noble para obtener mayor estabilidad.

En algunos casos, los catalizadores bimetálicos exhiben mayor actividad, selectividad y resistencia a la desactivación que el correspondiente catalizador monometálico. Crisafulli y colaboradores [2], han reportado que la adición de Ru al catalizador de Ni/SiO₂ tiene una fuerte influencia sobre el rendimiento en reformado seco de metano. Otros autores concluyeron que la combinación de Ni y Ru soportados sobre TiO₂ favorece la conversión selectiva de CO a CH₄ [3]. Por otra parte, Yao y colaboradores [4], modificaron el tamaño de partícula y la reducibilidad del NiO mediante la adición de polietilenglicol (PEG) en la síntesis, y estudiaron los efectos sobre la actividad y estabilidad de los sólidos en la reacción de metanación de CO. El efecto del agregado de PEG durante la preparación de catalizadores bimetálicos también ha sido estudiado por otros autores [5].

En este trabajo se propone la síntesis de catalizadores bimetálicos Ni-Ru soportados sobre SiO₂ para la reacción de metanación de CO₂. La sílice se obtuvo a partir de cáscaras de arroz, lo cual confiere valor agregado a un residuo de la agroindustria de la zona. Se sintetizaron

catalizadores de Ni, Ru y NiRu por impregnación húmeda. Además, se estudió como variante la adición de PEG con el objetivo de modificar el tamaño de partícula y las interacciones Ni-Ru para evaluar su influencia en la actividad y selectividad de los sólidos para la reacción de metanación de CO₂.

2. Experimental

2.1. Síntesis de sílice a partir de cáscaras de arroz

Las cáscaras de arroz fueron proporcionadas por una agroindustria de la zona centro de Santa Fe, Argentina. Las cáscaras de arroz se lavaron con agua destilada y se secaron en estufa a 353 K. Posteriormente, se trataron con solución de HCl 0,5 M a 333 K, se enjuagaron con agua destilada hasta pH neutro y se secaron en estufa a 353 K por 24 horas. Luego, el quemado se llevó a cabo en aire estático a 823 K.

2.2. Síntesis de catalizadores

Se sintetizaron catalizadores de Ni, Ru y NiRu, soportados sobre sílice (SiO₂: 98,5% de pureza) obtenida a partir de las cáscaras de arroz. Se prepararon sólidos mediante impregnación húmeda con las siguientes relaciones: 10 w% Ni, 1,6 w% Ru y (Ru/Ni)atómica = 0,09.

Los precursores, Ni(NO₃)₂ (> 0,97%) y RuCl₃ (38–42% Ru), se disolvieron en butanol y agua destilada. La solución de síntesis se calentó en reflujo hasta 393 K, y se mantuvo a 393 K con agitación constante durante 2 horas. Seguidamente, se agregó la SiO₂. La suspensión formada se calentó bajo agitación a 393 K para evaporar el solvente hasta la formación de una pasta. La muestra se secó en estufa a 373 K y se calcinó en mufla a 673 K por 5 horas.

El catalizador bimetálico Ni-Ru y los monometálicos: Ni-M y Ru-M se prepararon de acuerdo al método antes mencionado. Mediante la adición del polímero PEG (peso molecular medio = 400) en la solución de síntesis se obtuvo el sólido denominado Ni-Ru-P.

Se preparó la muestra Ni-Ru-IH mediante una impregnación convencional (sin reflujo). La suspensión formada se calentó bajo agitación a 353 K para evaporar el solvente hasta la formación de una pasta. Se realizó el mismo secado y calcinación que las muestras anteriores.

2.3. Caracterización fisicoquímica

La composición química de las muestras se midió empleando un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, por dispersión en energía (FRX), Modelo EDX-720, marca

Shimadzu.

Las muestras se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX) con un equipo Shimadzu XD-D1, para identificar y calcular el tamaño de las cristalitas.

La reducibilidad de los catalizadores se examinó mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) en un reactor de flujo equipado con un detector TCD. Las muestras se pretrataron en corriente de Ar (10 mL min^{-1}) a 673 K durante 30 minutos. Luego, se enfrió hasta 303 K y se incrementó la temperatura a 10 K min^{-1} hasta 1273 K en flujo de 5 % H_2/Ar .

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Multitécnica UniSpecs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Las muestras se pre-trataron en flujo de H_2/Ar a 673 K en la cámara de reacción del instrumento. Las energías de enlace se referenciaron utilizando el pico Si 2p a 103.7 eV.

2.4. Evaluación catalítica

La actividad y estabilidad de los sólidos se evaluó en un reactor convencional de lecho fijo. Se emplearon 50 mg de catalizador. Los sólidos se redujeron a 673 K en una corriente de H_2 y luego se alimentó la mezcla reaccionante ($\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$). La corriente a la salida del reactor fue analizada por cromatografía gaseosa con detector TCD. La conversión de CO_2 y la selectividad de CH_4 se calcularon con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Conversión de } \text{CO}_2 = 100 \times \frac{\text{CO}_2 \text{ entrada} - \text{CO}_2 \text{ salida}}{\text{CO}_2 \text{ entrada}} \quad (1)$$

$$\text{Selectividad de } \text{CH}_4 = 100 \times \frac{\text{CH}_4 \text{ formado}}{\text{CO}_2 \text{ entrada} - \text{CO}_2 \text{ salida}} \quad (2)$$

3. Resultados y discusión

3.1. Sílice a partir de cáscaras de arroz

Después del quemado de las cáscaras de arroz, se obtuvo un rendimiento global del 20% en SiO_2 . La sílice obtenida presenta una composición elemental de 98,5% SiO_2 y una elevada superficie específica con un área BET de $318 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Para determinar los elementos químicos presentes y la pureza de la sílice producida a partir de las cáscaras de arroz se empleó FRX. Es de notar que la lixiviación ácida resulta eficaz en la eliminación de impurezas en las cáscaras de arroz [6]. No se detectó la presencia de azufre mediante esta técnica lo cual tiene gran relevancia para su posterior aplicación como soporte en catalizadores

metálicos. Mientras que para las mismas cáscaras de arroz sin pre-tratamiento y sometidas al mismo quemado se obtuvo sílice con casi un 1% de azufre.

En el difractograma de la sílice se observa un pico ancho con intensidad máxima a $2\theta = 22^\circ$, indicando la naturaleza amorfa de la sílice (Figura 1) [6]. Además, se analizó el espectro FT-IR de la sílice (no mostrado), las señales que aparecen en la región $450\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ son típicos de la sílice. Las bandas a 475 , 805 y 1115 cm^{-1} están relacionadas con los enlaces Si-O-Si, Si-OH y Si-O, respectivamente. En la región de $3200\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$ aparece la señal correspondiente a vibraciones de los grupos O-H [7].

3.2. Caracterización de los catalizadores

La Figura 1 muestra los difractogramas de la sílice utilizada como soporte y de los catalizadores mono y bimetalícos calcinados. En todos los casos se observa el halo característico de la sílice amorfa a 2θ entre $10\text{--}40^\circ$. Se identificaron los picos en las posiciones $2\theta = 37,2$, $43,3$ y $62,9^\circ$ que pueden asignarse al NiO [JCPDS 71-1179]. Las muestras tienen igual carga de Ni y los picos presentan diferente ancho e intensidad lo que es atribuido a diferentes tamaños de cristales. Mientras que los picos en las posiciones $2\theta = 28,1$, $35,1$ y $54,5^\circ$ pueden asignarse al RuO_2 [JCPDS 43-1027].

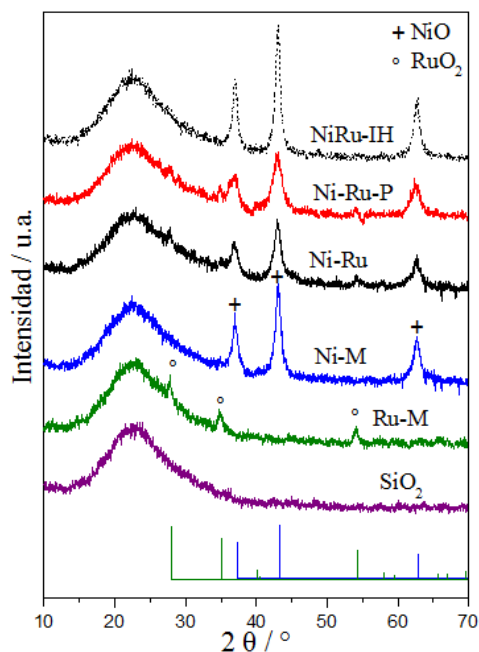


Figura 1. DRX del soporte y sólidos calcinados.

Se estimó el tamaño de cristal medio de NiO, mediante la ecuación de Scherrer midiendo el ancho a la altura media del pico de mayor

intensidad del NiO ($2\theta = 43,3^\circ$). Se observa que el sólido Ni-Ru-IH presenta un tamaño de cristalita semejante al del sólido Ni-Ru. Por otro lado, los resultados muestran que el empleo de PEG en la síntesis permitió obtener un menor tamaño del cristal de NiO, Ni-Ru-P (9 nm) < Ni-Ru (16 nm) < Ni-M (18 nm). Yao y colaboradores [8], reportan para sólidos modificados con PEG 1000 con cargas metálicas similares a las utilizadas en este trabajo: NiRu/SiO₂-P (4,9 nm) < Ni/SiO₂-P (12,4 nm) < NiRu/SiO₂-NP (14,1 nm). Otros autores que discuten el efecto del agregado de PEG sostienen que además influyen otros factores como la proporción de PEG en solución y las características fisicoquímicas del soporte utilizado [4, 5].

Tabla 1. Tamaño de cristal medio de NiO (nm). FRX y XPS: Relaciones atómicas metal/Si.

| Sólidos | dp ^a | Ru/Si ^b | Ru/Si ^c | Ni/Si ^b | Ni/Si ^c |
|----------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Ni-M | 18 | - | - | 0,120 | 0,012 |
| Ru-M | - | 0,011 | 0,017 | - | - |
| Ni-Ru | 16 | 0,011 | 0,001 | 0,114 | 0,012 |
| Ni-Ru-P | 9 | 0,016 | 0,012 | 0,116 | 0,186 |
| Ni-Ru-IH | 15 | - | 0,002 | - | 0,038 |

^aCalculados con la ecuación de Scherrer. ^bFRX. ^cXPS: muestras reducidas in situ a 673 K.

Las muestras se estudiaron mediante XPS para obtener información acerca de las relaciones metálicas superficiales y los estados de oxidación de las especies luego de la reducción in situ a 673 K (Tabla 1). La zona del O 1s muestra una señal a 533 eV atribuida a especies O²⁻ de la red de la sílice. Las especies de Ru⁰ aparecen a 280,1 eV, mientras que las especies de Ni⁰ aparecen a 852,3 eV. En todos los casos, se observó la reducción superficial completa a Ru⁰ y Ni⁰. Se determinaron las relaciones superficiales de las muestras bimetalicas, utilizando los picos O 1s, Si 2p, Ru 3d_{5/2} y Ni 2p_{3/2}. La relación O/Si de la SiO₂ utilizada como sustrato fue igual a 1,8-1,9 para las tres muestras, siendo este valor cercano al esperado para el SiO₂. Las relaciones Ru/Si y Ni/Si obtenidos para Ni-Ru y Ni-Ru-IH son similares y un orden de magnitud menor que las medidas mediante FRX. Mientras que las relaciones Ru/Si y Ni/Si fueron mayores para el catalizador sintetizado con PEG, siendo consistente con el menor tamaño de cristalita de NiO observado mediante DRX y las medidas mediante FRX. Esto coincide con lo reportado para el caso de NiO/Al₂O₃ y MoO₃/Al₂O₃, en ambos casos la adición de PEG mejora la

dispersión de los metales sobre la alúmina [5].

En la Figura 2 se muestran los perfiles de TPR para todos los catalizadores evaluados y son similares a los reportados para catalizadores de Ni-Ru soportados sobre sílice [8].

El sólido Ru-M presenta un pico a 400 K atribuible a la reducción del RuO₂. Este pico, en los catalizadores bimetalicos, aparece en la misma posición pero presenta un menor consumo de H₂ para todos los casos.

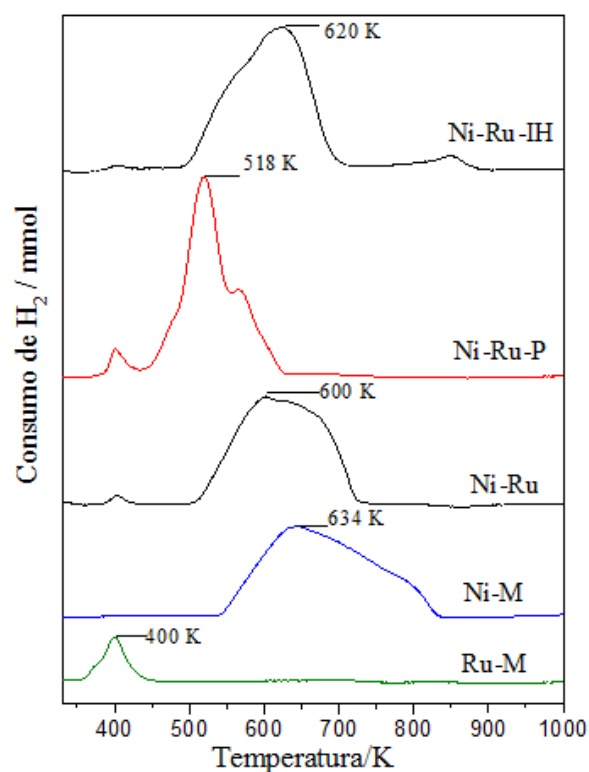


Figura 2. TPR de los catalizadores calcinados.

El sólido Ni-M presenta un pico con el máximo en consumo de H₂ a 638 K asociado a la reducción de NiO bulk, lo cual coincide con lo reportado para la reducción de Ni²⁺ sobre sílice [8-10]. Además, la presencia de especies Ni³⁺ puede ser descartada debido a la ausencia de un pico a 473 K. [9]. Es importante marcar que el pico a 634 K es asimétrico y ancho, lo cual es indicativo de que en el proceso de reducción están involucradas partículas de NiO con tamaños variables. Dicha asimetría también se observa en los picos, ligeramente menos anchos, de las muestras Ni-Ru y Ni-Ru-IH con máximos bien marcados a 600 K y 620 K, respectivamente. Esto concuerda con los resultados de DRX y XPS. Mientras que la muestra Ni-Ru-P, con menor tamaño de cristal de NiO, presenta un pico a 518 K, con un hombro pequeño a menor temperatura (478 K) y otro hombro bien marcado a mayor

temperatura (571 K). [10]. También se observa otro pico de menor tamaño a 401 K, que se solapa con el pico de NiO, atribuible a la reducción del RuO₂ [8]. Este acercamiento de los picos del NiO y RuO₂ indicaría que se produjo una distribución homogénea del precursor de RuO₂ y un mejor contacto con las partículas de NiO resultando en una mejora de la reducibilidad de las especies de Ni.

Los catalizadores bimetalicos comienzan la reducción a $T < 638$ K, esto indicaría que la incorporación de Ru produce una disminución en la temperatura de reducción del NiO. Tada y colaboradores [3], reportaron que la reducibilidad de Ni se mejoró debido a la presencia de Ru en catalizadores de Ru-Ni/TiO₂. El efecto promotor de la adición de metales nobles sobre la reducibilidad del Ni también se ha informado para catalizadores basados en SiO₂-Al₂O₃ [10].

Además, se puede mencionar el efecto del método de preparación [8-10]. En el perfil de la muestra Ni-Ru-IH aparece otro pico a 850 K. Dicho pico ha sido asociado [9] a la presencia de especies superficiales de silico-aluminatos en muestras de Ni sobre SiO₂-Al₂O₃. Sin embargo en nuestro caso no se observa evidencia de la presencia de especies silicatos mediante DRX.

Teniendo en cuenta la $T_{m\acute{a}x}$ de consumo de H₂ y el valor de T para el cual la muestra se encuentra totalmente reducida, se podría concluir que la reducibilidad del Ni sigue la siguiente tendencia: Ni-M < Ni-Ru-IH \approx Ni-Ru < Ni-Ru-P. La interacción de Ru-NiO aumenta la reducibilidad de los catalizadores.

3.3. Reacción de metanación

En la Figura 3 se muestran resultados de la evaluación catalítica (conversión de CO₂ y selectividad a CH₄) de los sólidos mono y bimetalicos ensayados en dos valores de velocidad espacial (W/F). La estabilidad de todos los sólidos se evaluó en condiciones de reacción (W/F = 1 mg mL⁻¹) a 673 K durante al menos 24 horas. Puede observarse que la conversión y selectividad aumentan al incrementar el W/F a 673 K para todos los sólidos.

El sólido Ru-M resultó estable, se obtuvieron conversiones cercanas al 15 % y se evidenció un marcado aumento de la selectividad (85%) al incrementar el W/F. Para Ru/TiO₂ a 623 K, con cargas metálicas menores al 2 w%, se han reportado conversiones del 40 % y una selectividad del 85 % [11]. Podría inferirse que para la reacción en estudio la actividad catalítica está fuertemente influenciada por la naturaleza del

soporte. Para el caso del Ni-M se alcanzaron conversiones superiores al 40 % sin embargo no resultó ser estable. Se obtuvo una disminución de la conversión del CO₂ cercana al 10% después de 15 horas.

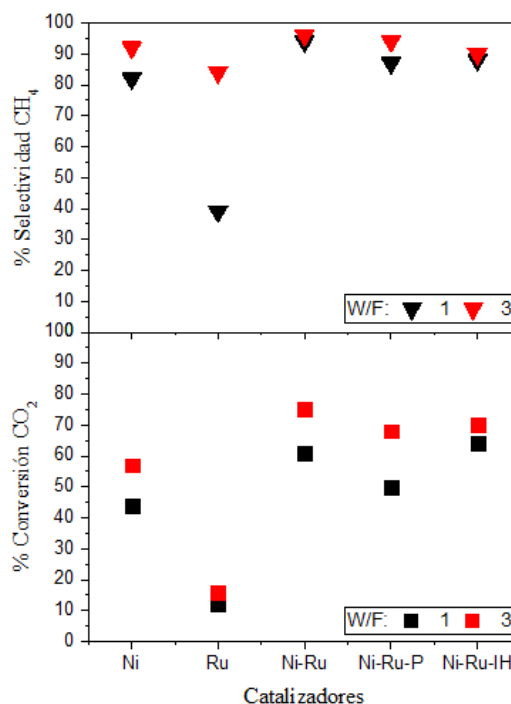


Figura 3. Comparación de la actividad catalítica a 673 K de los catalizadores (W/F=1 y 3 mg mL⁻¹) luego de 20 h en reacción.

La incorporación de Ru afecta el desempeño catalítico del Ni sobre SiO₂. Los catalizadores bimetalicos presentan mayor conversión y selectividad a CH₄ mayor al 90 % luego de 20 horas en reacción, siendo estables por más de 70 horas. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede destacar que el Ru brinda estabilidad y selectividad al catalizador.

Resulta conveniente realizar una comparación entre los tres catalizadores bimetalicos. Por un lado, el Ni-Ru-P alcanza una menor conversión que el Ni-Ru y Ni-Ru-IH a 673 K, lo cual indicaría que la reacción de metanación depende del tamaño de cristalita del Ni [8]. El catalizador Ni-Ru es el más selectivo hacia CH₄. Es decir, la diferencia en el comportamiento está relacionada con el grado de interacción metal-metal. Por otro lado, en los catalizadores bimetalicos se observó un aumento de la conversión y selectividad con el tiempo en las primeras horas de evaluación alcanzando la estabilidad luego de 20 horas. Esto podría estar asociado a una etapa de activación que involucre cambios en el estado de las especies presentes y su grado de interacción con el soporte. Con el fin de comprender este posible fenómeno

se realizaron los DRX de las muestras usadas en reacción.

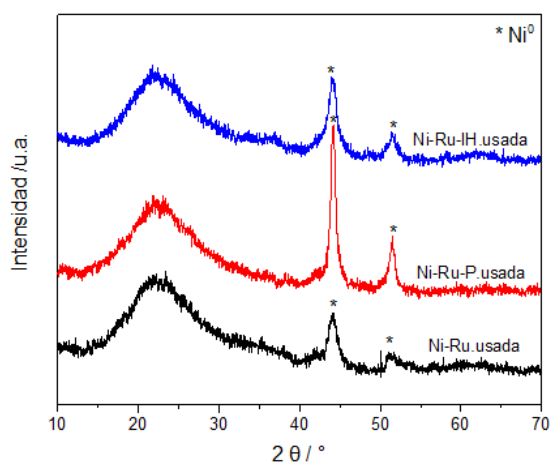


Figura 4. DRX de sólidos usados en reacción a 673K.

En la Figura 4 se muestran los difractogramas de las muestras luego de ser usadas en la reacción. En los tres casos se identificaron los picos a $2\theta = 44,54$ y $51,89^\circ$ atribuibles a la especie Ni^0 [JCPDS83-2071], es decir que el Ni está totalmente reducido después de ser sometido a las condiciones de reacción. El tamaño de cristalita de Ni fue de 11, 12,5 y 23 nm para Ni-Ru-IH, Ni-Ru y Ni-Ru-P, respectivamente. Para el caso del Ni-Ru-P resulta una cristalita de Ni^0 con un tamaño dos veces superior al de la cristalita de NiO . Esto puede vincularse con la baja interacción Ru- SiO_2 consistente con los resultados de TPR observados. Lo cual sugiere que las partículas de RuO_2 no se encuentran ancladas al soporte incluso después de 5 horas de calcinación a 673 K, y las mismas se nuclean durante el tratamiento de reducción y/o reacción.

Karelovic y colaboradores [12], han estudiado el efecto del tamaño de partícula y su influencia en la velocidad de formación de CH_4 . Para metales nobles como Ru, Rh y Pd, han reportado que existe un rango de tamaño de partícula en el cual la formación de CH_4 se ve favorecida. Para catalizadores de Rh/ Al_2O_3 a temperaturas menores a 473 K los resultados muestran que para la metanación CO vs CO_2 , las conversiones varían de forma independiente al modificarse el tamaño de partícula metálica (debido a distintos mecanismos de reacción) [4]. Sin embargo, las diferencias podrían estar asociadas a la mayor carga de Ni en los sólidos evaluados. Además, el efecto del agregado de PEG depende de la superficie específica del material usado como soporte, se ha reportado que sobre alúmina la actividad catalítica no se modifica cuando

presenta superficie específica mayor a $220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [5].

4. Conclusiones

A partir de un residuo de la agroindustria de la región se obtuvo sílice amorfa con un grado de pureza mayor al 98%.

Se sintetizaron catalizadores de Ni y Ru soportados sobre SiO_2 . Se estudió la influencia del método de síntesis en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores utilizados. Se obtuvieron distintos tamaños de cristalita de NiO .

La incorporación de Ru al catalizador de Ni/ SiO_2 mejoró el desempeño catalítico generando un aumento de la estabilidad, conversión y selectividad. Los catalizadores bi-metálicos alcanzaron selectividades mayores al 95% con un W/F=3 (mg mL^{-1}).

5. Agradecimientos

UNL – CONICET – ANPCyT.

6. Referencias

- [1] M. Aziz, A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, *Green Chemistry*, 17 (2015) 2647-2663.
- [2] Crisafulli, S. Scirè, S. Minicò, L. Solarino, *Applied Catalysis A: General*, 225(2002), 1-9.
- [3] S. Tada, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara, S. Oyama, *Applied Catalysis B: Environmental*, 141 (2013) 258-264.
- [4] N. Yao, H. Ma, Y. Shao, C. Yuan, D. Lv, X. Li, *Journal of Materials Chemistry*, 1 (2011) 17403-17412.
- [5] R. Iwamoto, N. Kagami, Y. Sakoda, A. Iino, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 48 (2005), 351-357.
- [6] R. Bakar, R. Yahya, S. Gan, *Procedia Chemistry*, 19 (2016) 189-195.
- [7] T. Liou, C. Yang, *Materials Science and Engineering B*, 176 (2011) 521-529.
- [8] B. Liu, N. Yao, S. Li, J. Wang, D. Lv, X. Li, *Chemical Engineering Journal*, 304 (2016) 476-484.
- [9] C. Meyer, S. Regenhart, M. Bertone, A. Marchi, T. Garetto, *Catalysis Letters*, 143 (2013) 1067-1073.
- [10] S. R. Kirumakki, B. G. Shpeizer, G. Vidya, K. V. R. Chary, *J. Catal.*, 242 (2016) 319-331.
- [11] A. Petala, P. Panagiotopoulou, *Applied Catalysis B: Environmental*, 224 (2018) 919-927.
- [12] A. Karelovic, P. Ruiz, P. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114 (2012) 237-249.

ROLE OF CeO₂ IN Pt/SiO₂ CATALYSTS FOR GLYCEROL STEAM REFORMING REACTION

Tathiana Midori Kokumai, Daniela Zanchet*

Grupo de Catálise e Nanomateriais/Departamento de Química Inorgânica/Instituto de Química/Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

**E-mail: daniela@iqm.unicamp.br*

Resumo

Este trabalho ilustra o efeito da céria em catalisadores Pt/SiO₂ na reação de reforma a vapor do glicerol. Para evitar que os diferentes suportes levassem a alterações nas propriedades da Pt, os catalisadores foram preparados pela deposição de nanopartículas de Pt previamente sintetizadas pelo método coloidal sobre os suportes compostos de diferentes teores de CeO₂ em sílica. A natureza equivalente dos sítios de Pt permitiu a observação do efeito benéfico da céria, em um teor ótimo, na promoção da conversão de glicerol a produtos gasosos. A céria promoveu a diminuição do bloqueio dos sítios da Pt pelo CO produzido, através da reação de deslocamento gás-água, aumentando a fração de H₂ e retardando a desativação do catalisador. O compromisso entre o favorecimento da reação de deslocamento gás-água e a desativação do catalisador por subprodutos formados na céria é limitado por um teor ótimo de céria nas condições reacionais testadas.

Palavras chave: hidrogênio, platina, céria, glicerol, desativação.

Abstract

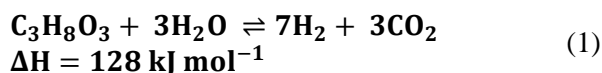
The present work illustrates the effect of ceria on Pt/SiO₂ catalysts for glycerol steam reforming reaction (GSR). To avoid that the different supports resulted in changes on Pt properties, the catalysts were prepared by deposition of pre-synthesized Pt nanoparticles (NPs). The NPs were obtained by colloidal method and deposited over the silica supports containing varied CeO₂ loadings. The similar nature of Pt sites allowed the observation of the beneficial effect of ceria on the glycerol conversion to gas products, up to an optimum loading. Ceria promoted the decrease of CO poisoning on Pt sites through the water-gas shift (WGS) reaction, increasing H₂ fraction and delaying catalyst deactivation. The compromise between enhancing WGS step and deactivating the catalyst by formation of byproducts over ceria is dictated by an optimum ceria loading under the reaction conditions tested.

Keywords: hydrogen, platinum, ceria, glycerol, deactivation.

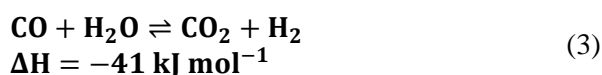
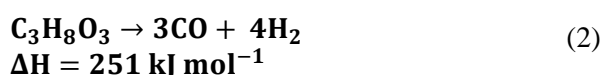
1. Introduction

Biomass is considered a powerful feedstock for energy and value-added chemicals since it avoids the use of fossil fuels and reduces waste accumulation and storage (landfilling) issues. An important transportation fuel that can be derived from biomass transesterification is biodiesel [1], and byproduct glycerol corresponds to about 10 %wt. of the production [2]. Glycerol (1,2,3-propanetriol, C₃H₈O₃) inability to be used as fuel in oil and diesel engines and high availability caused by the increased biodiesel production has overcome its industrial demand, thus its low price has become a drawback in biodiesel economy. One interesting solution is glycerol transformation into syngas (CO+H₂) to be used in high-value chemicals and fuel synthesis, as well as H₂ source to produce electricity through fuel cell technologies [3]. Hydrogen, mainly produced from fossil fuels processing, is a promising high energy carrier [4] and competitive and cleaner ways for its production are being sought.

Glycerol steam reforming (GSR) reaction is an interesting alternative for hydrogen production (Equation 1):



The global catalytic reaction involves at least two reactions, first glycerol is decomposed to H₂ e CO (Equation 2) followed by the water-gas shift (WGS) reaction (Equation 3). As a consequence, GSR reaction selectivity towards H₂ can be enhanced by favoring the WGS reaction step [[5]].



The successful application of byproduct glycerol for energy purposes by hydrogen generation drastically relies on the understanding of the catalytic reforming processes, the role of catalyst components and the key parameters to improve H₂ selectivity.

GSR reaction has been reported in several experimental conditions, mostly using Ni and Pt catalysts supported in oxides such as Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, CeO₂ [6–11]. One main issue on GSR reaction is catalyst deactivation, either by the formation of lateral products (and/or coke) or by CO poisoning of the active metallic sites. It has been suggested in literature that low-coordination Pt sites would be the ones to promote glycerol decomposition [11–14]. Since metallic dispersion

over catalyst surface often varies with the support nature (especially for catalysts prepared by impregnation of the metal precursor), the amount of such active Pt sites are dependent on the support [11,15]. Moreover, support properties as acidic nature are often related to the occurrence of lateral reactions during GSR reaction. Therefore, the evaluation of the intrinsic effect of support nature on catalyst performance has been challenging, it is only possible once the metal sites are similar among different supports. This can be achieved by preparing the metallic phase independently from the different supports, such as previously synthesizing colloidal Pt NPs. Therefore, the dispersion of metallic phase will not be deeply affected by the support properties.

Pt/SiO₂ catalysts have shown the best H₂ selectivity and smaller methane formation among catalysts with Pt on the aforementioned supports due to silica neutral surface properties, however Pt/SiO₂ catalysts do not efficiently promote WGS reaction [15]. Tailoring support properties by adding CeO₂ to inert oxides can be a promising strategy to enhance H₂ selectivity and catalyst stability. In a study conducted by Montini *et al.* [6], ceria was added to Pt/Al₂O₃ catalyst and the results were the increase of H₂ fraction at lower temperatures, higher stability and WGS enhancement compared to bare Pt/Al₂O₃. Pt interaction with an active support as CeO₂ could favor water activation step and the CO produced from glycerol decomposition could be cleaned up from the interface Pt sites as CO₂, by WGS step, therefore improving Pt resistance to CO poisoning [16]. Concerning CeO₂ loading, high amounts of CeO₂ and even bulk CeO₂ have shown to cause the deactivation of the catalyst due to the formation of byproducts, which would block active sites [9,10]. On the other hand, it has also been demonstrated that the addition of 10 %wt. of CeO₂ over Pt/Al₂O₃ was beneficial, since ceria would cover part of the highly acidic alumina surface, avoiding lateral reactions [17].

Therefore, in this work we addressed the intrinsic effect of CeO₂ on Pt/SiO₂ catalysts for GSR reaction by preparing catalysts having equal metallic Pt sites (concerning their nature and proportion of low-coordination Pt sites) in supports with varying ceria loadings.

2. Experimental

The supports with distinct CeO₂ loadings were prepared by impregnation and decomposition of a Ce³⁺ precursor salt, aiming nominal loadings of 6, 12 and 20 %wt. of CeO₂ on silica [18]. For each support, 1.0 g of silica was suspended in 65 mL of ethanol under stirring, while the corresponding

weight of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 30 mL of ethanol. The Ce^{3+} solution was then added to the silica suspension and the mixture was kept under stirring for 1h. The solvent was removed in a rotating evaporator and the solids were dried overnight in an oven at 70 °C. The powders were calcined at 450 °C, 5 °C min^{-1} for 1h under flow of synthetic air (80 mL min^{-1}).

Colloidal Pt NPs were obtained according to the procedure described in literature [19]. The precursor $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (0.2 mmol) was added under stirring to a round-bottom flask containing trioctylamine (22.9 mmol) and then oleylamine (2.0 mmol) and oleic acid (8.0 mmol) were added. The mixture was kept under vacuum at room temperature for 5 min. Trioctylphosphine (0.1 mmol) was injected and the mixture was heated to 120 °C, 15°C min^{-1} , for 30 min. The atmosphere was changed to N_2 and the flask was quickly heated to 250 °C (40 °C min^{-1}) and held for 30 min. After cooling to room temperature, the NPs were precipitated with a mixture of 15 mL of isopropanol and 20 mL of methanol and centrifuged at 6500 rpm for 3 min, the procedure repeated twice. The NPs were collected and dispersed in hexane.

For the deposition of the colloidal Pt NPs, 0.5 g of each $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ support and bare silica was suspended in 30 mL of toluene under stirring. The corresponding volume of the initial dispersion of Pt NPs (aiming for a Pt loading of 2 % wt.) were diluted in 20 mL of toluene and added to each support simultaneously. The mixture was stirred for 19 h, centrifuged at 4500 rpm for 10 min and the solvent was removed in a rotating evaporator. The solid was dried overnight in an oven at 70 °C, calcined at 450 °C, 5°C min^{-1} , for 1 h under flow of synthetic air (80 mL min^{-1}). The catalysts were denominated NP_Pt/ SiO_2 , NP_Pt/i6CeO₂, NP_Pt/i12CeO₂ and NP_Pt/i20CeO₂, according to the nominal loading of CeO_2 .

GSR reaction was performed in a fixed bed quartz reactor (i.d. 9 mm) operating at atmospheric pressure. The catalyst weight was 13 mg and ground quartz was used as diluent (75 mg). Catalysts were reduced with 35 mL min^{-1} of H_2 at 400 °C, 1h. Glycerol aqueous solution (30 % w/w glycerol) was fed at a flow rate of 1.9 mL h^{-1} with 40 mL min^{-1} of He as carrier gas. The reaction was conducted at 400 °C for 2h and the gas outlet flow was measured. Glycerol conversion to gas products was obtained by carbon basis (Equation 4).

$$\frac{\text{Glycerol conversion to gas products (\%)}}{\text{products (\%)}} = \frac{(f_{\text{CO}_2} + f_{\text{CO}} + f_{\text{CH}_4}) * 100}{3 * f_{\text{gly,inlet}}} \quad (4)$$

Where f_{CO_2} , f_{CO} and f_{CH_4} are the molar flows of gaseous carbon products CO_2 , CO and CH_4 (mol. min^{-1}), respectively and $f_{\text{gly,inlet}}$ is the glycerol feed. The amount of C_2 gas products (such as ethene and acetone) was negligible. The conversion rate of glycerol to gas products (glycerol molecules converted by minute) was obtained by multiplying the glycerol feed flow rate by the conversion to gas products every 8 minutes. Each rate value was divided by the amount of exposed Pt sites available on the catalyst bed (calculated by metallic dispersion) and thus the glycerol conversion rate per exposed Pt site per minute was obtained.

3. Results and Discussion

Table 1: Pt and CeO_2 loading, Pt dispersion and size of CeO_2 crystalline domain for the catalysts.

| Sample | CeO_2 (%wt) | Pt dispersion (%) ^a | CeO_2 domain (nm) ^b |
|---------------------------|----------------------|--------------------------------|---|
| NP_Pt/i6CeO ₂ | 6.1 | 69 | 3 |
| NP_Pt/i12CeO ₂ | 9.1 | 69 | 4 |
| NP_Pt/i20CeO ₂ | 16.7 | 69 | 5 |

^a: Obtained by EXAFS measurements at Pt-L₃ edge, assuming a spherical model.

^b: Obtained by XRD using Scherrer's equation.

Elemental analysis (ICP measurements) indicate the catalysts have similar Pt loadings (2.1-2.2 % wt. of Pt). Figure 1 illustrates the XRD profiles of the samples, showing mostly the main reflections of CeO_2 fluorite structure, suggesting the formation of more crystalline ceria domains with the loading increase. Also, no reflections related to highly crystalline Pt domains are observed for all samples. The TEM image on Figure 2 also suggests that after Pt NPs deposition on the ceria-silica support and calcination there is no evident sintering of the metal phase.

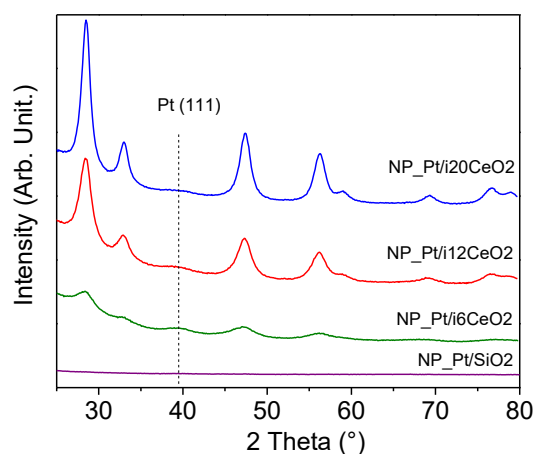


Figure 1: XRD of samples with varying ceria content.

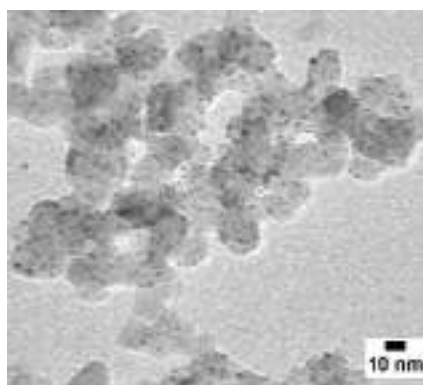


Figure 2: TEM image of NP_Pt/i12CeO₂ catalyst.

Figure 3 shows the similarity of Pt species in the samples, observed by the bands corresponding to CO linearly bound to Pt, having equivalent shapes and whose centers only shift within experimental error (4 cm⁻¹). Therefore, it can be assumed that the nature and proportion of low-coordination Pt sites over the catalysts are equivalent.

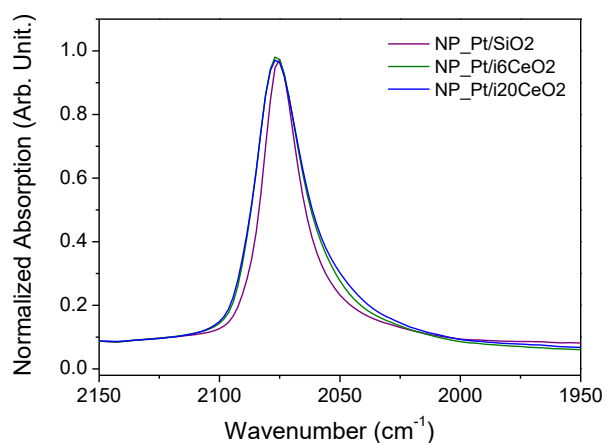


Figure 3: Normalized DRIFTS spectra showing similar Pt-CO absorption bands for NP_Pt samples during CO+H₂O gas feed at 250 °C.

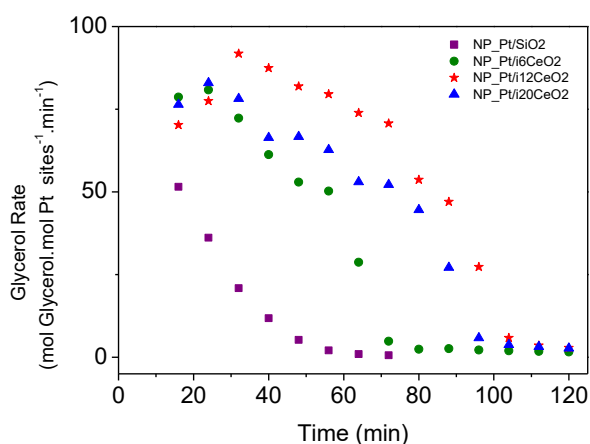


Figure 4. Glycerol conversion rate during time on stream for GSR reaction at 400 °C.

In Figure 4 is possible to observe a subtle trend in glycerol conversion with CeO₂ loading. The

sample without CeO₂ has the smallest initial conversion, as well as the fastest deactivation, remaining active for less than 60 min on stream. For NP_Pt/i6CeO₂, with the addition of ceria (lowest CeO₂ loading) the conversion increases but the sample fully deactivates at a similar time on stream than NP_Pt/SiO₂, although the conversion is significantly higher up to this point. As the CeO₂ loading increases, the full deactivation is delayed (occurring around 100 minutes) and the reaction rate rise, with the catalyst with intermediate ceria loading (NP_Pt/i12CeO₂) showing the highest activity and resistance to deactivation. Under such conditions, 12% wt. of CeO₂ was found to be the optimal one to enhance glycerol conversion and delay deactivation of the catalyst.

Although it has been reported that high amounts of CeO₂ and even bulk CeO₂ have shown to favor catalyst deactivation during GSR reaction due to the formation of byproducts [9,10], our data shows that under such reaction conditions there must be an optimal ceria loading (from 6 to 12 % wt.) which enables glycerol conversion for Pt catalysts composed of pre-synthesized Pt NPs.

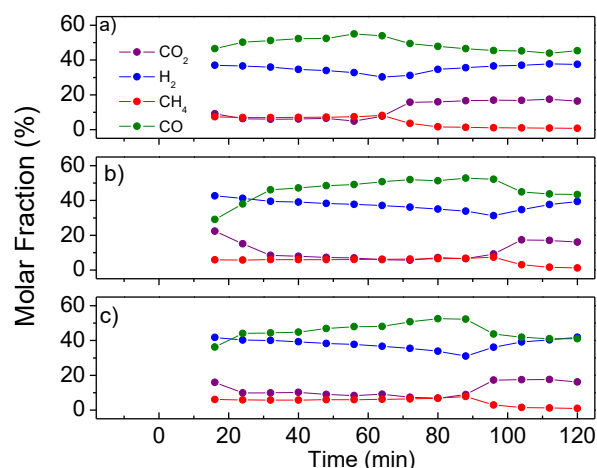


Figure 5: Distribution of gas products during GSR reaction at 400 °C for the samples with different CeO₂ loading. a) NP_Pt/i6CeO₂, b) NP_Pt/i12CeO₂, c) NP_Pt/i20CeO₂.

Considering that WGS reaction will only take place if glycerol decomposition is occurring, the distribution of products (Figure 5), evaluated before deactivation point, is very similar for all samples. The similar H₂ fractions indicate that the role of WGS step during GSR reaction is insensitive to the CeO₂ loading, probably limited by the formation of additional interface Pt-CeO₂ sites with loading [20].

Since SiO₂ does not decompose glycerol or generate byproducts under our reaction conditions due to its neutral surface, the addition of ceria

(even at 12-20 % wt.) is beneficial, in contrast with Ni/Al₂O₃ catalysts described by Iriondo *et al.*[9]. Even more important, when comparing to NP_Pt/SiO₂ sample, the presence of ceria is crucial to render higher glycerol conversion rates. Also, an optimal ceria loading was pointed out as determinant to delay catalyst deactivation. The fact that the increase in loading from 12 to 20 %wt. of CeO₂ did not result in an increased conversion may suggest that above a certain loading, ceria is not efficiently interacting with Pt to promote the cleaning of Pt sites. On the contrary, ceria is possibly favoring the formation of byproducts. Rossetti *et al.* [8] suggested that the coke formed on the support did not affect the activity of Ni sites towards glycerol decomposition, provided such sites did not deactivate by other reasons. In our samples, the same could occur; however, since the Pt sites deactivate fast due to CO poisoning, the formation of coke on the support deeply affects activity since it is essential to clean up Pt active sites to promote glycerol conversion.

4. Conclusions

This work regarding Pt/SiO₂ catalyst impregnated with CeO₂ illustrates the importance of several properties and their balance affecting the catalytic activity for WGS and GSR reaction. The presence of ceria proved to be beneficial for glycerol conversion on Pt catalysts prepared by pre-synthesized Pt NPs. This is likely related to the low-coordination Pt sites clean up through WGS reaction, which released CO as CO₂ from the active sites for glycerol decomposition, also increasing H₂ production. However, ceria promoting effect is limited to a loading range, up to that a decrease in activity and faster catalyst deactivation were observed. It is suggested that there is a compromise between enhancing WGS reaction step and leading to byproducts formation over CeO₂ that would dictate the optimized ceria loading.

5. References

[1] N. Laksmono, M. Paraschiv, K. Loubar, M. Tazerout, *Fuel Process. Technol.* 106 (2013) 776.
[2] B. Dou, Y. Song, C. Wang, H. Chen, Y. Xu, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 30 (2014) 950.
[3] A. Almena, L. Bueno, M. Díez, M. Martín, *Clean Technol. Environ. Policy.* (2017) 1.
[4] K. Mazloomi, C. Gomes, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3024.
[5] N.H. Tran, G.S.K. Kannangara, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 9454.

[6] T. Montini, R. Singh, P. Das, B. Lorenzut, N. Bertero, P. Riello, A. Benedetti, G. Giambastiani, C. Bianchini, S. Zinoviev, S. Miertus, P. Fornasiero, *ChemSusChem.* 3 (2010) 619.
[7] F. Pompeo, G.F. Santori, N.N. Nichio, *Catal. Today.* 172 (2011) 183.
[8] I. Rossetti, A. Gallo, V. Dal Santo, C.L. Bianchi, V. Nichele, M. Signoretto, E. Finocchio, G. Ramis, A. Di Michele, *ChemCatChem.* 5 (2013) 294.
[9] A. Iriondo, V.L. Barrio, J.F. Cambra, P.L. Arias, M.B. Guemez, M.C. Sanchez-Sanchez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 11622.
[10] R.R. Soares, D.A. Simonetti, J.A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45 (2006) 3982.
[11] N.H. Zamzuri, R. Mat, N.A. Saidina Amin, A. Talebian-Kiakalaieh, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 9087.
[12] S.M. de Rezende, C.A. Franchini, M.L. Dieuzeide, A.M. Duarte de Farias, N. Amadeo, M.A. Fraga, *Chem. Eng. J.* 272 (2015) 108.
[13] P. Tereshchuk, R.C. Amaral, Y. Seminovski, J.L.F. Da Silva, *RSC Adv.* 7 (2017) 17122.
[14] A. Ciftci, D. A. J.M. Ligthart, E.J.M. Hensen, *Appl. Catal. B Environ.* 126 (2015) 174
[15] F. Pompeo, G. Santori, N.N. Nichio, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 8912.
[16] B. Liu, M. Zhou, M.K.Y. Chan, J.P. Greeley, *ACS Catal.* 5 (2015) 4942.
[17] M. El Doukkali, a. Iriondo, P.L. Arias, J.F. Cambra, I. Gandarias, V.L. Barrio, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 8298.
[18] R.U. Ribeiro, D.M. Meira, C.B. Rodella, D.C. Oliveira, J.M.C. Bueno, D. Zanchet, *Appl. Catal. A Gen.* 485 (2014) 108.
[19] S. Zhang, M. Cargnello, W. Cai, C.B. Murray, G.W. Graham, X. Pan, *J. Catal.* 337 (2016) 240.
[20] D.M. Meira, R.U. Ribeiro, O. Mathon, S. Pascarelli, J.M.C. Bueno, D. Zanchet, *Appl. Catal. B Environ.* 197 (2016) 73.

PRODUÇÃO DE γ -VALEROLACTONA VIA HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO EMPREGANDO CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM NANOTUBOS DE CARBONO

Letícia Forrer S., Priscilla M. De Souza, Victor Teixeira da Silva*

Núcleo de Catálise – Programa de Engenharia Química – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

**E-mail: victor.teixeira@peq.coppe.ufrj.br*

Resumo

Catalisadores de níquel suportados em nanotubos de carbono (NTC) foram avaliados na reação de hidrogenação do ácido levulínico realizada a 180 °C e 30 bar. Diferentes catalisadores de níquel foram preparados a fim de avaliar a influência da natureza dos sais precursores de níquel (nitrato, acetato e hidróxido de níquel) e o posicionamento das partículas de níquel (dentro e fora dos NTC) sobre a atividade. Os catalisadores sintetizados com nitrato e hidróxido de níquel apresentaram desempenho catalítico semelhante e que foi superior ao dos catalisadores sintetizados com acetato de níquel. Em geral, todos os catalisadores foram altamente seletivos na formação de γ -valerolactona. Apesar dos resultados de microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelarem que o método de síntese não foi satisfatório para proporcionar o confinamento efetivo da maioria das partículas metálicas no interior dos NTC, os resultados de atividade catalítica indicam que os catalisadores com as partículas de níquel localizadas preferencialmente fora dos canais NTC apresentaram maior atividade.

Palavras chave: Hidrogenação, ácido levulínico, γ -valerolactona, níquel, nanotubos de carbono.

Abstract

Nickel catalysts supported on carbon nanotubes (NTC) were evaluated in the hydrogenation reaction of levulinic acid carried out at 180 °C and 30 bar. Different nickel catalysts were prepared in order to evaluate the influence of the nature of the precursor salts of nickel (nitrate, acetate and nickel hydroxide) and the positioning of the nickel particles (inside and outside the NTC) on the activity. The catalysts synthesized with nitrate and nickel hydroxide presented similar catalytic performance and were higher than the catalysts synthesized with nickel acetate. In general, all catalysts were highly selective in the formation of γ -valerolactone. Although transmission electron microscopy (MET) results show that the synthesis method was not satisfactory to provide effective confinement of most metal particles within the NTC, the results of catalytic activity indicate that the catalysts with the nickel particles located preferentially outside NTC channels showed higher activity.

Keywords: Hydrogenation, levulinic acid, γ -valerolactone, nickel, carbon nanotubes.

1. Introdução

O uso irrestrito de combustíveis fósseis, o crescimento das emissões de CO₂ e a crescente demanda por produtos químicos e combustíveis que ocorreram nas últimas décadas têm causado efeitos adversos sobre o meio ambiente e, por isso, nos últimos anos tem havido uma busca por fontes alternativas de energia de maneira a mitigar os efeitos adversos causados pelos combustíveis fósseis. Nesse contexto, a biomassa lignocelulósica residual surge como um potencial recurso a ser utilizado como matéria-prima na produção de compostos químicos e biocombustíveis, já que se trata de uma matéria-prima renovável, abundante e de baixo custo e, além disso, é considerada a única fonte sustentável de carbono orgânico disponível na Terra com potencial equivalente ao do petróleo [1].

A utilização da biomassa residual despertou grande interesse na comunidade científica nos últimos tempos, pois a sua conversão possibilita a obtenção das chamadas moléculas plataforma definidas como aquelas capazes de originar uma grande variedade de compostos de alto valor agregado. Dentre as diversas moléculas plataforma existentes, destaca-se a γ -valerolactona (GVL), obtida por hidrogenação do ácido levulínico (AL). Além de poder ser empregada como solvente verde, aromatizante de alimentos, aditivo de combustíveis e fluido de freios, a GVL também pode ser empregada como matéria-prima para a produção de combustíveis com variadas massas moleculares (alcanos C18 – C27) [2].

De modo geral, os catalisadores mais empregados na reação de hidrogenação do ácido levulínico são à base de metais nobres (Ru, Rh, Pd, Pt e Au), sendo que o rutênio é o que apresenta melhor desempenho catalítico [3, 4, 5]. Entretanto, em uma possível aplicação industrial, a utilização de catalisadores à base de rutênio não será viável economicamente.

Desta forma, tomando como desafio o desenvolvimento de catalisadores ativos na transformação de moléculas plataforma e que possuam um menor custo, o que os baseados em metais nobres, selecionou-se o níquel por ser um excelente catalisador de hidrogenação de baixo custo quando comparado aos metais nobres.

Por outro lado, sabe-se que os nanotubos de carbono apresentam propriedades físicas e químicas únicas [6]. Além disso, diversos autores reportaram as vantagens da utilização dos nanotubos de carbono como suporte frente a outros tipos de materiais. Por exemplo, DU *et al.*

[7] avaliaram o desempenho de catalisadores de Ir suportados em NTC, CeO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZnO, SiO₂ e MgO na reação de hidrogenação do ácido levulínico a 50 °C e 2 MPa de H₂ e observaram que o catalisador de Ir/NTC apresentou o melhor desempenho. De forma semelhante, MAI *et al.* [8] também avaliaram o efeito da natureza de diversos suportes (NTC, Al₂O₃, C_{ativado}, SiO₂) sobre a atividade do Mo₂C na hidrogenação do AL a GVL e mostraram a vantagem de utilização dos NTC como suporte nessa reação. Com efeito, o catalisador Mo₂C/NTC apresentou-se mais ativo e estável do que os demais. Além disso, os autores observaram que quando as partículas de carbeto de molibdênio estavam localizadas dentro dos canais dos nanotubos de carbono houve uma melhora na estabilidade e aumento da seletividade e atividade catalítica. Esse fenômeno conhecido como efeito de confinamento é ocasionado em virtude da curvatura dos NTC que cria um ambiente eletrodeficiente no interior de seus canais modificando a reatividade das partículas ali encontradas [9,10].

Assim, este trabalho teve como principal objetivo investigar a influência da natureza do sal de níquel (nitrato, acetato e hidróxido de níquel) e a localização das partículas de metal (dentro ou fora dos canais dos NTC) sobre a atividade catalítica dos catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono.

2. Experimental

2.1.Preparo dos catalisadores

Os nanotubos de carbono comerciais (Nanocyl) empregados como suporte apresentam teor de carbono superior a 95 %, diâmetro externo médio de 9,5 nm e diâmetro interno médio de 5 nm. Anteriormente à síntese dos catalisadores, os NTC foram secos a 110 °C durante a noite. Os catalisadores foram sintetizados pelo método de impregnação ao ponto úmido de modo a se obter 10 % (p/p) de níquel. Os sais de níquel usados para preparar as soluções de impregnação foram: nitrato de níquel hexa-hidratado (Ni(NO₃)₂.6H₂O) (Vetec), acetato de níquel tetra-hidratado (Ni(CH₃COO)₂.4H₂O) (Sigma-Aldrich) e hidróxido de níquel (Ni(OH)₂) (Sigma-Aldrich). Os dois primeiros foram solubilizados em água e o último em uma mistura de água e ácido nítrico (HNO₃) (Vetec).

Na preparação dos catalisadores objetivando-se a inserção das partículas de níquel dentro dos canais dos NTC, múltiplas etapas de impregnação e secagem foram efetuadas até que a solução de

níquel se esgotasse. Após impregnação, as amostras foram secas a 110 °C/24 h e, em seguida, calcinadas a 300 °C por 5 h em atmosfera inerte (He, 50 mL min⁻¹). Na síntese dos catalisadores onde se desejava que as partículas de níquel ficassem depositadas preferencialmente nas paredes externas dos NTC, estes tiveram inicialmente os seus canais preenchidos com p-xileno como forma de os bloquear. Em seguida, a solução de níquel foi adicionada e após secagem em estufa as amostras foram calcinadas a 300 °C por 5 h com He (50 mL min⁻¹).

No total foram preparados seis catalisadores de níquel cuja nomenclatura informa o sal precursor e o posicionamento desejado para as partículas de níquel: Ni(NO₃)₂/NTC_{IN}, Ni(NO₃)₂/NTC_{OUT}, Ni(CH₃COO)₂/NTC_{IN}, Ni(CH₃COO)₂/NTC_{OUT}, Ni(OH)₂/NTC_{IN} e Ni(OH)₂/NTC_{OUT}.

2.2. Caracterização dos catalisadores

A composição química foi determinada por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). As análises foram realizadas em um espectrômetro ótico ICP-OES radial, modelo Arcos, da marca Spectro. A identificação das fases cristalinas foi realizada por difração de raios X (DRX) usando um difratômetro modelo Miniflex da Rigaku empregando a radiação CuK α (1,5418 Å). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 10° ≤ 2θ ≤ 90°. Os diâmetros de cristalito (Dc) dos catalisadores foram estimados pela equação de Scherrer. A área específica foi determinada por adsorção de nitrogênio a -196 °C usando um equipamento ASAP modelo 2020 da Micromeritics e empregando o modelo B.E.T. As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento HITACHI STA 7300, nas quais 5 mg de amostra foram aquecidas em atmosfera de N₂ (80 mL/min) até 1000 °C (5 °C/min).

Os experimentos de redução à temperatura programada (TPR) foram realizados em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas (EM) Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200. Anteriormente à redução, as amostras (0,1 g) foram pré-tratadas em corrente de He (50 mL/min) a 150 °C (10 °C/min) durante 1 hora. Em seguida, o catalisador foi resfriado até 30 °C. As medidas de redução começaram nesta temperatura utilizando 100 mL/min de H₂. A temperatura foi aumentada linearmente a uma taxa de 5 °C/min até 800 °C. O consumo de hidrogênio foi calculado usando-se pulso de volume conhecido de N₂.

A técnica de dessorção à temperatura programada (TPDe) foi empregada para

acompanhar a decomposição dos sais precursores utilizados na síntese dos catalisadores, tendo sido realizada na mesma unidade dos experimentos de TPR. Para isso, os catalisadores secos (0,1 g) foram aquecidos até 800 °C (5 °C/min) em uma corrente de He (50 mL/min), sendo a corrente de saída do reator continuamente monitorada por um espectrômetro de massas. A análise morfológica dos catalisadores foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As micrografias foram obtidas utilizando-se o microscópio Tecnai G20 FEG operando a 200 kV. Também foram realizadas as análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman.

2.3. Atividade Catalítica

A reação de hidrogenação do ácido levulínico (AL) foi realizada a 180 °C e 30 bar por 6 h em um reator de leito trifásico. O reator tubular de aço inox de 9 mm de diâmetro interno e 195 mm de comprimento foi acoplado a uma unidade automatizada de operação contínua, Microactivity Efficient, da PID Eng&Tech. O controle de vazão dos reagentes gasosos foi realizado por controladores de vazão da marca Bronkhorst, enquanto a introdução da carga líquida foi feita por meio de uma bomba de HPLC modelo 307 da marca Gilson. Para a realização dos testes, 0,1 g de catalisador (74 μm) foi diluído em SiC com o mesmo diâmetro de partícula (razão 1/5) de modo a evitar pontos quentes. O leito foi acomodado no interior do reator entre duas camadas de lã de quartzo. Nas condições empregadas, cálculos teóricos mostraram ausência de limitações de transferência de massa.

Antes da reação, os catalisadores de níquel foram reduzidos *in situ* a 400 °C durante 1 h com H₂ (100 mL min⁻¹). A carga reacional era composta por 5 % (m/m) de AL em água e mais 0,13 % (m/m) de 1,4-dioxano (padrão interno). Os componentes presentes nas amostras líquidas coletadas pós-reação foram analisados por GCMS empregando-se um equipamento da marca Agilent, modelo 7890 – 5975C (coluna VF-WaxMs).

A conversão (X) e distribuição de produtos (Pi) foram calculadas de acordo com as Equações (1) e (2).

$$X_{AL}(\%) = \frac{\left[\left(\frac{A_{AL}}{A_{DIOX}} \right)_0 - \left(\frac{A_{AL}}{A_{DIOX}} \right)_t \right]}{\left(\frac{A_{AL}}{A_{DIOX}} \right)_0} \times 100 \quad (1)$$

$$P_i(\%) = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \times 100 \quad (2)$$

3. Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais apenas secos (antes da calcinação) e onde a preparação foi efetuada objetivando-se a ter as partículas de Ni posicionadas dentro dos canais dos NTC (IN). O difratograma da amostra $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN,D}}$ apresentou somente as linhas de difração referente aos NTC ($2\theta = 25$ e 41°), enquanto que as amostras impregnadas com nitrato ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN,D}}$) e hidróxido ($\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{IN,D}}$) apresentaram também as linhas de difração características do hidróxido de nitrato de níquel ($\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) localizadas em $2\theta = 10,9, 13,5$ e $16,4^\circ$. A formação desta fase se deve ao fato de que a dissolução do sal de hidróxido de níquel ter sido feita uma solução de ácido nítrico diluído. Difratogramas idênticos foram obtidos para os materiais preparados com as partículas de Ni fora dos NTC (OUT) (figura não apresentada).

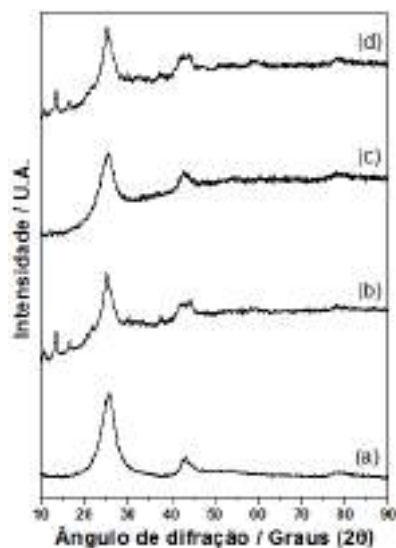


Figura 1. Difratogramas de raios X dos NTC (a), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN,D}}$ (b), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN,D}}$ (c) e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{IN,D}}$ (d).

Desta forma, pelo fato das amostras impregnadas com nitrato e hidróxido de níquel apresentarem a mesma fase (hidróxido de nitrato de níquel) após as etapas de impregnação e secagem, conforme observado na Figura 1, seria normal esperar que essas amostras apresentassem perfis de decomposição semelhantes durante a etapa de calcinação. Análises de TPDE e TGA confirmam tal hipótese.

Resultados de DRX (Figura 2) revelam que após a etapa de calcinação a 300°C em atmosfera inerte houve a formação da fase NiO nas amostras preparadas com nitrato e hidróxido de níquel e

uma mistura de NiO e Ni metálico naquelas preparadas com acetato.

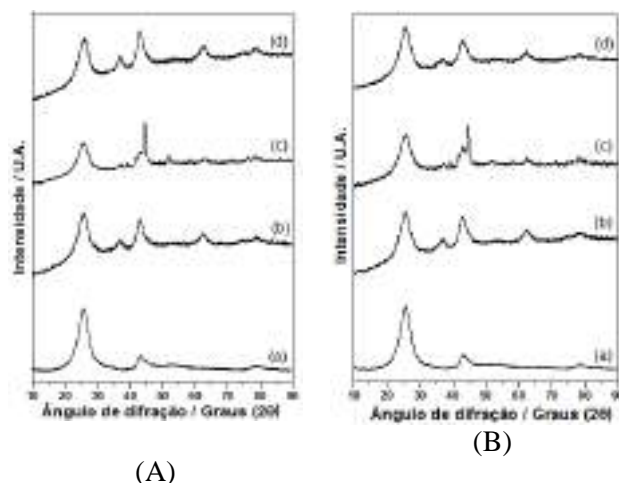


Figura 2. Difratogramas de raios X dos NTC (a) e amostras calcinadas IN (A) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN,300}}$ (b), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN,300}}$ (c) e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{IN,300}}$ (d), e OUT (B) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT,300}}$ (e), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{OUT,300}}$ (f) e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{OUT,300}}$ (g).

A redução dos catalisadores de níquel calcinados (IN e OUT) foi acompanhada pelos perfis de formação de água. De acordo com a Figura 3, todos os catalisadores apresentam dois picos principais de redução nos intervalos de $250 - 350^\circ\text{C}$ e $500 - 600^\circ\text{C}$. O primeiro pico de formação de água está associado à redução do NiO a Ni metálico e, o segundo, à redução de NiO em forte interação com o suporte que ocorre concomitantemente com a gaseificação dos NTC. Desta forma, para não afetar a estrutura do suporte, a temperatura de 400°C foi escolhida para realizar o procedimento de redução dos catalisadores de níquel.

Além disso, pode-se verificar que os perfis de redução dos catalisadores de Ni IN e OUT preparados com o mesmo sal precursor são bastante semelhantes, o que sugere que não se obteve sucesso no direcionamento das partículas de níquel para o interior dos canais dos NTC. Esta suposição é feita já que se esperava que a localização das partículas no interior dos canais levaria à formação de picos de formação de água em menores temperaturas de redução, conforme reportado na literatura [10]. O fato dos perfis de redução das amostras IN e OUT obtidas empregando-se o mesmo sal serem semelhantes é um indicativo de que independentemente da metodologia de preparação empregada, as partículas estão localizadas nas mesmas regiões.

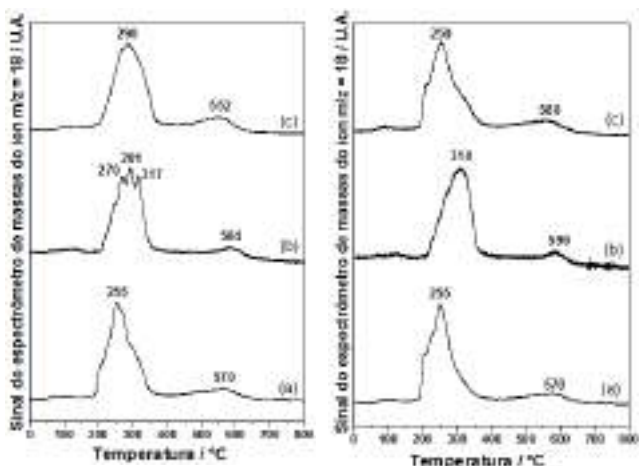


Figura 3. Perfis de formação de H₂O durante a redução das amostras: Ni(NO₃)₂/NTC_{IN_300} (a), Ni(CH₃COO)₂/NTC_{IN_300} (b), Ni(OH)₂/NTC_{IN_300} (c), Ni(NO₃)₂/NTC_{OUT_300} (d), Ni(CH₃COO)₂/NTC_{OUT_300} (e) e Ni(OH)₂/NTC_{OUT_300} (f).

A quantificação dos perfis de formação de água da Figura 3 permitiu calcular o grau de redução de cada uma das amostras, sendo os resultados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Grau de redução do níquel nos diversos catalisadores sintetizados.

| Amostra | Grau de redução (%) |
|--|---------------------|
| Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN} | 96 |
| Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN} | 39 |
| Ni(OH) ₂ /NTC _{IN} | 100 |
| Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{OUT} | 82 |
| Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{OUT} | 43 |
| Ni(OH) ₂ /NTC _{OUT} | 94 |

Desde que por DRX foi possível identificar a presença de NiO e Ni metálico nas amostras preparadas com acetato de níquel, era esperado que essas amostras apresentassem um menor grau de redução, já que parte do níquel se encontrava efetivamente reduzido. Como o grau máximo de redução é de 100 % é possível estimar o quanto foi reduzido durante a etapa de calcinação das amostras Ni(CH₃COO)₂/NTC_{IN} e Ni(CH₃COO)₂/NTC_{OUT} como sendo correspondente a 61 e 57 %, respectivamente.

As micrografias de MET (Figura 4)

confirmaram a hipótese levantada de que as partículas de Ni não se encontram totalmente dentro ou fora dos NTC. De modo a avaliar a proporção de partículas dentro e fora dos canais dos NTC cerca de 300 partículas em diferentes regiões foram analisadas quanto à sua localização. A Tabela 2 apresenta essa proporção, bem como os diâmetros médios das partículas de níquel nas amostras Ni(NO₃)₂/NTC_{IN} e Ni(NO₃)₂/NTC_{OUT}.

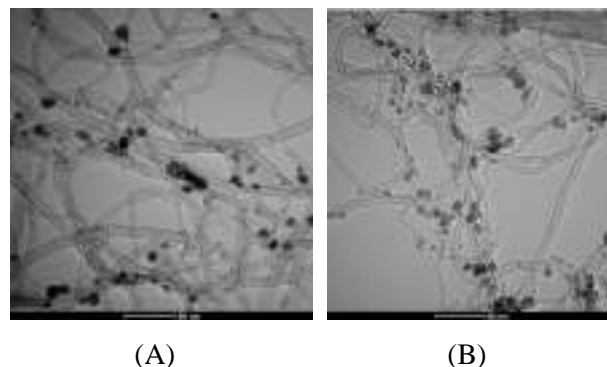


Figura 4. Micrografias de MET para as amostras Ni(NO₃)₂/NTC_{IN} (A) e Ni(NO₃)₂/NTC_{OUT} (B).

Tabela 2. Percentual de partículas dentro e fora dos canais dos nanotubos de carbono e respectivos diâmetros médios.

| Amostra | Porcentagem (%) | | D _{méd} (nm) | |
|---------|-----------------|-----|-----------------------|-----|
| | IN | OUT | IN | OUT |
| Nit IN | 30 | 70 | 4 | 9 |
| Nit OUT | 6 | 94 | 3 | 9 |

Os valores apresentados na Tabela 2 revelam que no catalisador Ni(NO₃)₂/NTC_{IN} apenas 30 % das partículas estão localizadas no interior dos nanotubos. Por outro lado, observava-se que para o catalisador Ni(NO₃)₂/NTC_{OUT} a maioria das partículas está localizada no exterior, conforme era desejado. Independentemente da amostra observa-se que os diâmetros médio de partícula são semelhantes para as partículas localizadas dentro e fora dos canais dos nanotubos.

3.1. Avaliação catalítica

A conversão de ácido levulínico observada para os catalisadores de níquel suportado dentro e fora dos nanotubos de carbono é apresentada nas Figuras 5 e 6, respectivamente. Os catalisadores de Ni com a maioria das partículas localizadas nos canais dos NTC apresentam menores valores de conversão do que aqueles com partículas fora dos nanotubos. Como o diâmetro interno médio dos

NTC é 5 nm e as partículas de Ni no interior dos tubos possuem tamanhos de 3 a 4 nm, a menor atividade catalítica dos catalisadores IN seria explicada pelo impedimento da difusão dos reagentes pelos canais dos nanotubos. Além disso, essas amostras apresentam claros sinais de desativação. Desse modo, os catalisadores OUT por possuírem um maior número de partículas acessíveis aos reagentes, seriam capazes de converter maiores quantidades de ácido levulínico.

No que diz respeito à natureza dos sais utilizados no preparo dos catalisadores, o uso do nitrato de níquel proporcionou uma maior conversão seguida do hidróxido de níquel e do acetato de níquel. Os melhores resultados observados para os dois primeiros sais devem-se provavelmente ao tamanho das partículas de níquel. Os diâmetros de cristalito obtidos por DRX mostram que enquanto o nitrato e o hidróxido de níquel apresentam valores semelhantes (por volta de 4 nm), o tamanho de cristalito encontrado para o acetato foi consideravelmente maior (por volta de 15 nm). Com efeito, sabe-se da literatura que menores tamanhos de cristalito de níquel favorecem a conversão do reagente e, desta forma, a pobre performance obtida para o catalisador preparado empregando acetato de níquel pode ser explicada [11].

Como os catalisadores secos preparados com nitrato e hidróxido de níquel apresentaram a mesma fase (hidróxido de nitrato de níquel), conforme observado por DRX, a atividade catalítica semelhante observada para essas amostras pode ser explicada: após as etapas de secagem, calcinação e redução os catalisadores apresentam exatamente a mesma fase ativa.

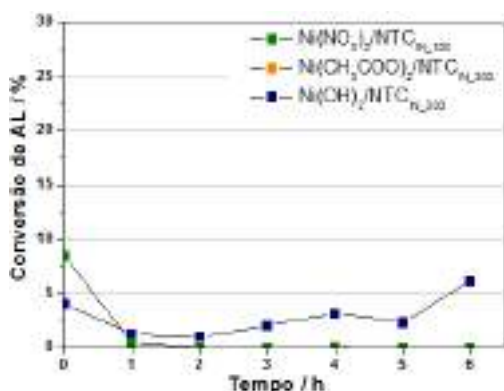


Figura 5. Conversão de AL em função do tempo para os catalisadores de níquel suportado dentro dos NTC (180 °C, 30 bar, WHSV = 1 h⁻¹).

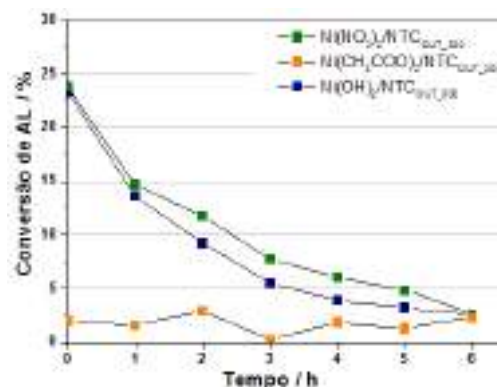


Figura 6. Conversão de AL em função do tempo para os catalisadores de níquel suportado fora dos NTC (180 °C, 30 bar, WHSV = 1 h⁻¹).

Apesar de todos os catalisadores terem apresentado desativação ocasionada provavelmente por forte adsorção de um intermediário de reação, todos se mostraram altamente seletivos a formação de GVL (93 – 98 %), com exceção do Ni(CH₃COO)₂/NTC_{IN} que não foi ativo nessa reação conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Seletividade a GVL dos catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono.

| Amostra | S _{GVL} (%) |
|--|----------------------|
| Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN} | 98 |
| Ni(OH) ₂ /NTC _{IN} | 93 |
| Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{OUT} | 98 |
| Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{OUT} | 93 |
| Ni(OH) ₂ /NTC _{OUT} | 98 |

4. Conclusões

Nas condições experimentais estudadas (180 °C, 30 bar, WHSV = 1 h⁻¹), a reação de hidrogenação do AL a GVL mostrou-se sensível à natureza do sal precursor utilizado na síntese dos catalisadores de níquel sendo que o desempenho seguiu a seguinte ordem: Ni(NO₃)₂.6H₂O ≈ Ni(OH)₂ >> Ni(CH₃COO)₂.4H₂O. Os diferentes sais levaram a formação de partículas com tamanhos variados, o que ocasionou diferença entre as atividades dos catalisadores. A metodologia de preparo empregada não propiciou o confinamento da maioria das partículas de níquel nos nanotubos e a melhor atividade dos catalisadores OUT deve-se a um maior número de partículas disponíveis para a reação.

5. Referências

- [1] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chemistry*, 16 (2014) 516.
- [2] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2411.
- [3] D. M. Alonso, S. G. Wettstein, J. A. Dumesic, *Green Chemistry*, 12 (2013) 992.
- [4] W. R. H. Wright, R. Palkovits, *ChemSusChem*, 5 (2012) 1657.
- [5] F. Liguori, C. Moreno-Marrodan, P. Barbaro, *ACS Catal.*, 5 (2015) 1882.
- [6] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 337.
- [7] X. Du, Y. Liu, J. Wang, Y. Cao, K. Fan, *Chinese Journal of Catalysis*, 34 (2013) 993.
- [8] E. F. Mai, M. A. Machado, T. E. Davies, J. A. Lopez-Sanchez, V. Teixeira da silva, *Green Chemistry*, 16 (2014) 4092.
- [9] X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley, S. G. Louie, *Physical Review Letters*, 72 (1994) 1878.
- [10] X. Pan, X. Bao, *Chem. Commun.*, (2008) 6271.
- [11] K. Hengst, D. A. J. M. Ligthart, D. E. Doronkin, K. M. Walter, W. Kleist, E. J. M. Hensen, J-D. Grunwaldt, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56 (2017) 2680.

MEJORA EN LA ETERIFICACIÓN DE GLICEROL CON TERBUTANOL MEDIANTE LA ADICIÓN DE DIBUTIL ÉTER COMO DISOLVENTE

Carmen M. Domínguez*, Eva M. Alves, Arturo Romero, Aurora Santos

Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense Madrid. Ciudad Universitaria S/N. 28040, Madrid, Spain.

**E-mail: carmdomi@ucm.es*

Resumen

La eterificación de glicerol con terbutanol en presencia de catalizadores ácidos da lugar a la producción de éteres (monoéteres, diéteres y triéteres) de alto valor añadido, que son utilizados como aditivos en combustibles. Esta reacción está limitada por el equilibrio, el cual puede modificarse mediante la adición de disolventes que solubilicen selectivamente los productos de interés y el terbutanol. En este trabajo se ha demostrado que la introducción de dibutil éter al sistema de reacción permite desplazar el equilibrio aumentando la producción de diéteres. A partir de un estudio de las principales variables de operación se determinó que la concentración de disolvente tiene un efecto positivo en la selectividad hacia los productos de interés, la concentración de catalizador (resina de intercambio iónico, A15) y la temperatura de reacción resultaron ser determinantes. Por otro lado, trabajar con concentraciones de terbutanol por encima de la estequiométrica no reporta grandes ventajas. Así, las condiciones óptimas de operación para maximizar la conversión de glicerol y la selectividad hacia diéteres son: 70 °C, 20% catalizador, relación estequiométrica de terbutanol (G:TB=1:3) y relación molar 1:2 de dibutil éter: terbutanol. Un estudio de tres ciclos consecutivos de reacción mostró la elevada estabilidad del catalizador, obteniéndose idénticos resultados.

Palabras clave: eterificación, glicerol, terbutanol, dibutil éter, estabilidad.

Abstract

The etherification of glycerol with terbutanol in the presence of acid catalysts gives rise to the production of ethers (monoethers, diethers and triethers) of high added value, which are used as additives in fuels. This reaction is limited by the equilibrium, which can be modified by the addition of solvents that selectively solubilize the products of interest along with terbutanol. In this work, it has been demonstrated that the introduction of dibutyl ether into the reaction system allows shifting the reaction equilibrium, increasing the production of diethers. From the study of the main operating conditions, it was determined that the concentration of solvent has a positive effect on the selectivity towards the products of interest, the concentration of the catalyst (ion exchange resin, A15) and the reaction temperature were determinant. On the other hand, working with concentrations of terbutanol above the stoichiometric does not report great advantages. Thus, the optimal operating conditions to maximize the conversion of glycerol and the selectivity towards diethers are: 70 °C, 20% catalyst, stoichiometric ratio of terbutanol (G: TB = 1: 3) and 1: 2 molar ratio of dibutyl ether: terbutanol. A study of three consecutive reaction cycles showed the high stability of the catalyst, obtaining identical results.

Keywords: etherification, glycerol, tert-butyl alcohol, dibutyl ether, catalyst stability.

1. Introducción

Gracias a su carácter renovable y biodegradable, el biodiesel constituye una interesante alternativa a los combustibles convencionales y su uso ha crecido en gran medida en las últimas décadas [1]. Este se sintetiza a partir de grasas animales o vegetales, obteniéndose glicerol como principal subproducto del proceso [1]. Una salida para el excedente de glicerol es su transformación en aditivo para combustibles a partir de su eterificación con isobuteno [2]. Se ha demostrado que el uso de terbutanol en lugar de isobuteno es preferible ya que mejora la transferencia de materia y evita la oligomerización de isobuteno [3, 4]. A partir de esta reacción se obtiene una mezcla de monoésteres (M1, M2), diésteres (D1, D2) y triéster (T), excelentes aditivos para el diésel y biodiesel (Figura 1). Cabe destacar la reacción no deseada de deshidratación del TB para dar isobuteno (IB).

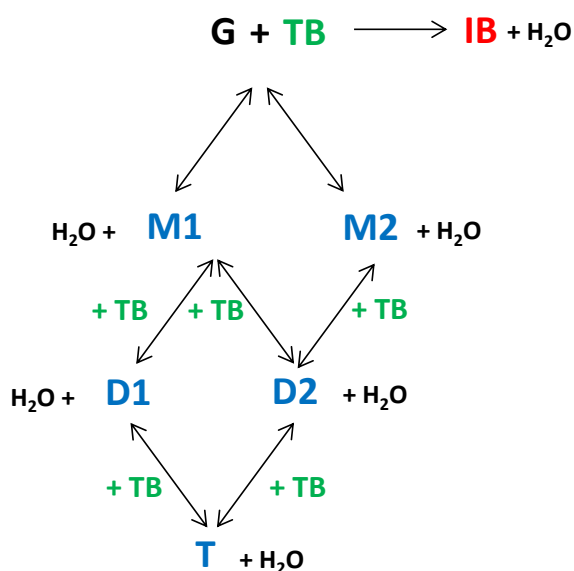


Figura 1. Esquema de la eterificación de glicerol (G) con Terbutanol (TB) y reacción secundaria hacia isobuteno (IB). Parcialmente modificado de [3]

Para ello es necesario el uso de catalizadores ácidos, como ácido sulfúrico, resinas de intercambio iónico, zeolitas, sílices mesoestructuradas, etc. Entre los catalizadores heterogéneos (más ventajosos atendiendo a su fácil separación y posible reutilización), los más convenientes han resultado ser las resinas de intercambio iónico, con muy buena actividad [5,6]. Entre ellos, la resina Amberlita 15 ha dado lugar a resultados muy interesantes en la eterificación de glicerol, utilizando tanto isobuteno [5] como terbutanol [3,4].

El objetivo de este trabajo es modificar el

equilibrio de la reacción de eterificación de glicerol hacia los productos de interés. Con el fin de solubilizar selectivamente el TB y los productos de reacción, se va a introducir en el sistema dibutil éter (DBE). Además se evaluará la influencia de las variables de operación (concentración de DBE, concentración de catalizador, temperatura de reacción y concentración de TB) con el fin de encontrar las condiciones óptimas para maximizar la producción hacia los productos de interés y se estudiará la estabilidad del catalizador en ciclos consecutivos de reacción.

2. Experimental

2.1 Reactivos

Para llevar a cabo las reacciones de eterificación se ha empleado glicerol (G, 99.8%, Fluka), terbutanol (TB, 99.5%, Sigma-Aldrich) y dibutil éter (DBE, 99.3%, Sigma-Aldrich). Otros reactivos empleados en este trabajo han sido piridina (dilución de muestras), 1-pentanol (ISTD) y 2-tert-butoxiopropano-2,3-diol (M1, como estándar). En los ensayos de estabilidad, el catalizador se almacenó en metanol (Sigma-Aldrich). Hydranal-Composite 5 y Hydranal-Metanol seco (Sigma-Aldrich) se usaron para el análisis de agua. Todos los reactivos empleados son de grado análisis.

2.2 Catalizador

El catalizador empleado ha sido una resina de intercambio iónico comercial, Amberlita 15 (A15) suministrada por Fluka y empleada en trabajos previos [3]. El área BET, volumen de poro, superficie externa y diámetro de poro son: $S_{\text{BET}} = 44 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p = 0.338 \text{ cm}^3/\text{g}$, $A_t = 44 \text{ m}^2/\text{g}$, and $d_p = 50 \times 10^{-8} \text{ m}$. El catalizador se utilizó sin ningún tratamiento previo.

2.3 Reacciones de eterificación

Las reacciones de eterificación (360 min) se llevaron a cabo en un reactor autoclave (Buchiglauster) de 50 ml con agitación magnética (1000 rpm) a presión (4 bar) y temperatura constante. El catalizador se carga en el reactor junto con el disolvente (DBE), se cierra y presuriza (N_2). Una vez alcanzada la temperatura de reacción se añaden los reactivos (G y TB) mediante inyección y se inicia la agitación, lo que constituye el tiempo cero de reacción. A lo largo de la reacción se toman muestras líquidas (en forma de emulsión) a través de una válvula de tres vías. Éstas se inyectan en un vial (sumergido en hielo) con un volumen conocido de piridina, de forma que se detiene la reacción. La corriente gaseosa de (IB) generada de forma continua a

partir de la deshidratación de TB es recuperada gracias a una trampa rellena con piridina colocada a la salida del reactor. La concentración de IB en dicha trampa se mide al final de cada experimento para comprobar el balance de materia.

Las condiciones experimentales de los distintos ensayos se resumen en la Tabla 1. Se ha trabajado con dos concentraciones de disolvente (relación molar DBE:TB), tres concentraciones de catalizador (% referido a la masa inicial en el reactor (G+TB+DBE)), tres temperaturas y tres relaciones molares de G:TB (1:3 se corresponde con la relación estequiométrica). Una vez seleccionadas las condiciones óptimas de reacción se ha estudiado la estabilidad del catalizador.

Tabla 1. Condiciones experimentales

| Exp | DBE:TB | C _{A15} (%) | T (°C) | G:TB | Usos |
|-----|--------|-------------------------|-----------|------|-----------------|
| R1 | 1:2 | 20 | 70 | 1:3 | 1° |
| R2 | 1:5 | 20 | 70 | 1:3 | 1° |
| R3 | 1:2 | 10 | 70 | 1:3 | 1° |
| R4 | 1:2 | 30 | 70 | 1:3 | 1° |
| R5 | 1:2 | 20 | 60 | 1:3 | 1° |
| R6 | 1:2 | 20 | 80 | 1:3 | 1° |
| R7 | 1:2 | 20 | 70 | 1:4 | 1° |
| R8 | 1:2 | 20 | 70 | 1:5 | 1° |
| R9 | 1:2 | 20 | 70 | 1:3 | 2° |
| R10 | 1:2 | 20 | 70 | 1:3 | 3 ^{er} |

2.4 Métodos de análisis

El progreso de la reacción se siguió mediante el análisis de muestras líquidas extraídas del reactor a distintos tiempos de reacción.

La composición del medio de reacción, incluyendo los reactivos (G, TB), productos de interés (monoéteres, M1 y M2, diéteres, D1 y D2 y triéter) y subproducto generado (IB), se ha determinado mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID), modelo Agilent 6850 con una columna Innowax (30 m x 0.32 mm d.i.). Para ello se han realizado previamente calibrados con patrones de G, TB, IB y M1, el único éter que existe comercialmente. La concentración del resto de compuestos (M2, D1, D2 y T) ha sido obtenida aplicando igual factor de respuesta que el obtenido para M1.

La concentración de agua (generada en las

distintas etapas de la reacción, Figura 1) se determinó a tiempo final mediante un analizador cuantitativo Karl-Fischer, Titromatic 1S Crison. La concentración de agua obtenida se comparó con la correspondiente por estequiometría a partir de los productos obtenidos, encontrando desviaciones inferiores al 10%.

Los resultados experimentales han sido analizados atendiendo a la conversión de reactivos (X_G y X_{TB}) y a la selectividad hacia los productos de interés (S_M y S_D) a partir de las Ecs 1-4. La selectividad hacia T no ha sido tomada en cuenta ya que es inferior al 1% en todos los casos, debido a impedimentos estéricos [3]. Por lo tanto, el interés del proceso aumentará al aumentar la producción (conversión de glicerol) y la selectividad hacia los diéteres (considerados productos finales de reacción).

$$X_G(\%) = \left(1 - \frac{[TB]_{t=x}}{[TB]_{t=0}}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

$$X_{TB}(\%) = \left(1 - \frac{[TB]_{t=x}}{[TB]_{t=0}}\right) \cdot 100 \quad (2)$$

$$S_M(\%) = \frac{[M]_{t=x}}{[M]_{t=x} + [D]_{t=x} + [T]_{t=x}} \cdot 100 \quad (3)$$

$$S_D(\%) = \frac{[D]_{t=x}}{[M]_{t=x} + [D]_{t=x} + [T]_{t=x}} \cdot 100 \quad (4)$$

3. Resultados y discusión

3.1 Papel del DBE como disolvente en la reacción de eterificación de glicerol

En primer lugar se llevó a cabo un ensayo de solubilidad de los distintos compuestos implicados en la reacción (G, TB, M1), en una mezcla agua:DBE (1:1) para estudiar el reparto de reactivos y productos entre ambas fases (acuosa y orgánica). Este ensayo se realizó a presión atmosférica y temperatura ambiente, por lo que los resultados no serían directamente extrapolables a los obtenidos en reacción pero sí válidos para conocer el reparto de fases. El 100% de G se queda en la fase acuosa, mientras que la mayor parte de TB (77%) y M1 (61%) se solubilizan en la fase orgánica. Así, la presencia de DBE hace que se modifique la distribución de compuestos, consiguiendo que M1 (producto de reacción) y TB, reactivo necesario para que continúe la reacción hacia la producción de di- y triéteres, se encuentren en la misma fase, de modo que se espera una mejora en la selectividad de la reacción hacia los productos de interés (diéteres y triéter).

Para verificar esta hipótesis se comparó la selectividad hacia los productos de reacción para una misma conversión de glicerol (82%) en presencia (experimento R5) y ausencia de DBE (datos obtenidos en un trabajo previo [3]) en condiciones equivalentes de operación. Los resultados se muestran en la Figura 2. Como puede observarse, la introducción de DBE en el sistema conduce a un aumento sustancial en la selectividad hacia los diéteres ($S_D = 40$ y 21% en presencia y ausencia de DBE, respectivamente).

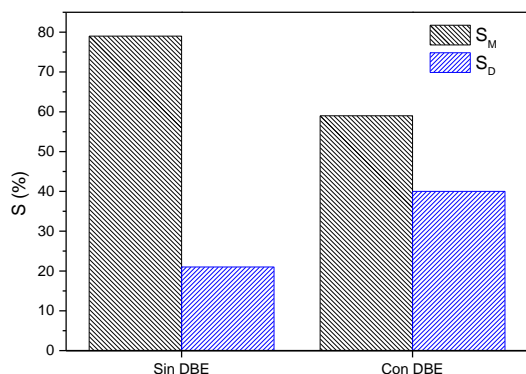


Figura 2. Efecto del DBE en la selectividad hacia los productos de reacción (M y D).

Por otro lado, cabe destacar que la introducción de este disolvente en el sistema no es un problema importante ya que puede recuperarse fácilmente (mediante destilación) una vez finalizada la reacción y reutilizarse en un nuevo ciclo.

3.2 Optimización de las condiciones de operación

Una vez confirmado el efecto positivo del DBE en la reacción de eterificación de glicerol, se llevó a cabo un estudio de las principales variables de operación.

Efecto de la concentración de DBE (R1 y R2). Un aumento en la concentración de DBE conduce a mayores conversiones de ambos reactivos (Figura 3a). Así, la conversión de G y TB a tiempo final pasa de 74 y 48% cuando se utiliza una relación DBE:TB=1:5 a 84 y 62% cuando esta relación es de 1:2. Al tratarse de una reacción en serie, la selectividad hacia los diéteres aumenta con el transcurso de la reacción, en detrimento de la de los monoésteres. La selectividad hacia los diéteres también se ve favorecida al aumentar la concentración de disolvente (del 35 al 44%, Figura 3b a tiempo final de reacción). Por lo tanto, una mayor proporción de DBE en el medio de reacción (respecto a los reactivos) consigue aumentar la producción de diéteres (mayor

conversión de reactivos y la selectividad hacia estos compuestos).

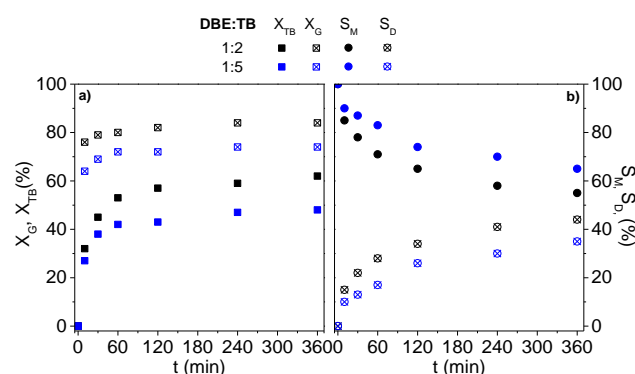


Figura 3. Efecto de la concentración de DBE (R1 y R2)

Efecto de la concentración de catalizador (R3, R1 y R4). En trabajos previos, se encontró que la concentración óptima de A15 en la eterificación de G con TB era de 7.5% [3]. Sin embargo, al verse modificado el equilibrio en presencia de DBE, este parámetro se puede ver afectado. Como se puede ver en la Figura 4a la conversión de G aumenta en gran medida al aumentar la concentración de A15 del 10 al 20%, pero este incremento es despreciable para concentraciones mayores. Sorprendentemente se obtienen mayores conversiones de TB con una concentración de A15 del 20% (R1) que del 30% (R4). Esto puede ser debido a que en este caso hay un exceso de catalizador en el medio de reacción, dando lugar a la formación agregados, por lo que parte de la superficie catalítica queda inaccesible a los reactivos. Por otro lado la selectividad hacia los diéteres mejora en gran medida (del 26 al 44%) al aumentar la concentración del catalizador del 10 al 20% pero no así para concentraciones superiores (Figura 4b), con lo que se ha estimado que la concentración óptima de catalizador en este sistema es del 20%.

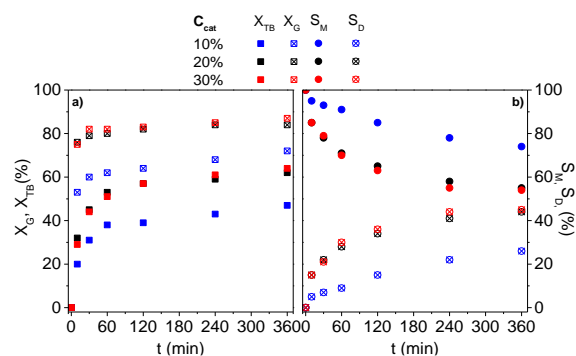


Figura 4. Efecto de la concentración de A15 (R3, R1 y R4)

Efecto de la temperatura de reacción (R5, R1 y R6). El equilibrio de la reacción viene determinado por la temperatura, por lo que esta variable juega un papel clave. Como era de esperar, un aumento de temperatura conduce a velocidades de reacción y mayores conversiones de G y TB en el equilibrio, debido a la naturaleza endotérmica de las reacciones (efecto especialmente notable en el caso de TB, Figura 5a). Así mismo, a medida que aumenta la temperatura, también lo hace la selectividad hacia la formación de diéteres (Figura 5b). A 80 °C (R6), la selectividad hacia D a los 360 min de reacción es mayor que la selectividad hacia M (Figura 5b). Gracias a la introducción de DBE en el sistema de reacción, se alcanza un nuevo equilibrio de reacción que permite operar a mayores temperaturas. Cabe destacar que a esta misma temperatura (80 °C), en ausencia de DBE, la selectividad hacia los diéteres fue tan sólo del 23% [3].

Por otro lado, la reacción secundaria de producción de IB también se ve favorecida por un aumento de temperatura (datos no mostrados), con lo que el rendimiento de la reacción hacia los productos de interés disminuye. Por ello y con el fin de llegar a un compromiso (entre conversión de reactivos, selectividad hacia los productos de interés y producción de IB), se ha determinado que la temperatura óptima de reacción es 70 °C.

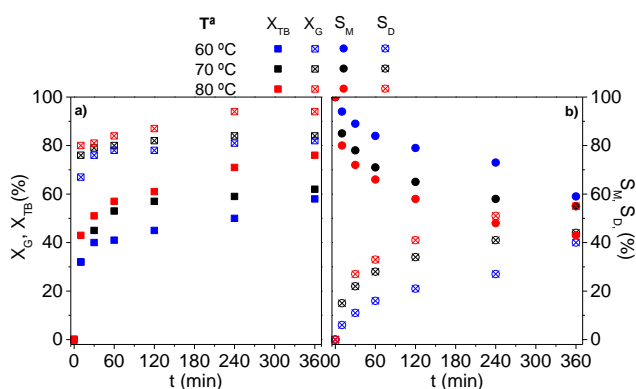


Figura 5. Efecto de temperatura (R5, R1 y R6)

Efecto de la concentración de TB (R1, R7 y R8). Se han ensayado tres concentraciones molares de TB, una correspondiente a la relación estequiométrica entre ambos reactivos para una conversión total a triéter (R1) y otras dos en las que el TB se encuentra en exceso en relación al G (R7 y R8). La conversión de G apenas se ve afectada por la concentración de TB ($\approx 85\%$ a los 360 min), por lo tanto la extensión de la reacción

no se modifica al trabajar en exceso de TB. Por otro lado, la selectividad de reacción tampoco se ve modificada al variar la relación entre ambos reactivos. Por último, la generación de subproductos de reacción (IB y agua) aumenta al aumentar la concentración de TB. Así, se determina que no es necesario trabajar con un exceso de TB, reduciendo de esta forma los costes del proceso.

3.3 Estabilidad del catalizador (R1, R9 y R10)

La estabilidad del catalizador es un factor clave para la economía del proceso, especialmente teniendo en cuenta la elevada concentración de catalizador empleada en el presente estudio (20%).

Una vez finalizada la reacción, el catalizador se filtra (bomba de vacío), se lava con agua destilada y se almacena en metanol. Antes de someterse a un nuevo ciclo catalítico, éste se seca en la estufa durante 12 h a 60 (°C) para eliminar restos de humedad (35). El estudio de estabilidad se llevó a cabo con las condiciones experimentales de la reacción R1, consideradas óptimas. Tanto la conversión de ambos reactivos (G y TB), como la selectividad hacia los productos de interés (M y D) se mantienen constantes durante los tres ciclos consecutivos de reacción (datos no mostrados), lo que muestra la elevada estabilidad de este material bajo las condiciones de operación seleccionadas.

4. Conclusiones

Se ha demostrado que la introducción de DBE en el medio de reacción es beneficiosa ya que consigue desplazar el equilibrio de reacción hacia la formación de diéteres.

El estudio de las principales condiciones de operación revela que:

- La concentración de DBE mejora la conversión de reactivos y la selectividad hacia los productos de interés sin modificar la producción de IB.
- El catalizador juega un papel importante, aumentando la producción y la selectividad hacia diéteres. Se ha determinado que la concentración óptima es del 20%.
- Un incremento de temperatura permite aumentar en gran medida la selectividad hacia D, sin embargo hay que llegar a un valor de compromiso (70 °C) para minimizar la producción no deseada de IB.
- Es conveniente trabajar con la relación estequiométrica G:TB

La reutilización del catalizador A15 en tres ciclos consecutivos de reacción mostró la elevada estabilidad del mismo, alcanzando idénticos resultados en términos de conversión de reactivos y selectividad.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación al MICINN por la beca postdoctoral “Juan de la Cierva” (FJI-2014-20732).

6. Referencias

- [1] L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S. N.Naik, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10 (2006) 248.
- [2] K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, *Applied Catalysis A*, 294 (2005) 141.
- [3] M. P. Pico, A. Romero, S. Rodríguez, A. Santos, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(2012), 9500.
- [4] M.P. Pico, J.M. Rosas, S. Rodríguez, A. Santos, A. Romero, *Journal of Chemical Technology and Biotechnolgy*, 88 (2013) 2027.
- [5] J.A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J.M. Moreno, R. Roldán, C. Pérez, *Applied Catalysis A: General*, 346 (2008) 44.
- [6] M. Balaraju, V. Rekha, P.S. Sai Prasad, B.L.A. Prabhavathi Devi, R.B.N. Prasad, N. Lingaiah. *Applied Catalysis A: General*, 354 (2009) 82.

FLASH PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA DO ÁCIDO DODECANÓICO SOBRE CATALISADORES MICROPOROSO E MESOPOROSO

Carolina C. Freitas^a, Marizania S. Pereira^b, Damari G. F. Souza^b, Noyala S. C. Fonseca^c, Emerson A. Sales^{a,c}, Roger Frety^{a,c}, Camila R. O. Félix^d, Aroldo F. de Azevedo Júnior^e, Soraia T. Brandão^{a,b}

^a Instituto de Química/ Universidade Federal da Bahia - UFBA, Salvador, Brasil

^b Escola Politécnica/ Universidade Federal da Bahia - UFBA, Salvador, Brasil

^c Laboratório de Bioenergia e Catalise - LABEC/Escola Politécnica/Universidade Federal da Bahia - UFBA, Salvador, Brasil

^d Instituto Federal da Bahia - IFBA, Simões Filho, Brasil

^e Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - UFRB, Feira de Santana, Brasil

*E-mail: aroldo.ufrb@gmail.com

Resumo

O presente trabalho buscou avaliar a conversão do ácido dodecanóico por flash pirólise, térmica e catalítica, a partir de catalisadores distintos SAPO-5 e Al-MCM-41. Para o teste catalítico foram utilizados catalisadores sintetizados por rota hidrotérmica. Dois modos de pirólise catalítica foram considerados: C12:0 pre-adsorvido nos catalisadores, C12:0 debaixo de uma camada de catalisador. Os catalisadores foram sintetizados e posteriormente caracterizados por DRX e TPD-NH₃, que indicaram a obtenção dos catalisadores desejados, referente a fase e acidez. A identificação dos produtos formados pós pirólise foi realizada por cromatografia a gás e espectrometria de massa (CG-MS). A análise indicou que a formação dos produtos é influenciada pela presença dos catalisadores e o modo de realização da pirólise catalítica. Durante a formação dos produtos foi verificado a desoxigenação, além da seletividade na formação das olefinas terminais e internas. Logo, o trabalho indica a viabilidade desta reação para obtenção de hidrocarbonetos renováveis, sendo estes de alto interesse.

Palavras chave: Flash pirólise, SAPO-5, Al-MCM-41, Ácido dodecanóico.

Abstract

The present work looked for to evaluate the conversion of dodecanóic acid by flash pyrolysis, thermal and catalytic, from different catalysts SAPO-5 and Al-MCM-41. For the catalytic test catalysts were synthesized by hydrothermal route. Two modes of catalytic pyrolysis were considered: C12: 0 pre-adsorbed on the catalysts, C12: 0 under a catalyst layer. The catalysts were synthesized and later characterized by XRD, TPD-NH₃, which indicated the desired catalysts, related to phase and acidity. Identification of the products formed after pyrolysis was performed by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS). The analysis indicated that the formation of the products is influenced by the presence of the catalysts and the form that is arranged, whether in layers or adsorbed. The decomposition of the fatty acids in the catalysts resulted in the predominant production of terminal olefins. During the formation of the products the deoxygenation was verified, besides the selectivity in the formation of the terminal and internal olefins. Therefore, the work indicates the feasibility of this reaction to obtain renewable hydrocarbons, which are of high interest.

Keywords: Flash pyrolysis, SAPO-5, Al-MCM-41, dodecanóic Ácid.

1.Introdução

A matriz energética mundial ainda é baseada em fontes não renováveis e combustíveis fósseis, sendo altamente poluentes e deste modo geram questões preocupantes em todo o mundo. Após a segunda metade do século XX, devido a crise petrolífera, aumento da demanda de combustível e crescimento da conscientização ambiental, pesquisas por fontes alternativas foram cada vez mais intensificadas, sendo estas fontes de natureza renovável, devido sua ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo [1].

A pirólise ou o craqueamento térmico de triglicerídeos é um método alternativo de produção dos combustíveis fósseis. A Pirólise opera na ausência de O_2 produzindo altos rendimentos de líquidos a temperaturas elevadas (400-500 °C), tempos de residência de vapor inferiores a 5 s e uma taxa de aquecimento aparente entre 10-200 °C/s [2].

Uma maneira de tornar a pirólise mais eficiente com a obtenção dos produtos finais desejados é a promoção da reação na presença de um catalisador adequado. O uso de peneiras moleculares com diferentes estruturas cristalinas pode induzir mudanças (de grau variável) nas distribuições de produtos da conversão de bio-óleos. Pode-se mencionar que várias zeólitas como, ZSM-5, Y, beta e sicilicoaluminofosfatados são estudadas em craqueamentos de bio-óleo [3].

Neste trabalho, foram sintetizados peneiras moleculares do tipo SAPO-5 e Al-MCM-41. Os catalisadores foram empregados na flash pirólise do ácido dodecanóico, com o objetivo de avaliar as diferenças entre a pirólise térmica e catalítica.

2.Experimental

2.1 Síntese do catalisador SAPO-5

A síntese e calcinação do catalisador SAPO-5 procedeu-se seguindo a metodologia encontrada em [4], sendo realizada algumas modificações, para ajustar a razão de Si/Al. Foi empregada pseudobohemita e ácido ortofosfórico (85%, Sigma - Aldrich), como fontes de Si e P, respectivamente. Em seguida, o direcionador trietilamina (Sigma - Aldrich), além de Tetraetil Ortossilicato (98%, Sigma - Aldrich) e o surfactante Brometo de hexadecil trimetilamônio (Sigma - Aldrich) em solução com o hexanol (Sigma - Aldrich).

2.2 Síntese do catalisador Al-MCM-41

Foi preparada amostra de Al-MCM-41 com razão Sílica/alumina (SAR) igual a 60. Foi utilizada sílica comercial (Aerosil 200) e aluminato de sódio como fontes de Si e Al, respectivamente. Como direcionador da estrutura mesoporosa foi utilizado brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr), na forma de solução aquosa 25% p/p. Para manter o pH básico, se utilizou de uma solução de hidróxido de sódio 50% p/p. A composição molar das principais espécies na solução foi de 1 SiO_2 : 0,025 Al_2O_3 : 0,08 Na_2O : 0,3 CTMA: 26 H_2O .

2.2.1 Calcinação dos catalisadores

O catalisador Al-MCM-41 foi calcinado sob atmosfera inerte (N_2 , 30 mL/mim) até 370 °C por 1h 30 min para remoção do direcionador remanescente na estrutura porosa. Após esta etapa, o fluxo de N_2 foi substituído por ar sintético (30 mL/mim) mantendo-se a temperatura de 550 °C por um tempo acima de 10 h para queima do direcionador restante.

Calcinou-se o catalisador SAPO-5 em atmosfera inerte (N_2 , 100 mL/mim) até 450 °C (10 °C/min), permanecendo nesta temperatura por uma hora, para remoção do direcionador remanescente na estrutura. Após esta etapa, o fluxo de N_2 foi substituído por ar sintético (100 mL/mim) mantendo-se a temperatura de 550 °C por 5 h para queima do coque formado com a decomposição do direcionador.

2.3 Caracterizações

As medidas de difração de raios X foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram coletados num intervalo de 1° a 50° com uma velocidade de varredura de 0,25° min^{-1} . As amostras em pó foram analisadas sem nenhum tratamento prévio. A acidez dos catalisadores foi determinada através de análises de dessorção à temperatura programada de amônia (TPD- NH_3) no equipamento Chemisorb 2720, Pulse Chemisorption System, Micromeritics, dotado de um detector de condutividade térmica (DCT), reator de quartzo e sistema de alimentação de gases.

2.4 Teste Catalítico

O teste catalítico ocorreu em um modelo multi-shot pyrolyzer EGA/Py-3030d (Frontier Laboratories LTD) conectado on-line com um GC-MS-5799A (Agilent). Aproximadamente 1,1

miligramas da amostra foi introduzida em um porta amostra de titânio. A temperatura de reação utilizada foi de 650 °C e as amostras foram mantidas na temperatura de reação durante 20 s.

Para análise cromatográfica dos produtos foi usada uma coluna HP-5MS (30 m de comprimento, 250 µm de diâmetro, 0,25 µm de espessura do filme) com uma rampa de aquecimento compreendendo uma temperatura inicial de 40 °C durante 3 minutos. A taxa do fluxo de hélio através da coluna foi de 2 mL/min. A temperatura da interface do pirolisador foi de 320 °C. Os produtos obtidos por GC/MS foram identificados com base nos tempos de retenção e por comparação com os fragmentos padrões de espectro de massa do banco de dados da National Institute of Standards and Testing (NIST).

2.4.1 Preparação dos catalisadores com o composto graxo

Inicialmente houve a adição do ácido graxo ao catalisador na proporção 1:10, sendo realizada uma mistura mecânica. Posteriormente, a mistura foi aquecida até uma temperatura superior a de fusão do ácido dodecanóico (60 °C), e constantemente homogeneizada. Tal tratamento permitiu ao composto orgânico migrar na superfície e nos poros dos catalisadores. Após esta etapa, a mistura, ainda na forma de pó, foi guardada ao abrigo da umidade e depois adicionada ao porta-amostra de titânio, e coberto por lâ de quartzo. Para os testes em camadas, foram superpostas camadas de C12:0, lâ de quartzo, catalisador, lâ de quartzo.

3. Resultados e discussão

3.1 Difração de raios X

A técnica de DRX foi utilizada para estudar a estrutura cristalina dos catalisadores SAPO-5 e Al-MCM-41, a fim de verificar a formação destes materiais. Na Figura 1 é apresentado o difratograma do SAPO-5. É possível verificar que o catalisador de forma geral apresentou picos de difração característico da estrutura AFI, semelhante ao encontrado na literatura [5]. A presença de um pico de material amorfo centrado em $2\theta = 22 - 23$, está associado a alterações na estrutura cristalina após tratamento térmico.

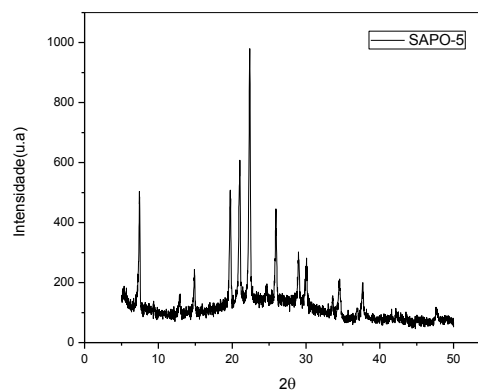


Figura 1. Difratograma de raios X do SAPO-5.

A partir da análise do difratograma do catalisador Al-MCM-41(60) apresentado na Figura 2, pode-se observar que o pico de maior intensidade em baixo ângulo, tal como $2\theta = 2,1^\circ$, característico do Al-MCM-41 está presente. O pico de menor intensidade e maior largura observado em ângulos maiores ($2\theta = 3-4^\circ$) sugere uma perda de homogeneidade e simetria hexagonal da estrutura cristalina devido a quantidade de alumínio presente na sua estrutura [6].

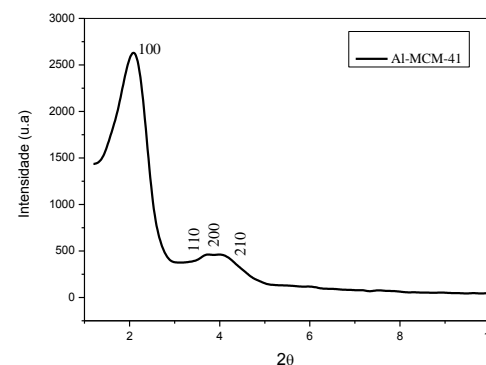


Figura 2. Difratograma de raios X do Al-MCM-41.

3.2 Termodesorção de amônia (TPD-NH₃)

Os perfis da termodesorção de amônia dos catalisadores são de grande importância, uma vez que a acidez das peneiras moleculares determinam a extensão da reação e obtenção de produtos específicos [7].

As análises de termodesorção de amônia dos catalisadores SAPO-5 (0,15) e Al-MCM-41 (60) podem ser observados nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Os picos de desorção da amônia são observados geralmente em 3 regiões de temperatura. As regiões abaixo de 300 °C são associadas a sítios ácidos fracos, entre 300-500 °C a sítios ácidos moderados e acima de 500 °C a sítios ácidos fortes [8].

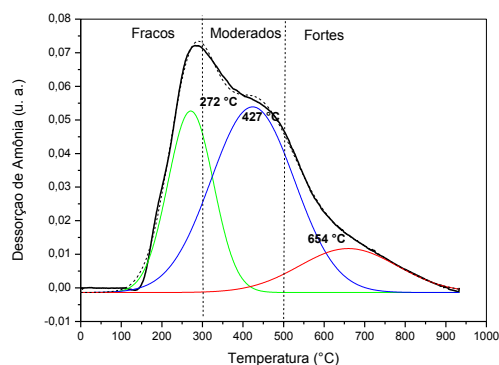


Figura 3. Análise de TPD de amônia do SAPO-5 (0,15).

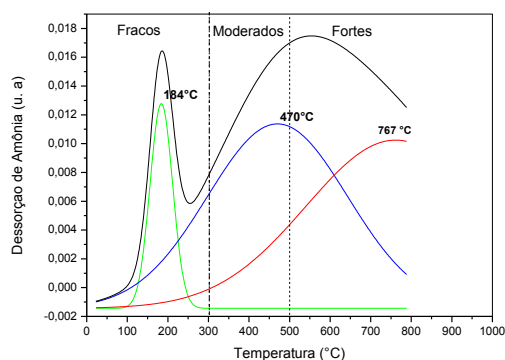


Figura 4. Análise de TPD de amônia do Al-MCM-41 (60).

Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações, em mmol/g, destes sítios ácidos derivados da deconvolução da curva experimental, utilizando uma função de distribuição Gaussiana.

Tabela 2. Concentração ($\times 10^{-2}$ mmol/g) de sítios ácidos dos SAPO-5 e Al-MCM-41

| Catalisador | Fracos | Moderados | Fortes |
|-------------|--------|-----------|--------|
| SAPO-5 | 1,04 | 1,94 | 0,54 |
| Al-MCM-41 | 0,14 | 0,76 | 0,88 |

Para o catalisador SAPO-5, observou-se uma predominância de sítios ácidos fracos e moderados, com temperatura de dessorção respectivamente em 272 °C e 427°C. Além da presença de um pico referente a sítos ácidos fortes, na temperatura de 654°C, com uma concentração menor. Para reações que requerem catalisadores fortemente ácidos, é vantajosa a síntese dos SAPO's com altos teores de sílica. Entretanto, devido à baixa cristalinidade e à formação de grandes ilhas de silício, resultante da

concentração elevada da sílica no gel, o teor da sílica nos SAPO's deve ser limitado [4]. O Al-MCM-41(60) apresenta três picos de dessorção, nas temperaturas de 184°C, 470°C e 767°C, respectivamente. A maior concentração, em mmol/g, encontrada foi em sítios ácidos fortes. Segundo Intana et al [9], o pico de dessorção a baixa temperatura (< 300 °C) poderiam ser associado a sítios ácidos de Bronsted de meio fraco que podem ser atribuídos ao alumínio tetraédrico. E a dessorção a alta temperatura (> 500 °C) poderiam representar sítios ácidos de Lewis que são criados pela desidroxilação de sítios ácidos de Bronsted [9].

3.3 Teste Catalítico

Nas Tabelas 3 à 7 são apresentados os principais compostos desoxigenados e suas respectivas áreas, formados pela pirólise térmica e catalítica do ácido dodecanóico.

Tabela 3. Compostos detectados na Pirólise térmica do ácido dodecanóico.

| Compostos | Área(%) |
|------------|---------|
| Propeno | 0,64 |
| 1-Buteno | 0,51 |
| 1-Hexeno | 1,21 |
| 1-Deceno | 1,19 |
| 1-Undeceno | 1,80 |

Na pirólise térmica a 650 °C ocorre a desoxigenação do ácido dodecanóico pela rota de decarbonilização, fornecendo principalmente olefinas terminais (C3 à C11), além de ácido dodecanóico residual [10]. Porém, compostos de C7 à C9, não foram observados, sugerindo que que a cisão nas ligações C-C, ocorreu próximo ao grupo carboxila, originando assim as olefinas terminais, principalmente o 1-Undeceno.

Tabela 4. Compostos detectados quando C12:0 atravessa a camada catalítica SAPO-5

| Compostos | Área(%) |
|------------|---------|
| Propeno | 0,56 |
| 1-Penteno | 0,83 |
| 1-Hexeno | 0,95 |
| 1-Hepteno | 0,51 |
| 1-Octeno | 0,50 |
| 1-Noneno | 0,45 |
| 1-Deceno | 1,36 |
| 1-Undeceno | 0,82 |

Tabela 5. Compostos detectados durante pirólise de C12:0 adsorvido em SAPO-5

| Compostos | Área (%) |
|--------------|----------|
| Propeno | 1,88 |
| 1-Penteno | 1,15 |
| 1-Hexeno | 1,84 |
| 1-Hepteno | 1,22 |
| 1-Octeno | 1,12 |
| 1-Noneno | 0,73 |
| 1-Deceno | 2,77 |
| 1-Undeceno | 2,72 |
| 2-Dodecanone | 2,42 |

A pirólise de ácidos graxos prossegue através da quebra de C-C e C-O, e a presença de produtos com número de carbono inferior a dez pode ser explicado de duas rotas concorrentes: A desoxigenação, seguida de quebra de ligação C-C para produzir radicais de hidrocarbonetos. E a outra rota é a quebra da ligação C-C da cadeia, seguida por desoxigenação da molécula de cadeia curta do ácido. Em compostos saturados, como o ácido láurico a primeira rota é favorecida [11].

Na pirólise catalítica em SAPO-5 em camada e adsorvido (Tabelas 4 e 5) é possível observar que é formado um maior número de olefinas (de C3 à C11), que consiste em matéria-prima utilizada para produção de gasolina de alta octanagem. Um estudo semelhante, com o mesmo catalisador (SAPO-5), utilizando o ácido palmítico, ambos saturados, de maior cadeia carbônica, pode ser encontrado em [5]. Os produtos obtidos apresentam similaridade, uma vez que apresentaram seletividade elevada a hidrocarbonetos, destacando-se as olefinas terminais.

Tabela 6. Compostos detectados quando C12:0 atravessa a camada catalítica Al-MCM-41

| Compostos | Área(%) |
|-----------|---------|
| Propeno | 3,33 |
| 2-Penteno | 2,05 |
| 2-Hexeno | 3,01 |
| Benzeno | 1,35 |
| 1-Hepteno | 1,55 |
| Tolueno | 0,73 |
| 1-Octeno | 1,20 |
| 1-Noneno | 1,06 |
| 1-Deceno | 1,06 |

Tabela 7. Compostos detectados durante pirólise de C12:0 adsorvido em Al-MCM-41

| Compostos | Área (%) |
|-----------|----------|
| Propeno | 3,04 |
| 2-Penteno | 2,11 |
| 3-Hexeno | 1,17 |
| Benzeno | 1,49 |
| 1-Hepteno | 1,13 |
| 1-Octeno | 1,03 |
| p-Xileno | 0,91 |
| 1-Noneno | 1,83 |
| 1-Deceno | 0,71 |
| Undeceno | 1,67 |

A pirólise do C12:0, na presença dos catalisadores apresentou uma maior distribuição de produtos, possivelmente devido ao craqueamento de olefinas já formadas pela pirólise térmica, destacando-se a pirólise do ácido adsorvido nos catalisadores.

A pirólise catalítica do ácido dodecanóico em camada com o Al-MCM-41 (Tabela 6) produz alcenos (C3 à C10), compostos aromáticos como o benzeno e tolueno. Com o C12:0 pre-adsorvido (Tabela 7), houve a formação de alcenos (C3 à C11), benzeno e p-xileno.

Ao se comparar a pirólise catalítica em SAPO-5 e em Al-MCM-41 observa-se a presença de compostos aromáticos no último. A formação destes compostos pode ser atribuída à maior acidez do catalisador Al-MCM-41, o que está de acordo com os resultados de TPD-NH₃ em relação a sítios ácidos fortes.

O registro de compostos aromáticos na pirólise catalítica pode ser atribuído aos sítios ácidos dos catalisadores. Porém, esses compostos apareceram em quantidades menores quando comparados com materiais zeolíticos que apresentam acidez mais elevadas [12].

Verificando a literatura [13] as condições mais próximas encontradas foram a pirólise do óleo de Babaçu, realizada também a 650 °C. Neste estudo, foram obtidos como produtos também alcenos e aldeídos. Assim é possível verificar a ocorrência da descarboxilação e indicar um provável caminho para a formação dos alcenos. Aqueles com número ímpar de átomos de carbono são derivados dos radicais da pirólise de triglicerídeos (RCOO •), que inclui a eliminação de CO₂ e sucessivas perdas de etano; esses compostos também podem ser gerados por cisão aleatória e

com outras etapas subsequentes, como a descarboxilação ou consumo do radical ($H \bullet$). Já os compostos com número par de átomos de carbono são formados a partir de radicais ($RCO \bullet$) que resultam a partir da pirólise de triglicerídeos.

A desoxigenação foi quase completa para a pirólise térmica e catalítica do ácido dodecanóico em camadas ou adsorvidos nos catalisadores, resultado que é coerente ao encontrado na literatura [4] quando também estudou a pirólise de ácidos graxos saturados. Porém, resultados encontrados para pirólise de ácidos graxos insaturados adsorvidos em catalisadores de baixa acidez, similares ao do presente trabalho, mostram que a desoxigenação, neste caso, não é tão efetiva quanto para os ácidos saturados [4, 12]. Este fato destaca a importância deste processo para a produção de combustíveis verdes, que podem ser adicionados aos combustíveis fósseis, tanto nas frações da gasolina quanto do diesel.

4. Conclusões

Comparando a pirólise térmica com a pirólise termocatalítica, pode-se verificar que a presença do catalisador modificou a quantidade e distribuição dos compostos obtidos.

A degradação do ácido graxo apresentou uma maior conversão, desoxigenação e seletividade entre a cadeia carbônica C6 à C11, demonstrando viabilidade para obtenção de hidrocarbonetos renováveis de interesse para combustíveis, principalmente devido a desoxigenação e obtenção de moléculas de hidrocarbonetos na faixa dos combustíveis fósseis. Pode-se dizer que a utilização dos catalisadores SAPO-5 e Al-MCM-41 neste trabalho, mostrou-se satisfatório, principalmente devido a característica ácida destes.

5. Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e de Química da Universidade Federal da Bahia, a FAPESB e a CAPES pelo apoio financeiro. A professora Simoni Meneghetti da Universidade Federal de Alagoas pela contribuição do ácido dodecanóico. Agradecer também ao LABCAT pela realização das análises de TPD-NH₃, ao LABEC pela realização dos testes catalíticos e ao técnico Vilberto Martins pelas análises de DRX.

6. Referências

- [1] A. M. M. Araujo, R. O. Lima, A. D. Gondin, J. Diniz, L. D. Souza, A. S. Araujo, *Renewable Energy*, 6 (2017) 101.
- [2] P. Meeprasertsagood, A. Watthanaphanit, T. Venon, N. Saito, P. Reubroycharoen, *Energyprocedia*, 5 (2017) 138.
- [3] J. R. Garcia, M. Bertero, M. Falco, V. Sedran, *Applied Catalysis A: General*, 8 (2015) 503.
- [4] A. F. Azevedo, in *Desenvolvimento de catalisadores a base de SAPO-5 para avaliação na reação de flash pirólise de compostos*, Salvador, Brasil, 2014.
- [5] X. Wang, Z. Liu, X. Wei, F. Guo, P. Li, S. Guo, *Brazilian journal of chemical engineering*, 11 (2017) 34.
- [6] R. R. Silva, F. H. Lopez, K. M. Juarez, A. C. Mares, J. A. M. Banda, A. O. Sarabia, J. Ancheyta, M. S. Rana, *Catalysis today*, 10 (2008) 130.
- [7] S. S. Vieira, in *Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos*, Minas Gerais, Brasil, 2011.
- [8] D. S. Lima, O. W. P. Lopez, *cerâmica*, 9 (2018) 64.
- [9] T. Intana, K. Föttinger, G. Rupprechter, P. Kongkcechuichay, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 8 (2015) 467.
- [10] D. E. L. Lhamas, in *Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma e de óleo de buriti para produção de biocombustíveis*.
- [11] J. Asomaning, P. Mussone, D. Bressler, *Fuel Processing Technology*, 120 (2014) 89
- [12] R. Fréty, J. G. A. Pacheco, M. R. Santos, J. F. Padilha, A. F. Azevedo, S. T. Brandão, L. A. M. Pontes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109 (2014) 56.
- [13] J. O. Vinhal, C. Lima, L. Barbosa, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107 (2014) 73.

CONVERSIÓN DE BIOETANOL EN FASE GAS SOBRE ZEOLITAS TIPO Na-Y, Na-X Y K-L INTERCAMBIADAS CON LITIO

J. Alvarez-Rodríguez^{a,c}, A. Maroto-Valiente^{a,c}, A. Guerrero-Ruiz^{a,c}, A. Arcoya^{b,c}

^a Dpto. de Química Inorgánica y Técnica, UNED, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, España.

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/ Marie Curie No. 2, 28049 Madrid, España.

^c Grupo de Diseño y Aplicación de Catalizadores Heterogéneos, Unidad Asociada UNED-ICP(CSIC)

*E-mail: jalvarez@ccia.uned.es

Resumen

Se estudia el efecto del tipo de zeolita (Na-X, Na-Y y K-L) y del intercambio de dichas zeolitas con Li^+ sobre la actividad catalítica para la revalorización química de bioetanol, por deshidratación o por deshidrogenación en fase gaseosa, a presión atmosférica en corriente de helio. Se ha encontrado que la actividad catalítica de las zeolitas originales evoluciona en sentido inverso a como lo hace la relación Si/Al, de forma que cuanto mayor es esta relación menor es la actividad, siendo etileno el principal producto de reacción. El intercambio con Li^+ mejora la actividad catalítica de las tres zeolitas, en tanto que las selectividades a etileno y dietiléter disminuyen en favor de la de acetaldehído. Estos comportamientos se discuten en función de los resultados de caracterización obtenidos por análisis químico (ICP-OES), área de superficie (método BET), difracción de rayos-X (XRD) y termodesorción de CO_2 quimisorbido (TPD- CO_2).

Palabras clave: bioetanol; zeolitas; Na-Y; Na-X; K-L; Li^+ intercambiado.

Abstract

The effect of the zeolite type (Na-X, Na-Y and K-L) and that of lithium exchanged in the zeolites framework on the catalytic activity is studied for the chemical revalorisation of bioethanol, by either dehydration or dehydrogenation reactions in the gas phase, at atmosphere pressure under helium flow. It is reported as the catalytic activity of the zeolites depends on the Si/Al ratio, in manner that the higher the ratio the lower the activity, ethylene being the main reaction product for all the original zeolites. For the lithium exchanged samples the catalytic activity is improved in all them. In contrast, selectivity towards ethylene and diethyl-ether decrease while that of acetaldehyde is enhanced. These behaviours are discussed from the characterization results obtained by chemical analysis ICP-OES, specific surface area (BET), X-ray diffraction (XRD) and thermal programmed desorption of chemisorbed CO_2 (TPD- CO_2).

Keywords: bioethanol; zeolites; Na-Y; Na-X; K-L; exchanged Li^+ .

1. Introducción

La capacidad mundial de producción de etanol en 2016 fue de 26 billones de galones (Alternative Fuel Data Center, EE. UU.), lo que lo sitúa como la mayor fuente de combustible alternativa al petróleo, cuya producción mundial alcanzó ese año los 97 millones de barriles por día (International Energy Agency, EE. UU.). Se prevé, para los próximos años, que se mantenga el aumento de esta capacidad de producción, lo que provocará un excedente de combustible durante la inminente migración hacia una economía libre de carbono. Sin embargo, este exceso de oferta más que un problema puede ser una oportunidad para revalorizar el bioetanol, ya que esta amplia disponibilidad comercial puede facilitar su promoción como plataforma alternativa para la síntesis de productos químicos de mayor valor comercial tales como etileno, acetaldehído, éter dietílico, olefinas de cadena larga y algunos compuestos aromáticos.

En este sentido, se sabe que la conversión de alcoholes a olefinas es una reacción catalizada por ácidos. De ahí que se hayan utilizado zeolitas como la ZSM-5, que son particularmente activas debido a la presencia de centros ácidos tipo Brønsted en su estructura cristalina [1]. También se han estudiado otras zeolitas (HMOR, HFAU o HBEA) con buenas selectividades a etileno, cuyos resultados se relacionan con la estructura zeolítica y con la relación Si/Al [2,3]. También se ha estudiado la incorporación a las zeolitas de algunos metales de transición y alcalinotérreos, que permiten obtener selectividades a etileno de hasta el 92% [4]. Son menos frecuentes los trabajos dirigidos a la producción de acetaldehído y dietiléter, los cuales emplean metales de transición soportados, como Au, Rh y Cu, y en los que la formación de tales compuestos en los mecanismos de reacción propuestos suele relacionarse con la presencia de centros básicos [5].

Con el objetivo de orientar la reacción de conversión de etanol hacia la formación de acetaldehído, en el presente trabajo se han utilizado como catalizadores diferentes zeolitas comerciales en sus formas sódica (Na-Y, Na-X) y potásica (K-L) y muestras de dichas zeolitas intercambiadas con litio. Se ha pretendido con ello conocer el efecto que sobre la reacción pueden tener: a) dos estructuras zeolíticas bien diferentes, como son las de K-L y Na-FAU; b) la relación Si/Al en zeolitas con similar estructura (Na-Y y Na-X) y c) la sustitución del contracción de las zeolitas de partida por el catión Li^+ .

Se analiza el comportamiento catalítico de las

muestras en la conversión de etanol y se discute de acuerdo con los resultados de caracterización fisicoquímica: composición química por ICP-OES, textura por absorción de nitrógeno (método BET) y estructura por XRD. Los cambios de selectividad inducidos por el intercambio con Li^+ se han relacionado con la cuantía y fortaleza de centros básicos, determinados por desorción a temperatura programada de CO_2 quimisorbido (TPD- CO_2).

2. Experimental

2.1. Materiales

Como catalizadores se han empleado muestras comerciales de las zeolitas K-L (SK-45), Na-Y (LZY-52) y Na-X (13X) de Union Carbide. En la preparación de las muestras intercambiadas se utilizó LiCl (Sigma-Aldrich). En la reacción se han empleado etanol 96% (Sigma-Aldrich) y helio 99,999% (Carburos Metálicos).

2.2. Preparación de los catalizadores

Todas las muestras intercambiadas se prepararon siguiendo el mismo procedimiento. Sondas porciones de 10 g de las zeolitas se suspendieron en agua bidestilada, bajo agitación constante (400 rpm) a una temperatura de 343 K. A la suspensión se le añadieron, gota a gota, 100 mL de una disolución acuosa 2M de LiCl, a razón de 1 mL/min. El tratamiento de intercambio se mantuvo durante 12 h, a 343 K, bajo agitación. Después de filtrar y lavar con agua bidestilada hasta total eliminación de los cloruros y de los cationes ocluidos, las muestras intercambiadas se secaron a 388 K durante 24 h, antes de calcinarlas a 673K durante 2h. Finalmente, tras tamizar se seleccionaron las fracciones comprendidas entre 57 y 75 μm , que se identificaron y almacenaron en frascos cerrados de vidrio.

2.3. Caracterización de las zeolitas

Las zeolitas se analizan mediante espectrometría ICP-OES. Para ello, muestras de 100mg son disgregadas en agua destilada según el método de las disoluciones HF-HNO₃-HClO₄ en el CAI Geológicas UCM que se nebulizan dentro un plasma de acoplamiento inductivo (ICP) para detectar la composición en un espectrofotómetro de emisión óptico (OES).

La cristalinidad de las muestras originales, de las intercambiadas y de las usadas en la reacción se verificó mediante los patrones de difracción de XRD registrados en un difractor PANalytical modelo X'Pert MPD.

Las propiedades texturales de las muestras se estudiaron a partir de las isoterms de adsorción de nitrógeno siguiendo el método BET. Los ensayos

se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2020, utilizando 150 mg de muestra desgasificada en vacío a 493 K durante 10 h.

La fortaleza y distribución de centros básicos de la superficie se determinó por TPD de CO₂, utilizando un espectrómetro de masas (Balzers ThermoStar GSD 300T) acoplado a un equipo de termogravimetría (TA Instruments SDTQ600 5200). En los ensayos las muestras se desgasificaron previamente a 493K durante 10 h y posteriormente se pusieron en contacto con CO₂, a una presión de 220 mm de Hg, durante 12h. Las muestras de 5 mg de zeolita colocadas en un crisol de alúmina en uno de los brazos de la termobalanza se calentaron a 10 K/min desde 313K hasta 1273K, con un flujo de He de 20 mL/min, registrando simultáneamente la pérdida de peso (TGA) y la composición de los gases de salida (MS).

2.4. Conversión de etanol

El comportamiento cinético en la reacción de conversión de etanol de los catalizadores preparados se estudió en un reactor tubular de lecho fijo colocado en un equipo de PID-Microactivity, que permite regular y medir la temperatura en el reactor y en las conducciones, así como controlar los caudales de entrada y salida. Cada ensayo se realizó con una muestra fresca de catalizador de 150 mg, diluida con esferitas de vidrio, soportada sobre una frita de poro 4. La composición del efluente del reactor se analizó utilizando un cromatógrafo de gases en línea (Varian CP-3800) equipado con una columna de Porapak Q y dos detectores (FID y TCD) lo que permite discriminar entre, metano, etileno, CO₂, etano, propeno, etanol, acetaldehído, acetona, propanol, dietiléter, buteno y butanol, que son los posibles componentes del efluente del reactor.

Para el estudio cinético el lecho catalítico se estabiliza en atmósfera de helio y se mide su actividad en fase gas en régimen diferencial, a 100 kPa y 600 K, alimentando etanol en una corriente de He con WHSV= 0,02 h⁻¹, lo que permite conversiones por debajo del 10%. En las condiciones de trabajo se verificó la ausencia de reacción en la fase homogénea, tanto con el reactor vacío como con un lecho de perlas de vidrio. Previamente se comprobó que en las condiciones experimentales utilizada y con la granulometría de catalizador seleccionada la reacción no está controlada por fenómenos de transporte y que opera, por tanto, en régimen cinético.

La conversión se define como la relación entre la variación de la concentración de etanol a su paso por el reactor y la concentración del mismo medida a la entrada. La actividad referida a unidad de peso

de catalizador por unidad de tiempo se calcula a partir de la conversión y se expresa como μmol/g min. La selectividad a cada producto se define como el número de moles de etanol transformados a dicho producto por cada cien moles de etanol totalmente transformados.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se da la composición química, área de superficie y volumen poroso de las zeolitas.

Tabla 1. Composición química, área de superficie y volumen poroso de las zeolitas.

| Muestra | Si/Al ^a | Li/Al ^a | S ^b | V ^c |
|---------|--------------------|--------------------|----------------|----------------|
| KL | 3,50 | 0,00 | 311 | 0,12 |
| Li-KL | 3,61 | 0,50 | 203 | 0,06 |
| NaX | 1,43 | 0,00 | 469 | 0,19 |
| Li-NaX | 1,47 | 0,90 | 403 | 0,14 |
| NaY | 2,87 | 0,00 | 754 | 0,38 |
| Li-NaY | 2,94 | 0,93 | 601 | 0,22 |

^aICP-OES(átomo/átomo); ^bBET(m²/g); ^ct-plot(mL/g)

El análisis químico por ICP-OES de las zeolitas intercambiadas muestra que el grado de intercambio de litio alcanzado, expresado como Li/Al en la Tabla 1, ha sido del 50% en la zeolita Li-L y del 90 - 93% en las zeolitas tipo FAU.

El menor grado de intercambio alcanzado en la zeolita Li-KL parece estar relacionado con el hecho de que, de las cuatro posiciones de intercambio que presenta esta zeolita, los contracciones ubicados en las posiciones C y D de la estructura son los únicos intercambiables directamente, al encontrarse en posiciones abiertas [6]. En todo caso los valores obtenidos tanto con la zeolita KL como con las faujasitas denotan la eficacia del procedimiento seguido en el tratamiento de intercambio.

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de las zeolitas utilizadas en este estudio. Estos difractogramas coinciden esencialmente con los que se referencian en la bibliografía para las zeolitas LTL [7] y para las tipo faujasita (NaX y NaY) [8] y a su vez se han utilizado como referencia para comprobar el grado de cristalinidad de los catalizadores preparados y del posible efecto de la reacción sobre el mismo. En este sentido, se ha observado que

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras KL y Li-KL antes y después de reacción muestran las líneas principales de difracción de la zeolita tipo LTL a 2θ= 5°5', 11°77', 22°66', 28°00' y 30°78' [7]. Asimismo, las líneas en los

difractogramas de las zeolitas NaY y Li-NaY a $2\theta = 9'2^\circ, 12'6^\circ, 16'5^\circ, 24'2^\circ$ y $27'8^\circ$ y las de las muestras NaX y Li-NaX a $2\theta = 9'92^\circ, 11'6^\circ, 15'7^\circ, 22'4^\circ$ y $30'0^\circ$ coinciden tanto en posición como en intensidad relativa con las que reporta la literatura para las correspondientes faujasitas [8]. Todo ello evidencia que ni el tratamiento de intercambio ni la reacción catalítica afectan a la cristalinidad de las zeolitas. Por otra parte, es interesante señalar que pese al elevado número de líneas de difracción observadas no se ha podido detectar en ningún caso la principal a $2\theta = 56^\circ$ del patrón antifuorita del Li_2O (JCPDS 65-2972) lo cual indica la ausencia de Li fuera de la estructura cristalina y confirma que el Li se incorporó a la red de la zeolita durante el tratamiento de intercambio.

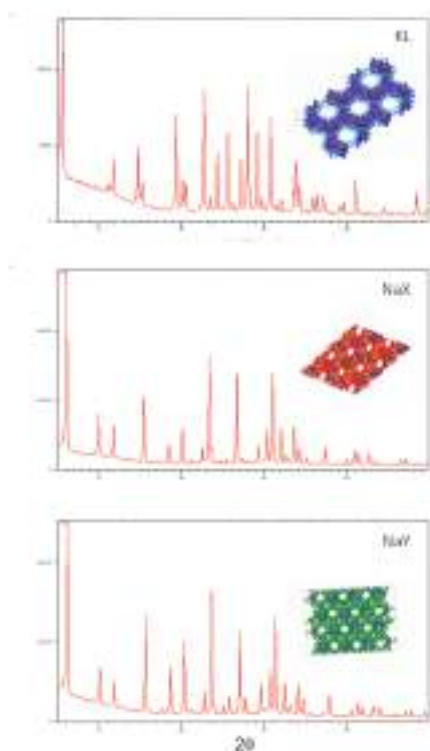


Figura 1. Patrones de difracción de las zeolitas KL, NaX, y NaY

El estudio de la superficie específica de las muestras mediante adsorción de nitrógeno a 77K pone de manifiesto que la incorporación de litio ocasiona un descenso moderado tanto de la superficie, calculado por el método BET, como del volumen de poro, calculado según el método t-plot.

El estudio por TPD de CO_2 quimisorbido de la superficie de las zeolitas pone de manifiesto importantes diferencias entre ellas, tanto en la cuantía como en la fortaleza y distribución de los centros básicos. La muestra NaX presenta dos picos de desorción bien diferenciados, el primero a 389K y el segundo, más ancho, a 745K en el cual se distinguen tres hombros a 664K, 821K y 1033K.

El perfil de desorción de Li-NaX tiene también dos máximos, el primero a 372K y el segundo a 650K, al que se le suma un pequeño hombro a 973K. En el caso de la muestra NaY se aprecian tres máximos bien diferenciados de picos separados, el primero a 704K, el segundo a 853K y el tercero a 978K, mientras que el perfil de Li-NaY presenta un único pico entre 493K y 1073K, muy ancho, con un máximo a 646K y un hombro a 830K. El perfil de termodesorción de la zeolita KL muestra tres picos solapados con máximos a 628K, 773K y 908K, respectivamente, siendo este último el de mayor intensidad. Finalmente, la muestra Li-KL exhibe un pico de desorción a baja temperatura (425K) y otros dos a 750K y a 862K, con un hombro a 973K.

La distribución de centros básicos encontrada por TPD de CO_2 quimisorbido evidencia que en las muestras NaX y Li-NaX prevalecen los centros básicos débiles y que en las muestras NaY y Li-NaY predominan los centros básicos de fortaleza intermedias (673-873K). En las muestras KL y Li-KL los centros de desorción a altas temperaturas ($>873\text{K}$), indicativos de una mayor fortaleza básica, son preponderantes. La incorporación del litio en las posiciones de intercambio reduce moderadamente el número de centros básicos en cada una de las zeolitas y da lugar a una distribución de fortaleza relativa diferente, considerando que esta es proporcional a la temperatura de desorción.

En la Figura 2 se presenta un esquema simplificado de reacción de etanol en atmósfera inerte. Entre el conjunto de reacciones que se producen sobre catalizadores con centros ácidos y básicos se destacan los productos dirigidos por cada uno de estos tipos de centros [9, 10].

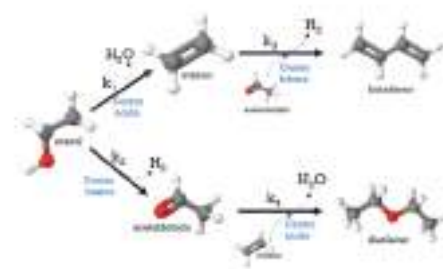


Figura 2. Esquema de reacción simplificado de la conversión de etanol.

El comportamiento cinético de las muestras a 600 K se presenta en la Tabla 2, donde se observa que las zeolitas NaX y NaY son más activas que la KL. Los principales productos de reacción son en todos los casos etileno, acetaldehído y dietiléter. La selectividad a etileno, que debe estar favorecida por la presencia de centros ácidos, evoluciona en el orden $\text{NaX} > \text{NaY} > \text{KL}$, en tanto la selectividad a

acetaldehído, cuya formación tiene lugar sobre sitios básicos sigue la secuencia $KL > NaY > NaX$.

La parcial sustitución del catión de compensación de las zeolitas comerciales por Li^+ aumenta sustancialmente la actividad catalítica, debido, posiblemente a que el Li^+ , con un radio iónico (0.70Å) menor que el del Na^+ (0.95Å) y el del K^+ (1.33Å) ofrece menos limitaciones a la libre circulación de los reactantes y productos a través de los canales y cavidades de las zeolitas.

Tabla 2. Actividad y selectividad de los catalizadores a los principales productos de reacción a 600 K.

| Muestra | S _{ETI} | S _{ACE} | S _{DEE} | a |
|---------|------------------|------------------|------------------|------|
| KL | 62,6 | 9,8 | 22,8 | 2,8 |
| Li-KL | 30,3 | 59,3 | 1,6 | 7,1 |
| NaX | 90,5 | 1,2 | 6,6 | 14,7 |
| Li-NaX | 89,1 | 1,0 | 8,7 | 39,6 |
| NaY | 64,5 | 4,4 | 26,9 | 13,5 |
| Li-NaY | 54,1 | 19,7 | 10,9 | 21,5 |

a (actividad: $\mu\text{mol/gmin}$); S (selectividad a: ETI: etileno; ACE: acetaldehído y DEE: dietileter).

Además, como se observa en los valores de selectividad a los principales productos, la parcial ocupación en los centros de intercambio por cationes Li^+ conduce a una modificación de la distribución del producto con respecto a la de las zeolitas originales. Así, la basicidad resultante de las muestras intercambiadas con Li^+ reduce la selectividad a etileno y dietiléter, en el orden $Li-KL > Li-KY$, en favor de la formación de acetaldehído ($Li-KL > Li-NaY$). En el caso de la zeolita $Li-NaX$ el efecto de la sustitución de Na^+ por Li^+ resulta poco perceptible, al contrario de lo que ocurre en la $Li-NaY$. Se puede decir, por tanto, que el menor radio iónico del Li^+ en las muestras intercambiadas facilita la difusión de los reactantes a través de los canales y las cavidades de las zeolitas tipo faujasita y LTL, permitiendo también un mayor acceso a, o desde, los centros básicos en las muestras $Li-NaY$ y $Li-KL$. En el caso de la faujasita tipo X la incidencia de la naturaleza del contracción sobre la distribución del producto no es evidente y puede ser que esté condicionada por otras características intrínsecas de esta zeolita.

El hecho de que en las zeolitas comerciales los centros básicos parezcan ser más fuertes que en las intercambiada combinado con los resultados de la reacción sugiere que la estructura de canales este influyendo en la selectividad de la reacción. Es posible que el menor radio iónico del Li^+ facilite la difusión de los reactantes a través de los canales y

las cavidades de la zeolita y permita un mayor acceso de los reactantes a los centros básicos de las mismas, responsables de la formación de acetaldehído, o facilite la desorción de los productos, reduciendo la selectividad a productos de reacciones consecutivas como el dietiléter.

4. Conclusiones

En este estudio se muestra que la incorporación de litio a las estructuras cristalinas de las zeolitas tipo LTL y faujasita conduce a un aumento en la actividad catalítica en la reacción de conversión de etanol a 600K relacionado, posiblemente, con el menor radio iónico del contracción. Por otra parte, los nuevos centros básicos que se crean con la incorporación del Li^+ , junto con la estructura propia de cada zeolita, conducen en las condiciones de reacción, a un descenso de la selectividad a etileno y a dietiléter y a un aumento de la selectividad a acetaldehído en el caso de $Li-KL$ y $Li-NaY$.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad a través del Proyecto: CTQ2017-89443-C3-1-R.

6. Referencias

- [1] Isao Takahara, Masahiro Saito, Megumu Inaba, Kazuhisa Murata, *Catalysis Letters*, 105 (2005) 249–252.
- [2] C.B. Phillips, R. Datta, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 4466–4475.
- [3] I. Takahara, M. Saito, M. Inaba, K. Murata *Catalysis Letters*, 105 (2005), pp. 249-252.
- [4] Daisuke Goto, Yasumitsu Harada, Yoshiyasu Furumoto, Atsushi Takahashi, Tadahiyo Fujitani, Yasunori Oumi; Masahiro Sadakane; Tsuneji Sano; *Applied Catalysis A: General*, 383 (2010) 89-95.
- [5] Shengchun Chen, Zhen Shao; Zhongxue Fang; Qun Chen; Ting Tang; Wenqian Fu; Lei Zhang; Tiandi Tang; *Journal of Catalysis*, 338 (2016) Pages 38-46.
- [6] P.A. Newell, L.V.C. Rees, *Zeolites*, 3 (1983) 22-27,
- [7] *Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry and Use*, D.W. Breck, Wiley, New York, 1974.
- [8] *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites* M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, 2007.
- [9] Thanh Khoa Phung, Guido Busca, *Chemical Engineering Journal* 272 (2015) 92-101.
- [10] Nobutsune Takezawa, Chiaki Hanamaki, Haruo Kobayashi, *Journal of Catalysis*, 38 (1975) 101-109.

USO DE ZEÓLITAS ÁCIDAS NA CONVERSÃO DO PROPILENOGLICOL COM O ETANOL

Paula M. Veiga, Cláudia O. Veloso, Cristiane A. Henriques*

LCC/PPGEQ/UERJ – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

*E-mail: cah@uerj.br

Resumo

Novas rotas para a transformação de glicóis derivados de biomassa em produtos com maior valor agregado através de processos catalíticos inovadores são de grande relevância na indústria química. A eterificação destes glicóis com álcoois alquílicos é um processo para a produção de fármacos, solventes e aditivos oxigenados para combustíveis. Neste trabalho, a reação de eterificação do propilenoglicol com o etanol foi investigada utilizando as zeólitas USY, H-Beta e HZSM-5 como catalisadores. Nas condições experimentais avaliadas, foram observados diversos produtos derivados de reações secundárias do propilenoglicol com os intermediários reacionais. A zeólita H-Beta apresentou as maiores conversões nas três razões molares etanol/propilenoglicol estudadas (1, 4 e 9). O comportamento catalítico das zeólitas pode ser justificado de acordo com suas propriedades estruturais e texturais. As maiores seletividades ao produto da eterificação do propilenoglicol com o etanol foram alcançadas com as zeólitas USY-650-L-2 (16 %) e HZSM-5 (17 %) quando a razão 9 foi utilizada.

Palavras chave: Biomassa, Propilenoglicol, Zeólitas, Eterificação.

Abstract

New routes for transforming biomass-derived glycols into value-added products through innovative catalytic processes are of great relevance in the chemical industry. The etherification of these glycols with alkyl alcohols is a reaction that produces drugs, solvents and oxygenated additives for fuels. In this work, the etherification reaction of propylene glycol with ethanol was investigated using USY, H-Beta and HZSM-5 zeolites as catalysts. In the experimental conditions evaluated, several products derived from secondary reactions of propylene glycol with reactional intermediates were observed. The H-Beta zeolite showed the highest conversions in the three ethanol / propylene glycol molar ratios studied (1, 4 and 9). The catalytic behavior of the zeolites can be justified according to their structural and textural properties. The highest selectivities to the product of the etherification of propylene glycol with ethanol were achieved with USY-650-L-2 (16 %) and HZSM-5 (17 %) zeolites when ratio 9 was used.

Keywords: Biomass, Propylene glycol, Zeolite, Etherification.

1. Introdução

Para atender a demanda por energia, de forma sustentável, é crescente a busca por alternativas energéticas que possam substituir os combustíveis fósseis, ainda que parcialmente,

A biomassa, fonte de energia renovável e limpa, tem sido apontada como uma alternativa para substituir o petróleo da matriz energética, de forma gradual e atendendo a demanda ambiental. Dentre os combustíveis derivados de biomassa, o biodiesel se destaca. Todavia, sua produção leva a formação de cerca de 10 % em massa de glicerol.

O glicerol é uma matéria-prima promissora, uma vez que pode ser obtido a partir de fontes biodegradáveis. Sua valorização através de sua transformação em produtos com maior valor agregado poderia reduzir significativamente os custos totais da produção do biodiesel.

O glicerol pode ser convertido seletivamente a propilenoglicol (1,2-propanodiol) e 1,3-propanodiol.

O propilenoglicol é um intermediário interessante produzido pela hidrogenólise do glicerol e pode ser posteriormente processado em outros produtos químicos. Além disso, pode servir como um polioli modelo, uma vez que, é a molécula mais simples que contém tanto um grupo hidroxila primário como secundário [1].

Uma possibilidade de agregar valor a esses polióis é através de sua transformação em éteres. Essa reação é de grande interesse, pois os éteres derivados são úteis em diversas aplicações, como aditivos de combustíveis para a fração diesel, solventes, emulsificantes, surfactantes, fármacos [2-3], o que torna a reação de eterificação promissora e comercialmente atrativa.

Entretanto, dependendo das condições experimentais empregadas, além da eterificação outras reações podem ocorrer paralelamente. A desidratação destes polióis de baixo teor de carbono, por exemplo, resulta na formação de uma série de cetonas, aldeídos e éteres lineares ou cíclicos, que são utilizados como matérias-primas na química fina [4].

A eterificação de álcoois é uma reação catalisada por ácidos, amplamente utilizada na indústria química. O uso de catalisadores ácidos pode remover, preferencialmente, a hidroxila secundária do glicerol [4]. Por questões ambientais e operacionais, os catalisadores heterogêneos são preferidos. Uma classe de materiais amplamente utilizada em várias reações importantes nas indústrias química, petroquímica

e de refino é a das zeólitas, assim, o interesse em utilizá-las também nas reações de eterificação é crescente.

Devido ao grande potencial da reação de eterificação direta para a valorização de álcoois derivados de biomassa e dando continuidade ao estudo da reação de eterificação de glicóis com o etanol [5-6], neste trabalho foi investigado o desempenho catalítico das zeólitas USY, H-Beta e HZSM-5, na reação de eterificação do propilenoglicol com o etanol. Até o momento não há na literatura estudos acerca da reação em estudo.

2. Experimental

2.1. Preparo dos Catalisadores

A zeólita USY-650-L-2 foi obtida a partir do tratamento hidrotérmico de uma zeólita NH_4Y (CENPES/PETROBRAS) a 650 °C, em seguida foi realizada uma etapa de lixiviação ácida com H_2SO_4 10 % m/m para eliminar as espécies de alumina extrarrede (ALER). Foram realizados dois ciclos de tratamento.

A zeólita Beta (TEA–Beta comercial – Valfor CP806B-25) foi fornecida pela PQ Corporation. A remoção do direcionador da estrutura (cátion TEA^+ – tetraetilamônio) foi realizada por meio de tratamento térmico, sob corrente de N_2 (50 mL min^{-1}), partindo-se da temperatura ambiente até 500 °C (3 h), com uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} . Após o tratamento térmico, foi feita uma troca iônica com solução de NH_4Cl 2 mol L^{-1} , usando uma razão $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+ = 7,7$. Ao final do processo, a torta foi lavada com água deionizada a 80 °C e seca a 120 °C por 12 h. Após a troca iônica, o material foi submetido a uma calcinação sob corrente de ar seco (50 mL min^{-1}) nas mesmas condições que a realizada anteriormente. O material foi chamado de H-Beta.

A zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) nominal = 30 foi fornecida pelo CENPES/PETROBRAS. O tratamento térmico do material consistiu no aquecimento, sob corrente de N_2 (50 mL min^{-1}), da temperatura ambiente até 150 °C (1 h), em seguida a temperatura foi aumentada a 500 °C (4,5 h), com uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} . Após o tratamento, o material foi chamado de HZSM-5.

Antes de sua utilização, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico que consistiu em aquecê-las, sob corrente de N_2 (50 mL min^{-1}), partindo-se da temperatura ambiente até 150 °C (taxa de aquecimento = 5 °C min^{-1}), permanecendo nessa temperatura por 1 h, posteriormente, aumentou-se a temperatura até

500 °C, sendo mantida nessa temperatura por 3 h.

2.2. Caracterização Físico-Química, Textural e de Acidez

A composição química global das amostras foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) usando um espectrômetro Rigaku, modelo Supermini.

A composição reticular foi estabelecida por espectrometria de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (MAS-RMN) do ^{29}Si e do ^{27}Al , em um equipamento Bruker Avance-400, equipado com sonda VT CP/MAS de 7,0 mm, específica para amostras sólidas.

A caracterização textural (área específica, volume de microporos, área externa e volume de mesoporos) foi determinada por fisissorção de N_2 a -196 °C (ASAP 2020 - Micromeritics).

A acidez dos materiais estudados foi determinada através da dessorção de NH_3 a temperatura programada, realizada em uma unidade TPD/TPR dotada de detector de condutividade térmica. Para tal foi utilizado um sistema dinâmico, com a passagem de uma mistura gasosa contendo 2,91 % (v/v) de NH_3 em He (30 mL min^{-1}) através da amostra. A densidade de sítios ácidos foi determinada através da quantidade de amônia adsorvida quimicamente a 150 °C . Estes valores foram obtidos através da diferença entre a quantidade total adsorvida e a adsorvida fisicamente.

2.3. Avaliação Catalítica

A reação de eterificação do propilenoglicol com o etanol foi estudada em fase líquida, sob pressão autógena, em um reator Parr de aço inox, de 50 mL de capacidade, dotado de sistema de agitação e aquecimento. Os catalisadores foram pré-tratados *ex-situ*. As condições experimentais empregadas foram: 200 °C por 6 h, sob agitação (600 rpm), usando razão molar etanol/propilenoglicol = 1,4 ou 9 e concentração de catalisador = 3,5 % m/m (em função da massa de propilenoglicol empregada). Os produtos da reação foram analisados por cromatografia em fase gasosa usando-se um cromatógrafo Varian CP-3800, equipado com uma coluna CP WAX 52 CB e detector de ionização por chama. Já a identificação dos produtos foi realizada através da cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas em um equipamento Agilent 7890-5975C, equipado com coluna VF-WAXms e detector seletivo de massas.

A conversão foi calculada em função do consumo de propilenoglicol no meio reacional e

em base isenta de dietil-éter. Também foram realizados testes de reprodutibilidade, nos quais foi obtido um desvio padrão de 1,97 %.

3. Resultados e discussão

3.1. Composição Química

A partir dos resultados de FRX e de MAS-RMN ^{29}Si e ^{27}Al , as razões Si/Al global e de rede das zeólitas estudadas foram estabelecidas. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química das zeólitas estudadas.

| Catalisador | (Si/Al) _{global} | (Si/Al) _{rede} ^(a) | (Si/Al) _{rede} ^(b) |
|-------------|---------------------------|--|--|
| USY650L2 | 11,2 | 12,5 | 15,5 |
| H-Beta | 12,3 | 13,4 | 16,4 |
| HZSM-5 | 12,3 | 12,5 | 12,5 |

^(a) MAS-RMN de ^{29}Si ; ^(b) MAS-RMN de ^{27}Al

Com exceção da zeólita HZSM-5, as demais apresentaram razões Si/Al da rede superiores ao valor global, indicando a presença de espécies de ALER. No caso da zeólita USY-650-L-2, a etapa de lixiviação ácida realizada removeu apenas parcialmente as espécies de ALER presentes. Este fato poderia estar associado à ocorrência de limitações difusionais que dificultariam a remoção dessas espécies.

Por outro lado, os valores da razão Si/Al da rede calculados por MAS-RMN de ^{29}Si são inferiores aos obtidos por MAS-RMN de ^{27}Al , sugerindo a presença de grupos silanol, associados a defeitos estruturais.

3.2. Caracterização Textural

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise textural por fisissorção de N_2 a -196 °C dos catalisadores estudados.

Tabela 2. Caracterização textural das zeólitas estudadas.

| Catalisador | S_{BET} $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ | V_{meso} ^(a) $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ | S_{externa} ^(b) $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ | V_{micro} ^(b) $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ |
|-------------|--|---|---|--|
| USY650L2 | 741 | 0,247 | 64 | 0,321 |
| H-Beta | 623 | 0,900 | 169 | 0,210 |
| HZSM-5 | 337 | 0,038 | 4 | 0,156 |

^(a) Método BJH ^(b) t-plot

A zeólita precursora da amostra USY-650-L-2 apresentou $V_{\text{micro}} = 0,292\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, assim, o maior volume de microporos observado para a zeólita USY-650-L-2 poderia indicar que, além dos microporos característicos da zeólita precursora, esta amostra apresentaria microporos secundários. Tendência similar foi observada na literatura [7].

As zeólitas H-Beta e HZSM-5 apresentaram características texturais consistentes com as de materiais cristalinos perfeitamente sintetizados [8].

No que diz respeito à porosidade desses materiais, a zeólita HZSM-5 apresentou fundamentalmente microporos em sua estrutura, refletindo o perfil da isoterma de adsorção, do tipo I, característico para esse tipo de material. As zeólitas USY-650-L-2 e H-Beta apresentaram mesoporos em suas estruturas, indicado pelo perfil de adsorção do tipo IV (classificação de Brunauer). No caso da zeólita H-Beta, a análise de sua isoterma indicou um crescimento assintótico quando P/P_0 tende a 1, o que pode estar refletindo que parte dessa contribuição no volume de mesoporos possa ser devido ao preenchimento dos espaços interpartículas pelo N_2 .

3.3. Caracterização da Acidez

A densidade de sítios ácidos ($\mu\text{molNH}_3 \text{ g}^{-1}$) presentes nos catalisadores estudados foi estabelecida a partir da dessorção de NH_3 a temperatura programada e a seguinte sequência foi obtida: USY-650-L-2 (794) < H-Beta (1155) < HZSM-5 (1327).

Muito embora as amostras USY-650-L-2, H-Beta e HZSM-5 tenham apresentado composições globais (Si/Al global) similares e composições de rede próximas, os valores de densidade total de sítios ácidos foram bastante diferentes. Este fato pode estar relacionado aos diferentes teores de ALER nestas amostras. Dessa maneira, a HZSM-5, que não possui ALER, tem todos os sítios acessíveis e apresentou a maior densidade total de sítios, enquanto que os resultados observados para a USY-650-L-2 e H-Beta podem estar refletindo diferenças na natureza, quantidade e localização da ALER presente.

3.4. Avaliação Catalítica

Na reação de eterificação do propilenoglicol com o etanol podem ser formados o 1-etóxi-2-propanol, o 2-etóxi-1-propanol e o 1,2-dietóxi-propano, além da água.

Os resultados, expressos em função da conversão de propilenoglicol, estão ilustrados na Figura 1. Nas condições experimentais empregadas, todas as zeólitas estudadas foram ativas.

A zeólita H-Beta apresentou as maiores conversões nas três razões molares estudadas. Provavelmente, sua estrutura porosa aberta e acessível e suas propriedades texturais (elevadas áreas específica e externa, além da presença de

mesoporos), contribuíram para conversões maiores.

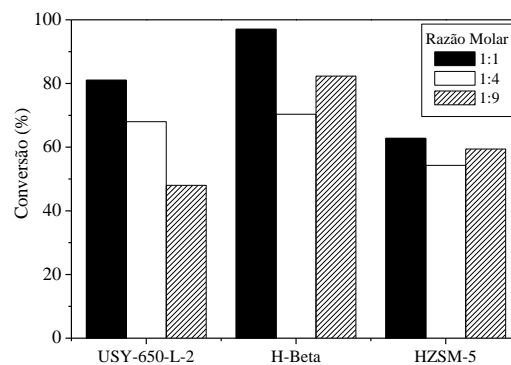


Figura 1. Conversão de propilenoglicol na reação com o etanol.

Por outro lado, a zeólita HZSM-5 por apresentar poros médios em sua estrutura oferece uma maior restrição à difusão dos reagentes ou à formação de intermediários mais volumosos no interior de sua estrutura porosa, justificando as menores conversões em todas as razões molares estudadas.

Além da reação de eterificação entre o propilenoglicol e o etanol, outras reações também ocorreram. Em um experimento típico, dependendo do catalisador empregado, foi possível formar os seguintes produtos: 1-etóxi-propano, propanal, 1,1-dietóxi-etano, 1,1-dietóxi-propano, 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano, 1-propanol, 2-metil-2-butanal, 2-metil-2-pental, 1-etóxi-2-propanol e 2-etóxi-propano. A maioria deles é formada devido às reações de desidratação, condensação ou de eterificação.

Diante da formação de um grande número de subprodutos, foi feito um teste apenas empregando o propilenoglicol e a zeólita HZSM-5 como catalisador, no intuito de se identificar quais os produtos são oriundos das reações que ocorrem com o propilenoglicol. As condições experimentais empregadas foram as mesmas dos testes catalíticos anteriores.

Neste experimento foi observada uma conversão de propilenoglicol = 35 % com a formação de propanal (16 %), acetona (17 %), 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano (21 %), 1-propanol (22 %) e 2-metil-2-pental (24 %).

A reação de desidratação do propilenoglicol pode levar a formação de propanal ou acetona. O propanal é um importante intermediário químico que pode, posteriormente, ser transformado em diversos compostos C_3 [1,9]. Já o 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano é produzido a partir do propanal e do propilenoglicol, por reações de acetais cíclicos. Essa reação ocorre quando 1,2-propanodiol em excesso reage com o aldeído em baixa conversão.

Segundo Mori *et al.* [4] o 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano é produzido quando catalisadores com forte acidez são empregados. O 2-metil-2-pentenal é sintetizado através da condensação aldólica do propanal [11,12], enquanto o 1-propanol pode ser produzido através da hidrogenação catalítica do propanal.

A Figura 2 indica como os produtos observados nos testes catalíticos podem ter sido obtidos.

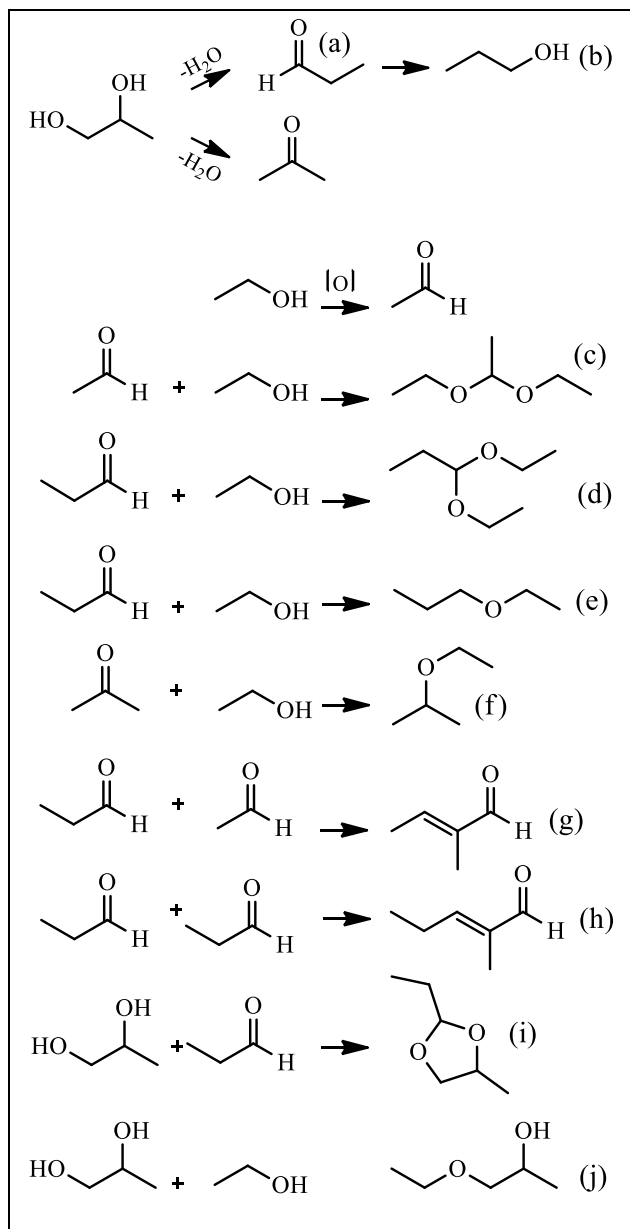


Figura 2. Esquema das reações observadas. (a) Propanal; (b) 1-propanol; (c) 1,1-dietóxi-etano; (d) 1,1-dietóxi-propano; (e) 1-etóxi-propano; (f) 2-etóxi-propano; (g) 2-metil-2-butenal; (h) 2-metil-2-pentenal; (i) 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano; (j) 1-etóxi-2-propanol.

Na Figura 3 estão apresentadas as seletividades aos produtos formados para cada uma das zeólitas estudadas em todas as razões molares avaliadas.

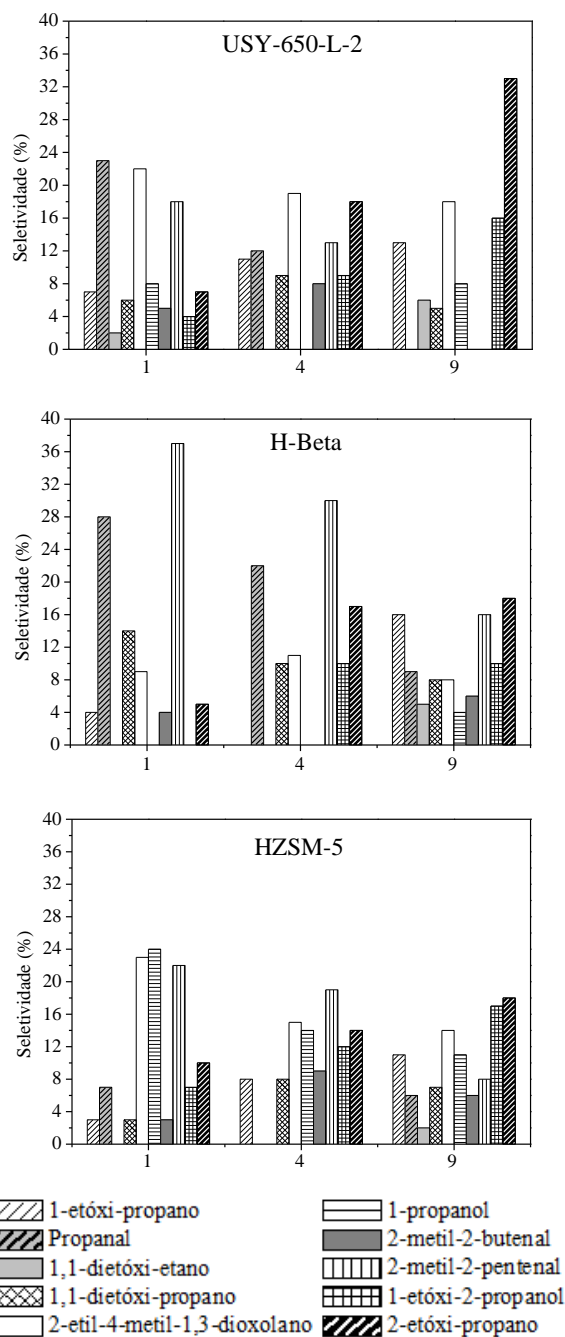


Figura 3. Seletividade aos produtos formados na reação do propilenoglicol com o etanol.

Quanto à seletividade aos produtos formados, conforme ilustrado na Figura 3, quando a razão molar aumentou, cada zeólita apresentou um comportamento distinto. Ao observar a seletividade ao 1-etóxi-2-propanol, éter obtido através da reação de eterificação do propilenoglicol com o etanol, tanto com a zeólita USY-650-L-2 quanto com a HZSM-5, verificou-se que esta aumentou com o aumento da razão molar. Porém, no caso da zeólita H-Beta, não foi observada a formação desse produto quando a razão 1:1 foi estudada e, ao aumentar a razão, não houve mudança na seletividade, tendo sido

observado o valor de 10 % nos dois casos. Provavelmente, o fato das reações acontecerem em paralelo, associado às características texturais e de acidez favorece a formação de outros produtos, em detrimento do éter 1-etóxi-2-propanol.

Para a zeólita USY-650-L-2 o aumento da razão molar favoreceu a seletividade, ou seja, uma menor diversidade de produtos foi formada, porém, afetou negativamente a conversão. A seletividade ao 1-etóxi-2-propanol aumentou quando a razão molar foi aumentada. Na razão molar 9, uma maior seletividade ao produto 2-etóxi-propano (33 %) foi observada.

Já na razão molar = 1, como esperado, para as três zeólitas estudadas, observou-se uma maior seletividade aos produtos dependentes apenas do propilenoglicol (propanal, 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano, 2-metil-2-pentenal, 1-propanol).

Diversos produtos derivados de reações secundárias do propilenoglicol e seus intermediários foram observados. Mori *et al.* [4] ao estudarem a reação de desidratação catalítica do propanodiol em propanal, com diferentes catalisadores (SiO₂, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, Amberlyst-15, HPW 30%/SiO₂) alcançaram elevadas conversões, porém, com baixas seletividades ao produto desejado, uma vez que, a formação dos subprodutos 2-propenol e acetona foi verificada. Além destes, propanal, 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano e 2-metil-2-pentenal também foram formados.

De acordo com Zhang *et al.* [9], ao estudarem a reação de desidratação do propilenoglicol sobre diferentes zeólitas (FER, ZSM-5, MOR, Y e ZSM-23) verificaram que a protonação de qualquer um dos grupos hidroxila seguida de rearranjo poderia produzir até três íons carbênios reativos como intermediários, levando à formação de acetona, propanal e de álcool alílico. Em temperaturas muito elevadas, o rearranjo do íon carbênio, levaria à formação do propanal e teria sua seletividade diminuída favorecendo a formação de mais subprodutos.

Apesar do número de subprodutos formados, uma investigação mais detalhada acerca do tema é válida, uma vez que, esses produtos apresentam aplicações importantes para a indústria química. O propanal é empregado na produção de borrachas, plásticos, tintas e pesticidas [1,9]. Já o 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano é utilizado como agente flavorizante na indústria alimentícia [10], bem como o 2-metil-2-pentenal, que também pode ser empregado como agente flavorizante/aromatizante de gêneros alimentícios, e, ainda, de medicamentos, cremes dentais e de goma de

mascar [11,12]. Além destes, o 1-propanol é muito utilizado como solvente na indústria farmacêutica, para resinas e ésteres de celulose.

4. Conclusões

Todas as zeólitas estudadas foram ativas na reação em estudo. Diversos produtos derivados das reações secundárias do propilenoglicol e seus intermediários foram formados. Nas condições experimentais avaliadas, a zeólita H-Beta apresentou as maiores conversões nas três razões molares etanol/propilenoglicol estudadas, porém, as maiores seletividades ao produto 2-etóxi-1-propanol foram alcançadas com as zeólitas USY-650-L-2 (16 %) e HZSM-5 (17 %) quando a razão molar etanol/propilenoglicol = 9 foi utilizada.

5. Agradecimentos

Paula Moraes Veiga agradece à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de PNPd. Os autores agradecem ao NUCAT/COPPE/UFRJ pelas análises por CG-EM e ao LABRMN-1/IQ/UFRJ pelas análises por RMN de ²⁹Si e de ²⁷Al.

6. Referências

- [1] T. D. Courtney, V. Nikolakis, G. Mpourmpakis, J. G. Chen, D. G. Vlachos, *Applied Catalysis A: General*, 449 (2012) 59.
- [2] C-H. Zhou, J. N. Beltramini, Y-X. Fan, G. Q. Lu, *Chemical Society Reviews*, 37 (2008) 527.
- [3] F. Bauer, C. Hultberg, *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 7 (2013) 43.
- [4] K. Mori, Y. Yamada, S. Sato, *Applied Catalysis A: General*, 366 (2009) 304.
- [5] P.M. Veiga, A. C. L. Gomes, C. O. Veloso, C. A. Henriques, *Applied Catalysis A: General*, 548 (2017) 2.
- [6] P.M. Veiga, A. C. L. Gomes, C. O. Veloso, C. A. Henriques, *Molecular Catalysis*, (2017) <http://dx.doi.org/10.1016/j.mcat.2017.10.027>
- [7] E. E. Sobrinho, D. Cardoso, E. F. Sousa-Aguiar, J. G. Silva, *Applied Catalysis A: General*, 127 (1995) 157.
- [8] J.W. Kim; D.J. Kim; J.U. Han; M. Kang; J.M. Kim; J.E. Yie, *Catalysis Today*, 87 (2003) 195.
- [9] D. Zhang, A. A. I. Barri, D. Chadwick, *Applied Catalysis A: General*, 400 (2011) 148.
- [10] L. Schweitzer, J. Noblet, E. Ruth, I. H. Suffet, *Water Science Technology*, 40 (1999) 293.
- [11] T. Yoshida, M. H. Vock, Patent US4159347 A, 1979.
- [12] S. K. Sharma, P. A. Parikh, R. V. Jasra, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 278 (2007) 135.

ESTUDO DE CATALISADORES METÁLICOS SUPTADOS NA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF)

Maria H. Brijaldo^{a,b,*}, Elias G. Oliveira^c, Alexander E. Caytuelo^c, Hugo Rojas^b, José J. Martinez^b, Fabio B. Passos^c

^a Grupo de investigación en Gestión Administrativa y Empresarial Sostenible-GIGAS/Escuela de Ciencias Administrativas y Económicas/Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia.

^b Grupo de Catálisis-GC-UPTC/Escuela de Ciencias Químicas/Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia.

^c Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise-RECAT/Departamento de Engenharia Química e de Petróleo/Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil.

*E-mail: maria.brijaldo@uptc.edu.co

Resumo

Analisou-se a conversão do 5-hidroximetilfurfural (HMF) a 2,5-dimetilfurano (DMF) sobre catalisadores Cu/Al₂O₃, Cu/Fe₂O₃, Cu/Fe₂O₃-Al₂O₃, Cu/Nb₂O₅ e Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação seca, com um conteúdo de cobre de 5% em peso. Os catalisadores foram calcinados a 773 K e se preparou um catalisador adicional de Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃, que foi calcinado a 623 K. As reações foram realizadas em fase líquida em um reator batelada. Cu/Al₂O₃ e Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623 apresentaram 99,9% de seletividade a DMF usando condições de temperatura de reação e pressão de H₂ de 423 K e 20 bar. O sistema Cu/Al₂O₃ exibiu na primeira hora de reação a maior taxa de reação inicial e rendimento a DMF (17,4%) comparado com os outros catalisadores. Entretanto, o catalisador Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623 atingiu a maior de conversão (53,3%) e rendimento a DMF a 10 h de reação. Esse comportamento pode ser atribuído à mesma concentração de sítios ácidos fracos e intermediários, à presença tanto de sítios ácidos de Lewis quanto de Bronsted e uma distribuição adequada de tamanho de partícula.

Palavras chave: 5-hidroximetilfurfural, 2,5-dimetilfurano, hidrogenação, suporte.

Abstract

The conversion of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-dimethylfuran was analyzed on Cu/Al₂O₃, Cu/Fe₂O₃, Cu/Fe₂O₃-Al₂O₃, Cu/Nb₂O₅ and Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃ catalysts. Catalysts by incipient wetness impregnation method were prepared. The copper content of the catalysts was 5% wt. Catalysts were calcined at 773 K and an additional Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃ catalyst was prepared, which was calcined at 623 K. All systems were reduced under H₂ flow for 2 h and passivated. The reactions were carried out in a batch reactor. Cu/Al₂O₃ and Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623 catalysts showed 99.9% of selectivity to DMF (reaction conditions 423 K and 20 bar). Cu/Al₂O₃ exhibited the higher initial reaction rate and yield to DMF (17.4%) at first hour of reaction; however, Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623 achieved higher conversion (53.3%) and higher yield to DMF at 10h. This behavior could be due to same concentration of weak and intermediate acid sites and the presence of both Lewis and Bronsted acid sites, as well as to adequate distribution of active phase.

Keywords: 5-hydroxymethylfurfural, 2,5-dimethylfurfural, hydrogenation, support.

1. Introdução

Levando em conta a diminuição dos combustíveis fósseis e o aumento da demanda global de energia, o uso da biomassa como fonte renovável para a produção de biocombustíveis tem atraído grande interesse a nível científico, industrial e econômico. A biomassa lignocelulósica é composta por celulose, hemicelulose e lignina, dos quais a celulose é o componente majoritário. Geralmente, a partir da celulose é possível obter 5-hidroximetilfurfural (HMF) usando catalisadores ácidos [1]. O HMF é um precursor promissor para a produção de vários produtos químicos, polímeros e biocombustíveis. Portanto, HMF é considerado uma importante molécula precursora (building block). O 5-hidroximetilfurfural pode ser convertido em diferentes químicos de valor agregado, dentre os quais podem se citar o ácido levulínico, γ -valerolactona, ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) e vários aditivos e/ou combustíveis, tais como 2,5-dimetilfurano (DMF), 5-metilfurfural (MF) e 2-hexanol (HOL) [2]. A utilização do 2,5-dimetilfurano como biocombustível é uma boa alternativa já que possui muitas vantagens como alta densidade energética, ponto de ebulição e número de octano alto. Além disso, é imiscível em água e facilmente misturável com a gasolina.

O desafio científico da produção de DMF a partir de HMF consiste em atingir uma alta seletividade, uma vez que devido aos vários grupos funcionais (C=O, C=C, C-O e anel furânico) do HMF, os produtos da hidrogenação de HMF são geralmente uma mistura de vários compostos (por exemplo, compostos de anel hidrogenado e produtos de hidrogenação de cadeia lateral). A hidrogenação de HMF a DMF envolve a hidrogenação seletiva de C=O e subsequente quebra da ligação C-O para o qual a quebra ou hidrogenação da ligação C=C deve ser evitada. Levando em conta o que foi anteriormente exposto para a produção de DMF, é necessário sintetizar catalisadores altamente quimiosseletivos.

Vários estudos de hidrogenação seletiva de HMF a DMF têm sido realizados usando catalisadores de metais nobres suportados (Ru, Pd e Pt), do qual o Ru suportado tem sido o catalisador mais ativo [3]. Contudo, o Ru também promove a reação de hidrogenação do grupo C=C e, assim, diminui o rendimento de DMF. Além disso, a baixa disponibilidade e elevado preço dos metais preciosos impedem grandemente as aplicações comerciais. O desenvolvimento de catalisadores usando metais não nobres ou de transição, portanto, recebe grande interesse acadêmico e industrial para a produção de DMF a partir de HMF.

Para encontrar um melhor desempenho de metais de transição na conversão de HMF a DMF, uma série de catalisadores de Co, Fe e Ni suportados em Co_3O_4 foram testados [4]. Encontrou-se que Ni/ Co_3O_4 é um sistema eficaz para a hidrogenação seletiva de HMF a DMF, o qual apresentou boa estabilidade. Entretanto, Fe/ Co_3O_4 mostrou a mesma conversão de HMF que o sistema Ni/ Co_3O_4 , mas, a seletividade de DMF foi relativamente menor, e os principais subprodutos foram bis-hidroximetil-furano e 2-hidroximetil-5-metilfurano, o que significa que a capacidade de hidrogenação de Fe/ Co_3O_4 é mais baixa em relação ao Ni/ Co_3O_4 [4].

O controle da acidez superficial desempenha um papel importante em algumas reações catalíticas, embora, atualmente, haja pouca informação da sua influência na produção de DMF. Assim, a escolha do metal e a acidez apropriada do suporte são importantes para a síntese de DMF. O cobre é um bom metal para a hidrogenação seletiva, devido a sua alta reatividade para as ligações C=O e C-O e a sua relativa baixa reatividade para as ligações C=C e C-C. Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Fe_2O_3 são suportes com características diferentes de acidez, as quais dependem das condições de preparação e tratamento. O uso desses suportes e seus suportes de óxidos mistos poderiam favorecer a produção de DMF. Portanto, este trabalho está direcionado a avaliar as propriedades estruturais e químicas dos catalisadores Cu/ Al_2O_3 , Cu/ Fe_2O_3 , Cu/ Fe_2O_3 - Al_2O_3 , Cu/ Nb_2O_5 e Cu/ Nb_2O_5 - Al_2O_3 na transformação do HMF a DMF.

2. Experimental

2.1. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação seca, com uma solução aquosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ para conseguir um conteúdo metálico de 5% em peso. O suporte Fe_2O_3 foi sintetizado a partir de uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,2 M) e como agente precipitante foi utilizado uma solução de NH_4OH (0,5 M). Posteriormente, o precipitado foi filtrado e lavado com água, até atingir pH 7 [5]. Nb_2O_5 e Al_2O_3 foram obtidos da calcinação de ácido níobico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CBMM) e alumina SBA-200 a 773 K por 2 h, respectivamente. O suporte Nb_2O_5 - Al_2O_3 -773 foi preparado misturando Nb_2O_5 e Al_2O_3 previamente calcinado a 773 K em etanol para dar um conteúdo de 25% de Nb_2O_5 . A mistura foi agitada a 313 K por 3 h. Fe_2O_3 - Al_2O_3 foi preparado por precipitação do óxido de ferro sobre a alumina calcinada a 773 K a fim de obter 25% de Fe_2O_3 . Para isso, preparou-se uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e como

precipitante se usou uma solução de NH_4OH (0,5 M). O precipitado foi filtrado e lavado até pH 7. Todos os sólidos foram secos a 383 K e calcinados a 773 K durante 2h. Para o $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-623}$ se utilizou o mesmo procedimento de preparação de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-773}$, porém, o ácido nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$) usado não foi calcinado e uma vez seco o suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi calcinado a 623 K por 2 h.

2.2. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX). Utilizou-se um difratômetro (Rigaku Miniflex) com radiação $\text{K}\alpha$ de Cu, com uma longitude de onda de 1,5418 Å.

A titulação com N_2O e os experimentos de redução à temperatura programada de hidrogênio (TPR- H_2) foram feitas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massa (Pfeiffer Prisma). Para a titulação com N_2O , os catalisadores foram secos a 473 K, resfriados até temperatura ambiente e posteriormente reduzidos com H_2 a 623 K por 2 h, então purgados com He nesta temperatura e resfriados até 363 K. A 363 K foi passada uma mistura de 10% $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$ por 1h. Depois, foi limpa a superfície com He e resfriado até temperatura ambiente, então, passou-se 5% H_2/Ar e se aqueceu até 673 K. Para as análises de TPR- H_2 , os catalisadores foram secos a 473 K por 30 min sob He e em seguida resfriados até temperatura ambiente. Utilizou-se uma mistura de 5% H_2/Ar como gás redutor, e se observou o comportamento de redução das amostras à medida que a temperatura aumentou desde a temperatura ambiente até 1173 K.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e refletância difusa (DRIFTS) de piridina foram obtidas usando o equipamento Nicolet iS50 com uma célula de refletância *in situ* da Harrick Praying Mantis. Os catalisadores foram secos a 423 K em He por 1h. Feito isto, as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e posteriormente reduzidas a 623 K por 2h com H_2 , purgada com He nesta temperatura por 30 min e resfriadas em He. Em seguida, foi coletado um interferograma de referência (background). A adsorção de piridina foi realizada por 1 h. Após a adsorção, a fase gasosa foi removida com He. Desse modo, um novo interferograma foi obtido e relacionado com aquele de referência, com o intuito de se obter o espectro dos sítios ácidos nos sólidos.

A dessorção de amônia à temperatura programada (TPD- NH_3) foi efetuada no

equipamento Micromeritics AutoChem II 2920. Antes da adsorção de NH_3 , as amostras foram secas a 423 K em He por 1 h e reduzidas com H_2 a 623 K por 2h. Purgou-se a amostra com He nesta temperatura por 30 min e se resfriou em He. Posteriormente, a adsorção de 10% NH_3/He foi feita a 343 K por 30 min. Então, as amostras foram purgadas com He por 1h para remoção do excesso de amônia fisissorvido. A dessorção se iniciou até atingir 1173 K e se fez seguimento usando um detector TCD.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em um equipamento FETEM, JEM-2100F (200 kV). A preparação da amostra se deu por meio de maceração e dispersão em isopropanol no ultrason por 2h. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas no equipamento JEOL JSM-7100F (5-30 kV). Efetuou-se um mapeamento da amostra para observar a morfologia e distribuição de Nb e Fe sobre a alumina utilizando o detector de elétrons retroespehados. As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas a temperatura ambiente em um Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300, usando a lente objetiva 50 \times e o laser verde com comprimento de onda 532 nm. A partir da relação entre as áreas das bandas obtidas foi determinado o grau de cobertura qualitativo (θ) de Nb_2O_5 e Fe_2O_3 sobre o Al_2O_3 .

2.3. Reações de hidrogenação do 5-hidroximetilfurfural

As reações foram realizadas em fase líquida em um reator batelada (Parr) durante 10h. As condições iniciais de reação foram 423 K e 20 bar de H_2 , 0,1 M de 5-HMF dissolvido em tetrahidrofurano (THF). As reações se realizaram com agitação constante de 700 rpm e a massa de catalisador foi 0,3g. O monitoramento de reagente e produtos se realizou em um Cromatógrafo de gases (GC, Shimadzu QP2010 Plus) equipado com uma coluna capilar supelcowax e acoplado a um espectrômetro de massas. Durante a reação as amostras líquidas foram retiradas periodicamente. Para a análise das condições de reação (temperatura e pressão de H_2) somente uma variável foi modificada, mantendo constantes as outras. O efeito da pressão parcial de hidrogênio foi avaliado a 15, 20, e 25 bar e a temperatura de reação se estudaram a 373, 423 e 473 K.

3. Resultados e discussão

Nos difratogramas de raios X dos sistemas foram observados picos de difração dos suportes, os quais corresponderam a γ - Al_2O_3 (10), Nb_2O_5 -TT, Nb_2O_5 amorfo e α - Fe_2O_3 . Enquanto isso, no sistema $\text{Cu}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, além dos sinais de α - Fe_2O_3 foram observados picos atribuídos ao CuO [6]. Esse comportamento indica alguma aglomeração do cobre sobre o suporte. Os perfis de TPR- H_2 indicaram que o CuO , foi reduzido em temperaturas inferiores a 600 K (Fig 1). Todos os catalisadores exibiram picos de redução dos suportes, exceto o sistema $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que somente apresentou um pico de redução de CuO em torno de 563 K. O perfil de $\text{Cu}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ revelou que o CuO e Fe_2O_3 reduzem em temperaturas muito similares (665 K). Enquanto isso, no catalisador $\text{Cu}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Al_2O_3 , a redução do CuO (560 K) e Fe_2O_3 (677 K) ocorreu em temperaturas diferentes. Esse fato indica que o Fe_2O_3 está interagindo fortemente com a Al_2O_3 , provocando a redução do óxido de ferro a temperaturas superiores do óxido de cobre.

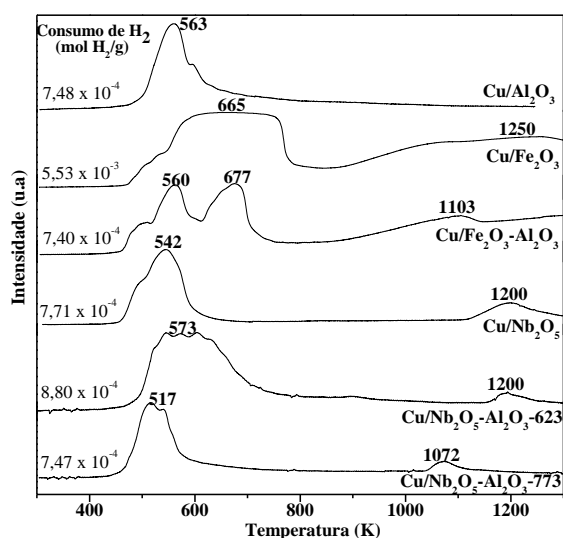


Figura 1. Perfis de TPR- H_2 dos catalisadores de Cu suportados

Os perfis de $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ - Al_2O_3 -773 mostraram picos 517 K e 542 K, respectivamente, os quais estão relacionados com redução de CuO , enquanto $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ - Al_2O_3 -623 apresentou um pico largo em 573 K associado possivelmente à redução de CuO e à interação de Cu com espécies Nb_2O_x . Outros sinais foram observados na faixa de 1072 K a 1200 K atribuídos à redução de Nb_2O_5 (bulk) [7]. Na análise quantitativa de TPR- H_2 se encontrou que o consumo de H_2 de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Al_2O_3 , $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ - Al_2O_3 -773 estão muito próximos da quantidade estequiométrica necessária para a redução de óxido de cobre (CuO) a cobre metálico (Cu^0) ($7,87 \times 10^{-4}$ moles $\text{H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$). Entretanto $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ - Al_2O_3 -623 e $\text{Cu}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ superaram o consumo teórico de H_2 . Este

comportamento confirma que além da redução do cobre, também acontece uma redução parcial dos suportes (NbO_x e FeO_x).

Nos perfis de TPD- NH_3 se observaram três picos de dessorção de NH_3 , os quais foram detectados com máximos de temperatura em 390 K, 535 K e 850 K, indicando uma ampla distribuição da força dos sítios ácidos nas superfícies dos catalisadores [6] (Fig. 2). Esses picos estão relacionados com sítios ácidos fracos, intermediários e sítios ácidos fortes, respectivamente. O catalisador $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ - Al_2O_3 -623 exibiu em 790 K um pico de dessorção adicional aos anteriormente mencionados, o qual corresponde também aos sítios ácidos fortes. Na quantificação dos sítios ácidos, encontrou-se que a adição Nb_2O_5 e Fe_2O_3 diminuiu a acidez do catalisador $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esse comportamento é mais notório nos sistemas que contem Nb_2O_5 , especialmente quando o sistema $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ - Al_2O_3 foi calcinado a 773 K.

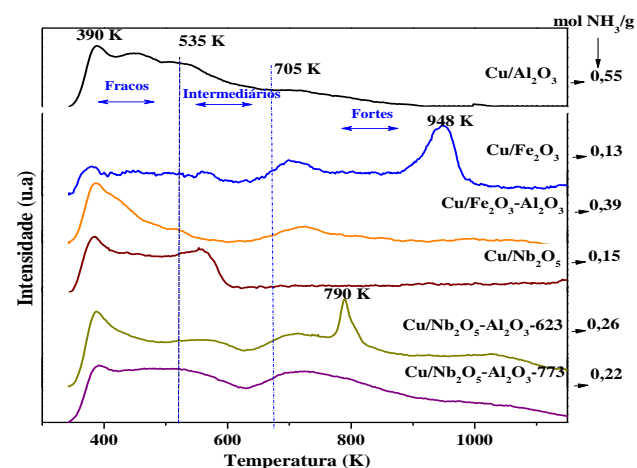


Figura 2. Perfis de TPD- NH_3 dos catalisadores de Cu suportados.

Dos espectros DRIFTS de adsorção de piridina (Fig. 3), de forma geral se pode indicar que todos os catalisadores apresentaram bandas relacionadas com sítios ácidos de Lewis (LPy) (1608 cm^{-1} e 1450 cm^{-1})[8]. No entanto, os catalisadores de Cu suportados em Fe_2O_3 , Fe_2O_3 - Al_2O_3 e Nb_2O_5 - Al_2O_3 -623 exibiram, adicionalmente, sítios ácidos de Bronsted (BPy) (1540 cm^{-1}). Além disso, nos sistemas que contém Nb^{2+} , foi observada a banda de co-adsorção simultânea de piridina sobre sítios ácidos Bronsted e Lewis (L+B) (1488 cm^{-1}) [8].

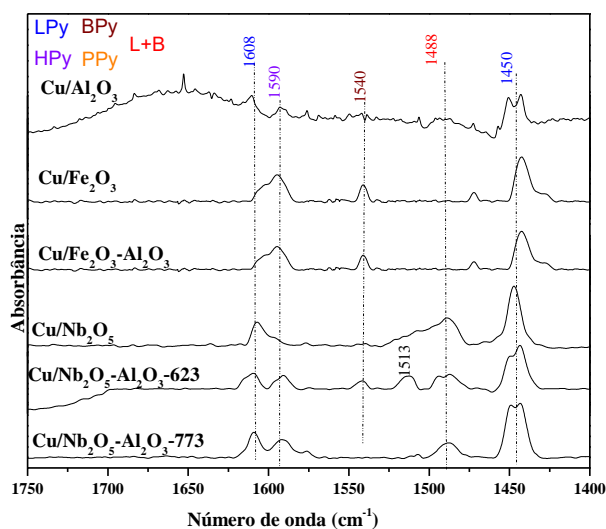


Figura 3. Espectros DRIFTS de adsorção de piridina dos catalisadores de Cu suportados.

Nas micrografias de TEM, o catalisador Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-773 mostrou um tamanho de partícula de 2,2 nm, sendo o menor dentre todos os catalisadores. No entanto, Cu/Fe₂O₃ apresentou o maior tamanho de partícula (8,8 nm). Esse alto valor indica aglomeração das partículas de Cu na superfície do catalisador e concorda com os resultados obtidos nas análises de DRX, onde foram observados picos de cobre. Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623 apresentou um tamanho intermediário de partícula (3,5 nm) comparado com os outros catalisadores.

Os espectros Raman confirmaram a presença do Fe e Nb em Cu/Fe₂O₃-Al₂O₃ e Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃, respectivamente (Fig. 4). Os catalisadores que contem Nb₂O₅ apresentaram bandas em 150 e 250 cm⁻¹ relacionadas com o estiramento O-Nb-O, e uma banda em 650 cm⁻¹ atribuída ao estiramento Nb-O. Não obstante, o catalisador Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623 apresentou uma banda adicional em 840 cm⁻¹ referente ao estiramento Nb=O, que corresponde ao NbO₆ com alto grau de distorção [10]. Os catalisadores que contem Fe₂O₃ exibiram bandas na faixa de 210 a 373 cm⁻¹ que são relacionadas aos modos de vibração A_{1g} e E_g da hematita. A banda em 1288 cm⁻¹ está relacionada com o espalhamento de magnon da estrutura magnética. Realizou-se uma relação das áreas das bandas obtidas nos espectros Raman entre os catalisadores Cu/Fe₂O₃-Al₂O₃ e Cu/Fe₂O₃ e entre Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃ e Cu/Nb₂O₅. Essa relação foi denominada Θ, e se considerou como uma relação qualitativa da cobertura de Fe₂O₃ e Nb₂O₅ sobre a Al₂O₃. Encontrou-se que as relações Θ dos catalisadores Cu/Fe₂O₃-Al₂O₃ e Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-773 foram similares entre si e também foram superiores da relação Θ de Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623 e são mostrados na Figura 4.

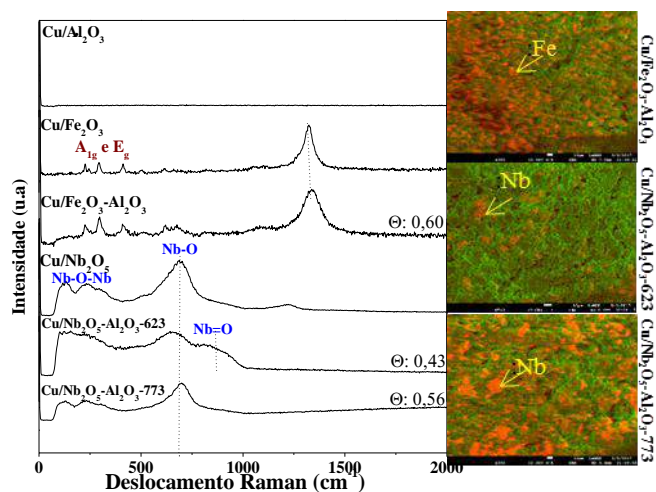


Figura 4. Espectros Raman e imagens MEV dos catalisadores de Cu suportados.

A morfologia e distribuição de Fe e Nb na superfície dos catalisadores foi avaliada por MEV (Fig. 4). Efetuou-se um mapeamento e foi possível observar que nos sistemas Cu/Fe₂O₃-Al₂O₃ e Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-773, o Fe e Nb apresentaram distribuição com maior homogeneidade. Entretanto, no catalisador Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623, a distribuição do Nb foi menor. Esse comportamento de certa forma coincide com a relação Θ determinada por espectroscopia Raman.

A hidrogenação seletiva do 5-hidroximetilfurfural (HMF) a 2,5-dimetilfurano (DMF) foi realizada a 423 K e 20 bar. Os resultados da velocidade inicial, conversão de HMF e rendimento de DMF a 1h de reação são apresentados na Tabela 1. Os catalisadores mostraram taxa de reação inicial na seguinte ordem; Cu/Al₂O₃>Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623>Cu/Fe₂O₃-Al₂O₃>Cu/Nb₂O₅>Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-773. Esses valores indicam que os sistemas Cu/Al₂O₃ e Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623 são mais ativos para a transformação de HMF na primeira hora reacional. Adicionalmente, os níveis de conversão e rendimento de DMF foram os maiores nestes catalisadores, e o único produto da reação foi 2,5-dimetilfurano. O catalisador Cu/Nb₂O₅ não produziu DMF, no entanto, foi 99,9% seletivo para a produção de 2-furaldeído.

Tabela 1. Velocidade inicial de reação (r_0), Conversão de HMF (X), seletividade (S) e rendimento de DMF (Y) a 1h de reação.

| Catalisador | r_0 ($\mu\text{mol/s}$ g) | X (%) | S (%) | Y (%) |
|---|------------------------------------|----------|----------|----------|
| Cu/Al ₂ O ₃ | 0,87 | 17,4 | 99,9 | 17,4 |
| Cu/Fe ₂ O ₃ | -- | -- | -- | -- |
| Cu/Fe ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ | 0,44 | 9,1 | 98,7 | 9,0 |
| Cu/Nb ₂ O ₅ | 0,29 | 6,2 | 0,0 | 0,0 |
| Cu/ Nb ₂ O ₅ - Al ₂ O ₃ -623 | 0,54 | 11,3 | 99,9 | 11,3 |
| Cu/ Nb ₂ O ₅ - Al ₂ O ₃ -773 | 0,27 | 5,8 | 82,9 | 4,8 |

Na Figura 5 se apresenta a evolução da conversão de HMF com o tempo de reação. Notou-se que os catalisadores Cu/Al₂O₃ e Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623 exibiram um nível de conversão de HMF similar entre si, durante as duas primeiras horas de reação, depois, o sistema Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623 aumentou ligeiramente até atingir ~53,3% de conversão de HMF a 10 h de reação, sendo a máxima dentre todos os catalisadores avaliados. O sistema Cu/Fe₂O₃ não mostrou conversão de HMF durante o tempo da reação. Esse fato pode ser atribuído à aglomeração e baixa distribuição das partículas de cobre, como foi evidenciada nos resultados de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. O rendimento a DMF aumentou com o tempo de reação, para os catalisadores Cu/Al₂O₃, Cu/Fe₂O₃-Al₂O₃ e Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623, todavia, para o sistema Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-773 diminuiu o rendimento nas últimas horas de reação, indicando a desativação e/ou formação de outros produtos. O catalisador Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-773 exibiu a menor conversão e rendimento de DMF a 10 h de reação.

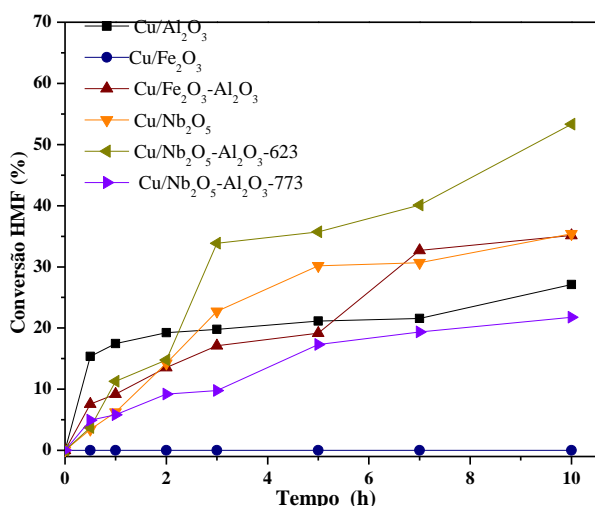


Figura 5. Conversão de HMF através do tempo.

Condições de reação: HMF 0,1M (50 mL), 0,3 g de cat. 423 K, 20 bar, 700 rpm.

A influência da temperatura de reação e pressão parcial de H₂ foi estudada utilizando o catalisador Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623. A pressão de H₂ foi estudada a 15, 20 e 25 bar, tendo-se encontrado que tanto a conversão de HMF quanto o rendimento de DMF aumentaram com o incremento da pressão (15 a 20 bar) (Fig.6). Esse comportamento pode estar relacionado ao aumento da solubilidade do hidrogênio no solvente, o qual favorece a hidrogenação de HMF a DMF. No entanto, quando se continuou aumentando a pressão de H₂ até 25 bar, a conversão e rendimento de DMF diminuíram. Portanto, se pode sugerir que um incremento excessivo da pressão de H₂, tem um efeito negativo ou desfavorável na conversão de HMF e rendimento a DMF.

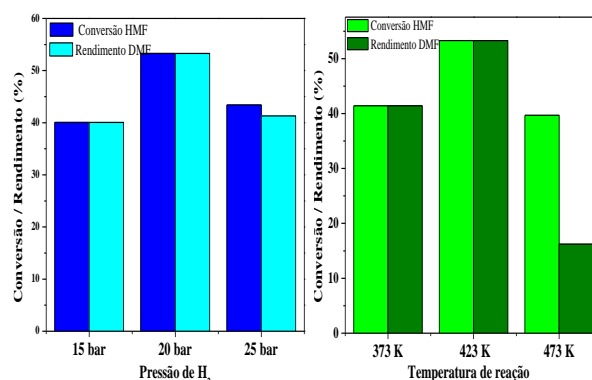


Figura 6. Conversão e rendimento de HMF a 10h de reação. Condições de reação: HMF 0,1M (50 mL), 0,3 g de cat. 423 K, 20 bar, 700 rpm.

Um comportamento similar foi detectado no estudo da temperatura de reação, a qual foi avaliada em 373, 423 e 473 K. Em temperaturas baixas (373 e 423 K), a conversão e o rendimento aumentaram com a temperatura de reação, no entanto, a altas temperaturas (473 K), o rendimento a DMF diminuiu devido à formação de outros produtos da reação, tais como 5-metil,2-furaldeído, 5-metil,2-furilmetanol e ácido furanoglicólico.

4. Conclusões

Nas condições de reação utilizadas nesta pesquisa, Cu/Al₂O₃ e Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623 formaram DMF como único produto da hidrogenação seletiva do HMF. O catalisador Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃-623 exibiu uma acidez intermediária, composta principalmente por uma mistura de sítios ácidos de Lewis e Bronsted e um tamanho de partícula médio, os quais favoreceram

a conversão de HMF (53,3%) e o rendimento de DMF (53,3%). Cu/Fe₂O₃ não foi ativo para a transformação do 5-hidroximetilfurfural, possivelmente, devido à aglomeração das partículas de Cu e à redução de CuO e Fe₂O₃ em temperaturas similares. O efeito da temperatura de reação e a pressão parcial de hidrogênio indicaram que um aumento favorece o rendimento de DMF, mas um excessivo incremento ocasiona um efeito negativo no desempenho do catalisador.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à DIN-UPTC, CNPq e CAPES.

6. Referências

1. J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) 7164.
2. J. Mitra, X.Y. Zhou, T. Rauchfuss, *Green Chemistry*, 17 (2015) 307.
3. Y. Zum P. Yang, J. Wang, X. Liu, J. Ren, G. Lu, Y. Wang, *Applied Catalysis. B*, 1146 (2014) 244.
4. Y. Roman-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Nature*, 447 (2007) 982.
5. X. Zhou, T. Su, Y. Jiang, Z. Qin, H. Ji, Z. Guo, *Chemical Engineering Science*, 153 (2016) 10.
6. B. Chen, F. Li, Z. Huang, G. Yuan, *Applied Catalysis. B*, 200 (2017) 192.
7. M. Schmal, D.A.G. Aranda, R.R. Soares, F.B. Noronha, A. Frydman, *Catalysis Today*, 57 (2000) 169.
8. R. Rodrigues, N. Isoda, M. Gonçalves, F.C.A. Figueiredo, D. Mandelli, W.A. Carvalho, *Chemical Engineering Journal*, 198 (2012) 457.
9. M.I. Zaki, G.A.H. Mekhemer, N.E. Fouad, A.I.M. Rabee, *Applied Surface Science*, 308 (2014) 380.
10. L.J. Burcham, J. Datka, I.E. Wachs, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 6015.

GENERACIÓN DE SITIOS ACTIVOS MEDIANTE CONTROL TÉRMICO, PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Edgar M. Sánchez Faba^{a*}, Eliana G. Vaschetto^a, Joana M. Dias^b, Gabriel O. Ferrero^a y Griselda A. Eimer^a

^a Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

^b Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy (LEPABE), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

*E-mail: edgar-sf_90@hotmail.com

Resumen

El material mesoporoso SBA-15 se modificó con sodio para conferirle propiedades básicas, utilizando el método de impregnación húmeda. El sólido se calcinó a 500°C empleando rampas de calentamiento de 2, 5, 8 y 15°C/min.

Los catalizadores se caracterizaron por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS2), difracción de rayos X (XRD) a alto ángulo, microscopía de barrido electrónico (SEM) y de transmisión electrónica (TEM), espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y desorción a temperatura programada de CO₂ para estudiar su basicidad.

La actividad de catalizadores se evaluó en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol absoluto para la producción de biodiesel. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo bajo agitación vigorosa, a 60°C y presión atmosférica, utilizando un exceso de metanol para desplazar el equilibrio hacia la formación del producto deseado. Los catalizadores mostraron una alta actividad, obteniendo rendimientos del 90%.

Se comprobó la influencia de la rampa de calcinación en la actividad catalítica: una rampa elevada favorece la dispersión de la fase activa y la formación de sitios básicos fuertes; mientras que una rampa baja promueve la formación de una fase cristalina de las especies de sodio, de menor fuerza básica.

Palabras clave: Na/SBA-15, rampa de calentamiento de calcinación, biodiesel, aceite de girasol.

Abstract

The mesoporous material SBA-15 was modified with sodium to confer it basic properties, using the wet impregnation method. The solid was calcined at 500°C using heating rates of 2, 5, 8 and 15°C/min.

The catalysts were characterized by X-ray scattering at low angle (SAXS2), X-ray diffraction (XRD) at high angle, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), infrared spectrophotometry with Fourier transform (FTIR), and CO₂ temperature programmed desorption to study its basicity.

The catalysts activity was evaluated in the transesterification reaction of sunflower oil with absolute methanol for the biodiesel production. The reactions were carried out in a batch reactor under vigorous stirring, at 60°C and atmospheric pressure, using an excess of methanol to displace the equilibrium towards the formation of the desired product. The catalysts showed a high activity, obtaining yields of 90%.

The influence of the calcination heating rate on the catalytic activity was checked: a high rate favors the dispersion of the active phase and the formation of strong basic sites; while a low rate promotes the formation of a crystalline phase of the sodium species, of lower basic strength.

Keywords: Na/SBA-15, calcination heating rate, biodiesel, sunflower oil.

1. Introducción

Una de las fuentes de energía mayormente utilizadas a nivel mundial, son los combustibles fósiles derivados del petróleo. Estos se consideran un recurso no renovable, presente en cantidades limitadas y responsables en gran medida del efecto invernadero. En consecuencia, hoy se busca reemplazar dichos combustibles con fuentes alternativas de energía.

El biodiesel resulta una excelente alternativa a la hora de reemplazar al diésel de petróleo convencional, ya que puede obtenerse a partir de materias primas renovables como aceites vegetales o grasas animales. Está compuesto por una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Se produce por una reacción de transesterificación, donde los triglicéridos presentes en aceites y grasas, reaccionan con un alcohol (generalmente metanol), obteniendo glicerol como subproducto.

En la actualidad se están buscando nuevas rutas para su obtención, tendiendo al uso de la catálisis heterogénea para maximizar los rendimientos y simplificar las tareas de purificación del producto final [1,2], en contraste con la catálisis homogénea convencional.

Los tamices moleculares del tipo SBA-15 pueden ser utilizados para la preparación de catalizadores sólidos debido a su gran superficie, volumen y distribución de tamaño de poro; lo que los hace ideales para la dispersión de metales como centros activos. Además posibilita discriminar moléculas de acuerdo a su tamaño y permitir la difusión de reactivos y productos [3-5].

En el presente trabajo se prepararon catalizadores sólidos a partir de sodio soportado en SBA-15, y calcinados a distintas velocidades de calentamiento. El sodio proporciona los sitios básicos necesarios para catalizar la reacción en cuestión. En un principio, los catalizadores fueron caracterizados para estudiar su estructura y sus propiedades fisicoquímicas.

Finalmente se evaluó su actividad en el proceso de obtención de biodiesel en batch, partiendo de aceite de girasol y metanol absoluto como materias primas.

2. Experimental

2.1. Síntesis y caracterización de los catalizadores

Mediante una síntesis hidrotérmica convencional [4,6], se sintetizó el sólido mesoporoso SBA-15. La fuente de silicio fue tetraetil ortosilicato (TEOS). Se empleó una solución 2M de HCl para ajuste del pH, y el co-polímero triblock Pluronic 123 como surfactante. El material resultante se

filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 60°C toda la noche. El surfactante se eliminó por calcinación en mufla a 500°C por 8 horas con una rampa de calentamiento de 1°C/min.

La funcionalización del soporte se realizó mediante impregnación húmeda. Para obtener un material de carácter básico, se incorporó sodio en una concentración del 10% p/p referida a la masa de catalizador calcinado. La SBA-15 se mezcló con una solución acuosa de carbonato de sodio, removiéndose luego el agua en un evaporador rotatorio, bajo vacío. El sólido se secó a 60°C y se calcinó a 500°C en mufla durante 8 horas, con rampas de calentamiento de 2, 5, 8 y 15°C/min. Los catalizadores resultantes se denominaron Na/SBA-15 (10) rX, donde X representa la rampa de calentamiento en la etapa de calcinación.

La matriz SBA-15 se caracterizó por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS2) con un ángulo de 2θ entre 0,5° y 5°, microscopía de barrido electrónico (SEM), microscopía de transmisión electrónica (TEM). Además se determinó su superficie específica.

Los catalizadores modificados con sodio se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) a alto ángulo, en un intervalo de 2θ entre 20° y 80°; espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD CO₂) entre 70°C y 910°C para determinar la basicidad.

2.2. Reacción de Transesterificación

Las reacciones se llevaron a cabo en un a partir de una mezcla de aceite de girasol comestible y metanol absoluto, bajo agitación vigorosa, en un reactor discontinuo del tipo matraz de tres bocas con fondo plano. El mismo se conectó a un condensador de reflujo para evitar pérdidas de metanol por evaporación.

La temperatura de reacción fue de 60°C, la relación molar metanol/aceite de 14:1, y la carga de catalizador del 2% en base a la masa de aceite empleada. El tiempo de reacción en todos los casos fue de 5 horas.

Finalizada la reacción, la mezcla se filtró para separar el catalizador. El exceso de metanol se recuperó en el evaporador rotatorio, y el líquido restante se dejó toda la noche en una ampolla de decantación para separar el glicerol.

2.3. Método de análisis

Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía líquida de alta performance (HPLC), siguiendo el método propuesto por Carvalho et al [7]. Se utilizó un equipo Perkin Elmer Series 200,

provisto de un detector UV/visible, y una columna Vertex Plus (250 mm x 4,6 mm, 5 μ m) Eurospher II 100-5 C18P.

Las soluciones a inyectar se prepararon diluyendo 10 μ l de cada muestra en 4 ml de 2-propanol. Todos los solventes empleados fueron grado HPLC y se filtraron antes de ser usados en los análisis.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los materiales sintetizados

La Figura 1 presenta el patrón de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS2) del soporte SBA-15. En él se distinguen los picos característicos, correspondientes a los planos de difracción (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) [4,6]. Esto evidencia una estructura sumamente ordenada con un arreglo hexagonal de poros, propia del material nanoestructurado sintetizado. La medida de superficie específica arrojó un resultado de 811 m²/g.

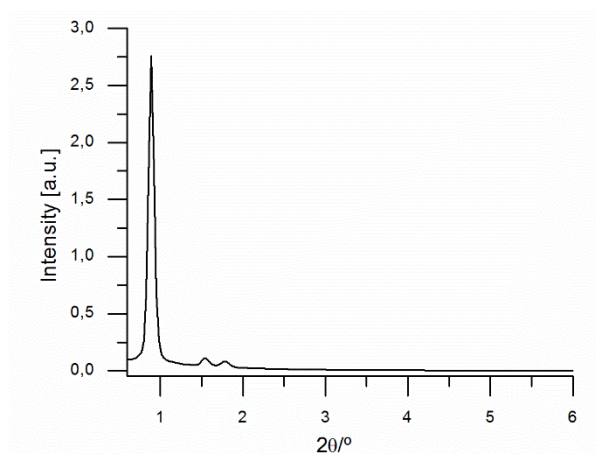


Figura 1. Patrón de SAXS2 de la matriz mesoporosa SBA-15.

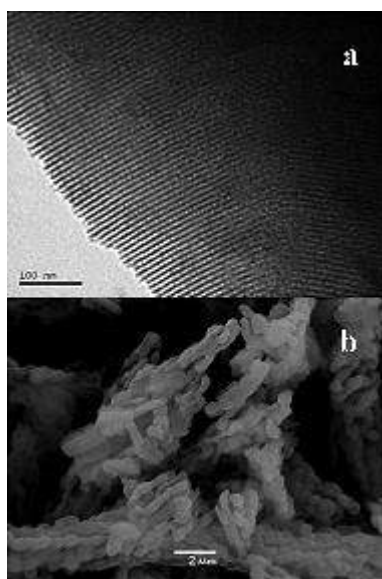


Figura 2. (a) TEM y (b) SEM del soporte mesoporoso SBA-15.

La imagen TEM (Figura 2-a) muestra el ordenamiento típico de los canales de la SBA-15. El tamaño de poro estimado por esta técnica fue de 7,1 nm. En tanto, la imagen SEM (Figura 2-b) confirma la presencia de agregados de partículas característicos.

Los perfiles de XRD de alto ángulo de los materiales sintetizados se muestran en la Figura 3. La presencia de picos más allá del típico correspondiente a la sílice amorfa (~ 22°) [8], se atribuye a especies de sodio en el material, del tipo óxidos y silicatos [9].

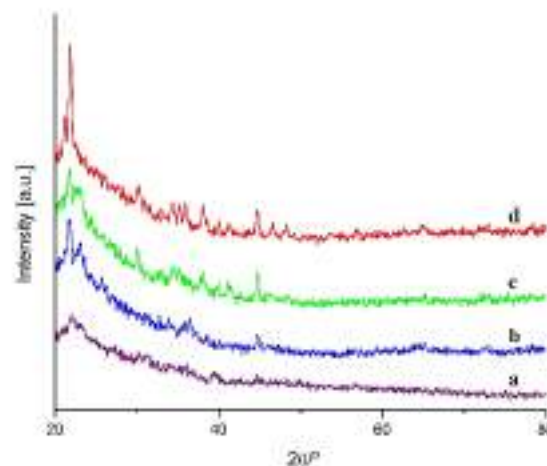


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X a alto ángulo de la Na/SBA-15 (10): (a) r15, (b) r8, (c) r5, (d) r2.

Comparando los difractogramas para las distintas rampas de calcinación, se puede observar que el patrón para la rampa más baja (2°C/min) muestra picos más definidos, característicos de fases cristalinas. La intensidad de estos picos va en decrecimiento a medida que la rampa de calentamiento aumenta. Como resultado de esto, la rampa de calentamiento impacta en la cristalinidad de las especies de sodio formadas en la superficie de soporte. La presencia de estas fases cristalinas, debido a los óxidos y silicatos agregados, indicaría una interacción débil de ellas con la sílice mesoporosa [10]. Por otro lado, la ausencia de las fases cristalinas en los patrones de XRD donde la velocidad de calentamiento fue mayor, evidenciaría una mejor dispersión de las especies de sodio en la SBA-15, y una fuerte interacción de estas con el soporte [10].

Los espectros FT-IR de los sólidos sintetizados se muestran en la Figura 4. A 3750 cm⁻¹ debería aparecer una banda que se atribuye a las vibraciones de estiramiento o stretching de los grupos silanoles, debido a la presencia de grupos

OH en la superficie. Como lo mencionan Sun et al. [10], esta banda puede ser invisible debido a la influencia del agua adsorbida que exhibe una banda a 3440 cm^{-1} junto con otra banda a 1630 cm^{-1} . Sin embargo, una banda a 960 cm^{-1} puede atribuirse a la flexión o bending de Si-OH, que aparece menos definida con la carga de Na, posiblemente debido a la interacción del metal con la superficie de soporte. A 1457 cm^{-1} aparece una banda atribuida a la vibración de estiramiento simétrico CO_3^{2-} [11]. La intensidad de dicha banda indica que la fuerza básica aumenta con la carga de Na. La zona en el rango de $1050\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ se asigna a vibración de enlace Si-O. También hay bandas de Si-O-Si alrededor de 800 y 460 cm^{-1} , la primera corresponde al estiramiento simétrico y la segunda a la flexión [12].

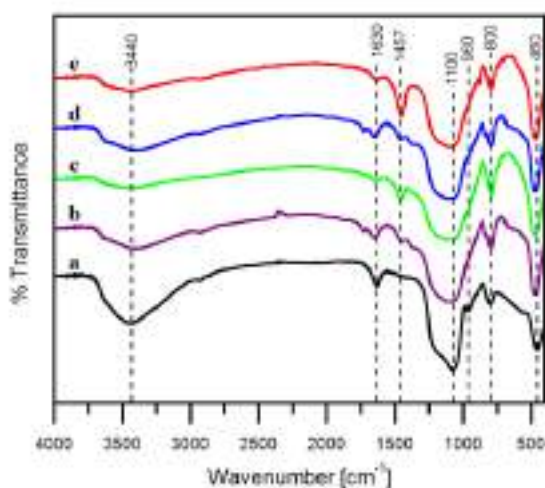


Figura 4. Espectros FTIR de: (a) SBA-15; (b) Na/SBA-15 (10) r15, (c) r8, (d) r5, (e) r2.

Los patrones de desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD CO_2) de los catalizadores se presentan a continuación, en la Figura 5. En el gráfico, se pueden distinguir tres áreas. La banda de baja fuerza básica se extiende hasta aproximadamente los 250°C (color azul), e indica una basicidad débil, posiblemente debido a la interacción del CO_2 con la sílice del soporte mesoporoso [13]. La presencia de sitios de fuerza básica moderada se halla entre los 250°C y 600°C (color verde) y está asociada a especies de silicato de sodio. La última banda aparece a partir de los 600°C en adelante (color rojo), y corresponde a sitios básicos fuertes, como especies aisladas de óxidos de sodio, consideradas súper-básicas [10].

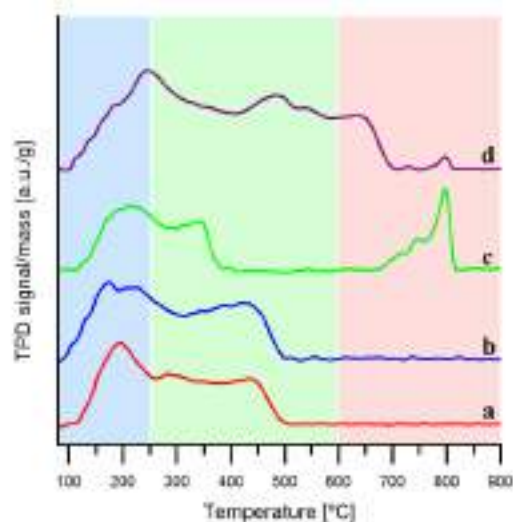


Figura 5. Patrones de desorción a temperatura programada de dióxido de carbono de la Na/SBA-15 (10): (a) r2, (b) r5, (c) r8, (d) r15.

Estudiando la influencia de la rampa de calentamiento en la calcinación, en la Figura 5 se puede ver que una mayor velocidad de calentamiento favorece la formación de especies fuertemente básicas en el material. Esto da como resultado la aparición de la banda de desorción a $\sim 790^\circ\text{C}$ para los catalizadores calcinados a 10 y $15^\circ\text{C}/\text{min}$. La diferencia evidente entre estos dos patrones es la mayor presencia de picos de desorción de basicidad baja y media para la rampa de calentamiento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$, además de una reducción en la cantidad de sitios fuertes. Este hecho indica que la rampa de calentamiento más alta no es favorable para la formación de estos óxidos súper-básicos, e incluso podría conducir a un deterioro en la estructura ordenada del material. A su vez, y comparando con los difractogramas de rayos X a alto ángulo, las rampas más bajas muestran sitios más débiles, lo cual se corresponde con la presencia de las fases cristalinas.

3.2. Actividad catalítica

La actividad del catalizador sintetizado se evaluó en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol absoluto.

La Figura 6 y la Tabla 1 muestran los resultados obtenidos en 5 horas, para las diferentes rampas de calentamiento en la calcinación.

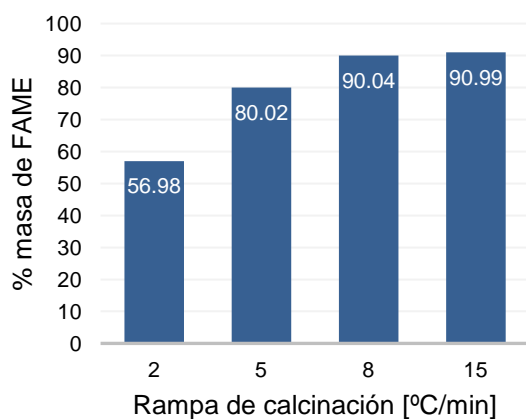


Figura 6. Porcentajes en masa de FAME obtenidos en 5 horas de reacción con Na/SBA-15 (10) calcinado a distintas rampas de calentamiento.

La rampa de calentamiento parece incidir en la actividad catalítica. La mayor influencia se puede ver con rampas de 2, 5 y 8°C/min, ya que el porcentaje en peso de FAME obtenido crece. Dicho comportamiento demuestra que los sitios básicos fuertes, representados en los diagramas de TPD CO₂ por la banda a ~790°C, son responsables del mayor rendimiento de FAME. Sin embargo, no hay diferencias significativas entre 8 y 15°C/min, con resultados similares (90% en peso de FAME). Esto puede explicarse por el hecho de que el aumento en la rampa en ese punto, no modifica la superficie expuesta de los sitios activos, además de la disminución de los sitios fuertemente básicos.

Tabla 1. Resultados de la actividad catalítica de la Na/SBA-15 (10) calcinada a distintas rampas de calentamiento.

| Rampa de calcinación [°C/min] | % masa de FAME | Conversión de triglicéridos [%] |
|-------------------------------|----------------|---------------------------------|
| 2 | 56,98 | 60,57 |
| 5 | 80,02 | 81,27 |
| 8 | 90,04 | 90,41 |
| 15 | 90,99 | 91,07 |

No obstante, la presencia de una fase cristalina en los sólidos calcinados con bajas rampas de calentamiento, impacta negativamente en la actividad catalítica. Esta fase denota la formación de especies de sodio ordenadas, pero la superficie de la fase activa tampoco se ve incrementada. Por otra parte, los patrones de XRD a alto ángulo de los materiales calcinados a con una rampa de calentamiento menor a 8°C/min, muestran la

presencia de especies de silicatos de basicidad débil, en concordancia con los perfiles de TPD CO₂. Estos silicatos podrían ser los responsables de la marcada disminución de la producción de biodiesel, es decir, de estos rendimientos menores [14].

4. Conclusiones

Una serie de catalizadores sólidos de carácter básico se preparó incorporando sodio al soporte mesoporoso SBA-15, y calcinando el material con distintas rampas de calentamiento. La estructura de la matriz mesoporosa se evidenció por dispersión de rayos X a bajo ángulo, mientras que por difracción de rayos X a alto ángulo se observó la presencia de especies cristalinas de sodio para las rampas de calcinación más bajas.

La basicidad de los catalizadores se estudió mediante desorción de CO₂ a temperatura programada, mostrando la presencia de sitios básicos débiles, medios y fuertes. El incremento de la fuerza básica se dio con el aumento de la rampa de calcinación. Esto también evidenció una mejor dispersión del metal en el soporte en los difractogramas de rayos X a alto ángulo.

Los catalizadores sólidos obtenidos fueron activos en la transesterificación de aceite de girasol con metanol absoluto. El porcentaje en masa de biodiesel resultante aumentó a medida que se elevó la rampa de calentamiento.

Se puede concluir que una rampa de 10°C/min resulta más conveniente a la hora de calcinar estos materiales, dando como resultado un 90% en masa de biodiesel en 5 horas, y en las condiciones propuestas de reacción.

5. Agradecimientos

Se agradece al Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), a la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC), y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por su apoyo.

6. Referencias

- [1] T.L. Chew, S. Bhatia, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 7911.
- [2] S. Yan, C. Dimaggio, S. Mohan, M. Kim, S.O. Salley, K.Y.S. Ng, *Topics in Catalysis*, 53 (2010) 721.
- [3] A. Corma, *Chemical Reviews*, 97 (1997) 2373.

- [4] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society*, 120 (1998) 6024.
- [5] V.L. Zholobenko, A.Y. Khodakov, M. Impéror-Clerc, D. Durand, I. Grillo, *Advances in Colloid and Interface Science*, 142 (2008) 67.
- [6] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548.
- [7] M. S. Carvalho, M. A. Mendonça, D. M. M. Pinho, I. S. Resckc, P. A. Z. Suarez, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23 (2012) 763.
- [8] J. Tantirungrotechai, P. Thananupappaisal, B. Yoosuk, N. Viriya-Empikul, K. Faungnawakij, *Catalysis Communications*, 16 (2011) 25.
- [9] S. Kumar, B. Kishore, N. Munichandraiaha, *RSC Advances*, 6 (2016) 63477.
- [10] S. Lin Bing, H.K. Jai, Y. Chun, J. Yan, N.G. Fang, Y. Wang, H.Z. Jian, G.Z. Zhi, *Inorganic Chemistry*, 47 (2008) 4199.
- [11] W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Applied Catalysis A: General*, 300 (2006) 67.
- [12] R.W. Cranston, F.A. Inkley, *Advances in Catalysis*, 9 (1957) 143.
- [13] J.I. di Cosimo, V.K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguia, *Journal of Catalysis*, 178 (1998) 499.
- [14] H. Sun, J. Han, Y. Ding, W. Li, J. Duan, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, *Applied Catalysis A: General*, 390 (2010) 26.

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE Ce SOBRE EL RENDIMIENTO EN EL REFORMADO ACUOSO DE GLICEROL DE CATALIZADORES DE Ni Y Co OBTENIDOS A PARTIR DE SUS ALUMINATOS

A. Morales-Marín^a, A.J. Reynoso^a, B. Molinuevo^a, J.L. Ayastuy^{a,*}, U. Iriarte^b, M.A. Gutiérrez-Ortiz^a

^a *Departamento de Ingeniería Química/ Facultad de Ciencias y Tecnología/ Universidad del País Vasco UPV/EHU, Leioa, España*

^b *Departamento de Ingeniería Química/ Facultad de Farmacia/ Universidad del País Vasco UPV/EHU, Gasteiz, España*

*E-mail: joseluis.ayastuy@ehu.eus

Resumen

Se ha estudiado el efecto de la adición de Ce a catalizadores de Co y Ni, obtenidos a partir de los aluminatos respectivos, en el APR de glicerol. Las espinelas de Co y Ni fueron preparadas por coprecipitación y la incorporación de Ce fue realizada por impregnación. Los catalizadores han sido caracterizados mediante análisis de fisisorción-N₂, DRX, TPO y TPR-H₂. El estudio catalítico se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo, con una alimentación de 10% en peso de glicerol, a 235°C/35 bar. Se obtuvieron corrientes gaseosas con más de 55% de H₂ con todos los catalizadores. Los catalizadores Co presentan alta conversión de glicerol, pero producen una cantidad considerable de productos líquidos y presentan baja estabilidad. La adición de Ce en estos catalizadores no mejora su comportamiento catalítico. Por otra parte, los catalizadores de Ni presentan elevada conversión de glicerol y conversión a gas, así como una buena estabilidad durante la reacción, aunque muestran alta selectividad a CH₄. La adición de Ce en estas muestras mejora su comportamiento catalítico y se evidencia que previene la formación de boehmita durante el APR.

Palabras clave: Hidrógeno, Reformado acuoso, Glicerol, Aluminatos, Oxido de ceria.

Abstract

The effect of Ce doping onto Co/Aluminate and Ni/Aluminate catalysts for the glycerol aqueous phase reforming was studied. Co and Ni aluminates were synthesised by co-precipitation and thereafter Ce was added by impregnation. The catalysts were characterized by N₂ adsorption, DRX, TPO and H₂-TPR. The reaction was carried out in a bench-scale fixed-bed up-flow reactor, with feedstock 10 wt.% glycerol solution, at 235 °C and 35 bar. In the gas phase, the molar fraction of H₂ was always higher than 55% for all catalysts. Co-containing catalysts achieved high conversion of glycerol. However, they also produced a considerable amount of liquid products and deficient stability. Ce doping did not improve performance of these catalysts. On the other hand, Ni containing catalysts achieved high conversion of glycerol and conversion to gas, and also good stability during the catalytic run. However, high selectivity to CH₄ was also observed. The addition of Ce improved catalytic performance and prevented boehmite formation during APR.

Keywords: Hydrogen, Aqueous Phase Reforming, Glycerol, Aluminates, Ceria.

1. Introducción

La producción mundial de biodiesel está aumentando los últimos años, con el consiguiente aumento del stock de glicerol crudo. El exceso de este subproducto no es asumible por la industria química, generando una gran disponibilidad del mismo [1], lo que ha motivado el estudio de nuevas formas de valorizarlo, como la producción de hidrógeno. El H₂ es el vector energético más prometedor para suplir las necesidades energéticas futuras, con miras al agotamiento de las fuentes energéticas tradicionales. El reformado en fase acuosa (APR, por sus siglas en inglés “Aqueous Phase Reforming”) de bioglicerol es una interesante alternativa para la producción de H₂, con bajo contenido de CO, que puedan ser empleadas directamente en pilas de combustible [2]. La ruta catalítica principal incluye la ruptura de enlaces C-C, C-H y O-H. Un catalizador eficiente debe promover dichas rupturas, así como la reacción WGS, y debe ser inactivo en la ruptura del enlace C-O, así como en la hidrogenación de CO y CO₂.

Los metales nobles presentan un excelente comportamiento catalítico en el APR de glicerol [3] pero son muy costosos. Los metales de transición son activos para la ruptura de enlaces C-C y su coste es considerablemente menor. Por su parte, la ceria es comúnmente usada en catálisis heterogénea como promotor, debido a su habilidad para mejorar la dispersión de los componentes activos, la estabilidad térmica del soporte y la migración e intercambio de especies de oxígeno [4]. Adicionalmente, han mostrado ser competentes en la reacción WGS [5].

En este trabajo se han preparado por coprecipitación catalizadores de metales de transición como el aluminato de cobalto (relación molar Co/Al=0.625) y aluminato de níquel (relación molar Ni/Al=0.5), composiciones previamente optimizadas en trabajos anteriores. Éstos han sido dopados por impregnación con un 3% de Ce. Estos catalizadores han sido evaluados en la reacción APR de glicerol para la obtención de H₂.

2. Experimental

Para la preparación de los catalizadores se emplearon disoluciones acuosas de Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(OCOCH₃)₂·4H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O y Al(NO₃)₃·9H₂O. Los aluminatos de cobalto y de níquel se han preparado mediante el método de coprecipitación, utilizando NaOH (2M) y Na₂CO₃ como agentes precipitantes para los catalizadores de Co y NH₄OH para los catalizadores de Ni. La

suspensión resultante fue filtrada, lavada con agua destilada y posteriormente secada en estufa a 110 °C durante toda la noche. Finalmente, las muestras con cobalto fueron calcinadas a 500 °C durante 5 h, con rampa de 5 °C·min⁻¹, mientras que las muestras de níquel se sometieron a 850 °C durante 4 h a 10 °C·min⁻¹. Las muestras obtenidas fueron denominadas CoAl y NiAl, respectivamente.

La incorporación del 3% de Ce, se llevó a cabo por método de impregnación a humedad incipiente de los aluminatos de cobalto y níquel preparados anteriormente. Tras impregnación, se secaron y calcinaron con una rampa de 5 °C·min⁻¹ a 350 °C, durante 3 h y a 600 °C, durante 2 h respectivamente. Estas muestras son denominadas Ce_CoAl y Ce_NiAl.

La composición de las muestras fue determinada por espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Las propiedades texturales (tanto de las muestras calcinadas, reducidas y usadas) fueron obtenidas por adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C. La superficie específica y el tamaño de poros fueron calculados utilizando el método BET y BJH, respectivamente. Igualmente, se han realizado análisis de difracción de rayos X (DRX) y reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H₂), y las muestras post-reacción se han analizado por espectroscopía Raman, y oxidación a temperatura programada (TPO).

La actividad catalítica fue evaluada en un reactor de lecho fijo de flujo ascendente (Micro-activity Effi, PID Eng&Tech). El catalizador, previamente tamizado entre 0.04 y 0.16 mm, es emplazado sobre una frita logrando un volumen de 0.6 cm³. Como etapa previa a la reacción, el catalizador es reducido *in situ* a 10 °C·min⁻¹ hasta alcanzar los 600 °C, con un flujo de 10% H₂ en He, durante 2 h. El ensayo catalítico fue llevado a cabo a 35 bar/235 °C, con una velocidad espacial de 24.5 h⁻¹, alimentando una disolución acuosa con el 10% en peso de glicerol.

Los productos de reacción fueron enfriados a 5 °C para condensar el líquido obtenido. La fase gas fue analizada por un cromatógrafo de gases (µGC Agilent) equipado con cuatro columnas paralelas (dos tamices moleculares, una Poraplot y una Al₂O₃-KCl). A su vez, el líquido condensado es analizado cada 60 min por un cromatógrafo de gas acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS Agilent, columna CP-Wax 57CB), un HPLC con detector de índice de refracción y por un analizador de carbono orgánico total (Shimadzu

TOC-5050A).

La conversión de glicerol (X_A) fue calculada basada en la siguiente ecuación:

$$X_A (\%) = 100 \times \frac{F_{A_0} - F_A}{F_{A_0}} \quad (1)$$

donde F_{A_0} y F_A corresponden a los flujos molares de glicerol a la entrada y salida del reactor, respectivamente.

La conversión a gas (X_{gas}) es calculada a partir del análisis del carbono orgánico total (TOC), utilizando la ecuación:

$$X_{gas} (\%) = 100 \times \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \quad (2)$$

donde, C_{A_0} y C_A corresponde a la concentración de carbono a la entrada y salida del reactor, respectivamente.

La selectividad a hidrógeno (S_{H_2}) ha sido definida como la relación de moles de H_2 producido, entre los moles de glicerol reaccionado, multiplicado por el inverso de la relación estequiométrica de reformado (H_2/CO_2),

$$S_{H_2} (\%) = 100 \times \frac{F_{H_2}}{F_{A_0} - F_A} \times \frac{3}{7} \quad (3)$$

y la selectividad a metano (S_{CH_4}),

$$S_{CH_4} (\%) = 100 \times \frac{F_{CH_4}}{(F_{A_0} - F_A)} \quad (4)$$

donde, F_{H_2} y F_{CH_4} son los flujos molares de hidrógeno y metano a la salida del reactor.

El rendimiento a hidrógeno (Y_{H_2}) fue calculado considerando la estequiometría glicerol/ H_2 :

$$Y_{H_2} (\%) = 100 \times \frac{F_{H_2}}{F_{A_0}} \times \frac{1}{7} \quad (5)$$

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

Las propiedades texturales de las muestras calcinadas se presentan en la Tabla 1. Las isothermas de adsorción de todas las muestras son del tipo IV, correspondiente a sólidos mesoporosos. La incorporación de Ce tiene efectos contrapuestos en ambos catalizadores: mientras la superficie específica de Ce_NiAl disminuye ligeramente (un 7%), de acuerdo con otros autores [6], la superficie específica de Ce_CoAl aumenta un 40%. NiAl y Ce_NiAl presentan una distribución unimodal del diámetro de poro (~9 nm), mientras la muestra Ce_CoAl tiene una distribución bimodal (de 7.4 nm y 13.7

nm), que difiere de CoAl (unimodal a 6.8 nm).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de las muestras calcinadas.

| Muestra | S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$) | d_{xrd}^a (nm) | Consumo de H_2 ($mmol \cdot g^{-1}$) |
|---------|-------------------------------------|---------------------|---|
| CoAl | 125.3 | 5.0 | 7.04 |
| Ce_CoAl | 175.5 | 6.6 | 7.22 |
| NiAl | 99.7 | 7.0 | 5.57 |
| Ce_NiAl | 92.7 | 7.2 | 6.00 |

^a calculado con la ecuación de Scherrer.

La Figura 1 muestra los difractogramas de las muestras calcinadas. Todas las muestras presentan los picos característicos de estructura cúbica de espinela correspondientes al grupo espacial $Fd3m$, por lo que es difícil distinguir $CoAl_2O_4$ de Co_3O_4 . En la muestra Ce_CoAl, no se observan picos correspondientes a CeO_2 debido a su baja proporción y la buena dispersión que presenta. Sin embargo, Ce_NiAl presentó además de la fase cubica $NiAl_2O_4$, picos de difracción a 28.79° , 33.13° , 47.71° , 56.66° , 59.84° y 69.24° , como se observa en la Figura 1, atribuidos a la presencia de la estructura cúbica de la fase CeO_2 (PDF 00-034-0394).

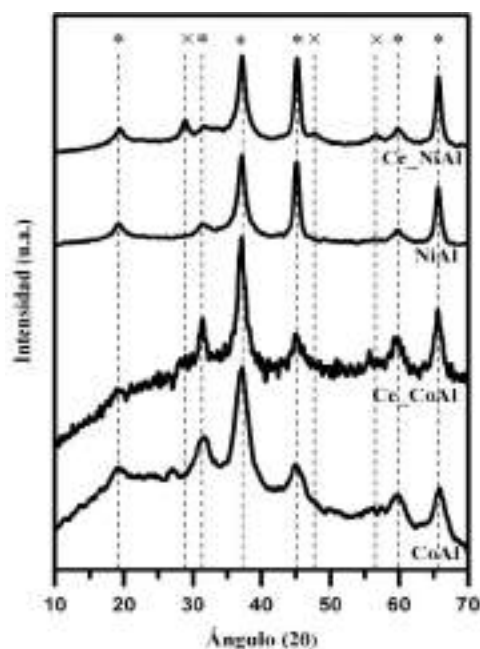


Figura 1. Difractogramas de las muestras calcinadas obtenidos por análisis DRX (×Ceria *Espinela de Co y Ni).

El tamaño de cristal en las muestras ha sido calculado utilizando la ecuación de Scherrer (Tabla 1). Las muestras con Co presentan picos más anchos y menos definidos debido al pequeño tamaño de los nanocristales, no mayor a 5.0 nm

para la muestra CoAl, y tras la adición de Ce aumenta hasta 6.6 nm. El tamaño de cristal de la fase cúbica NiAl_2O_4 se mantiene constante luego de la impregnación de 3% de Ce, alrededor de los 7.0 nm.

Los perfiles TPR son mostrados en la Figura 2 y el consumo de H_2 para cada muestra se presenta en la Tabla 1. Los perfiles de la reducción de CoAl y Ce_CoAl pueden deconvolucionarse con 4 contribuciones. Los dos picos a temperaturas menores de 500 °C están relacionados con la reducción $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$, de especies de cobalto sin interacción (menor temperatura) y con interacción con alúmina o CoAl_2O_4 (mayor temperatura). El tercer pico es la correspondiente a $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$, mientras el pico a alta temperatura es la reducción de CoAl_2O_4 [7]. Tras adición de Ce, los picos se desplazan a temperaturas más altas (~ 100 °C para la reducción $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$), mientras el pico de CoAl_2O_4 permanece inalterado. El consumo de H_2 es prácticamente igual al teórico, corroborándose la completa reducción de las muestras a los 950 °C.

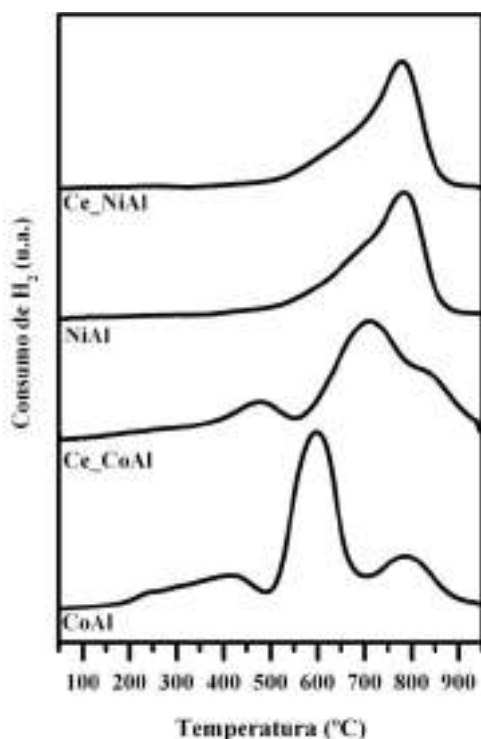


Figura 2. Perfiles de reducción con H_2 de las muestras.

En los perfiles de TPR- H_2 para los catalizadores con contenido de Ni, se identifican tres especies de níquel. Las especies de Ni^{2+} superficiales con nula interacción presentan pico de reducción a temperaturas < 470 °C, las especies de Ni^{2+} con mayor interacción con el soporte en el rango de 600 a 750 °C, y el pico a temperaturas > 840 °C, es asociable a la reducción de las especies Ni^{2+} en

la espinela de Ni [8]. Dado que el consumo total de H_2 para Ce_NiAl es levemente superior a NiAl (Tabla 1), se intuye la reducción de CeO_2 , identificada previamente por DRX. El pico de reducción entre 600-750 °C en Ce_NiAl se desplaza a temperaturas menores aproximadamente 60 °C, respecto al mismo pico de NiAl.

3.2. Actividad catalítica

La conversión de glicerol y la conversión a gas, así como el rendimiento a H_2 (Y_{H_2}) de los catalizadores en el proceso APR de una disolución acuosa de 10% en peso glicerol a 235 °C/35 bar es mostrada en la Figura 3a y 3b, para 1 h y 2 h de reacción, respectivamente. A la primera hora de reacción, el catalizador CoAl presenta la mayor conversión de glicerol (88.4%) y conversión a gas (21.7%) muy superior al catalizador Ce_CoAl ($X_A = 62.9$ %, $X_{\text{gas}} = 10.6$ %).

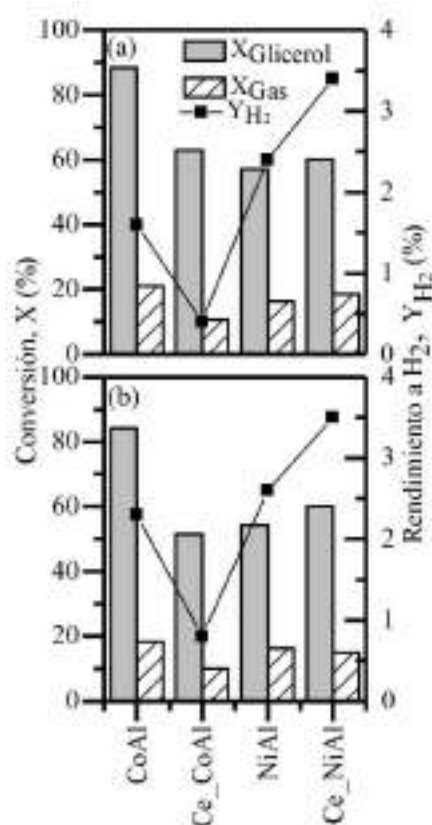


Figura 3. Actividad de los catalizadores en el APR de glicerol a 1 h (a) y 2 h (b) de reacción.

La adición de 3% de Ce a la muestra NiAl, denominada Ce_NiAl, presenta un incremento en X_A , X_{gas} , e Y_{H_2} , de 5, 14 y 42% respectivamente, respecto a NiAl, como puede observarse en la Figura 3a.

Con el catalizador CoAl, X_A decae ligeramente a las 2 horas de reacción, siendo más pronunciada la caída para el catalizador Ce_CoAl. En consonancia, X_{gas} también presenta una ligera caída para

ambos catalizadores basados en cobalto. No obstante, el catalizador CoAl sigue presentando una conversión de glicerol cercana al 85% al cabo de 2 h de reacción.

Sin embargo, para los catalizadores NiAl y Ce_NiAl los valores de X_A , X_{gas} y Y_{H_2} , tras 2 h de reacción son muy similares a los de 1 h, evidenciando un comportamiento catalítico estable en el APR de glicerol, al menos durante las 2 primeras horas (Figura 3b).

La Tabla 2 presenta la composición de la corriente de gas tras 2 h de reacción. El producto mayoritario para todos catalizadores es el H_2 , seguido de CO_2 . El contenido de CO en la fase gas no supera el 2 % para todas las muestras, obteniéndose la menor concentración con el catalizador CoAl (0.8%). Sin embargo, los catalizadores de cobalto presentan, además, una mayor proporción de alcanos (C_2+) que los catalizadores basados en Ni.

Tabla 2. Composición porcentual de la corriente gaseosa obtenida en el APR de glicerol a 2 h de reacción.

| Muestra | H_2 (%) | CO_2 (%) | CO (%) | CH_4 (%) | C_2+ (%) |
|---------|--------------|---------------|-----------|---------------|---------------|
| CoAl | 56.2 | 27.3 | 0.8 | 12.8 | 2.9 |
| Ce_CoAl | 62.1 | 20.2 | 1.7 | 12.5 | 3.5 |
| NiAl | 51.0 | 24.3 | 1.9 | 19.8 | 1.2 |
| Ce_NiAl | 55.6 | 22.6 | 1.7 | 17.1 | 1.0 |

Los catalizadores dopados con Ce presentan mayores ratios H_2/CO_2 y H_2/CH_4 . Los valores de la relación H_2/CO_2 en la fase gas (Ce_CoAl = 3.1 y Ce_NiAl = 2.5) exceden los valores estequiométrico (2.3), lo que indica que reacciones secundarias de descomposición del glicerol se presentan en mayor grado con la adición de Ce.

En términos de S_{H_2} y Y_{H_2} (Tabla 3), los catalizadores con Ni han presentado mejores resultados que los de Co. Por su parte, el catalizador CoAl es superior comparado con Ce_CoAl ya que la adición de Ce en los catalizadores de Co da como resultado menor S_{H_2} . Por otro lado, tras la adición de Ce, el catalizador de Ni mejora la S_{H_2} (incrementa en un 31 y 21% para 1 h y 2 h de reacción, respectivamente), mientras la selectividad a CH_4 se mantuvo invariable. Para todos los catalizadores, la concentración de CH_4 producida es considerable, siendo el tercer producto en cantidad en la fase gas. Ambos metales (Ni y Co) se caracterizan por ser catalizadores que favorecen la metanación [9]. Comparativamente, los catalizadores de Ni presentan mayores concentraciones de CH_4 que los de Co.

El reformado acuoso de glicerol ocurre por un mecanismo complejo, donde ocurren reacciones de deshidrogenación, deshidratación e hidrogenólisis. Debido a ello, aparte de los gases mencionados, se obtiene una importante fracción condensable.

Tabla 3. Selectividad a H_2 y CH_4 en el APR de glicerol.

| Muestra | S_{H_2} (%) | | S_{CH_4} (%) | |
|---------|---------------|-----|----------------|-----|
| | 1h | 2h | 1h | 2h |
| CoAl | 5.4 | 8.1 | 2.7 | 4.5 |
| Ce_CoAl | 1.8 | 4.3 | 0.9 | 1.9 |
| NiAl | 13 | 14 | 12 | 13 |
| Ce_NiAl | 17 | 17 | 12 | 13 |

Los principales productos líquidos obtenidos, en orden descendente, para los catalizadores basados en cobalto han sido: propilenglicol > hidroxiacetona > etanol > etilenglicol > acetona. La alta concentración de propilenglicol e hidroxiacetona indican que estos catalizadores también son activos en la ruptura C-O. En los catalizadores de Ni, los compuestos líquidos han sido propilenglicol > etilenglicol >> hidroxiacetona.

El gliceraldehído se forma por deshidrogenación del glicerol, que tras descarboxilación produce etilenglicol. Deshidrataciones/deshidrogenaciones posteriores dan lugar a los gases. Por otra ruta, que comienza por la deshidratación del glicerol, se forma hidroxiacetona, cuya posterior hidrogenación da lugar al propilenglicol. Otras reacciones a partir del etilenglicol y propilenglicol pueden formar etanol, por ejemplo, a través de una deshidratación e hidrogenación del etilenglicol o del propilenglicol [10].

3.3. Caracterización *post-run*

Los catalizadores usados durante 2 h en la reacción APR del glicerol, han sido caracterizados por diversas técnicas. El área superficial de los catalizadores de Co aumentó considerablemente, con el consiguiente aumento del tamaño y volumen de poros. Este aumento puede ser atribuido a la formación de especies orgánicas en la superficie de los catalizadores. No obstante, los análisis de oxidación a temperatura programada no presentan consumo a temperaturas superiores a los 300 °C, descartándose la formación de coque durante la reacción. Estos datos fueron corroborados con la espectroscopia Raman, resultando en bandas de intensidades muy bajas entre 1300 y 1600 cm^{-1} .

Los difractogramas de las muestras usadas, obtenidos por DRX, son mostrados en la Figura 4. Los catalizadores de cobalto presentan los picos característicos del aluminato y óxido de cobalto, pero no de cobalto metálico, lo cual indica la probable oxidación del Co metálico durante la reacción, razón por la cual se ve afectada la estabilidad del catalizador a través del tiempo.

Tras reacción, ambos catalizadores con Ni presentan picos de difracción de Ni metálico (PDF 01-087-0712) y γ -alúmina (PDF 00-79-1558). Adicionalmente Ce_NiAl presentó CeO₂ cúbico (PDF 00-34-394). La presencia de Ni⁰ confirma la estabilidad del estado de oxidación del Ni, a diferencia del Co.

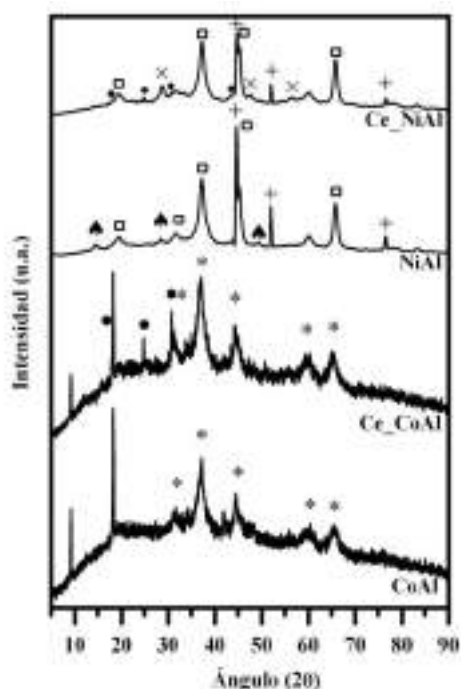


Figura 4. Difractogramas de las muestras usadas (• Ce(CO₃)OH, □ γ -Al₂O₃, + Ni⁰, × Ceria, ▲ AlO(OH), * Espinela de Co).

El catalizador usado NiAl adicionalmente presenta picos de difracción de bohemita, que se forma por las condiciones hidrotermales de la reacción APR, y es una causa de desactivación. La presencia de ceria en la superficie protege de la formación de bohemita, ya que no se detecta tal compuesto en Ce_NiAl. Sin embargo, sí que se ha detectado Ce(CO₃)OH hexagonal, tanto en los catalizadores de Co como de Ni impregnados con Ce después de ser usados en el APR.

4. Conclusiones

En este trabajo se han sintetizado catalizadores basados en Co y Ni, por coprecipitación y posterior impregnación de ceria. Co_NiAl no mostró presencia de CeO₂ en los análisis de DRX,

pero si se encontró esta especie en Ce_NiAl. Los catalizadores presentaron alta superficie específica y pequeños tamaños de cristales. Las especies de Co necesitaron mayores temperaturas para su reducción luego de la incorporación de CeO₂. Mientras que para los catalizadores de Ni, la adición de CeO₂ logró que la especie NiO con interacción con el soporte se redujera a menores temperaturas.

En los catalizadores de Co la adición de ceria no mejora la actividad catalítica ni la estabilidad del catalizador, resultando en una disminución del rendimiento a H₂. Para Ce_NiAl, se observó una mejoría en la selectividad a H₂ y no hubo variación en la selectividad a CH₄. Además, el CeO₂ ha inhibido la formación de bohemita, en los catalizadores de Ni, tras la reacción.

A las condiciones estudiadas (235 °C, 35 bar y 10 % peso de glicerol), los catalizadores con contenido en Ni son los que presentan un mayor rendimiento a H₂ y mayor estabilidad.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (ENE2016-74850-R) por la financiación del presente trabajo y a los SGIker (UPV/EHU) por el soporte técnico y humano. A. Morales-Marín agradece la financiación de MINECO (BES-2014-069965).

Referencias

- [1] R. N. Menchavez, M. J Morra, B. B. He, *Catalysts*, 7 (2017) 290.
- [2] N. D. Subramanian, J. Callison, C. R. A. Catlow, P. P. Wells, N. Dimitratos, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 18441-18450.
- [3] Q. Liu, J. Gao, M. Zhang, H. Li, F. Gu, G. Xu, Z. Zhong, F. Su, *RSC Advances*, 4 (2014), 16094-16103
- [4] T. Xie, S. Sarupria, R.B. Getman, *Molecular Simulation*, 43 (2017) 370-378.
- [5] A. Jha, D. Jeong, Y. Lee, I.W. Nah, H. Roh, *RCS Advances*. 5 (2015) 103023-103029.
- [6] M. Ding, J. Tu, Q. Zhang, M. Wang, N. Tsubaki, T. Wang, L. Ma, *Biomass & Bioenergy* 85 (2016) 12-17.
- [7] B.Jongsomjit, J. Panpranot, J.G. Goodwin Jr., *Journal of Catalysis*. 204 (2001) 98-109.
- [8] J. Zhang, H. Xu, X. Jin, Q. Ge, W. Li, *Applied Catalysis A*, 290 (2005) 87-96.
- [9] K. Ghaib, K. Nitz, F. Z. Ben-Fares, *ChemBioEng rev*, 3 (2016) 266-275.
- [10] J. Remón, J. R. Giménez, A. Valiente, L. García, J. Arauzo, *Energy Conversion and Management*, 110 (2016) 90-112.

ESTUDOS DA DISPERSÃO E REATIVIDADE DE ESPÉCIES DE VANÁDIO IMPREGNADAS EM ZEÓLITAS LAMELARES DE ESTRUTURA FER PARA A CONDENSAÇÃO DO GLICEROL COM A ACETONA

Luiz H. Vieira^a, Luiz G. Possato^b, Thiago F. Chaves^b, Sandra H. Pulcinelli^b, Celso V. Santilli^b, Leandro Martins^{a,*}

^a Grupo de Pesquisa em Catálise (GPCat) / Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química / UNESP, Araraquara, SP, Brasil

^b Grupo de Físico-Química de Materiais (GFQM) / Departamento de Físico-Química / Instituto de Química / UNESP, Araraquara, SP, Brasil

*E-mail: leandro@iq.unesp.br

Resumo

A acetalização do glicerol com a acetona foi investigada usando catalisadores impregnados com vanádio. Os suportes silícicos FER, puramente microporoso, e ITQ-6, micro/mesoporoso, foram obtidos do precursor lamelar da ferrierita, PreFER. Ambos os suportes foram impregnados com 1, 5 e 10% (em massa) de vanádio. As propriedades estruturais foram caracterizadas por difração de raios X e fisissorção de N₂, e a dispersão e especiação do vanádio na superfície foi analisada por espectroscopia na região do UV-Vis com reflectância difusa e espectroscopia de absorção de raios X, e a acidez total dos catalisadores determinada por dessorção de NH₃ a temperatura programada. Os catalisadores [5V]Si-ITQ-6 e [10V]Si-ITQ-6 forneceram os melhores resultados catalíticos, com conversões de ~100 e 90%, respectivamente, e seletividades para o solketal de ~99%. A alta área de superfície gerada pela mesoporosidade no suporte Si-ITQ-6 comparado com o suporte microporoso, Si-FER, permitiu um bom acesso para a difusão de reagentes e produtos e boa dispersão do vanádio, mesmo em altas quantidades (10%), com a formação preferencial de espécies monoméricas, VO₄, e oligoméricas, VO_x, na superfície. A contribuição dessas espécies na acidez total dos catalisadores resultou em melhores atividades catalíticas, comparadas com o efeito da formação de aglomerados de V₂O₅.

Palavras chave: condensação do glicerol, solketal, vanádio, zeolitas lamelares, estrutura FER.

Abstract

The acetalization of acetone with glycerol was investigated using vanadium-impregnated catalysts. The siliceous supports FER, a purely microporous material, and ITQ-6, a micro/mesoporous material, were obtained from a ferrierite lamellar precursor, PreFER. Both supports were impregnated with 1, 5 or 10 wt.% of vanadium. The structural properties were characterized by X-ray diffraction and N₂ adsorption/desorption, the dispersion and speciation of surface vanadium were analyzed by diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy, and the total acidities of the catalysts were evaluated by temperature-programmed NH₃ desorption. The [5V]Si-ITQ-6 and [10V]Si-ITQ-6 catalysts provided the best catalytic results, with conversions of 100 and 90%, respectively, and selectivity towards solketal was approximately 99%. The higher surface area generated by mesoporosity in the Si-ITQ-6 support, compared to the microporous Si-FER support, provided good access for the diffusion of reactants and products, and good dispersion of vanadium, even at high vanadium loadings (10 wt.%), with preferential formation of VO₄ monomers and VO_x oligomers on the surface. The greater contributions of these species to the total acidities of the catalysts resulted in higher catalytic activities, compared to the effect of V₂O₅ agglomerates.

Keywords: glycerol condensation, solketal, vanadium, lamellar zeolites, FER structure

1. Introdução

Quantidades massivas de glicerol têm se tornado comercialmente disponíveis nos últimos anos, devido a sua obtenção como co-produto da produção do biodiesel. Aproximadamente 10% em massa de glicerol é gerado durante esse processo, considerando o total de produtos. Com o crescente interesse no biodiesel como uma alternativa ao consumo de combustíveis fósseis, uma produção de 37 milhões de toneladas é esperada para 2020. Conseqüentemente, a quantidade de glicerol gerada não consegue ser absorvida pelas indústrias que são consumidores tradicionais, como a de cosméticos, farmacêutica e de tabaco, e seu valor tem diminuído, criando oportunidades para novas aplicações desse composto.¹ A acetalização do glicerol com aldeídos e cetonas tem sido amplamente estudada usando moléculas como formaldeído, acetaldeído, benzaldeído, butiraldeído e acetona. A acetilização do glicerol com acetona pode ser usada para produzir acetais cíclicos como o solketal. Esses compostos são especialmente interessantes quando utilizados como aditivos em combustíveis para reduzir a emissão de materiais particulados e melhorar as propriedades de fluxo frio.² A adição de 1-5% de solketal no volume total da gasolina diminuiu significativamente o acúmulo de goma causado pela degradação do combustível, ao mesmo tempo em que melhorou a octanagem.³ A maioria dos estudos de acetalização de glicerol usando catalisadores heterogêneos tem focado na determinação dos efeitos da razão molar dos reagentes, quantidade de catalisador e do tempo e temperatura da reação. Os catalisadores ácidos de Brønsted, incluindo as zeólitas⁴, resinas Amberlyst⁴ e heteropolíácidos suportados⁵ são comumente usados, mas também foram obtidos bons resultados utilizando metais de transição tais como Hf e Zr suportados em estruturas de sílica, que fornecem sítios ácidos de Lewis⁶. Um metal de transição promissor para uso em catálise heterogênea é o vanádio, que ainda não foi estudado nesta reação. Os catalisadores à base de vanádio têm aplicações conhecidas em processos oxidativos, como a desidrogenação oxidativa (ODH)⁷, desidratação oxidativa⁸ e reações de oxidação seletiva⁹. Além de seu amplo uso em reações de oxidação, esta classe de catalisadores também apresenta acidez moderada, combinando sítios de Lewis e sítios fracos de Brønsted¹⁰. Essencialmente, três tipos de espécies de óxidos de vanádio podem ser encontrados nas superfícies dos catalisadores: espécies monoméricas, VO₄, e oligoméricas, VO_x, com coordenação tetraédrica, e cristaltos de V₂O₅.¹¹ A formação dessas espécies é influenciada por múltiplos fatores, incluindo os métodos de síntese

e impregnação, os precursores de vanádio empregados e as propriedades texturais e químicas do suporte. As propriedades estruturais do catalisador são críticas nesta reação, uma vez que a difusão dos reagentes e dos produtos no catalisador em reações de fase líquida é favorecida por estruturas abertas, onde os sítios ativos estão dispersos e facilmente acessíveis. Os catalisadores baseados em estruturas zeolíticas oferecem um bom desempenho devido à sua alta porosidade e área de superfície. As zeólitas ferrerita (estrutura FER) apresentaram desempenho catalítico notável em vários processos. A descoberta do precursor lamelar da estrutura FER denominada PreFER¹² permitiu desenvolver diferentes tipos de materiais derivados dessa estrutura. A zeólita FER puramente microporosa pode ser obtida por calcinação direta do precursor, enquanto a zeólita micro/mesoporosa ITQ-6 é produzida pela expansão e desorganização das camadas do precursor. Os mesoporos da ITQ-6 são gerados por espaços entre as camadas desorganizadas. Além da área superficial elevada, este material apresenta-se estruturalmente mais estável em comparação com outros materiais mesoporosos, como a MCM-41.⁷

No presente trabalho, as formas silicalitas das zeólitas puramente microporosa (FER) e micro/mesoporosa (ITQ-6) foram sintetizadas a partir do mesmo precursor lamelar e foram empregadas como suportes para impregnação de vanádio. Os catalisadores foram amplamente caracterizados e aplicados na condensação do glicerol com a acetona. A preparação destes dois suportes com a mesma estrutura, mas com diferentes porosidades, ajudou a compreender as maneiras pelas quais a porosidade influencia a dispersão de vanádio na superfície do catalisador, bem como as limitações difusionais de reagentes e produtos aos sítios ativos.

2. Experimental

Síntese do precursor lamelar Si-PreFER. Uma solução aquosa (22,9 g de água destilada) contendo 7,5 g de fluoreto de amônio, 1,0 g de ácido fluorídrico, 19,9 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (R) e 7,7 g de sílica pirrolizada (composição molar: 25 SiO₂: 10 HF: 40 NH₄F: 25 R: 250 H₂O) e agitou-se durante 180 min a 30 °C, seguido de tratamento térmico em uma autoclave de aço inoxidável durante 120 h a 150 °C. O produto sólido foi filtrado e lavado com água destilada. *Síntese do suporte Si-FER.* O suporte microporoso foi obtido por calcinação do precursor lamelar em ar durante 6 h a 620 °C. *Síntese do suporte Si-ITQ-6.* O suporte micro/mesoporoso foi

obtido através do refluxo de uma solução contendo 190 g de água destilada, 10 g de Si-PreFER, 55 g de brometo de cetiltrimetilamônio e 120 g de

8000 ICP-OES. Os espectros de UV-Vis com reflectância difusa UV-Vis foram obtidos utilizando um espectrofotômetro de feixe duplo

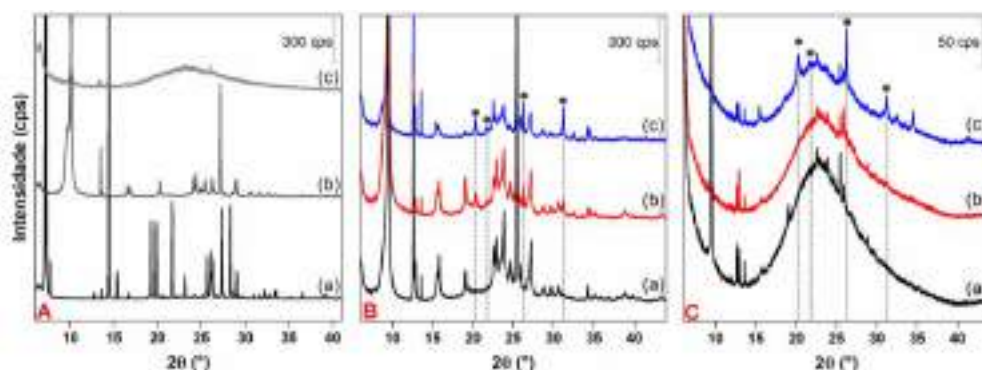


Figura 1. Difratogramas de raios X para (A) (a) Si-PreFER, (b) Si-FER e (c) Si-ITQ-6 e para os catalisadores (B) (a) [1V]Si-FER, (b) [5V]Si-FER, (c) [10V]Si-FER, (C) (a) [1V]Si-ITQ-6, (b) [5V]Si-ITQ-6 e (c) [10V]Si-ITQ-6.

Tabela 1. Propriedades químicas e texturais dos catalisadores.

| Catalisador | V (%) [†] | V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹) | V _{meso} (cm ³ .g ⁻¹) | A _s (m ² .g ⁻¹)* | Total acid sites (μmol NH ₃ .g ⁻¹) | mol NH ₃ / mol V | Activity (x10 ⁻² mol _{glic} ./mol.v.s) |
|---------------|--------------------|--|---|--|---|-----------------------------|--|
| [1V]Si-FER | 0,8 | 0,105 | 0,002 | 216 (214) | 7,2 | 0,05 | 6,61 |
| [5V]Si-FER | 4,5 | 0,103 | 0,006 | 228 (214) | 116,3 | 0,13 | 3,62 |
| [10V]Si-FER | 7,9 | 0,085 | 0,019 | 205 (177) | 75,7 | 0,05 | 1,51 |
| [1V]Si-ITQ-6 | 1,0 | 0,030 | 1,904 | 1197(171) | 71,0 | 0,36 | 5,21 |
| [5V]Si-ITQ-6 | 4,7 | 0,030 | 1,335 | 795(152) | 255,3 | 0,28 | 5,51 |
| [10V]Si-ITQ-6 | 9,7 | 0,029 | 1,037 | 671(148) | 196,3 | 0,10 | 2,84 |

hidróxido de tetrapropilamônio durante 24 h a 80 °C. HCl concentrado foi então adicionado à solução, até atingir pH 2, de modo a reprecipitar o material em camadas. A solução final foi colocada num banho de ultrassom durante 2 h, lavada com água destilada, seca durante 24 h a 80 °C e calcinada em ar durante 6 h a 620 °C. **Impregnação de vanádio.** Os catalisadores [nV]Si-FER e [nV]Si-ITQ-6 (onde n representa 1, 5 ou 10% em massa de vanádio) foram preparados pelo método de impregnação por via húmida. Tipicamente, adicionou-se 1 g do suporte a uma solução contendo 50 mL de água destilada e sulfato de vanadila (variou-se a quantidade de VOSO₄ de acordo com a % em massa final de vanádio no catalisador), seguida de evaporação rotativa a 60 °C sob vácuo até a secagem completa. As amostras foram então calcinadas em ar durante 6 h a 500 °C.

Caracterização dos catalisadores. As fases cristalinas dos suportes zeolíticos e os catalisadores impregnados foram analisados por difração de raios X na linha XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As propriedades texturais foram avaliadas através de isothermas de adsorção-desorção de N₂ obtidas a temperatura de nitrogênio líquido em um equipamento Micromeritics ASAP 2010. As quantidades de V presente nos catalisadores foram determinadas por análise química usando um espectrômetro Optima

PerkinElmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR equipado com uma esfera integradora. Os espectros de absorção de raios X foram medidos na borda K do V, no modo de transmissão, na linha XAFS1 do LNLS. A quantificação da NH₃ desorvida durante o TPD foi realizada utilizando um espectrômetro de massas Pfeiffer PrismaPlus QMG 220.

Testes catalíticos. Os catalisadores foram avaliados na condensação de glicerol com acetona utilizando uma razão molar 1:3 (o excesso de acetona é necessário porque também desempenha o papel de solvente na reação). As reações foram realizadas a 60 °C durante 120 min. Para cada reação, os frascos foram preenchidos com 0,4 g de glicerol, 2 mL de acetona e 0,02 g de catalisador e foram mantidos sob agitação num banho de água a 60 °C durante 10, 20, 30, 60 e 120 min. Após a reação, os frascos foram refrigerados a 0 °C e o catalisador foi separado por filtração. A conversão de glicerol e a seletividade dos produtos foram determinadas utilizando um cromatógrafo a gás (Shimadzu GC-2014) equipado com uma coluna capilar (Rtx-1, 30 m, 0,32 mm, 1 μm) e um detector FID. Antes de cada injeção, uma massa conhecida de n-butanol foi adicionada como padrão interno para garantir um balanço de massa quantitativo do glicerol e produtos.

3. Resultados e discussão

Os padrões de difração de raios X (Fig. 1A) confirmaram a formação das estruturas cristalinas do precursor laminar, Si-PreFER e do suporte microporoso, Si-FER. Durante o processo de esfoliação e formação do suporte micro/mesoporoso, Si-ITQ-6, a intensidade dos picos de difração foram suprimidas, devido à desorganização estrutural das camadas. Os padrões de difração de raios-X dos catalisadores após a impregnação de vanádio em Si-FER (Fig. 1B) e Si-ITQ-6 (Fig. 1C) mostraram que as estruturas dos suportes foram mantidas, mesmo com 10% de vanádio impregnado. Foi obtido um alto grau de dispersão para a amostra [1V]Si-FER, uma vez que não foram detectados picos de difração de óxido de vanádio. Os difractogramas para as amostras [5V]Si-FER e [10V]Si-FER mostraram os principais picos de difração de V_2O_5 , evidenciando a formação de partículas cristalinas na superfície de suporte. No caso das amostras obtidas com o suporte de Si-ITQ-6, os picos de difração relacionados à formação de V_2O_5 cristalino foram observados apenas para a amostra [10V]Si-ITQ-6.

Houve uma diminuição gradual no volume de microporos à medida que a porcentagem de vanádio impregnado aumentou, indicando o preenchimento ou o bloqueio dos microporos por essas espécies nos catalisadores suportados em Si-FER (Tabela 1). No caso dos catalisadores suportados em Si-ITQ-6, observou-se a formação de mesoporos e uma diminuição gradual no volume desses mesoporos e da área de superfície com o aumento da quantidade de vanádio impregnada, mas a porosidade permaneceu elevada nesses materiais. Outro ponto importante é que a microporosidade se manteve nessas amostras, associada à presença de cavidades microporosas em cada camada individual, confirmando que a estrutura do suporte não colapsou após a impregnação.

Os espectros UV-Vis (Fig. 2) mostraram três regiões diferentes, correspondentes à formação de monômeros (~250-300 nm) e oligômeros (~350-400 nm) de vanádio tetracoordenado, e aglomerados de V_2O_5 pentacoordenados (~470-500 nm). Os três catalisadores suportados em Si-FER mostraram bandas correspondentes à formação de espécies VO_4 monoméricas, bem como espécies VO_x oligoméricas com simetria tetraédrica distorcida. O deslocamento da banda referente às espécies oligoméricas foi observado à medida que a quantidade de vanádio impregnado aumentou, devido à formação de aglomerados V_2O_5 . No caso dos catalisadores suportados em Si-ITQ-6, um ligeiro deslocamento da banda VO_x foi

observado apenas para a amostra [10V] Si-ITQ-6.

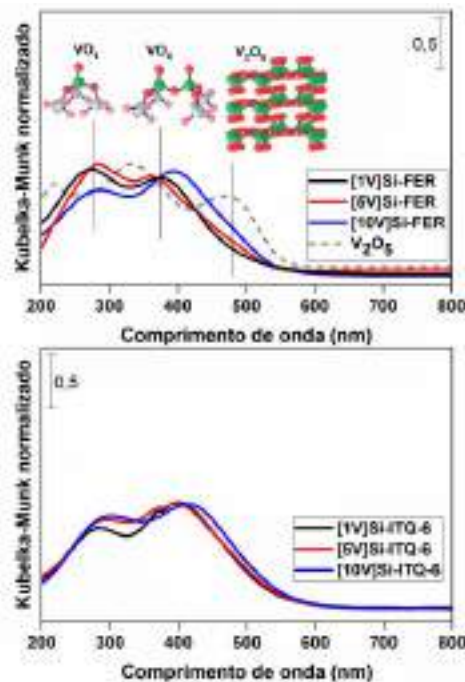


Figura 2. Espectros na região do UV-Vis para os catalisadores suportados em (A) Si-FER e (B) Si-ITQ-6.

As bandas de absorção das transferências de carga d-d características do VO_2 (V^{4+}), geralmente observadas em comprimentos de onda superiores (625 e 770 nm), não foram observadas nos espectros dos catalisadores, confirmando que todo o V^{4+} presente no sal precursor ($VOSO_4$) foi oxidado durante a calcinação dos materiais.

Os espectros de absorção de raios-X na borda K do vanádio (região do XANES) para os catalisadores e o V_2O_5 são mostrados na Fig. 3. Nestes materiais, o pico da pré-borda em 5470 eV, surge da transição 1s para 3d, e fornece uma indicação do grau de distorção de átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação, que são afetados pelo grau de hibridização entre os orbitais 2p e 3d. Quando o grau de hibridização aumenta, a distância entre os átomos de oxigênio vizinhos torna-se menor e aumenta a intensidade pré-borda. Todos os catalisadores impregnados apresentaram intensidades pré-borda semelhantes à da amostra V_2O_5 . As oscilações após a borda de absorção (começando em cerca de 5485 eV) foram relacionadas às transições permitidas por dipolo de 1s para 4p. A intensidade dessas oscilações aumentou com a formação de óxido de vanádio cristalino, como observado para a amostra de V_2O_5 . No caso dos catalisadores suportados em Si-ITQ-6, apenas a amostra [10V]Si-ITQ-6 apresentou uma oscilação sutil, refletindo a formação de pequenas quantidades de V_2O_5 cristalino. As amostras [5V]Si-FER, [10V]Si-FER mostraram uma

congruência significativa nas oscilações com a amostra V_2O_5 , sugerindo a formação de quantidades consideráveis de aglomerados deste óxido nos catalisadores.

A partir das evidências fornecidas pelas análises XRD, UV-Vis e XAS, pode-se concluir que as espécies de VO_4 e VO_x estão presentes em todos os catalisadores suportados, mas que os suportes tiveram diferentes efeitos na dispersão. Quando o

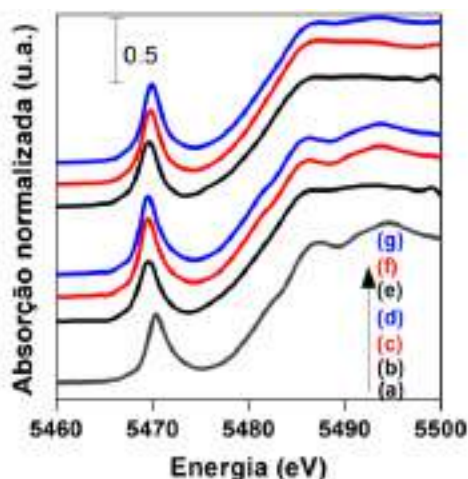


Figura 3. Espectros de absorção de raios X na região do XANES para (a) V_2O_5 , (b) [1V]Si-FER, (c) [5V]Si-FER, (d) [10V]Si-FER, (e) [1V]Si-ITQ-6, (f) [5V]Si-ITQ-6 e (g) [10V]Si-ITQ-6.

suporte Si-FER foi utilizado, com uma concentração de vanádio de 5%, foram identificadas quantidades consideráveis de aglomerados de V_2O_5 na superfície. No caso do suporte Si ITQ 6, pequenas evidências de aglomeração dos óxidos de vanádio foram encontradas apenas para concentrações de vanádio iguais ou superiores a 10%.

Considerando as amostras com a mesma porcentagem de vanádio, os catalisadores suportados em Si-ITQ-6 apresentaram um número maior de sítios ácidos, em comparação com os materiais suportados em Si-FER (Tabela 1). Para ambos os suportes, encontrou-se maior acidez com 5% de vanádio do que com 10% de vanádio. O aumento não-linear dos sítios ácidos totais com quantidades crescentes de vanádio nas amostras (mol_{NH_3}/mol_V) sugere diferenças na acidez entre as espécies de vanádio presentes na superfície dos catalisadores. Baseado nos resultados observados, juntamente com as informações sobre as diferentes espécies de vanádio presentes nos catalisadores, pode-se concluir que o aumento da concentração de vanádio e, conseqüentemente, o crescimento das cadeias oligoméricas e aglomerados de V_2O_5 estão contribuindo para diminuir o número de sítios ativos nos catalisadores.

Os catalisadores foram avaliados na acetalização de glicerol com acetona, mantendo-se as mesmas condições de reação para todos os catalisadores. As conversões de glicerol são mostradas na Fig. 4. As

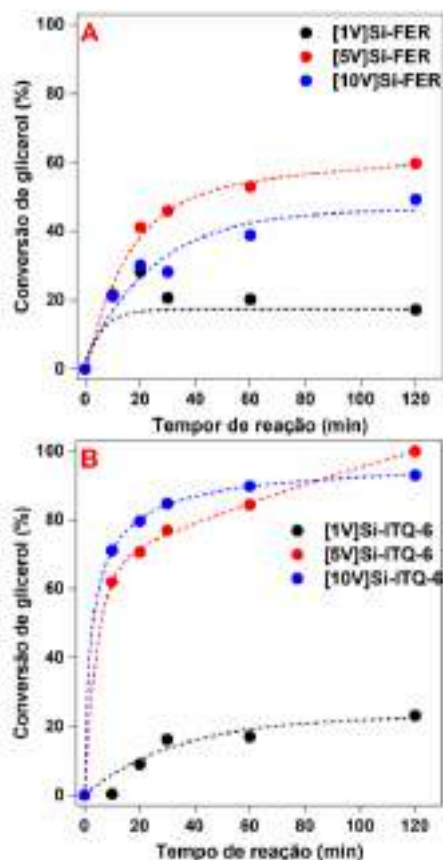


Figura 4. Conversão de glicerol para os catalisadores suportados em (A) Si-FER e (B) Si-ITQ-6.

amostras de [1V] Si-FER e [1V] Si-ITQ-6 resultaram em conversões, após 120 min, de 17 e 20%, respectivamente. Conversões semelhantes obtidas para esses catalisadores eram esperadas, devido aos altos graus de dispersão de vanádio nas superfícies dos dois materiais. As baixas conversões estão relacionadas às baixas porcentagens de vanádio, porque esses catalisadores apresentaram boas atividades ($\mu mol_{\text{glicerol}}/mol_V \cdot s$) quando comparados aos catalisadores com maiores quantidades de vanádio (Tabela 1). As amostras de [5V]Si-FER e [10V]Si-FER apresentaram conversões de aproximadamente 60 e 50%, respectivamente, após 120 minutos de reação. Esses catalisadores apresentaram efeitos negativos claros da formação de aglomerados V_2O_5 no suporte, o que diminuiu consideravelmente a atividade desses materiais na reação. Uma maior conversão após 120 min foi alcançada com o catalisador [5V]Si-FER, apesar de uma quantidade de vanádio inferior comparado ao [10V]Si-FER, provavelmente associado as maiores quantidades de VO_4 e VO_x neste material. As

amostras de [5V]Si-ITQ-6 e [10V]Si-ITQ-6 mostraram conversões de aproximadamente 60 e 70%, respectivamente, após apenas 10 min de reação, com conversões após 120 min de 100 e 90%, respectivamente. A comparação das atividades desses catalisadores com as do suporte Si-FER com as mesmas cargas de vanádio revelou os efeitos positivos da dispersão de espécies de vanádio nos mesoporos do suporte Si-ITQ-6. O catalisador [5V]Si-ITQ-6 mostrou maior conversão e melhor atividade do que o [10V]Si-ITQ-6, provavelmente devido as pequenas quantidade de aglomerados V_2O_5 identificados na superfície do [10V]Si-ITQ-6. Nas mesmas condições, as reações na ausência de catalisador, ou utilizando apenas os suportes Si-FER e Si-ITQ-6 ou V_2O_5 em massa, resultaram em conversões de glicerol pouco expressivas.

A reação levou à formação de dois produtos, o solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-metanol e o acetal 2,2-dimetil-dioxan-5-ol (Fig. 5). Utilizando esses catalisadores, observou-se uma tendência em relação a formação de solketal, favorecida à medida que a conversão de glicerol aumentou, e para os catalisadores [5V]Si-ITQ-6 e [10V]Si-ITQ-6, que alcançaram o maior conversões após 120 min, a seletividade para este produto foi quase 100%. O elevado número de sítios dispersos nestes catalisadores provavelmente favoreceu a isomerização catalisada por ácido do acetal 2,2-dimetil-dioxan-5-ol para formar solketal

A estabilidade do catalisador [10V]Si-ITQ-6 foi avaliada por três experimentos consecutivos nas mesmas condições de reação (Fig. 6). O catalisador foi separado da mistura reacional após 1 h e lavado utilizando dois tipos diferentes de solventes: água (Fig. 6A) ou acetona (Fig. 6B). O uso de água para lavar o catalisador resultou em uma perda total de atividade após a 3ª corrida, provavelmente associada à lixiviação de espécies de vanádio ativas causadas pela presença de água. Em contraste, usando acetona para lavar o catalisador após cada corrida, observa-se uma baixa perda de atividade e, neste caso, uma lixiviação moderada de espécies de vanádio é, provavelmente, causada somente pela água formada durante a reação. Durante a reação, observa-se uma mudança na cor do catalisador, do amarelo escuro ao verde, que provavelmente está associada à mudança na coordenação do sítio ativo causada pela adsorção do álcool terciário intermediário na estrutura. Após a formação do solketal ou 2,2-dimetil dioxano-5-ol, a molécula de água formada como um co-produto provavelmente se mantém adsorvida na superfície do catalisador e, o aumento no número de moléculas de água formadas por adsorção consecutiva num mesmo

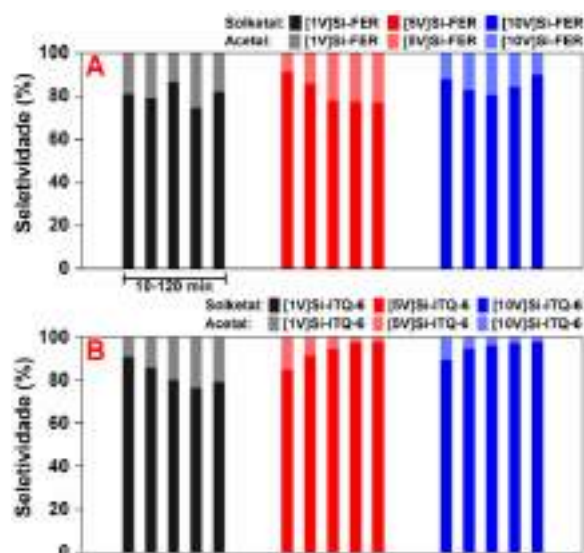


Figura 5. Seletividade de produtos para os catalisadores suportados em (A) Si-FER e (B) Si-ITQ-6.

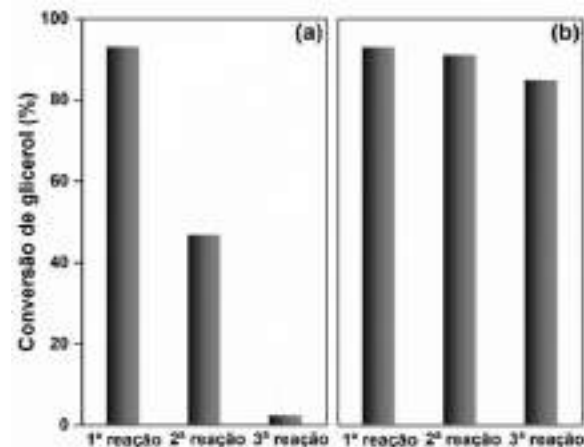


Figura 6. Reuso do catalisador [10V]Si-ITQ-6 após lavagem em (a) água e (b) acetona.

sítio leva a lixiviação de vanádio.

4. Conclusões

O precursor lamelar Si-PreFER e os suportes Si-FER e Si-ITQ-6 foram sintetizados com sucesso. Após a impregnação, os suportes apresentaram alta estabilidade estrutural, mesmo com altas quantidades de vanádio. Três espécies principais de vanádio foram identificadas nas superfícies do catalisador: monômeros, oligômeros e aglomerados V_2O_5 . A predominância de espécies de VO_4 e VO_x na superfície do suporte Si-ITQ-6 micro/mesoporoso contribuiu para maior acidez total dos catalisadores. A mesoporosidade dos suportes melhorou a dispersão e o acesso aos sítios ativos e facilitou a difusão de reagentes e produtos durante a reação. O melhor catalisador, [5V]Si-ITQ-6, alcançou 100% de conversão após 2 h de reação com ~99% de seletividade para solketal.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pela agência brasileira FAPESP (concessões #2013/10204-2, #2014/20116-6 e #2016/10597-2). Os autores também agradecem o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP pelo uso das linhas de luz XPD (proposta XPD-20150244) e XAFS 1 (proposta 20150135).

6. Referências

- [1] B. Katryniok, S. Paul, F. Dumeignil, *ACS Catal.* 3 (2013) 1819–1834.
- [2] A.R. Trifoi, P. Şerban Agachi, T. Pap, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 62 (2016) 804–814.
- [3] C.J.A. Mota, C.X.A. Da Silva, N. Rosenbach, J. Costa, F. Da Silva, *Energy and Fuels* 24 (2010) 2733–2736.
- [4] C.X.A. da Silva, C.J.A. Mota, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 3547–3551.
- [5] P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, *Appl. Catal. B Environ.* 98 (2010) 94–99.
- [6] L. Li, T.I. Korányi, B.F. Sels, P.P. Pescarmona, *Green Chem.* 14 (2012) 1611.
- [7] B. Solsona, J.M.L. Nieto, U. Diaz, *Microporous Mesoporous Mater.* 94 (2006) 339–347.
- [8] L.G. Possato, W.H. Cassinelli, T. Garetto, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, L. Martins, *Appl. Catal. A Gen.* 492 (2015) 243–251.
- [9] V. V. Kaichev, Y.A. Chesalov, A.A. Saraev, A.Y. Klyushin, A. Knop-Gericke, T. V. Andrushkevich, V.I. Bukhtiyarov, *J. Catal.* 338 (2016) 82–93.
- [10] F. Hatayama, T. Ohno, T. Maruoka, T. Ono, H. Miyata, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 2629.
- [11] R. Bulanek, L. Capek, M. Setnicka, P. Cicmanec, *J. Phys. Chem. C* (2011) 12430–12438.
- [12] L. Schreyeck, P. Caullet, J.C. Mougénel, J.L. Guth, B. Marler, *Microporous Mater.* 6 (1996) 259–271.

SÍNTESE E REGENERAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL PARA HIDROTRATAMENTO DE BIO-ÓLEOS DE PIRÓLISE RÁPIDA

Caroline Carriel Schmitt^{a,b,*}, María Belén Gagliardi Reolon^{a,c}, Klaus Raffelt^a, Nicolaus Dahmen^a

^a *Institute of Catalysis Research and Technology IKFT, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany*

^b *Institute of Microstructure Technology IMT, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany*

^c *Instituto Tecnológico de Buenos Aires, ITBA, Buenos Aires, Argentina*

*E-mail: caroline_carriel@yahoo.com.br

Resumo

Neste trabalho quatro catalisadores de níquel foram sintetizados através da técnica de *wet impregnation*, caracterizados e avaliados no hidrotreamento de bio-óleo de pirólise rápida de madeira de faia. Parâmetros como análise elementar, pH, concentração de água, densidade e poder calorífico dos óleos hidrotreatados foram obtidos e utilizados como parâmetro para seleção do catalisador a ser utilizado nos ciclos de hidrotreamento-regeneração. Tendo em vista o melhor desempenho, Ni/SiO₂ foi então selecionado. Após o terceiro reuso ainda foi possível obter concentrações reduzidas de oxigênio no óleo hidrotreatado (20 % m/m), reduzido teor de água e elevada concentração de carbono. Desta forma os catalisadores de níquel apresentam-se promissores para aplicação no melhoramento das propriedades dos bio-óleos, especialmente catalisadores monometálicos suportados em sílica.

Palavras chave: Hidrotreamento, Hidrodesoxigenação, catalisadores de níquel, regeneração, bio-óleo de pirólise rápida.

Abstract

In this work four nickel-based catalysts were synthesized by the wet impregnation technique and evaluated for the hydrotreatment of beech wood fast pyrolysis bio-oil. Parameters such as elemental analysis, pH, water concentration, density as well as heating value of the hydrotreated oils were taken into account for the selection of the catalyst which was evaluated in cycles of hydrotreatment-regeneration. Due to the best performance, Ni/SiO₂ was selected. After the third reuse, reduced concentration of oxygen was obtained (20 wt.%), reduced water concentration, as well as high concentration of carbon. Hence, nickel-based catalysts are promising for upgrading of the pyrolysis-oils properties, especially monometallic nickel catalysts supported on silica.

Keywords: hydrotreatment, hydrodeoxygenation, nickel catalyst, regeneration, fast pyrolysis bio-oil.

1. Introdução

A maior demanda global por energia, aliada ao aumento das emissões de poluentes à atmosfera, despertou o interesse da comunidade científica na busca por fontes alternativas para a produção de combustíveis e químicos[1]. Neste contexto, biomassa residual apresenta potencial como matéria-prima renovável para redução do consumo de derivados de petróleo[2].

Uma das tecnologias promissoras para a conversão da biomassa residual é a pirólise rápida. Neste processo a biomassa sofre decomposição a altas temperaturas em atmosfera inerte, resultando em um líquido viscoso, então denominado bio-óleo[3], [4].

Ao ser comparado à correntes de petróleo, o bio-óleo apresenta propriedades inferiores, as quais precisam ser melhoradas, de modo a ser utilizado como um substituto para combustíveis fósseis. Por exemplo, o bio-óleo de um modo geral apresenta acidez elevada, baixo poder calorífico, alta concentração de água, alta viscosidade, baixa estabilidade química e alta concentração de oxigênio[5]. Com isso, tratamentos adicionais são necessários de modo a atender as especificações de combustíveis fósseis.

Um dos tratamentos promissores para o melhoramento das propriedades do bio-óleo e, principalmente, para a redução da concentração de oxigênio é o hidrotreatamento. Neste processo catalítico, o bio-óleo é tratado a altas temperaturas e pressão de hidrogênio, na presença de catalisadores metálicos[6], [7].

Muitos catalisadores vêm sendo testados ao longo dos últimos anos, principalmente catalisadores já estabelecidos no hidrotreatamento das correntes de petróleo das refinarias, tais como NiMo[8], CoMo[9], utilizados para a redução da concentração de enxofre do óleo diesel.

Porém, problemas relacionados ao envenenamento, estabilidade e seletividade ainda não foram completamente solucionados[10]. Desta forma, a síntese e avaliação de novos catalisadores se faz necessária.

Com isso o presente trabalho traz a síntese e avaliação de catalisadores heterogêneos à base de níquel no hidrotreatamento de bio-óleo de pirólise rápida, levando em conta a atividade catalítica e baixo custo quando comparado à catalisadores de metais nobres[11]. Além disso, a utilização do catalisador com melhor desempenho em ciclos de hidrotreatamento – regeneração também é apresentada e discutida, principalmente levando

em consideração a composição do bio-óleo hidrotreatado.

2. Experimental

2.1 Síntese dos catalisadores

Para as reações de hidrotreatamento, quatro catalisadores de níquel foram sintetizados pela técnica de *wet impregnation*: Ni/SiO₂, Ni/ZrO₂, NiCu/SiO₂ e NiCu/ZrO₂. Ambos os suportes (Sílica – SiO₂ e Zircônia – ZrO₂, Alfa Aesar) na forma de pó fino (0.125-0.250 nm) foram adicionados à solução do metal precursor em uma razão de 1:10. O excesso de água foi evaporado utilizando um evaporador rotativo e o restante foi removido através de secagem em estufa (12 h, 105 °C). O catalisador foi então calcinado (4 h, 450 °C) e reduzido em um fluxo de 3L/min a 25% H₂/N₂. Para os catalisadores monometálicos a temperatura de 500 °C foi utilizada enquanto que para os catalisadores bimetálicos a temperatura de 350 °C foi utilizada. Os reagentes utilizados foram Ni(NO₃)₂.6H₂O e Cu(NO₃)₂.2H₂O. A concentração de níquel nos catalisadores monometálicos foi estipulada em 8.6% (m/m)[9] enquanto que os catalisadores bimetálicos foi estipulada em 28% (m/m) de Ni e 3.5% (m/m) de Cu[12].

2.2 Bio-óleo de pirólise rápida de biomassa

O bio-óleo de madeira de faia foi fornecido pela BTG Biomass Technology Group BV Holanda. O bio-óleo, artificialmente envelhecido a 80 °C por 24 h, é composto por duas fases distintas, sendo 59% (m/m) de fase leve e 41% (m/m) de fase pesada, as quais foram misturadas antes das reações de hidrotreatamento. As propriedades físico-químicas de ambas as frações são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físico químicas das frações do bio-óleo de madeira de faia

| | Fase Pesada | Fase Leve |
|--------------------------------|-------------|-----------|
| C % (m/m) | 54.3 | 34.3 |
| H % (m/m) | 7.5 | 8.3 |
| N % (m/m) | 0.2 | 0.2 |
| O % (m/m) | 38.2 | 57.3 |
| H ₂ O % (m/m) | 14.5 | 35.3 |
| HHV MJ/kg) | 23.1 | 14.1 |
| pH | 3 | 2.7 |
| Densidade (g/cm ³) | 1.19 | 1.17 |

2.3 Reações de Hidrotratamento

As reações de hidrotratamento foram conduzidas em um reator de 200 mL a 325 °C e 80 bar. Para isso, foram utilizados 50 g de bio-óleo e 2.5 g de catalisador. As reações foram conduzidas com um tempo total de 2 h. Ao final da reação os produtos obtidos (fração aquosa, óleo hidrotratado e catalisador) foram submetidos à várias técnicas analíticas, descritas no item 2.4 assim como foi realizado o balanço de massa.

2.4 Caracterização da fase leve e pesada do bio-óleo e produtos líquidos após hidrotratamento

Tanto o bio-óleo, assim como os produtos líquidos obtidos foram caracterizados utilizando as mesmas técnicas analíticas. A análise elementar (carbono, hidrogênio e nitrogênio) foi realizada no CHN 628 Leco. A concentração de oxigênio foi obtida pela diferença. O pH foi medido utilizando o peagâmetro 691, Metrohm. Densidade foi realizada no Anton Paar DMA4500M. O poder calorífico superior foi obtido através das análises no calorímetro IKA C5000. A concentração de água foi obtida pelo titulador Karl Fisher Tritando 841, Metrohm. Já a concentração de metais e enxofre nas amostras líquidas, assim como no catalisador foi obtida por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES, Agilent, 725).

2.5 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores recém sintetizados, assim como os catalisadores utilizados e os que passaram pelos ciclos de hidrotratamento-regeneração (item 2.6) foram caracterizados utilizando as mesmas técnicas analíticas. A concentração de metais foi obtida por ICP-OES conforme descrito no item 2.4 A redução à temperatura programada (TPR) foi realizada por um Autochem HP 2950 (1 K/min, 5% H₂ em argônio, fluxo de 30 mL/min, 500 °C). A área superficial específica foi obtida a 77 K utilizando o método BET em um Belsorp Mini II. Os espectros de difração de raios-X (XRD) foram obtidos utilizando o difratômetro X'Pert PRO MPD PANalytical, anodo de cobre Cu K α 1.54060 Å. A deposição de sólidos foi obtida através de análise elementar, conforme descrito no item 2.4

2.6 Regeneração dos catalisadores

Após as reações de hidrotratamento com os quatro catalisadores sintetizados, àquele com melhor desempenho em termos de maior remoção de oxigênio, menor consumo de hidrogênio, assim como deposição de sólidos no catalisador e maior rendimento de bio-óleo hidrotratado foi

selecionado para ciclos de hidrotratamento-regeneração, os quais totalizaram 3 ciclos (Figura 1).



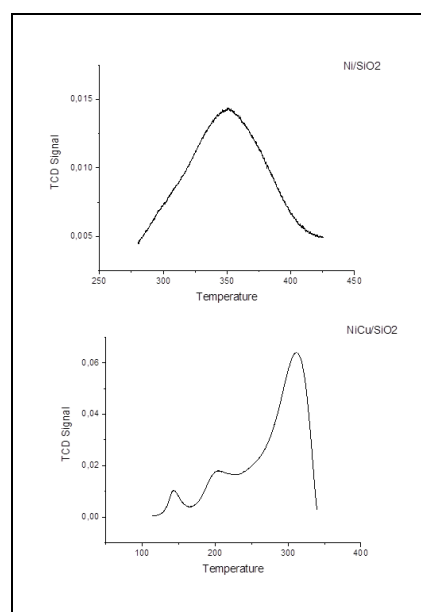
Figura 1. Ciclos de Hidrotratamento – Regeneração dos catalisadores

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos catalisadores sintetizados

Os resultados obtidos à partir da redução à temperatura programada estão demonstrados na Figura 2. A partir do perfil obtido foi possível definir a temperatura de redução dos catalisadores.

O catalisador de Ni/SiO₂ apresenta um pico à 350 °C, enquanto que o catalisador Ni/ZrO₂ apresenta um pico mais alargado entre 350 °C e 400 °C. Porém ambos estão de acordo com resultados obtidos por outros autores[13]. Com isso, a temperatura de redução de ambos os catalisadore monometálicos foi estipulada em 500 °C.



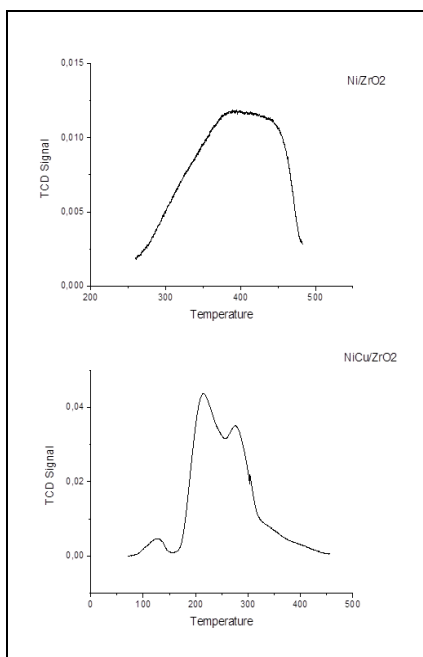


Figura 2. Redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores sintetizados.

Os catalisadores bimetálicos, por outro lado, apresentaram resultados distintos: tendo em vista que a adição de cobre tende à promover a redução do níquel, as temperaturas de redução observadas foram inferiores[14]. A redução do níquel ocorre por volta de 400 °C a 450 °C. Já a redução do Cu(II) para Cu(0) ocorre por volta de 250 °C. Os picos localizados entre 290 °C e 390 °C indicam a redução de espécies bimetálicas de NiCu. Com isso, a temperatura de 350 °C foi selecionada para ser utilizada na redução dos catalisadores bimetálicos[15].

Os catalisadores também foram caracterizados em termos de concentração de metal e área superficial específica, conforme Tabela 2.

Tabela 2. Concentração de metal e área superficial específica.

| Catalisador | % Ni (m/m) | % Cu (m/m) | Área BET (m ² /g) |
|-----------------------|------------|------------|------------------------------|
| Ni/SiO ₂ | 7.94 | - | 214.72 |
| Ni/ZrO ₂ | 8.02 | - | 65.40 |
| NiCu/SiO ₂ | 27.9 | 3.25 | 156.07 |
| NiCu/ZrO ₂ | 27.3 | 3.10 | 50.27 |

A partir dos resultados apresentados é possível observar que os catalisadores suportados em sílica apresentam maior área superficial em comparação com os catalisadores suportados em zircônia. Além disso, as concentrações de metal estão de

acordo com o proposto no trabalho. Os padrões de difração de raios-X obtidos estão demonstrados na Figura 3.

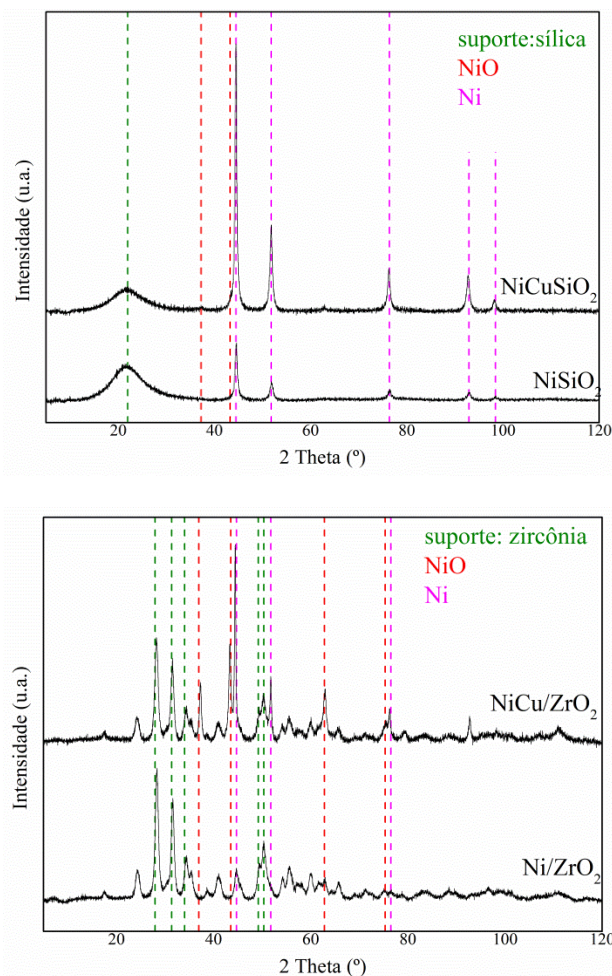


Figura 3. Difratoogramas dos catalisadores sintetizados

Os resultados de XRD apresentam informações sobre a estrutura cristalina dos catalisadores. Para os catalisadores suportados em SiO₂ as reflexões a 44.49°, 51.85°, 76.38°, 92.93° e 98.44° são atribuídos a níquel na forma metálica. Reflexões atribuídas a NiO não foram observadas, indicando completa redução do metal. Picos atribuídos ao cobre não foram identificados o que pode indicar uma alta dispersão do metal[13].

Para os catalisadores suportados em zircônia, reflexões atribuídas ao suporte foram identificadas, assim como reflexões atribuídas à níquel metálico.

3.2 Reações de hidrotratamento

Os óleos hidrotratado foram caracterizados após o hidrotratamento. Os resultados são apresentados na Tabela 3 são contrastados com os resultados

das frações leve e pesada do bio-óleo, apresentadas anteriormente na Tabela 1[16].

Tabela 3. Balanço de massa, composição e propriedades físico-químicas dos óleos hidrotratados

| | Ni/ SiO ₂ | Ni/ ZrO ₂ | NiCu/ SiO ₂ | NiCu/ ZrO ₂ |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Balanço de Massa | | | | |
| Óleo Hidrotratado | 49.3 | 45.3 | 49.0 | 46.3 |
| % (m/m) | | | | |
| Fase aquosa | 35.5 | 42.7 | 41.4 | 43.5 |
| % (m/m) | | | | |
| Gás | 4.2 | 4.5 | 3.5 | 3.8 |
| % (m/m) | | | | |
| Sólidos | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| % (m/m) | | | | |
| Perdas | 10.5 | 7.1 | 5.6 | 5.9 |
| % (m/m) | | | | |
| Óleo Hidrotratado (base seca) | | | | |
| C % (m/m) | 73.1 | 72.2 | 72.3 | 72.1 |
| H % (m/m) | 8.4 | 8.25 | 8.5 | 8.5 |
| O % (m/m) | 17.8 | 19.4 | 19.0 | 20.3 |
| N % (m/m) | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Propriedades Físico-Químicas | | | | |
| H ₂ O % (m/m) | 4.8 | 5.1 | 7.3 | 5.9 |
| HHV (MJ/kg) | 31.1 | 30.8 | 29.8 | 30.2 |
| pH | 3.5 | 3.0 | 3.3 | 3.2 |
| Densidade (g/cm ³) | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |

A partir dos resultados é possível observar que aproximadamente metade dos produtos obtidos após o hidrotratamento é composto por óleo hidrotratado, principalmente para a reação utilizando Ni/SiO₂, o qual, conseqüentemente resultou numa menor concentração de fração aquosa formada. Além disso, a menor concentração de sólidos também foi obtida com este catalisador. Uma elevada redução na concentração de água nos óleos hidrotratados foi obtida. Se comparados os óleos obtidos com a fase pesada do bio-óleo utilizado, é possível observar uma redução de mais da metade do conteúdo de água. Entre os catalisadores avaliados, a menor concentração de água foi obtida com Ni/SiO₂ (4.85 % m/m).

A densidade dos óleos hidrotratados é inferior à inicialmente observada para a fase pesada do óleo utilizado. A concentração de carbono em base

seca para os óleos hidrotratados também apresentou um aumento em comparação com a fase pesada, especialmente para o óleo obtido com Ni/SiO₂, com o qual foi possível obter um produto com 73.15 % (m/m) de carbono. Tratando-se da redução da concentração de oxigênio, foi possível obter óleos hidrotratados com uma concentração de oxigênio entre 17.8-20.3 % (m/m), sendo que a menor concentração de oxigênio foi obtida com Ni/SiO₂.

A concentração de metal lixiviada após as reações foi obtida por ICP-OES, através da análise da fração aquosa. O catalisador Ni/SiO₂ apresentou 0.8 % (m/m) de níquel lixiviado, enquanto que Ni/ZrO₂ apresentou uma lixiviação de 0.43 % (m/m). NiCu/SiO₂ e NiCu/ZrO₂ apresentaram a lixiviação de 0.16 % (m/m) de Ni, porém 0.08 % (m/m) de cobre foi lixiviado do catalisador NiCu/SiO₂ e 0.04 % (m/m) do catalisador NiCu/ZrO₂. Com isso é possível observar que uma pequena parte dos catalisadores foi lixiviada, em acordo com outros autores[13].

3.3 Regeneração dos catalisadores: avaliação dos óleos hidrotratados ao longo dos ciclos

Tendo em vista que o catalisador Ni/SiO₂ apresentou o óleo hidrotratado com melhores propriedades, tais como maior concentração de carbono, menor concentração de água e oxigênio, da mesma forma que uma menor formação de sólidos foi observada, este foi o catalisador selecionado para ser utilizado em ciclos de hidrotratamento-regeneração.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas e análise elementar em base seca dos óleos hidrotratados, durante os ciclos de regeneração

| Propriedade | Original | 1 ^a | 2 ^a | 3 ^a |
|------------------------------|----------|----------------|----------------|----------------|
| C % (m/m) | 73.1 | 73.5 | 72.3 | 72.1 |
| H % (m/m) | 8.4 | 8.2 | 8.5 | 8.5 |
| O % (m/m) | 17.8 | 17.7 | 19.0 | 20.3 |
| N % (m/m) | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| H ₂ O % (m/m) | 4.8 | 5.4 | 5.5 | 5.3 |
| HHV (MJ/kg) | 31.1 | 30.9 | 31.1 | 31.2 |
| pH | 3.6 | 2.8 | 3.5 | 3.4 |
| Density (g/cm ³) | 11.1 | 11.26 | n.b. | n.b. |

A concentração de carbono é reduzida ao longo das reações consecutivas, assim como a concentração de oxigênio aumenta ao longo dos ciclos, alcançando o valor de 20.3 % (m/m) ao

final do terceiro ciclo. A concentração de água também aumenta ao longo dos ciclos. Vale destacar que resultados similares foram observados por outros autores, apesar de apenas o catalisador (NiCu/Al₂O₃) ter sido reutilizado apenas uma vez[17].

4. Conclusões

Neste trabalho quatro catalisadores de níquel foram sintetizados através da técnica de *wet impregnation*, caracterizados e avaliados no hidrotreatamento de bio-óleo de pirólise rápida de madeira de faia.

Diferentes parâmetros foram avaliados, porém todos os catalisadores testados resultaram em óleos hidrotratados com maiores concentrações de carbono e reduzida concentração de água, a concentração de oxigênio.

Ni/SiO₂ mostrou o melhor desempenho e foi utilizado em ciclos de hidrotreatamento-regeneração. Mesmo após o terceiro reuso ainda foi possível obter óleo com concentração reduzida de aproximadamente 20 % (m/m) de oxigênio, reduzido teor de água, e com elevada concentração de carbono.

Com isso, concluímos que os catalisadores de níquel apresentam resultados promissores para aplicação no melhoramento das propriedades dos bio-óleos, especialmente catalisadores monometálicos de níquel suportados em sílica. Investigações futuras irão avaliar as transformações que ocorrem nos catalisadores ao longo dos ciclos, assim como a influência dos ciclos na composição do bio-óleo, através de cromatografia gasosa e ressonância magnética nuclear de prótons.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), BeMundus, Bioeconomy Graduate Program BBWForwertz do estado de Baden-württemberg. Os autores também gostariam de agradecer à todas as pessoas que contribuíram para as análises das amostras apresentadas neste trabalho.

6. Referências

[1] T. Kan, V. Strezov, T. J. Evans, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 1126–1140, May 2016.

- [2] S. Chen, *Int. J. Clean Coal Energy*, vol. 1, no. November, pp. 43–55, 2012.
- [3] V. Sukumar, V. Manieniyam, and S. Sivaprakasam, *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 8, no. 1, pp. 196–206, 2015.
- [4] A. Funke, D. Richter, A. Niebel, N. Dahmen, J. Sauer, *J. Vis. Exp.*, no. 115, 2016.
- [5] Z. Si, X. Zhang, C. Wang, L. Ma, R. Dong, *Catalysts*, vol. 7, no. 6, p. 169, 2017.
- [6] T. V. Choudhary, C. B. Phillips, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 397, no. 1–2, pp. 1–12, 2011.
- [7] Z. He, X. Wang, *Catal. Sustain. Energy*, vol. 1, pp. 28–52, 2012.
- [8] R. J. French, J. Stunkel, R. M. Baldwin, *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 7, pp. 3266–3274, 2011.
- [9] H. Y. Zhao, D. Li, P. Bui, S. T. Oyama, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 391, no. 1–2, pp. 305–310, 2011.
- [10] M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard, T. Nimmanwudipong, B. C. Gates, M. R. Rahimpour, *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 103–129, 2014.
- [11] X. Li *et al.*, *Catalysts*, vol. 5, no. 2, pp. 759–773, 2015.
- [12] A. Ardiyanti, *Hydrotreatment of fast pyrolysis oil: catalyst development and process-product relations*. 2013.
- [13] C. Boscagli *et al.*, *Biomass and Bioenergy*, vol. 83, pp. 525–538, 2015.
- [14] J. C. Rodríguez, A. J. Marchi, A. Borgna, E. Romeo, A. Monzón, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 139, pp. 37–44, 2001.
- [15] A. R. Ardiyanti, S. A. Khromova, R. H. Venderbosch, V. A. Yakovlev, I. V. Melián-Cabrera, H. J. Heeres, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 449, pp. 121–130, 2012.
- [16] N. Schmitt, C.C.; C. Boscagli; Rapp, M.; Raffelt, R.; Dahmen, *Proceedings Eur. Biomass Conf. Exhib.*, no. June, pp. 12–15, 2017.
- [17] C. Boscagli *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 544, no. April, pp. 161–172, 2017.

MECANISMOS DE LA REACCIÓN WGS SOBRE Pr-CeO₂(111)**Agustín Salcedo^{a,b}, Brian Milberg^{a,b}, Vanesa Tello^{a,b}, Beatriz Irigoyen^{a,b,*}**

^a *Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Departamento de ingeniería química, Buenos Aires, Argentina.*

^b *CONICET – Universidad de Buenos Aires, Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES), Buenos Aires, Argentina.*

*E-mail: beatriz@di.fcen.uba.ar

Resumen

En este trabajo se realizaron cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) para estudiar el mecanismo de la reacción Water-Gas Shift (WGS) sobre un soporte de óxido de cerio (CeO₂) dopado con praseodimio (Pr). Se empleó la superficie Pr-CeO₂(111), modelada con un slab p(3×3) de 9 capas donde se reemplazó un catión Ce por Pr (3,7% at.). Se evaluaron los dos principales mecanismos propuestos para esta reacción: redox y asociativo. En el mecanismo redox, el CO se oxida con oxígeno superficial proveniente del soporte. El Pr promueve esta etapa, facilitando la donación de oxígeno. Este efecto puede atribuirse a cambios en la estructura electrónica de la superficie Pr-CeO₂(111) originados por la localización de estados Pr(4f) desocupados muy cerca del nivel de Fermi, capaces de recibir electrones fácilmente. Sin embargo, el mecanismo redox requiere la reoxidación del soporte a través de la adsorción de H₂O y la liberación de hidrógeno molecular (H₂), proceso que resulta altamente endotérmico. En cambio, el mecanismo asociativo procede a través de la formación del intermediario formiato. Para este mecanismo, si bien la etapa de formación de H₂ también es endotérmica, la energía requerida es menor y por lo tanto podría verse favorecido a bajas temperaturas.

Palabras clave: óxido de cerio, water-gas shift, DFT, hidrógeno

Abstract

In this work we performed density functional theory (DFT) calculations to study the mechanism for Water-Gas Shift (WGS) reaction on a Pr-doped cerium oxide (CeO₂) support. We used the Pr-CeO₂(111) surface, modeled in a p(3×3) slab with 9 atomic layers where we substituted one Ce cation by Pr (3.7 at%). We evaluated the two main mechanisms proposed for this reaction: redox and associative. In the redox mechanism, CO is oxidized by surface oxygen. Praseodymium promotes this step by facilitating oxygen donation. This effect can be attributed to changes in electronic structure of the Pr-CeO₂(111) surface due to localization of unoccupied Pr(4f) states close to the Fermi level, which are readily available to accept electrons. However, the redox mechanism requires reoxidation of the support via H₂O adsorption and molecular hydrogen (H₂) release, which is highly exothermic. Instead, the associative mechanism proceeds through a formate intermediate, and even though the H₂ formation step is also endothermic, the energy required is lower and thus the associative mechanism could be favored at low temperatures.

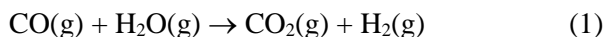
Keywords: cerium oxide, water-gas shift, DFT, hydrogen

1. Introducción

La creciente demanda energética motiva la búsqueda de combustibles renovables, de entre los cuales el hidrógeno (H_2) es una de las alternativas más prometedoras.

Una vía muy atractiva para la producción sostenible de hidrógeno es la gasificación de biomasa. El uso de biomasa en lugar de combustibles fósiles reduce las emisiones netas de dióxido de carbono (CO_2), ya que el CO_2 generado como subproducto de la gasificación puede ser aprovechado por la biomasa en crecimiento. Los productos principales de la gasificación son metano (CH_4) y monóxido de carbono (CO). En menor medida se producen CO_2 , hidrocarburos de bajo peso molecular y compuestos sulfurados. Esta corriente puede ser transformada en gas de síntesis y mejorada en su contenido de H_2 a través de las reacciones de reformado de metano con vapor y Water-Gas Shift (WGS).

Se llama WGS a la reacción exotérmica de CO y H_2O para producir CO_2 y H_2 (ec. 1).



El mecanismo para esta reacción se encuentra aún en discusión, pero se han propuesto dos alternativas principales: un mecanismo regenerativo tipo redox [1–3], y uno asociativo de tipo Langmuir-Hinshelwood (también llamado mecanismo del formiato) [4–6].

El óxido de cerio (CeO_2) ha mostrado potencial para la reacción de WGS, principalmente debido a su elevada capacidad para almacenar oxígeno (OSC) [7,8]. Las propiedades del CeO_2 pueden mejorarse mediante el dopado con metales de transición o tierras raras [9,10]. En particular, se ha reportado que la adición de Pr permite obtener mayor OSC conservando la estructura cristalina fluorita del CeO_2 [11,12]. Muestras dopadas con un contenido de 5% at. de Pr, preparadas en nuestro laboratorio, mostraron superior desempeño para las reacciones de oxidación preferencial de CO y WGS [12,13]. La mejorada actividad catalítica de estos soportes se atribuye principalmente a la fácil formación de cuplas redox Pr^{3+}/Pr^{4+} [14–16].

En este trabajo se realizó un estudio teórico de la reacción WGS sobre un soporte de CeO_2 dopado con Pr, mediante la evaluación de los principales mecanismos propuestos para esta reacción.

2. Metodología

Se efectuaron cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) implementados con el programa VASP [17,18]. Las ecuaciones de

Kohn-Sham se resolvieron con la aproximación GGA, empleando el funcional de intercambio-correlación PBE [19]. Se introdujo la corrección de Hubbard de acuerdo al formalismo de Dudarev [20]. Se emplearon parámetros U de 5,0 eV y 4,5 eV para $Ce(4f)$ y $Pr(4f)$, respectivamente. Se utilizó una base de ondas planas con una energía de corte de 480 eV. Se consideraron electrones de valencia: $Ce(5s^2, 5p^6, 6s^2, 5d^1, 4f^1)$, $Pr(5s^2, 5p^6, 6s^2, 5d^1, 4f^2)$, $O(2s^2, 2p^4)$, $C(2s^2, 2p^2)$ e $H(1s^1)$; y se trató a los electrones del *core* con la aproximación PAW [21,22]. Se generó una grilla de $3 \times 3 \times 1$ puntos k con el método de Monkhorst-Pack [23].

Se empleó un slab $p(3 \times 3)$ de 9 capas representativo de la superficie $CeO_2(111)$, terminada con una capa extra de átomos de oxígeno. En esta superficie se reemplazó un catión Ce por Pr, lo que corresponde a una concentración de Pr de 3,7% at. (fig. 1). Durante el cálculo, se permitió la relajación de las 6 capas superiores del slab. Las geometrías de adsorbatos y superficie se optimizaron hasta converger las fuerzas de Hellmann-Feynman a $0,02 \text{ eV/\AA}$. Los estados de oxidación se determinaron mediante el modelo Bader [24,25].

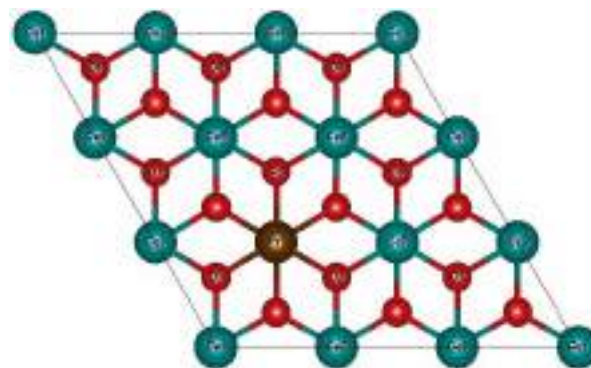


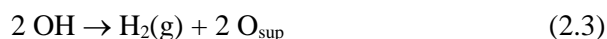
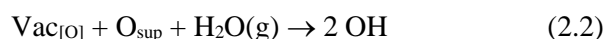
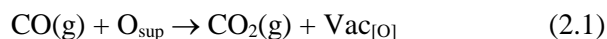
Figura 1. Superficie $Ce_{0,963}Pr_{0,037}O_2(111)$.

Una descripción más detallada del slab $Ce_{0,963}Pr_{0,037}O_2(111)$ empleando se encuentra disponible en un trabajo previo [26].

3. Resultados y discusión

Se evaluaron las distintas etapas de la reacción Water-Gas Shift sobre la superficie $Ce_{0,963}Pr_{0,037}O_2(111)$, a través de los dos principales mecanismos propuestos. La energía total para la reacción WGS (ΔE_R), calculada por molécula de CO es: $\Delta E_R = -0,73 \text{ eV}$.

El mecanismo redox sobre esta superficie puede resumirse en las siguientes reacciones elementales:



En donde O_{sup} es un oxígeno superficial del soporte, $V_{\text{ac}[O]}$ es una vacancia de oxígeno superficial y OH es un oxhidrilo, que puede ocupar un sitio vacante de oxígeno superficial.

La primera etapa es la captura de oxígeno superficial por parte de una molécula de monóxido de carbono. El CO se enlaza a O_{sup} formando una molécula de CO_2 “flotante” (O-C-O4) que se ubica 1,23 Å sobre la superficie (fig. 2a). Las longitudes de los enlaces C-O son de 1,17 y 1,19 Å (para la molécula de CO_2 en fase gas esta distancia es de 1,18 Å). La formación de CO_2 mediante la captura del anión superficial O4 trae asociada la creación de una vacancia de oxígeno. La localización del par de electrones asociado a esta vacancia conduce a la reducción de dos cationes superficiales, Pr y Ce5. Este proceso es muy exotérmico, con una energía de -2,40 eV.

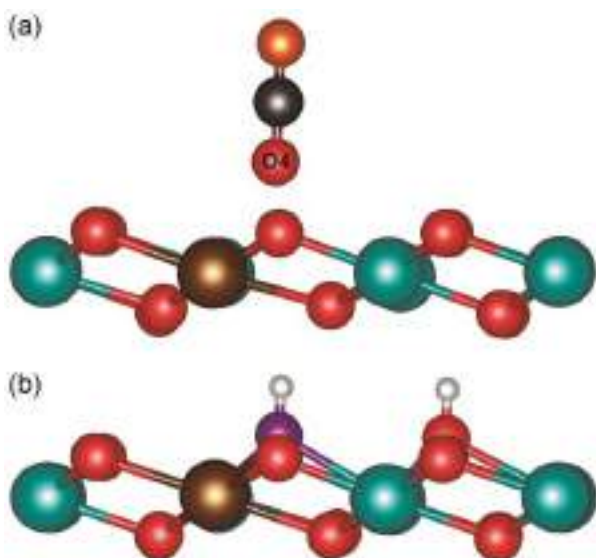


Figura 2. Mecanismo redox. Oxígeno de red en rojo, oxígeno de CO en naranja, oxígeno de H_2O en púrpura. (a) Formación de CO_2 (ec. 2.1) (b) Adsorción disociativa de H_2O (ec. 2.2).

En un trabajo previo mostramos que el Pr introduce estados Pr(4f) desocupados que se localizan más cercanos a la banda de valencia que los estados Ce(4f) y que, debido a esto, el Pr se reduce preferencialmente y promueve procesos que implican la donación de carga hacia la superficie [26]. Esto indica que la presencia de Pr facilita la captura de oxígeno y formación de CO_2 sobre la superficie $\text{Ce}_{0,963}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_2(111)$. En este sentido, se ha reportado que el enlace de la molécula de CO con oxígeno superficial sobre una superficie sin dopar $\text{CeO}_2(111)$ es muy débil y de tipo fisisorbtivo ($\Delta E_{\text{ads}} < 0,10$ eV) [27].

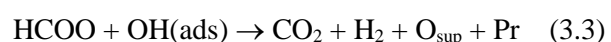
La molécula flotante de CO_2 se encuentra débilmente adsorbida sobre la superficie dopada ($\Delta E_{\text{ads}} = -0,27$ eV), de manera que puede liberarse

fácilmente a la fase gas, dando entonces un cambio neto de energía para esta etapa de reacción de -2,13 eV.

La vacancia de oxígeno así formada facilita la adsorción disociativa de H_2O sobre la superficie. En nuestros cálculos, el protón del agua se adsorbe sobre O9 y el oxhidrilo ocupa el lugar de la vacancia (fig. 2b). Este paso es también exotérmico, liberando 2,07 eV. Por completitud se evaluó la adsorción molecular de H_2O sobre un catión y sobre el sitio de la vacancia. En todos los casos, se encontró que la energía es alrededor de 1,14 eV más alta que para la adsorción disociativa, indicando que esta última se ve favorecida, en acuerdo con otros trabajos teóricos [28–30].

Finalmente, el mecanismo redox para la reacción WGS se completa con la recombinación de dos átomos de hidrógeno para liberar H_2 . El salto total de energía al formar una molécula de H_2 a partir de oxhidrilos es de 3,47 eV. Este proceso involucra la reoxidación de los cationes reducidos. En particular, la reoxidación de Pr^{3+} a Pr^{4+} sería menos favorable que la de Ce^{3+} a Ce^{4+} y podría contribuir a que este proceso sea muy endotérmico.

Por otro lado, se estudió también el mecanismo del formiato o asociativo. Este mecanismo no involucra la formación de vacancias de oxígeno por lo que, en principio, no se daría el efecto promotor del dopante Pr por ocupación de los estados vacíos Pr(4f). Las etapas elementales que constituyen este mecanismo son las siguientes:



La notación es similar a la empleada para el mecanismo redox. En este caso Pr indica el catión Pr como sitio de adsorción, y los estados de agregación adsorbidos (ads) corresponden a átomos o moléculas adsorbidos sobre el catión Pr.

El primer paso es la adsorción disociativa de agua en la superficie estequiométrica (fig. 3a), un proceso exotérmico que libera 0,69 eV. En este caso el oxhidrilo debe adsorberse sobre un catión superficial. Se encontró que el sitio preferencial para la adsorción es el catión Pr. La adsorción sobre cationes Ce es levemente menos favorable. Por otro lado, el protón del agua se adsorbe sobre el anión oxígeno O4, vecino al Pr. De acuerdo a nuestros cálculos, la adsorción molecular de agua (-0,55 eV) es levemente menos favorable que la adsorción disociativa. Otros trabajos teóricos realizados sobre $\text{CeO}_2(111)$ sin dopar, indican que la adsorción molecular y disociativa podrían

coexistir ya que presentan energías muy similares y la barrera de energía para la disociación es prácticamente nula [31]. En cualquier caso, la siguiente etapa de reacción requiere la disociación del agua para formar el intermediario formiato, ya sea previamente o en simultáneo a la formación del intermediario.

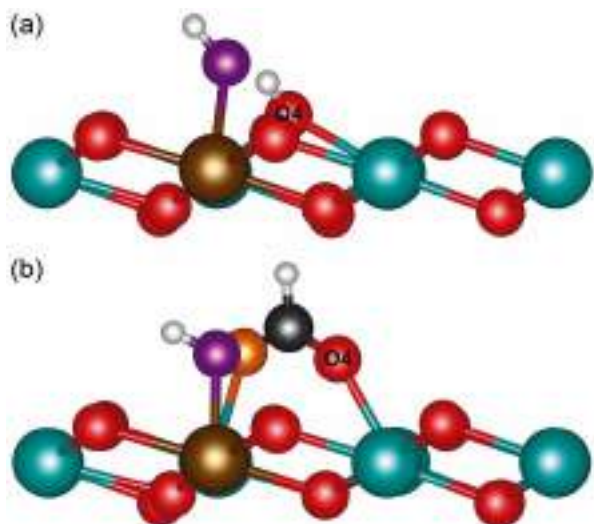


Figura 3. Mecanismo asociativo. Oxígeno de red en rojo, oxígeno de CO en naranja, oxígeno de H₂O en púrpura. (a) Adsorción disociativa de H₂O (ec. 3.1) (b) Intermediario formiato (ec. 3.2).

El intermediario formiato (HCOO) se genera por la interacción de CO con el oxhidrido H-O4 (fig. 3b). Esta etapa de reacción libera 1,04 eV. El enlace Ce5-O4 se rompe de manera que el formiato se ubica en una posición *bridge* entre Ce5 y Ce8 (Ce5-O_{CO}-C-O4-Ce8). Esta configuración muestra buen acuerdo con otros trabajos teóricos. En este sentido, se ha reportado que la adsorción tipo *bridge* es la más estable sobre la superficie CeO₂(111) completamente oxidada [32,33]. El formiato presenta enlaces C-O y C-H de 1,27 Å y 1,11 Å respectivamente. El ángulo O-C-O es de 126°, mientras que los ángulos O-C-H son de 117°.

Por último, el átomo de hidrógeno del formiato debe recombinarse con el átomo de hidrógeno enlazado al oxhidrido adsorbido sobre Pr, para liberar una molécula de H₂ y una de CO₂. La diferencia de energía asociada a esta etapa es de -1,00 eV.

Comparando ambos mecanismos se observa que las primeras etapas del mecanismo redox son notablemente más exotérmicas ya que implican la reducción de Pr⁴⁺, lo que se ve promovido por la presencia de estados Pr(4f) cercanos al nivel de Fermi. Sin embargo, lo inverso tiene lugar en la última etapa, donde el salto de energía requerido para la liberación de H₂ a partir de la recombinación de dos átomos de hidrógeno es

mayor e involucra la reoxidación del catión Pr.

La figura 4 resume los resultados en un diagrama de coordenada de reacción. De acuerdo a nuestros cálculos, la liberación de H₂ a partir del sistema con formiato requiere una energía hasta 2,47 eV menor que la liberación de H₂ por el mecanismo redox. Esto sugiere que el mecanismo redox podría verse limitado a bajas temperaturas, asumiendo que las barreras de activación para la formación de H₂ siguen una tendencia similar a las diferencias de energía calculadas en este trabajo.

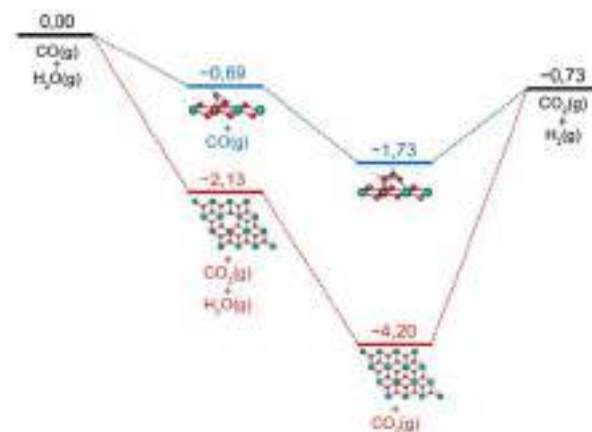


Figura 4. Diagramas de coordenada de reacción para el mecanismo asociativo (azul) y redox (rojo). Energías en eV.

En este sentido, la formación de H₂ en el mecanismo redox podría ocurrir a través de la migración de H desde O9 hacia el OH que ocupa la vacancia de O4 (fig. 2). En un estudio de la interacción de átomos y moléculas de hidrógeno sobre CeO₂(111), Fernández-Torre et al. [34] indicaron que la migración de un átomo de hidrógeno ocurre a través de oxígeno subsuperficial. De acuerdo a este trabajo, la barrera de energía para la migración de O superficial a subsuperficial es de ~1,80 eV. Asimismo, estos autores reportaron que la adsorción molecular de H₂ sobre CeO₂(111) es muy débil (alrededor de -0,07 eV). Entonces, una vez formado, el hidrógeno molecular podría liberarse fácilmente hacia la superficie.

Un cálculo pormenorizado de las barreras de energía permitiría tener una perspectiva completa de los distintos posibles caminos de formación de H₂. Asimismo, para ambos mecanismos podría considerarse la posible competencia entre la formación de H₂ y la recombinación de un oxhidrido y un protón para formar una molécula de agua. De todas formas, en el caso del mecanismo asociativo, los resultados de nuestros cálculos posibilitan proponer la formación de H₂ a través de la donación de hidrógeno desde el oxhidrido adsorbido sobre Pr hacia el formiato.

4. Conclusiones

Nuestros cálculos sugieren que el dopado del CeO₂ con bajos contenidos de Pr podría influir fuertemente en el mecanismo redox para la reacción de WGS, mientras que no afectaría significativamente al mecanismo asociativo. En particular, la presencia de estados desocupados Pr(4f) energéticamente más accesibles que los estados Ce(4f), permite recibir la carga asociada a la formación de vacancias con mayor facilidad a través de la reducción de Pr⁴⁺ a Pr³⁺. Esto favorece la donación de oxígeno superficial permitiendo la oxidación de CO a CO₂. Sin embargo, la reoxidación de la superficie al liberar H₂ es fuertemente endotérmica. Por el contrario, el mecanismo asociativo involucra etapas con menores requerimientos de energía, con una liberación de hidrógeno moderadamente endotérmica, por lo que podría verse favorecido a bajas temperaturas.

5. Agradecimientos

Este trabajo recibió apoyo económico de la Universidad de Buenos Aires (UBACyT-20020150100095BA) y ANPCyT (PICT-2015-2135). Agustín Salcedo agradece a la FIUBA por la beca Peruilh.

6. Referencias

[1] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, Appl. Catal. B Environ. 15 (1998) 107–114.
[2] R.J. Gorte, S. Zhao, Catal. Today 104 (2005) 18–24.
[3] C.M. Kalamaras, S. Americanou, A.M. Efstathiou, J. Catal. 279 (2011) 287–300.
[4] T. Shido, Y. Iwasawa, J. Catal. 141 (1993) 71–81.
[5] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, G.A. Thomas, D.E. Sparks, B.H. Davis, Appl. Catal. A Gen. 252 (2003) 107–118.
[6] E. Chenu, G. Jacobs, A.C. Crawford, R.A. Keogh, P.M. Patterson, D.E. Sparks, B.H. Davis, Appl. Catal. B Environ. 59 (2005) 45–56.
[7] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria & Related Materials*, London, Imperial College Press, 2002.
[8] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, B. Johansson; Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 166601.
[9] Z. Yang, Y. Wei, Z. Fu, Z. Lu, K. Hermansson, Surf. Sci. 602 (2008) 1199–1206.
[10] M. D. Krcha, A. D. Mayernick, M. I. J. Janik, Catal. 293 (2012) 103–115.
[11] T. Yuanhao, Z. Hua, C. Lixia, O. Chuying, S. Siqui, T. Weihua, L. Hong, L. Jong-Sook, C.

Liquan, Phys. Rev. B 82 (2010) 125104.
[12] E. Poggio-Fraccari, B. Irigoyen, G. Baronetti, F. Mariño, Appl. Catal. A Gen. 485 (2014) 123–132.
[13] E. Poggio-Fraccari, F. Mariño, M. Laborde, G. Baronetti, Appl. Catal. A Gen. 460–461 (2013) 15–20.
[14] A. Gupta, U.V. Waghmare, M.S. Hegde, Chem. Mater. 22 (2010) 5184–5198.
[15] P. Dholabhai, J. Adams, P. Crozier, R. Sharma, Chem. Phys. 132 (2010) 094104.
[16] K. Ahn, D. Su Yoo, D. Hari Prasad, H.-W. Lee, Y.-C. Chung, J.-H. Lee, Chem. Mater. 24 (2012) 4261–4267.
[17] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169–11186.
[18] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558–561.
[19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868.
[20] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, a. P. Sutton, Phys. Rev. B. 57 (1998) 1505–1509.
[21] G. Kresse, Phys. Rev. B. 59 (1999) 1758–1775.
[22] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953–17979.
[23] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188–5192.
[24] R.F.W. Bader, Chem. Rev. 91 (1991) 893–928.
[25] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, Comput. Mater. Sci. 36 (2006) 354–360.
[26] B. Milberg, A. Juan, B. Irigoyen, Appl. Surf. Sci. 401 (2017) 206–217.
[27] Z. Yang, T.K. Woo, K. Hermansson, Chem. Phys. Lett. 396 (2004) 384–392.
[28] M. Fronzi, S. Piccinin, B. Delley, E. Traversa, C. Stampfl, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 9188–9199.
[29] Z. Yang, Q. Wang, S. Wei, D. Ma, Q. Sun, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 14891–14899.
[30] S. Gritschneider, Y. Iwasawa, M. Reichling, Nanotechnology 18 (2007) 044025(1)–044025(6).
[31] D. Fernández-Torre, K. Kósmider, J. Carrasco, M.V. Ganduglia-Pirovano, R. Pérez, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 13584–13593.
[32] W.O. Gordon, Y. Xu, D.R. Mullins, S.H. Overbury, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 11171.
[33] P.G. Lustemberg, M. V. Bosco, A. Bonivardi, H.F. Busnengo, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 21452–21464.
[34] D. Fernández-Torre, J. Carrasco, M.V. Ganduglia-Pirovano, R. Pérez, J. Chem. Phys. 141 (2014) 14703.

VALORIZACIÓN DE BIOMASA RESIDUAL AMAZÓNICA A TRAVÉS DE PIRÓLISIS CATALÍTICA

Yanet Villasana^{a*}, Andrea Navarro-Puyuelo^b, Sabino Armenise^c, Javier Ábrego^d, Fernando Bimbela^b, Luis M. Gandía^b

^a *Universidad Regional Amazónica IKIAM, Tena, Ecuador*

^b *Grupo de Reactores Químicos y Procesos para la Valorización de Recursos Renovables, Institute for Advanced Materials (InaMat), Universidad Pública de Navarra (UPNA), Pamplona, España*

^c *Universidad Politécnica Salesiana, Ciudad, Quito Ecuador*

^d *Grupo de Procesos Termoquímicos, Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España*

*E-mail: yanet.villasana@ikiam.edu.ec; ytvillas@gmail.com

Resumen

En la actualidad, la valorización de biomasa residual presenta un enorme interés dado el amplio potencial que posee para proveer parte de la energía y de otros consumibles que actualmente son derivados del petróleo. El uso de biomasa residual/forestal, además de combatir las emisiones de gases de efecto invernadero, se considera una herramienta para el desarrollo socioeconómico de zonas rurales y de países en vías de desarrollo. En este sentido, el objetivo general de este trabajo es explorar el potencial de valorización de biomasa residual amazónica (raquis de plátano y cáscara de cacao) a través de procesos de pirólisis catalítica para la producción de líquido ('bio-oil') y/o carbón vegetal ('biochar') con el fin de mejorar la sostenibilidad en la agricultura local y analizar el posible uso de estos desechos como fuente de bio-productos de interés. Las reacciones de pirólisis (catalítica y no catalítica), se llevaron a cabo en reactores de lecho fijo y permitieron determinar la distribución de productos (fracciones de gas, líquido y sólido). Los catalizadores bimetálicos empleados son de Mo-Ni sobre un soporte comercial denominado esferalita (γ -Al₂O₃). Éstos fueron preparados por adsorción electrostática y caracterizados por adsorción de N₂, reducción con H₂ en rampa de temperatura programada (RTP-H₂), DRX, quimisorción de H₂, entre otras. Asimismo, el biochar proveniente de las reacciones no catalíticas fue analizado mediante espectroscopía Raman, SEM, análisis termogravimétrico, análisis elemental, así como también se determinó su poder calorífico. Los resultados preliminares del biochar así como del bio-oil obtenido revelan un notable potencial para el uso de estos residuos como materia prima en aplicaciones tanto ambientales (biorremediación de suelos, agua, etc.), como energéticas, entre otras.

Palabras clave: pirólisis catalítica, biochar, biomasa residual, bio-oil.

Abstract

Currently, residual biomass valorization is attracting great interest due to its potential to provide part of the energy and many others consumables that are currently derived from petroleum. The use of residual / forest biomass as well as mitigating greenhouse gas emissions can be seen as a tool for the socioeconomic development of rural areas and developing countries. In this sense, the general objective of this work is to study the pyrolysis reaction of two types of Amazonian biomass residues: the banana rachis and the cocoa husk, in order to improve sustainability in local agriculture and analyze the possible use of these wastes as a source of bio-products of interest. The pyrolysis reactions (catalytic and non-catalytic) were carried out in fixed-bed reactors and allowed to determine the lumped product distribution (gas, liquid and solid fractions) were determined. The bimetallic catalysts used were based on Ni and Mo on a commercial support (spherulite, γ -Al₂O₃) and were synthesized by electrostatic adsorption and characterized by various techniques including N₂ adsorption, H₂ temperature programmed reduction, X-ray diffraction and H₂ chemisorption, amongst others. The biochar obtained from the non-catalytic reaction was analyzed by TGA, proximate and ultimate analysis, Raman spectroscopy and SEM. Preliminary results regarding biochar and bio-oil characteristics suggest a significant potential for the use of these agricultural residues as a feedstock for environmental and fuel applications, respectively.

Keywords: catalytic pyrolysis, biochar, residual biomass, bio-oil.

1. Introducción

Hoy en día, la generación grandes cantidades de biomasa residual en países de Latinoamérica representa un problema medioambiental cada vez mayor por su escasa valorización actual. Por ejemplo, en el caso de Ecuador, se estima que hasta 5 Mt por año de residuos de cacao y plátano (cáscara de cacao y cáscara de plátano o raquis) se eliminan de manera descontrolada en el suelo y se valorizan únicamente a través de su utilización como compost natural, lo cual, en algunos casos, podría suponer una amenaza a la salud de los ecosistemas y del ambiente [1]. Por lo tanto, es necesario buscar soluciones alternativas con enfoque en el aprovechamiento sostenible de estos recursos y el desarrollo de alternativas de valorización de mayor valor añadido, de manera que permitan potenciar el desarrollo económico de las regiones en las cuales se generan mayoritariamente estos residuos. Dicho desarrollo puede venir asociado al impulso de la bioeconomía a través de estrategias de biorrefinería que permitan la transformación y aprovechamiento de dichos residuos biomásicos, los cuales contribuirían a la generación de bioproductos y servicios en armonía con el ambiente.

En particular, de todas las posibles estrategias de biorrefinería que podrían adoptarse para la valorización de los residuos, aquellas centradas en las rutas termoquímicas, como la pirólisis rápida para la producción de líquido, conocido como bio-oil, pueden resultar de enorme interés. Este producto tiene un alto valor agregado que se ha previsto para diversas aplicaciones, tanto para la generación de bioenergía eficiente y como una materia prima valiosa para la producción de compuestos/moléculas plataforma, productos químicos finos, bioproductos de valor añadido y productos básicos [2,3]. Además, los subproductos del proceso de pirólisis instantánea, carbón y gases, se pueden usar para producir energía a través de la gasificación y / o la mejora del gas mediante la adopción de estrategias de valorización integral. Por lo tanto, el presente trabajo tiene como objetivo general la valorización de residuos lignocelulósicos comúnmente disponibles en la región Amazónica del Ecuador como son la cáscara de cacao y el raquis de plátano, entre otros, por medio de pirólisis catalítica y no catalítica.

2. Experimental

2.1 Preparación y caracterización de los catalizadores

Se ha preparado un catalizador bimetálico MoNi

soportado en un soporte de γ -Al₂O₃ comercial (Spheralite 505, Procatalyse). La preparación de los catalizadores se llevó a cabo por adsorción electrostática consecutiva de la disolución que contenía los precursores de Ni y Mo. Esta disolución fue preparada mediante la disolución de las cantidades adecuadas de los respectivos precursores de estos metales, heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4 H₂O, Merck) y nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Acros Organics). Después de la adsorción los catalizadores se dejaron secar por 24 h a temperatura ambiente y posteriormente fueron calcinados en flujo de aire (100 mL/min) en una mufla a 350 °C durante 3 h con una rampa de calentamiento de 2°C/min.

La caracterización efectuada incluye medidas de adsorción de N₂, reducción con H₂ en rampa de temperatura programada (RTP-H₂), difracción de rayos X (DRX) y quimisorción de H₂, entre otras.

2.2 Caracterización de la biomasa residual

La biomasa residual (cáscara de cacao y raquis de plátano) fue caracterizada mediante análisis termogravimétrico y análisis elemental CHNS-O, así como se determinó su poder calorífico.

2.3 Pirólisis no catalítica

La valorización de la biomasa (cáscara de cacao y raquis de plátano) se llevó a cabo por pirólisis no catalítica en un reactor de lecho fijo a 723 K. Se utilizó N₂ como gas portador, el vapor condensable fue recolectado en un trampa fría seguido por un condensador electrostático. La evolución de los productos de la reacción fue monitoreada mediante cromatografía gaseosa (GC) por 3 horas.

Estos productos fueron clasificados y cuantificados como biochar, bio-oil y gases. El balance de masa fue establecido usando la velocidad de entrada del nitrógeno al reactor y el peso de los gases colectados en la trampa de gases.

Por su parte, aparte de las técnicas de caracterización ya descritas para la biomasa residual, el biochar obtenido fue analizado también mediante Espectroscopía Raman y por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

2.4 Mejoramiento *ex situ* de bio-oil no catalítico

El mejoramiento del bio-oil obtenido en la pirólisis no catalítica fue realizado en un reactor batch 125 mL (Berghof BR100) empleando el

catalizador antes mencionado en presencia de H_2 . Estos resultados serán comparados con los arrojados por el mejoramiento de un bio-oil comercial preparado mediante pirólisis rápida en tecnología de cono rotatorio a partir de serry de pino y suministrado por Biomass Technology Group (BTG, Holanda).

La separación e identificación de las fracciones presentes antes y después del mejoramiento se harán de acuerdo a la metodología descrita por el grupo GPT de la Universidad de Zaragoza [4].

2.5 Pirólisis Catalítica *in situ*

La pirólisis catalítica de los residuos se llevó a cabo en la instalación experimental anteriormente descrita y de manera similar al proceso no catalítico, si bien en este caso se empleó un lecho adicional ubicado en una zona aguas abajo separada de la zona de la biomasa, en donde los productos de la pirólisis entraban en contacto con el catalizador. Este proceso fue llevado a cabo a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$, previa reducción *in situ* del catalizador a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de H_2 durante 2 h. La temperatura de la zona catalítica fue la misma que la de la zona de pirólisis de la biomasa. Los productos de la reacción fueron monitoreados de manera similar a lo realizado durante la pirólisis no catalítica. Adicionalmente, el bio-oil obtenido fue caracterizado siguiendo la metodología antes mencionada durante el mejoramiento *ex situ*, mientras que el biochar fue caracterizado de manera similar a lo realizado durante la pirólisis no catalítica.

3. Resultados y discusión

Se presentan en primer lugar los resultados correspondientes a la caracterización de la materia prima. El análisis termogravimétrico de cada biomasa residual mostró perfiles similares. De la Figura 1 es posible inferir que ambas biomásas tienen composiciones similares [5,6]. Sin embargo, la cáscara de cacao mostró dos señales entre $540 - 580\text{ K}$ relacionada con la descomposición de hemicelulosa. Por su parte, el raquis de plátano mostró una señal a 560 K relacionada con hemicelulosa. La descomposición térmica asociada a celulosa o lignina no pudo evidenciarse, probablemente porque se encuentra solapada por la señal de hemicelulosa. Las diferencias en las estructuras y naturaleza química inherentes a cada biomasa posiblemente sea la responsable para los resultados obtenidos.

Los productos de la pirólisis no catalítica

registrados después de la reacción para ambas biomásas residuales se dividieron en carbón, aceite y gases. La distribución de estos productos se resume en la Tabla 1.

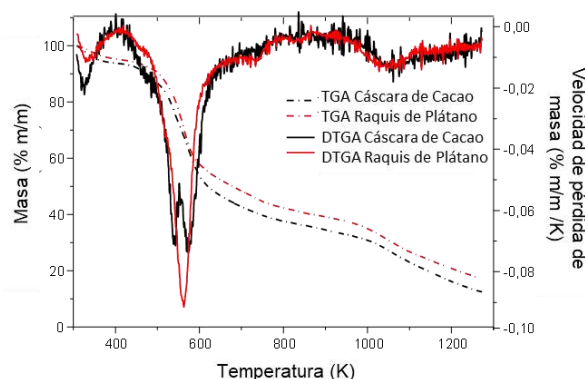


Figura 1. TGA de cáscara de Cacao y raquis de plátano bajo atmósfera inerte.

A su vez, el biochar obtenido después de la pirólisis no catalítica se analizó mediante espectroscopía Raman, revelando propiedades interesantes relacionadas con la estructura organizativa de estos materiales carbonáceos. Los espectros Raman del biochar obtenido para cada biomasa muestran señales a 1350 y 1580 cm^{-1} , características para banda D y banda G, respectivamente. Un hombro ancho con baja resolución entre $2700 - 3400\text{ cm}^{-1}$, asignado a la dispersión Raman de segundo orden debido al proceso de dos fonones [7]. La relación I_d/I_g medido por la deconvolución de los espectros Raman, muestra para el raquis del plátano un valor de 1,22, mientras que para la cáscara de cacao fue de 0,99. Estos resultados revelan que los materiales carbonáceos derivados del raquis son menos cristalinos que los de la cáscara de cacao (ver Figura 2).

Por lo que respecta a la caracterización de los catalizadores, ésta se continúa desarrollando en estos momentos y en breves se obtendrán todos los resultados de la misma. Hasta el momento, las medidas de adsorción de N_2 han permitido encontrar que los catalizadores preparados poseen un área superficial (determinada por el método BET) relativamente elevada para este tipo de catalizadores, en torno a los $180\text{ m}^2/\text{g}$, con un volumen de poros de unos $0,5\text{ cm}^3/\text{g}$ y una distribución de tamaños de poro (determinada a partir del método de Barrett-Joyner-Halenda) predominantemente mesoporosa, con tamaños de poro medio de unos 7 nm .

Tabla 1. Composición de los productos de la reacción de pirólisis no catalítica de la cáscara de cacao y el raquis de plátano.

| Composición | Rendimiento (%p/p) | | |
|-------------------|--------------------|----------|--------|
| | %Biochar | %Bio-oil | %Gases |
| Raquis de plátano | 40,4 | 37,5 | 22,1 |
| Cáscara de cacao | 33,5 | 41,0 | 25,5 |

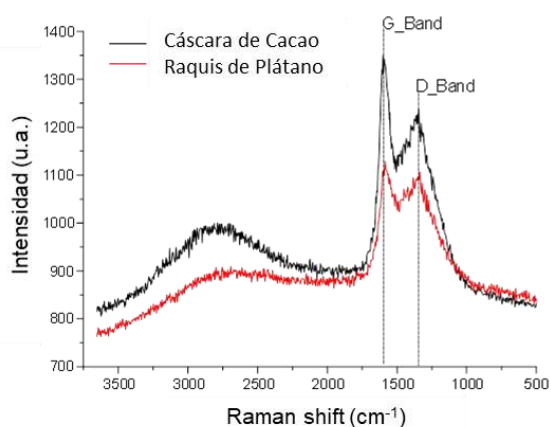


Figura 2. Espectro Raman del material carbonáceo derivado de la pirólisis con la cáscara de cacao y raquis de plátano.

El mejoramiento *ex situ* del bio-oil no catalítico, así como la pirólisis catalítica *in situ* de la biomasa se encuentra bajo estudio a la fecha de la elaboración del presente artículo.

4. Conclusiones

El aprovechamiento de la biomasa residual para la producción de energía y bienes de consumo abre grandes oportunidades para que un país en desarrollo diversifique su economía y luche contra el calentamiento global. Los subproductos obtenidos a partir de cáscara de cacao y raquis de plátano representan oportunidades interesantes para desarrollar un recurso inexplorado y renovable. Los resultados obtenidos hasta ahora, muestran que ambos residuos tienen la potencialidad de usarlo para diferentes aplicaciones, como materiales de con fines energéticos, biorremediación y otras aplicaciones novedosas.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo, así como al Ministerio de Economía y Competitividad Español (MINECO) (ENE2015-66975-C3) y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) por la financiación del presente trabajo, así como por la ayuda pre-doctoral para la Formación de Personal Investigador concedida a Andrea Navarro (BES-2016-077866).

6. Referencias

- [1] Atlas Bioenergético del Ecuador, 2015. <http://www.energia.gob.ec/biblioteca/>.
- [2] A. K. Kurchania, in: *Biomass Conversion*, C. Baskar, S. Baskar, R.S. Dhillon (Eds.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012, 91.
- [3] A. Sinağ, in: *Biomass Conversion*, C. Baskar, S. Baskar, R.S. Dhillon (Eds.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012, 187.
- [4] M. Atienza-martínez, I. Fonts, J. Salafranca, Ó. De Iglesia, L. Sánchez, *Actas de la VI Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A*, 5 (2017) 3.
- [5] L. Oliveira, D.V. Evtuguin, N. Cordeiro, A.J.D. Silvestre, A.M. Soares da Silva, in: *Characterization of Lignocellulosic Materials*, Blackwell Publishing Ltd., 2008, 171.
- [6] D. Mansur, T. Tago, T. Masuda, H. Abimanyu, *Biomass and Bioenergy*, 66 (2014) 275.
- [7] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, *Physical Review Letters*, 97 (2006) 187401.

PRODUCCIÓN DE ALCOHOLES C5 Y C6 CON CATALIZADORES Ru/ZrO₂ SOPORTADOS EN MCM48

Soledad Aspromonte^{a,*}, Oihane Sanz^b, Alicia Boix^a, Mario Montes^b, Esther Alonso^c

^a *Fisicoquímica, INCAPE-CONICET, FIQ-UNL, Santa Fe, Argentina.*

^b *Dpto. Química Aplicada, Facultad de Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Donostia-San Sebastián, España*

^c *Grupo de Procesos a Alta Presión, IQTMA, Universidad de Valladolid, Valladolid, España*

*E-mail: saspromonte@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se utilizaron catalizadores de Ru/ZrO₂ soportados en soportes mesoporosos del tipo MCM48 en la hidrogenación catalítica de glucosa, xilosa y arabinosa para la obtención de sus respectivos alcoholes (sorbitol, xilitol y arabitol). Mediante adsorción/desorción de N₂ a -196°C se determinó que los materiales poseen áreas superficiales y volúmenes de poro que oscilan entre 1099-854 m²/g y 0,899-0,616 cm³/g, respectivamente. Por medio de SAXS se observó que el ordenamiento mesoporoso se mantiene luego de incorporar rutenio y/o zirconia. Las fases activas depositadas fueron RuO₂ y ZrO₂ en los catalizadores calcinados. Se detectó la presencia de partículas metálicas Ru(0), al reducir los catalizadores en flujo de H₂ a 200 °C.

El catalizador bimetalico RuZrM reducido presentó una capacidad de producción de arabitol y xilitol (C5) de 76,2 % y de sorbitol (C6) de 68,3 %, lo cual indica un incremento respecto del catalizador comercial (Ru/C). El agregado de ZrO₂ no inhibe la actividad de hidrogenación del rutenio metálico.

Palabras clave: glucosa, xilosa, arabinosa, zirconia, biomasa.

Abstract

Ru/ZrO₂ catalysts supported on mesoporous supports of type MCM48 were used in the catalytic hydrogenation of glucose, xylose and arabinose to obtain their respective alcohols (sorbitol, xylitol and arabitol). Through adsorption and desorption of N₂ at -196 °C, it was determined that the materials have surface areas and pore volumes oscillating between 1099-854 m²/g and 0.899-0.616 cm³/g, respectively. By means of SAXS it was observed that the mesoporous order is maintained after incorporating ruthenium and/or zirconia. The active phases deposited were RuO₂ and ZrO₂ in the calcined catalysts. The presence of metal particles Ru(0) was detected after reducing the catalysts in H₂ flow at 200 °C.

The reduced RuZrM bimetallic catalyst had a production capacity of arabitol and xylitol (C5) of 76.2 % and 68.3% of sorbitol (C6), which indicates an increase with respect to the commercial catalyst (Ru/C). The addition of ZrO₂ does not inhibit the hydrogenation activity of metallic ruthenium.

Keywords: glucose, xilose, arabinose, zirconia, biomass

1. Introducción

Los países industrializados han comenzado a considerar la biomasa como una materia prima idónea para la producción de energía y productos químicos, dado su carácter renovable y su amplia distribución. Asociado a este nuevo replanteamiento del desarrollo tecnológico e industrial, nace el concepto de “biorrefinería”, de manera análoga al significado de refinería [1-3].

Actualmente, la conversión de biomasa en energía se realiza en instalaciones separadas, con capacidad de obtención de escasos productos (tales como etanol, ésteres de ácidos grasos, glicerina, metanol, entre otros), en las que no se explota todo el potencial económico que ofrece la biomasa. Sin embargo, las aplicaciones futuras de la biomasa estarán basadas en una única instalación, denominada “biorrefinería integrada”, donde se aprovecharán todas las fracciones y los subproductos de la biomasa para producir una gran variedad de productos: energía (electricidad, calor), sustancias químicas y biocombustibles [4].

Dentro del contexto energético, el término biomasa representa un tipo de energía renovable basado en la utilización de la materia orgánica formada por vía biológica o productos derivados (biocombustibles) de diversa naturaleza que pueden emplearse en la sustitución de los combustibles tradicionales en transporte, producción de calor y electricidad, y como materia prima para la industria química. La biomasa lignocelulósica representa una de las fuentes renovables más abundantes y menos costosas. Está compuesta por tres fracciones: celulosa, hemicelulosa y lignina [5, 6]. Esta biomasa puede ser aprovechada para la obtención directa de azúcares simples, oligosacáridos y antioxidantes naturales e indirectamente de bio-carburantes y bio-productos. La obtención de estos dos últimos productos requiere la recuperación previa de los azúcares de las fracciones celulósica (D-glucosa) y hemicelulósica (D-xilosa, D-arabinosa) mediante un proceso de hidrólisis.

La conversión de celulosa en alcoholes se realiza en dos pasos: (i) hidrólisis de celulosa en azúcares, donde la acidez del medio juega un papel importante y (ii) hidrogenación de los azúcares sobre metales activos como Ru, Rh, Pd, Ni, entre otros [7, 8].

Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo es utilizar catalizadores mesoporosos para producir alcoholes a partir de una mezcla biomásica de azúcares modelos (glucosa, xilosa, arabinosa). Para ello, se utilizaron catalizadores basados en ZrO_2 y Ru soportados en estructuras del tipo MCM48. Las

propiedades fisicoquímicas de las diferentes formulaciones preparadas se han estudiado a través de diversas técnicas de caracterización: fisisorción de N_2 a $-196^\circ C$, difracción de rayos X (DRX) y dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS).

2. Experimental

Síntesis del soporte MCM48.

Se sintetizaron materiales mesoporosos MCM48 mediante el método de sol-gel. Para ello, se disolvió 2 g de bromuro de n-hexadeciltrimetamonio ($C_{16}TMABr$) en 42 mL de agua deionizada a $35^\circ C$ y agitación continua. Luego, se agregaron 18 mL de etanol absoluto y 13 mL de una solución de NH_3 20 %. Se agita continuamente durante 15 minutos. Posteriormente, se adicionó 4 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) gota a gota. La mezcla se mantuvo bajo agitación durante 18 horas.

El sólido final se obtuvo mediante filtración a vacío y se realizaron numerosos lavados hasta alcanzar pH neutro. Luego, el soporte MCM-48 se secó durante 12 h a $60^\circ C$ y, por último, se calcinaron en aire a $5^\circ C/min$ hasta $550^\circ C$.

Incorporación de Ru y ZrO_2 .

La incorporación de rutenio y zirconia se realizó mediante impregnación a humedad incipiente del soporte MCM48. Es decir que, la cantidad de solución agregada fue suficiente para llenar los poros del soporte. La fuente de rutenio empleada fue una solución de $RuCl_3$, mientras que para la incorporación de zirconia, se utilizó una solución al 70 % de propóxido de Zr (IV) en 1-propanol. Los catalizadores se prepararon monometálicos y bimetalicos alterando el orden de incorporación del Ru y Zr.

Luego de la impregnación, las muestras se secaron en estufa a $60^\circ C$ y se calcinaron en aire a $5^\circ C/min$ hasta $550^\circ C$. El contenido de Ru y/o Zr fue determinado mediante ICP.

Técnicas de Caracterización.

- Adsorción/Desorción de N_2 : las propiedades texturales de los materiales preparados se determinaron mediante las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a temperatura constante ($-196^\circ C$). Estos ensayos se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Previo al ensayo de adsorción, las muestras fueron evacuadas en atmósfera inerte a $300^\circ C$.

- Dispersión de Rayos X a bajo ángulo (SAXS): esta técnica se empleó para determinar la disposición regular de los poros en el soporte

mesoporoso. Los espectros de difracción de haz rasante fueron obtenidos en un difractómetro de polvo X'Pert Philips 5000. Las muestras se irradiaron con un haz de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405622 \text{ \AA}$), sin monocromador. Las condiciones de medida fueron 40 kV y 20 mA. El ángulo 2θ se varió entre 1 y 10° .

- Difracción de Rayos X (DRX): Se utilizó una cámara Hecus-Braun con un detector sensible a la posición que permitía controlar la temperatura de la muestra. Este equipo está instalado en un modelo de generación de rayos X PANalytical PW3830.

Evaluación Catalítica

Para llevar a cabo la hidrogenación catalítica se empleó una mezcla de glucosa (1,81 g/L), xilosa (6,23 g/L) y arabinosa (3,13 g/L) como compuestos modelos de azúcares provenientes de lignina, celulosa y hemicelulosas.

La configuración experimental (Figura 1) consta de un reactor de alta presión de acero inoxidable, marca Berghof, modelo BR-25 con un volumen de 25 cm^3 .

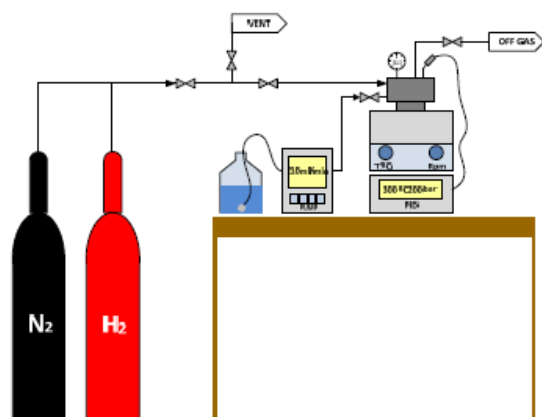


Figura 1. Esquema del sistema de reacción empleado.

En un experimento típico, el reactor se carga con el catalizador y se purga sucesivamente con nitrógeno e hidrógeno a temperatura ambiente durante 10 minutos. Luego, el reactor se calienta en atmósfera reductora (50 MPa) hasta 100°C y se bombean 10 mL de la mezcla de azúcares, siendo 10 minutos el tiempo de reacción. Se considera $t = 0$ cuando la mezcla de reacción alcanza los 100°C y se termina de bombear el volumen de la mezcla líquida. La velocidad de agitación es de 1400 rpm. Cuando se alcanza el tiempo de reacción final, el reactor y su contenido se enfría usando un baño de hielo para detener rápidamente la reacción. Luego, la mezcla se separa por filtración a vacío y la solución sobrenadante se filtra previo al análisis por cromatografía líquida de alta resolución

(HPLC).

Las columnas utilizadas para HPLC fueron Shodex SH-1011 a 50°C , empleando ácido sulfúrico (0,01 N) como fase móvil con una velocidad de $0,8 \text{ cm}^3/\text{min}$. Se utilizó detector UV para separar 5-HMF (254 nm) y furfural (260 nm). Además, se utilizó la columna SUPELCO Gel Pb con agua como fase móvil a 85°C para separar los azúcares (glucosa, xilosa, arabinosa). Por último, se empleó la columna Shodex SC-1211, a 90°C con acetonitrilo/agua (35/65) como fase móvil para detectar los alcoholes correspondientes: xilitol, arabitol y sorbitol. En estos dos últimos casos, se empleó el detector IR 2414 de Waters.

Las conversiones de glucosa, arabinosa y xilosa se calcularon considerando las concentraciones iniciales y finales de cada compuesto:

$$X_{gluc}\% = \left(\frac{gluc^o - gluc^f}{gluc^o} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

$$X_{arab}\% = \left(\frac{arab^o - arab^f}{arab^o} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

$$X_{xil}\% = \left(\frac{xil^o - xil^f}{xil^o} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 3}$$

Además, se determinaron las producciones de los alcoholes respectivos de la siguiente manera:

$$Y_{sorbitol}\% = \left(\frac{sorbitol^f}{gluc^o} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 4}$$

$$Y_{xilitol}\% = \left(\frac{xilitol^f}{xil^o} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 5}$$

$$Y_{arabitol}\% = \left(\frac{arabitol^f}{arab^o} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 6}$$

De este modo, la selectividad hacia los alcoholes se estimó haciendo el cociente entre la conversión y el rendimiento obtenido.

3. Resultados y discusión

Propiedades químicas, estructurales y texturales de los catalizadores.

La Figura 2A presenta las isotermas de adsorción y desorción de N_2 a -196°C obtenidas para los catalizadores calcinados. La Tabla 1 presenta las propiedades químicas y texturales obtenidas. Se observa que todas las muestras presentan una isoterma tipo IV según la nomenclatura IUPAC [9]. Este tipo de isotermas es característica de los materiales mesoporosos. El área superficial obtenida para el soporte MCM48 fue de $1099 \text{ m}^2/\text{g}$, con un volumen de poro de $0,899 \text{ cm}^3/\text{g}$, con una distribución de tamaño de poro estrecha que oscila entre 2,5 y 5 nm (Figura 2B). Al incorporar Ru y/o Zr al soporte MCM48 la disminución del área superficial varía entre 13,3 y 22,3 %.

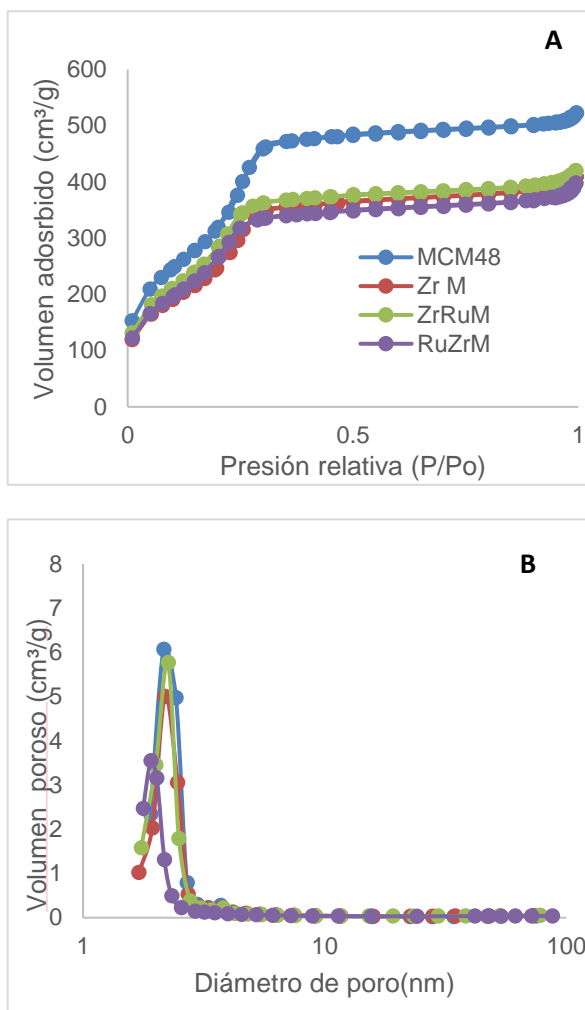


Figura 2. (A) Isothermas de adsorción/desorción de N₂ y (B) Distribución de tamaño de poros.

Tabla 1. Propiedades químicas y texturales de los catalizadores calcinados.

| Muestras | %Ru | %Zr | S _{BET} ^a | V _p ^b |
|----------|------|------|-------------------------------|-----------------------------|
| MCM48 | - | - | 1099 | 0,899 |
| RuM | 1,98 | - | 953 | 0,710 |
| ZrM | - | 4,77 | 854 | 0,634 |
| RuZrM | 2,08 | 4,81 | 883 | 0,616 |
| ZrRuM | 1,96 | 4,59 | 948 | 0,650 |

^a Superficie específica, m²/g; ^b Volumen de poro, cm³/g

La Figura 3A presenta los difractogramas obtenidos por SAXS en la región de 2θ entre 1 y 10°. Esta técnica se aplica habitualmente para determinar la disposición regular de los poros, la cual produce reflexiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos de difracción.

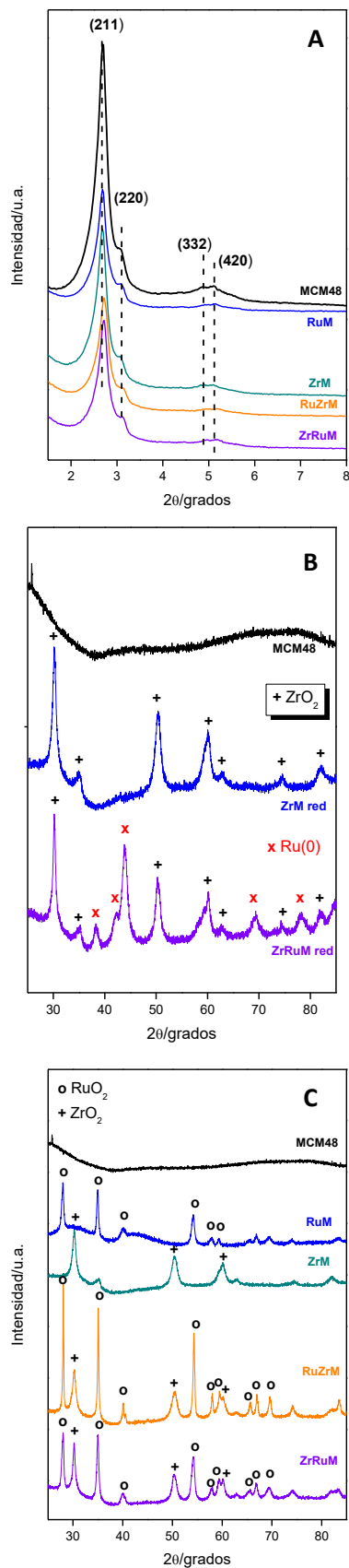


Figura 3. (A) SAXS y DRX de los catalizadores mesoporosos (B) calcinados y (C) reducidos.

El soporte MCM48 presenta difractogramas fácilmente identificables, debido al ordenamiento

tridimensional de sus canales, proporcionando reflexiones (h k l).

Las muestras RuM, RuZrM y ZrRuM calcinadas presentan picos de difracción principales en $2\theta = 28,5, 34,8, 40,5, 55,8$ grados asignados a diferentes planos de difracción de las especies RuO_2 [10] (Figura 3B). Una vez reducidas estas muestras a 200°C (Figura 3C), los difractogramas muestran la desaparición completa de estas señales, mientras que se observan picos en $2\theta = 38,38, 42,15, 44, 69,41$ y $78,39$ grados que corresponden a partículas de $\text{Ru}(0)$.

Hydrogenación catalítica de glucosa, arabinosa y xilosa

La Figura 4 presenta los resultados de la conversión de glucosa, arabinosa y xilosa empleando los catalizadores mesoporosos calcinados y reducidos en flujo de H_2 . Los resultados de la hidrogenación de la mezcla de azúcares han sido comparados con el catalizador Ru/C comercial.

Específicamente, los catalizadores mesoporosos presentan valores de conversión medios cercanos al 80%. El soporte MCM48 favorece la conversión selectiva de la glucosa frente a la xilosa y arabinosa. Esta tendencia se mantiene al incorporar rutenio sobre el sustrato mesoporoso. Sin embargo, al reducir el catalizador (RuM-R) en flujo de hidrógeno a 200°C , se observa un incremento de la conversión de todos los azúcares principalmente de la xilosa y arabinosa alcanzando valores del 90%.

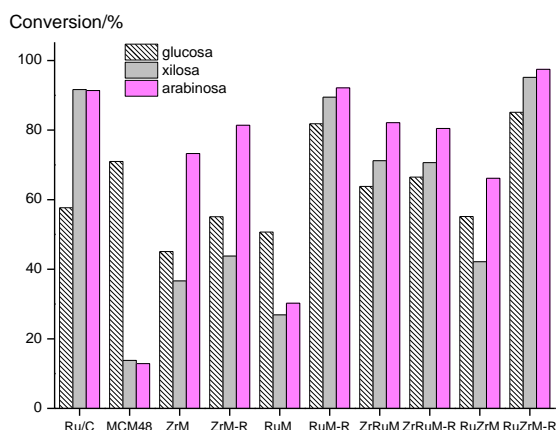


Figura 4. Conversión de glucosa, xilosa y arabinosa obtenida con los catalizadores sintetizados.

En cambio, el agregado de Zr a la estructura MCM48, manifiesta valores de conversión de

arabinosa cercanos al 70%, lo que indica que la zirconia promueve la conversión de azúcares C5. Al reducir la muestra (ZrM-R) la tendencia se mantiene aumentando los valores de conversión.

Al combinar ambos metales, el sólido RuZrM-R presentó los mejores valores de conversión, 98% de arabinosa, 96% xilosa y 85% de glucosa, similar al comportamiento catalítico reportado por el catalizador comercial.

Tabla 2. Rendimientos de los alcoholes C5 y C6.

| Catalizador | Y_{C6} % | Y_{C5} % |
|--------------------|------------|------------|
| Ru/C | 43.2 | 70.7 |
| MCM48 | 54.9 | 23.6 |
| RuM | 39.3 | 45.5 |
| RuM-R ^a | 64.4 | 72.3 |
| ZrM | 35.3 | 42.7 |
| ZrM-R | 42.5 | 48.6 |
| RuZrM | 42.5 | 43.9 |
| RuZrM-R | 68.3 | 76.2 |
| ZrRuM | 51.0 | 59.0 |
| ZrRuM-R | 53.4 | 59.0 |

^a Catalizadores calcinados y reducidos en flujo de H_2 a 200°C .

La Tabla 2 presenta los valores de producción de alcoholes en términos de rendimiento obtenido de C6 y C5. El catalizador comercial Ru/C presenta una producción de alcoholes C5 y C6 de 70,7 y 43,2, respectivamente. El catalizador bimetalico RuZrM-R reducido previamente en flujo de H_2 a 200°C presentó una capacidad de producción de arabitol y xilitol (C5) de 76,2 % y de sorbitol (C6) de 68,3 %, lo cual indica un incremento respecto del catalizador comercial. Además se observa que la fase activa para la hidrogenación de los azúcares es el $\text{Ru}(0)$ y que el agregado de ZrO_2 no inhibe la actividad de hidrogenación del rutenio.

4. Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores mono y bimetalicos basados en Ru y/o ZrO_2 soportados en soportes mesoporosos del tipo MCM48. El contenido de Ru depositado fue cercano al 2%, mientras que se impregnó 5% de zirconia. Se obtuvieron materiales con área superficial y volumen de poro que oscila entre $1099\text{-}854\text{ m}^2/\text{g}$ y $0,899\text{-}0,616\text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Se obtuvo un ordenamiento mesoporoso que se mantiene luego de incorporar rutenio y/o zirconia, con una distribución de tamaño de poro estrecha. Mediante DRX se determinó la presencia de las fases RuO_2 y ZrO_2 en los catalizadores calcinados. Se detectó la presencia de partículas metálicas $\text{Ru}(0)$, al reducir

los catalizadores en flujo de H₂ a 200 °C.

Además, los catalizadores mesoporosos presentaron valores de conversión de glucosa, arabinosa y xilosa cercanos al 80%. El catalizador bimetalico RuZrM-R reducido presentó una capacidad de producción de arabitol y xilitol (C5) de 76,2 % y de sorbitol (C6) de 68,3 %, lo cual indica un incremento respecto del catalizador comercial.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Gobierno Vasco (IT1069-16), al MINECO/FEDER (ENE2015-66975-C3-3-R y CTQ2015-73901-JIN), MINECO/CTQ2015-64892-R, ANCPyT (PICT 2014-2445/PICT 2016-1767), CONICET (PIP 112-2013-01-00062) y al Campus de Excelencia Internacional CEI Triangular-E3.

6. Referencias

- [1] N. Rahimi, R. Karimzadeh, *Appl. Catal. A: Gen.* 398 (2011) 1-17.
- [2] A. Deneyer, T. Renders, J. Van Aelst, S. Van den Bosch, D. Gabriëls, B.F. Sels, *Curr. Op. Chem. Biol.* 29 (2015) 40-48.
- [3] H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Green Chem.* 15 (2013) 1740-1763.
- [4] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.* 12 (2010) 539-554.
- [5] S.K. Saxena, N. Viswanadham, *Appl. Mat. Today* 5 (2016) 25-32
- [6] G.E.G. Vieira, F. Rego, L.F. Texeira, *Energy Procedia* 136 (2017) 463-467.
- [7] W. Ma, B. Liu, X. Ji, X. Li, G. Chen, *Biomass and Bioenergy* 102 (2017) 463-467.
- [8] B. Op de Beek, M. Dusselier, J. Geboers, J. Holsbeek, E. Morré, S. Oswald, L. Giebeler, B.F. Sels, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 230-243.
- [9] S.G. Aspromonte, M.D. Mizrahi, E. Alonso-Sánchez, J.M. Ramallo-López, A.V. Boix, *Microp. Mesop. Mater.* 239 (2017) 147-157.
- [10] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Catal. Today* 172 (2011) 209-217.

ESTUDIO DE LA HIDRODEOXIGENACION SOBRE CATALIZADORES DE CARBUROS

E. Blanco^{a*}, C. Sepulveda^b, K. Cruces^b, J.L. García-Fierro^c, N. Escalona^a

^a Dpto. de Ingeniería química y bioprocesos/ Pontificia Universidad Católica, Santiago, Chile

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

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

*E-mail: elblanco@uc.cl

Resumen

En el presente trabajo se investigó la posibilidad de preparar nuevos catalizadores de carburos de metales de transición para la HDO de compuestos modelos derivados de la biomasa. Los metales (Mo, Re, Ru, Ni y Co) fueron impregnados sobre carbón activado y carburizados en condiciones de grafitización (mezcla H₂/C₂H₄ a 700°C). En el caso del Mo se comparó las propiedades obtenidas con un material carburizado con H₂ puro a 700°C. Los materiales fueron caracterizados por DRX, fisisorción de N₂, quimisorción de CO y TPR-MS. Los resultados preliminares dan indicios de la formación de carburos junto con la formación de una fase metálica y/o oxidada. El estudio, de la conversión del guaiacol a 350°C y 5.0 MPa mostró que el producto mayoritario obtenido en todos los casos es el fenol con una selectividad máxima de 81% en el caso del Mo a 30% de conversión. Los catalizadores de Ni y Co se mostraron más hidrogenantes, cuando el Re mostró poder formar en benceno (10%) a 30% de conversión. El estudio complementario de la conversión del anisol mostró que la vía mayoritaria de conversión sobre estos materiales es la demetoxilación (DMO).

Palabras clave: Carburos, HDO, guaiacol, anisol.

Abstract

In the present work, the possibility to prepare new supported carbides catalysts for the HDO of biomass-derived molecules was investigated. Several metal (Mo, Re, Ru, Ni y Co) were impregnated over activated carbon and carburized in graphitic condition (mixture of H₂/C₂H₄ at 700°C). In the case of Mo, the material obtained was compared with one obtained by carburization with pure H₂ flow at 700°C. Catalysts were characterized by XRD, N₂ physisorption, CO chemisorption and TPR-MS. Preliminary results shows some clues of carbides formation together with metallic and/or oxidized phase. The study of the conversion of guaiacol, shows in all the cases that the main product obtained is phenol, with a maximum of 81% at 30% conversion over Mo. Ni and Co-based catalyst, exhibit the highest hydrogenated properties while over the Re-based catalyst the highest selectivity in benzene was reached (10% at 30% conversion). The complementary study of the conversion of anisol indicate that the main conversion pathway for the HDO over this materials is the demetoxylation (DMO).

Keywords: Carbide, HDO, guaiacol, anisol.

1. Introducción

La rarefacción del petróleo convencional junto con el aumento continuo de la demanda en energía conduce a la necesidad de desarrollar la explotación de otros recursos. La explotación de los recursos no convencionales consiste en una alternativa atractiva a corto plazo, pero tiene un fuerte impacto negativo sobre el medio ambiente [1]. Por lo tanto, el desarrollo de la valorización de recursos renovable es imprescindible. Sin embargo, los compuestos derivados de la biomasa son altamente funcionalizados debido a su alto contenido en oxígeno y requieren una transformación química, como por ejemplo el proceso de hidrodeoxigenación (HDO). El estudio de la HDO sobre cargas reales es una tarea complicada por la presencia y formación de muchísimos compuestos, además de las numerosas reacciones que están en juego simultáneamente [2, 3]. Por lo tanto, las investigaciones se han centrado en estudiar la conversión de moléculas modelos, principalmente los monómeros fenólicos del bio-oil.

La HDO ha sido intensamente estudiada en las pasadas décadas [4, 5]. Recientes trabajos se centraron en el estudio de fosfuros, nitruros y carburos de metales de transición para la HDO [6-14]. Estos sistemas se mostraron prometedores además en el caso de carburos se ha mostrado la posibilidad de tunear sus propiedades catalíticas en función de su método de preparación [14]. En la literatura solo se han reportado estudios sobre carburos de molibdeno y tungsteno [8, 12, 14-19]. Por otro lado, en condiciones de grafitización se pueden lograr la formación de otros carburos estables y metaestables [20]. Por lo tanto, en el presente trabajo se propone estudiar la HDO sobre distintos carburos de metales de transición.

2. Experimental

El carbón activado (AC) usado fue proporcionado por Petrochil S.A de tipo CO-850. Previo uso, fue tamizado (partículas <150 μm) y secado por 2h a 110°C.

Los catalizadores de carburos fueron preparados por impregnación del precursor metálico sobre el AC antes de ser carburizados. Dos métodos de carburización fueron investigados, la reducción carbotermal con hidrógeno (CHR) y la reducción con temperatura programada (TPR). En el caso de la CHR, el catalizador fue reducido por 1h30 a 700°C (5°C/min) bajo flujo de H_2 (100 mL/min), cuando en el caso de la TPR, una mezcla de $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2$ (30:70) se usó. En ambos casos, después de la carburización, los catalizadores son pasivados por 1h con un flujo de 1% O_2/N_2 (30 mL/min) a

temperatura ambiente ya que los carburos son muy oxofílicos [21]. Se estudiaron 5 metales distintos, el Mo, Re, Ni, Co y Ru. La cantidad de metal impregnada sobre es calculada de manera a tener la misma cantidad de moles tomando como referencia el molibdeno impregnado con 5 % másico, *ca.* 10% en el caso de Re, 5% para Ru y 3% para Ni y Co. Se etiquetarán los catalizadores con el metal impregnado y el tipo de carbonización realizada.

Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) para determinar el tipo de estructura formada. El 3Flex (micromeritics) se usó para medir las propiedades texturales mediante la fisisorción de N_2 , la cantidad de sitios activos por quimisorción por pulsos de CO así como la reducibilidad de los catalizadores por TPR seguido por masa. En el caso de la fisisorción de N_2 , el catalizador fue desgasificado 4h a 300°C. Para la quimisorción de CO, el catalizador es previamente reducido a 450°C (10°C/min) 1h con H_2 (40mL/min). Finalmente, para el TPR-MS se usó una mezcla 10% H_2 -Ar a 100 mL/min. Se colocó antes de la llegada al TCD una trampa compuesta de alcohol isopropílico con nitrógeno líquido para condensar el agua formada.

Las propiedades catalíticas de los catalizadores en la reacción de HDO fueron realizada en un reactor cerrado Parr N°4590 de 100 mL con agitación, equipado con un toma muestra. Se usó el guaiacol como molécula modelo. Típicamente, el reactor es cargado con 200 mg de catalizador, 1.7 g de guaiacol, 32 g de solvente (*n*-dodecano) y 700 μL de estándar interno (*n*-hexadecano). El reactor es purgado con N_2 y es cerrado para calentar la mezcla hasta 350°C. Una primera muestra es tomada correspondiente al tiempo 0 antes de añadir 5.0 MPa de H_2 . La reacción es de 4h y las muestras fueron tomadas a los siguientes tiempos: 10, 20, 30, 90, 120, 180, 240 min. Los productos de análisis fueron cuantificados con un GC-FID (GC-2010 Plus Shimadzu) equipado con una columna Elite-1(30 m x 0.53 mm x 3 μm).

3. Resultados y discusión

Los DRX de los catalizadores así como el de soporte están presentados en la Figura 1. Se observa que el soporte de carbón activado es amorfo. La impregnación de Mo seguido por una carbonización según el método CHR conduce a la formación de la fase $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (PDF #071-0242) y MoO_3 (PDF #035-0609), también se puede observar una banda a 44° lo que puede ser atribuida a la formación de oxocarburo MoO_xC_y según reportado por Hanif *et al.* [22]. El método de carburización por TPR condujo a la formación de partículas menos cristalinas ya que solo se observó bandas anchas y poco intensas. Se pudo identificar

la formación de la fase β -Mo₂C y de Mo metálico (PDF #042-1120). En el caso de Re-TPR se pudo observar la formación de renio metálico (PDF #087-0599) y óxido de renio (PDF #051-1335) pero no se observó ninguna formación de carburos. Sin embargo en esas condiciones, se han reportado la formación de ReC [20] por lo que otros métodos de caracterización son necesarios. En el caso de Ni-TPR y Co-TPR la banda a 26° pudo ser atribuida a la formación de nanotubos de carbón (PDF #026-1077) y las bandas observadas a 45.5°, 51.9°, 76.5° pueden ser atribuidas o bien a níquel/cobalto metálico (PDF #065-2865/01-1254) o bien a carburo de níquel/cobalto, Ni₃C/Co₃C (PDF #014-0020/089-2866). Finalmente en el caso de Ru-TPR solo se pudo identificar la formación de rutenio metálico (PDF #065-7645). El análisis DRX nos confirma la formación de carburos únicamente en el caso de Mo-CHR y TPR por lo que se precisa de más caracterizaciones para afirmar la formación de carburos *via* el método de TPR.

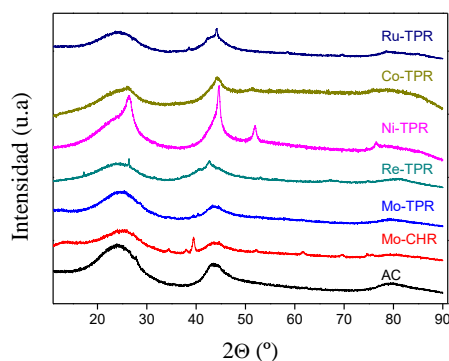


Figura 1. Difractogramas de los catalizadores preparados

Las propiedades texturales fueron medidas por fisiorción de N₂. Típicamente las isothermas obtenidas son de tipo I correspondiente a materiales microporosos. A partir de ese isoterma se calcularon la superficie específica usando el método BET y el volumen total de poro. Los resultados observados se presentan en la Tabla 1.

En esta Tabla se observa una disminución de la superficie específica después de la impregnación/carbonización del soporte, lo que es coherente ya que la impregnación puede generar un bloqueo de poros en el soporte. En el caso del oxcarburo de Mo, el tipo de carburización (CHR vs TPR) afecta de la misma manera el soporte ya que se observan superficies y Vp similares. Similar comportamiento también fue observado para los sistemas de Re y Ru preparado por el método TPR. En el caso del Ni-TPR, se observa un aumento significativo del volumen poroso lo que se puede explicar por la formación de nanotubos de carbón, como fue observado por DRX previamente. El Co-TPR es el catalizador que presenta la menor

superficie específica, pero un volumen de poro total similar a los demás.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores

| Catalizador | S _{BET} (m ² /g) | Vp (mL/g) | CO ^a (nmol/m ²) |
|-------------|--------------------------------------|-----------|--|
| AC | 907 | 0.42 | - |
| Mo-CHR | 728 | 0.34 | 20.80 |
| Mo-TPR | 727 | 0.37 | 1.30 |
| Re-TPR | 670 | 0.32 | 2.60 |
| Ni-TPR | 611 | 0.5 | 0.01 |
| Co-TPR | 567 | 0.33 | 2.48 |
| Ru-TPR | 666 | 0.32 | 11.5 |

^a Cantidad de CO quimisorbida

Los perfiles de TPR-MS obtenido por cada catalizador están presentado en la Figura 2. Se siguió la evolución de los fragmentos de masa m/z 18, 28, 44 correspondiente a H₂O, CO y CO₂ respectivamente. Sin embargo, no se detectó agua, sugiriendo que el agua formado quedó atrapada en la trampa.

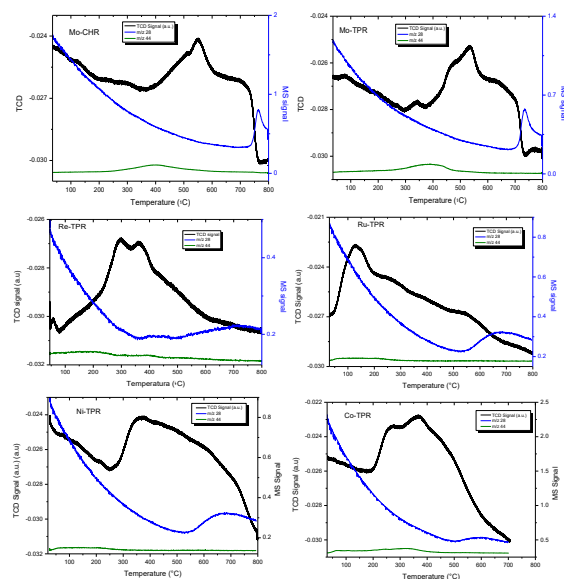


Figura 2. Perfil TPR-MS obtenido para los catalizadores pasivados

Esta Figura muestra que en todos los casos, se registra la formación de CO₂ a bajas temperaturas lo que se puede atribuir a la reducción de algunos compuestos oxigenados procedentes del soporte. Además, se puede apreciar la formación de CO entre 500°C-700°C en todos los catalizadores. Según la literatura, en el caso de Mo₂C, el CO puede ser generado mediante dos reacciones [23]:



quimisorción de CO (Tabla 1), indicando que Mo-CHR presenta más sitios activos. Sin embargo, las conversiones obtenidas después de 4h de reacción fueron similares, sugiriendo que los sitios activos en el catalizador Mo-TPR se activaron a lo largo de la reacción.

La comparación de los catalizadores a conversiones similares muestra que en todos los casos, el producto mayoritario observado es el fenol con una selectividad entre 40-81%, lo que está en acuerdo con los resultados ya reportados sobre Mo₂C [12, 13, 26]. El Ru-TPR presenta la selectividad en fenol la más baja pero presenta una selectividad a ciclohexanol de 28%, que puede ser obtenida mediante la hidrogenación (HYD) del fenol.

El segundo producto mayoritario, excepto en el caso de Ru-TPR, fue el *o*-cresol obtenida por la alquilación del fenol (ALK) y/o la transalquilación (TRA) del anisol y su selectividad varió entre 8-13%. Por otro lado, el benceno que puede ser obtenido a través de la desoxigenación directa (DDO) del fenol o la DMO del anisol, solo fue obtenido para el caso de Mo-CHR, Mo-TPR, Re-TPR y Ru-TPR.

Los catalizadores de Ni-TPR y Co-TPR condujeron a la formación de productos secundarios más hidrogenados como el ciclohexano y ciclohexanol, lo que es coherente con los resultados reportados sobre fases metálicas [27].

El catalizador Ru-TPR, es el que presenta la distribución de productos más distintas en comparación a los demás catalizadores. Este catalizador no fue activo para la TRA/ALK pero si para la HYD y es el único que presentó la formación de catecol, lo que es coherente con los resultados reportados sobre Ru metálico [28].

Los resultados observados en el caso de Re-TPR son coherentes con los reportados en la literatura sobre ReO_x, en termino de producto mayoritario observado [24]. Sin embargo, nunca se reportó la formación de cresol a partir de guaiacol sobre esos tipos de catalizadores pero si en el caso de Re metálico [29], no obstante, en presencia de Re metálico también se debería presenciar la formación de catecol.

Los dos productos mayoritarios (fenol y cresol) pueden ser obtenidos vía distintas rutas. El fenol puede ser obtenido vía, la DMO directa del guaiacol, la hidrogenólisis (HYL) del guaiacol en anisol seguido por la DME o por la DME de guaiacol en catecol seguido por la HYL (Figura 3). El cresol, puede ser obtenido por la TRA del anisol

o vía metilación del fenol. El anisol podría ser el principal intermediario por lo que en el caso de Mo-CHR, Mo-TPR, Re-TPR y Ru-TPR, se investigó la conversión del anisol. Los resultados obtenidos son presentados en la Figura 5.

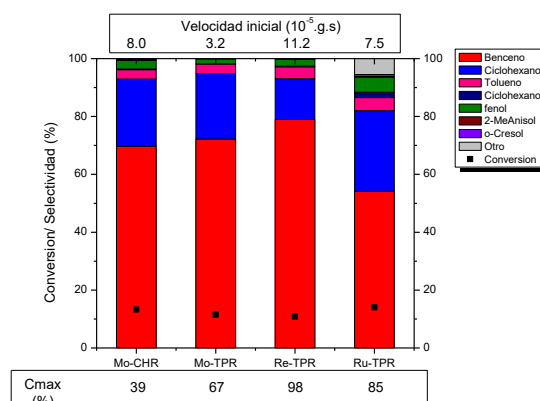


Figura 5. Velocidad inicial de conversión, distribución de productos a conversiones similar (11-13%) de conversión del anisol a 350°C, 5.0 MPa y la conversión obtenida después de 3h30 (Cmax).

Comparando con las velocidades iniciales obtenidas en el caso de la conversión del guaiacol, se puede observar que el anisol es una molécula más reactiva ya que las velocidades obtenidas son mucho más altas, lo que podría explicar las selectividades bajas en anisol en el caso de la conversión del guaiacol.

El Mo-CHR presenta una velocidad inicial mucha más alta que Mo-TPR, al igual que en el caso de la conversión de guaiacol. Sin embargo, después de 3h30 de reacción, el Mo-TPR llegó a una conversión del anisol dos veces más alta que el Mo-CHR. De acuerdo a los perfiles de TPR (Figure 3), el Mo-TPR presentó una banda de reducción a 350°C, mientras que el Mo-CHR presentó esa misma banda a 300°C. Esta diferencia de temperatura sugiere que a la temperatura de reacción (350°C) el catalizador Mo-CHR presentó más sitios activos para la conversión de anisol. Mientras que, en el caso del Mo-TPR, los sitios activos comienzan a formarse durante la reacción catalítica. También, se observa que los catalizadores Mo-TPR y Mo-CHR presentaron similar distribución de productos. Este resultado sugiere que los sitios activos, en ambos catalizadores, son similares y no estarían dependiendo del tipo de carburización.

Por otro lado, el producto mayoritario observado en todos los casos fue el benceno, sugiriendo que la vía mayoritaria de conversión del anisol es la DMO directa. Seguido por el ciclohexano, obtenido por la HYD del benceno. La baja

selectividad a fenol sugiere que estos sistemas son poco aptos para la HYL del anisol. También, la formación de tolueno pudo ser obtenida mediante la vía de TRA del anisol en cresol, seguido por DDO a tolueno o bien vía la metilación del benceno. Para el catalizador Re-TPR, este presentó la menor hidrogenación (menor formación de ciclohexano), similar tendencia fue observada previamente en la conversión del guaiacol. Por el contrario, el catalizador de Ru-TPR presentó la mayor formación de productos hidrogenados. Este comportamiento fue atribuido a la formación de la fase metálica de Ru, la cual es formada a baja temperatura, tal como fue observada por TPR.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se compararon dos métodos de carburización para el caso del molibdeno y se investigó la preparación de nuevos catalizadores de carburos de metales de transición para la conversión de derivados de la biomasa. Los resultados preliminares mostraron que el método de carburización tiene un efecto importante sobre la formación y la estabilidad de la fase activa. En el caso de la preparación de nuevo catalizadores de carburo, las caracterizaciones mostraron indicios de formación de dicha fase carburizada, junto con la formación de la fase metálica y oxidada. Sin embargo, otras caracterizaciones son necesarias para poder determinar la formación de estas fases. El estudio de la conversión del guaiacol y del anisol mostró que sobre estos sistemas la reacción de DMO es mayoritaria. El estudio de otros modelos es necesario para poder concluir sobre las vías de conversión secundarias.

5. Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico de CONICYT, proyecto Fondecyt n° 3170072, el proyecto basal PFB-27 y Fondecyt n° EQM160070.

6. Referencias

[1] A. Corma, *Chem. Rev.* 114 (2014) 1545.
 [2] M. Patel, A. Kumar, *Renew. Sus. Energ. Rew.* 58 (2016) 1293.
 [3] L. Spadaro, A. Palella, F. Frusteri, F. Arena, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 14507.
 [4] M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard, T. Nimmanwudipong, B.C. Gates, M.R. Rahimpour, *Energy. Environ. Sci.* 7 (2014) 103.
 [5] J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* 110 (2010) 3552.
 [6] S. Boullousa-Eiras, R. Lødeng, H. Bergem, M. Stocker, L. Hannevold, E.A. Blekkan, *Catalysis* 26 (2014) 29.
 [7] I.T. Ghampson, C. Sepúlveda, R. Garcia, B.G. Frederick, M.C. Wheeler, N. Escalona, W.J.

DeSisto, *Appl. Catal., A* 413–414 (2012) 78.
 [8] S. Ramanathan, S.T. Oyama, *The Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 16365.
 [9] S. Ted Oyama, T. Onkawa, A. Takagaki, R. Kikuchi, S. Hosokai, Y. Suzuki, K.K. Bando, *Top. Catal.* 58 (2015) 201.
 [10] S.-K. Wu, P.-C. Lai, Y.-C. Lin, *Catal. Lett.* 144 (2014) 878.
 [11] H.Y. Zhao, D. Li, P. Bui, S.T. Oyama, *Appl. Catal., A* 391 (2011) 305.
 [12] A.L. Jongerius, R.W. Gosselink, J. Dijkstra, J.H. Bitter, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, *ChemCatChem* 5 (2013) 2964.
 [13] E. Santillan-Jimenez, M. Perdu, R. Pace, T. Morgan, M. Crocker, *Catalysts (2073-4344)* 5 (2015) 424.
 [14] M.M. Sullivan, C.-J. Chen, A. Bhan, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 602.
 [15] S. Boullousa-Eiras, R. Lødeng, H. Bergem, M. Stöcker, L. Hannevold, E.A. Blekkan, *Catal. Today* 223 (2014) 44.
 [16] J.-S. Choi, A.H. Zacher, H. Wang, M.V. Olarte, B.L. Armstrong, H.M. Meyer, I.I. Soykal, V. Schwartz, *Energy & Fuels* 30 (2016) 5016.
 [17] Y.B. Huang, M.Y. Chen, L. Yan, Q.X. Guo, Y. Fu, *ChemSusChem* 7 (2014) 1068.
 [18] W.-S. Lee, Z. Wang, R.J. Wu, A. Bhan, *J. Catal.* 319 (2014) 44.
 [19] K. Xiong, W.-S. Lee, A. Bhan, J.G. Chen, *ChemSusChem* 7 (2014) 2146.
 [20] Y. Qi, C. Meng, X. Xu, B. Deng, N. Han, M. Liu, M. Hong, Y. Ning, K. Liu, J. Zhao, Q. Fu, Y. Li, Y. Zhang, Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 17574.
 [21] M.M. Sullivan, J.T. Held, A. Bhan, *J. Catal.* 326 (2015) 82.
 [22] A. Hanif, T. Xiao, A.P.E. York, J. Sloan, M.L.H. Green, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1009.
 [23] C. Liang, P. Ying, C. Li, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3148.
 [24] K. Leiva, R. Garcia, C. Sepulveda, D. Laurenti, C. Geantet, M. Vrinat, J.L. Garcia-Fierro, N. Escalona, *Catal. Today* 296 (2017) 228.
 [25] B.F. Machado, M. Oubenali, M. Rosa Axet, T. Trang Nguyen, M. Tunckol, M. Girleanu, O. Ersen, I.C. Gerber, P. Serp, *J. Catal.* 309 (2014) 185.
 [26] R. Ma, K. Cui, L. Yang, X. Ma, Y. Li, *Chem. Commun.* 51 (2015) 10299.
 [27] M.V. Bykova, D.Y. Ermakov, V.V. Kaichev, O.A. Bulavchenko, A.A. Saraev, M.Y. Lebedev, V.A. Yakovlev, *Appl. Catal., B* 113-114 (2012) 296.
 [28] S. Boonyasuwat, T. Omotoso, D.E. Resasco, S.P. Crossley, *Catal. Lett.* 143 (2013) 783.
 [29] C. Alvarez, K. Cruces, R. Garcia, C. Sepulveda, J.L.G. Fierro, I.T. Ghampson, N. Escalona, *Appl. Catal., A* 547 (2017) 256.

ESTUDIO DE LA ACETILACIÓN DE GLICEROL CON ÁCIDO ACÉTICO. CINÉTICA Y SELECTIVIDAD CON DIFERENTES CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS

Hernán Decolatti^{a,b*}, Erika de Oliveira Jardim^b, Noemí Linares Pérez^b, Carlos Querini^a, Javier García Martínez^b

^a Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) – CONICET, Santa Fe. Argentina.

^b Laboratorio de Nanotecnología Molecular, Departamento de Química Inorgánica – Universidad de Alicante, Alicante. España.

*E-mail: herdeco@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se estudió la cinética y la selectividad a diacetina (DA) y triacetina (TA) en la acetilación de glicerol con ácido acético. Se analizó la reacción en ausencia de catalizador (autocatalítica) y con diferentes catalizadores sólidos, Amberlita 15 y dos zeolitas NH₄-Y/CBV300 y USY/CBV720. Los ensayos fueron llevados a cabo en un reactor discontinuo a 120 °C con una relación molar ácido acético/glicerol de 12:1, para considerar en el estudio cinético, reacciones consecutivas de pseudoprimer orden. La Amberlita 15 ha sido reportada como uno de los sólidos más eficientes en esta reacción. Su gran actividad se debe en mayor parte a su alta cantidad de sitios ácidos, 4,7 mmol/g. Con el objetivo de comparar dicho sólido con zeolitas de menor acidez, 0,940 y 0,190 mmol/g para CBV300 y CBV720 respectivamente, se utilizaron masas de catalizador equivalentes para obtener la misma cantidad de sitios ácidos por gramo de glicerol. Los ensayos cinéticos demostraron, en comparación con la autocatalítica, una importante mejora en las constantes cinéticas con Amberlita 15 y USY, mientras que la mejora fue menos marcada para la zeolita CBV300. Tanto la cinética como la selectividad están influenciadas no sólo por la cantidad de sitios ácidos sino también por su accesibilidad.

Palabras clave: Acetilación de glicerol, constantes cinéticas, acidez y accesibilidad.

Abstract

The kinetics and selectivity to diacetin (DA) and triacetin (TA) during the glycerol acetylation with acetic acid were studied. The reaction was analyzed in absence of a catalyst (autocatalytic test) and with different acidic solid catalysts, Amberlite 15 and both NH₄-Y/CBV300 and USY/CBV720 zeolites. The catalytic tests were carried out in a batch reactor at 120 °C with an acetic acid /glycerol molar ratio of 12:1, to be able to consider, in the kinetic study, consecutive reactions of pseudo first order. Amberlite 15 has already been reported as one of the most efficient solids in this reaction. Its highest activity is mainly due to its high acid sites density, 4.7 mmol/g. In order to compare this catalyst with zeolites of lower acidity, 0.940 and 0.190 mmol/g for CBV300 and CBV720 respectively, equivalent catalyst amounts were used to obtain the same number of acid sites per gram of glycerol. The kinetic tests showed a significant improvement of the kinetic constants of the reaction with Amberlite 15 and USY, while the improvement was less marked for the CBV300 zeolite. Both the kinetics and the selectivity are influenced by the number of sites as well as their accessibility.

Keywords: Glycerol acetylation, kinetics constants, acidity and accesibility.

1. Introducción

El biodiesel es uno de los combustibles alternativos que más desarrollo ha presentado en los últimos años a nivel mundial. El mismo puede ser dosificado en mezclas con el diesel convencional o bien utilizado al 100%. La implementación del uso de dicho combustible conduce a ventajas asociadas no sólo a su menor impacto ambiental (menor emisión de CO₂), sino que además se produce a partir de materias primas renovables, como aceites vegetales procedentes de diversos cultivos, mediante una transesterificación de sus triglicéridos con metanol, en presencia de un catalizador básico. Como resultado de dicho proceso también se obtiene glicerol en cantidades significativas, alrededor del 10% del volumen total de biodiesel producido [1].

Por lo tanto, una consecuencia directa del incremento en la producción y la demanda de este biocombustible es la acumulación de glicerol en los mercados, lo que está ocasionando un notable descenso de su precio, y afectando la economía global del proceso productivo de biodiesel. Teniendo en cuenta además, que el glicerol generado contiene impurezas propias de dicho proceso productivo, como ser metanol, jabones y agua, el precio de mercado es muy inferior al precio del glicerol refinado, 0,044 USD/kg y 0,85 USD/kg, respectivamente. Este escenario plantea el desafío de encontrar métodos alternativos para obtener productos de mayor valor agregado. Una opción interesante es producir a partir del glicerol, aditivos como la diacetina (DA) y triacetina (TA) que entre varias y diversas aplicaciones [2], se pueden utilizar para mejorar la viscosidad y comportamiento a bajas temperaturas del combustible de petróleo y del biodiesel [3, 4]. En ese sentido resulta de particular interés la acetilación de glicerol con ácido acético. Dicha reacción permite obtener mono, di y triacetina (MA, DA y TA), Figura 1.

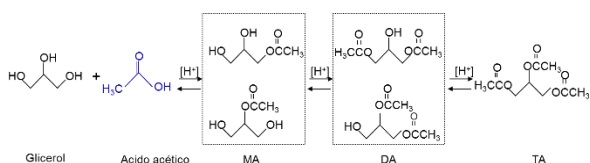


Figura 1. Esquema de reacción.

La misma puede llevarse a cabo en condiciones moderadas de temperatura utilizando ácidos minerales como catalizadores [5]. Sin embargo, existen muchas desventajas como ser la toxicidad, el carácter corrosivo y la difícil separación del catalizador homogéneo, que hacen conveniente el uso de materiales sólidos ácidos.

El mecanismo de reacción implica el ataque nucleofílico del par de electrones del oxhidrilo del glicerol al grupo carbonilo del ácido acético protonado, formándose MA, que posteriormente reacciona con ácido acético para dar DA, TA y agua como productos de la reacción [6]. Estas reacciones son reversibles y controladas por el equilibrio termodinámico, por lo que desarrollar catalizadores sólidos ácidos que permitan obtener conversiones elevadas de glicerol y los ésteres con mayor grado de acetilación DA y TA como productos principales, representa un importante desafío.

En este trabajo se evaluaron las tres constantes cinéticas de las tres reacciones consecutivas para la formación de monoacetina, k₁; diacetina, k₂; y triacetina, k₃. Se estudió el comportamiento de la reacción autocatalítica (sin catalizador) y el de diversos sólidos en idénticas condiciones de reacción, analizando el efecto de la diferente accesibilidad de los sitios catalíticos. Los materiales ensayados son por un lado dos zeolitas de distinta relación Si/Al y misma estructura (FAU); NH₄-Y/CBV300 (Si/Al: 2,5) y USY/CBV720 (Si/Al: 15). Por otro lado, se presentan resultados comparativos con una resina comercial Amberlita 15 (A15) seca. Los resultados de actividad y selectividad de los catalizadores se correlacionan con las propiedades ácidas y texturales determinadas por diferentes técnicas de caracterización.

2. Experimental

2.1 Materiales:

En este trabajo se utilizaron las siguientes zeolitas comerciales: USY CBV720 (Zeolyst ®), NH₄Y CBV300 (Zeolyst ®) y una resina comercial Amberlyst 15 (Sigma-Aldrich). Para los ensayos catalíticos se utilizó glicerol (Sigma-Aldrich, > 99,0%) y ácido acético glacial (Sigma-Aldrich, > 99,8%).

2.2 Técnicas de caracterización:

Para la caracterización de los materiales se realizaron experimentos de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C, microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y se determinó la acidez de los mismos mediante FTIR de piridina.

La superficie específica de las zeolitas utilizadas en este estudio se determinó aplicando la ecuación BET a los datos de las isotermas. Los mismos fueron obtenidos en los Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante (SSTTI-UA), con un

equipo Quantachrome AUTOSORB-6. Se utilizaron aproximadamente 100 mg de muestra que fueron previamente desgasificadas a 250 °C por 8 horas (CVB720 y CVB300).

La morfología y estructura de todos los materiales estudiados se investigó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes de TEM se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL, modelo JEM-1400 Plus, a 120 Kv. Está equipado con una cámara de adquisición de imágenes modelo GATAN marca ORIUS. Las muestras fueron suspendidas en etanol y se colocaron en rejillas de cobre de 300 mesh recubiertas con una película de carbono agujereado (*lacey carbon*). Las imágenes de SEM fueron obtenidas mediante el equipo Hitachi S-3000N. El equipo posee un detector de electrones secundarios centellador-fotomultiplicador con una resolución de 3,5 nm, un detector de electrones retrodispersados tipo semiconductor y un detector de rayos X tipo XFlash 3001 de Bruker, para microanálisis.

Para medir la acidez de los materiales descritos se realizaron espectros de FTIR tras la adsorción de piridina en dichas muestras. La piridina se adsorbe de forma selectiva en los distintos sitios, siendo posible distinguir entre ácidos tipo Brönsted y tipo Lewis ya que producen bandas de adsorción en el IR a longitudes de onda distintas. Se utilizó un espectrómetro Nicolet 5700FTIR (resolución de 4 cm⁻¹) con el software OMNIC.

2.3 Ensayos catalíticos

Las reacciones se llevaron a cabo a presión atmosférica en un balón de tres bocas de 250 ml, agitado y calefaccionado en baño de aceite mediante un plato calefactor comandado con una termocupla y un controlador PID (Figura 2).

La temperatura de reacción fue de 120 °C y se utilizó una columna condensadora para retornar el agua y acético evaporados. Se utilizaron relaciones molares de ácido acético/glicerol 12/1; 6/1 y 3/1.

Las zeolitas fueron calcinadas en mufla a 550 °C durante 5 hs previamente a su uso y la Amberlita seca se mantuvo en estufa a 80 °C para evitar la adsorción de humedad.

Los ensayos catalíticos fueron realizados en dos condiciones diferentes: i) a una misma relación masa de catalizador/g de glicerol alimentados (2 g/100 g de glicerol) y ii) a una misma relación de

sitios ácidos/g de glicerol alimentados ($9,5 \times 10^{-2}$ mmol/g glicerol). Las muestras fueron filtradas e inyectadas en un GC Shimadzu GC-2010 equipado con un detector FID, un *autosampler* AOC-20i y una columna BP20 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm).

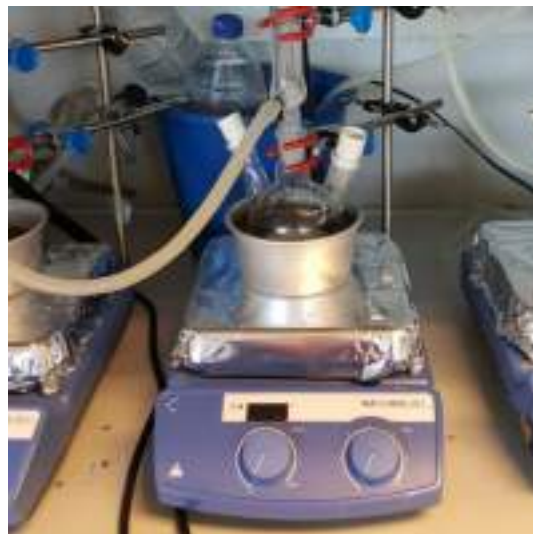


Figura 2. Equipamiento para evaluación catalítica

La conversión de glicerol y selectividad a los productos fueron calculadas con las siguientes ecuaciones:

Conversion de Glicerol (%) = (moles de glicerol convertidos / moles de glicerol iniciales) × 100

Selectividad (%) = (moles de glicerol convertidos a un producto / moles totales de glicerol convertido) × 100

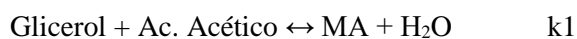
La actividad específica de los sitios ácidos para la conversión de glicerol, en las condiciones de reacción definidas, fue evaluada mediante el TOF(h⁻¹) a 30 minutos de reacción. Dicho valor se obtuvo dividiendo la cantidad de moles de glicerol convertidos por unidad de catalizador y de tiempo y por densidad de sitios ácidos.

TOF [h⁻¹] = [moles glicerol convertidos / (g cat * t [h] * mol H⁺ gcat⁻¹)]

2.4 Estudio cinético

Para la determinación de las tres constantes cinéticas de las reacciones consecutivas se evaluó la reacción a 120 °C, con una relación molar ácido acético/glicerol de 12 a 1 y a una misma relación de sitios ácidos/g de glicerol alimentados ($9,5 \times 10^{-2}$ mmol/g glicerol). Para derivar las expresiones de velocidad simplificadas se realizaron las siguientes simplificaciones:

- i) Resistencia a la transferencia de masa interna y externa y a la transferencia de calor interna despreciables (reacción superficial controlante).
- ii) Concentración de ácido acético constante (reacción de pseudo primer orden).
- iii) Etapas de adsorción y desorción, rápidas y en equilibrio.
- iv) Reacciones irreversibles.



Y las expresiones de velocidad correspondientes:

$$r_1 = k_1 * C_{gli} * C_{HAc}$$

$$r_2 = k_2 * C_{MA} * C_{HAc}$$

$$r_3 = k_3 * C_{DA} * C_{HAc}$$

$$r_{Gli} = -k_1 * C_{gli} * C_{HAc}$$

$$r_{MA} = k_1 * C_{gli} * C_{HAc} - k_2 * C_{MA} * C_{HAc}$$

$$r_{DA} = k_2 * C_{MA} * C_{HAc} - k_3 * C_{DA} * C_{HAc}$$

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de sólidos

La Figura 3 muestra las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C, para las zeolitas CBV300 y CBV720. Como se puede apreciar, ambas isotermas presentan una adsorción de nitrógeno a baja presión relativa (P/P₀), correspondiente a una isoterma del Tipo I, característica de materiales microporosos.

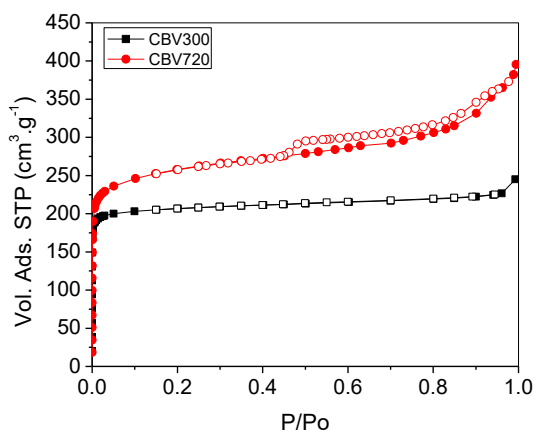


Figura 3. Isotermas de N₂.

El ciclo de histéresis H4 apenas visible en la CBV300 es también un signo de microporosidad para este tipo de isoterma de adsorción [7]. Es interesante observar en la muestra CBV720, que además de la presencia de microporos, la isoterma muestra una contribución importante a presiones relativas entre 0,80 y 0,95 debido a la presencia de

mesoporos grandes producidos durante el proceso de tratamiento con vapor de agua a alta temperatura realizado por el proveedor. Además, a presiones relativas mayores hay un consumo adicional en ambos materiales debido a la condensación interpartícula. A partir de las correspondientes isotermas de adsorción de N₂, se calcularon los parámetros texturales que se muestran en la Tabla 1.

En dicha tabla se ha incluido el área superficial BET para la muestra Amberlita 15 obtenido de bibliografía. Se debe resaltar que la acidez de esta resina de intercambio es mucho mayor a la observada para ambas zeolitas.

Tabla 1. Propiedades texturales y acidez de los materiales.

| | S _{BET} (m ² /g) | V _{micro} (cm ³ /g) | V _{meso} (cm ³ /g) | D _p (nm) | Acidez (mmol/g) |
|--------|---|--|---|------------------------|--------------------|
| A15* | 53 | - | - | 30 | 4,7 |
| CBV300 | 828 | 0,31 | 0,02 | 1,17 | 0,94** |
| CBV720 | 988 | 0,31 | 0,21 | 1,22 | 0,19 |

* Datos del fabricante y reportados en [8]

** Datos reportados en [9]

Por otra parte con el objetivo de estudiar la morfología de los sólidos, se realizaron micrografías TEM de ambas zeolitas y SEM de la Amberlita, Figuras 4 y 5.

Las imágenes TEM de la zeolita USY, Figura 4a, muestra la presencia de los mesoporos debido al hidrotratamiento, en coincidencia con su isoterma de adsorción de N₂. Dichos mesoporos no están presentes en la zeolita CBV300, Figura 4b. Por otra parte, mediante SEM fue posible observar la Amberlita que consiste de partículas esféricas de entre 300 y 800 μm, Figura 4c. Para poner de manifiesto las diferencias entre ambas zeolitas, en la Figura 5 se muestran las micrografías TEM de las muestras microtomadas.

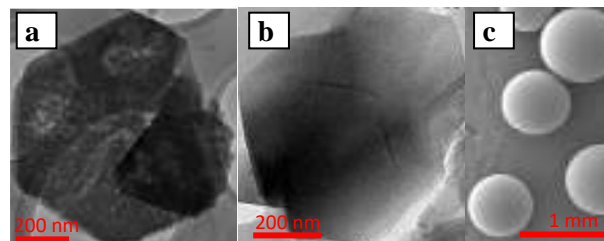


Figura 4. Micrografías TEM, a) CBV720 y b) CBV300; y SEM c) A15.

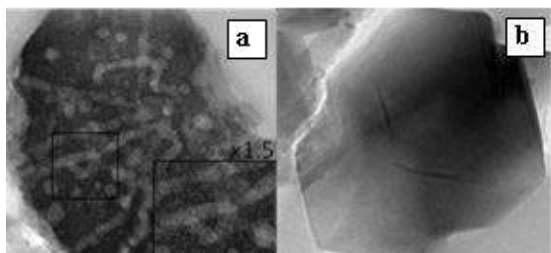


Figura 5. Micrografías TEM de muestras microtomadas. a) CBV720 y b) CBV300.

3.2 Reacción autocatalítica:

Las primeras reacciones realizadas tuvieron como objetivo cuantificar los niveles de conversión y selectividad obtenidos cuando se llevó a cabo la reacción sin la presencia de catalizador (autocatalítica). En este caso, es el mismo ácido acético el que provee el protón necesario para que la acetilación ocurra. Se realizaron tres experiencias con relación molar HAC/Gli = 3/1; 6/1 y 12/1, cuantificándose la conversión de glicerina (Figura 6, Tabla 2) y las selectividades a MA, DA y TA, Figuras 7a, b y c.

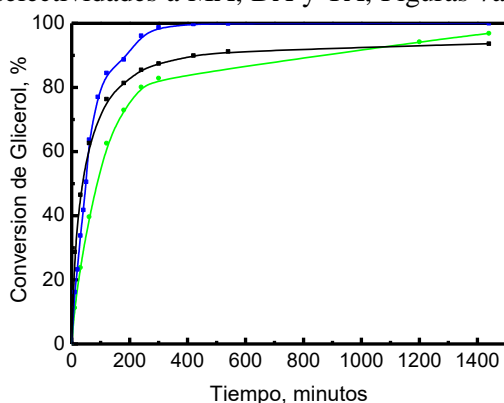


Figura 6. Conversión de glicerol, HAC/Gli = 3/1 (negro); 6/1 (verde) y 12/1 (azul)

Las reacciones autocatalíticas se realizaron a tres relaciones molares de HAC/Gli, 3/1; 6/1 y 12/1. En los tres casos se trabajó con el mismo volumen de reacción. Por lo tanto, la mayor cantidad de glicerina inicial fue la presente en la reacción 3/1, seguida por la 6/1 y luego por la 12/1. Al comienzo de la reacción las velocidades de reacción son similares en los 3 casos. Sin embargo, transcurridos unos pocos minutos, la cantidad de ácido acético en la reacción 12/1 (curva azul) permite que la velocidad de reacción de esta reacción sea superior a las otras dos. Por otra parte, la reacción 3/1 (curva negra) a pesar de tener menor cantidad de ácido acético que la 6/1 (verde), tiene mayor cantidad de glicerina, lo que justifica que su velocidad de reacción sea superior. Finalmente, se observa que transcurridas 24 h de reacción, la conversión alcanzada es de

100% para la reacción 12/1, seguida por la 6/1 con 97% y luego la 3/1 con un 94%. Tabla 2.

Tabla 2. Conversión de Glicerina de reacciones autocatalíticas.

| Relación HAC/Gli | XGli (5h) | XGli (24h) |
|------------------|-----------|------------|
| 3/1 | 87,5 | 93,6 |
| 6/1 | 83,1 | 96,9 |
| 12/1 | 98,7 | 100,0 |

En relación a la selectividad a MA, DA y TA, como es de esperar, la mayor selectividad al producto triacetilado se obtiene cuando hay más exceso de ácido acético. En la Tabla 3 se recogen las selectividades, y su evolución con el tiempo es mostrada en la Figura 6.

Tabla 3. Selectividades de reacciones autocatalíticas.

| Relación HAC/Gli | S % TA | | S % TA+DA | |
|------------------|--------|------|-----------|------|
| | 5 h | 24 h | 5 h | 24 h |
| 3/1 | 5,4 | 12,3 | 53,7 | 65,4 |
| 6/1 | 6,4 | 24,1 | 55,1 | 78,8 |
| 12/1 | 14,2 | 45,9 | 71,8 | 92,3 |

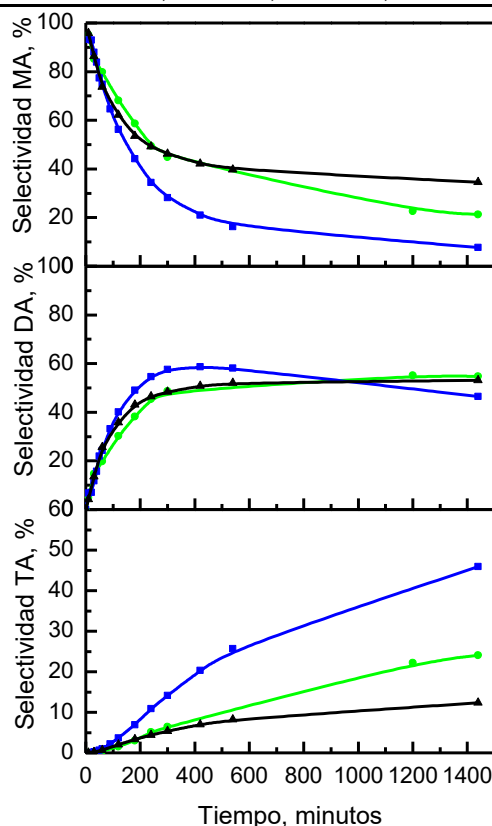


Figura 7. Selectividades, HAC/Gli = 3/1 (negro); 6/1 (verde) y 12/1 (azul)

3.3 Reacciones catalizadas por sólidos ácidos

Una vez llevado a cabo el estudio de las reacciones autocatalíticas, se procedió a analizar el comportamiento de los tres sólidos ácidos mencionados anteriormente. En primer lugar se comparó su actividad catalítica cuando los mismos se adicionaron a los reactivos en una proporción del 2% en masa, respecto a la masa de glicerina inicial. La Figura 8 muestra los resultados de conversión obtenidos.

Se puede observar claramente que la Amberlita resultó mucho más activa que ambas zeolitas, como cabría esperar teniendo en cuenta su mayor acidez. Sin embargo, la zeolita CBV720 que es menos ácida que la CBV300 tuvo un desempeño ligeramente superior. Dicha mejora se puede asignar a la presencia de los mesoporos que disminuyen los problemas difusionales.

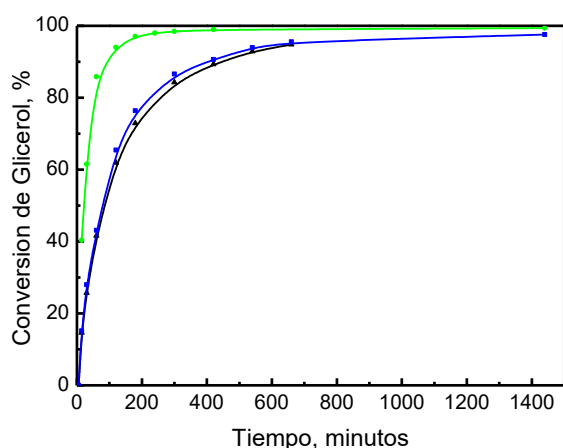


Figura 8. Conversiones. CBV300 (negro); CBV720 (azul) y Amberlita (verde).

Con fines comparativos se estudiaron los tres sólidos, de manera de tener en los tres ensayos la misma cantidad de sitios ácidos por gramo de glicerina inicial. Los resultados de conversión se muestran en la Figura 9.

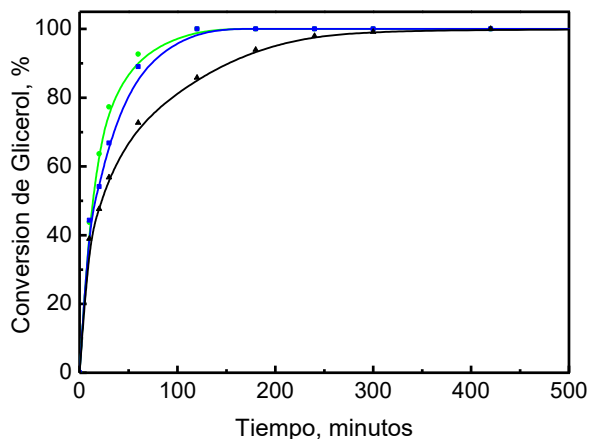


Figura 9. Conversiones. CBV300 (negro); CBV720 (azul) y Amberlita (verde).

En este caso, el desempeño de la CBV720 se asemeja bastante al de la Amberlita, indicando que a pesar de tener tamaño de poros más pequeños que la resina, este impedimento no altera demasiado la difusividad de reactivos y productos. Por el contrario la zeolita CBV300 no tuvo el mismo nivel de actividad. Una posible explicación a esta observación es que no todos los sitios ácidos de dicho sólido son accesibles para la reacción. En la Tabla 4 se resumen las constantes cinéticas estimadas, la selectividad a triacetina y el TOF a 30 minutos. El desempeño de la zeolita CBV720 es similar al de la resina, obteniéndose un incremento considerable de las tres constantes cinéticas. Además, la selectividad a TA mejora levemente y el TOF aumenta un 100% respecto a la reacción autocatalítica.

Tabla 4. Indicadores cinéticos

| | k1 (l/mol h) | k2 (l/mol h) | k3 (l/mol h) | % S _{T.A} (t=24 h) | TOF (h ⁻¹) (t=30 min) |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| Autocat | 0,055 | 0,062 | 0,071 | 45,90 | 5,50 |
| CBV300 | 0,094 | 0,131 | 0,149 | 46,63 | 8,80 |
| CBV720 | 0,150 | 0,156 | 0,175 | 49,10 | 10,80 |
| A15 | 0,185 | 0,200 | 0,185 | 51,47 | 12,60 |

4. Conclusiones

En este trabajo fue posible obtener resultados comparables a los arrojados por una resina comercial. Para ello resultó necesario contar con cantidades similares de sitios ácidos y que los mismos sean accesibles a los reactivos. La zeolita CBV300 tuvo un nivel de actividad menor debido a este impedimento. La zeolita CBV720 y la Amberlita provocaron una mejora sustancial en las tres constantes cinéticas. Por otro lado se obtuvo una selectividad a DA y TA de alrededor del 90%. Con los tres sólidos se mejoró sustancialmente la cinética y la selectividad a T.A respecto a la reacción autocatalítica.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET por el financiamiento de la estadía posdoctoral del Dr Decolatti en la Universidad de Alicante.

6. Referencias

[1] H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.X. Fan, G.Q. Lu; *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 527.

- [2] M.-I. Galan, J. Bonet, R. Sire, J.-M. Reneaume, A.E. Plesu, *Bioresour. Technol.*, 100 (2009) 3775.
- [3] J.A. Melero, R.V. Grieken, G. Morales, M. Paniagua; *Energy Fuels*, 21 (2007) 1782.
- [4] J.A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. Bustamante, *Fuel*, 89 (2010) 2011.
- [5] K. Maikhail, L.P. Van, *US Patent 5777158*, (1998).
- [6] Z. Mufrodi, S. Rochmadi, A. Budiman, *Int. J. Chem.*, 4 (2012) 101.
- [7] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [8] D.M. Alonso, J.Q. Bond, D. Wang, J.A. Dumesic, *Top. Catal.*, 54 (2011) 447.
- [9] A. Guzmán Monsalve. Active Acid Sites in Zeolite Catalyzed Iso-butane/cis-2-Butene Alkylation *Tesis* (2004).

RECICLADO DEL METAL EN CATALIZADORES Ni/Al₂O₃ PARA REFORMADO SECO DE METANO MEDIANTE BIORRECUPERACIÓN DE NÍQUEL

Maria Pilar Yeste^{a,*}, Samir Prioto^b, Martín Ramírez^c, Gema Cabrera^c, Denise Bevilaqua^b, Miguel Ángel Cauqui^a, Domingo Cantero^c, Hilario Vidal^a, Jose Manuel Gatica^a

^a Grupo de Sólidos y Catálisis, Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Puerto Real, España

^b Departamento de Química y Física, Instituto de Química, Universidad Estatal Paulista, Sao Paulo, Brasil.

^c Grupo de Reactores Biológicos y Enzimáticos, Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos, Universidad de Cádiz, Puerto Real, España

*E-mail: pili.yeste@uca.es

Resumen

Se ha llevado a cabo la síntesis de un catalizador mediante el método de impregnación a humedad incipiente a partir de una disolución de níquel obtenida mediante un proceso de biolixiviación de un catalizador comercial, con *Acidithiobacillus thiooxidans*. Se partió de un catalizador de níquel soportado sobre γ -alúmina. La caracterización del catalizador preparado a partir de níquel reciclado puso de manifiesto su adecuada textura y dispersión metálica. De hecho, su actividad catalítica en la reacción de reformado seco de metano fue claramente superior a la del comercial, al mostrar mayor conversión de metano (99% frente al 85%) y mucho mejor estabilidad frente al tiempo. Por tanto, resulta factible el empleo de níquel recuperado mediante biolixiviación para la síntesis de nuevos catalizadores.

Biolixiviación, Ni-Al₂O₃, reciclado de catalizadores, reformado seco de metano.

Abstract

It was carried out the synthesis of a catalyst by the incipient wet impregnation method from a nickel solution obtained by a bioleaching process from a commercial catalyst, using *Acidithiobacillus thiooxidans*. It was started from a nickel catalyst supported on γ -alumina. The characterization of the prepared catalysts from recycled nickel showed an adequate texture and metallic dispersion. In fact, its catalytic activity in the dry methane reforming reaction was higher than that of the commercial one, with greater conversion of methane (99% versus 85%) and much better stability over time. Therefore, the use of recovered nickel by bioleaching for the synthesis of new catalysts was successfully carried out.

Bioleaching, Ni-Al₂O₃, recycled catalyst, dry methane reforming.

1. Introducción

Los catalizadores desactivados contribuyen de forma significativa a los residuos generados en la industria petroquímica [1]. Además del coste de los catalizadores, el depósito de los mismos en los vertederos está restringido porque se consideran residuos peligrosos [2-3]. En concreto, los catalizadores a base de níquel son ampliamente usados en la industria en las reacciones de hidrogenación de aceites vegetales así como en las reacciones de producción de hidrógeno a partir de metano, siendo desechados en grandes cantidades cuando se desactivan.

Los dos principales métodos físico-químicos para la recuperación de metales de catalizadores son los procesos hidrometalúrgicos (recuperación de metales con medios ácidos o básicos) y pirometalúrgicos (mediante calor). Estos métodos tienen la principal desventaja de consumir una gran cantidad de energía y de provocar una alta contaminación ambiental [4]. Como alternativa a estos procesos están los métodos de biolixiviación, los cuales son considerados como una tecnología verde (respetuosos con el medio ambiente), de bajo coste y con un menor requerimiento energético [5]. La biolixiviación ha sido aplicada a catalizadores procedentes de refinerías y a otros residuos tales como cenizas, lodos, baterías, circuitos electrónicos, y por supuesto, en la recuperación de metales de minerales [4]. Los principales metales recuperados mediante biolixiviación de catalizadores son aluminio, níquel, molibdeno, hierro y vanadio.

En este trabajo, se ha empleado níquel obtenido a partir de la biolixiviación de un catalizador comercial de níquel-alúmina empleado en la reacción de reformado seco de metano, empleando la bacteria azufre-oxidante *Acidithiobacillus thiooxidans*. Se llevó a cabo la síntesis de un nuevo catalizador con el objetivo de analizar la viabilidad técnica de reutilización catalítica del níquel reciclado. Para ello se estudiaron sus propiedades composicionales, estructurales, texturales y su actividad catalítica. Este trabajo es un punto de partida de un proyecto más amplio y en el primer acercamiento hemos empleado catalizadores frescos.

2. Experimental

2.1. Ensayos de biolixiviación

Para los ensayos de biolixiviación de níquel hemos partido del catalizador Ni-Al₂O₃ R110 de Johnson Matthey. De acuerdo con el análisis de la

casa suministradora, es un catalizador de níquel soportado sobre alúmina tipo gamma. El catalizador es estructurado, de tipo monolítico. Como paso previo a la biolixiviación, se llevó a cabo una reducción de tamaño usando un molino criogénico (63-250 micras). A continuación, el catalizador fue reducido mediante un tratamiento con H₂ (60 ml/min) a 600 °C durante 2 h para obtener níquel metálico.

La biolixiviación de Ni del catalizador fue llevado a cabo por contacto indirecto con ácido biogénico producido por *Acidithiobacillus thiooxidans*. Para ello, el microorganismo fue crecido en medio OK (100 mL) con 10 g/L de azufre elemental y pH inicial de 2.5 en matraces de 250 mL incubados a 30 °C y 150 rpm. Tras 7 días, el pH final fue de 0.6 y se procedió a filtrar el medio para llevar a cabo el contacto indirecto del ácido con el catalizador. La concentración de pulpa fue del 5% p/v. El sulfato de níquel obtenido fue precipitado con H₂S producido en un biorreactor de columna de flujo ascendente para el tratamiento de aguas ricas en sulfato para finalmente tener sulfuro de níquel.

2.2. Síntesis del catalizador a partir del níquel biolixiviado

Se ha preparado un catalizador de níquel soportado sobre gamma alúmina. Se llevó a cabo mediante el método de impregnación a humedad incipiente, a partir de una disolución acuosa de nitrato de níquel mediante el uso del sulfuro de níquel obtenido con un proceso de reciclado. Se realizaron diferentes ciclos de impregnación-secado, con el fin de obtener la relación en peso de 25% de níquel. Después de cada etapa de impregnación, la muestra se secó en estufa a 110 °C durante 24 h y, posteriormente, se sometió a molienda en un mortero de ágata y se tamizó con un tamiz de paso de luz de 0.075 mm. Finalmente se sometió a un tratamiento de calcinación al aire con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 800 °C, manteniéndose esta temperatura durante 4 h. A este catalizador lo hemos llamado Ni-Al₂O₃ reciclado.

2.3. Estudios de caracterización

La caracterización (sobre los catalizadores en polvo) que hemos llevado a cabo ha sido la siguiente:

Estudio composicional mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) en un Espectrómetro Bruker S4 Pioneer.

Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) en un espectrofotómetro Thermo Iris Intrepid.

Cromatografía iónica (CI) en un cromatógrafo Flex con una columna Metrosep A 5-250/4.

Estudio estructural mediante Difracción de Rayos X (DRX) en un difractómetro Bruker D8 Advance 500 usando radiación Cu K α . Los diagramas se registraron desde 20° a 75°, con un tiempo de conteo de 10 s y un tamaño de paso de 0.05°.

Estudio textural mediante adsorción/desorción de N₂ a -196°C en un Micromeritis ASAP 2020 y un autosorb IQ modelo Quantachrome sobre las muestras previamente evacuadas a 200 °C (2 h).

2.4. Ensayos de actividad catalítica

Se ha evaluado la actividad catalítica de los catalizadores mediante la reacción de reformado seco de metano. Como sistema de análisis se usó en todos los casos un cromatógrafo de gases marca Bruker modelo 450-GC, dotado de un detector de conductividad térmica (TCD). Previamente a los ensayos de actividad catalítica, las muestras fueron sometidas a un tratamiento de activación para obtener níquel metálico. Este tratamiento consistió en una reducción durante 1 h a 600 °C en atmósfera de 5% H₂/Ar (60 ml/min) y, posteriormente, 1 h en He (60 ml/min) a la misma temperatura.

Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo a una temperatura de 750 °C. Se empleó una mezcla de CH₄:CO₂:He en proporción 4:4:92 (% vol) con un flujo total de 100 ml/min. Se utilizó 50 mg de catalizador y 100 mg de carburo de silicio, empleando este último como diluyente. Previamente a las medidas de actividad, los catalizadores fueron reducidos en 5% H₂/Ar a 600 °C durante 2 h.

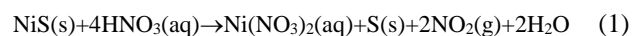
3. Resultados y discusión

3.1. Ensayos de biolixiviación

Se consiguió una recuperación del 67% del níquel después del contacto indirecto del ácido con el catalizador tras 120 h de contacto. El porcentaje de recuperación se calculó a partir del contenido de níquel del catalizador (ICP) y del níquel en la disolución final (ICP). El sulfato de níquel fue precipitado con H₂S obteniendo sulfuro de níquel, que fue separado por filtración y secado en estufa a 60 °C, durante 72 h.

3.2. Obtención de nitrato de níquel a partir del sulfuro de níquel biológico

Se partió del sulfuro de níquel obtenido de forma biológica. El nitrato de níquel se obtuvo mediante reacción del sulfuro de níquel con ácido nítrico (1):



Una vez que reaccionó el sulfuro de níquel con el nitrato de níquel se obtuvo una suspensión verde y un sólido amarillo. La suspensión se centrifugó con una velocidad de 5000 rpm durante 20 min, y a continuación se filtró usando una placa filtrante con un tamaño de poros de 10 a 16 μm para finalmente obtener una disolución. De esta disolución se cuantificó la cantidad de nitratos mediante cromatografía iónica y el contenido de níquel mediante ICP (Tabla 1). La concentración de nitratos fue mucho mayor a la de níquel porque se trabajó en exceso de ácido nítrico. Además, en la composición del residuo sólido un 9% en peso fue níquel, es decir, el rendimiento no fue del 100% y esto también justificaría la alta cantidad de nitratos. En el residuo sólido, excepto el azufre que es el elemento mayoritario, los demás elementos forman parte del catalizador de partida, como se verá en el siguiente apartado.

Tabla 1. Análisis composicional de la disolución y del residuo sólido en la reacción (1).

| | Disolución (g/l) | Residuo sólido (% p/p) ^(c) | | |
|--|---|--|----|------|
| | NO ₃ ⁻ ^(a) | 417.6 | S | 67.6 |
| | Ni ^(b) | 2.1 | Al | 18.0 |
| | ^(a) Mediante CI. | | Ni | 8.7 |
| | ^(b) Mediante ICP. | | Ca | 5.6 |
| | ^(c) Mediante FRX. | | Fe | 0.1 |

3.3. Estudios de caracterización y de actividad catalítica de los catalizadores

A partir del níquel reciclado mediante biolixiviación se ha preparado un nuevo catalizador de níquel-alúmina. Si bien el objeto de este trabajo no ha sido preparar un catalizador reproducible con respecto al de partida, se ha caracterizado el catalizador preparado y evaluado su actividad catalítica, con el objeto de comprobar que el nitrato de níquel preparado a partir del sulfuro de níquel recuperado mediante biolixiviación permite la preparación de materiales catalíticos con buenas propiedades. En la Tabla 2 se muestra la composición medida mediante FRX de cada uno de los catalizadores, el comercial y el preparado en el laboratorio. En el catalizador de partida, los elementos mayoritarios son el níquel, el aluminio y el calcio. Los demás elementos que lo componen están en una cantidad menor o igual al 0.5%, y uno de los más abundantes es el hierro. Esto concuerda con que

en el residuo sólido que quedó cuando se preparó el nitrato de níquel hubiera calcio e hierro. Para el catalizador reciclado, los elementos mayoritarios son el níquel y el aluminio, ya que son los componentes principales del mismo. A continuación el contenido en fósforo es del 2.9%, el cual puede proceder del medio de cultivo empleado, al que se le añade dipotasio hidrógenofosfato. El siguiente en abundancia es el azufre, con un 0.6%, siendo el contenido mayor con respecto al de partida.

Tabla 2. Análisis composicional mediante FRX del catalizador de partida y reciclado.

| Elemento | Composición (%p/p) | |
|----------|--|---|
| | Ni-Al ₂ O ₃ R110 | Ni-Al ₂ O ₃ reciclado |
| Ni | 28.1 | 22.5 |
| Al | 51.0 | 73.6 |
| Ca | 18.6 | 0.1 |
| Fe | 0.4 | 0.1 |
| S | 0.2 | 0.6 |
| P | 0.1 | 2.9 |
| Mg | 0.5 | n.d. |
| Si | 0.3 | n.d. |
| Na | 0.3 | n.d. |
| Cu | 0.2 | n.d. |
| Cr | 0.2 | n.d. |
| Zn | 0.1 | n.d. |
| Ti | 0.1 | n.d. |
| Ce | 0.1 | n.d. |

En una siguiente etapa de la investigación se están diseñando protocolos para disminuir el contenido en azufre. No obstante, la actividad catalítica del catalizador (ver adelante) es buena y no parece que en la reacción ensayada este contenido en azufre tenga un efecto negativo en el mismo. Además, aparecen impurezas de calcio y de hierro procedentes probablemente del catalizador de partida.

La presencia de fases cristalinas en los catalizadores se ha estudiado mediante DRX (Figura 1). La identificación de fases se determinó por comparación del diagrama experimental con los patrones de DRX a partir de las fichas JCPDS y utilizando los programas informáticos EVA el PowderCell 2.4. Se han identificado cuatro fases en el catalizador comercial: fase ganma de la alúmina (γ -Al₂O₃), con estructura cúbica; fase de óxido de níquel, NiO, con estructura romboédrica; fase espinela de aluminato de níquel, NiAl₂O₄, con estructura cúbica; fase hexaluminato cálcico (hibonita), CaAl₁₂O₁₉ con estructura hexagonal. Para el catalizador sintetizado, las fases encontradas son: fase ganma de la alúmina (γ -Al₂O₃), con estructura cúbica; fase del óxido de níquel, NiO, con estructura cúbica; y fase espinela

de aluminato de níquel, NiAl₂O₄, con estructura cúbica. Para determinar el tamaño promedio del cristal de NiO se utilizó la ecuación de Debye-Sherrer. Para Ni-Al₂O₃ R110 el tamaño de las partículas de níquel fue de 34 nm, en cambio, en el caso de Ni-Al₂O₃ reciclado fue tan sólo de 13 nm, tamaño claramente menor que, a priori, representa una ventaja para la actividad catalítica en las reacciones de reformado de metano.

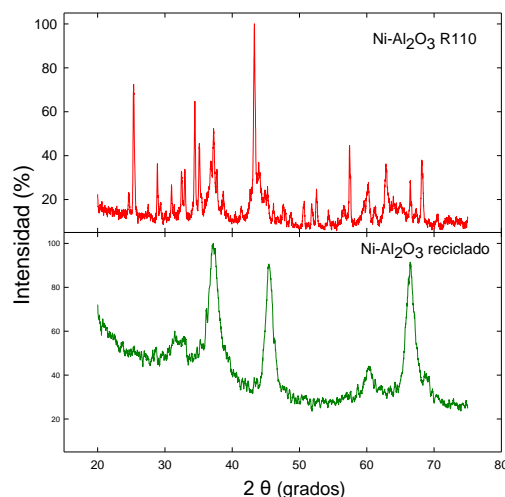


Figura 1. Diagramas de Difracción de Rayos X.

En la Figura 2 se representan las isothermas de adsorción volumétrica de N₂ registradas para los catalizadores Ni-Al₂O₃ R110 y Ni-Al₂O₃ reciclado. De acuerdo con la clasificación IUPAC [6], la forma de las isothermas corresponde al tipo IV características de materiales meso-macroporosos. La existencia de fenómenos de histéresis de tipo H4 (Ni-Al₂O₃ R110) y de tipo H3 (Ni-Al₂O₃ reciclado) sugiere una conformación del material en agregados que genera porosidad.

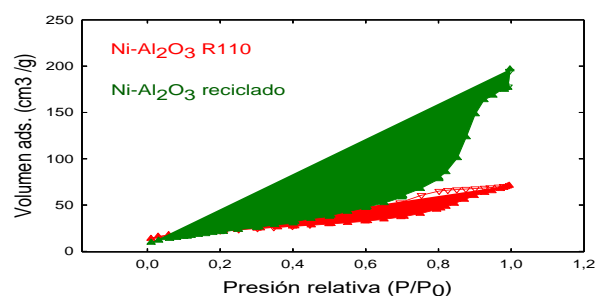


Figura 2. Isothermas de adsorción volumétrica de N₂, a -196 °C de cada uno de los catalizadores estudiados. (▲ rama de adsorción, ▼ rama de desorción).

La aplicación del método BJH para la obtención de la curva de distribución del tamaño de poros (Figura 3) permite observar la presencia mayoritaria de mesoporos en ambos

catalizadores. Además, para el catalizador preparado el volumen de poros es casi tres veces mayor al del catalizador comercial y con un tamaño de poros ligeramente inferior al del catalizador de partida. Para la determinación de la superficie específica de los catalizadores se aplicó el método BET (Tabla 3). La superficie de ambos catalizadores es parecida. Además, los resultados obtenidos mediante el método t indican una presencia despreciable de microporos en ambas muestras.

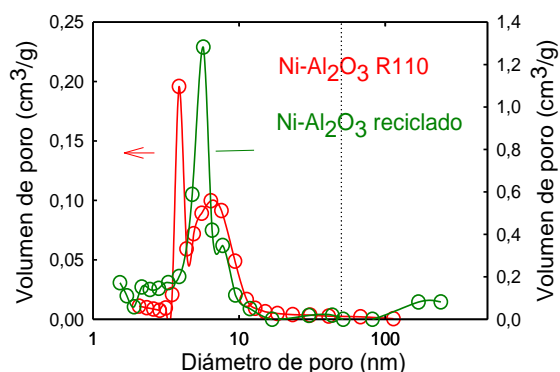


Figura 3. Distribución de tamaño de poros de cada uno de los catalizadores estudiados.

Tabla 3. Resultados de caracterización textural de los catalizadores mediante fisisorción de N₂.

| Catalizador | S _{BET} (m ² /g) | Volumen total de poros (cm ³ /g) | Volumen de microporos (cm ³ /g) |
|---|--------------------------------------|---|--|
| Ni-Al ₂ O ₃ R110 | 77.5 | 0.109 | 0.000 |
| Ni-Al ₂ O ₃ reciclado | 82.2 | 0.271 | 0.007 |

En la Figura 4 se muestran los resultados de actividad catalítica en la reacción de reformado seco de metano, donde se representa la conversión de CH₄ en función del tiempo a una temperatura de 750 °C y una velocidad espacial de 120000 cm³h⁻¹g⁻¹. Tal y como se advierte en la figura, hay una notable diferencia en la actividad del catalizador de partida con respecto al reciclado. El catalizador preparado en el laboratorio muestra una conversión inicial de CH₄ cercana al 100%. Estos altos valores estarían por encima de los esperados para el equilibrio termodinámico (86% para CH₄ a 750 °C y 1 atm [7, 8]), lo que sugiere que a esta temperatura el reformado seco ocurre de forma simultánea con otros procesos en los cuales estas moléculas son igualmente

consumidas, tales como la descomposición de metano. A medida que transcurre la reacción, la conversión decrece lentamente, siendo a las 7 h de un 87%. En cambio, el catalizador comercial Ni-Al₂O₃ R110 muestra una conversión inicial de CH₄ inferior (86%) y además esta disminuye con el tiempo de forma muy acusada, siendo a las 6 h de reacción tan sólo del 29%. Se desconoce la forma de preparación del catalizador comercial, es por eso que no se puede hacer una comparación directa de ambos catalizadores.

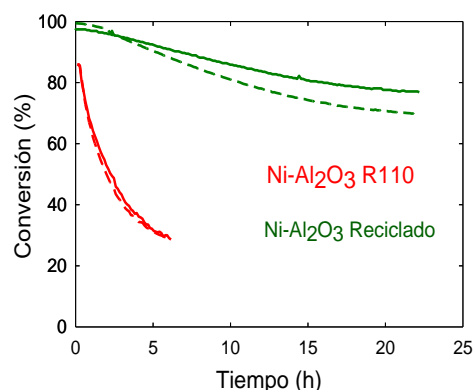


Figura 4. Conversión de CH₄ (línea discontinua) y de CO₂ (línea continua) frente al tiempo de reacción. (CH₄/CO₂/He=4/4/92, VE=120000 cm³h⁻¹g⁻¹, 750 °C).

4. Conclusiones

Este trabajo muestra como el níquel reciclado obtenido a partir de la biolixiviación de catalizadores comerciales desactivados puede ser empleado para la síntesis de nuevos catalizadores con buenas propiedades texturales, estructurales y con una buena actividad catalítica.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad de España (Proyecto MINECO/FEDER MAT2013-40823-R) y de la Junta de Andalucía (grupos FQM-110, FQM-334, TEP-105). Asimismo, se reconoce la ayuda de las divisiones de microscopía electrónica, difracción de rayos X y espectroscopía atómica de los Servicios Centrales de Investigación Científica y Tecnológica de la Universidad de Cádiz.

6.Referencias

- [1] L. Anon, *Oil and Gas Journal* 98 (2000) 64.
- [2] D. Rapaport, *Hydrocarbon Process.* 79 (2000) 49.
- [3] M. Marafi, A. Stanislaus, *Resour. Conserv. Recycl.* 52 (2008) 859.
- [4] I. Asghari, S.M. Mousavi, F. Amiri, S. Tavassoli, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1069.
- [5] A. Akcil, F. Vegliò, F. Ferella, M.D. Okudan, A. Tuncuk, *Waste Manage.* 45 (2015) 420.
- [7] P.A. Webb, C. Orr, *Pure & Appl. Chem.* 57(4) (1985) 603.
- [8] A. Serrano-Lotina, L. Daza, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 4089.
- [9] D. Pakhare, J. Spivey, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7813.

DESARROLLO DE ZEOLITAS Sn-ZSM-11 PARA LA SÍNTESIS DE LACTATOS DE ALQUILO

Emilce Daniela Galarza*, Eliana Diguilio, Liliana Beatriz Pierella, María Soledad Renzini

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ), UE CONICET-Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

**E-mail: egalarza@frc.utn.edu.ar*

Resumen

En el presente trabajo se exponen distintas alternativas de incorporación de Sn en la zeolita ZSM-11 (estructura MEL): impregnación por vía húmeda, tratamiento alcalino y síntesis hidrotérmica con estaño como heteroátomo; así como diferente contenido de catión metálico (~2-10% p/p). La estructura ZSM-11 se confirmó por DRX para todas las muestras, en tanto que en los materiales impregnados la cristalinidad disminuyó a medida que se incrementó la cantidad del metal incorporado al catalizador. El estudio por TPR señaló la reducción de las especies superficiales vecinas a los enlaces Sn-O y la reducción de Sn⁺⁴ a Sn⁺². Por el método BET se analizó el área superficial y se encontró que la misma disminuye al aumentar el contenido de Sn incorporado por impregnación húmeda y por síntesis hidrotérmica. Mediante FTIR con adsorción de piridina se determinó la cantidad, fuerza y relación de sitios ácidos. Dichos materiales exhibieron un buen desempeño catalítico en la conversión de dihidroxiacetona (DHA) a alquil lactatos de cadena corta, éstos últimos representan solventes verdes prometedores.

Palabras clave: Sn-Zeolita, Síntesis, Síntesis y Caracterización, Acidez de Lewis, Lactatos de alquilo, Dihidroxiacetona.

Abstract

In the present work are exposed different alternatives of incorporation of Sn in zeolite ZSM-11 (structure MEL): wet impregnation, alkaline treatment and hydrothermal synthesis with tin as heteroatom; as well as different metallic cation content (~ 2-10% w / w). The ZSM-11 structure was confirmed by XRD for all samples, while in the impregnated materials the crystallinity decreased as the amount of metal incorporated in the catalyst increased. The TPR study indicated the reduction of the surface species neighboring the Sn-O bonds and the reduction of Sn⁺⁴ to Sn⁺². By the BET method the surface area was analyzed and it was found that it decreases with the increase of the Sn content incorporated by wet impregnation and by hydrothermal synthesis. By means of FTIR with pyridine adsorption, the quantity, strength and ratio of acidic sites were determined. The previously synthesized and characterized materials materials exhibited a good catalytic performance in the conversion of dihydroxyacetone (DHA) to short chain alkyl lactates, the latter representing promising green solvents.

Keywords: Sn-Zeolite, Synthesis and characterization, Lewis acidity, Alkyl lactate, Dihydroxyacetone.

1. Introducción

La catálisis heterogénea es una herramienta de gran importancia para la producción de productos químicos de interés a través de la valorización de materias primas provenientes de biomasa. Las zeolitas han demostrado una gran versatilidad en virtud de sus propiedades redox y ácidas regulables. Tradicionalmente, la acidez de Lewis en zeolitas se origina a partir de la presencia de especies de aluminio extrared, su interacción con la acidez de Brønsted ha demostrado ser de crucial importancia. La introducción de metales de transición como el Sn, Ga, Ti y Zr, reconocidos como generadores de acidez de Lewis, en matrices con alto contenido de sílice ha sido lograda a través de distintos métodos [1]. Los sitios ácidos también pueden ser generados por la sustitución isomórfica del silicio por un metal (por ejemplo, Ti, Zr y Sn) en un marco de sílice pura mediante síntesis hidrotérmica. Este método ha desempeñado un papel primordial pero genera preocupaciones sobre su escalabilidad. Por lo tanto, se han desarrollado recientemente métodos más viables desde el punto de vista industrial basados en la metalización post-sintética de zeolitas comerciales, utilizando procedimientos sencillos, secos o húmedos, que implican reactivos no tóxicos y que producen materiales activos [2].

Entre los metales de transición mencionados, las zeolitas que contienen estaño han demostrado propiedades catalíticas muy interesantes; lo cual se ha atribuido principalmente a su hidrofobicidad y cristalinidad. Nos enfocamos, por tanto, en la incorporación de Sn en la estructura tipo ZSM-11 (MEL) mediante impregnación húmeda, que deposita el catión metálico sobre la superficie; síntesis hidrotérmica, incorporando al estaño como heteroátomo dentro de la matriz; y tratamiento alcalino, que desilica la matriz generando espacios para el ingreso del metal de interés. Se determinó la influencia que el procedimiento realizado y el contenido de metal incorporado tienen en la estructura final.

Estos catalizadores se han utilizado en la isomerización y oxidación de azúcares y cetonas [3,4,5]. En este caso se emplearán particularmente en la isomerización de dihidroxiacetona (DHA) a etil lactatos. La DHA se obtiene de la oxidación de glicerol, principal subproducto de la producción de biodiesel. Los lactatos de alquilo de cadena corta representan solventes verdes prometedores, debido a su fuerte capacidad para disolver compuestos de diversas características químicas. Actualmente utilizado en la industria de plastificantes, herbicidas, fármacos y cosméticos.

2. Experimental

2.1. Síntesis de los catalizadores

Las zeolitas microporosas con estructura ZSM-11 se prepararon por síntesis hidrotérmica empleando aluminato de sodio y sílice como fuentes de aluminio y silicio respectivamente, hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH) como agente director de estructura y agua destilada [6]. Se dejó cristalizar en autoclave a 140°C y presión autogenerada durante 10 días. El material obtenido fue lavado con agua destilada hasta alcanzar pH neutro y secado en estufa. Posteriormente se desorbió en corriente de N₂ y temperatura programada hasta 500°C durante 8 h y finalmente se calcinó a la misma temperatura. Para obtener la forma NH₄-zeolita se realizó un intercambio con una solución de cloruro de amonio (NH₄Cl) 1M a 80°C. Luego se desorbió en corriente de N₂ y calcinó con las condiciones antes descriptas para obtener la forma protónica H ZSM 11.

En la impregnación húmeda (WI) se utilizó la forma NH₄-ZSM-11. Se incorporó cantidad suficiente de tetracloruro de estaño pentahidratado (SnCl₄.5H₂O) para obtener un porcentaje de 2, 5, 7 y 10% de Sn. La muestra recuperada se desorbió con nitrógeno y se calcinó a 500°C por 8 h. Los catalizadores obtenidos se denominaron WI Sn02, WI Sn05, WI Sn07 y WI Sn10.

La síntesis hidrotérmica (HS) se realizó utilizando tetraetilortosilicato (TEOS), SnCl₄.5H₂O y TBAOH como fuentes de silicio, estaño y agente director de estructura respectivamente [7]. La mezcla resultante se dejó cristalizar por 48 h a 140°C y presión autogenerada, seguido de una calcinación a 550°C durante 5 h. El precursor de estaño se incorporó en cantidad necesaria para obtener una relación en masa del 2 y 5%. A modo de post-tratamiento, se realizó un intercambio iónico con NH₄Cl 0,1M a temperatura ambiente por 18 h consecutivas con una relación 300ml de NH₄Cl 0,1M por gramo de catalizador. Luego se calcinó el material obtenido nuevamente en las condiciones previamente descriptas. Al material obtenido se lo llamó HS Sn02 y HS Sn05.

El tratamiento alcalino (AT) se efectuó sobre zeolitas Na-ZSM-11 [2] adicionándole una solución de hidróxido de sodio 0,3M y un volumen adecuado de SnCl₄.5H₂O para obtener un 5% p/p de Sn, se agitó durante 30 min a 60 °C y se inactivó en baño de hielo. Se lavó hasta pH 7 y secó. Al material obtenido se lo sometió al post-tratamiento anteriormente detallado.

2.2. Caracterización de los catalizadores

La estructura cristalina de los catalizadores fue determinada por difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro X'pert PANanalytical, en un rango de 2θ entre $5-60^\circ$, con un paso de 0.026° , a una velocidad de $5^\circ/\text{min}$.

El área superficial de los materiales se determinó por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) en un equipo Pulse Chemisorb de Micromeritics 2700 con absorción de N_2 a 77 K y el volumen de los poros con el método t-plot, con datos de las isothermas de adsorción de N_2 en un equipo Micromeritics ASAP 2020.

El contenido efectivo de incorporación de estaño se analizó por espectroscopía de emisión atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) en un equipo ICP-OPTIMA 2100 DV Perkin Elmer.

El análisis de reducción a temperatura programada (TPR) se midió en un equipo Pulse Chemisorb 2720 Micromeritics; las muestras fueron calentadas a razón de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 200 a 800°C en presencia de hidrógeno ($5\% \text{H}_2/\text{N}_2$). La reducción ocurrida se monitoreó por el consumo de H_2 .

Los análisis de infrarrojo (FTIR) se realizaron en un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10 a los efectos de identificar y cuantificar sitios ácidos del material zeolítico, para tal fin se les adsorbió a las muestras piridina al vacío a temperatura ambiente y desorbió a 400°C y 10^{-4} Torr, empleando una celda termostatazada con una ventana de CaF_2 conectada a una línea de vacío. El número de sitios ácidos de Brönsted y Lewis fue calculado con el área de las bandas de absorción a 1545 cm^{-1} y $1450-1460 \text{ cm}^{-1}$.

2.3. Actividad catalítica

La reacción de isomerización de DHA (Aldrich 97%) a alquil lactatos se llevó a cabo en un vial de vidrio de 2 ml a 100°C con presión autogenerada por 4 h con agitación constante. Se utilizó etanol (Cicarelli 99,5%) como medio de reacción, 16 mg de catalizador y 24 mg de DHA [8]. El análisis y cuantificación de los productos resultantes se realizó en un Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar modelo ZB-1 de 30 m de longitud y 0.53 mm de diámetro.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los catalizadores

El análisis por XRD confirma la estructura del tipo ZSM-11 para todos los materiales estudiados

en el presente trabajo (Figura 1).

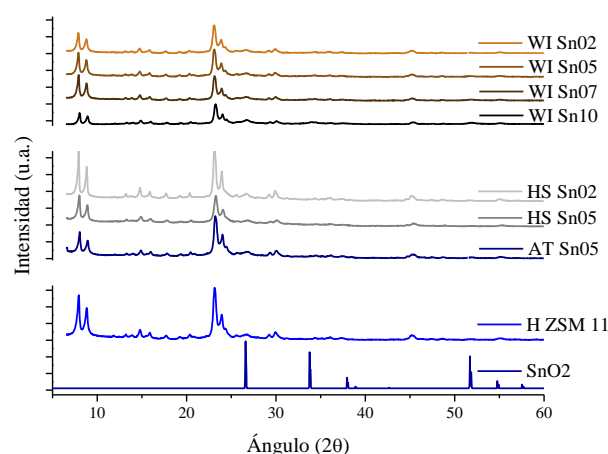


Figura 1. Patrones de XRD de las Sn-ZSM-11

Comparando los difractogramas con el patrón de difracción del óxido de estaño (IV) (SnO_2) no se observa la fase cristalina de SnO_2 . Lo que se puede deber a que las especies Sn se encuentran formando pequeños dominios de SnO_2 no detectados por XRD, aún para contenidos de SnO_2 cercanos al 10% p/p.

Tabla 1. Caracterización Físicoquímica

| Catalizado r | Cristalinidad | Sn | Si/Al |
|-----------------|------------------------|------------|-------|
| | Relativa XRD [%] | ICP [%] | ICP |
| H ZSM 11 | 100 | -- | - |
| WI Sn02 | 86 | 1,4 | 24,8 |
| WI Sn05 | 93 | 4,2 | 22,5 |
| WI Sn07 | 83 | 7,0 | 22,9 |
| WI Sn10 | 56 | 10,5 | 23,1 |
| HS Sn02 | 100 | 1,9 | - |
| HS Sn05 | 92 | 4,9 | - |
| AT Sn05 | 100 | 5,0 | 22,2 |

El análisis de ICP en los materiales obtenidos comprueba que las cantidades calculadas inicialmente en la preparación de los catalizadores generaron el resultado esperado de incorporación de estaño, cualquiera sea el método utilizado. A su vez, la relación Si/Al no sufrió modificaciones luego de los distintos tratamientos realizados (Tabla 1).

La Figura 2 muestra los espectros de TPR, todas las muestras presentan perfiles similares que consisten en un hombro alrededor de los 300°C y un pico cercano a los 480°C estos picos pueden atribuirse a la reducción de las especies

superficiales vecinas a los enlaces Sn-O y a la reducción de Sn⁺⁴ a Sn⁺², respectivamente [9]. La muestra impregnada con un 10% de Sn presenta también un pico marcado a 680°C, correspondiente a la reducción de Sn⁺² a Sn⁰. El corrimiento de los picos hacia menores temperaturas indicaría una menor interacción del metal con la superficie de la zeolita soporte, como el caso de la muestra sometida a tratamiento alcalino.

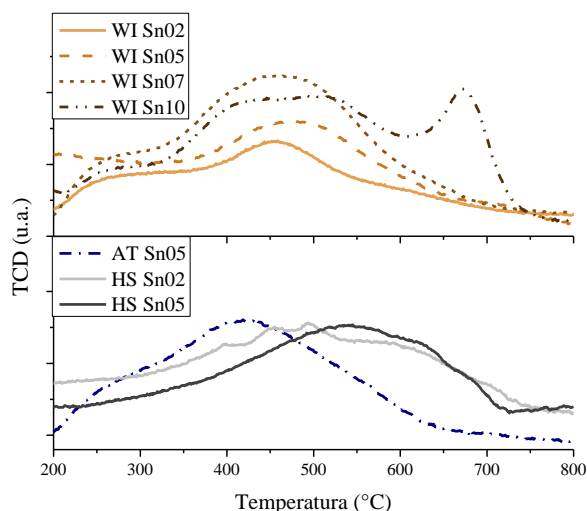


Figura 2. Espectros de Reducción a temperatura Programada

Los valores de área superficial BET (Tabla 2) determinadas para las muestras WI y HS resultaron ser menores que las de la matriz zeolítica. Dicho comportamiento puede deberse al bloqueo de poros producido por las especies de Sn incorporada durante los tratamientos. Para el caso de la muestra sometida a tratamiento alcalino (AT) se puede observar un incremento del valor de área superficial.

Tabla 2. Propiedades Texturales

| Catalizador | Área Superficial | V _{total} | V _{micro} |
|-------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | BET [m ² /g] | t-Plot [cm ³ /g] | t-Plot [cm ³ /g] |
| H ZSM 11 | 361 | 0,217 | 0,126 |
| WI Sn02 | 357 | - | - |
| WI Sn05 | 363 | - | - |
| WI Sn07 | 328 | - | - |
| WI Sn10 | 313 | - | - |
| HS Sn02 | 302 | 0,196 | 0,106 |
| HS Sn05 | 325 | 0,236 | 0,087 |
| AT Sn05 | 389 | 0,307 | 0,105 |

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Figura 3) muestran curvas tipo II, según la clasificación de la IUPAC [10], característica de adsorbentes microporosos. La forma de la curva es el resultado de adsorción mono- y multicapa sin restricción hasta altos valores de P/P₀. La curvatura gradual a bajos valores de P/P₀ indica la superposición de la cobertura de monocapas y el inicio de la adsorción de múltiples capas. Por otro lado, se observan ciclos de histéresis tipo H4. Este comportamiento es típico de agregados zeolíticos y zeolitas mesoporosas. De este estudio también se observa un aumento del volumen total de poros luego del tratamiento alcalino (muestra AT Sn05) respecto de la matriz protonada (H ZSM 11), confirmando los resultados anteriores.

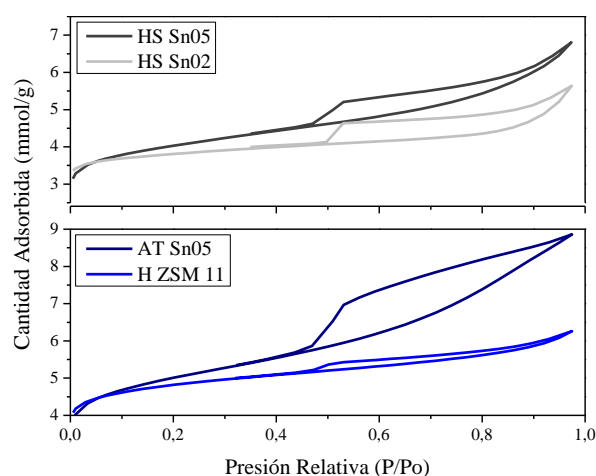


Figura 3. Isothermas de Adsorción de Nitrógeno

La naturaleza y fuerza de los sitios ácidos presentes en las muestras se investigó por FTIR de piridina adsorbida a temperatura ambiente, y desorbida a 250°C, 350°C y 400°C.

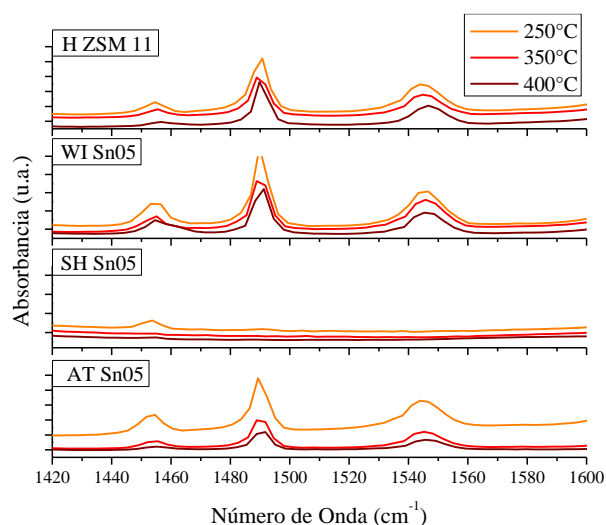


Figura 4. Espectros FTIR de piridina adsorbida a temperaturas crecientes.

En la Figura 4 se presentaron los espectros de las muestras con un contenido de estaño del 5% y de la matriz protonada a modo de comparación. La evolución de los sitios con la temperatura da cuenta de la fuerza de los mismos. El pico a 1445 cm^{-1} se asocia a los sitios de Lewis, y el de 1545 cm^{-1} con la acidez de Brönsted, siendo esta última superior en todos los casos salvo para las muestras obtenidas por síntesis hidrotérmica.

En la Tabla 3 se presenta la cuantificación de sitios ácidos totales y la relación entre sitios ácidos de Lewis y Brönsted.

Tabla 3. Cuantificación de sitios ácidos

| Catalizador | Sitios ácidos totales ^a [mm de Py/g] | L/B ^b |
|-------------|--|------------------|
| H ZSM 11 | 82,64 | 0,109 |
| WI Sn02 | 76,19 | 0,236 |
| WI Sn05 | 90,83 | 0,360 |
| WI Sn07 | 98,18 | 0,294 |
| WI Sn10 | 77,90 | 0,299 |
| HS Sn02 | 0,57 | 6,483 |
| HS Sn05 | 0,89 | 6,558 |
| AT Sn05 | 37,35 | 0,135 |

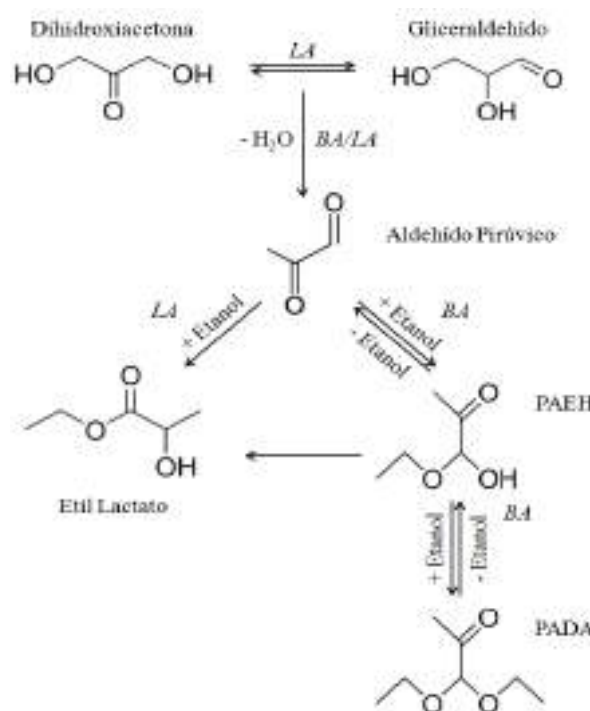
^a Sitios ácidos totales determinados desde el espectro de desorción de piridina a 400°C ,

^bL/B (relación sitios ácidos de Lewis y Brönsted).

3.2. Isomerización de DHA a etil lactato

Para el estudio de la obtención de etil lactato a partir de la isomerización catalítica de DHA, con alcohol etílico como solvente, se analizó el efecto del método de incorporación de estaño así como el porcentaje de catión efectivamente incorporado en la matriz zeolítica en la conversión del reactivo.

El mecanismo de reacción que conduce a la generación de EL y a los otros productos, se presenta en el Esquema 1. Las etapas involucradas consisten en primera instancia en la isomerización de DHA al gliceraldehído (GLA), con las condiciones experimentales utilizadas el equilibrio se vería desplazado hacia la DHA [8]. La etapa siguiente consiste en la deshidratación de la DHA y GLA para dar aldehído pirúvico (PA). El PA puede luego convertirse por incorporación de una molécula de etanol en lactato de etilo (EL), o en hemiacetal del aldehído pirúvico (PAEH) y dietilacetal del aldehído pirúvico (PADA). Posteriormente el PAEH por isomerización puede generar EL.



Esquema 1. Mecanismo de reacción

En la Figura 5 se observan los rendimientos a los productos principales obtenidos, así como algunos intermedios (aún no identificados) IntA, IntB y IntC. Los porcentajes de rendimientos a los productos e intermedios empleando la zeolita H ZSM 11 son menores al 10% p/p. Mientras que al emplear las versiones modificadas con Sn los rendimientos se han visto incrementados, excepto para la muestra HS Sn02, este resultado puede adjudicarse al menor valor de área superficial.

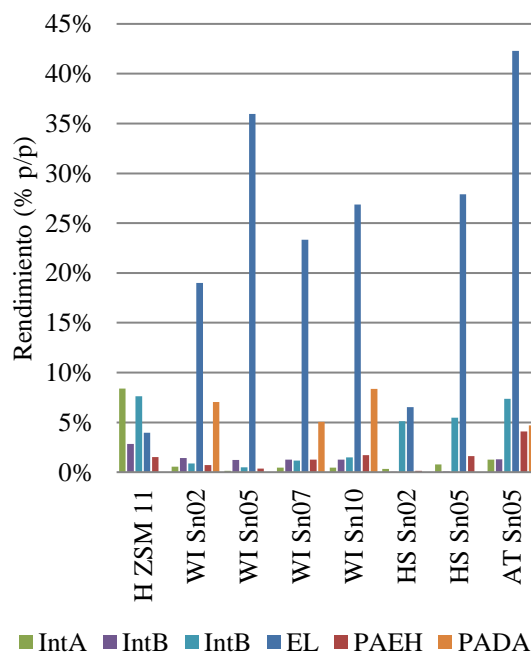


Figura 5. Rendimientos a los productos principales obtenidos.

Se observa un comportamiento distinto de acuerdo al tipo de incorporación de estaño. Para el caso de zeolitas impregnadas el rendimiento mayoritario a EL se presenta al emplear la muestra WI Sn05 (cerca al 40 %p/p). Esta carga de Sn se confirma como óptima en los materiales obtenidos por síntesis hidrotérmica. El material expuesto a tratamiento alcalino presenta el mejor rendimiento con valor superior al 50% p/p.

El tipo de sitio ácido, Brønsted o Lewis, juega un rol fundamental en la obtención de EL y/o otros productos oxigenados. Así es que los sitios ácidos de naturaleza Lewis favorecen la producción de EL como producto final, mientras que los de Brønsted conducen a la generación de PAEH. Lo mencionado anteriormente se condice con los resultados de actividad catalítica donde se observan rendimientos mayoritarios a EL al emplear las zeolitas WI, HS y AT con una carga de 5%p/p de Sn, que son las muestras con mayor relación L/B. Mientras que para la muestra sometida a tratamiento alcalino (AT Sn05) el mayor rendimiento obtenido al producto deseado y a PAEH se debería a un efecto sinérgico entre acidez de Bronsted y Lewis, el mayor valor de área superficial y volumen total de poro.

Se infiere entonces que la isomerización de DHA hacia el producto de interés estaría favorecida por a la presencia de estaño, la cristalinidad de las matrices, el tipo de acidez y el tamaño de los poros de la matriz.

4. Conclusiones

Las zeolitas modificadas con Sn se prepararon por impregnación por humedad incipiente, síntesis hidrotérmica y tratamiento alcalino. Los materiales preparados presentaron mayores relaciones L/B que la zeolita H ZSM 11; promoviendo la conversión de DHA y etanol en EL en condiciones suaves de reacción.

La caracterización de los materiales confirmó la estructura tipo ZSM 11 para todas las muestras la cantidad efectiva de estaño incorporado. Las isoterms de adsorción-desorción de nitrógeno muestran curvas características de materiales microporosos, por otro lado, se observan ciclos de histéresis típicos zeolitas mesoporosas en los materiales sometidos a tratamiento alcalino y síntesis hidrotérmica. De este estudio también se observa un aumento del volumen total de poros de la muestra AT Sn05 respecto de la matriz protonada, confirmando los resultados anteriores.

Los mayores rendimientos a lactato de etilo, se obtuvieron cuando se emplearon Sn-ZSM-11 con

una carga del 5%p/p del catión metálico. La reacción que fue catalizada por el material obtenido por tratamiento alcalino exhibió un rendimiento superior al 50% p/p.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a CONICET por PIP 11220130100146CO y por PUE ID R50047-D4119. A CONICET y a UTN: M. Renzini, L. Pierella, E. Galarza, E. Diguilio.

6. Referencias

- [1] Dapsens, P. Y., Mondelli, C., & Pérez-Ramírez, J. *Chemical Society Reviews* 44.20 (2015): 7025-7043.
- [2] Lari, G. M., Dapsens, P. Y., Scholz, D., Mitchell, S., Mondelli, C., & Pérez-Ramírez, J. *Green Chemistry* 18.5 (2016): 1249-1260.
- [3] Corma, A., Domine, M. E., Nemeth, L., & Valencia, S. *Journal of the American Chemical Society* 124.13 (2002): 3194-3195.
- [4] Corma, A., Domine, M. E., & Valencia, S. *Journal of Catalysis* 215.2 (2003): 294-304.
- [5] Moliner, M., Román-Leshkov, Y., & Davis, M. E. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107.14 (2010): 6164-6168.
- [6] Chu, P. U.S. Patent No. 3,709,979. *Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.* 9 Jan. 1973.
- [7] Mal, N. K., Ramaswamy, V., Ganapathy, S., & Ramaswamy, A. V. *Applied Catalysis A: General* 125.2 (1995): 233-245.
- [8] Dapsens, P. Y., Kusema, B. T., Mondelli, C., & Pérez-Ramírez, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 388 (2014): 141-147.
- [9] Haneda, M., Ohzu, S. I., Kintaichi, Y., Shimizu, K. I., Shibata, J., Yoshida, H., & Hamada, H. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 74 (2001), 2075-2081.
- [10] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. *Pure and Applied Chemistry* 87.9-10 (2015): 1051-1069.

REFORMA A VAPOR DO BIOGÁS SIMULADO UTILIZANDO CATALISADORES DE Ni/Mg-La PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

Gustavo A. da Costa, Vannia C. dos Santos-Durndell, Emerson Léo Schultz, Itânia P. Soares*

Embrapa Agroenergia, Parque Estação Biológica – PqEdB s/nº, W3 Norte (final), CEP 70770-901, Brasília-DF

**E-mail: itania.soares@embrpa.br*

Resumo

Catalisadores de níquel suportados em óxidos mistos de MgLa foram preparados por diferentes métodos: coprecipitação e *hard template*. Os sólidos foram caracterizados por FTIR e DRX. O método de preparação dos suportes exerceu influência na estabilização das fases cristalinas do óxido de lantânio. O sólido Ni10/MgLa-poroso apresentou além da mistura de fases cristalinas cúbica e hexagonal, a presença da espécie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Os sólidos foram investigados na reação de reforma a vapor do biogás. Os catalisadores apresentaram excelente atividade catalítica, alcançando conversões de CH_4 próximas a 100 %. O sólido Ni10/MgLa-poroso apresentou o melhor desempenho alcançando maior conversão e estabilidade durante 24 h de reação.

Palavras chave: biogás, gás de síntese, níquel, magnésio, lantânio.

Abstract

Nickel catalysts supported on MgLa oxides were prepared using different methods: co-precipitation and hard template. The as-prepared catalysts were characterized by FTIR and XRD. It was found that the preparation methods of the (MgLa) supports had strong influence on the stabilization of La_2O_3 crystalline phases. The catalyst Ni10/MgLa-porous showed the cubic and hexagonal crystalline phases as well as $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. The as-prepared catalysts were investigated in the biogas steam reforming. The catalysts showed high catalytic activity reaching CH_4 conversion near to 100 %. The Ni10/MgLa-porous was found to have the best performance showing higher conversion and stability over 24 h of reaction.

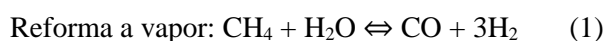
Keywords: biogas, syngas, nickel, magnesium, lanthanum.

1. Introdução

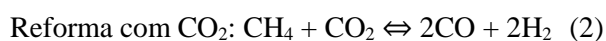
O biogás, composto basicamente por metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), pode ser produzido por meio da decomposição anaeróbia de biomassa residual proveniente de diversas fontes (resíduos agrícolas, resíduos de poda de árvores, resíduos animais, lixo doméstico, resíduos industriais, esgoto, entre outras). O biogás pode ser utilizado diretamente para a geração de energia elétrica, bem como em caldeiras ou aquecedores para geração de calor [1,2]. Contudo, a utilização direta do biogás ainda é um desafio, pois este apresenta alguns componentes indesejáveis, como a presença de impurezas (H₂S, H₂O e NH₃) [3] e o elevado teor de CO₂ na sua composição o que tende a reduzir o seu poder calorífico [4].

Diante disso, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos para o melhoramento do biogás bem como, sua transformação em produtos de maior valor agregado e de maior aplicação, como o gás de síntese (mistura de monóxido de carbono e hidrogênio). O hidrogênio pode ser utilizado como combustível, em diversas aplicações na indústria e possui grande potencial para utilização em células a combustível [5,6].

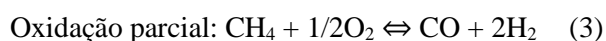
As principais reações para produção de hidrogênio a partir do metano estão mostradas nas Equações 1, 2 e 3:



$$\Delta H_{298K}^\circ = +206 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{298K}^\circ = +247 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{298K}^\circ = -36 \text{ kJ/mol}$$

Além dos processos citados, ainda existe a reforma autotérmica, que é a combinação da oxidação parcial com a reforma a vapor.

Industrialmente, o hidrogênio tem sido produzido principalmente pela reforma a vapor do gás natural. Outra forma de se produzir gás de síntese e, conseqüentemente, hidrogênio seria a partir da reforma do biogás. Para tanto, há a necessidade da utilização de catalisadores que sejam ativos, seletivos, estáveis em condições de fluxo, resistentes a depósitos de carbono e à temperatura, além de apresentarem baixo custo [6,7].

Catalisadores à base de níquel tem se mostrado bastante adequados na reação de reforma a vapor de hidrocarbonetos, por serem consideravelmente

mais baratos e apresentarem atividade catalítica similar aos catalisadores à base de metais nobres (Pt, Rh e Pd) [5,8].

Para que os catalisadores à base de níquel sejam ativos nas reações é importante que as partículas de níquel estejam altamente dispersas na superfície de um suporte estável termicamente e com elevada área superficial e porosidade para facilitar o contato dos gases reagentes com os sítios ativos. Os suportes mais comumente investigados são baseados em misturas de óxidos de alumínio, silício, magnésio, lantânio, cálcio entre outros [9].

Os óxidos de Mg e La têm sido considerados uma excelente alternativa como suporte para a impregnação de espécies ativas de Ni, em virtude da basicidade do suporte e forte interação que tende a promover uma maior estabilidade em altas temperaturas [9].

Outra característica que pode aumentar a atividade catalítica de sólidos à base de Ni está relacionada com o tamanho das partículas. De maneira geral, quanto menor o tamanho das partículas de Ni maior a sua atividade catalítica. Um método simples e eficiente para a obtenção de partículas pequenas e altamente dispersas é por co-impregnação com aditivos orgânicos como o etilenoglicol [10,12].

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de óxidos mistos de Ni/MgLa na reação de reforma a vapor do biogás para a produção de gás de síntese. Além disso, investigou-se a influência das propriedades texturais do suporte e dispersão das espécies ativas de Ni na superfície no desempenho catalítico.

2. Experimental

2.1. Materiais utilizados

Na preparação dos catalisadores, bem como nas reações, foram utilizados: Mg(NO₃)₆H₂O, La(NO₃)₉H₂O, Ni(NO₃)₆H₂O, NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH/NH₄CO₂, água destilada, gases (hidrogênio, metano, hélio, argon e dióxido de carbono) de pureza 99,99%, carvão de silício e óxidos mistos de Ni-Mg-La. Utilizou-se uma razão molar Mg:La de 1:5 e 10% de níquel em massa.

2.2. Preparação dos óxidos mistos

2.2.1. Preparação do suporte Mg-La

Os óxidos mistos de Mg-La utilizados como suportes foram preparados pelo método da coprecipitação, adaptado de Podila et al. [13] a partir dos sais de nitrato de Mg e La em solução

alcalina de NaOH/NaCO₃. Após etapa de filtração e lavagem até pH neutro os sólidos foram calcinados a 500 °C por 4 horas (taxa de aquecimento 5 °C min⁻¹).

2.2.2. Impregnação de Ni no suporte Mg-La [10]

As espécies ativas de Ni foram depositadas na superfície do suporte por impregnação aquosa de uma solução de Ni(NO₃)₆H₂O sem e com a adição do etilenoglicol levando à formação dos sólidos denominados Ni10/1Mg5La e Ni10/1Mg5La-EG, respectivamente.

2.2.3. Preparação do suporte de Mg-La poroso

O sólido denominado Ni10/1Mg5La-poroso foi preparado de maneira similar, porém com algumas modificações. Substituiu-se a solução alcalina NaOH/Na₂CO₃ por NH₄OH/NH₄CO₃. Além disso, adicionou-se na etapa de preparação do suporte o sólido de sílica mesoestruturado MCM-41, para atuar como uma *hard template*, sendo este removido após a formação do sólido por uma solução de NaOH a quente [14].

As espécies ativas de Ni foram depositadas na superfície do suporte por impregnação aquosa de uma solução de Ni(NO₃)₆H₂O com adição do etilenoglicol.

2.3. Caracterização

Os sólidos preparados foram caracterizados por difratometria de raios X em um equipamento Bruker D8 Focus com radiação Cuka ($\lambda=1,5418$ Å, 40 kV, 40 mA), em uma faixa de 5 – 80 ° em 2 θ . As análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro FTIR modelo Spectrum two PerkinElmer, no modo transmitância na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, com acumulação de 32 scans.

2.4. Reforma a vapor do biogás

A reação de reforma a vapor foi realizada usando uma mistura de CH₄ e CO₂ para simular o biogás, com 70% de CH₄ (15,68 mL min⁻¹) e 30% de CO₂ (6,72 mL min⁻¹). Os testes de reforma a vapor foram realizados em um reator de fluxo contínuo PID Eng&Tech Microactivity Effi de leito fixo de aço inoxidável com volume de 19,51 mL (D.I. de 9,1 mm, L = 300 mm) conectado a um cromatógrafo gasoso Shimadzu, GC-2014, com detector de condutividade térmica e colunas Carboxen 1000 e Porapak N. A temperatura das colunas foi programada para manter a 100 °C por 4 min, seguido por uma rampa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ até 150 °C e mantendo por 5 min.

Foram pesados 50 mg do catalisador e 50 mg de

carbeto de silício (SiC). Em seguida, foram misturados e depositados no leito com uma camada de lã de quartzo colocada sobre um suporte de aço inoxidável.

Inicialmente o catalisador passou por uma etapa de redução num fluxo de H₂ de 30 mL min⁻¹ por 2 h. As reações foram conduzidas a 750 °C, a pressão atmosférica de 6 a 24 h. A pressão foi controlada pela válvula de saída do reator, não havendo variação significativa no decorrer da reação. A análise dos produtos da reação foi realizada *online* com injeções periódicas (em intervalos de 30 min) de 1 µL do produto. .

3. Resultados e discussão

De acordo com os espectros vibracionais na região do infravermelho apresentados na Figura 1 pode-se observar as bandas típicas dos grupos funcionais presentes nos óxidos mistos. O espectro referente ao suporte MgLa(SiO₂) (antes da remoção da sílica) preparado pelo método do *hard template* apresenta as bandas típicas de modos vibracionais encontrados na sílica na região de 900 cm⁻¹ e 470 cm⁻¹ [15]. O sólido Ni/MgLa-poroso foi preparado a partir deste suporte após a remoção da sílica. O espectro referente a este sólido apresenta bandas na região de 1500 a 1300 cm⁻¹ que podem ser atribuídas à presença de grupos carbonatos adsorvidos. O La₂O₃ pode adsorver H₂O e CO₂ atmosférico, devido ao seu caráter básico, levando a formação de carbonatos e bicarbonatos. Além disso, a banda em 858 cm⁻¹ pode ser atribuída a grupos carbonatos presentes na estrutura do sólido La₂O₂CO₃ [9,14]. A ausência das bandas referentes à sílica indica que a remoção do *hard template* foi completa. Os espectros referentes aos sólidos Ni/MgLa e Ni/MgLa-EG preparados pelo método convencional apresentam as mesmas bandas típicas de grupos carbonatos adsorvidos e estrutural.

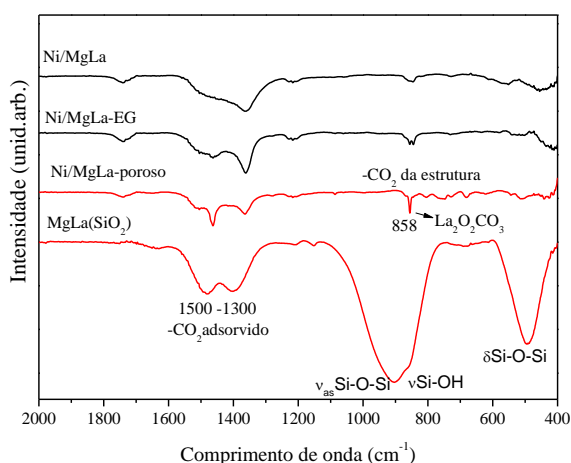


Figura 1. Espectros vibracionais na região do infravermelho para os catalisadores Ni/MgLa e o suporte MgLa(SiO₂).

Os difratogramas de raios X dos sólidos estão apresentados na Figura 2. Os óxidos MgO e NiO apresentam a mesma estrutura cristalina, por isso apresentam os mesmos padrões de difração referentes aos picos de difração em 37, 43 e 63 ° em 2θ. A forma alargada destes picos de difração sugere a formação de espécies em escala nanométrica. A adição de etilenoglicol tende a promover a formação de espécies NiO pequenas [9,16]. Pode-se observar que o método de preparação e o método de dispersão das espécies de Ni influenciaram na estrutura cristalina do óxido de lantânio. Para o sólido Ni/MgLa observam-se somente picos de difração atribuídos aos planos de difração típicos da estrutura cúbica do La₂O₃. Para o sólido Ni/MgLa-EG observam-se além da fase cristalina cúbica, alguns picos atribuídos a estrutura hexagonal e também de La₂O₂CO₃. Para o sólido Ni/MgLa-poroso observam-se uma mistura das duas fases cristalinas para o La₂O₃ bem como picos referentes a espécie La₂O₂CO₃ [9].

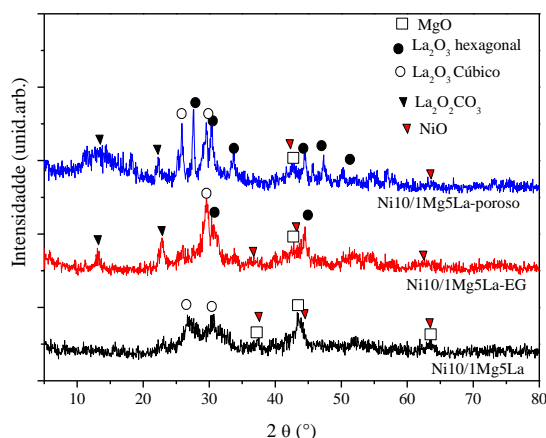


Figura 2. Difratogramas de raios X para os catalisadores Ni/MgLa preparados por diferentes métodos.

A conversão do metano e do dióxido de carbono foi calculada pelas Equações 4 e 5, respectivamente.

$$\text{Conversão } CH_4 = \frac{CH_{4,entrada} - CH_{4,saida}}{CH_{4,entrada}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Conversão } CO_2 = \frac{CO_{2,entrada} - CO_{2,saida}}{CO_{2,entrada}} \times 100 \quad (5)$$

Em que: CH₄, entrada e CO₂, entrada significam a concentração do metano e do dióxido de carbono no reagente; CH₄, saída e CO₂, saída referem-se a concentração do metano e do dióxido de carbono no produto.

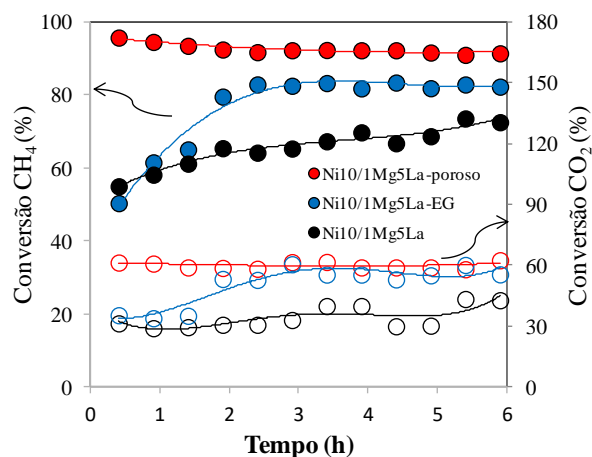


Figura 3. Atividade catalítica dos sólidos Ni/MgLa na reforma a vapor do CH₄ e CO₂ em fluxo contínuo, 750 °C e 6 h de reação.

Pode-se observar na Figura 3 que todos os catalisadores foram ativos na reação de reforma a vapor do biogás alcançando conversões de CH₄ superiores a 60%. A conversão do CO₂ foi menor que a de CH₄, indicando maior ocorrência de reforma a vapor (Equação 1) que a reforma com CO₂ (Equação 2).

A adição de etilenoglicol na etapa de impregnação das espécies ativas de Ni nos catalisadores promoveu um aumento da atividade catalítica, se comparado ao sólido similar sem a adição do etilenoglicol Ni10/1Mg5La. Este fato pode estar relacionado com o tamanho e dispersão das espécies ativas de Ni na superfície.

Sabe-se que a atividade catalítica para catalisadores a base de Ni está relacionada com o tamanho e dispersão das partículas [10-12].

O sólido estruturado Ni10/1Mg5La-poroso apresentou um desempenho ainda melhor, alcançando conversões próximas a 100% e estabilidade durante o decorrer da reação. Esse fato pode estar relacionado com as suas propriedades texturais, como a presença de elevada área superficial e porosidade, que pode ter facilitado a difusão dos reagentes e formação dos

produtos, ou ainda, promovido uma melhor dispersão das espécies ativas de Ni na superfície, tornando-as mais disponíveis na superfície para atuarem na conversão do metano e formação do H₂ como produto.

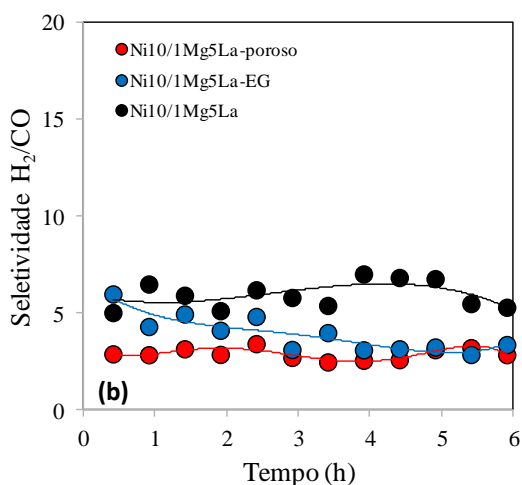


Figura 4. Seletividade para a formação de H₂ (Razão H₂/CO) para os catalisadores Ni/MgLa na reforma a vapor do CH₄ e CO₂ em fluxo contínuo.

Com relação à seletividade para a produção de H₂, pode-se observar na Figura 4 que todos os catalisadores apresentam seletividade para a formação de H₂, com razões H₂/CO acima de 2, comparáveis com catalisadores comerciais, que apresentam razões H₂/CO na faixa de 2,0-2,5 [17,18].

Além disso, o sólido Ni10/1Mg5La-poroso que apresentou melhor desempenho foi investigado num tempo de reação maior (Figura 5). Pode-se observar que este se apresentou estável durante 24 h inferindo seu potencial para esta classe de reações.

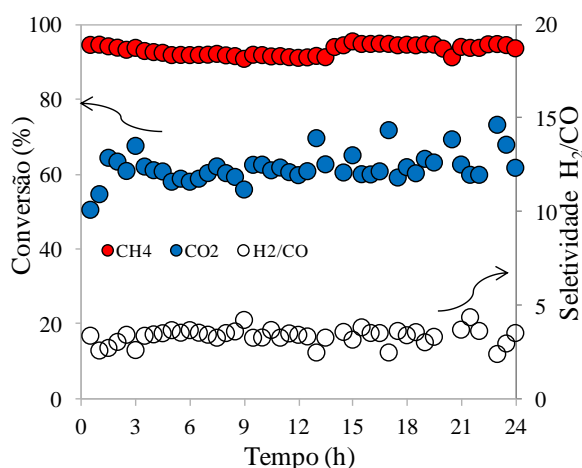


Figura 5. Atividade catalítica dos sólidos Ni/MgLa na reforma a vapor do CH₄ e CO₂ em fluxo contínuo, 750 °C e 24 h de reação.

4. Conclusões

O método de preparação e o método de dispersão das espécies de Ni na superfície dos suportes influenciaram na estrutura cristalina dos catalisadores Ni/MgLa. Os resultados da investigação dos catalisadores Ni/MgLa na reação de reforma a vapor se mostraram bastante promissores, indicando potencial na sua utilização no processo de reforma do biogás. Observaram-se conversões de CH₄ próximas a 100 % quando se utilizou o catalisador estruturado Ni10/1Mg5La-poroso. Os catalisadores se mostraram seletivos para a produção de H₂ com relação ao CO.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi conduzido com financiamento do projeto Embrapa/Itaipu – Tecnologias para produção e uso de biogás e fertilizantes a partir do tratamento de dejetos animais no âmbito do plano ABC (BiogasFert).

6. Referências

- [1] A. Noyola, J. M. Morga-Sagastume, J. E. López-Hernandez, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 5 (2006) 93-114.
- [2] H. J. Alves, C. Bley Junior, R. R. Nilkevicz, E. P. Frigo, M. S. Frigo, C. H. Coimbra-Araújo, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 5215-5225.
- [3] A. Alonso-Vicario, J. R. Ochoa-Gómez, S. Gil-Rio, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, C. A. Ramírez-López, J. Torrecilla-Soria, A. Domínguez, *Microporous and Mesoporous Materials*, 134 (2010) 100-107.
- [4] O. L. S. Ferreira, *Conversão de biogás em gás de síntese via reações de reforma do metano com CO₂ e a vapor sobre catalisadores de Ni-Y-Al*, São Carlos, Brasil, 2010, 98.
- [5] S. D. Angeli, G. Monteleone, A. Giaconia, A. Lemonidou, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 1979.
- [6] K. Zanutelli, J. C. C. Freitas, P. R. N. Silva, *Química Nova*, 37 (2014) 1657-1662.
- [7] M. M. B. Quiroga, A. E. C. Luna, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 6052-6056.
- [8] X. Xiang, H. Zhao, Yang, J. Zhao, L. Yan, H. Song, L. Chou, *Applied Catalysis A: General*, 520 (2016) 140.
- [9] J. Ni, L. Chen, J. Lin, M.K. Shreyer, Z. Wang, S. Kawi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 13631-13642.

- [10] S. B. Qiu, X. Zhang, Q. Y. Liu, T. J. Wang, Q. Zhang, L. L. Ma, *Catalysis Communication*, 42 (2013) 73-78.
- [11] C. M. Parlett, A. Aydin, L. J. Durndell, L. Frattini, M. A. Isaacs, A. F. Lee, C. Wu, *Catalysis Communications*, 91 (2017) 76.
- [12] J. Zhang, H. Wang, A. K. Dalai, *Applied Catalysis A: General*, 339 (2008) 121.
- [13] S. Podila, Y. A. Alhamed, A. A. Alzhrani, L. A. Petrov, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 15411-15422.
- [14] E. Rombi, M. G. Cutrufello, L. Atzori, R. Monaci, A. Ardu, D. Gazzoli, P. Deiana, I. Ferino, *Applied Catalysis A: General*, 515 (2016) 144-153.
- [15] A. Bail, V. C. dos Santos, M. R. Freitas, L. P. Ramos, W. H. Schreiner, G. P. Ricci, K. J. Ciuffi, S. Nakagaki, *Applied Catalysis B: Environmental*, 130–131 (2013) 314.
- [16] B. P. Gangwar, Palakollu, V. Singh, A. Kanvah, S. Sharma, *RSC Advances*, 4 (98), 55407.
- [17] I. Z. Son, S. J. Lee, A. Soon, H. S. Roh, H. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental*, 134 (2013) 103–109.
- [18] U. Izquierdo, N. L. Barrio, J. Requies, J. F. Cambria, M. B. Guimes, P. L. Arias, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 13829.

MEJORAMIENTO CATALITICO DE BIO-OIL SOBRE NIQUEL SOPORTADO EN AEROGEL DE CARBON

Luis E. Arteaga-Pérez^{a*}, Romel Jiménez^b, Nicolás Grob^b, Romina Romero^c

^a Departamento de Ing. en Maderas/Universidad del Bío-Bío, Concepción, Chile

^b Departamento de Ing. Química/Universidad de Concepción, Concepción, Chile

^c Unidad de Desarrollo Tecnológico/Universidad de Concepción, Concepción, Chile

*E-mail: larteaga@ubiobio.cl

Resumen

Se estudió la pirólisis catalítica de *Eucalyptus globulus*, sobre níquel soportado en aerogel de carbón (Ni/CAG), utilizando una unidad de micropirólisis (py-GCMS). Se analizaron los efectos de la torrefacción, temperatura de pirólisis (450 - 600 °C) y tamaños de clúster ($9,6 < D_{pi} < 21$) sobre la composición de los vapores. Los catalizadores se caracterizaron por adsorción-desorción de N₂ a 77K, difracción de rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). La torrefacción -sin catalizadores-, redujo la selectividad a ácidos carboxílicos a aprox. 7%. Además, disminuyó la selectividad a furanos y cetonas en un 50%, mientras que para fenoles esta se incrementó en casi un 50%. La distribución global de selectividad de estos grupos funcionales fue similar para Ni/CAG con $D_p = 9,6$ nm y 21 nm, respectivamente. Sin embargo, su composición interna fue diferente. El Ni/CAG fue activo para la hidrogenación bajo atmósfera empobrecida en H₂, presumiblemente por un efecto sinérgico entre la water gas shift (WGSR) y las reacciones de reformado, con las rutas de conversión de fenoles y furanos. Los tamaños de clúster influyeron en las rutas de reacción al favorecer la hidrogenación en las caras metálicas y la desoxigenación en los sitios de borde.

Palabras clave: Aerogel de carbón, pirólisis catalítica, torrefacción, caminos de reacción.

Abstract

A comprehensive study of carbon aerogel-supported nickel (Ni/CAG) in the catalytic fast pyrolysis (CFP) of torrefied *Eucalyptus globulus* was performed in a micropyrolysis unit (Py-GCMS). Effects of pyrolysis temperatures (450 – 600°C), catalyst-to-biomass ratio (1:1 < C-to-B < 10:1) and metal cluster sizes ($9.6 < D_{pi} < 21$) on upgrading reactions were analyzed. Catalysts were characterized by N₂ adsorption-desorption at 77K, X-ray diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Regardless the use of catalysts, the pyrolysis vapors produced from torrefied biomass were depleted in carboxylic acids (selectivity < 7%). Furthermore, the CFP decreased the selectivity to furans and ketones by almost 50%, while phenols increased in a similar proportion. Despite the similarities in the selectivity distribution of these functional groups in all the CFP experiments, their internal composition was rather different owing to the changes in temperature, C-to-B ratio and catalyst cluster sizes. Ni/CAG was active for hydrogenation under H₂-depleted atmosphere, presumably by a synergistic effect between water gas shift and reforming reactions with transalkylation and decarbonylation of phenolics and furanics. It was demonstrated that metal cluster sizes influenced the reaction routes by favoring hydrogenation on metal facets and deoxygenation on step/corners sites.

Keywords: Carbon Aerogel, Catalytic Fast Pyrolysis, Torrefaction, Reaction routes

1. Introducción

La integración de la pirólisis catalítica rápida (CFP) con pretratamiento de la biomasa es una forma eficaz de controlar la composición del bio-oil. En este sentido, varios autores coinciden que la estabilidad y propiedades combustibles del bio-oil mejoran notablemente cuando se combina la CFP con torrefacción [1]. Srinivasan et al., [1], demostraron que cuando la biomasa torrefactada se somete a CFP sobre HZSM-5, el rendimiento de compuestos aromáticos aumenta. Sin embargo, en una aparente contradicción Zheng et al. [2], confirmaron que cuando la CFP de mazorcas de maíz con HZSM-5 va precedida de torrefacción, se favorece la formación de coque y se reduce el rendimiento de aromáticos en el bio-oil. Más recientemente, Wigley et al. [3] demostraron que el bio-oil producido a partir de *Pinus radiata* desmineralizado y torrefactado mediante pirólisis no catalítica rápida contiene menos ácidos, lignina pirolítica y agua que cuando se realiza sin pretratar la biomasa. Entre los materiales más utilizados en CFP destacan las zeolitas. Sin embargo, su baja estabilidad hidrotérmica y su acidez, contribuyen a una rápida desactivación del catalizador. Por tal motivo se hace necesario encontrar soportes cuyas propiedades favorezcan las reacciones de upgrading y mantengan la actividad catalítica. A propósito, los soportes carbonosos aparecen como una alternativa promisoriosa debido a su actividad intrínseca y a sus propiedades electrónicas y estructurales.

Por lo tanto, en este estudio se evalúa la efectividad del níquel soportado en aerogel de carbón (CAG) para incrementar la calidad de los vapores de pirólisis de biomasa torrefactada. En particular, el estudio se centra en el efecto de los tamaños de clúster de Ni y la temperatura de reacción sobre las rutas de reacción para convertir fenoles y furanos. Se consideraron estos grupos por su atractivo como plataforma química o como aditivos para combustibles. Los catalizadores se analizan mediante fisisorción de N₂ a 77 K, difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Finalmente, los posibles esquemas de reacción se postulan sobre la base de análisis de micro pirólisis (py-GC/MS).

2. Experimental

2.1 Torrefacción

Las muestras de biomasa (*Eucalyptus globulus*) se recolectaron como astillas sin corteza, de 20-30 mm de tamaño promedio. Antes de la torrefacción, las astillas se secaron a 105 °C hasta 15% (p/p)_{a.r} de humedad; posteriormente se trituraron y tamizaron entre 0.5 – 1mm.

La torrefacción se realizó en una instalación a escala de laboratorio, siguiendo el procedimiento descrito en [4]. El tiempo (15 min) y la temperatura de torrefacción (304°C) se definieron correlacionando el rendimiento energético con la composición de fracción volátil a través del indicador de distribución atómica definido por Arteaga et al. [4]. La composición de la biomasa antes y después de la torrefacción se reporta en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización de la biomasa cruda y torrefactada

| Biomasa | %C | %H | %O | %N |
|-----------------------------------|------|------|-------|------|
| <i>E.globulus</i> | 47.2 | 6.2 | 46.4 | 0.2 |
| <i>E.globulus</i> torrefactado | 52.3 | 5.54 | 41.85 | 0.31 |

2.2 Preparación del catalizador

Los catalizadores se sintetizaron por humedad incipiente, impregnando (Ni(NO₃)₂ • 6H₂O (>99, Merck) en CAG. El CAG se preparó pirolizando celulosa microfibrilada y liofilizada, de acuerdo con el procedimiento descrito en Arteaga et al. [5]. El contenido de Ni en el catalizador se determinó por espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Después de impregnado el material se secó a 104°C por 24 h y se sometió a reducción, para obtener dos tamaños de clúster diferentes:

Reducción 1 (Ni/CAG-D1): Se redujo a 400°C por 2h, en flujo constante de H₂ (40 mL/min). La velocidad de calentamiento fue 2°C/min.

Reducción 2 (Ni/CAG-D2): Se redujo a 700°C por 2h, en flujo constante de H₂ (40 mL/min). La velocidad de calentamiento fue 5°C/min.

2.3 Caracterización del catalizador

Los catalizadores se caracterizaron por fisisorción de N₂ a 77K en un dispositivo Micromeritics Gemini VII 2390t. Además se obtuvo el patrón XRD a 40 kV y 20 mA, en un difractómetro Endeavour Bruker AXS modelo D4, usando radiación CuK α monocromática ($\lambda=0.15418$ nm). El tamaño promedio de partícula se calculó a partir del XRD, usando la ecuación de Scherrer y posteriormente se verificó por TEM. Las imágenes TEM se tomaron en un microscopio JOEL JEM 1200 EXII a 120 kV. Estas imágenes se trataron posteriormente, con el software ImageJ para obtener el tamaño promedio de partícula.

2.4 Micropirólisis (Py-GC/MS)

Procedimiento: Las muestras de biomasa y catalizador se molieron y se tamizaron a 300 μm , para reducir las limitaciones de transporte durante la reacción. Posteriormente, la biomasa y el catalizador, se mezclaron en un agitador electrónico (Mlab scientific MX-S). Para cada ensayo, se alimentaron 100 μg de la mezcla al pirolizador utilizando un muestreador de disparo automático (velocidad de calentamiento de 2000 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$). La pirólisis se realizó a 450, 500, 550 y 600 $^{\circ}\text{C}$, usando He ($\geq 99.999\%$, Air liquide, Chile) como gas portador.

Análisis de productos: Los experimentos Py-GC/MS se realizaron en un micropirolizador (EGA/PY-3030D, Frontier Lab.) interconectado con un cromatógrafo de gases (GC-2010 Plus, Shimadzu) equipado con un detector de espectrometría de masas (QP 2010 Ultra, Shimadzu). El programa térmico del GC fue similar al reportado en [1]. Una vez separados, los productos de pirólisis se analizaron en un detector MS (ionización 70 eV) dentro de un rango m/z de 2-600. La identificación de los compuestos en los espectros Py-GC/MS se llevó a cabo considerando un corte del 80%, con respecto a la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST).

2.5 Procesamiento de datos

El Py-GC/MS no puede proporcionar un análisis cuantitativo exacto de los compuestos formados durante la pirólisis, ya que no permite coleccionar los productos de reacción. Sin embargo, puede establecerse una proporcionalidad lineal entre el área de picos cromatográficos correspondiente a un compuesto particular y su concentración. Debido a eso, se definieron los siguientes criterios para discutir el efecto de los catalizadores y los parámetros operacionales:

Selectividad de compuestos:

$$S_i = \frac{\text{Area}_i}{\sum_{i=1}^n \text{Area}_i} \quad (1)$$

Cetonas-a-Acidos

$$\xi_{k-A} = \frac{S_{\text{cetonas}}}{S_{\text{ácidos}}} \quad (2)$$

Fenol a Totales

$$\xi_{L-T} = \frac{S_f}{S_{\text{Total_fenoles}}} \quad (3)$$

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización del catalizador

3.2.1 Propiedades texturales y estructura

El soporte del catalizador tiene una composición elemental típica de un aerogel de carbón (C:92%, N:1,8%, H₂: 0,6%, O₂: 5,6%), una elevada superficie específica y una densidad de $0.006 < \rho < 0.014 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Tabla 2. Propiedades texturales

| Catalizador | S _{BET} (m ² /g) | D _{poro} (nm) | Dp-XRD (nm) | Dp-TEM ^a (nm) |
|-------------|--------------------------------------|------------------------|-------------|--------------------------|
| Soporte | 520 | 14.0 | - | - |
| Ni/CAG (D1) | 464 | 11.2 | 11 | 9.8 |
| Ni/CAG (D2) | 452 | 11.3 | 20.7 | 21.8 |

^a Las imágenes TEM no se muestran

Los datos de la Tabla 2 sugieren que la impregnación con Níquel seguida de reducción, no afectó significativamente las propiedades texturales del soporte, como lo demuestran las ligeras variaciones de S_{BET} y D_{poro}. Incluso cuando los tamaños medios de poro del soporte, Ni/CAG (D1) y Ni/CAG (D2) son relativamente pequeños, todos están en el rango de materiales mesoporosos, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Además, estos tamaños medios (estimados por el modelo Horwarth y Kawazoe) son al menos un orden de magnitud mayores que el diámetro cinético (σ) de los compuestos oxigenados derivados de la pirólisis de biomasa ($0.4 < \sigma < 0.8$) [6], por lo que se infiere que el acceso de estas especies a la superficie activa no tendrá limitaciones importantes.

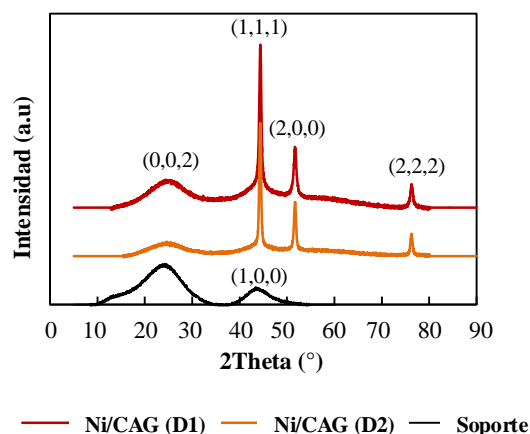


Figura 1. XRD de Ni/CAG y soporte

El patrón XRD del soporte (Fig.1) presenta dos amplias reflexiones a 24° y 43°, que se corresponden a los planos grafiticos (002) y (100) en carbones turboestráticos. La señal a 24° permanece visible en los patrones de los catalizadores, mientras que el plano (002) se superpone a las reflexiones más intensas de Ni⁰. Tanto el Ni/CAG (D1) como Ni/CAG (D2) exhibieron tres picos de difracción a 44.5°, 51.7° y 76.45°, respectivamente. Estos picos son típicos de los planos (111), (200) y (222) del Ni⁰, con una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) [7]. Además, las estimaciones hechas a partir del patrón XRD para el tamaño de clúster estuvieron en el mismo orden que los datos obtenidos de la microscopía TEM, lo que valida el resultado obtenido

3.2.2 Pirólisis. Efecto del catalizador

El efecto de la torrefacción sobre la composición de los productos de pirólisis de *E.globulus* se reportó en un trabajo anterior [5]. La Figura 2 muestra el cambio significativo en la composición de los vapores de pirólisis cuando se ocupan catalizadores de Ni/CAG. Los efectos más significativos -independientemente del tamaño de clúster- se observaron para los fenoles (↑50%), furanos (↓50%), cetonas (↓50%) y gas (↑60%). A priori, podría inferirse que los sitios de Ni⁰ promueven el *upgrading* de los vapores y contribuyen a obtener un bio-oil de mayor calidad [8].

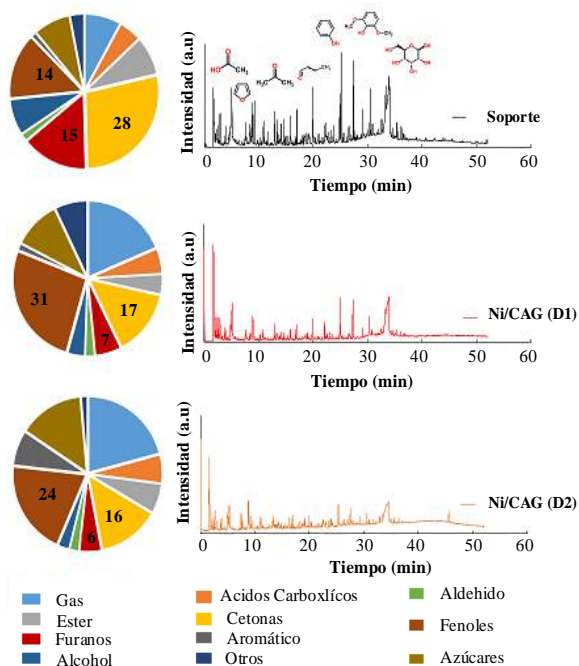


Figura 2. Efecto del catalizador en la pirólisis de *E.globulus* torrefactado. Cat./Biom. (p/p) =5/1

Una hipótesis relativamente aceptada es que los compuestos oxi (es decir, fenoles y furanos)

reaccionan *vía* desoxigenación directa o hidrodesoxigenación (DDO o HYD). Ambas reacciones son promovidas por sitios oxofílicos y sitios de hidrogenación (Ni⁰), respectivamente. A pesar de algunas conclusiones hipotéticas, estos resultados globales no permiten interpretar el efecto de las propiedades del catalizador ni los parámetros operacionales sobre los cambios de composición que ocurren dentro de los grupos funcionales. Por lo que estos aspectos se analizan a continuación haciendo énfasis en dos de los grupos de mayor interés: fenólicos y furanos.

3.2.3 Pirólisis. Efecto de la temperatura

Fenoles

Los compuestos en la Fig. 3 representan las especies principales (70-90% de la selectividad total) de la fracción fenólica, cuando se usó Ni/CAG como catalizador. La mayoría de estos compuestos se han utilizado como modelos para comprender y proponer mecanismos de reacción en procesos de mejoramiento de bio-oil (desoxigenación, hidrogenación, etc.); por lo tanto, se usan aquí para dilucidar posibles rutas de reacción que tienen lugar durante la CFP.

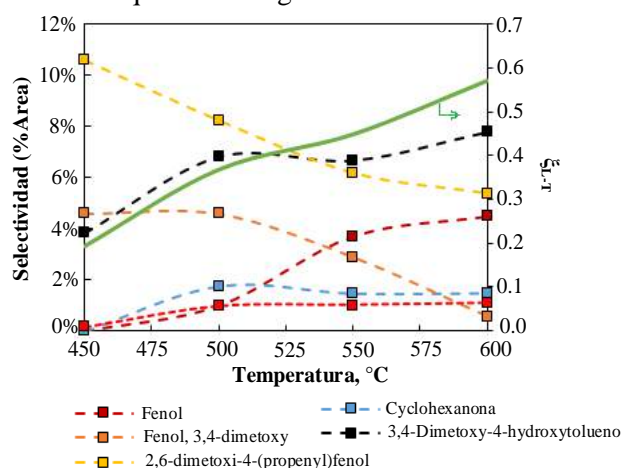
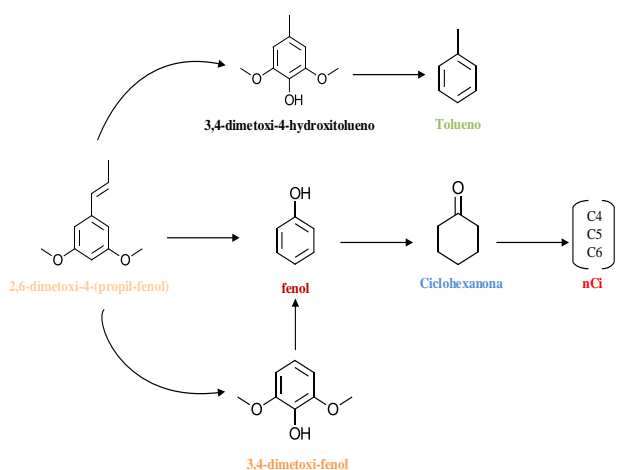


Figura 3. Efecto de la temperatura sobre los fenoles. Ni/CAG(D1). Cat./Biom. (p/p) =5/1

De acuerdo con los cambios de selectividad registrados, la desoxigenación de los fenoles sustituidos se ve favorecida con la temperatura. Por ejemplo, la selectividad hacia el 2,6-dimetoxi-4-(propenil) fenol se reduce hasta 50% y el 3,4-dimetoxifenol, en un 88%, especialmente por encima de 500°C. Por otro lado, para el mismo intervalo de temperaturas, la selectividad a fenol aumenta continuamente al 5,6% (600°C), mientras que el 3,5-dimetoxi-4-hidroxitolueno aumenta en un 51%. Estos cambios se cuantifican mediante el parámetro ξ_{L-T} (Ec. 3), el cual aumentó hasta 0,57, lo que indica que el fenol predomina en la mezcla después de CFP. A pesar de estas variaciones de composición, no hay evidencia de saturación total

de anillos aromáticos, presumiblemente debido a la baja presión de H₂ y a compuestos fenólicos adsorbidos débilmente en los sitios Ni⁰ por los grupos hidroxilo. Sin embargo, la formación de fenol es muy importante para la posterior desoxigenación, especialmente en sitios catalíticos oxofílicos (por ejemplo de Fe). El cambio de temperatura en los procesos catalíticos implica tanto el equilibrio como los efectos cinéticos, que en estudios más fundamentales se correlacionan para comprender los mecanismos de reacción. Sin embargo, de acuerdo con [9], el equilibrio termodinámico no tiene un obstáculo mayor en la CFP por debajo de 600°C, por lo que se supone que el catalizador juega el papel más importante en la conversión de fenoles. Los cambios de composición anteriormente descritos a través de las tendencias en la selectividad a especies fenólicas, son consistentes con el Esquema 1.



Esquema 1. Rutas de reacción para fenoles

Estas rutas de reacción son atribuibles a un mecanismo combinado de desoxigenación - desmetilación, promovido por los sitios Ni⁰, la baja presión de H₂ (en su mayoría generada *in situ*) y la baja acidez del soporte. La ocurrencia de descarboxilación y desmetilación, se evidencian por la reducción de la selectividad a 2,6-dimetoxi-4-(propil)fenol. Además, la formación de 3,4-dimetoxi-fenol, se vio favorecida por el aumento de la temperatura lo que podría explicarse por la hidrogenólisis del enlace C(sp²) estable en los grupos metilo unidos a los anillos aromáticos. Esto está en línea con lo informado por [10]. La ocurrencia de desmetoxilación se valida por el aumento en la selectividad a fenol; aunque, permanecen intermediarios tales como 3,5-dimetoxi-4 -hidroxitolueno y 3,4-dimetoxifenol.

Furanos

El aumento de la temperatura produjo un cambio en los perfiles de selectividad a furanos alrededor de 500°C. A esta temperatura, las selectividades a

2,5DMF, furfural y 2MF, aumentaron bruscamente hasta un máximo de 2,51%, 1,67% y 0,60%, respectivamente. Por encima de los 500°C, las selectividades disminuyen drásticamente mientras que se favorece la formación de moléculas más simples como el furano. Estos resultados sugieren que el grupo hidroximetilo unido al HMF es eliminado por los sitios Ni⁰. La proporcionalidad entre las curvas de selectividad de furano y furfural ($\Delta S_{\text{furan}}/\Delta S_{\text{furfural}}=1$) sugiere que el furano podría derivar de la descarboxilación (DCO) del furfural. Además, hay un incremento continuo (de 0,9 a 6,3%) en la producción de hidrocarburos ligeros (C4 a C6), presumiblemente debido a la apertura del anillo furánico (principalmente para 2-MF). La ruptura de anillos furánicos es propensa a ocurrir sobre sitios que promueven la hidrogenación tales como Ni⁰ [11].

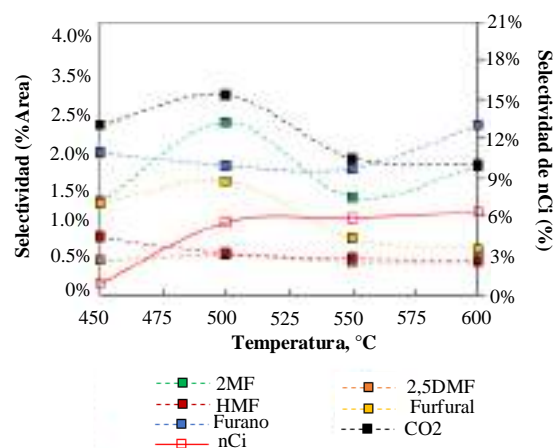
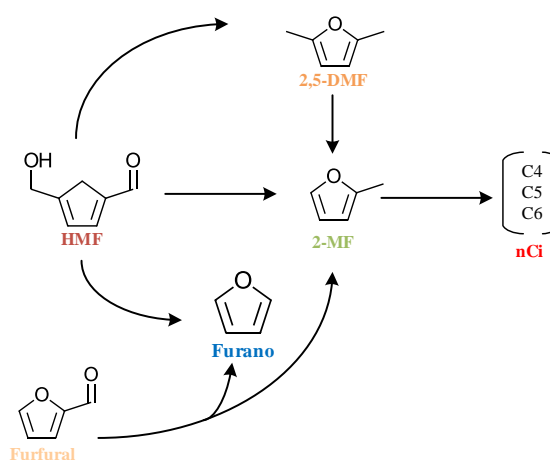


Figura 4. Efecto de la temperatura sobre los furanos. Cat./Biom. (p/p) = 5/1

De acuerdo con los cambios descritos anteriormente, la conversión de HMF durante CFP sobre Ni/CAG, procede por cinco rutas de reacción diferentes como se describe en el esquema 2.



Esquema 2. Rutas de reacción para furanos

El incremento en la temperatura de reacción tuvo

un efecto importante en la formación de furano, debido a la alta energía de unión entre sitios Ni⁰ y furfural, lo que conduce a la hidrogenación endotérmica de C=O con subsecuente DCO. Además, la formación de hidrocarburos ligeros indica que los anillos de furfurilo se abren después de una fuerte adsorción en Ni⁰ [11]. En el caso del grupo hidroximetilo (HDM), no hay evidencia de que la reacción tenga lugar; sin embargo, la formación posterior de furanos metilados (2,5-DMF) sugiere la hidrogenólisis de HDM.

3.2.4 Pirólisis. Efecto del tamaño de clúster

Los valores de ξ_{L-T} y ξ_{A-k} (Fig. 5) se normalizaron por el número de sitios metálicos de superficie (Ns). Los valores de ξ_{L-T} obtenidos para Ni/CAG (D2) fueron casi el doble que los encontrados para Ni/CAG (D1), lo que está en línea con la reducción en el peso molecular promedio de fenólicos. Este comportamiento se debe a la naturaleza hidrogenante de los sitios Ni⁰, que tiende a favorecer la hidrogenación de compuestos fenólicos. Además, dentro de los metales comunes utilizados para la hidrogenación, el carácter oxofílico de Ni⁰, representado como fuerza de unión de Ni-O (366 kJ / mol), es similar al de Co y Rh, por lo que podría producirse algo de desoxigenación junto con la hidrogenación. Estos resultados están en línea con los reportados recientemente por [12], que fueron testigos de que la desoxigenación tuvo lugar como un paso de reacción consecutiva después de la hidrogenación, siendo ambas reacciones sensibles al tamaño de clúster. Los mismos autores concluyeron que la hidrogenación es el paso limitante de la velocidad en HYD de fenoles para tamaños de clúster inferiores a 10 nm. Por otro lado, las partículas más pequeñas son propensas a favorecer la desoxigenación en los sitios de borde, lo que también puede explicar la mejora obtenida para Ni/CAG (D2).

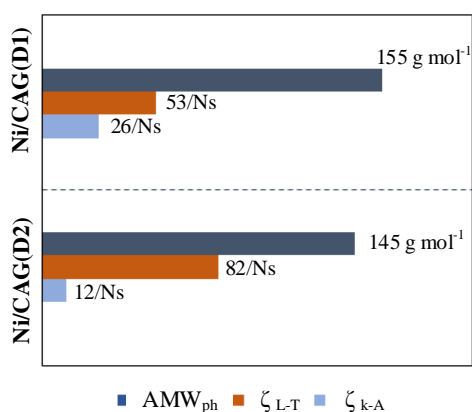


Figura 5. Efecto del tamaño de clúster.

4. Conclusiones

El pretratamiento con torrefacción de *E. globulus* mejoró la composición de los vapores de la pirólisis. Cuando se usó Ni soportado en aerogel de carbón en la pirólisis, la selectividad a fracciones más valiosas tales como fenólicos, cetonas y furanos aumentó considerablemente. El efecto de la temperatura sobre la composición de fenólicos y furanos evidencian un upgrading con baja saturación estructural, lo cual es deseable en estos procesos. El uso de Ni/CAG (para 550°C) promovió la formación de furanos y fenoles con un menor grado de sustitución, debido a la hidrogenación sobre sitios Ni⁰. Los tamaños de partículas más grandes promovieron la hidrogenación de fenoles en los sitios de caras, mientras que la cetonización probablemente tuvo lugar en los sitios de borde.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CONICYT-FONDECYT [11150148,2015] y Basal CONICYT [PFB-27].

6. Referencias

- [1].V. Srinivasan, S. Adhikari, S. Chattanathan, S. Park, *Energy & Fuels*, 26 (2012) 7347.
- [2].Zheng, Z. Zhao, Z.Huang, K. Zhao, Wei, G. X. Wang, F. He, H. Li, *Energy & Fuels*, 28 (2014) 5804.
- [3].T. Wigley, A. C. K. Yip, S. Pang, *Energy*, 109 (2016) 481.
- [4].L.E. Arteaga-Pérez, C. Segura, V. Bustamante-García, O. Gómez, R. Jiménez, *Energy*, 93 (2015) 1731.
- [5].L.E. Arteaga-Pérez, O. Gómez, R. Romero, A. Delgado, P. Olivera, F. Ronsse, R. Jimenez, *Energy*, 128 (2017) 701.
- [6].J. Jae, G. Tompsett, A. Foster, A. J. Hammond, K. D. Auerbach, S. M. Lobo, R. F. G. W. Huber, *Journal of Catalysis*, 279 (2011) 257.
- [7].R.Wojcieszak, M.Zieliński, S.Monteverdi, M. M.Bettahar, *Journal of Colloid Interface Science*, 299 (2006) 238.
- [8].N. Koike, S.Hosokai, A. Takagaki, S. Nishimura, R.Kikuchi, K. Ebitani, Y.Suzuki, S. T. Oyama, *J. Catalysis*, 333 (2016) 115.
- [9].P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A.Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, *Applied Catalysis A General*, 407 (2011) 1.
- [10].V. N. Bui, D. Laurenti, D.Pierre, G.Hristophe, *Applied Catalysis B Environmental*, 101 (2011) 246–255.
- [11].K.A. Rogers, Y. Zheng, *Chemistry & Sustainability*, 9 (2016) 1750.
- [12].P.M. Mortensen, J. Grunwaldt, P.A. Jensen, A. D. Jensen, *Catalysis Today*, 259 (2016) 277.

MATERIALES CON FUNCIÓN DUAL PARA EL ALMACENAMIENTO Y METANACIÓN DE CO₂. FORMULACIÓN ÓPTIMA DE LA FASE ADSORBENTE.**A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J. A. González-Marcos, J. R. González-Velasco****Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940-Leioa, Bizkaia, España***juanra.gonzalezvelasco@ehu.eus***Resumen**

Se han desarrollado formulaciones catalíticas para el almacenamiento y metanación de CO₂ utilizando rutenio como metal noble y CaO o Na₂CO₃ como elemento alcalino para la captura de CO₂. Se han preparado un total de 6 catalizadores por impregnación sucesiva del precursor de CaO o Na₂CO₃ con diferentes contenidos (5, 10 y 15%) y posterior impregnación del precursor de Ru, con un contenido del (4%) en todos los casos. Los catalizadores se han caracterizado para determinar sus propiedades físico-químicas más relevantes, como la superficie específica (BET), fases cristalinas (XRD), basicidad (TPD-CO₂) o dispersión metálica (quimisorción con H₂, microscopía TEM). Se ha monitorizado el proceso de almacenamiento o captura de CO₂ seguido de su hidrogenación o metanación a CH₄, proponiéndose un mecanismo de reacción que se ajusta a la evolución temporal de la concentración experimental de reactivos y productos. Los catalizadores con formulación Ru₁₅CaO/Al₂O₃ y Ru₁₀Na₂CO₃/Al₂O₃ presentan una alta capacidad para la captura de CO₂, en concreto 558 μmol/g y 417 μmol/g, y también una elevada producción de CH₄, 74,2% y 92,0%, respectivamente. El catalizador Ru₁₀Na₂CO₃/Al₂O₃ puede considerarse el más prometedor para la captura y metanación de CO₂, ya que obtiene los mejores resultados catalíticos a la menor temperatura de operación.

Palabras clave: CO₂, almacenamiento, captura, valorización, metanación**Abstract**

Catalytic formulations for the storage and methanation of CO₂ have been developed based on Ru as noble metal and CaO or Na₂CO₃ as alkaline component in order to favor the adsorption of CO₂. Six different catalysts have been prepared by impregnation of CaO or Na₂CO₃ with different loadings (5, 10 y 15%) and successive impregnation of Ru with a nominal loading of 4% for all samples. The prepared catalysts have been characterized to determine the more relevant physico-chemical properties, such as, specific surface area (BET), crystalline phases (XRD), basicity (CO₂-TPD) or noble metal dispersion (H₂-chemisorption, TEM). The storage or adsorption of CO₂ and the subsequent methanation or hydrogenation to CH₄ has been monitored. The proposed reaction mechanism was able to describe the temporal evolution of reactants and products in both cycles, storage and hydrogenation. Ru₁₅CaO/Al₂O₃ and Ru₁₀Na₂CO₃/Al₂O₃ catalysts showed an excellent CO₂ adsorption capacity, i.e. 558 μmol/g and 417 μmol/g, and also a high yield to CH₄, i.e. 74.2% and 92%, respectively. Ru₁₀Na₂CO₃/Al₂O₃ catalyst can be considered more suitable for the CO₂ storage and methanation due to the lower temperature requirement to drive efficiently the operation.

Keywords: CO₂, storage, adsorption, valorization, methanation

1. Introducción

Muy recientemente se ha publicado por primera vez en la literatura científica la utilización de materiales con función dual (Dual Function Materials, DFM) para la metanación de CO₂ a través de la ecuación de Sabatier (1) procedente de corrientes diluidas, sin la necesidad de la etapa previa de secuestro y concentración [1]. Los materiales duales contienen un producto alcalino o alcalinotérreo que actúa como adsorbente y un metal noble que asiste la reacción de metanación, y permiten la captura de CO₂ y su conversión directa a metano sin la necesidad de procesos térmicos intermedios intensivos en consumo energético. De esta manera, cuando el catalizador está saturado de CO₂ y se inyecta H₂ ocurre un fenómeno de spillover que conduce el CO₂ quimisorbido a los centros catalíticos del metal noble donde ocurre la metanación.



Este hecho hace que el requerimiento energético del proceso se limite a la obtención de H₂ y, por tanto, el proceso de captura de CO₂, conversión a CH₄ y posterior utilización del combustible se aproxima a un ciclo neutral de CO₂, sin emisiones netas de este gas a la atmósfera. Para ello se requiere la obtención de hidrógeno a partir de una fuente de energía renovable.

Tanto el proceso de captura de CO₂ como el de conversión a CH₄ pueden operar a una temperatura de 300-400 °C, temperatura que se alcanza mediante calor recuperado de la corriente de emisión, sin necesidad de aporte de calor externo. El material con función dual se aloja en dos reactores que operan en paralelo en ciclos alternos de captura de CO₂ y metanación.

En este contexto se preparan DFMs con un 4% de Ru como metal noble y diferentes contenidos (5, 10 y 15%) de CaO o Na₂CO₃ como adsorbente. Los catalizadores preparados se caracterizan y se evalúa su actividad catalítica con el fin de poder determinar las propiedades físico-químicas clave que permitan maximizar la producción de CH₄ a partir de CO₂ en ciclos sucesivos de adsorción-metanación.

2. Experimental

Todas las muestras se prepararon por impregnación húmeda. En primer lugar, se impregnó la cantidad adecuada de Ca(NO₃)₂·H₂O (*Sigma Aldrich*) o Na₂CO₃ (*Riedel de-Haën*) sobre γ -Al₂O₃ (*Saint Gobain*). Los sólidos resultantes se secaron a 120°C durante una noche y después se calcinaron a 400°C en aire durante 4 h. En segundo lugar, se impregnó la cantidad precisa del precursor

de rutenio, Ru(NO)(NO₃)₂ (*Sigma Aldrich*), para obtener un 4% de metal noble sobre xCaO/Al₂O₃ o xNa₂CO₃/Al₂O₃ (x=5, 10 y 15%). Después de la etapa de secado a 120°C, se realizó la última etapa de calcinación a 400°C en aire durante 4 h.

Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un difractómetro *Philips PW1710*. Las isotermas de adsorción/desorción de N₂ se obtuvieron a la temperatura de ebullición del nitrógeno (-196 °C) usando un analizador de adsorción de gas automatizado (*TriStar II, Micromeritics*). La basicidad de las muestras se investigó mediante la desorción a temperatura programada de CO₂ (CO₂-TPD) utilizando el equipo *Micromeritics AutoChem II*. La dispersión del rutenio se determinó a partir de las isotermas de adsorción de H₂ en el equipo *Micromeritics ASAP 2020*. La morfología de las muestras se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un microscopio electrónico de transmisión *Philips CM200* con un filamento *LaB6* como fuente de electrones operados a 200 kV.

La actividad catalítica de las muestras sintetizadas se evaluó en un reactor tubular vertical de acero inoxidable cargado con 1 gramo de catalizador cuya granulometría se situó entre 0,3-0,5 mm. Previo al análisis, la muestra se redujo con una corriente compuesta por 10% H₂/Ar aumentando progresivamente la temperatura desde 25 a 350 °C y finalmente manteniendo la temperatura durante 45 min. Durante la etapa de almacenamiento se alimentó una corriente compuesta por 11% CO₂/Ar durante 1 minuto, seguido de una purga con Ar durante 2 minutos para eliminar el CO₂ débilmente adsorbido. A continuación, durante la etapa de metanación, se alimentó una corriente compuesta por 10% H₂/Ar durante 2 minutos, seguido de una purga con Ar durante 1 minuto antes de dar comienzo nuevamente a la etapa de almacenamiento. Durante todo el experimento, el caudal total se situó en 1200 ml/min, que se corresponde con una velocidad espacial de 45000 h⁻¹. Los experimentos se llevaron a cabo en el rango de temperatura comprendido entre 280 y 400 °C. Los parámetros catalíticos se calcularon como valores promedio de tres ciclos consecutivos. La composición del gas de salida se analizó continuamente usando el analizador MultiGas 2030 FT-IR para el análisis cuantitativo de CO₂, CH₄, CO y H₂O.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

Las propiedades texturales de los catalizadores y el soporte (γ -Al₂O₃), se resumen en la Tabla 1, en

la que se puede apreciar una disminución progresiva de la superficie específica y del volumen de poro según se incrementa la carga de adsorbente debido a la taponación de los poros del soporte. También se puede observar que la adición de Na_2CO_3 penaliza en mayor medida el área específica con respecto a la adición de CaO .

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores antes de reacción.

| Muestra | S_{BET} , m^2/g | V_p , cm^3/g |
|---|--|--------------------------------|
| Ru5CaO/ Al_2O_3 | 193,2 | 0,5 |
| Ru10CaO/ Al_2O_3 | 170,9 | 0,45 |
| Ru15CaO/ Al_2O_3 | 148,4 | 0,39 |
| Ru5 Na_2CO_3 / Al_2O_3 | 194,2 | 0,52 |
| Ru10 Na_2CO_3 / Al_2O_3 | 164,7 | 0,45 |
| Ru15 Na_2CO_3 / Al_2O_3 | 119,6 | 0,36 |
| γ - Al_2O_3 | 217,3 | 0,6 |

Los difractogramas (no mostrados) de los catalizadores indican, en todos los casos, la existencia de un fondo atribuido a la fase amorfa del soporte (γ - Al_2O_3). También se distinguen picos muy intensos pertenecientes al RuO_2 , mientras que no se detectan picos adicionales correspondientes a ningún compuesto que contenga Ca o Na . Este hecho parece indicar que los adsorbentes se encuentran altamente dispersos en la superficie del soporte, incluso para la carga del 15%. A partir de los picos de difracción del RuO_2 se estima el tamaño de cristal a través de la relación de Scherrer, resultando en valores que oscilan entre 10,7 y 13,6 nm (Tabla 2).

Tabla 2. Dispersión metálica del Ru y tamaños de partícula estimados por quimisorción, TEM y Scherrer.

| Muestra | Disp Ru, % | d_c (quimi), nm | d_c (TEM), nm | d_c (Scherrer), nm |
|---|------------|-------------------|-----------------|----------------------|
| Ru5CaO/ Al_2O_3 | 13,1 | 10,1 | 9,2 | 11,5 |
| Ru10CaO/ Al_2O_3 | 11,5 | 11,5 | 9,6 | 10,8 |
| Ru15CaO/ Al_2O_3 | 9,5 | 13,9 | 10,8 | 13,6 |
| Ru5 Na_2CO_3 / Al_2O_3 | 11,6 | 11,5 | 9,7 | 10,7 |
| Ru10 Na_2CO_3 / Al_2O_3 | 18,7 | 7,1 | 8,2 | 11,6 |
| Ru15 Na_2CO_3 / Al_2O_3 | 19,3 | 6,9 | 7,7 | 12,2 |

La dispersión y tamaño de partícula del Ru se determinó de forma más precisa a partir de isothermas de adsorción de H_2 , utilizando una estequiometría $\text{H}/\text{Ru}=1$ [2]. Se observa una ligera disminución de la dispersión metálica a medida que aumenta el contenido de CaO . Dado que la incorporación de Ru se realiza con posterioridad a la incorporación del adsorbente, se sugiere que un aumento del contenido de CaO disminuye la superficie disponible y por tanto dificulta la

correcta dispersión del metal. Sin embargo, esta tendencia, es opuesta para los catalizadores que contienen Na_2CO_3 , es decir, a medida que aumenta el contenido de adsorbente aumenta la dispersión metálica. Este resultado sugiere que el Na_2CO_3 , además de actuar como adsorbente puede considerarse también promotor al favorecer la dispersión de Ru.

La Figura 1 muestra las imágenes TEM de los catalizadores preparados. Las partículas esféricas más oscuras corresponden al Ru, confirmado por EDX, y a partir de la medición del tamaño de al menos 100 partículas se estima un tamaño de partícula medio que se recoge en la Tabla 2. Los resultados obtenidos mediante TEM están de acuerdo con los obtenidos mediante quimisorción de H_2 . Así, se puede observar que las partículas de Ru tienden a una mayor heterogeneidad en su tamaño y a formar agregados más grandes a medida que aumenta la carga de CaO . Por el contrario, se observan partículas con tamaño similar y ausencia de aglomerados a medida que se aumenta el contenido de Na_2CO_3 .

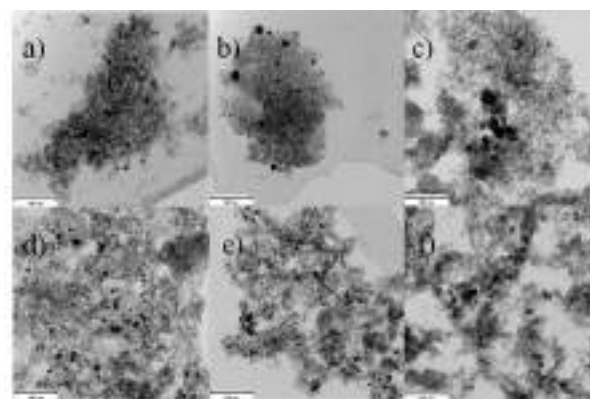


Figura 1. Imágenes TEM: a) Ru5CaO/ Al_2O_3 , b) Ru10CaO/ Al_2O_3 , c) Ru15CaO/ Al_2O_3 , d) Ru5 Na_2CO_3 / Al_2O_3 , e) Ru10 Na_2CO_3 / Al_2O_3 y f) Ru15 Na_2CO_3 / Al_2O_3 .

La basicidad de los catalizadores sintetizados se determina a partir de experimentos de desorción a temperatura programada con CO_2 (TPD- CO_2) y los resultados se muestran en la Figura 2. Los catalizadores con un 5% de adsorbente, ya sea CaO o Na_2CO_3 , presentan un único pico por debajo de los 400°C , asignado a la desorción de CO_2 procedente de centros de adsorción débiles, o centros de adsorción altamente dispersos. Por el contrario, los catalizadores con un contenido de adsorbente del 10 y 15% muestran dos picos de desorción, y presentan, por tanto, basicidad débil y fuerte. Se observa que un aumento de la carga de adsorbente se traduce en un aumento de la basicidad pero en especial de la basicidad fuerte,

que se relaciona con aglomerados o especies bulk de HCO_3^- y CO_3^{2-} [3].

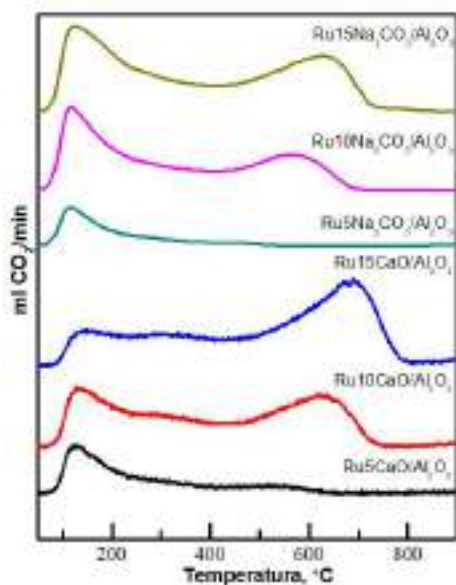
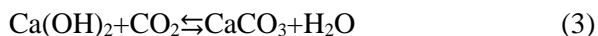


Figura 2. Perfiles TPD de CO_2 .

3.2. Rendimiento catalítico

En la Figura 3 se muestran los perfiles de concentración a la salida de CO_2 , H_2O , CH_4 y CO en un ciclo de adsorción/metanación para los catalizadores con una carga del 10% de CaO y Na_2CO_3 , respectivamente.

En la primera etapa del ciclo se introduce una corriente con una concentración de CO_2 del 11%. Durante esta etapa, los centros de adsorción almacenan CO_2 en forma de carbonatos.



Como se verá posteriormente, durante la etapa de metanación se produce agua, por lo tanto, la adsorción de CO_2 puede producirse sobre centros de CaO o alternativamente sobre centros de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formando el carbonato y liberando una molécula de agua. Este último hecho se confirma por la detección de H_2O durante la etapa de almacenamiento. Se observa un máximo (1.5%) y posteriormente la concentración de agua disminuye indicando que el proceso de adsorción de CO_2 ha concluido y que el catalizador se encuentra saturado de CO_2 , también confirmado debido a que la concentración de CO_2 a la salida alcanza el valor de entrada, 11%. Durante la etapa de almacenamiento también se produce una pequeña cantidad de CO , nótese que su escala está referida al eje vertical derecho, en ppm, mientras que la escala de los demás compuestos se encuentra en porcentaje. El CO se produce a través de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS) consumiendo H_2 que se encuentra

quimisorbido en los centros de rutenio proveniente de la etapa de hidrogenación-metanación:



Durante el inicio de la etapa de almacenamiento de CO_2 se produce una menor cantidad de CO debido a la menor concentración de CO_2 (ya que se está almacenando) y mayor concentración de H_2O (generada por el desplazamiento de los centros de adsorción por CO_2), lo que desplaza el equilibrio de la RWGS hacia la izquierda. A medida que transcurre la etapa de almacenamiento aumenta la concentración de CO_2 y disminuye la de H_2O lo que da lugar a la formación de una pequeña cantidad de CO .

Tras la etapa de almacenamiento se elimina el CO_2 de la corriente de alimentación y se purga el catalizador con Ar durante dos minutos, observándose que la concentración de CO_2 disminuye progresivamente hasta prácticamente cero. A continuación, se da comienzo a la etapa de hidrogenación-metanación, incluyendo en la alimentación un 10% de H_2 , el cual favorece la descomposición de los carbonatos y su posterior conversión a metano sobre los centros metálicos. Durante este proceso se observa la producción simultánea de CO_2 y H_2O a la salida del reactor, que se puede explicar a través del siguiente esquema de reacciones:

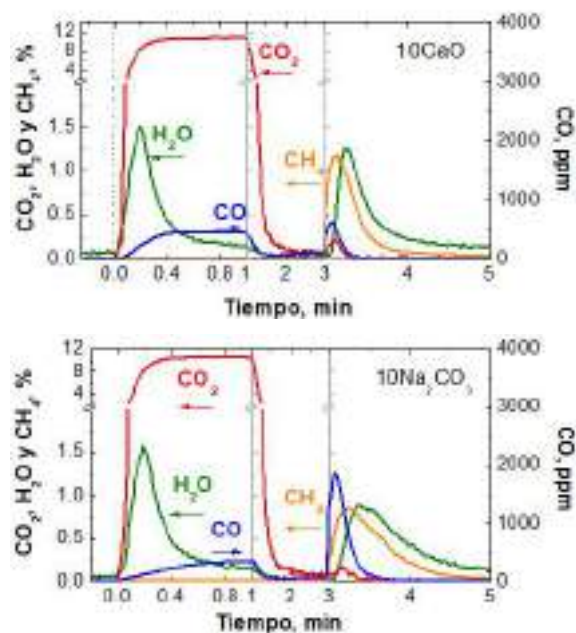
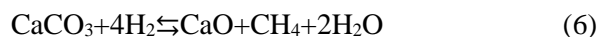


Figura 3. Ciclos de adsorción/metanación a la temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ para los catalizadores $\text{Ru10CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ru10Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La formación de CH₄ y H₂O presenta un pico muy intenso justo con el inicio de la inyección de H₂ y una cola que continua durante los dos minutos de duración de la etapa. La producción de CH₄ y H₂O es muy similar, con la única diferencia de que la señal de agua se encuentra retrasada unos pocos segundos. No obstante, atendiendo a la estequiometría de la reacción (6), cabría esperar que la producción de H₂O fuera el doble de la de CH₄, lo que no se observa experimentalmente, e indica, una vez más, que parte del H₂O producida se adsorbe sobre los centros de almacenamiento durante la etapa de hidrogenación-metanación:



De hecho, si se integra la señal de agua producida en el ciclo de almacenamiento y en el ciclo de metanación, sí que se observa que la producción de agua es el doble de la de metano, cumpliéndose así la estequiometría de la reacción.

Durante la etapa de hidrogenación también se observa una pequeña formación de CO₂, debida a la descomposición de los carbonatos a través de la Reacción 5, y formación de pequeñas cantidades de CO a través de la reacción RWGS. La formación de CO se detecta previo a la formación de H₂O, ya que en presencia de H₂O el equilibrio de la RWGS se desplaza hacia la izquierda y no favorece la formación de CO. La producción de CO (evaluada como el área bajo la curva) es tres veces mayor para el catalizador que contiene carbonato sódico.

La dinámica del proceso de almacenamiento y metanación de CO₂ es muy similar para los catalizadores que contienen CaO o Na₂CO₃ como componentes de almacenamiento. De hecho, es posible deducir un esquema de reacciones similar al detallado para el CaO (1-7) en el caso de la utilización de Na₂CO₃ [4]. Como diferencia más significativa cabe destacar que la formación de CH₄ y H₂O es más progresiva para el caso del Na₂CO₃, frente a una cinética de descomposición de CO₂ y metanación mucho más rápida para el caso de CaO.

El almacenamiento de CO₂ junto con la producción por ciclo de CH₄ (P_{CH₄}) y CO (P_{CO}) se cuantifica a partir de los perfiles de concentración mostrados en la Figura 3 y los resultados se recogen en la Figura 4. En la Figura 4a y 4d se aprecia que de forma general la cantidad de CO₂ almacenado aumenta según lo hace la temperatura y la carga de adsorbente, de acuerdo con los resultados obtenidos en el experimento CO₂-TPD [5]. La mayor cantidad de CO₂ almacenado se obtiene con el catalizador Ru10Na₂CO₃/Al₂O₃ a 400 °C (585 μmol CO₂/g) seguido del catalizador

Ru15CaO/Al₂O₃ a 400 °C (558 μmol CO₂/g). La cantidad de CO₂ almacenado muestra una mayor dependencia con la temperatura en el caso del CaO, mientras que el Na₂CO₃ muestra una menor variabilidad.

La producción por ciclo de CH₄ representada en la Figura 4b y 4e muestra una tendencia ascendente con la temperatura para las dos cargas más altas de adsorbente (10 y 15%) y ligeramente descendente para la carga del 5%. La mayor producción por ciclo de CH₄ se obtiene con el catalizador Ru15CaO/Al₂O₃ a 400 °C (414 μmol CH₄/g) seguido del catalizador Ru10Na₂CO₃/Al₂O₃ a 310 °C (383 μmol CH₄/g). En esta ocasión también, el catalizador que contiene Na₂CO₃ como adsorbente muestra una menor variabilidad con la temperatura y un amplio intervalo de temperatura (280-370 °C) para el cual la producción por ciclo de CH₄ es superior a 350 μmol/g.

En cuanto a la producción por ciclo de CO (Figura 4c y 4f) se aprecia una mayor producción según se incrementa la temperatura de operación y la carga de adsorbente, especialmente para los catalizadores que contienen Na₂CO₃ como adsorbente. Aun así, la producción de CO es baja siendo los catalizadores sintetizados altamente selectivos hacia CH₄.

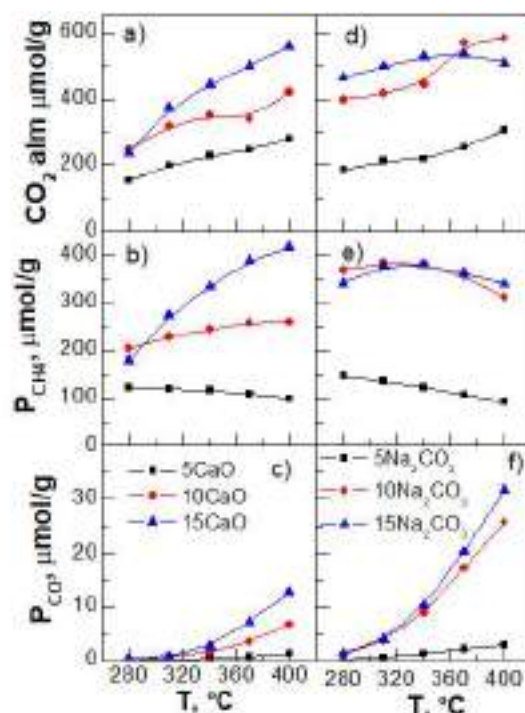


Figura 4. Evolución de la capacidad de almacenamiento de CO₂, producción por ciclo de CH₄ y CO con la temperatura, para las muestras con CaO [a-c] y Na₂CO₃ [d-f].

La cantidad de CO₂ almacenado y la producción de CH₄ (Y_{CH₄}) y CO (Y_{CO}) se muestran en la Tabla

3 a la temperatura óptima de operación que maximiza la producción de CH₄.

La producción de CH₄ (Y_{CH₄}) y CO (Y_{CO}) indica el porcentaje de CO₂ almacenado que se ha convertido a CH₄ y CO, respectivamente. El resto, hasta completar el 100% se corresponde con CO₂ que sale del reactor sin reaccionar. Como se puede observar, en términos generales, la producción de CH₄ es mucho mayor que la producción de CO, lo que revela que los catalizadores sintetizados son altamente selectivos hacia la formación de metano. A su vez, cabe destacar que sólo una fracción minoritaria del CO₂ almacenado sale del reactor sin reaccionar.

Tabla 3. Cantidad de CO₂ almacenado y producción de CH₄ y CO a la temperatura óptima de operación que maximiza la producción de CH₄.

| Muestra | T, °C | CO ₂ alm, μmol/g | Y _{CH₄} , % | Y _{CO} , % |
|-------------------------------------|-------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------|
| Ru5CaO | 280 | 152 | 80,2 | 0,1 |
| Ru10CaO | 400 | 420 | 61,6 | 1,6 |
| Ru15CaO | 400 | 558 | 74,2 | 2,3 |
| Ru5Na ₂ CO ₃ | 280 | 183 | 79,2 | 0,2 |
| Ru10Na ₂ CO ₃ | 310 | 416 | 92,0 | 0,9 |
| Ru15Na ₂ CO ₃ | 340 | 527 | 71,9 | 1,9 |

El catalizador Ru10Na₂CO₃/Al₂O₃ puede considerarse el más prometedor para la captura y metanación de CO₂, ya que obtiene los mejores resultados catalíticos a la menor temperatura de operación.

4. Conclusiones

Se han sintetizado catalizadores para la captura y metanación de CO₂ con formulación RuCaO/Al₂O₃ y RuNa₂CO₃/Al₂O₃. A medida que aumenta el contenido de adsorbente disminuye la superficie específica del catalizador. También, en el caso del CaO, dificulta la correcta dispersión del metal noble, y por tanto, se obtienen menores dispersiones metálicas para contenidos elevados de adsorbente, corroborado por quimisorción de H₂ y microscopía TEM. Esta tendencia mostrada para los catalizadores que contienen CaO como adsorbente, es opuesta a la observada para los catalizadores que contienen Na₂CO₃, ya que mayores contenidos parecen tener un efecto promotor y facilitan la elevada dispersión del rutenio.

Contenidos bajos de adsorbente (5%) aportan al catalizador centros básicos débiles con temperaturas de desorción de CO₂ menores a 400 °C. A medida que el contenido de adsorbente aumenta, también lo hace la basicidad total, pero

en especial la basicidad fuerte, con temperaturas de desorción mayores a 400 °C.

Se ha monitorizado el proceso de almacenamiento o captura de CO₂ seguido de su hidrogenación o metanación a CH₄. Se ha podido explicar la evolución temporal de la concentración de reactivos y productos en ambos ciclos, determinando las reacciones químicas básicas que gobiernan el proceso.

Se ha observado que de forma general la cantidad de CO₂ almacenado y la producción por ciclo de CH₄ aumenta según lo hace la temperatura y la carga de adsorbente. La mayor cantidad de CO₂ almacenado se obtiene con el catalizador Ru10Na₂CO₃/Al₂O₃ a 400 °C (585 μmol CO₂/g) seguido del catalizador Ru15CaO/Al₂O₃ a 400 °C (558 μmol CO₂/g). Por otro lado, la mayor producción por ciclo de CH₄ se alcanza con el catalizador Ru15CaO/Al₂O₃ a 400 °C (414 μmol CH₄/g) seguido del catalizador Ru10Na₂CO₃/Al₂O₃ a 310 °C (383 μmol CH₄/g).

En resumen, el catalizador Ru15CaO/Al₂O₃ presenta una mayor producción por ciclo de CH₄ a temperaturas mayores de 370 °C y una cinética de desorción de CO₂ y producción de CH₄ más rápida. Por otro lado, el catalizador Ru10Na₂CO₃/Al₂O₃, con una cinética de desorción de CO₂ y producción de CH₄ más lenta, presenta un amplio intervalo de temperatura (280-370 °C) para el cual se obtiene una elevada producción de CH₄ y por tanto requiere de unas condiciones de operación menos energéticas para llevar a cabo la captura y metanación de CO₂.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad por el proyecto (CTQ2015-67597-C2-1-R-MINECO/FEDER,UE) y la ayuda predoctoral (BES-2016-077855).

6. Referencias

- [1] M. S. Duyar, M. A. A. Treviño, R. J. Farrauto, *Applied Catalysis B: Environmental*, 168-169 (2015) 370.
- [2] R. A. D. Betta, *Journal of catalysis* 34 (1974) 57.
- [3] W. Yang, Y. Feng, W. Chu, *International Journal of Chemical Engineering*, 2016 (2016) 1.
- [4] A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 1438.
- [5] M. S. Duyar, S. Wang, M. A. A. Treviño, R. J. Farrauto, *Journal of CO₂ utilization*, 15 (2016) 65.

TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE RICINO CON BUTANOL EMPLEANDO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS Mg/Zn

Marisa B. Navas, José F. Ruggera, Mónica L. Casella

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CCT CONICET- La Plata, UNLP, CICPBA). Calle 47 N° 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina

**E-mail: casella@quimica.unlp.edu.ar*

Resumen

Con el fin de estudiar la reacción de transesterificación de aceite de ricino con butanol, se prepararon catalizadores de MgO y ZnO soportados en γ -Al₂O₃, y mezclas de ambos óxidos en proporciones 0.25, 0.5, 1 y 5 Zn/Mg. Los mismos fueron caracterizados empleando difracción de rayos X, fisisorción de N₂ y microscopía de barrido electrónico. Los resultados fueron acordes en todos los casos a sólidos mesoporosos con alta superficie específica, exhibiendo la fase cristalina óxido. Se obtuvieron en todos los casos conversiones de triglicéridos mayores al 85% y selectividades de prácticamente 100% hacia FABE (ésteres butílicos de ácidos grasos). Los buenos resultados pueden atribuirse a las propiedades básicas del MgO, y simultáneamente las propiedades anfotéricas del ZnO, que permiten que tanto los triglicéridos como los ácidos grasos libres del aceite sean convertidos en ésteres.

Palabras clave: Transesterificación, aceite de ricino, FABE, MgO, ZnO

Abstract

In order to study the transesterification reaction of castor oil using butanol, catalysts based on MgO and ZnO were prepared. The catalysts were prepared pure and in mixtures of proportions 0.25, 0.5, 1 and 5 Zn/Mg, in all cases supported on γ -Al₂O₃. The catalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption and scanning electron microscopy (SEM). The results were in all cases consistent with mesoporous solids, with high specific surface, exhibiting the crystalline oxide phase. In the transesterification of castor oil, in all cases were obtained conversions greater than 85% and FABE (fatty acid butyl esters) selectivities of almost 100%. The mixtures have the basic properties of MgO, and simultaneously the amphoteric properties of ZnO, which allow the transesterification of triglycerides and the esterification of free fatty acids (FFA) in castor oil.

Keywords: Transesterification, castor oil, FABE, MgO, ZnO

1. Introducción

Los biocombustibles son actualmente la mejor vía para reemplazar una parte importante de los combustibles fósiles. Estos biocombustibles, entre los que se incluye el biodiesel, pueden ser clasificados en tres categorías: de primera generación, aquellos producidos desde fuentes comestibles altamente disponibles; de segunda generación, aquellos generados empleando materias primas no comestibles o con tecnologías avanzadas, y finalmente, de tercera generación, incluyendo los biocombustibles provenientes de algas [1].

El biodiesel posee las ventajas de presentar un bajo o nulo contenido de sulfuros, no posee compuestos aromáticos, permite reducir las emisiones de material particulado y NO_x y es biodegradable. Además, presenta ventajas en su aplicación como combustible, debido a su alto punto de ignición, una excelente lubricidad y miscibilidad con los combustibles derivados del petróleo [2].

El biodiesel se define como un biocombustible compuesto por una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos de cadena larga. Para su producción industrial, ha sido ampliamente utilizada la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales, con alcoholes de cadena corta como metanol, etanol o butanol. Para llevar a cabo esta reacción, es necesaria la presencia de un catalizador. Los catalizadores básicos sólidos son los más escogidos, debido a que permiten emplear condiciones suaves de reacción, y presentan buena recuperación y reutilización [3].

La reacción de transesterificación involucra tres pasos consecutivos y reversibles. En cada paso, se genera una molécula de éster alquílico de ácido graso por cada molécula de alcohol consumido. Los triglicéridos son convertidos en diglicéridos y monoglicéridos, y finalmente en glicerol, el principal producto secundario [4].

El MgO ha sido utilizado como catalizador en este tipo de reacciones orientadas a la producción de biodiesel, presentando la desventaja de una débil fuerza básica y alta solubilidad en metanol (con lo cual no actuaría como un catalizador heterogéneo). Para mejorar su actividad catalítica, una opción es formar un sistema binario con otra especie, por ejemplo, otros óxidos metálicos. Se ha reportado en bibliografía que la adición de ZnO puede incrementar la actividad del MgO, dadas sus propiedades anfotéricas [5].

En el presente trabajo, se analizaron mezclas de distintas proporciones de óxidos de Mg y Zn, en la

reacción de transesterificación entre aceite de ricino y butanol. El aceite de ricino fue elegido por ser un aceite proveniente de una materia prima no comestible, y que, por lo tanto, permite obtener biodiesel de segunda generación. El butanol, por otra parte, fue escogido debido a su procedencia desde biomasa.

2. Experimental

Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores de MgO y ZnO soportados en γ -Al₂O₃, puros y mezclas en relación molar Zn/Mg de 0.25, 0.5, 1 y 5. En todos los casos la composición corresponde a un 0.27 mol% sobre la γ -Al₂O₃ de 60-100 mesh. La síntesis se realizó mediante precipitación de carbonatos en medio alcalino, y posterior calcinación a 500°C para obtener los óxidos.

Inicialmente se disolvió la cantidad necesaria del nitrato correspondiente en una suspensión acuosa de alúmina. Luego se agregó lentamente, y bajo agitación continua, una solución de (NH₄)₂CO₃ como precipitante y se utilizó NH₄OH para controlar el pH. Se dejó decantar una semana, se filtró en frío y se secó en estufa a 60°C durante un día. Finalmente, los sólidos fueron calcinados durante 2 h a 500°C para obtener los correspondientes óxidos [6]. La nomenclatura correspondiente a cada uno de los catalizadores preparados se presenta en la Tabla 1.

Caracterización de los catalizadores

Las características superficiales de las muestras se determinaron por fisisorción de N₂ a -196°C en un equipo *Micromeritics ASAP 2020*. La morfología fue determinada por microscopía de barrido electrónico (SEM), empleando un microscopio *Phillips SEM 505*. Se corroboraron las fases cristalinas presentes mediante difracción de rayos X (XRD), usando radiación K α de Cu ($\lambda=0,154$ nm) en un difractómetro *Phillips PW 1390*. El escaneo se realizó de 5° a 75°, y luego los difractogramas obtenidos se compararon con las tarjetas JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standars). Los ensayos de adsorción de CO₂ se realizaron empleando un equipo *Shimadzu TGA-50*. Las muestras se trataron previamente con una rampa temperatura de 20°Cmin⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 120°C en un flujo de He de 50 mLmin⁻¹. Una vez alcanzada la temperatura, la muestra se enfrió a 75°C y se introdujo el CO₂ (50% v/v) a una velocidad de 50 mLmin⁻¹ durante 15 min.

Actividad catalítica

La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de transesterificación entre aceite de ricino y butanol. Se empleó un reactor de 250 cm³ con condensador de reflujo y agitación mecánica. La temperatura de reflujo del butanol fue de 80°C. En todos los casos, la relación alcohol:aceite fue de 6:1 y se utilizó un 5% p/p de catalizador.

El avance de la reacción fue seguido por cromatografía gaseosa, empleando un cromatógrafo de gases de alta sensibilidad GC-2010 Plus Tracera equipado con un detector BID-2010 Plus, y una columna capilar MEGA-Biodiesel 105 (15 m x 0.32 mm x 0.10 µm). El análisis de los productos se realizó en base a los métodos EN 14105 y ASTM D6584 [7,8]. Se emplearon tres rampas consecutivas de temperatura, la primera de ellas de 50° a 180°C (a 15°C/min), luego hasta 230°C (a 7°C/min) y finalmente hasta 350°C (a 30°C/min). La temperatura del inyector y del detector fue establecida en 350°C. Se tomaron muestras a las 2, 4 y 6 h de reacción, para ello, se tomaron en cada caso 100 mg de la mezcla de reacción, se colocaron en un vial de 10 mL, y se les adicionaron 80 µL de 1,2,4-butanetriol (standard interno 1), 100 µL de tricaprina (standard interno 2) y 100 µL de N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (MSTFA) como derivatizante. La mezcla se agitó durante 20 min a temperatura ambiente, para finalmente adicionar 8 mL de n-heptano.

3. Resultados y discusión

Caracterización morfológica y textural

En la Tabla 1 se observan las características texturales de los catalizadores preparados, determinadas por fisisorción de N₂.

Tabla 1. Características texturales de los catalizadores empleados

| Catalizador | S _{BET} (cm ² /g) | V _{poro} (cm ³ /g) | d _{poro} (Å) |
|--------------------------------------|--|---|--------------------------|
| MgO/γ-Al ₂ O ₃ | 223 | 0.43 | 77 |
| 0.25 Zn/Mg | 168 | 0.32 | 76 |
| 0.5 Zn/Mg | 232 | 0.35 | 60 |
| 1 Zn/Mg | 266 | 0.41 | 60 |
| 5 Zn/Mg | 182 | 0.39 | 84 |
| ZnO/γ-Al ₂ O ₃ | 173 | 0.42 | 98 |
| γ-Al ₂ O ₃ | 252 | 0.36 | 58 |

En todos los casos (excepto el catalizador 1Zn/Mg), se observa que la superficie específica disminuye con respecto a la γ-Al₂O₃ pura. Es notorio el hecho de que, al incrementar la proporción de Zn, la superficie específica se incrementa, cuando, al ver los valores de los óxidos puros, se esperaría el efecto contrario. Este resultado es signo de la existencia de una interacción entre ambos metales sobre el soporte, si bien no fue posible detectar la presencia de un óxido mixto mediante la técnica de difracción de rayos X.

Mientras la superficie específica y el volumen de poro aumentan, el diámetro de poro disminuye. No obstante, el catalizador 5Zn/Mg presenta valores texturales similares al ZnO/γ-Al₂O₃, debido a su alta proporción de Zn. Evidentemente, en este catalizador cobra mayor importancia la elevada cantidad de Zn, por sobre la interacción con el MgO también presente.

Es importante destacar que el método de síntesis empleado para estos catalizadores permite obtener altas superficies específicas. M. Olutoye y B. Hameed han estudiado óxidos mixtos de Mg y Zn, soportados sobre Al₂O₃, pero empleando Al(NO₃)₃ como precursor en lugar de γ-Al₂O₃ comercial, molida y calcinada. Este método conduce a la formación de fases mixtas con superficies alrededor de 50 m²g⁻¹, mientras que en este trabajo se alcanzaron valores de entre 150 y 250 m²g⁻¹ y además no se detectó la presencia de fases mixtas [9].

Las isotermas obtenidas (Figura 1) para todos los catalizadores fueron de tipo IV, correspondientes a sólidos mesoporosos, donde el punto B está ubicado a presiones relativas muy bajas, debido a que el material no presenta microporos [10Thommes, IUPAC Technical Report, 2015].

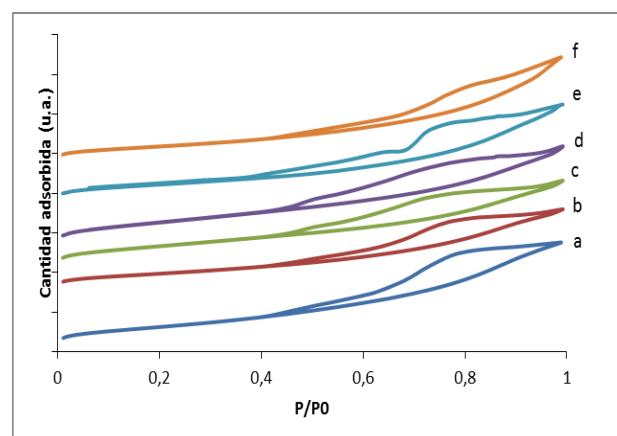


Figura 1. Isotermas obtenidas para los catalizadores preparados. a: MgO/γ-Al₂O₃; b: 0.25 Zn/Mg; c: 0.5 Zn/Mg; d: 1 Zn/Mg; e: 5 Zn/Mg y f: ZnO/γ-Al₂O₃

En líneas generales, las isothermas de adsorción de N_2 poseen una apariencia más similar al $MgO/\gamma-Al_2O_3$ que al $ZnO/\gamma-Al_2O_3$. Todas las ramas de desorción son indicativas de percolación de poros, en particular en el catalizador 5Zn/Mg, donde la percolación evidentemente ocurre en dos tipos distintos de poros, debido a la irregularidad que se observa.

Para estimar la basicidad de los catalizadores se realizaron ensayos de adsorción de CO_2 . Se obtuvieron los valores exhibidos en la Figura 2, expresados en mg de CO_2 adsorbidos cada 100 mg de muestra. El porcentaje de adsorción de CO_2 es similar para los catalizadores 1Zn/Mg y 5Zn/Mg, en ambos casos menor al presentado por los catalizadores $MgO/\gamma-Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma-Al_2O_3$. Solo el catalizador 0.5Zn/Mg se presenta como una excepción, dado que exhibió un porcentaje de adsorción de CO_2 considerablemente mayor al resto de la serie (0.300 mg%), incluso mayor a los de $MgO/\gamma-Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma-Al_2O_3$ (0.258 mg% y 0.259 mg% respectivamente). Esto resultaría en una mayor densidad de sitios básicos presentes en este catalizador.

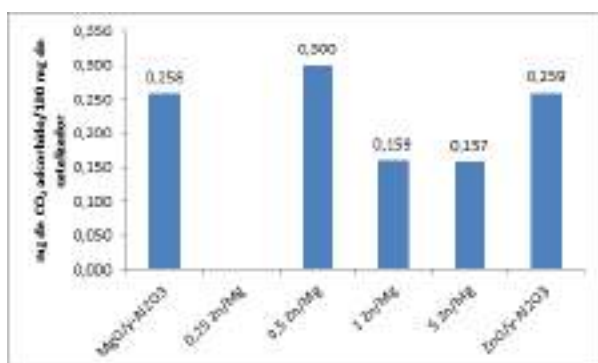


Figura 2. Resultados del análisis de adsorción de CO_2 para los catalizadores Zn/Mg.

Los patrones obtenidos por difracción de rayos X se muestran en la Figura 3. En todas los patrones de difracción pueden observarse los picos anchos pertenecientes a la $\gamma-Al_2O_3$, ubicados en 37.6° , 45.8° y 66.8° (tarjeta JCPDS n°29-1480). No fue posible identificar picos atribuibles a la fase cristalina MgO en ningún catalizador. Esto podría deberse a que los cristales son demasiado pequeños como para ser detectados por la técnica de difracción.

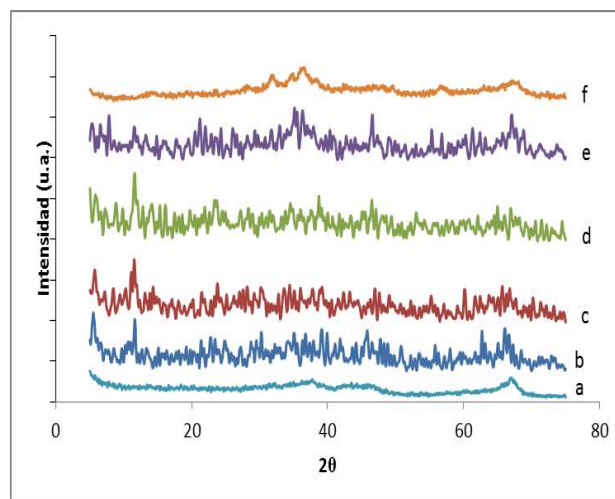


Figura 3. Patrones de difracción obtenidos para los catalizadores preparados. a: $MgO/\gamma-Al_2O_3$; b: 0.25 Zn/Mg; c: 0.5 Zn/Mg; d: 1 Zn/Mg; e: 5 Zn/Mg y f: $ZnO/\gamma-Al_2O_3$

Los catalizadores 5Zn/Mg y $ZnO/\gamma-Al_2O_3$ puro presentaron picos en 31.7° , 34.4° y 36.2° , pertenecientes a la fase ZnO zincita (tarjeta JCPDS n° 36-1451).

Las imágenes obtenidas por microscopía de barrido electrónico, para los catalizadores $MgO/\gamma-Al_2O_3$ y $ZnO/\gamma-Al_2O_3$ pueden observarse en la Figura 4.

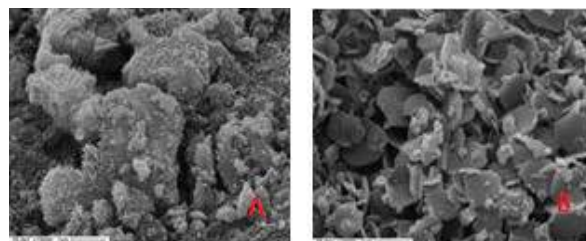


Figura 4. Micrografías a 10000X de los catalizadores $MgO/\gamma-Al_2O_3$ (A) y $ZnO/\gamma-Al_2O_3$ (B)

Para ambos catalizadores puros, las imágenes muestran superficies porosas con pequeñas partículas, de distinta morfología entre sí, según el catalizador. Las partículas de MgO poseen pequeños filamentos en su superficie, mientras que las de ZnO presentan forma de pequeñas láminas muy parecidas a “hojuelas”.

Las micrografías pertenecientes a los catalizadores Zn/Mg (Figura 5) muestran que aquellos con mayor proporción de MgO presentan la morfología similar al MgO, con los pequeños y delgados filamentos en la superficie; y aquellos con mayor proporción de ZnO, exhiben las pequeñas hojuelas.

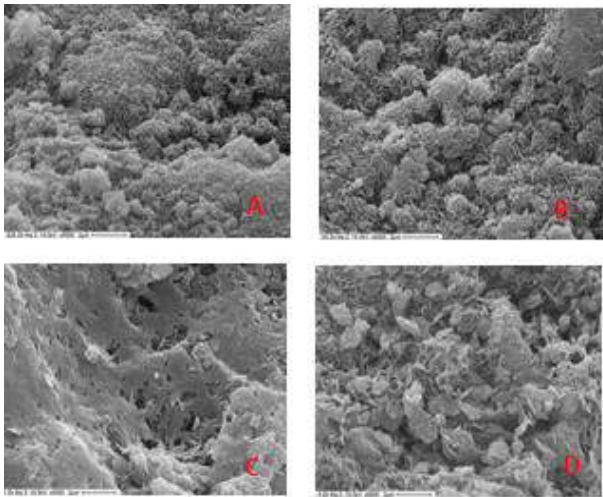


Figura 5. Micrografías a 5000X de los catalizadores 0.25 Zn/Mg (A); 0.5 Zn/Mg (B); 1 Zn/Mg (C) y 5 Zn/Mg (D).

En particular, en el catalizador 1Zn/Mg, se observan las partículas tipo hojuelas, que se encuentran “fundidas” entre sí.

Actividad catalítica

Los catalizadores fueron testeados en la reacción de transesterificación de aceite de ricino con butanol. Los resultados de conversión se muestran en la Figura 6.

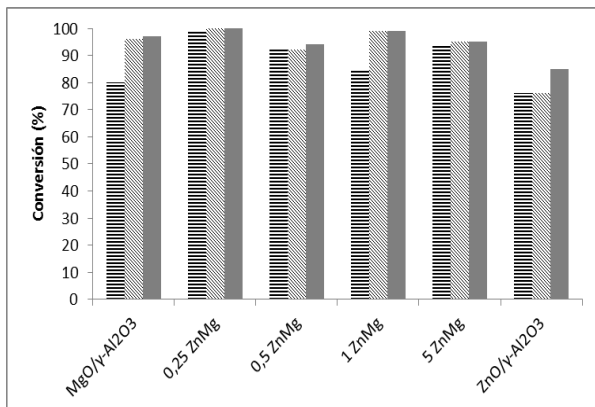


Figura 6. Resultados de conversión pasadas 2, 4 y 6h de reacción, para los catalizadores testeados en la transesterificación de aceite de ricino con butanol. ▨: 2h; ▩: 4h; ■: 6h

La conversión de triglicéridos alcanza ya porcentajes apreciables a las 2 h de reacción. Para toda la serie de catalizadores, los valores superaron el 95% pasadas las 6 h de reacción, exceptuando solo el catalizador ZnO/γ-Al₂O₃, con el que se alcanzó un 85%.

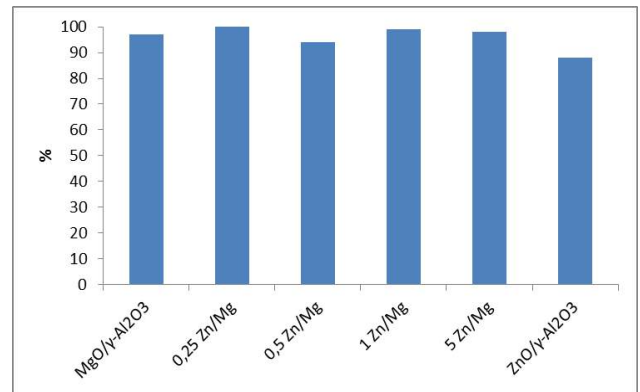


Figura 7. Rendimientos a FBE para los catalizadores testeados en la transesterificación de aceite de ricino con butanol, pasadas 6h de reacción

Todos los catalizadores presentaron además prácticamente un 100% de selectividad hacia los ésteres (FBE), es decir, la conversión de triglicéridos es completa y se dirige hacia el producto deseado de transesterificación.

La Figura 7 presenta los rendimientos a ésteres obtenidos para todos los catalizadores. Evidentemente, los catalizadores empleados son sumamente activos en la reacción de transesterificación de aceite de ricino con butanol. Los altos porcentajes de rendimiento obtenidos se deben a la alta superficie específica exhibida por las muestras, presentadas en la Tabla 1, que expone una gran cantidad de poros (tal como se aprecia además en las micrografías SEM), con sitios activos para la reacción. Todos los rendimientos son muy similares entre sí; las pequeñas diferencias morfológicas y texturales entre los catalizadores parecen no tener demasiada significación frente a estos altos porcentajes.

Además, la mezcla de MgO y ZnO permite que se produzcan simultáneamente las reacciones de transesterificación de triglicéridos, y de esterificación de ácidos grasos libres (FFA) [11]. El aceite de ricino es considerado un aceite de “baja calidad” debido a que contiene aproximadamente un 1.2% de FFA [12]. Estos FFA pueden ser esterificados en presencia de un catalizador ácido. El ZnO, gracias a sus propiedades anfotéricas, promueve tanto la reacción de transesterificación, como la de esterificación [13]. Una pequeña cantidad de ZnO en el catalizador genera un sistema de muy buena performance.

El aceite de ricino, además, presenta una mayor solubilidad en butanol, en comparación con metanol o etanol. Esta alta miscibilidad es sumamente favorable para la reacción, contribuyendo a la interacción entre los reactivos [14,15].

Estos resultados son prometedores para la producción de biodiesel de segunda generación, dado que el aceite de ricino es una materia prima no comestible, a diferencia del aceite de soja, por ejemplo. Por otra parte, el butanol presenta la ventaja de ser un alcohol que puede obtenerse de biomasa, una fuente renovable [16, 17].

4. Conclusiones

Los catalizadores evaluados en este trabajo demostraron ser activos en la transesterificación de aceite de ricino con butanol.

Todos los catalizadores exhibieron muy buenos resultados, con rendimientos superiores al 94% y selectividades a FAME de prácticamente el 100%. Estos catalizadores resultaron óptimos para la transesterificación de un aceite con alto grado de FFA como lo es el aceite de ricino, no solo por su alta superficie específica, sino por la combinación de sitios básicos y ácidos. Ambos tipos de sitios permiten la simultaneidad de las reacciones de transesterificación de triglicéridos y esterificación de ácidos grasos. Además, también podría deberse a la buena miscibilidad entre las fases aceite y alcohol, que permiten que la mezcla de reactivos se produzca rápidamente.

Los catalizadores Zn/Mg preparados de una manera muy sencilla, superaron incluso los resultados reportados en bibliografía para la etanolisis y metanolisis de este aceite.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado con el aporte financiero de CONICET (PIP 0276), la Universidad Nacional de La Plata (Proyectos X700 y X757) y la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (Proyecto PIT-AP-BA Expte 2157-2245/2016).

6. Referencias

- [1] S. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, M. Natarajan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2010) 143.
- [2] G. Knothe, L. Razón, *Progress in Energy and Combustion Science* 58 (2017) 36.
- [3] T. Issariyakul, A. Dalai, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (2014) 446.
- [4] D. Leung, X. Wu, M. Leung, *Applied Energy* 87 (2010) 1083.
- [5] P. Veiga, C. Veloso, C. Henriques, *Renewable Energy* 99 (2016) 543.

- [6] C. Ngamcharussrivichai; P. Totarat; K. Bunyakiat, *Applied Catalysis A: General*, 341 (2008) 77.
- [7] EN 14105: Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di-, tri-glyceride content.
- [8] ASTM D6584: Standars Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters By Gas Chromatography.
- [9] M. Olutoye, B. Hameed, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 6392.
- [10] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051.
- [11] M. Borges, L. Díaz. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 2839.
- [12] S. Meneghetti; M. Meneghetti; C. Wolf; E. Silva; G. Lima; L. Silva; T. Serra; F. Cauduro; L. de Oliveira, *Energy and Fuels*, 20 (2006) 2262.
- [13] F. Yan, Z. Yuan, P. Lu, W. Luo, L. Yang, L. Deng, *Renewable Energy*, 36 (2011) 2026.
- [14] M. Hájek, F. Skopal, A. Vávra, J. Kocík. *Journal of Cleaner Production* 155 (2017) 28.
- [15] B.D. Wahlen; B. M. Barney; L. C. Seefeldt, *Energy and Fuels*, 22 (2008) 4223.
- [16] M. Kumar, K. Gayen, *Applied Energy*, 88 (2011) 1999.
- [17] C. Cheng, P. Che, B. Chen, W. Lee, C. Lin, J. Chang, *Applied Energy*, 100 (2012) 3.

INFLUENCE OF VANADIUM NANOCLUSTERS IN HYDROGEN UPTAKE USING HYBRID NANOSTRUCTURED MATERIALS

Juliana M. Juárez*, Jorgelina Cussa, Marcos B. Gómez Costa, Oscar A. Anunzaita

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina

**E-mail: jjuaarez@frc.utn.edu.ar*

Resumen

En el presente trabajo se presenta la síntesis y caracterización de nanoclusters de óxidos de vanadio (V_2O_5) soportados en un material nanoestructurado de silicio (SBA-15) y en un material nanoestructurado de carbono (CMK-3). Este material presenta características prometedoras para ser utilizado en la adsorción de hidrógeno.

Los distintos materiales modificados con nanoclusters de óxidos de vanadio (V_xO_y -SBA-15 and V_xO_y -CMK-3) se lograron sintetizar exitosamente y fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X, Propiedades Texturales, XPS y TEM. V_xO_y -SBA-15 and V_xO_y -CMK-3 mejoraron notablemente la adsorción de hidrógeno (1.33 %p/p y 3.43 %p/p a 77 K y 10 bar) comparados con sus soportes SBA-15 y CMK-3 respectivamente. Estos materiales son prometedores para la adsorción de hidrógeno mediante débiles fuerzas de interacción (fisisorción).

Palabras clave: Carbon mesoporoso, V-CMK-3, Hidrogeno, Adsorción.

Abstract

In this work, the synthesis and characterization of vanadium oxide nanoclusters (V_2O_5) supported in silica nanostructured material (SBA-15) and nanostructured carbon (CMK-3) is presented. This material is promising in hydrogen adsorption and storage application for energy harvesting.

The materials with vanadium oxide nanoclusters (V_xO_y -SBA-15 and V_xO_y -CMK-3) were successfully synthesized and characterized by X-ray diffraction, Textural properties, UV-Vis-DRS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy analyses. V_xO_y -SBA-15 and V_xO_y -CMK-3 improved significantly the H₂ storage behavior (1.33 wt.% and 3.43 wt.% at 77K and 10 bar) compared with their respective supports SBA-15 and CMK-3. The materials synthesized are promising in hydrogen uptake by weak links forces (physisorption). A mechanism of hydrogen adsorption was proposed and V^{+5} cation roll in hydrogen uptake was discussed.

Keywords: Mesoporous carbon, V-CMK-3, hydrogen, adsorption.

1. Introducción

All over the world in the past decades, one of the most concerning subject is the fossil fuel reduction, along with the global warming issue. This both concerns have made hydrogen an ideal alternative to conventional fossil-fuel resources. Among the principal advantages of the use of hydrogen as an alternative is that it has the highest heating value per mass of all chemical fuels, is regenerative, it has a simple adsorption-desorption kinetics, environmentally friendly and it has low cost, [1]. Nevertheless, it has serious disadvantages, such as low volumetric and gravimetric densities, that limited its storage [2]. For that reason, several efforts have been made in order to develop an efficient, safe and cost effective method for hydrogen storage.

Several kind of materials have been matter of studies in this field, such as carbon nantubes, ordered mesoporous carbons (OMC), polymer nanocomposites, zeolites, Metal organic Frameworks (MOF) and other porous nanomaterials [3-5]. Nanostructured carbons, like activated carbon fibers, carbon nanotubes and mesoporous carbons are suitable candidates for hydrogen adsorption due to their physical and chemical stability, high surface area and low cost among others [6-8].

One kind of ordered mesoporous carbons (OMC) are the carbon mesostructured from Korea (CMK). This kind of materials are synthesise by nanocasting strategy using mesoporous silicates as templates and have high surface area (from 1000 to 2000 m²/g) and pore volumes in the range of 0.5 to 1 ml.g⁻¹. Accordingly, CMK-3 was chosen as a support material for hydrogen storage due to its large surface area, high chemical stability, uniform pore diameter, accessible porosity and three-dimensional conducting network [9-11].

On the other hand, among the siliceous mesoporous materials, SBA-15 presents regular networks and its pore diameter fluctuate thoroughly among 1.5 to 10 nm depending on the template. Because of their pore building and form, it is suitable as a probe material as an absorbent for a variety of gases and vapors [12, 13].

Some previous studies probed that H₂ adsorption can be improved for mesoporous carbons introducing into the framework of the nanomaterial some metals or oxides, like platinum, Zn, ZnO, Ni, NiO, or TiO₂ [14-16]. Some other authors have made several efforts in the same direction, for instance, M. Konni et al. [17], incorporated iron and copper nanoparticles into multiwalled carbon nanotubes and studied their hydrogen adsorption.

In this work we studied the influence of the incorporation of vanadium nanoparticles inside the channels of two different supports such as the mesoporous silicate SBA-15 and into the mesoporous carbon CMK-3. This research includes the synthesis of the mesoporous silicate, and the synthesis of the CMK-3 by nanocasting strategy, the incorporation of the vanadium nanoclusters by wetness impregnation, the characterization of these nanomaterials by XRD, N₂ adsorption, XPS, TPR and Uv-Vis, TEM, and finally the study of the improvement in the hydrogen adsorption.

2. Experimental

Materials

Tetraethylorthosilicate (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich), Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly (ethylene glycol), (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, P123-Sigma-Aldrich), Sucrose (≥99.0%, FLUKA) and Vanadium(III) chloride (99.999%, Sigma-Aldrich).

Synthesis of Si-SBA-15

The synthesis of the ordered mesoporous silica SBA-15 was prepared according to previous work [14].

Typically 20 g of P123 (Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly (ethylene glycol)) was dissolved at 323 K in a HCl solution 1 M. Then, 40 g of TEOS was added and the resulting mixture was stirred at 323 K for 24 hours. The milky mixture was transferred into a Polypropylene bottle and it was kept at 373 K for 72 hours. The solid was filtered, washed with deionized water until pH ~6. The molar composition was Si: 0.018 EO₂₀PO₇₀EO₂₀: 2.08 HCl: 112 H₂O. To extract the template, the material was first immersed in ethanol reflux for 6 h. The product was filtered, washed, and dried in air at 363K, [18] To ensure the elimination of the structure-directing agent, it was heated under N₂ flow, at 20 / ml / min at 573K and then a calcined at 823 K in air for 6 h.

Synthesis of CMK-3 carbon

The synthesis of CMK-3 mesoporous carbon was carried out using SBA-15 as a hard template and sucrose as the carbon precursor following the synthesis procedure describe by Juárez et al. [14].

Briefly 1.1 g of sucrose was dissolved in a solution of H₂SO₄ (0.14 g) in water (5g), and to this solution it was added 1 g of SBA-15. The resulting mixture was dried at 373K and then was heated at

433 K for 6 hours. A second impregnation was performed in order to ensure the filling of the template pores with the carbon precursor, using an H_2SO_4 solution with 0.75 g of sucrose. The mixture was dried at 373 K and heated at 433K for 6 hours. Then this brown powder was heated to 1173K under nitrogen flow (20mL/min).

The silica removal was performed using a HF solution (5% wt) at room temperature. The carbon sample was filtered, washed with ethanol solution and dried at 393K.

Synthesis of V_xO_y -CMK-3 and V_xO_y -SBA-15

Vanadium nanoparticles were incorporated into ordered mesoporous carbon CMK-3 and into the siliceous mesoporous material SBA-15, using wetness impregnation and VCl_3 as source of Vanadium. The metal precursor (VCl_3) was dissolved in 20 mL of ethanol with vigorous stirring, to have a nominal content of 1 wt% of V in the final solid. The solution was placed in a rotary evaporator to remove excess of ethanol at about 323K and 50 rpm. The obtained powder was then dried at 373 K overnight in presence of air, in order to oxidize the vanadium species and avoid the carbon combustion. The resulting material was heated in a dynamic inert atmosphere (nitrogen flow of 20 mL/min) from 298 to 473K with a slope of 4 K/min and then the temperature was increased to 743K with a slope of 10 K/min and kept at this temperature during 5 h. The samples were denoted V_xO_y -SBA-15 and V_xO_y -CMK-3 respectively.

Characterization

The XRD patterns were recorded with a X'Pert Pro PANalytical diffractometer equipped with a $\text{CuK}\alpha$ radiation source ($k = 0.15418$ nm) and X'Celerator detector based on Real Time Multiple Strip (RTMS). The samples were ground and placed on a stainless steel plate. Diffractograms were analyzed with the X'PertHighScore Plus software. N_2 adsorption/desorption isotherms at 77 K were measured on ASAP 2020 equipment after degassing the samples at 673 K, determining textural properties such as surface area and pore volume; pore size distribution was estimated using the Barrett, Joyner and Halenda (BJH) algorithm. X-ray Photoelectron Spectra (XPS) were obtained on a MicrotechMultilb 3000 spectrometer, equipped with a hemispherical electron analyzer and $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV) photon source. An estimated error of ± 0.1 eV can be assumed for all measurements. Peak intensity was calculated from the respective peak areas after background subtraction and spectrum fitting by a combination of Gaussian/Lorentzian functions. Energy-dispersive X-ray analyses (EDX) were coupled to

the scanning electron microscopy (SEM) LEO Mod. 440 equipment.

TEM were recorded in a JEOL 2100F microscope operated with an accelerating voltage of 200 kV (point resolution of 0.19 nm).

H_2 storage isotherms at 77K at low and high pressure (up to 10 bars) were measured using an ASAP 2050 equipment correctly calibrated.

3. Resultados y discusión

X-ray diffraction

Low angle X-ray diffraction patterns for SBA-15, CMK-3, V_xO_y -SBA-15 and V_xO_y -CMK-3 are shown in Figure 1. The hard template SBA-15 shows excellent structural order for the hexagonal P6mm crystallographic space group. In the case of the mesoporous carbon CMK-3, obtained by hard templating of SBA-15, the pattern indicates that the carbon CMK-3 is an exact replica of the template, indicated by the appearance of peaks consistent with the symmetry of SBA-15, [19]. When the metal (vanadium) is incorporated to the structure the overall pore structure is maintained as indicated by the appearance of low-angle diffraction peaks. However, the intensity of the main peak [1 1 0] decrease compared to the pristine SBA-15 and CMK-3. This decrease might be due to the reduction of scattering contrast induced by the dispersed nanoparticles, [20]. Both vanadium modified samples reveals a shift to higher angle of 2θ , indicating that the presence of vanadium species inside the framework of the support might increase the wall thickness, [21].

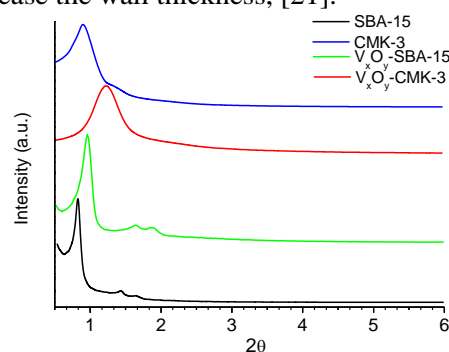


Figure 1. Small-angle XRD patterns of SBA-15, V_xO_y -SBA-15, CMK-3 and V_xO_y -CMK-3

Textural properties - N_2 adsorption-desorption isotherms

Figure 2 shows the N_2 adsorption/desorption isotherms of the different samples at 77 K, and Table 1 displays the textural properties determined from nitrogen physisorption analysis. For the siliceous samples SBA-15 and V_xO_y -SBA-15 we observe a type IV isotherm, with H1 type hysteresis loop, according with IUPAC classification, typical

of ordered mesoporous materials.

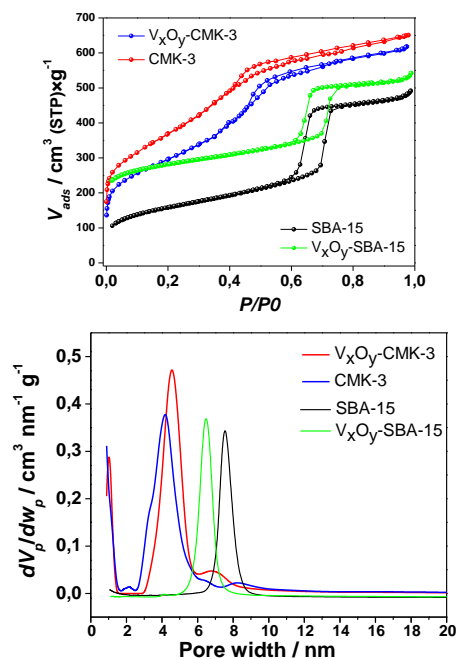


Figure 2. (a) N₂ adsorption/desorption isotherms of SBA-15, V_xO_y-SBA-15 and CMK-3 and V_xO_y-CMK-3 and (b) pore size distributions of SBA-15, V_xO_y-SBA-15 and CMK-3 and V_xO_y-CMK-3.

Table 1. Textural Properties

| Material | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _{TP} (cm ³ g ⁻¹) | W _p (nm) |
|---------------------------------------|---|---|------------------------|
| SBA-15 | 1040 | 1.38 | 7.1 |
| CMK-3 | 1323 | 1.01 | 4.5 |
| V _x O _y -CMK-3 | 1054 | 0.85 | 3.9 |
| V _x O _y -SBA-15 | 678 | 0.75 | 6.5 |

V_{TP}: Total Volume Pore; S_{BET}: BET superficial area; W_p: Pore diameter.

The nitrogen adsorption–desorption isotherms for CMK-3 and V_xO_y -CMK-3 are typical type IV curves exhibiting hysteresis loops type H₂, according to IUPAC classification, also typical of mesoporous solids. Materials obtained exhibit capillary condensation to relative pressures between 0.6 and 0.8 for the siliceous materials and between 0.40 and 0.45, which can be related to the pore blocking effect of affecting the pressure where evaporation/desorption pore occurs. The figure 2 also presents the pore size distributions of the different samples, showing sharp peaks that indicates a quite regular array of pores. The modified samples reveal a reduced specific surface area and pore diameter in comparison to those of pure SBA-15 and CMK-3 (Table 1) which implies the formation of nanoparticles of V_xO_y inside the

mesoporous of the pristine SBA-15 and CMK-3.

UV–Vis–DRS

Figure 3 shows the UV-Vis-DRS spectra of samples V_xO_y-CMK-3 and V_xO_y-SBA-15. Both samples with a Vanadium content determined by ICP and EDS of 1.3 wt.% and 2.5 wt.%, in CMK-3 and SBA-15 respectively, have a band at 260-270 nm and another around 340-500 nm. The first of these at a shorter wavelength indicates electronic transitions from O²⁻ to V⁵⁺ that could be assigned to tetrahedral V⁵⁺ species of V₂O₅ [22, 23]; The second wavelength and very low proportion especially in CMK-3 would be due to "bulk-like" V₂O₅ crystallites due to the further polymerization of the V species [24-26].

A band approximately 450 nm is not detected, being attributed to bulk V₂O₅, which confirms that vanadium would be very highly isolated V₂O₅ species of small microcrystalline size, as indicated by the XRD and TEM studies.

X-Ray Photoelectron Spectroscopy

In the preliminary studies, the oxidation state of vanadium from V-MCM-41 sample was found as +5 from XPS peak of V (2p_{3/2}) at 517.2 eV. A distorted form of rutile is typical of monoclinic crystal structure of V₂O₄. V³⁺ ions are sixfold-coordinated by oxygen ions at two distinct distances is present in a corundum structure in which V is as V₂O₃. In some case according XANES V K-edge spectra in MCM-41, shows fivefolded V⁵⁺ as V₂O₅ [27].

Figure 4 shows the binding energy of V2p_{3/2} and V2p_{1/2} core level in V_xO_y-CMK-3 and SBA-15 samples. The only band observed at 517.3-517.2 eV for all samples is due to V₂O₅ with V⁵⁺. The contribution due to V⁴⁺ centered at 516.3eV [28] is not observed. In this way, the V₂O₅ spectrum presents for the O1s core level spectrum a signal located around 531 and 532 eV, typical for V₂O₅ [29] presents. The shoulder which was not observed at 532.7-533 eV is attributed to oxygen associated with water chemisorbed (expressed as O 'α) [28].

The indication that most the V particles are in the porous and channels is the comparison between the XPS data (at 50–100 Å of deep) and EDS data (bulk information). Whereas by XPS the V/C= 0.00028 and V/Si =0.0024 (0.14 and 0.42 wt% respectively), by EDS nominal V was 1.28 and 2.5 wt.% for V_xO_y-CMK-3 and V_xO_y-SBA-15.

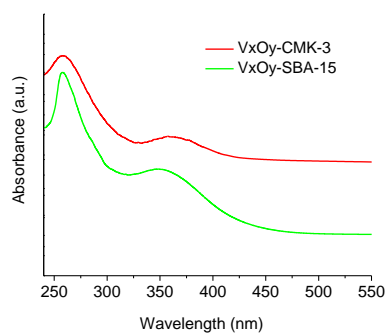


Figure 3. UV-Vis-DRS spectra of Vanadium containing-CMK-3 and SBA-15 samples.

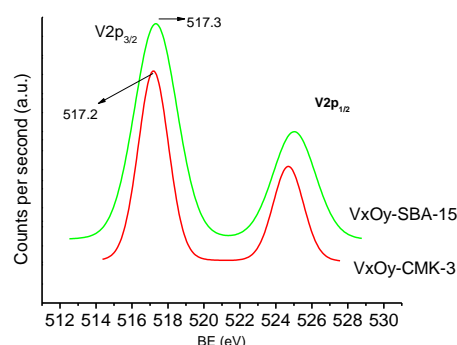


Figure 4. XPS of V containing SBA-15 and CMK-3 samples

Transmission Electron Microscopy

To obtain more information about the structure and size of the pores, TEM studies were performed (Figure 5). The TEM images of the samples in the direction [110], V_xO_y -SBA-15 (2.5% by weight V) and V_xO_y -CMK-3 (1.3% by weight V), indicate clearly visible to the pore arrangements ordered from the samples in the direction [110]. The pore sizes were in the range of 6-7nm for V containing-SBA-15 and 3.5-4.5nm for CMK-3, in agreement with the average pore sizes calculated by Isotherm BJH model of N_2 adsorption (Table 1). The TEM images of the grouped vanadium nanooxides are probably not seen due to a low contrast of the TEM- image.

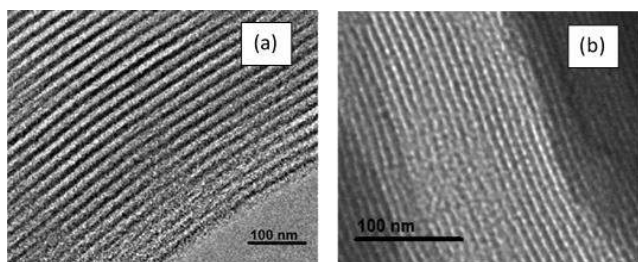


Figure 5. TEM images of (a) V_xO_y -SBA-15 and V_xO_y -CMK-3

Hydrogen uptakes measurements

As can be seen in figure 6 fit was used least-squares nonlinear regression for arbitrary fit functions and minimizing the objective function, employing Levenberg-Marquardt method. The experimental data was fitted by Freundlich isotherm equation that is an empirical formula for gaseous adsorbates. The Freundlich model is described previously. The fitting accuracy was $R^2=0.98$. The capacity of hydrogen storage was evaluated at cryogenic temperatures (77 K). [15].

Figure 6 shows the adsorption-desorption isotherms of hydrogen at 77 K on CMK-3, SBA-15, V_xO_y -SBA-15 and V_xO_y -CMK-3 samples at a range of pressures (0-10 bar). At low and high pressures, the amount of hydrogen uptake is higher in vanadium containing samples (V_xO_y -CMK-3 and V_xO_y -SBA-15) respect to its supports (CMK-3 and SBA-15). The process is fully reversible, the curve becomes in same place, since every point returns to initial values.

The hydrogen sorption onto SBA-15 was negligible but when vanadium is added the hydrogen uptake increases. The same behavior happens with carbon materials but the amount H_2 adsorption molecules is more important than siliceous materials.

The V_2O_5 nanoclusters increase the capacity of hydrogen adsorption in pristine materials. The importance lies in the V^{5+} metal cation that is the main component that increase the capacity of this materials.

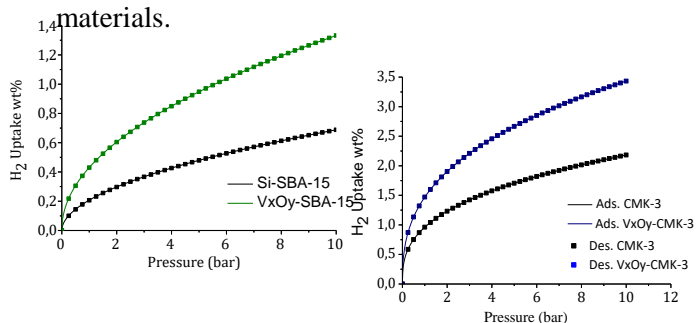


Figure 6. Hydrogen adsorption-desorption isotherms of CMK-3, SBA-15 and V containing-CMK-3 and SBA-15

The first layer of hydrogen molecules may be reacted with the metal cation in oxide cluster linking like as dihydrogen complex (Kubas interaction) [30]. More hydrogen molecules are adsorbed by dipole-induced interaction in a second layer due to that strong interaction of the metal particles takes dipole inducing forces in hydrogen molecules. Upper layers could interact with metallic cation by dipole-induce bond but

interaction force decrease when the distance to the surface increases. CMK-3 carbon helps to better disperse the V_2O_5 clusters (V_xO_y -CMK-3 sample), therefore, clusters are smaller and higher active surface for the adsorption of H_2 is created than in V_xO_y -SBA-15.

4. Conclusion

An important conclusion of this work concerns the design of vanadium oxide (V_2O_5)-decorated ordered mesoporous carbon CMK-3 and mesoporous silica SBA-15.

The materials synthesized are promising in hydrogen uptake by weak links forces (physisorption). The activity of samples is ascribed to the improved dispersion of uniform vanadium nanoparticles as well as to properly use of the support, which may probably originate a high surface area and pore volume, allowing a large dispersion of vanadium.

The mesoporous carbon adsorbs more hydrogen than the SBA-15 material due to a high spillover of hydrogen molecules in the framework that also contributes to a greater diffusion of the hydrogen to the metallic clusters surface.

Hydrogen storage behaviors onto V_2O_5 -CMK-3 can be optimized by controlling metal cluster size, dispersion and the nature of support by increasing framework-specific surface area. The preparation of metal sites on the proper support, leaving the metal mostly exposed is expected to be a main experimental challenge, as these metal sites are expected to interact with more hydrogen molecules.

5. Referencias

[1] G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, *MRS Bull.* 33 (2008) 421.
[2] P. Dibandjo, C. Zlotea, R. Gadiou, C.M. Ghimbeu, F. Cuevas, M. Latroche M, et al. *Int J Hydrogen Energy*, 38 (2013) 952.
[3] Office of Energy Efficiency & Renewable Energy: <https://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>.
[4] M. Bastos-Neto, C. Patzschke, M. Lange, J. Mollmer, A. Moller, S. Fichtner, C. Schrage, D. Lassig, J. Lincke, R. Staudt, H. Krautscheid, R. Glaser, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8294.
[5] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, *Catal. Today* 120 (2007) 246.
[6] T-H. Fang, W-J. Chang, C-C. Huang, W-L. Sun, *Int J Hydrogen Energy*, 41 (2016) 13771.
[7] S. Schaefer, V. Fierro, M.T. Izquierdo, A. Celzard, *Int J Hydrogen Energy*, 41 (2016) 12146.

[8] W. Zhao, V. Fierro, C. Zlotea, E. Aylon, M.T. Izquierdo, M. Latroche M et al, *Int J Hydrogen Energy*, 36 (2011) 11746.
[9] H. Zang, D. Zhao, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1217.
[10] M. Anbia, A. Ghaffari, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9487.
[11] M. Anbia, Z. Parvin, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 641.
[12] R. Schmidt, M. Stöcker, E.W. Hansen, et al. *Microporous Mater.* 3 (1995) 443.
[13] G. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, et al. *Chem. Rev.* 102 (2002) 4093.
[14] J. M. Juárez, M. B. Gómez Costa, O. A. Anunziata, *Int. J. Energy Res.* 39 (2015) 128.
[15] J. M. Juárez, M. B. Gómez Costa, O. A. Anunziata, *Int. J. Energy Res.* 39 (2015) 941.
[16] M. B. Gómez Costa, J. M. Juárez, G. Pecchi and O. A. Anunziata. *Bulletin of Materials Science* 40 (2017) 271.
[17] M. Konni, A.S. Dadhich, S.B. Mukkamala, *Int J Hydrogen Energy* 42 (2017) 953.
[18] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Microporous and Mesoporous Materials*, 125 (2009) 170.
[19] H. Yang, D. Zhao, *Journal of Material Chemistry*, 15 (2005) 1217.
[20] H. Huwe, M. Fröba, *Microporous and Mesoporous Materials*, 60 (2003) 151.
[21] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548.
[22] M.A. Larrubia, G. Busca, *Mater. Chem. Phys.* 72 (2001) 337.
[23] P. Concepción, M.T. Navarro, T. Blasco, J.M. López Nieto, B. Panzacchi, F. Rey, *Catal. Today*. 96 (2004) 179.
[24] K. Chen, E. Iglesia, A.T. Bell, *J. Catal.* 192 (2000) 197.
[25] M. Balthes, K. Cassiers, P. Van der Voort, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, E.F. Vansant, *J. Catal.* 197 (2001) 160.
[26] J.L. Male, H.G. Niessen, A.T. Bell, T.D. Tilley, *J. Catal.* 194 (2000) 431.
[27] O. A. Anunziata, A. R. Beltramone, J. Cussa, *Catalysis Today*, 133 (2008) 891.
[28] J. Fang, X. Bi, D. Si, Z. Jiang, W. Huang, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8952
[29] M.D. Soriano, J.A. Cecilia, A. Natoli, J. Jiménez, J.M. López Nieto, E. Rodríguez-Castellón, *Catal. Today*. 254 (2015) 36.
[30] E. Tsivion, R. Jeffrey, R. Long, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 17827.

CATALISADORES MULTIFUNCIONAIS À BASE DE NÍQUEL NA PRODUÇÃO DE *GREEN DIESEL*

Vannia C. dos Santos-Durndell^a, Gustavo A. da Costa^a, Emerson Léo Schultz^a, Diogo Keiji Nakai^a,
Leonardo Fonseca Valadares^a, Itânia P. Soares^{a,*}

Embrapa Agroenergia, Parque Estação Biológica – PqEdB s/nº, W3 Norte (final), CEP 70770-901, Brasília-DF

**E-mail: itania.soares@embrapa.br*

Resumo

Catalisadores à base de níquel dispersos na superfície de suportes com diferentes razões Si/Al foram preparados. Os resultados de DRX em concordância com os de MET e MEV, evidenciaram que a adição do etilenoglicol na impregnação das espécies de Ni sobre a superfície dos suportes, promoveu a formação de partículas em escala nanométrica com cerca de 7 nm. Os catalisadores foram investigados na reação de desoxigenação do oleato de metila e de um material residual do processo de produção do biodiesel. Os resultados utilizando o oleato de metila como substrato evidenciaram o potencial para a hidrogenação das duplas ligações para a formação do éster saturado. Os resultados utilizando o material residual como substrato indicaram que as espécies de níquel dispersas nos suportes MCM-41 e Al-MCM-41 promoveram a conversão do substrato em hidrocarbonetos (nC17), indicando sua atividade catalítica nas etapas de descarbonilação e/ou descarboxilação.

Palavras chaves: níquel, catalisadores, hidrodessoxigenação, diesel verde.

Abstract

Nickel-based catalysts dispersed into surface of supports with different Si/Al ratios were prepared. XRD results agreed with TEM and SEM where it was showed that the ethylene glycol addition during the impregnation of Ni species on the support surfaces promoted the formation of nanoparticles around 7 nm. The catalysts were investigated over deoxygenation reaction of methyl oleate and a residual material from the biodiesel production process as substrates. The results using the methyl oleate showed the potential for the double bond hydrogenation step to produce the saturated ester. The results using the residual material as substrate indicated that the nickel species dispersed onto MCM-41 and Al-MCM-41 promoted the conversion of the substrate into hydrocarbon (nC17), indicating their catalytic activity in the decarbonylation and/or decarboxylation steps.

Keywords: nickel, catalysts, hydrodeoxygenation, green diesel.

1. Introdução

Nos últimos anos, muitos esforços vêm sendo feitos na tentativa de encontrar substitutos renováveis para o diesel de petróleo. Atualmente, duas alternativas se destacam: o biodiesel e o *green diesel* ou diesel verde. Ambos podem ser produzidos por matérias-primas similares [1].

O biodiesel pode ser produzido pelo processo de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com metanol para levar a formação de ésteres metílicos de ácidos graxos [2]. Apesar do grande avanço na tecnologia para a produção do biodiesel, o setor ainda tem alguns desafios a vencer para alcançar resultados ainda mais expressivos. Um desses desafios está relacionado a uma destinação adequada dos resíduos do processo de produção. Nas etapas de separação e purificação do biodiesel, é gerada uma grande quantidade de resíduos compostos por triglicerídeos remanescentes, ésteres, ácidos graxos livres, glicerol, metanol, catalisador e outros. Uma alternativa seria seu reprocessamento para produzir mais biodiesel. No entanto, devido ao tratamento ácido requerido pode ocasionar danos aos reatores utilizados [3].

Apesar das diversas vantagens da utilização do biodiesel, algumas desvantagens estão relacionadas ao fato de ser um combustível oxigenado e, portanto, apresentar um menor poder calorífico que o diesel. Além disso, a presença de insaturações o torna menos estável e sujeito a oxidação [1,4].

Sendo assim, uma alternativa para a destinação adequada para os resíduos da produção de biodiesel, seria sua utilização como matéria-prima para a produção do *green diesel* por meio do processo de hidrodesoxigenação (HDO), amplamente utilizado na indústria petroquímica (hidroprocessamento). A partir de oleaginosas ou gorduras animais e hidrogênio, produz-se hidrocarbonetos idênticos ao diesel de petróleo, ou seja, não há a necessidade de adaptação do motor automotivo [5]. Além disso, pode ser produzido utilizando a mesma tecnologia já existente para o processamento do petróleo, não sendo necessária a criação de novas instalações industriais para a produção de biocombustíveis [5]. As reações envolvidas no processo de hidrodesoxigenação podem ser empregadas em óleos ácidos, residuais ou óleos virgens [1,6].

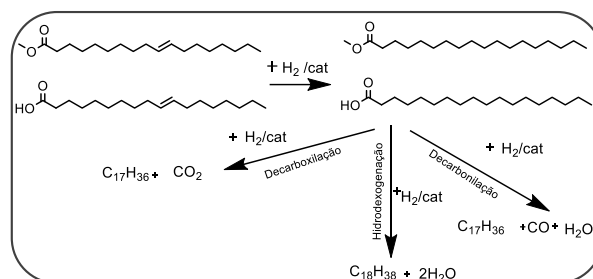


Figura 1. Esquema simplificado da transformação de ésteres metílicos e/ou ácidos graxos (C18) em hidrocarbonetos por meio das etapas de reação de hidrodesoxigenação, decarboxilação e decarbonilação.

No processo descrito na Figura 1 os ésteres ou ácidos graxos em presença de hidrogênio são convertidos em hidrocarbonetos. Estes hidrocarbonetos gerados constituem o *green diesel* ou diesel verde. O processo de desoxigenação se dá por meio de etapas de hidrogenação, hidrogenólise, desidratação, decarbonilação ou decarboxilação e os átomos de oxigênio são eliminados em moléculas como H₂O, CO₂ e CO [5].

Para que o processo se mantenha na linha da sustentabilidade e com menor impacto ambiental negativo possível, faz-se necessária a utilização de catalisadores heterogêneos multifuncionais. Estes são considerados os mais adequados, pois podem ser moldados de acordo com o processo de interesse para promover uma maior eficiência e seletividade. Além disso, podem facilmente serem recuperados e reutilizados.

Algumas propriedades são fundamentais para o *design* de catalisadores eficientes nesse processo, entre elas: acidez, porosidade, capacidade de transferência de H, bem como estabilidade térmica e química. Estas propriedades são importantes, pois o processo HDO ocorre por meio de uma sequência de reações que englobam hidrogenação, hidrogenólise, desidratação, decarboxilação ou decarbonilação. Nesse sentido, os catalisadores devem conter sítios ativos metálicos que apresentem a capacidade de transferir a molécula de hidrogênio, bem como conter sítios ácidos de Brønsted ou Lewis que possam promover as etapas de desidratação [1,6].

Os metais mais comumente utilizados como sítios metálicos para reações de hidrogenação de C=C e C=O são: Pt, Pd, Rh, Ru e Ni [1,6-9]. Os catalisadores à base de níquel têm sido amplamente utilizados, pois possuem baixo custo em comparação aos metais mais nobres.

A preparação de catalisadores bifuncionais se dá pela dispersão das espécies de níquel na superfície de um suporte com características ácidas. No entanto, para que estes sejam eficientes e seletivos

é importante encontrar um balanceamento entre a porosidade e acidez do suporte. Os melhores resultados têm sido encontrados para catalisadores mesoporosos e com a presença de sítios ácidos com força média, pois a presença de sítios ácidos fortes tende a promover reações intermediárias de craqueamento [10].

É sabido que, no geral, nos aluminossilicatos quanto menor a razão Si/Al maior a acidez, devido à carga negativa gerada [11]. Sendo assim, neste trabalho foi avaliado o desempenho de catalisadores à base de nanopartículas de níquel suportadas em sólidos mesoporosos de sílica do tipo MCM-41, aluminossilicatos do tipo Al-MCM-41 e Al_2O_3 no processo HDO em condições brandas, com o objetivo de avaliar a atividade catalítica desses catalisadores.

2. Experimental

2.1. Suportes de MCM-41 e Al-MCM-41

A sílica mesoporosa do tipo MCM-41 foi preparada de acordo com metodologia conhecida [12]. Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa alcalina (NH_3 0,2 M) de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) como direcionador de estrutura, seguido da adição do tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de silício. Após etapa de agitação a 50 °C e tratamento hidrotérmico a 80 °C, o sólido resultante foi filtrado e lavado com água, seguido de secagem, sendo na sequência submetido à calcinação a 550 °C, para a remoção do surfactante e formação do sólido mesoestruturado. Os sólidos de Al-MCM-41 foram preparados de maneira similar à descrita anteriormente [13]. Preparou-se uma solução contendo o precursor de alumínio (isopropóxido de alumínio) e do silício (TEOS) em isopropanol. Esta solução foi adicionada à solução alcalina contendo o direcionador de estrutura (CTABr). Utilizou-se uma razão molar Si/Al de 55. Da mesma forma, após etapa de agitação a 50 °C e tratamento hidrotérmico a 80 °C, os sólidos resultantes foram filtrados e lavados com água até pH neutro, sendo na sequência submetidos a tratamento térmico a 550 °C. Os sólidos foram caracterizados por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e varredura.

2.2. Catalisadores de níquel

As espécies ativas de níquel em escala nanométricas foram depositadas na superfície dos suportes por impregnação aquosa de uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com a adição do etilenoglicol levando à formação dos sólidos Ni15/MCM-41 (denominado como contendo Si/Al =100/0) e

Ni15/Al-MCM-41(55)[14,15]. Ni15 refere-se a um teor de 15% de Ni incorporado aos suportes, e 55 refere-se a razão Si/Al. Realizou-se o mesmo procedimento para o suporte de Al_2O_3 obtido comercialmente ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Esta amostra foi utilizada como referência para a razão de Si/Al = 0/100.

2.3. Caracterização

Os sólidos preparados foram caracterizados por difratometria de raios X em um equipamento D8 Bruker Focus com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, 40 kV, 40 mA), em uma faixa de 5 – 80 ° em 2 θ . As imagens de microscopia e o mapeamento elementar foram realizados em um microscópio eletrônico de varredura e transmissão Carl Zeiss Sigma 300.

2.4. Atividade catalítica

Os catalisadores foram investigados na reação HDO utilizando um reator de aço inox de alta pressão 450CC MetalQuim. Inicialmente, o catalisador passou por uma etapa de redução a 260 °C a uma pressão de H_2 de 2 MPa, por 3 h, utilizando ciclohexano como solvente. Após essa etapa, adicionou-se o substrato. A reação foi realizada usando 10 % de catalisador a 260 °C, 2 MPa de H_2 , durante 6 h. Utilizou-se como substratos: oleato de metila como reação modelo e um material residual oriundo do processo de produção do biodiesel. Os produtos de reação foram caracterizados por UPLC.

3. Resultados e discussão

De acordo com os difratogramas de raios X (Figura 2) pode-se observar a presença de um halo amorfo na região de 20 a 30 graus em 2 theta que são típicos de sílica (Ni/MCM-41). Observa-se ainda a presença de picos de difração que são referentes aos planos de difração do NiO em 37, 43 e 63 ° em 2 theta [14]. A forma alargada destes picos sugere a presença de partículas consideravelmente pequenas [14]. Para o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0/100) pode-se observar a presença de picos de difração que podem ser atribuídos aos planos de difração referentes ao suporte de Al_2O_3 . Além disso, pode-se observar também os picos de difração referentes à presença das espécies de NiO. Para este sólido estes picos de difração são mais definidos, podendo sugerir tamanhos de partículas maiores que para as espécies de NiO dispersas na superfície dos suportes MCM-41 e Al-MCM-41.

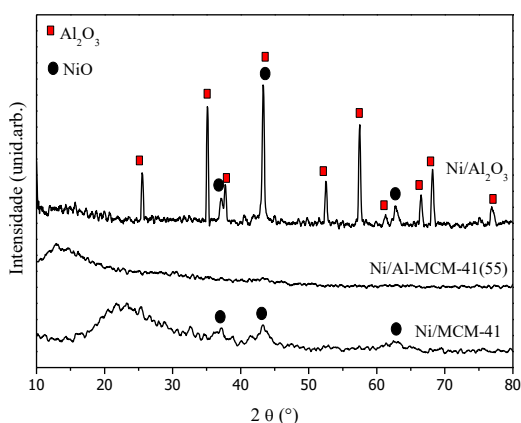


Figura 2. Difratomogramas de raios X para os catalisadores à base de níquel preparados.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e escuro para o sólido Ni/MCM-41 estão apresentadas na Figura 3. Por meio desta técnica é possível observar a presença de partículas cristalinas. Nas imagens na região em campo claro (Figura 3) pode-se observar pontos mais escuros que podem ser atribuídos a presença das espécies de NiO. As imagens da mesma região em campo escuro evidenciam a presença de espécies cristalinas de NiO de tamanhos muito inferiores a 20 nm. Inferindo a formação de espécies de NiO em escala nanométrica altamente dispersas na matriz de sílica formada.

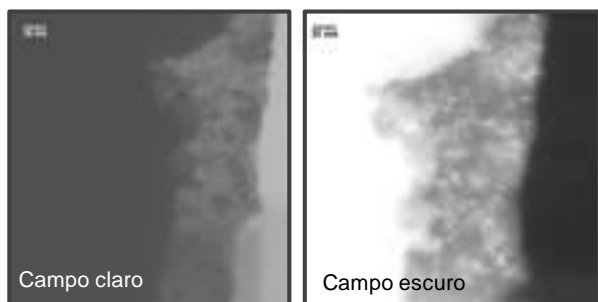


Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e escuro confirmando a presença das espécies de NiO dispersas no suporte de sílica.

Além disso, pôde-se estimar a distribuição do tamanho das partículas de NiO dispersas na superfície do suporte (Figura 4). As nanopartículas de NiO se encontraram na faixa de 4,5 – 8,5 nm, com maior frequência para partículas entre 6,5 - 7 nm, corroborando difratogramas de raios X. Sendo assim, pode-se afirmar que a presença da molécula de etilenoglicol durante a etapa de impregnação, promoveu a formação de partículas de NiO em escala nanométrica.

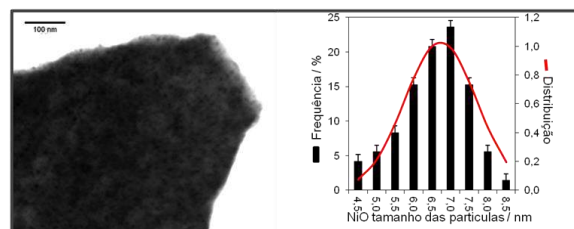


Figura 4. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e distribuição do tamanho das partículas de NiO dispersas na superfície do suporte MCM-41 (100/0).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de raios X por dispersão de energia (Figura 5) permitiu realizar o mapeamento químico dos elementos presentes. Pode-se observar a presença de Si, O e Ni, inferindo-se também a alta dispersão das espécies de Ni por toda a superfície do suporte de MCM-41 (100/1).

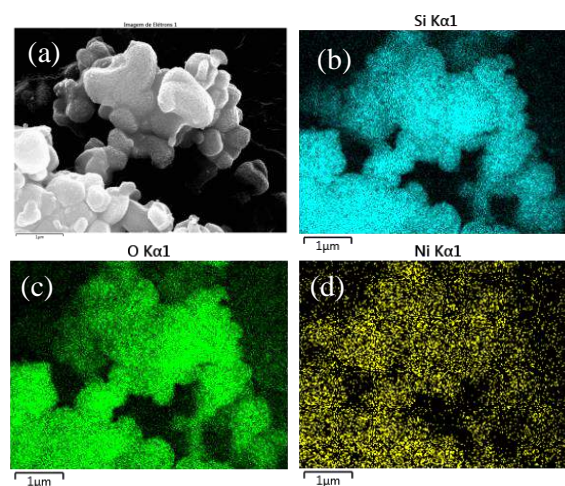


Figura 5. Mapeamento da distribuição dos elementos químicos presentes na composição do sólido Ni/MCM-41. (a) região da amostra mapeada, (b) átomos de silício, (c) átomos de oxigênio e (d) átomos de níquel.

Os resultados da atividade catalítica na reação de HDO do oleato de metila estão apresentados na Figura 6. Pode-se observar que os catalisadores apresentaram desempenho catalítico elevado na etapa de hidrogenação da dupla ligação presente na molécula do oleato de metila, levando a formação do éster saturado (estearato de metila). Observa-se ainda que a adição de alumínio na estrutura do suporte promoveu um incremento bastante significativo na atividade catalítica (razão Si/Al=55/1). No entanto, a formação do éster saturado foi mais pronunciada para o sólido de níquel disperso em alumina pura (Si/Al de 0/100). Este fato pode estar relacionado com a presença de sítios ácidos de Lewis devido à presença das espécies de alumínio. Para aluminossilicatos sabe-se que a adição de alumínio

na estrutura da sílica tende a promover a formação tanto de sítios ácidos de Lewis como também sítios ácidos de Brønsted [10]. Para o sólido Ni/MCM-41(100/1) observa-se que, por um lado, a conversão do oleato de metila em estearato de metila tenha sido menor, houve também a conversão em intermediários de reação, possivelmente ácido oleico, ácido esteárico ou ainda o aldeído correspondente. A representação da possibilidade da formação destes intermediários da reação de hidroxidação de ésteres está representada na Figura 7 [7,16]. A formação destes intermediários sugere que a presença dos sítios metálicos de níquel dispersos na superfície da sílica tenha seguido um caminho diferente se comparado aos catalisadores de níquel dispersos em suportes ácidos. A presença de produtos desoxigenados não foi observada nas condições investigadas. No entanto, os resultados sugerem que os catalisadores apresentam potencial para as reações de hidrogenação e hidrogenólise.

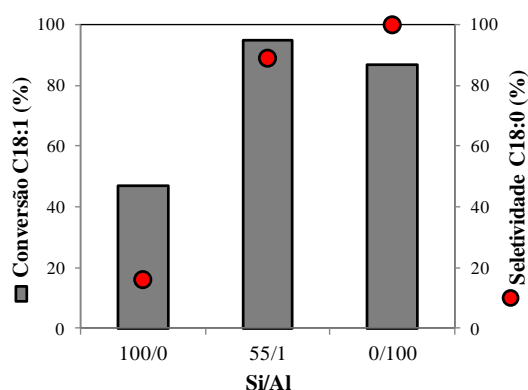


Figura 6. Conversão de oleato de metila em estearato de metila utilizando os catalisadores a base de níquel suportados em sílica Si/Al (100/0), sílica/alumina (55/1) e alumina (0/100).

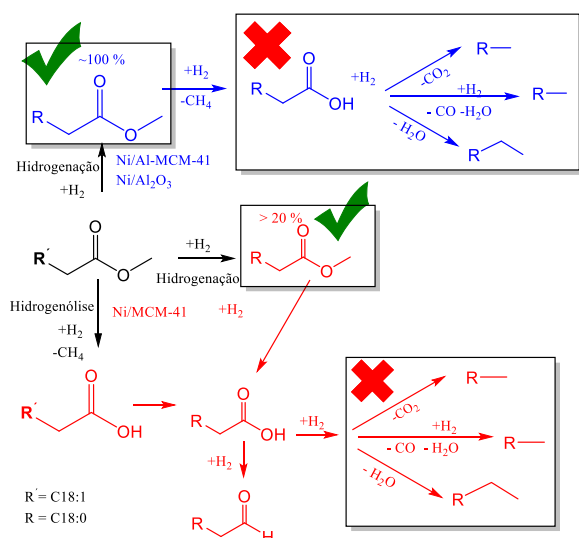


Figura 7. Esquema representativo das etapas de hidrogenação e hidrogenólise intermediárias para a hidroxidação de ésteres insaturados para a formação dos hidrocarbonetos correspondentes.

Os resultados da atividade catalítica estão apresentados na Figura 8. Os valores de conversão foram baseados nas moléculas dos ésteres metílicos majoritários: linoléico (C18:2) e oléico (C18:1). Como o estearato de metila (C18:0) está presente no material de partida (cerca de 12 %), este também pode atuar como um substrato para a conversão em hidrocarbonetos. Além disso, este também pode ser um produto de reação, das etapas de hidrogenação das duplas ligações do C18:2 e C18:1, fato que dificulta sua quantificação. Sendo assim, sua conversão e seletividade não foi levada em consideração. Contudo, foi observado um aumento bastante significativo do C18:0 para todos os catalisadores testados. Este fato indica que houve conversões elevadas na etapa de hidrogenação das duplas ligações presentes nas moléculas do linoleato, levando à formação do oleato e, na sequência, à formação do estearato (completamente saturado). Pode-se notar que para o catalisador de níquel disperso em alumina pura (Si/Al=0/100), os valores de conversão dos dois ésteres insaturados foram bastante elevados. No entanto, para os sólidos Ni/MCM-41 (Si/Al 100/0) e Ni/Al-MCM-41(Si/Al 55) apesar da conversão na etapa de hidrogenação ter apresentado um valor menor, observa-se a presença do composto desoxigenado heptadecano (nC17), indicando que estes catalisadores também foram ativos nas etapas de descarbonilação e/ou descarboxilação.

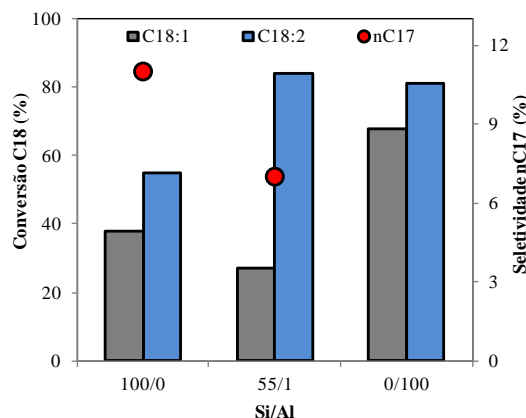


Figura 8. Conversão do material residual utilizado como substrato utilizando os catalisadores à base de níquel suportados em sílica Si/Al (100/0), sílica/alumina (55/1) e alumina (0/100).

A formação do hidrocarboneto pode também ter sido favorecida devido à presença de ácidos graxos livres, neste caso seria uma etapa a menos para o catalisador desoxigenar tais moléculas, como pode-se observar no esquema representativo apresentado na Figura 9.

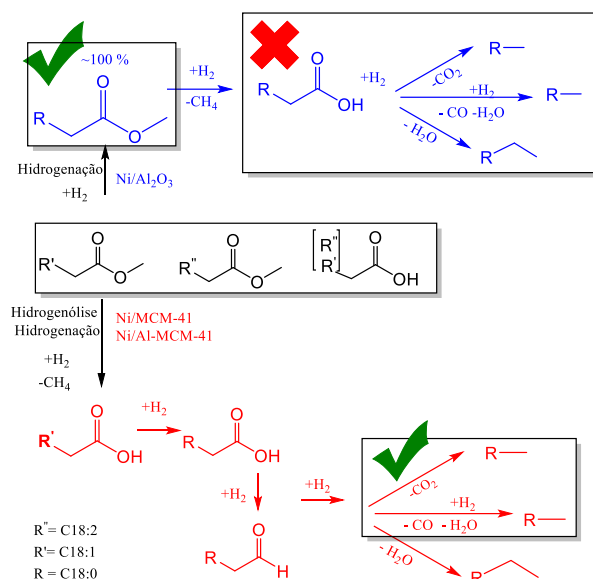


Figura 9. Esquema representativo das etapas de hidrogenação e hidrogenólise intermediárias para a desoxigenação de ésteres/ácidos insaturados para a formação dos hidrocarbonetos correspondentes.

Estes resultados inferem a potencialidade dos catalisadores de níquel para o melhoramento de resíduos oriundos da produção do biodiesel e sua transformação em *green diesel*.

4. Conclusões

Os resultados sugerem que o método de preparação dos sólidos promoveu a formação de nanopartículas de níquel altamente dispersas na superfície dos suportes de sílica e alumina. Os resultados da atividade catalítica sugerem que na presença de ésteres metílicos insaturados os catalisadores são altamente ativos na etapa de hidrogenação, que leva à formação dos ésteres saturados. Além disso, os resultados da utilização de um material residual sugerem que em presença de ácidos graxos livres, os catalisadores apresentam atividade catalítica também na etapa de descarbonilação e/ou descarboxilação levando a formação dos hidrocarbonetos na faixa do diesel do petróleo. Os produtos hidrogenados e desoxigenados (*green diesel*) poderiam se apresentar como uma alternativa para a demanda crescente deste biocombustível se adicionado a mistura diesel/biodiesel.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi conduzido com financiamento do projeto DendePalm – Finep e edital Capes-Embrapa-Edital 15/2014.

6. Referências

- [1] B. P. Pattanaik, R. D. Misra, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73 (2017) 545.
- [2] J. C. Serrano-Ruiz, E. V. Ramos-Fernandez, A. Sepulveda-Escribano, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 5638.
- [3] A. F. Lee, K. Wilson, *Catalysis Today*, 242 (2015) 3.
- [4] C. Perego, M. Ricci, *Catalysis Science & Technology*, 2 (2012) 1776.
- [5] J. A. Melero, J. Iglesias, A. Garcia, *Energy & environmental science*, 5 (2012) 7393.
- [6] Y. Sugami, E. Minami, S. Saka, *Fuel*, 197 (2017) 272.
- [7] J. Chen, Q. Xu, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 7239.
- [8] B. Peng, Y. Yao, C. Zhao, J.A. Lercher, *Angewandte Chemie*, 124 (2012) 2114.
- [9] R. Bleta, S. Noël, A. Addad, A. Ponchel, E. Monflier, *RSC Advances*, 6 (2016) 14570.
- [10] C. Ochoa-Hernández, Y. Yang, P. Pizarro, A. Víctor, J. M. Coronado, D. P. Serrano, *Catalysis today*, 210 (2013) 81.
- [11] A. Simon-Masseron, J.P. Marques, J.M. Lopes, F.R. Ribeiro, J. Gener, M. Guisnet. *Catalysis A: General* 316 (2007) 82.
- [12] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, C. T., Schmitt, K. D., ... J. B. Higgins, *Journal of the American Chemical Society*, 114 (1992) 10834.
- [13] E. Kraveva, M.L. Sladino, A. Spinella, G. Nasillo, E. Caponetti, *Journal of Material Science*, 46 (2011) 7114.
- [14] S. Qiu, X. Zhang, Q. Liu, T. Wang, Q. Zhang, L. Ma, *Catalysis Communications*, 42 (2013) 73.
- [15] C. M. Parlett, A. Aydin, L. J. Durndell, L. Frattini, M. A. Isaacs, A. F. Lee, C. Wu, *Catalysis Communications*, 91 (2017) 76.
- [16] Y. Bie, J. Lehtonen, J. Kanervo, *Applied Catalysis A: General* 526 (2016) 183.

OXIDACIÓN SELECTIVA DE ALCANOLES SOBRE CATALIZADORES DE ORO SOPORTADOS: EFECTO DE LA CARGA METÁLICA Y PRETRATAMIENTOS

E. Pakrieva^a, E. Kolobova^a, A. Lilyavina^a, A. Pestryakov^a, L. Pascual^b, N. Bogdanchikova^c, V. Cortés Corberán^{b,*}

^a *Research School of Chemistry & Applied Biomedical Sciences, National Research Tomsk Polytechnic University, 634050 Tomsk, Russia*

^b *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, España.*

^c *Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, 22800 Ensenada, México.*

*E-mail: vcortes@icp.csic.es

Resumen

Se ha investigado el efecto de la carga metálica en catalizadores de nano oro soportados en titania, sin modificar o modificada con óxido de magnesio o de hierro, así como el de distintos pretratamientos, sobre su desempeño catalítico en la oxidación selectiva de n-octanol en fase líquida con oxígeno en condiciones suaves, y sobre la formación de los centros activos. La caracterización exhaustiva de los catalizadores mediante adsorción de N₂, AAS, XRD, EDX, HRTEM y XPS ha permitido identificar sus propiedades estructurales y electrónicas y sus cambios bajo la influencia de dichos factores. La atmósfera del pretratamiento tuvo una influencia determinante en las propiedades catalíticas. Sobre cada soporte, la actividad catalítica aumentó con el contenido de oro en los catalizadores pretratados en hidrógeno, mientras que el efecto contrario se observó tras el pretratamiento inicial en oxígeno. Este comportamiento catalítico es debido al cambio en la concentración superficial de iones Au⁺, que parecen ser los centros activos.

Palabras clave: oxidación verde de n-octanol, centros activos de oro, modificantes de soportes, efecto de la carga de oro, efecto de pretratamientos.

Abstract

We investigated here the influence of metal loading in gold catalysts supported on titania, either unmodified or modified by magnesium or iron oxides, as well as that of various pretreatments, on their catalytic performance in liquid-phase selective oxidation of n-octanol under mild conditions, and on the formation of active sites. Comprehensive catalysts characterization by BET, AAS, XRD, EDX, HRTEM and XPS has allowed identifying the structural, electronic and catalytic properties of these systems and their change under the influence of the said factors. Treatment atmosphere significantly influenced catalytic properties. On each support, catalytic activity increased with the increase of gold loading for all samples pretreated in hydrogen atmosphere, while the opposite dependence on gold content was found after pretreatment in oxygen. This catalytic behavior is due to a change in the surface concentration of singly-charged gold ions, which seemed to be the active site.

Keywords: n-octanol green oxidation, gold active sites, support modifiers, gold content effect, pretreatment atmosphere effect

1. Introducción

Actualmente el oro nanoparticulado soportado es considerado un catalizador sobresaliente para la oxidación selectiva en fase líquida de alcoholes procedentes de la conversión de la biomasa, debido a su alta actividad y selectividad y su resistencia a la desactivación, superior a las del Pt y del Pd [1]. Sin embargo, cabe señalar que su actividad catalítica es muy sensible a muchos factores, como la dispersión de oro, el método de preparación, la naturaleza del soporte, la interfaz Au-soporte, etc. [2-4], por lo que este tema de investigación sigue estando abierto a estudio adicional.

Nuestro grupo ha venido investigando las propiedades de los catalizadores soportados de nano oro para la oxidación selectiva de n-octanol, como molécula modelo de los alcoholes menos reactivos, los alcanos lineales de cadena larga, también llamados alcoholes grasos, cuyas propiedades físicas restringen la implantación de enfoques de química verde [5]. Se ha encontrado que la formación de los centros activos responsables de las propiedades catalíticas es estrictamente dependiente de la naturaleza de la superficie del soporte y, por tanto, de los aditivos usados para modificar la interacción metal-soporte como herramienta para transformar y estabilizar las especies de oro [6]. Sin embargo, la combinación de los efectos de la carga metálica y los pretratamientos ha recibido mucha menos atención.

En consecuencia, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto combinado de la carga de oro, naturaleza del soporte y del pretratamiento en el comportamiento catalítico de catalizadores de oro soportado en TiO_2 , solo o modificado con óxidos de Fe o Mg, para la oxidación de n-octanol, así como sobre la formación de los centros activos correspondientes.

2. Experimental

Preparación de catalizadores. Se usaron como soportes titania P25 sola o modificada con óxidos de Fe o Mg en razón atómica $\text{Ti}/\text{M} = 40$ (TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ y MgO/TiO_2). Los catalizadores con cargas nominales de 0.5 y 4 % en peso de Au se prepararon usando $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ por deposición-precipitación con urea seguida de secado a vacío a 80°C por 2 h [7].

Ensayos catalíticos. Las propiedades catalíticas para oxidación de n-octanol se ensayaron usando muestras de catalizador con o sin pretratamientos en atmósferas de H_2 or O_2 durante 1 h a 300°C .

Las condiciones de reacción fueron: n-octanol 0,1 M en n-heptano sin base añadida, 80°C , presión atmosférica, razón n-octanol/Au = 100, 6 horas. Reactantes y productos se analizaron por CG en un equipo Varian 450 GC con detector FID.

Métodos de caracterización. Los catalizadores se caracterizaron mediante adsorción de N_2 , AAS, XRD, HRTEM, EDX, y XPS.

3. Resultados y discusión

La actividad de los catalizadores preparados antes de los pretratamientos para la oxidación de n-octanol en fase líquida fue casi insignificante y prácticamente no dependió de la naturaleza del soporte o del contenido en oro. Sin embargo, tras el pretratamiento, tanto oxidante como reductor se observó un importante aumento de la actividad, si bien dicho aumento dependió del tratamiento en función de contenido de oro. Así, la actividad de las muestras pretratadas en H_2 aumentó con el contenido de oro en cada soporte, mientras que tras el pretratamiento con O_2 se observó lo contrario: en cada soporte, la actividad fue mayor con los catalizadores con menor contenido de oro. Los mejores resultados, similares sobre ambos soportes modificados se obtuvieron con los catalizadores con menor contenido de oro tras ser pretratados en O_2 , alcanzando valores máximos de conversión tras 6 h de un 42,7% con el catalizador 0,5% $\text{Au}/\text{MgO}/\text{TiO}_2$ y un 40,5% con el 0,5% $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; ambos presentaron similares distribuciones de productos, muy diferente de la de 0,5% Au/TiO_2 (Fig.1).

Los estudios espectroscópicos y XPS mostraron que el oro está en la superficie del soporte en varios estados electrónicos: iones Au^+ y Au^{3+} , clusters cargados $\text{Au}_n^{\delta+}$, y nanopartículas de oro metálico. La proporción entre dichos estados dependió de la naturaleza del soporte, el contenido de oro y el pretratamiento aplicado. La comparación entre los resultados catalíticos y los estudios fisicoquímicos revelaron que las muestras más activas tenían la concentración superficial más alta de iones Au^+ . Al mismo tiempo, las muestras con un alto contenido de iones Au^{3+} eran inactivas a esta temperatura de reacción, relativamente baja. La fase metálica estaba presente en todas las muestras, pero no se observó correlación entre su concentración y la actividad catalítica. Se demostró que la principal causa de cambio en las propiedades catalíticas de las muestras bajo la influencia de los tratamientos redox y el contenido de oro es el cambio en el

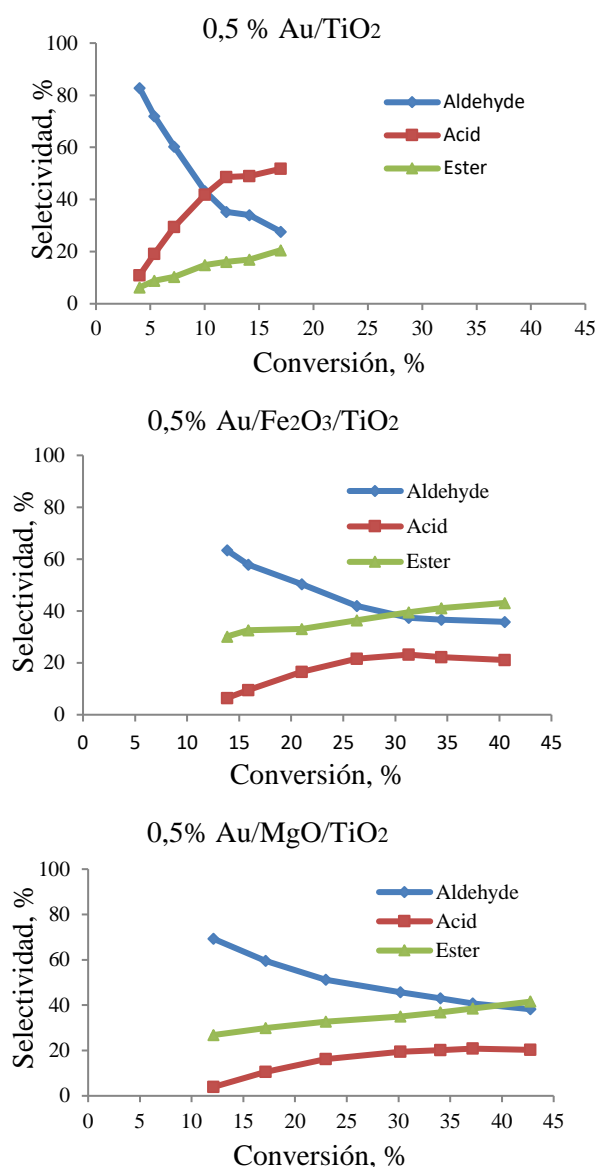


Figura 1. Efecto del soporte en la oxidación de 1-octanol sobre catalizadores soportados con 0,5% Au pretratados en flujo de O₂ a 300°C por 1 h: evolución de la selectividad con la conversión.

estado electrónico del oro y, sobre todo, la concentración superficial de los iones Au⁺. La combinación de la modificación del TiO₂ con los óxidos de Mg y Fe, del contenido de oro óptimo en la superficie del soporte (0,5 % Au) y del pretratamiento óptimo (atmósfera de O₂ a 300 °C durante 1 h) permitió la mayor concentración superficial de los sitios activos (Au⁺), y, como consecuencia, el logro de los mejores resultados catalíticos.

4. Conclusiones

Los resultados mostraron que el contenido de oro, la naturaleza de soporte y la atmósfera de pretratamiento afectan significativamente las

propiedades catalíticas de los catalizadores de oro en sistemas Au/M_xO_y/TiO₂. La influencia de estos factores sobre las propiedades catalíticas viene determinadas principalmente por la acción de estos factores en el estado electrónico del metal depositado. La buena correlación entre actividad catalítica y los contenidos de Au⁺ en todas las series parecen indicar que los iones Au⁺ son los sitios activos de los catalizadores estudiados en la oxidación de n-octanol en fase líquida. Aquellos catalizadores con un alto contenido de oro metálico (Au⁰) e iones trivalentes (Au³⁺) son inactivos en la oxidación con n-octanol. Los mejores efectos de promoción son la modificación del soporte de TiO₂ mediante aditivos de óxidos de Fe u Mg, 0,5% en peso de Au en la superficie de soporte modificada y pretratamiento con O₂ de los catalizadores.

En las condiciones investigadas se alcanzó una conversión máxima del alcohol del 42,7% usando un bajo contenido de oro, soporte modificado con MgO y pretratamiento oxidativo.

5. Agradecimientos

Se agradece la financiación por el proyecto CTQ2017-86170-R del MINECO (España). E.P. agradece su “President of the Russian Federation Scholarship for PhD Students Training Abroad” (Rusia).

6. Referencias

- [1] H. Wang, W. Fan, Y. He, J. Wang, J.N. Kondo, T. Tatsumi, *J. Catal.* 299, (2013) 10.
- [2] S. Overbury, V. Schwartz, D. Mullins, W. Yan, and S. Dai, *J. Catal.* 241 (2006) 56.
- [3] M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, and R. J. Behm, *J. Catal.* 197 (2001) 113.
- [4] L. M. Molina, M. D. Rasmussen, and B. Hammer, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 7673.
- [5] V. Cortés Corberán, M. E. González-Pérez, S. Martínez-González y A. Gómez-Avilés, *Applied Catal. A, General*, 474 (2014) 211.
- [6] Y. Kotolevich, E. Kolobova, G. Mamontov, E. Khramov, J.E. Cabrera Ortega, H. Tiznado, M.H. Farías, N. Bogdanchikova, Ya. Zubavichus, J.D. Mota-Morales, V. Cortés Corberán, R. Zanella, A. Pestryakov, *Catal. Today* 278 (2016) 104.
- [7] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106, (2002), 7634.

SINTESIS Y EVALUACION DE UN CATALIZADOR DE Ni-Co/Al₂O₃-SiO₂ PARA OBTENER HIDROGENO

José L. Contreras^a, Jennipher Pérez^a, Beatriz Zeifert^b, Juan Navarrete^c, Tamara Vázquez^b, José Salmones^b, Manuel Jurado^a, Miguel Autié^d y Leticia Nuño^a

^a Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CBI-Energía, Ciudad de México, México

^b Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, UPALM., Ciudad de México, México.

^c Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México, México.

^d Departamento FQB. Facultad de Ingeniería Química. Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, La Habana, Cuba

*E-mail: jlcl@correo.azc.uam.mx

Resumen

Se preparó un catalizador de alta resistencia a la compresión hecho de Ni-Co/Al₂O₃-SiO₂ en forma de esferas. El precursor de alúmina fue un gel de bohemita obtenido por precipitación y el gel de sílice se obtuvo a partir de un ácido silícico, que se mezclaron a diferentes concentraciones, para obtener cuatro muestras diferentes. Las esferas se obtuvieron por mezcla mecánica usando un granulador de tambor. Las esferas se secaron a 110°C y se calcinaron a 550 ° C. Las técnicas de caracterización incluyeron: resistencia mecánica, área y textura BET, adsorción de agua, MEB, EDS, TGA y acidez IR de piridina adsorbida. Las esferas mostraron alta resistencia a la compresión y se observó que a medida que aumenta el contenido de silicio, tanto el área superficial como la resistencia mecánica aumentaban. El catalizador con Ni (10% en peso) Co (4,5%) soportado en Al₂O₃-SiO₂ evaluado a 540°C mostró una conversión de etanol del 80% y selectividades de: 71% de H₂, 19% de CH₄ y 10% de CO₂ y no se observó CO. Las evaluaciones catalíticas se realizaron en un reactor integral (30 g, d_{partícula} = 1/8 pulg.).

Palabras Clave: Síntesis, Catalizador, Ni-Co/Al₂O₃-SiO₂, hidrógeno, bioetanol.

Abstract

A high compression-strength catalyst made of Ni-Co/ Al₂O₃-SiO₂ was prepared in the form of spheres. The alumina precursor was a boehmite gel obtained by precipitation and the silica gel was obtained from a silicic acid, which were mixed at different concentrations, to obtain four different samples. The carrier spheres were obtained by mechanical mixture using a drum granulator. The spheres were dried at 110°C and calcined at 550°C. The characterization techniques included: Mechanical strength, BET area and texture, water adsorption, MEB, EDS, TGA and IR acidity of adsorbed pyridine. The spheres showed high compression-strength and it was observed that as the silicon content increases, both the surface area and mechanical resistance increased. The catalyst with Ni(10wt%) Co(4.5w%) supported on Al₂O₃-SiO₂ evaluated at 540°C showed a conversion of ethanol of 80% and selectivity of 71% of H₂, 19% of CH₄ and 10% of CO₂ and no CO was observed. The catalytic evaluations were made in an integral reactor (30 g, d_{particle} =1/8 in).

Keywords: Synthesis, catalyst, Ni-Co/ Al₂O₃-SiO₂, hydrogen, bio-ethanol.

1. Introducción

El etanol tiene varias ventajas como combustible y puede almacenarse más fácilmente y sin riesgo significativo de manipulación y puede obtenerse en grandes cantidades a partir de biomasa [1-2]. Para producir H₂ por reformado de etanol con vapor de agua (ESR), los catalizadores deben mostrar una alta estabilidad térmica y mecánica, debido a que se requieren temperaturas de operación relativamente altas a las que tienen lugar las reacciones de reformado, así como a la alta selectividad a la producción de H₂.

Varios estudios han demostrado que los metales nobles soportados tales como: Ir, Pt, Pd, Ru o Rh [3, 4] o metales de bajo costo como Co [5-7], Ni [8] o materiales bimetálicos [9,10] son buenas opciones para catalizar la reacción de reformado de etanol (ESR). De este modo, soportes tales como: MgO, ZnO, SiO₂, Al₂O₃, La₂O₃ o CeO₂, entre otros, son los más comúnmente utilizados para soportar dichos metales activos [11].

En este estudio, se prepararon catalizadores bimetálicos de Ni, Co soportados en un soporte conformado por Al₂O₃-SiO₂ en forma de esferas y luego se evaluaron en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (ESR) en un reactor catalítico de lecho fijo integral.

2. Experimental

Para la síntesis de los catalizadores, se prepararon dos geles de aluminio y de silicio. El gel de boehmita se preparó por precipitación de Al₂(SO₄)₃ (Saisa) con NH₄OH (J.T. Baker) en agua a 58°C a un pH de 8-9 y se dejó en envejecimiento durante 72 h. Después de varios lavados el gel se neutralizó a pH de 7.

Por otra parte se preparó el gel de silicio o ácido metasilícico a partir de la precipitación de Na₂SiO₃ con HCl concentrado (J.T. Baker) a un pH de 2 o 3. Se dejó envejecer el gel durante 48 h.

Los dos geles se mezclaron en un agitador mecánico en proporciones definidas en peso y se nombraron como sigue: M0 fue el gel de boehmita al 100% Al₂O₃, M1: 5% SiO₂ + 95% Al₂O₃, M2: 10% SiO₂ + 90% Al₂O₃, M3: 15% SiO₂+85% Al₂O₃, M4: 20% SiO₂ + 80% Al₂O₃, M5: 25% SiO₂ + 75% Al₂O₃ y M6 fue el gel con 100% de H₂SiO₃.

Cada mezcla de geles se mantuvo en agitación durante 1 hora a 120rpm a 25°C. Para las muestras M0 y M6 solo se pesó la cantidad requerida de gel de boehmita y de ácido metasilícico. Las mezclas de geles se les dieron forma esférica colocando cantidades definidas de

material en un granulador tipo tambor mecánico para obtener esferas de 1/8 de pulgada. Una vez obtenidas las esferas se secaron a 110°C durante 48 h y posteriormente fueron calcinadas en una mufla hasta alcanzar 600°C durante 2 h.

La resistencia a la ruptura de las esferas preparadas fue evaluada en una máquina para medir la compresión a la ruptura UNITED Modelo SSTM-1. La cual posee una celda de carga de 10 kN. La velocidad de carga fue de 0.02 in/min. Las isotermas de adsorción de agua de las esferas, se llevaron a cabo en un equipo volumétrico a diferentes presiones parciales de vapor de agua. La acidez superficial, se efectuó espectroscopia IR de Piridina adsorbida usando un equipo FTIR Nicolet Model 170-SX. El estudio térmico (TGA) se realizó en un equipo SDT Q600 V20.9 Build 20, con flujo de 10.0 ml/min.

El catalizador de Ni-Co soportado se preparó utilizando la mejor esfera en términos de la resistencia mecánica y sus propiedades de textura. Una vez seleccionada el mejor soporte, se le impregnaron las soluciones de Ni(NO₃)₂ y de Co(NO₃)₂ (Saisa) en agua en cantidades tales para obtener un 10% peso de Ni y un 4.5% de Co. Se secaron las muestras a 110°C por 24 h y se calcinaron a 500°C por 2 h. Finalmente fueron reducidas en flujo de H₂ (20ml/min) hasta 500°C por 2 h.

Los sólidos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) en un instrumento Phillips X'Pert. La fisisorción de N₂ a 77 K se realizó en un instrumento Micromeritics 2000. Cada muestra se pretrató a 200 ° C bajo vacío (1 x 10⁻⁴ torr). Las muestras se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio Jeol modelo JFM 6701 F de alta resolución, utilizando electrones secundarios. El análisis químico se obtuvo mediante el acoplamiento de una sonda SEM y EDS (espectroscopia de dispersión de energía de rayos X).

La reacción catalítica se realizó en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de 3/4 pulg por 30 cm de longitud compuesto de 5 puertos de muestreo tanto de composición como de temperatura. La mezcla gaseosa de alimentación estuvo compuesta de vapores de H₂O y CH₃CH₂OH (relación molar de 4/1) en presencia de un flujo de N₂. La temperatura del reactor se controló entre 450 y 550°C. El análisis de los reactivos y todos los productos de reacción se llevó a cabo en línea por cromatografía de gases usando una columna de sílica gel malla 60/80 (18'x 1/8") con un detector de conductividad térmica (Gow-Mac). Se identificaron los

productos: H₂, CO, CO₂ y CH₄. Para el análisis del etanol, acetaldehído y etileno se utilizó un detector tipo FID con una columna capilar Varian, VF-1ms, 15 m, 0.25 mm, 0.25 μm. Usando un cromatógrafo de gases Varian 3800.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se observa un aumento del área BET de las muestras conforme aumenta la concentración de SiO₂, lo cual es debido a que la SiO₂ tiene la mayor área. No se observó un cambio notable en el diámetro de poro.

Tabla 1. Area BET y textura de las muestras.

| Muestra | SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ % | Area (m ² /g) | Vp (cm ³ /g) | Dp (Å) |
|---------|--------------------|----------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------|
| M0 | 0 | 100 | 298 | 0.24 | 32 |
| M1 | 5 | 95 | 286 | 0.26 | 36 |
| M2 | 10 | 90 | 302 | 0.27 | 36 |
| M3 | 15 | 85 | 327 | 0.29 | 36 |
| M4 | 20 | 80 | 358 | 0.31 | 35 |
| M5 | 25 | 75 | 404 | 0.33 | 32 |
| M6 | 100 | 522 | 0.26 | 20 | |

Por difracción de rayos-X (Figura 1) se pueden observar las reflexiones características tanto de la gamma Al₂O₃ (muestra M0, carta: JCPDS-029-0063n) como de SiO₂ (muestra M6, carta: JCPDS-029-0085). Conforme aumenta la concentración de Al₂O₃ sus reflexiones (66.5°, 46°, 39.6°, 37.9°) van aumentando mientras que disminuye la reflexión 22.2° de la SiO₂.

Las isothermas de adsorción de agua mostraron que al aumentar el contenido de SiO₂ la capacidad de adsorción aumenta (Figura 2). La muestra conteniendo 25% de SiO₂ y 75% de alúmina, (muestra M5) mostro tener la mayor capacidad de adsorción de agua.

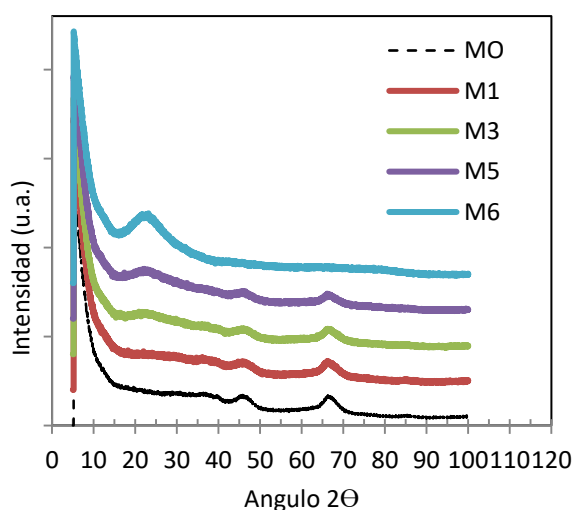


Figura 1. Difracción de rayos-X de las mezclas de Al₂O₃-SiO₂.

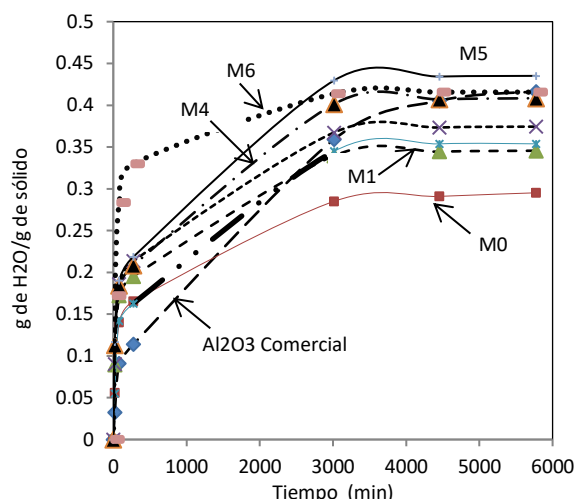


Figura 2. Isothermas de adsorción de agua de las muestras de Al₂O₃-SiO₂.

Por microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron las muestras de la Figura 3(a-e). De la muestra M0 a la muestra M5 se observan partículas con morfologías de diferentes tamaños y aglomerados que conforme aumenta la cantidad de silicio disminuyen los espacios entre las multicapas. En el caso de la muestra M6 la micrografía muestra una superficie con rugosidad en la que no se observan multicapas.

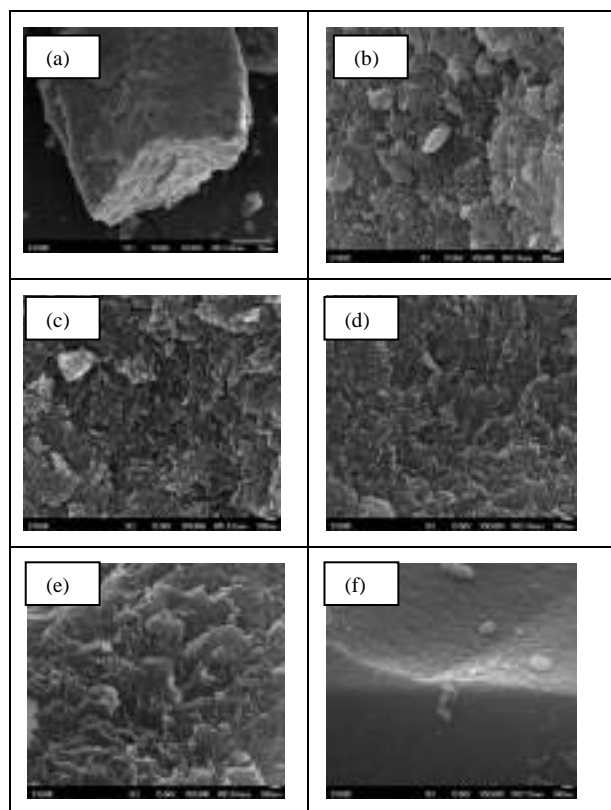


Figura 3. (a) y (b) es muestra M0, (c) M1, (d) M3, (e) M5 y (f) M6. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras de Al₂O₃-SiO₂

Las muestras tuvieron acidez Brønsted (Figura 4) y acidez Lewis (Figura 5) solo la alúmina

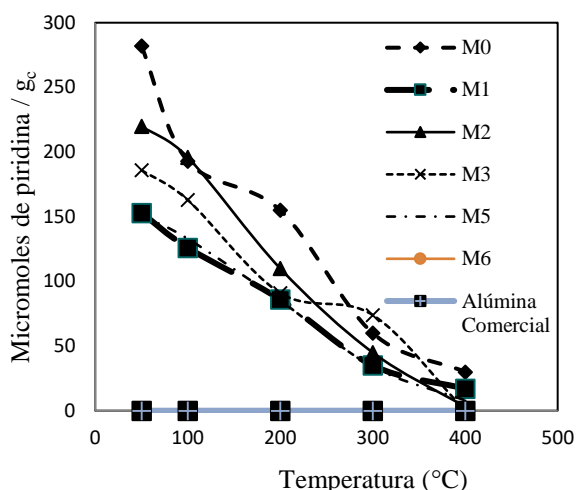


Figura 4. Acidez Brønsted en función de la temperatura de desorción de piridina del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

comercial mostró acidez Lewis. Al aumentar el contenido de SiO_2 en las muestras M1, M2, M3, M5 la acidez Brønsted fue disminuyendo y la acidez Lewis también parece disminuir.

La muestra M2 presentó la mayor acidez Brønsted y también la mayor acidez Lewis.

Todas las muestras mostraron un perfil de pérdida de peso semejante durante el análisis ATG (Figura 6), al aumentar la concentración de SiO_2 la cantidad de peso también disminuyó. Se observaron tres zonas de pérdida de peso, la zona-I, fue debida a pérdida de H_2O de los geles, la zona II, debida a descomposición de la boehmita a Al_2O_3 y posible descomposición de los grupos NH_4^+ y H_2O y la zona-III estuvo relacionada con la pérdida de agua por cambio de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a las fases θ y α .

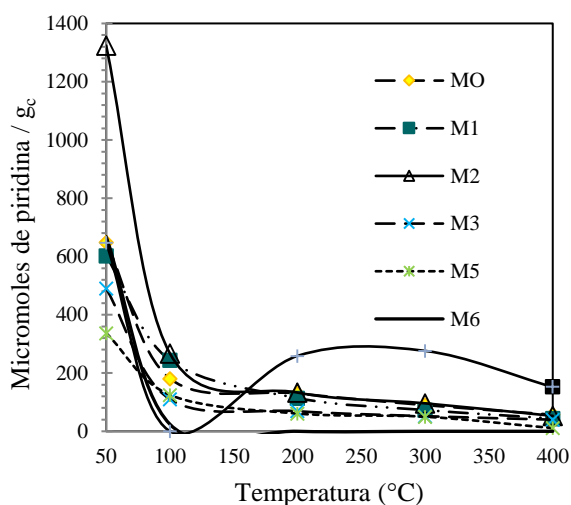


Figura 5 Acidez Lewis en función de la temperatura de desorción de piridina del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

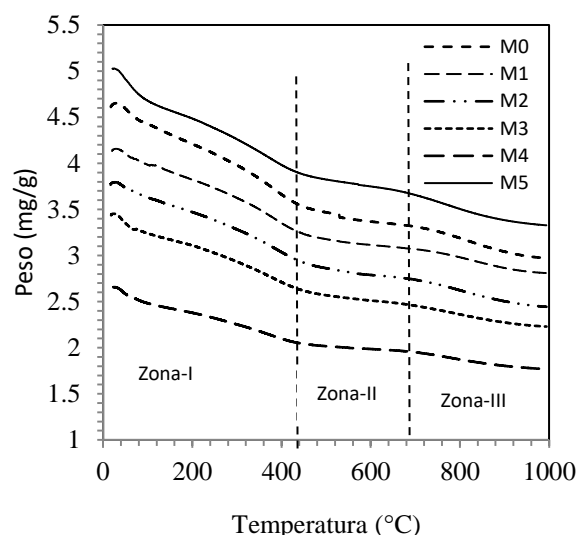


Figura 6. ATG del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

La resistencia a la fractura de las esferas se muestra en la Figura 7. Las muestras M4 y M5 demostraron tener una resistencia mayor que la de la Al_2O_3 comercial. Por lo que se eligió la muestra M4 como soporte para la preparación del catalizador.

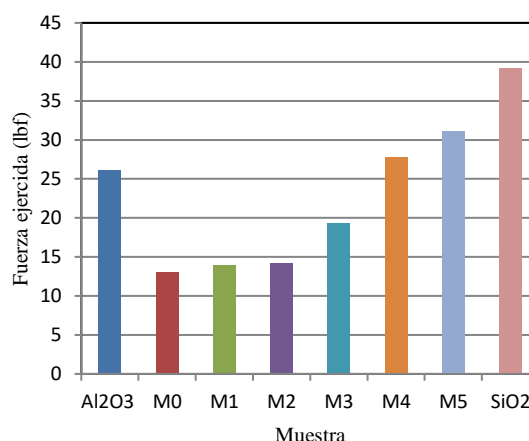


Figura 7. Resistencia a la fractura de las muestras en forma de esferas.

La conversión (X) y selectividad de los productos de reacción (Si) en función de la longitud del reactor de lecho fijo conteniendo el catalizador de 10%Ni-4.5%Co/M4 a 480°C se aprecia en la Figura 8.

La conversión fue cercana a 90% mientras que la selectividad a H_2 fue cercana a 80%. A esta temperatura no se observó CO y la selectividad a CH_4 fue mayor que la selectividad a CO_2 .

El perfil de temperaturas a lo largo del reactor se mantuvo prácticamente constante.

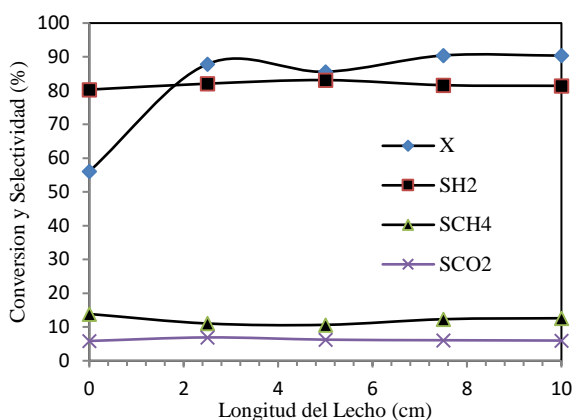


Figura 8. Conversión (X) y selectividad (S) del catalizador de 10%Ni-4.5%Co/M4 evaluado a 480°C.

Cuando aumentamos la temperatura a 510°C (Figura 9) se han obtenido mayores conversiones (X) y selectividades de H₂. Las selectividades de CH₄ y CO₂ se mantuvieron casi las mismas en función de la longitud del reactor.

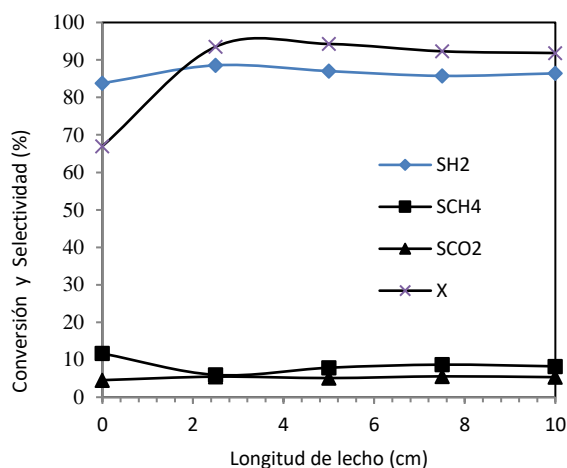


Figura 9. Conversión (X) y selectividad (S) del catalizador de 10%Ni-4.5%Co/M4 evaluado a 510°C.

4. Conclusiones

Se preparó un soporte compuesto de Al₂O₃-SiO₂ con una resistencia mecánica superior a la que muestra una Al₂O₃ comercial.

Se demostró que con la adición de SiO₂ a la Al₂O₃ se forman sitios ácidos Brønsted que aparecen junto con los ya conocidos sitios ácidos Lewis de la Al₂O₃.

Se observó en los microcristales de Al₂O₃-SiO₂ que conforme aumenta la concentración de SiO₂, disminuye la presencia de huecos o espacios en las multicapas y en el caso del SiO₂ se observan cristales con superficies sin rugosidad en donde se

supone existen microporos.

La evaluación del catalizador compuesto por 10% de Ni-4.5% de Co soportados en la muestra M4 demostró que se alcanzan altas conversiones en reactor integral cercanas al 95% a 510°C.

La selectividad a hidrógeno aumentó con el aumento en la temperatura de reacción, mientras que las selectividades a CH₄ y CO₂ prácticamente no cambiaron entre 480 y 510°C.

5. Agradecimientos

Se agradece a la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, por el apoyo en infraestructura para la realización de este trabajo.

6. Referencias

- [1] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, *Nature* 418 (2002)964.
- [2] J. Llorca, N., Homs, J. Sales, J. L. G. Fierro and P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.* 222, (2004) 470-480.
- [3] J. L. Contreras, J. Salmones, L. A. García, A. Ponce, B. Zeifert and G.A. Fuentes, *J. of New Materials for Electrochemical Systems* 11, (2008) 109-117.
- [4] M. N. Barroso, M. F. Gómez, L.A. Arrúa, M. C. Abello, *Appl. Catal. A: General* 304, (2006) 116-123.
- [5] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, and P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.* 209, (2002) 306-317.
- [6] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57, (1985) 603.
- [7] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinski-Bartkowiak, *Reports on Progress in Physics* 62, (1999) 1573.
- [8] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of Porous Solid and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [9] M. del Arco, D. Carriazo, S. Gutiérrez, C. Martín and V. Rives, *Inorg. Chem.* 43, (2004) 375-384.
- [10] F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, A. Vaccari, *Appl. Clay. Sci.* 16, (2000)185.
- [11] Contreras, J.L., J. Salmones, J.A. Colín-Luna, L. Nuño, B. Quintana, I. Córdova, B. Zeifert, C. Tapia and G.A. Fuentes. (A review). *Inter. J. of Hyd. Ene.*, 39 (2014) 18835-18853.

PRODUCCIÓN DE DIÉSEL VERDE A PARTIR DE ACEITE DE PALMA USANDO CATALIZADORES MESOPOROSOS Ni/ZrO₂-SiO₂

Hervey G. Chavarría Escamilla^{a,*}, **Luis Cedeño Caero**^b, **Gustavo J. Marroquín Sánchez**^a, **Ma. A. Cortes Jácome**^a, **José A. Toledo Antonio**^{a,**}

^a *Laboratorio de Síntesis de Nanomateriales / Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México, México*

^b *Departamento de Ingeniería Química / Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México*

*E-mail: hgchavarría@imp.mx; **E-mail: jtoledo@imp.mx

Resumen

Se presenta la síntesis y caracterización de materiales mesoporosos Ni/ZrO₂-SiO₂ como catalizadores en la producción de diésel verde. La síntesis se realizó por co-precipitación, se utilizó SiO₂ como templete sólido. Los materiales catalíticos se caracterizaron por XRD, EDXS, BET, TPR, XPS y NMR Si²⁹. El SiO₂ empleado durante la síntesis y lixiviado con NaOH, inhibió la cristalización de la fase cúbica de la zirconia y promovió la dispersión del níquel en el catalizador aumentando la reducibilidad del óxido de níquel del 60 al 89%. Se incrementó 6 veces el área específica cuando se usó una proporción de 30% en peso de SiO₂ como templete. La evaluación catalítica se realizó en la hidrodeseoxigenación de aceite de palma en un sistema de reacción batch y se comparó con un catalizador comercial (NiMoP/Al₂O₃). El catalizador comercial presentó un 100% de conversión, 96% de selectividad a parafinas lineales (preferentemente octadecano), con un consumo de hidrógeno de 4.4 mol de H₂/mol de reactante consumido indicando se favoreció la hidrodeseoxigenación. El catalizador NiZrSi 30 presentó una conversión de 100%, selectividad de 76% a parafinas lineales (preferentemente heptadecano), se observó un menor consumo de hidrógeno por mol de reactante, indicando se favoreció la decarbonilación-decarboxilación.

Palabras clave: Ni/ZrO₂-SiO₂, Diésel Verde, Desoxigenación, Templete Sólido, Mesoporos.

Abstract

The synthesis and characterization of mesoporous Ni/ZrO₂-SiO₂ materials as catalysts in green diesel production are presented. Catalysts were prepared by co-precipitation, SiO₂ was used as a solid template. The catalytic materials were characterized by XRD, EDXS, BET, TPR, XPS and NMR Si²⁹. The SiO₂ used during the synthesis was removed with NaOH. However, a fraction of Si atoms still remains strongly bonded to ZrO₂ inhibiting its crystallization into cubic phase and improve the nickel dispersion in the catalysts increasing the reducibility of nickel oxide from 60 to 89%. The specific surface increased 6 times when a proportion of 30% by weight of SiO₂ was used as a template. The catalytic evaluation of catalysts was performed in the hydrodeoxygenation of palm oil in a batch reaction system and it was compared with a commercial (NiMoP/Al₂O₃) catalyst. The commercial catalyst showed 100% conversion, 96% selectivity to linear paraffins (preferably octadecane), with a hydrogen consumption of 4.4 mol H₂/mol of reactant consumed indicating that hydrodeoxygenation was favored. The NiZrSi 30 catalyst presented a 100% conversion, 76% selectivity to linear paraffins (preferably heptadecane), lower hydrogen consumption per mole of reactant was observed, indicating that decarbonylation-decarboxylation routes were favored.

Keywords: Ni/ZrO₂-SiO₂, Green Diesel, Deoxygenation, Hard Template, Mesopores.

1. Introducción

El continuo crecimiento en la población ha provocado un alza en la demanda de recursos energéticos y a su vez una preocupación por el incremento en el consumo de hidrocarburos lo que ocasiona la necesidad de generar nuevo desarrollo industrial para satisfacer esta demanda [1]; sin embargo, éste desarrollo industrial no debe ser convencional ya que es necesario sea sustentable y sostenible.

Actualmente diferentes países han comenzado éste nuevo desarrollo industrial con la producción de los llamados biocombustibles, entre los países que destacan por su producción son: Estados Unidos con un 43.5% de la producción mundial, mientras que Brasil produce el 22.5% y Alemania el 3.9% [2].

De los biocombustibles que existen, el diésel verde es una opción viable como combustible alternativo por su posibilidad de implementación inmediata sin necesidad de hacer modificaciones a los motores diésel existentes. Por ser un combustible producido a partir de bioaceite, su combustión, no aumentan el inventario de emisiones a la atmósfera a pesar de generar gases efecto invernadero.

El bioaceite empleado en la producción de diésel verde, es una mezcla de triglicéridos, compuestos oxigenados de estructura molecular compleja y de gran volumen. Es necesario desoxigenar estos compuestos, de lo contrario, su presencia en el diésel verde reduce su estabilidad química y su contenido energético. Para realizar la desoxigenación de este tipo de compuestos existen tres rutas diferentes: hidrodeseoxigenación, decarbonilación y descarboxilación [3]. Siendo la hidrodeseoxigenación la ruta por la que se consume la mayor cantidad de hidrógeno produciendo como subproducto H_2O , la decarbonilación es la ruta de desoxigenación de menor consumo de hidrógeno al tener como subproductos CO y H_2O , mientras que la descarboxilación es la ruta por la que no se consume hidrógeno, produciendo como subproducto CO_2 [4].

La generación de mesoporosidad permite tener poros de mayor diámetro en los materiales catalíticos, lo que incrementa la accesibilidad de los triglicéridos, a los sitios activos para llevar a cabo su descomposición y posterior desoxigenación. Diferentes métodos se han propuesto para generar mesoporosidad en materiales sólidos no porosos que permita obtener alta área específica, y han demostrado alto desempeño catalítico en las reacciones de conversión de gas de síntesis [5]. La preparación de

óxidos no silíceos mesoestructurados en presencia de templete sólido ha atraído la atención, ya que permite generar poros en óxidos no porosos [6]. La sílice coloidal sirve como templete sólido al permitir, que por el método de co-precipitación, el óxido de níquel y el óxido de zirconio se depositen de manera ordenada alrededor de las esferas de sílice coloidal, que al ser eliminadas por un tratamiento alcalino generan mesoporosidad.

Por lo tanto, en este trabajo se planteó utilizar el método de co-precipitación haciendo uso de esferas de sílice coloidal como templete sólido, en la síntesis de materiales mesoporosos Ni/ZrO_2-SiO_2 que permitan la accesibilidad de los triglicéridos a los sitios activos y se favorezca su descomposición y posterior desoxigenación, por las rutas de decarbonilación-decarboxilación en la producción de diésel verde.

2. Experimental

2.1 Síntesis y caracterización de materiales.

Los materiales Ni/ZrO_2-SiO_2 se sintetizaron por el método de co-precipitación usando nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) y nitrato de zirconio ($ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$) en proporción peso 1:4.36 en 500 mL de agua bidestilada, con hidróxido de amonio (NH_4OH) a un pH constante de 9.5, en presencia de diferentes contenidos de sílice coloidal (SiO_2). Se dejó reposar por 18 horas. Después se filtró, y el sólido resultante se lavó con abundante agua bidestilada, se secó a $120\text{ }^\circ\text{C}$; y calcinó a $650\text{ }^\circ\text{C}$ [7]. Se eliminó el templete de sílice coloidal con una solución alcalina ($NaOH$) a pH de 13, se volvió a lavar con una solución de NH_4OH para eliminar residuos de sodio, finalmente se secó a $120\text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras se etiquetaron como $NiZrSi-X$ donde X indica el porcentaje en peso de sílice coloidal empleado durante la síntesis.

La caracterización de los materiales se realizó mediante la difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDXS), fisisorción de nitrógeno (BET), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y resonancia magnética nuclear de Si^{29} (NMR Si^{29}).

2.2 Evaluación catalítica.

Los catalizadores se evaluaron en la reacción de hidrodeseoxigenación de aceite de palma empleando los catalizadores $NiZrSi\ 10$, $NiZrSi\ 30$ y un catalizador comercial ($NiMoP/Al_2O_3$), para la producción de diésel verde. Se realizó en un reactor batch a las siguientes condiciones: Temperatura= $300\text{ }^\circ\text{C}$, Tiempo= 1 h , Relación peso reactivo/peso catalizador= 1 , Presión= 20 kg/cm^2 y Agitación= 1 .

1000 rpm, usando dodecano como solvente.

Los productos de reacción, fase líquida, se analizaron por cromatografía de gases acoplado con espectrometría de masas. Se utilizó una columna CP-SIL PONA con una longitud de 100 m, volumen de inyección de 1 μ L, temperatura máxima de 230 °C. La conversión y selectividad se calcularon utilizando la integración del área bajo la curva de cada compuesto identificado en los cromatogramas.

3. Resultados y discusión

El catalizador NiZrSi 0, muestra los picos característicos de la fase cúbica del óxido de zirconio con reflexiones principales en $2\theta=30, 35, 50$ y 60° [5,8], ver Fig. 1. Los materiales preparados en presencia de sílice coloidal, indican que se inhibe la cristalización de la fase cúbica del ZrO_2 , presentan picos anchos a 30° en la escala 2θ mostrando una estructura microcristalina, aun cuando los materiales se calcinaron a 650°C .

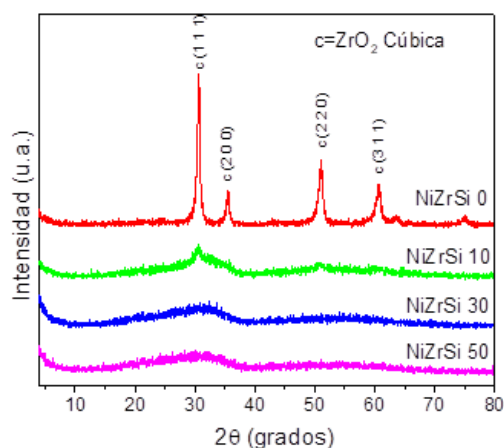


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas y calcinadas a 650°C .

En la composición elemental determinada por EDXS, se observó silicio remanente, así como sodio residual, que se usaron como templete sólido y en el tratamiento alcalino para eliminarlo, Tabla 1. Lo que indica que no todo el templete sólido fue removido durante el tratamiento alcalino.

Tabla 1. Resultados de composición elemental obtenidos por EDXS.

| Material | Ni %w | Zr %w | O %w | Si ^a %w | Na ^b %w |
|-----------|-------|-------|------|--------------------|--------------------|
| NiZrSi 0 | 13.8 | 61.6 | 24.6 | - | - |
| NiZrSi 10 | 10.1 | 59.0 | 25.9 | 5 | - |
| NiZrSi 30 | 8.6 | 46.6 | 31.6 | 11.3 | 1.9 |
| NiZrSi 50 | 7.3 | 46.1 | 32.6 | 12.2 | 1.8 |

^a Silicio que no se lixivió con el tratamiento alcalino.

^b Sodio remanente del tratamiento alcalino empleado para lixiviar el SiO_2 .

Los materiales que contienen silicio mostraron estructura microcristalina, indicando que la sílice remanente permanece en estrecha interacción con la zirconia lo que inhibe la cristalización de la fase cúbica.

A medida que se incrementó la cantidad de sílice coloidal empleada durante la síntesis, aumentó la cantidad de N_2 adsorbido, de igual manera se modificó el ciclo de histéresis, extendiéndose a mayor presión relativa. Lo anterior se asocia a la generación de poros mayor diámetro y volumen, como se observó en la distribución de poros y en las isotermas de adsorción de N_2 , Fig. 2. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC las isotermas de adsorción de N_2 son del tipo IV, característicos de sólidos mesoporosos.

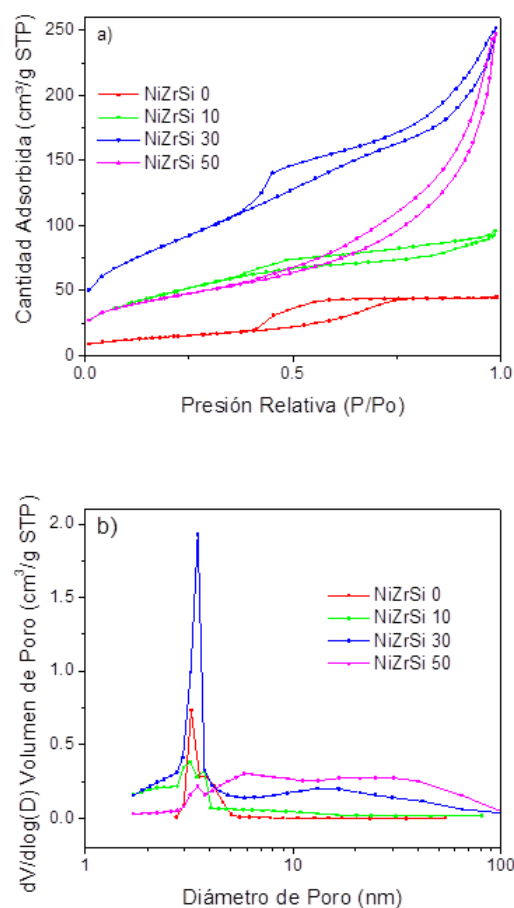


Figura 2. a) Isotermas de adsorción de N_2 en los materiales NiZrSi-X, b) Distribución porosa de los materiales NiZrSi-X

Se observó que mediante el uso de sílice coloidal y su posterior eliminación con NaOH, incrementó el área específica (6 veces) comparado con el obtenido sin sílice (NiZrSi 0) y el volumen de poro alcanzó un valor máximo de $0.38\text{ cm}^3/\text{g}$, 5.4 veces mayor que el correspondiente sin sílice. El diámetro de poro de los catalizadores continuó

aumentando conforme se incrementó la concentración de sílice coloidal durante la síntesis, ver Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades texturales de los materiales sintetizados.

| Material | Área específica (m ² /g) | Diam. Poro (nm) | Volumen de poro (cm ³ /g) |
|-----------|-------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| NiZrSi 0 | 52 | 3.6 | 0.07 |
| NiZrSi 10 | 176 | 3.4 | 0.13 |
| NiZrSi 30 | 312 | 4.8 | 0.38 |
| NiZrSi 50 | 160 | 9.8 | 0.37 |

El óxido de níquel presente en los materiales Ni/ZrO₂-SiO₂, presentó tres eventos de reducción en un rango de 115 a 465 °C; sin embargo, el perfil de reducción del material NiZrSi 0 muestra un cuarto evento de reducción con un pico a 681 °C correspondiente al níquel dentro de la estructura cúbica del ZrO₂. El uso de sílice coloidal durante la síntesis inhibió la interacción Ni-ZrO₂ evitando la generación del cuarto evento de reducción, Fig. 3.

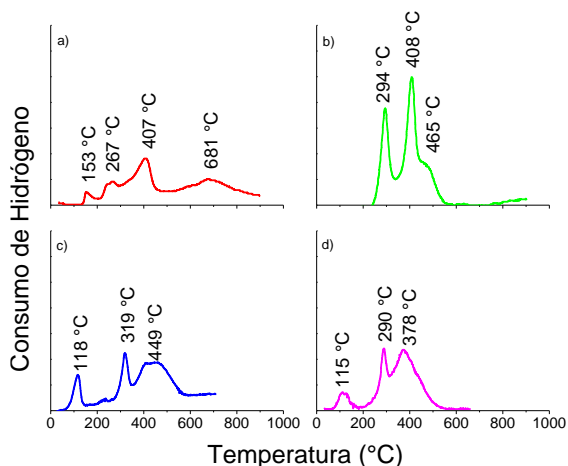


Figura 3. Perfiles de reducción a temperatura programada de a) NiZrSi 0, b) NiZrSi 10, c) NiZrSi30 y d) NiZrSi 50.

Tabla 3. Porcentaje de reducción de los materiales NiZrSi-X.

| Material | NiO (%p) | NiO (mM) | H ₂ cons. ^a (mM) | Reduc. ^b (%) |
|-----------|----------|----------|--|-------------------------|
| NiZrSi 0 | 17.4 | 0.59 | 0.36 | 60 |
| NiZrSi 10 | 12.8 | 0.43 | 0.38 | 89 |
| NiZrSi 30 | 11.0 | 0.37 | 0.32 | 88 |
| NiZrSi 50 | 9.3 | 0.32 | 0.25 | 79 |

^a H₂ consumido. ^b Reducibilidad del óxido de níquel

A partir de la medición de área bajo la curva de los termogramas de reducción y previo a una

calibración con Ag₂O, se determinó el consumo de H₂ y la reducibilidad del NiO en los materiales. Se observó que la reducibilidad del NiO incrementó de 60 a 89 % cuando se empleó óxido de silicio durante la síntesis, comparada con la reducibilidad del material NiZrSi 0, Tabla 3.

En la Fig. 4 se presenta un espectro XPS característico de la región Ni 2p_{3/2} de los materiales reducidos. Todos los materiales presentaron tres picos principales con sus respectivos satélites. El primer pico localizado a ~853 eV se atribuye a la presencia de níquel metálico, el segundo pico que se encuentra a ~855 eV corresponde a Ni⁺² que se encuentra apantallado por oxígeno adyacente a la red, el tercer pico que se encuentra ~857 eV corresponde a Ni⁺² que no se encuentra apantallado [8]. La energía de enlace de cada una de las señales de los materiales reducidos, las relaciones metálicas superficiales y el porcentaje de níquel reducido en la superficie de los materiales se presentan en la Tabla 4.

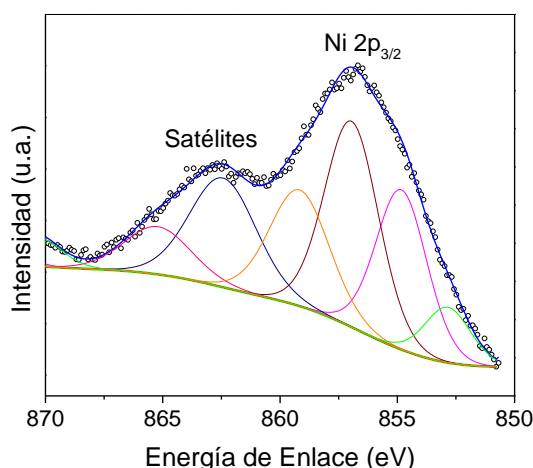


Figura 4. Espectro XPS de la región Ni 2p_{3/2} del material NiZrSi 30 reducido.

Tabla 4. Dispersión metálica en los materiales sintetizados.

| Mat. | Ni ⁺² | | Ni ⁰ | DM ^d | Ni ⁰ /Ni _T ^e (%) |
|-----------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|---|
| | A ^a | B ^b | | | |
| | B. E. (eV) | B. E. (eV) | B. E. (eV) | | |
| NiZrSi 0 | 855.6 | 857.8 | 852.6 | 0.05 | 8.78 |
| NiZrSi 10 | 856.5 | 858.8 | 854.1 | 0.07 | 24.5 |
| NiZrSi 30 | 854.8 | 856.9 | 852.8 | 0.04 | 11.5 |
| NiZrSi 50 | 855.7 | 857.9 | 853.5 | 0.06 | 16.3 |

^a Níquel apantallado por oxígenos vecinos. ^b Níquel no apantallado. ⁰ Níquel metálico. ^d Dispersión metálica (Ni/Ni+Zr+Si). ^e Porcentaje de níquel reducido en la superficie.

Para la deconvolución de la región del O 1s que

se encuentra en el rango de 537 a 527 eV se utilizaron tres picos centrados a ~530, ~532 y ~534 eV, los cuales se atribuyen a especies de oxígeno en la red, oxígeno asociado a una vacante y oxígeno de grupos OH [9,10], respectivamente, Fig. 5.

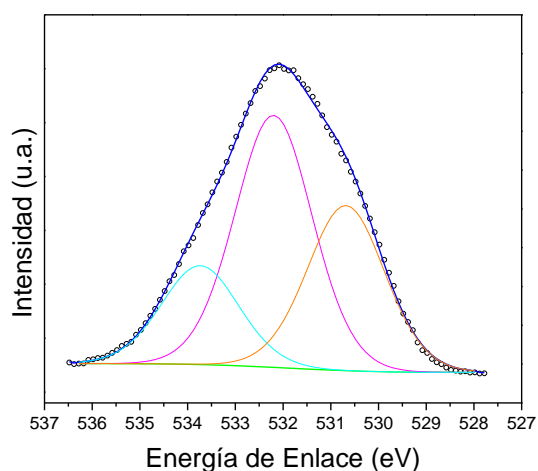


Figura 5. Espectro XPS de la región O 1s del material NiZrSi 30 reducido.

A partir de la contribución de cada pico se cuantificó la relación de vacantes de oxígeno O_{vac}/O_{red} , Tabla 5. El uso de sílice coloidal permitió generar una mayor cantidad de vacantes de oxígeno. Se obtuvo la mayor relación de vacantes de oxígeno 1.53 cuando se usó 30 % en peso de sílice coloidal durante la síntesis (NiZrSi 30), 3.8 veces mayor que la relación obtenida para el material donde no se utilizó sílice coloidal (NiZrSi 0).

Tabla 5. Parámetros del análisis XPS del O1s para los catalizadores sintetizados.

| Catalizador | O1s | | | O_{vac}/O_{red} |
|-------------|---------------|---------------|---------------|-------------------|
| | Vac | OH | Red | |
| | B. E. (eV) | B. E. (eV) | B. E. (eV) | |
| NiZrSi 0 | 531.4 | 532.8 | 530.1 | 0.40 |
| NiZrSi 10 | 532.4 | 534.2 | 530.7 | 0.96 |
| NiZrSi 30 | 532.2 | 533.7 | 530.7 | 1.53 |
| NiZrSi 50 | 532.3 | 534.3 | 530.7 | 1.04 |

La deconvolución del espectro de XPS en la región Si 2p, para el material NiZrSi 30 reducido, muestra un único pico a ~102 eV, característico de enlaces tipo Zr-O-Si [11]. Por otro lado, la deconvolución del espectro XPS en la región Si 2p del material NiZrSi 50 muestra dos picos centrados a ~102 y ~103.5 indicando la presencia tanto de enlaces Zr-O-Si, como de enlaces Si-O-Si.

El espectro NMR Si^{29} del material NiZrSi 10 muestra un pico a un desplazamiento químico de

~83 ppm que corresponde a la clasificación Q1, lo que indica la presencia de al menos 3 enlaces del tipo Zr-O-Si. Por otro lado, los espectros NMR Si^{29} de los materiales NiZrSi 30 y NiZrSi 50 muestran un pico a un desplazamiento químico de ~88 ppm que corresponden a la clasificación Q2, indicando la presencia de al menos 2 enlaces del tipo Zr-O-Si. Confirmando la presencia de enlaces Zr-O-Si observados por XPS de la región Si 2p del material NiZrSi 30. Como referencia se presenta el espectro NMR Si^{29} de un material sin lixiviar (NiZrSi 30SL) se observa un pico a un desplazamiento químico de ~110 ppm correspondiente a la clasificación Q4, lo que indica la presencia SiO_2 .

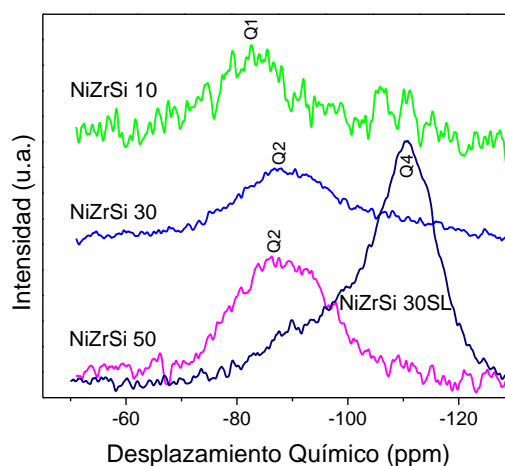


Figura 6. Espectro RMN Si^{29} de los catalizadores NiZrSi 10, NiZrSi 30, NiZrSi 50 y NiZrSi 30SL.

Se evaluó la actividad catalítica en la reacción de hidrodesoxigenación de aceite de palma. Los catalizadores NiZrSi 10 y NiZrSi 30 se compararon con un catalizador comercial sulfurado ($NiMoP/Al_2O_3$). Los tres catalizadores alcanzaron conversión del 100 % del aceite de palma; sin embargo, presentan diferentes selectividades a productos principales, que son: pentadecano, hexadecano, heptadecano y octadecano, Tabla 6.

Los catalizadores NiZrSi 10 y NiZrSi 30 presentaron una selectividad a parafinas lineales de 57.6 % y 76.4 %, respectivamente. En ambos casos, los productos principales fueron heptadecano y pentadecano, indicando que la desoxigenación del aceite de palma ocurrió principalmente por las rutas de decarbonilación-descarboxilación. La actividad catalítica se favorece a mayor número de vacantes de oxígeno presentes en los catalizadores, al igual que con el incremento del área específica y diámetro de poro.

El catalizador $NiMoP/Al_2O_3$ alcanzó una selectividad a parafinas lineales de 96.3 %, preferentemente octadecano y hexadecano, indicando que la desoxigenación del aceite de palma ocurrió principalmente por la vía de

hidrodesoxigenación.

Tabla 6. Selectividad en la desoxigenación de aceite de palma.

| Catalizador | Selectividad (%) | | | | |
|--------------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| | C ₁₅ | C ₁₆ | C ₁₇ | C ₁₈ | A |
| NiZrSi 10 | 18.7 | 9.0 | 28.2 | 1.7 | 42.4 |
| NiZrSi 30 | 27.3 | 5.5 | 41.9 | 1.7 | 23.6 |
| NiMoP/Al ₂ O ₃ | 14.2 | 25.5 | 21.5 | 35.1 | 3.7 |

^a Únicamente se mencionan las selectividades a los productos principales.

A Selectividad a otros productos (i. e. Hexano, heptano, octano, nonano, decano, ácido n-hexadecanoico, ciclohexadecano, E-15 heptadecenal, etc.)

La Tabla 7 muestra la composición de los productos de la fase gas de la reacción de desoxigenación de aceite de palma. Con el catalizador comercial sulfurado se produce H₂S, además de tener un consumo de hidrógeno de 4.4 mol de H₂/mol de reactivo consumido. De igual manera se observa la presencia de CO₂ y CO, productos característicos en las reacciones de desoxigenación vía descarboxilación y decarbonilación, indicando que éstas vías de desoxigenación ocurren de manera simultánea a la hidrodesoxigenación, aunque en menor proporción.

Aun cuando el CO₂ y CO son subproductos característicos de la desoxigenación vía decarbonilación-decarboxilación, éstos no se observaron al emplear los catalizadores NiZrSi 10 y NiZrSi 30, lo anterior es debido a que ocurre la reacción de metanación de CO y CO₂, por tal razón, en la tabla 7 se observa la presencia de metano.

Tabla 7. Composición de los productos fase gas.

| Catalizador | Composición (%mol) | | | | |
|---|--------------------|-----------------|------|-----------------|------------------|
| | H ₂ | CO ₂ | CO | CH ₄ | C ₂ + |
| NiZrSi 10 | 98.65 | 0.01 | 0 | 1.25 | 0.09 |
| NiZrSi 30 | 98.37 | 0 | 0 | 1.56 | 0.07 |
| NiMoP/Al ₂ O ₃ ^a | 98.82 | 0.86 | 0.06 | 0.04 | 0.21 |

^a 0.01 %mol de H₂S producido

4. Conclusiones

El uso de sílice coloidal durante la síntesis formó enlaces Zr-O-Si evitando la lixiviación del 100 % de sílice empleada, inhibió la formación de la fase cúbica del óxido de zirconio, promovió la dispersión al níquel aumentando la reducibilidad del óxido de níquel del 60 al 89 % e incrementó la relación de vacantes de oxígeno 3.4 veces con relación al material donde no se utilizó sílice.

La generación de mesoporosidad incrementó el área específica y el tamaño de poro promoviendo la accesibilidad de los triglicéridos a los sitios activos, se favoreció la desoxigenación del aceite de palma vía decarbonilación-decarboxilación, minimizando el consumo de hidrógeno.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero al proyecto IMP D.61048. HGCE, agradece a CONACYT el apoyo de la beca de maestría otorgada.

6. Referencias

- [1] C. Morgan, Síntesis, Desarrollo y Optimización de un Catalizador para la Producción Verde de Biodiesel, Ciudad de México, México, 2018, 3.
- [2] BP, Statistical Review of World Energy, London, United Kingdom, 2017, 45.
- [3] S. Lestari, P. Maki-Arvela, J. Beltramini, G. Max, D. Murzin, ChemSusChem, 2 (2009) 1115.
- [4] U.S. Department of Energy, Basic Research Needs: Catalysis for Energy, Maryland, United States of America, 2007.
- [5] H. Mustu, S. Yasyerli, N. Yasyerli, G. Dogu, T. Dogu, P. Djinojic, A. Pintar, International Journal of Hydrogen Energy, 40 (2015) 3218, 3221.
- [6] D. Gu, F. Schuth, Chemical Society Reviews, 43 (2014) 313.
- [7] D. Prado, Estudio del Sistema Catalítico NiO-ZrO₂ en la Hidrodesoxigenación (HDO) de Fenol, Ciudad de México, México, 2017, 74.
- [8] M. Peck, M. Langell, Chemistry of Materials, 24 (2012) 4487.
- [9] S. Basahel, T. Ali, M. Mokhtar, K. Narasimharao, Nanoscale Research Letters, 10 (2015) 4,7.
- [10] M. Dongare, K. Malshe, C. Gopinath, I. Murwani, E. Kemnitz, Journal of Catalysis, 222 (2004) 83.
- [11] Thermo Advantage v5.957, Copyright 1999-2016.

CATALIZADORES DE Rh SOPORTADOS USADOS EN EL REFORMADO DE ETANOL PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂: INFLUENCIA DEL SOPORTE Y LA CARGA DE Rh

Asiel Hernández Martínez*, Luis E. Cadús, Fabiola N. Agüero

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis (UNSL)/Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), San Luis, Argentina.

*E-mail: asielhernandezmartinez@gmail.com

Resumen

En este trabajo se prepararon catalizadores de Rh (0.1, 0.3, y 0.5%) soportados sobre una base tipo perovskita (LaAlO₃) y se analizó la influencia de la introducción de Ca en la estructura y la variación de los porcentajes de la fase activa, en el comportamiento catalítico en la reacción de reformado de etanol. A través del análisis de DRX se determinó que la estructura obtenida era la perovskita deseada en todos los casos. Mediante RTP se evidenció que los catalizadores mostraron dos señales de reducción alrededor de 350 y 750 °C. A partir de esto resultados se determinaron las fases presentes en los catalizadores y las condiciones de reducción previa al ensayo catalítico. El catalizador Rh/LaAlO₃ 0.3% presentó el mejor rendimiento de hidrógeno, 78.5%, resultado comparable con el encontrado en la literatura.

Palabras clave: Energía, reformado, catálisis, hidrógeno, perovskita.

Abstract

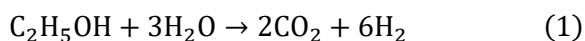
In this work catalyst of Rh (0.1, 0.3, y 0.5%) supported over a perovskite base support (LaAlO₃) was prepared. A modified with the introduction of Ca in the structure and variation of percent loaded of active phase was analyzed to evaluate the catalytic yield in the ethanol steam reforming. Desired structure was detected through XRD analysis in all cases. In TPR profiles was evidenced that catalysts show two reduction signals (350 and 750 °C). Due to this, present phases and previous reduction conditions were determined. The best yield was obtained for Rh/LaAlO₃ 0.3%, reaching a 78.5%.

Keywords: Energy, reforming, catalysis, hydrogen, perovskite.

1. Introducción

La demanda energética mundial se ve cubierta en más de un 80% por combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural[1]. Esta dependencia tiene importantes repercusiones, fundamentalmente medioambientales. Su combustión constituye la principal causa de la emisión de gases de efecto invernadero. Esto hace que se apunte de forma insistente a preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpia, segura y fiable[2, 3].

Si bien el reformado, ya sea por vía húmeda o seca, no es un método nuevo para obtener hidrógeno, en la actualidad continúan reportando investigaciones relacionadas con este tema [4-6]. La novedad radica en diseñar un catalizador que permita un alto rendimiento y selectividad al hidrógeno, favoreciendo la reacción en la cual se produce (Ecuación 1), minimizando la producción de otras especies como metano, dióxido y monóxido de carbono que pueden afectar su desempeño[7].



Los óxidos tipo perovskita con fórmula general ABO_3 son un material prometedor como soporte de catalizadores para el reformado de etanol. Estos óxidos mixtos tienen la capacidad de producir una alta dispersión de las partículas metálicas, insertas en la posición B', después de la reducción, lo cual inhibe la formación de carbón[8]. Las Perovskitas pueden, por medio de la inclusión de cationes en la posición A', alcanzar una gran movilidad de oxígeno, lo cual puede ser beneficioso para remover el carbón que se deposita[9].

Catalizadores tipo perovskita conformados a base de metales como el níquel y lantano han sido estudiados sobre diferentes soportes y con la introducción de otros metales en la estructura, para evitar mayormente el sinterizado, obteniendo resultados alentadores [10, 11].

Metales preciosos como el rodio, rutenio y platino se siguen estudiando en técnicas de reformado debido a la alta actividad catalítica que presenta y también por ser poco propensos a la formación de carbón[12].

Este trabajo se propone estudiar el uso de catalizadores basados en Rh soportado sobre estructuras tipo perovskitas y analizar el efecto del soporte y la carga de Rh en la actividad catalítica en la reacción de reformado de etanol.

2. Experimental

2.1. Síntesis

Se sintetizaron las perovskitas por el método de gelificación vítrea con ácido cítrico. Se disolvieron en la menor cantidad de agua posible, de acuerdo al límite de solubilidad, los precursores en forma de nitratos (La, Ca y Al) que correspondan en cada caso, se adicionaron a una solución de ácido cítrico 10% en exceso al número de equivalentes atómicos y se llevaron al rotavapor a 65 °C hasta formar un gel. Este se dejó en estufa de vacío hasta obtener una esponja que quedó a 100 °C toda la noche. Luego de la síntesis, se realizó el análisis de termogravimetría para determinar a qué temperatura el soporte perdía el contenido orgánico y el agua, y así determinar la temperatura de calcinación máxima y las rampas adecuadas para obtener el compuesto deseado. El rodio se impregnó por el método de humedad incipiente disolviendo nitrato de rodio y agregándolo homogéneamente al soporte calcinado. Luego fue secado en estufa de vacío por 6h a 80 °C y a continuación toda la noche sin vacío a 100 °C. Posteriormente las muestras fueron calcinadas para obtener los óxidos correspondientes.

Tabla 1. Catalizadores sintetizados

| LaAlO_3 | $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$ |
|----------------------------|--|
| Rh/ LaAlO_3 0.1 % | Rh/ $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$ 0.1 % |
| Rh/ LaAlO_3 0.3 % | Rh/ $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$ 0.3% |
| Rh/ LaAlO_3 0.5 % | Rh/ $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$ 0.5% |

Los reactivos empleados fueron de la firma Sigma-Aldrich.

2.2. Análisis termogravimétrico

El análisis de termogravimetría se realizó en termobalanza Shimadzu DTG-60 usando 10 mg de la muestra a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C en atmósfera de aire a un flujo de 50 mL/min.

2.3. Difracción de rayos X (DRX)

Las medidas se realizaron en el rango de 2θ (10°-80°) por pasos de 0.05°/min empleando radiación $K\alpha$ de cobre con filtro de níquel ($\lambda=0.15418$ nm). El difractómetro empleado fue un Rigaku modelo Ultima IV.

2.4. Reducción a temperatura programada (RTP)

El análisis se realizó en un reactor tubular de cuarzo con detección de conductividad térmica (TCD). La mezcla reductora fue de 5 % de hidrógeno en nitrógeno con un flujo de 30 mL/min. La temperatura llegó hasta 900 °C a una velocidad de 10 °C/min.

2.5. Superficie específica

La superficie específica se determinó por el método BET empleando isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K en un sortómetro Micromeritics Gemini V.

2.6. Ensayo catalítico

El ensayo catalítico se llevó a cabo a presión atmosférica, en reactores de cuarzo de lecho fijo, en los cuales se depositaron 50 mg de catalizador disueltos en 1 g de cuarzo molido, ambos en un rango de tamaño entre 35-50 μm. El reactor colocado en el sistema dentro de un horno con control de temperatura. Las muestras se redujeron a 400 °C con 50 mL/min de la mezcla reductora de 5 % H₂/N₂ por 1h y luego se limpió el sistema con He por 30 min al mismo flujo. La materia prima empleada fue una mezcla de etanol:agua (5:1 molar) con un flujo de 0,05 mL/min en corriente de He. La composición a la salida del reactor y en reactivos se analizó con un cromatógrafo de gases Buck Scientific y un Shimadzu GC 9A. La conversión de etanol se obtuvo por la siguiente ecuación:

$$\%ConvEtOH = \frac{(X_i - X_j)}{X_i} \times 100(2)$$

Donde X_i es cantidad de sustancia de etanol inyectado al sistema y X_j el etanol sin convertir que sale del reactor después de la catálisis.

La selectividad de los principales productos (H₂, CH₄, CO₂ y CO) se obtiene según:

$$S_i = \frac{n_i}{n_j} \times 100(3)$$

Donde n_i es la cantidad de sustancia obtenida de cada compuesto y n_j es la cantidad de sustancia de todos los compuestos obtenidos en la reacción.

3. Resultados y discusión

La síntesis de los soportes se llevó a cabo por el método del citrato, el cual es reconocido por brindar la obtención de materiales de alta pureza debido a que el gel precursor tiene una elevada homogeneidad[13].

El perfil termográfico del soporte LaAlO₃ es

representativo de los usados en este trabajo y similar a los obtenidos en la literatura, mostrando una pérdida de masa abrupta entre 150 y 450 °C y otra más suavizada entre 450 y 800 °C.

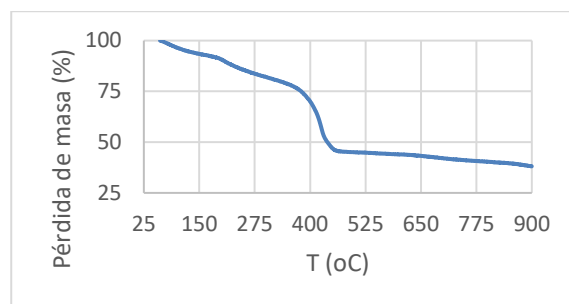


Figura 1. Termograma de LaAlO₃

Debido a esto se decidió programar una calcinación en dos etapas, de forma tal que permita la adecuada pérdida de masa y obtención de la estructura deseada con un buen grado de cristalinidad que fue corroborado por la DRX.)

La obtención de un catalizador estable para la reacción en estudio solo es posible con el uso de sólidos de alta pureza[14]. Por esto, las muestras del soporte fueron analizadas por difracción de rayos X para determinar si la estructura obtenida era la deseada y tenía buena cristalinidad y no presentaba impurezas en elevadas concentraciones. En el análisis realizado se obtuvo que las líneas de difracción correspondientes a los soportes sintetizados coinciden con las de la ficha [96-900-7996] (figura 2) correspondiente a la perovskita LaAlO₃ como se esperaba.

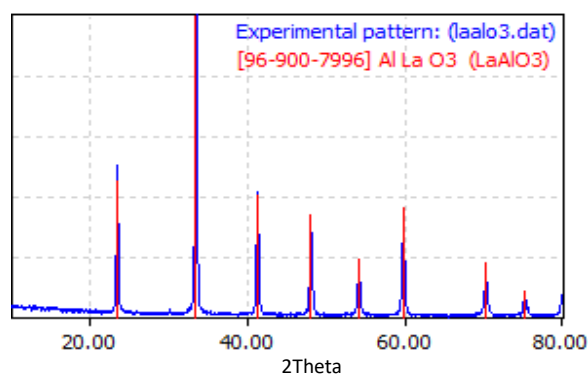


Figura 2. Comparación del patrón experimental con una base de datos.

No se observaron diferencias en los difractogramas para los casos del soporte modificado con Ca o la impregnación con Rh debido a las bajas concentraciones presentes en la muestra. El patrón se mantuvo igual en cada catalizador como puede observarse en la figura 3.

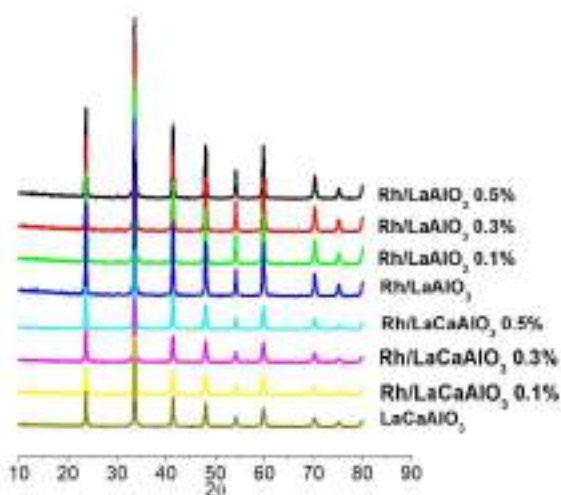


Figura 3. Difractograma del catalizador de Rh con soporte de LaCaAlO₃ y LaAlO₃.

Todas las muestras mostraron buena cristalinidad. Las líneas de difracción correspondientes a las fases segregadas de lantano, aluminio, calcio o rodio no se pudieron observar por tanto la pureza es alta aunque no pueden descartarse impurezas en cristales muy pequeños altamente dispersos. La cristalinidad no se modificó con la sustitución parcial de lantano por calcio.

Luego de evaluada la cristalinidad y pureza de los catalizadores se llevó a cabo el análisis de RTP para obtener información sobre las fases presentes en la superficie del catalizador y su interacción con el soporte. Este análisis también permite definir las condiciones de reducción del catalizador antes del ensayo catalítico. En los perfiles de reducción se observan dos señales de reducción para todos los materiales excepto para Rh/LaCaAlO₃ (0.1 y 0.3%) que muestran solo la señal de la primera reducción (Figura 3.). La primera señal por debajo de los 400 °C indica una reducción de especies RhO_x caracterizadas por tener una interacción débil con el soporte[5]. Para los casos de los catalizadores con mayor contenido de rodio, Rh/LaAlO₃ 0.5% y Rh/LaCaAlO₃ 0.5% aparecen dos picos o un hombro como contribución al pico principal. Esto ha sido atribuido a la formación de LaRhO₃[15]. Se ha reportado que el aumento de la cantidad de lantano en el soporte provoca que la reducción ocurra a mayor temperatura[16]. En este caso la temperatura de reducción es mayor a los citados anteriormente y se puede decir que es debido a la interacción del Rh con el La del soporte más la contribución de los cationes que ocupan los otros sitios de la perovskita (Al, Ca). La otra señal por encima de los 700 °C podría estar asociada a la generación de vacancias de oxígeno en la

estructura perovskita. Estas vacancias de oxígeno serían indicadoras de una mayor capacidad de este catalizador para movilizar oxígenos de la red.

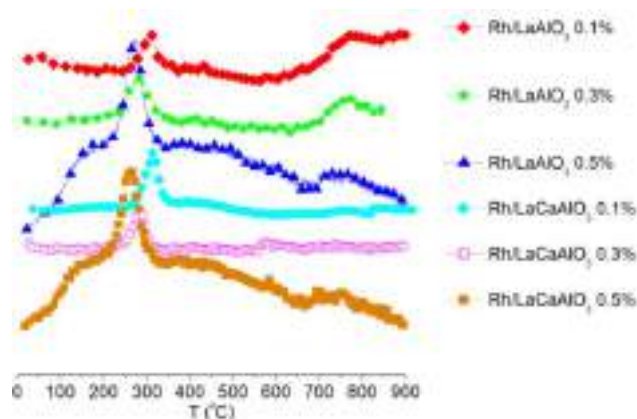


Figura 4. Perfil de RTP de Rh sobre ambos soportes (LaCaAlO₃ y LaAlO₃).

Para evaluar la influencia de la superficie específica en el rendimiento catalítico se realizó un análisis por el método BET. En la figura 5 se muestran las isoterma de adsorción-desorción de cada uno de los soportes estudiados.

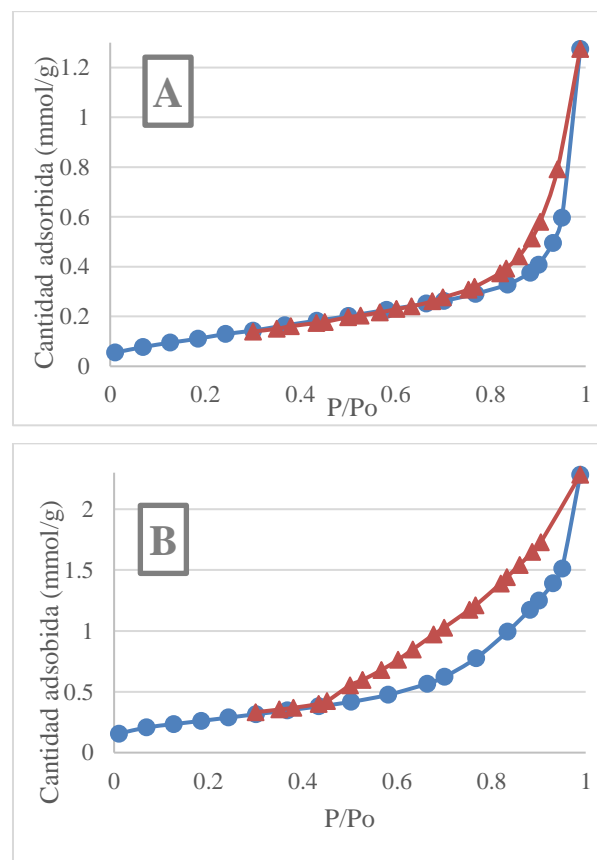


Figura 5. Isothermas de adsorción-desorción de los soportes estudiados (A: LaAlO₃ y B: LaCaAlO₃).

Luego de la impregnación varía ligeramente la superficie específica pero la forma de la isoterma se mantiene igual, es por esto que solo se muestran las del soporte. De las histeresis tipo H3 que presentan las isotermas de adsorción-desorción se infiere que estos materiales son mesoporosos y se evidencia que existe más adsorción en el soporte sustituido con Ca. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC las isotermas son de tipo 3 en la región de bajas presiones y tipo 5 a altas presiones.

Como se observa en la tabla 2 la introducción de calcio en la estructura provoca un aumento en el área superficial, aunque, luego de la impregnación disminuye ligeramente el área superficial, como era de esperarse, por el posible taponamiento en los poros durante el proceso de impregnación del rodio, aunque es más marcada en los catalizadores que no contienen calcio, en los cuales esta disminución es mayor.

Tabla 2. Superficie específica por el método BET

| Catalizador | S _{BET} (m ² /g) |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| LaAlO ₃ | 10.11 |
| Rh/LaAlO ₃ 0.1 % | 7.42 |
| Rh/LaAlO ₃ 0.3 % | 7.16 |
| Rh/LaAlO ₃ 0.5 % | 11.74 |
| LaCaAlO ₃ | 21.82 |
| Rh/LaCaAlO ₃ 0.1 % | 17.05 |
| Rh/LaCaAlO ₃ 0.3 % | 21.78 |
| Rh/LaCaAlO ₃ 0.5 % | 21.62 |

En la figura 4 se presenta los datos del rendimiento de los catalizadores, como promedio de reacciones de reformado de etanol en vapor de agua de 6 h. En todos los casos se alcanzó una conversión completa de etanol. Se logró detectar durante la reacción CO₂, CO y CH₄ tomando valores de selectividad en todos los casos inferiores al 20 %. La presencia de acetaldehído, etano y etileno, que son los precursores más comunes de la formación de carbón, no fueron detectados. El rendimiento de forma general supera el 50 %, pero para los catalizadores con soporte LaAlO₃ se alcanza la región de 70 %. Con este soporte en todos los porcentajes de carga de Rh se supera el rendimiento de aquellos que contienen calcio en la estructura. El mejor resultado se obtuvo con Rh/LaAlO₃ 0.3% alcanzando un 78.5 % y los valores más bajos de CO, CH₄ y CO₂.

El catalizador más activo si bien presenta la menor área superficial es el que probablemente sea capaz de movilizar oxígenos de la red. Además, es conocido que en los catalizadores metálicos el

rendimiento catalítico tiene relación con la dispersión metálica del Rh, el tamaño de sus dominios y la interacción con el soporte. El Ca si bien ayuda a generar un soporte de mayor área superficial específica probablemente inhiba la movilidad de los oxígenos de red. Con el auxilio de medidas de quimisorción de H₂, XPS, DTP O₂ y conductividad eléctrica para explicar el excelente comportamiento catalítico observado.

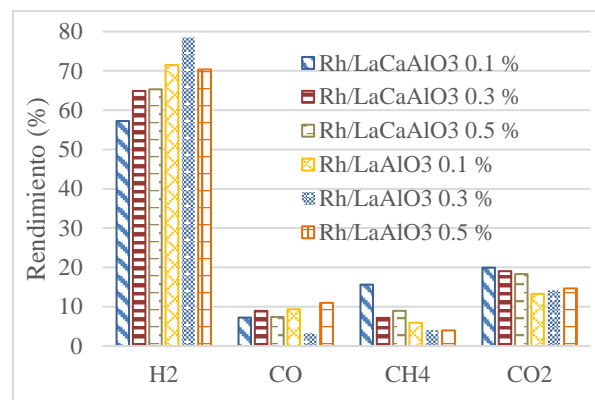


Figura 6. Rendimiento de los catalizadores en estudio.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se logró sintetizar un paquete de catalizadores de Rh, con diferente carga, sobre una estructura tipo perovskita de alta pureza de LaAlO₃ la cual se modificó con la introducción de calcio (LaCaAlO₃). Esto hizo que aumentara el área superficial como se esperaba. El ensayo catalítico arrojó que el rendimiento no está relacionado con esta variable de manera directa. La movilidad de los oxígenos de red probablemente tenga responsabilidad en la definición de las especies Rh superficiales y/o su comportamiento catalítico. Todos los catalizadores mostraron conversión completa de la mezcla etanol/agua. El catalizador que mejor rendimiento tuvo fue Rh/LaAlO₃ 0.3 %, alcanzando un 78.5 % y la producción más baja de los productos no deseados. Este resultado es comparable con los reportados en la literatura.

5. Agradecimientos

El desarrollo de este trabajo fue posible gracias al soporte financiero del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (ANPCyT) San Luis, Argentina.

6. Referencias

- [1] B. Dudley, *BP Statistical Review of World Energy June 2017*, British Petroleum, <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/primary-energy.html>, 2017.
- [2] M. Tolga Balta, I. Dincer and A. Hepbasli, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 2925-2939.
- [3] S. Sengodan, R. Lan, J. Humphreys, D. Du, W. Xu, H. Wang and S. Tao, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82 (2018) 761-780.
- [4] V. O. Stoyanovskii, A. A. Vedyagin, A. M. Volodin, R. M. Kenzhin, Y. V. Shubin, P. E. Plyusnin and I. V. Mishakov, *Catalysis Communications*, 97 (2017) 18-22.
- [5] S. Cimino, L. Lisi and G. Mancino, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 23587-23598.
- [6] L. Zhao, Y. Wei, Y. Huang and YuanLiu, *Catalysis Today*, 259 (2016) 430-437.
- [7] Y. C. Sharma, A. Kumar, R. Prasad and S. N. Upadhyay, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74 (2017) 89-103.
- [8] G. Valderrama, M. R. Goldwasser, C. U. d. Navarro, J. M. Tatibouët, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat and F. Martínez, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 785-791.
- [9] S. M. de Lima, A. M. da Silva, L. O. O. da Costa, U. M. Graham, G. Jacobs, B. H. Davis, L. V. Mattos and F. B. Noronha, *Journal of Catalysis*, 268 (2009) 268-281.
- [10] J. Shao, G. Zeng and Y. Li, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 17362-17375.
- [11] E.-h. Yang, Y. S. Noh, G. H. Hong and D. J. Moon, *Catalysis Today* (2017).
- [12] A. Zarei Senseni, M. Rezaei and F. Meshkani, *Chemical Engineering Research and Design*, 123 (2017) 360-366.
- [13] F. Cifà, P. Dinka, P. Viparelli, S. Lancione, G. Benedetti, P. L. Villa, M. Viviani and P. Nanni, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003) 463-471.
- [14] F. N. Agüero, M. R. Morales, S. Larrégola, E. M. Izurieta, E. Lopez and L. E. Cadús, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 15510-15520.
- [15] I. Z. Ismagilov, E. V. Matus, V. V. Kuznetsov, N. Mota, R. M. Navarro, M. A. Kerzhentsev, Z. R. Ismagilov and J. L. G. Fierro, *Catalysis Today*, 210 (2013) 10-18.
- [16] P. Osorio-Vargas, C. H. Campos, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro and P. Reyes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 407 (2015) 169-181.
- [17] S. Cimino, G. Mancino and L. Lisi, *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139 (2013) 342-352.

METANACIÓN DE CO₂ EN LECHO FIJO DE CATALIZADOR Ni/Al₂O₃ PARA UPGRADING DE BIOGÁS: ANÁLISIS OPERATIVO

Paúl Durán, Eva Francés, Javier Herguido, José Ángel Peña

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores CREG, Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón I3A, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

**E-mail: jhergui@unizar.es*

Resumen

Este trabajo analiza el efecto de diversas variables de operación en la reacción de metanación de dióxido de carbono con hidrógeno (*reacción de Sabatier*) para la producción de gas natural sintético (GNS). El catalizador utilizado ha sido NiO soportado sobre alúmina de alta superficie específica. El estudio se ha llevado a cabo en una instalación de laboratorio basada en un reactor de lecho fijo. Los parámetros de operación estudiados han sido las proporciones de reactivos H₂:CO₂, las temperaturas de operación y las presiones parciales de reactivos en la alimentación, incluyendo la coalimentación de CH₄. Esta última variable ha permitido analizar la posibilidad de utilizar un biogás previamente desulfurado como fuente renovable de CO₂ para esta reacción. Dado que uno de los mayores inconvenientes de este sistema es la alta exotermicidad de la reacción de *Sabatier*, también se ha analizado el efecto de la dilución de especie catalítica activa (Ni) en el lecho de reacción incrementando o disminuyendo la cantidad de inerte presente en el lecho.

Palabras clave: metanación, níquel, lecho fijo, biogás, reacción de *Sabatier*.

Abstract

The present work analyses the effect of several variables affecting the reaction of methanation of carbon dioxide by hydrogen (*Sabatier reaction*) for the production of synthetic natural gas (SNG). The catalyst was based on NiO supported on a high surface area alumina. The study has been carried out in a lab-scale experimental set-up based in a fixed bed reactor. The operating parameters that have been studied have been the proportion of reactants H₂:CO₂, operating temperatures and partial pressures of reactants in the feed, including cofeeding of CH₄. This last variable has allowed to investigate the possibility of using a sweetened biogas as a renewable source of CO₂ for this reaction. Since one of the main drawbacks in the performance of this systems is the high exothermicity of the *Sabatier* reaction, it has also been studied the effect of dilution of the active species (Ni) in the bed of solid, increasing or reducing the amount of inert solid present on it.

Keywords: methanation, nickel, fixed bed, biogas, *Sabatier* reaction.

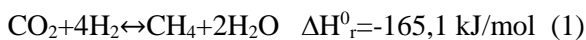
1. Introducción

El concepto “Power to Gas” plantea la obtención de combustibles gaseosos a partir de electricidad renovable excedentaria. Esta estrategia pretende resolver dos problemas de forma simultánea: el almacenamiento de electricidad excedentaria que de otro modo se desaprovecharía, en forma de combustibles gaseosos (p.ej. gas natural sintético), y la utilización de las redes de distribución existentes (red gasista).

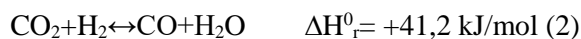
Para ello la electricidad puede utilizarse para la producción de hidrógeno de alta pureza mediante electrólisis, que junto con dióxido de carbono y mediante la reacción de *Sabatier* (1) obtiene metano. Asimismo, las fuentes de dióxido de carbono son múltiples, destacando aquellas procedentes de procesos de secuestro de CO₂ (p.ej. *Chemical Looping Combustion* -CLC-) [1]. Este conjunto de técnicas, aunque muy prometedoras, adolecen todavía de la suficiente madurez. Otra posible fuente de CO₂, esta sí de origen renovable, es el biogás. Éste consiste en mezclas de CH₄ y CO₂ en proporciones variables, resultado de la descomposición anaerobia de materia orgánica. Dependiendo de su origen, la proporción de CO₂ pueden llegar a representar hasta un 45 %v [2] frente a un 55 %v de CH₄.

La reacción planteada requiere la presencia de un catalizador, siendo los de níquel, rutenio y hierro los más utilizados [3]. La reacción se efectúa a temperaturas en el rango de 250 a 400°C. Dentro de dicho intervalo la selectividad a metano es uno de los factores primordiales a controlar.

La reacción principal del proceso es la reacción de *Sabatier* [4] mostrada en (1).



Otras reacciones indeseadas que podrían estar presentes en el sistema son:



Como se aprecia, la reacción de metanación es fuertemente exotérmica, lo que implica el riesgo de aparición de puntos calientes en el reactor, que pueden favorecer tanto la generación de productos no deseados como el monóxido de carbono, la posible deposición de residuos carbonosos y la sinterización del catalizador [5].

En este estudio se ha analizado el efecto de

diversas variables de operación sobre el rendimiento y estabilidad de un catalizador preparado en laboratorio, alimentando tanto mezclas de CO₂ y H₂, como de biogás y H₂, todas ellas en proporciones diversas. También se ha analizado el efecto generado por la exotermicidad de la reacción y cómo este efecto debe ser previsto de cara a una correcta planificación experimental en estudios cinéticos.

2. Experimental

El catalizador utilizado, con una carga de fase activa del 10% en peso de níquel, se preparó en laboratorio mediante el método de impregnación a humedad incipiente. El precursor utilizado fue nitrato de níquel Ni(NO₃)₃·6H₂O (*Sigma-Aldrich*).

Como soporte se utilizó gamma alúmina (*Puralox, Sasol*). Tras la impregnación de la disolución de los nitratos, se dejó secar la muestra durante 12 horas a 90°C y posteriormente se calcinó hasta 500°C con rampa de calentamiento de 1°C/min. Una vez enfriado se tamizó hasta un diámetro de partícula entre 160 y 200 µm, tamaño para el cual se comprobó la ausencia de control difusional interno.

Se caracterizó el sólido preparado, obteniéndose valores de superficie específica BET de 174 m²/g. Su contenido en óxido de níquel (NiO) medido mediante fluorescencia de rayos X (XRF) fue de 10,3%, muy próximo al valor nominal previsto. La Figura 1 muestra los espectros de XRD, tanto del soporte como del catalizador fresco. Éste último mostró claramente la presencia de γ -alúmina, óxido de níquel (NiO) y aluminato de níquel (NiAl₂O₄).

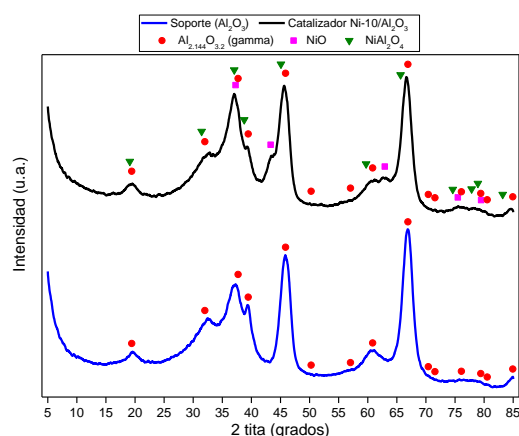


Figura 1. XRD tanto del catalizador fresco como del precursor.

Los experimentos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo de cuarzo (diámetro interno 1,3 cm) inserto en un horno eléctrico de 10 kW_e.

controlado mediante PID. El catalizador (0,5 g) solo o mezclado con sólido inerte (SiC), con el propósito de disminuir la presencia de puntos calientes, estaba suspendido dentro del reactor mediante una placa porosa de cuarzo ($\leq 90 \mu\text{m}$). El control de temperatura se realizó mediante un termopar tipo *K* introducido en la parte central del reactor, dentro de una vaina de cuarzo de 0,5 cm de diámetro. En el caso de trabajar con lechos donde se mezcla el catalizador con mayores cantidades de inerte, se introducen otros 4 termopares a distintas alturas para analizar el gradiente de temperatura generado. El termopar de control del calentamiento (T_{consigna}) siempre fue el colocado en el punto central del lecho.

En la Figura 2 se pueden apreciar las distintas condiciones de dilución con inerte del lecho, manteniéndose constante la cantidad de catalizador en todos los casos.

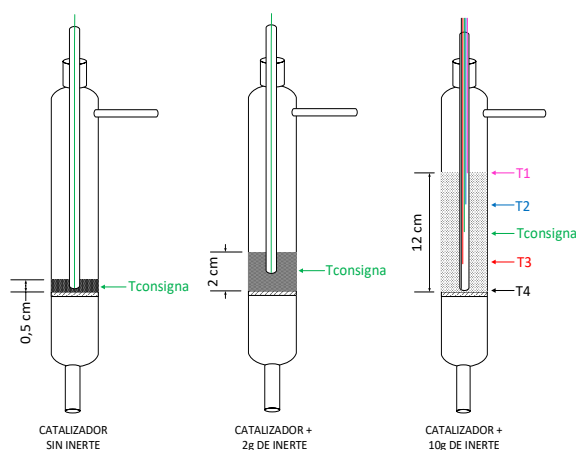


Figura 2. Esquema de las configuraciones de dilución utilizadas en reacción.

La alimentación de los gases se ha realizado mediante medidores-controladores de flujo másico, usando como alimentación mezclas de H_2 y CO_2 . Como patrón interno se ha usado Ar (presión parcial 0,05 bar) y como diluyente N_2 . El caudal total “estándar” de gases introducido fue 250 STP mL/min que, para su composición más usual en este trabajo, supone una velocidad espacial WHSV de 25 h^{-1} . Este caudal se comprobó experimentalmente que aseguraba la ausencia de control difusional externo.

Previamente a la reacción de metanación, el catalizador fue siempre activado (Ni^0 especie activa). Para ello se redujo con hidrógeno con una presión parcial de 0,5 bar (resto inerte hasta la atmosférica) a 500°C durante dos horas.

El análisis de los gases de salida se efectuó mediante un cromatógrafo de gases *Agilent 7890A*. Previamente se condensaron las especies

menos volátiles mediante un módulo Peltier (*trampa fría*). El cromatógrafo está provisto de un tamiz molecular y una columna *Poraplot*. El sistema cuenta con dos detectores TCD y un detector FID.

En el estudio de la influencia de la temperatura se llevaron a cabo experimentos a temperaturas comprendidas entre 400 y 250°C , disminuyendo su valor en 25°C a intervalos constantes de tiempo de una hora.

Por otra parte, se ha analizado el uso de diferentes fracciones molares de H_2+CO_2 en la alimentación $y^o_{(\text{CO}_2+\text{H}_2)} = 0,90, 0,75$ y $0,5$ (resto inerte), manteniendo una ratio molar “estándar” $\text{H}_2:\text{CO}_2$ de 4:1, que es la estequiométrica de la reacción de *Sabatier* (1). También se efectuaron experimentos modificando dicha ratio desde 2:1 hasta 6:1.

Dado el carácter fuertemente exotérmico de la reacción se han realizado pruebas en las que se ha diluido el lecho de catalizador con sólido inerte (SiC) buscando evitar la generación de gradientes térmicos que disminuyesen la selectividad a metano en favor de CO como subproducto.

Finalmente, para comprobar la viabilidad de usar biogás como fuente de CO_2 se incluyó en la alimentación una mezcla de biogás sintético (CH_4+CO_2) e hidrógeno. Para ello, además de mantener la ratio $\text{H}_2:\text{CO}_2$ en 4:1 se adicionó metano a la alimentación usando una proporción $\text{CH}_4:\text{CO}_2=7:3$, valores representativos de una composición real de biogás desulfurado [2].

3. Resultados y discusión

En la Figura 3 se muestra la evolución temporal de las conversiones de CO_2 y de H_2 en intervalos de temperatura, de 400°C a 250°C . Los valores de conversión de ambos reactivos son similares al alimentarse en relación estequiométrica.

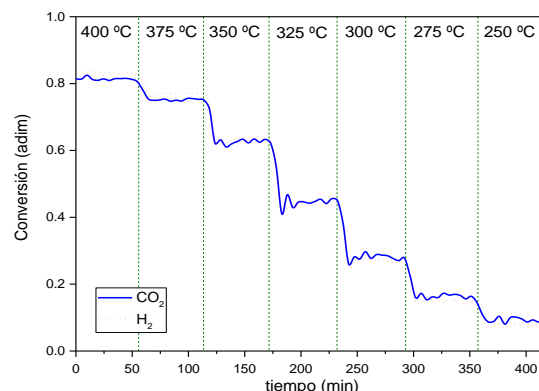


Figura 3. Evolución de la conversión de H_2 y CO_2 con la temperatura. $\text{Ratio H}_2:\text{CO}_2= 4:1$. $y^o_{(\text{CO}_2+\text{H}_2)}= 0,9$. $h_{\text{lecho}} = 2,0 \text{ cm}$.

Se puede apreciar que, tras una etapa inicial de calentamiento bajo atmósfera inerte, en los primeros minutos de reacción a la temperatura de 400°C se tienen valores menores de conversión a los alcanzados finalmente a esa temperatura. Este es un primer efecto de la alta exotermicidad de la reacción: aumento temporal de la temperatura y conversión menor al alcanzarse el equilibrio termodinámico a esa nueva temperatura. La conversión de equilibrio es menor, y a temperaturas por encima de 400°C, la selectividad a metano correspondiente al equilibrio disminuye por generación de CO [6].

Para todas las temperaturas ensayadas, se aprecia una fase estacionaria de conversión constante, sin identificarse en ninguno de los casos desactivación del catalizador. De hecho, en ninguna de las condiciones ensayadas se ha detectado la presencia de CO, a pesar de alcanzarse puntualmente temperaturas superiores a 400°C, llegando a los 450°C. A temperaturas inferiores a 300°C se detecta, por medio del FID, la formación de etano y etileno como subproductos. Sin embargo, sus valores de concentración son inferiores a 1 ppm.

A temperaturas bajas, inferiores a 325°C, las pequeñas conversiones obtenidas, menores del 30%, responden a lo limitado del tiempo espacial y control cinético del proceso, estándose lejos de los valores del equilibrio termodinámico. A altas temperaturas, mayores de 350°C, las conversiones son aproximadamente las del equilibrio.

Los resultados presentados en la Figura 3 corresponden a una dilución baja, con SiC como sólido inerte, del catalizador en el lecho (configuración central de la Figura 2). Con el objeto de modular el efecto de incremento de temperatura originado por la exotermicidad de la reacción de metanación, se compara la reacción en lechos de sólido con diferente grado de dilución en inerte, manteniendo siempre la misma carga de catalizador (Figura 2). En la Figura 4 se muestra la influencia de esa dilución en la conversión de CO₂ e H₂ para los 3 casos: sin dilución, con 2 g de SiC y con 10 g de SiC.

Desde el punto de vista operacional, para el lecho de catalizador sin diluir ($h_{lecho}=0,5$ cm) en general se obtuvieron valores estables de temperatura, partiendo de la temperatura de consigna obtenida por calentamiento externo mediante horno eléctrico. Sin embargo, cuando esa temperatura era inferior a 300°C no se logró un tramo estable de reacción, debido a que el menor calor generado en la reacción no posibilitaba esa estabilización térmica. En los

casos con dilución del lecho catalítico ($h_{lecho} = 2,0$ cm y $h_{lecho} = 12,0$), para todas las temperaturas se consigue estabilizar térmicamente el lecho (solo en el caso de $h_{lecho} = 2,0$ cm y para bajas temperaturas de consigna se apreciaron ciertas fluctuaciones de temperatura), siendo éste un aspecto positivo de la adición de sólido inerte.

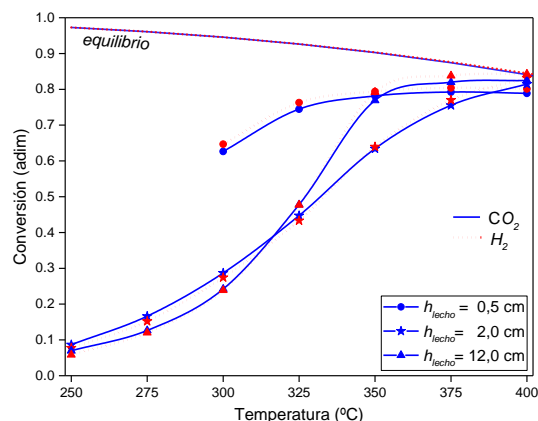


Fig 4. Influencia del grado de dilución del lecho catalítico en las conversiones. *Ratio* H₂:CO₂= 4:1. $y^o_{(CO_2+H_2)} = 0,9$.

La Figura 4 permite apreciar el importante efecto de la dilución del lecho sobre las conversiones. Para bajas temperaturas, $T < 325^\circ\text{C}$, cuanto mayor es la dilución menor es la conversión obtenida. Contrariamente, para alta temperatura ($T=400^\circ\text{C}$) la conversión sigue el orden del valor de altura total del lecho, siendo mayor cuanto mayor es la dilución. Para las temperaturas intermedias se produce la transición entre ambos extremos de comportamiento. Estos resultados no son compatibles con un efecto de mero diluyente por parte del sólido inerte, por lo que se atribuyen a la creación de perfiles longitudinales de temperatura en el lecho catalítico.

Para analizar la importancia de los posibles perfiles de temperatura en la dirección axial del lecho catalítico, en la Figura 5 se muestra la evolución de la temperatura en diferentes posiciones de éste (*T1* a *T4*, Figura 2) para el experimento $h_{lecho}=12,0$ cm. En la parte central del lecho se coloca el termopar de consigna que es el que sirve de control para el horno eléctrico.

Teniendo en cuenta que el flujo de gases se introduce por la parte superior del lecho, se ve en el termopar *T1* colocado en esa posición, que esa zona experimenta un importante aumento de temperatura. Así, después de un periodo inicial de subida desde 380°C a 450°C tras la adición de la mezcla de reacción, la temperatura se estabiliza

con el tiempo a cada temperatura de consigna. En general, para todas las temperaturas de consigna el perfil de temperaturas en el lecho ($T1$ a $T4$) permanece estable. Dicho perfil, es más acusado (mayor diferencia $T1-T4$) cuanto mayor es esa $T_{consigna}$.

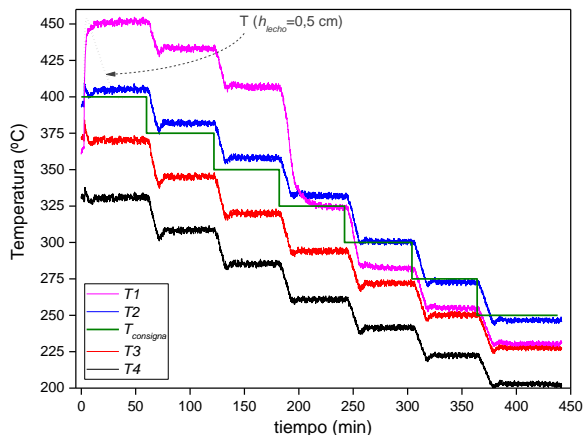


Fig 5. Perfiles de temperatura generados trabajando con dilución del lecho catalítico: $h_{lecho} = 12,0$ cm. $Ratio H_2:CO_2 = 4:1$. $y^o(CO_2 + H_2) = 0,9$.

Analizando los valores del perfil de temperaturas, se aprecia que para bajas temperaturas de consigna ($T_{consigna} < 325^\circ C$) todo el lecho está por debajo de esa temperatura y significativamente lo está la zona superior ($T1$). Eso, en efecto, justifica las inesperadamente bajas conversiones encontradas para esos casos (Figura 4). Para los demás casos ($T_{consigna} \geq 325^\circ C$), la parte alta del lecho está a temperaturas superiores a $T_{consigna}$ y especialmente la zona superior ($T1$) donde esta diferencia es de $50^\circ C$. Esto justifica las elevadas conversiones obtenidas para esas condiciones en el lecho diluido, superando las de los lechos con menor dilución, o sin dilución, y alcanzando el equilibrio termodinámico.

Trabajando con el lecho catalítico sin diluir ($h_{lecho} = 0,5$ cm), solamente para $T_{consigna} = 400^\circ C$ se observó un incremento apreciable de temperatura sobre dicha consigna. No obstante, el perfil con sobre-temperatura es temporal, desapareciendo transcurrido un tiempo inicial de estabilización (Figura 5).

La metanación, cuando se trabaja en lecho diluido ($h_{lecho} = 12,0$ cm) a altas temperaturas, se produce en su mayor parte en el tramo superior del lecho. Aun así, el gas no convertido en esta parte superior lo seguiría haciendo a medida que el frente de reacción avanza, eso sí a menores temperaturas. Esto podría llegar a producir valores de conversión mayores a los correspondientes al

equilibrio a la temperatura de consigna. Para comprobarlo, se analizan los resultados realizados con diferentes fracciones molares de reactivos en la corriente de alimentación. Así, modificando la presión parcial de reactivos, en el experimento de mayor dilución ($h_{lecho} = 12,0$ cm) se puede notar que a valores de $y^o(CO_2 + H_2) = 0,75$ o $y^o(CO_2 + H_2) = 0,9$ las conversiones alcanzadas a alta temperatura ($T = 400^\circ C$) se corresponden con las de equilibrio (Figura 6). Con esas alimentaciones concentradas la velocidad de reacción es suficientemente alta y todos los reactivos se consumen en la zona superior del lecho, alcanzándose la citada conversión de equilibrio.

En el caso de disminuir suficientemente dicha presión parcial la velocidad de reacción puede no ser bastante para que se efectúe la completa metanación en la zona de temperatura de consigna y parte de los reactivos seguirán reaccionando a temperaturas menores. Ello podría generar conversiones mayores a las del equilibrio correspondiente a la $T_{consigna}$. En efecto, eso es lo que se aprecia en la Figura 6 para el caso de $y^o(CO_2 + H_2) = 0,50$ y $T_{consigna} = 375^\circ C$ y $400^\circ C$.

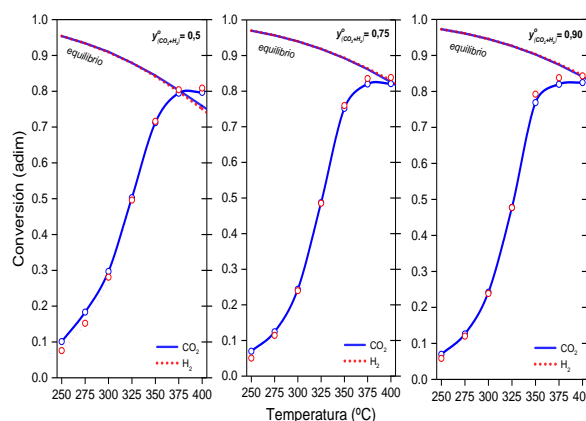


Fig 6. Efecto de la fracción molar de reactivos en la alimentación sobre la conversión usando un lecho diluido de catalizador. $Ratio H_2:CO_2 = 4:1$. $h_{lecho} = 12,0$ cm.

De cara a chequear la reacción de metanación de CO_2 como una forma de upgrading del biogás alternativa a los métodos de separación (lavado con aminas, PSA, membranas,...) se deben tener en cuenta las peculiaridades operacionales vistas. Así, se realiza un análisis experimental de carácter preliminar usando un lecho de catalizador diluido, para conseguir estabilidad térmica incluso a bajas temperaturas. Sin embargo, la dilución se limita a la correspondiente a $h_{lecho} = 2,0$ cm con el objeto de evitar los perfiles observados con diluciones mayores. En ese sentido, la presencia de puntos calientes y de mayores proporciones de metano en

la atmósfera reaccionante puede favorecer la generación de CO_x y coque.

Sin embargo, como se puede apreciar en la Figura 7, las curvas de conversión obtenidas son similares a las que se producen cuando no se coalimentaba metano (Figura 4) y con valores iguales para CO_2 y H_2 . Es decir, no se ha experimentado un efecto negativo en la reacción de metanación para las condiciones probadas.

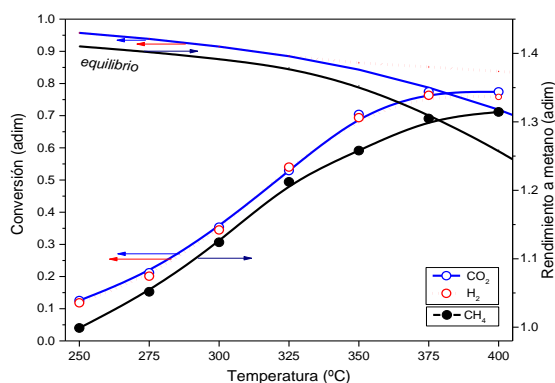


Fig 7. Conversiones de CO_2 y H_2 y rendimiento a metano para la reacción de biogás sintético e hidrógeno. *Ratios:* $\text{H}_2:\text{CO}_2= 4:1$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2= 7:3$, $h_{\text{lecho}} = 2,0$ cm.

También se muestra en la Figura 7 el rendimiento a metano experimental y teórico (según el equilibrio termodinámico), calculado como la ratio entre el caudal de metano a la salida del reactor y el caudal alimentado de éste. La evolución con la temperatura, paralela a las conversiones de CO_2 y H_2 , es indicativa de que se mantiene la selectividad a la producción de metano (1). Experimentalmente no se detectan productos de descomposición de metano que harían que dicho rendimiento disminuyese y, en el caso del coque, producirían inestabilidad en el mismo.

4. Conclusiones

La hidrogenación de CO_2 sobre el catalizador $\text{Ni}(10)\text{-Al}_2\text{O}_3$ ensayado permite la producción de metano sin generar CO en el intervalo de temperaturas estudiado. Dicho catalizador se comporta de manera estable y reproducible. Para la WHSV de trabajo, a temperaturas mayores a 350°C se alcanzan conversiones de equilibrio.

El grado de dilución del catalizador en el lecho con sólido inerte (SiC) es un aspecto operativo muy significativo. Su aumento favorece el control de temperatura y minimiza el efecto del incremento brusco de temperatura fomentado por

la exotermicidad de la reacción de *Sabatier*. Esto es importante a temperaturas altas, para evitar la formación de CO y residuos carbonosos.

Por otra parte, un lecho con alto grado de dilución favorece la formación de perfiles axiales de temperatura muy pronunciados. Si se utiliza a presiones parciales bajas de reactantes, $y^o_{(\text{CO}_2+\text{H}_2)}= 0,50$, la velocidad de reacción no es suficiente para que todo el gas se convierta en la parte del lecho que está a la temperatura de consigna. En esos casos parte del gas reacciona en zonas del lecho que están a menores temperaturas, llevando a conversiones mayores al equilibrio que corresponde a la T_{consigna} .

La hidrogenación de una corriente de biogás sintético, en condiciones operacionales adecuadas de dilución del lecho y con ratios $\text{H}_2:\text{CO}_2= 4:1$ y $\text{CH}_4:\text{CO}_2= 7:3$, ha permitido su *upgrading*. La metanación llega a alcanzar los rendimientos teóricos sin favorecerse los no deseados productos de descomposición o reformado.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del proyecto CTQ2016-77277-R provista por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO -España-). Asimismo, agradecen la financiación concedida para el mantenimiento del grupo de investigación consolidado CREG dada por el *Fondo de Desarrollo Regional* (FEDER) a través del Gobierno de Aragón (España).

6. Referencias

- [1] J. Adánez, A. Abad, P. Gayán, L.F. de Diego, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38 (2012) 215-282.
- [2] D. Deublein and A. Steinhauser, *Biogas from waste and renewable sources. An introduction*, Wiley-VCH (2008).
- [3] D. Pandey, G. Deo, *J. Ind. Eng. Chem.*, 33 (2016) 99-107.
- [4] P. Sabatier, J.B. Senderens, *J. Chem. Soc.*, 82 (1902) 333.
- [5] K. Jalama, *Catalysis Reviews*, 59 (2017) 59-164.
- [6] S. Danaci, L. Protasova, J. Lefevre, L. Bedel, R. Guillet, P. Matty, *Catal. Today* 273 (2016) 234-243.

INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS DE LAS HIDROTALCITAS EN LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA DEL FURFURAL CON ACETONA PARA PRODUCIR DIÉSEL

Jesús Hidalgo-Carrillo*, Daniel Cosano, Almudena Parejas, José Rafael Ruiz, Alberto Marinas, César Jiménez-Sanchidrián, Francisco J. Urbano.

Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (anexo), E-14014 Córdoba, España.

**E-mail: jesus.hidalgo@uco.es*

Resumen

En el presente trabajo se aborda la modificación de varios parámetros durante la síntesis de óxidos mixtos laminares Mg/Al (hidrotalcitas) y su influencia sobre los resultados catalíticos en la condensación aldólica del furfural con acetona para la producción de 1,5-difuril-1,4-pentadien-3-ona (F2Ac), compuesto C13 intermedio en la producción de diésel. Los materiales sintetizados fueron 4: una hidrotalcita convencional (HTCON), una hidrotalcita utilizando microondas para su síntesis (HTMW), y otras dos hidrotalcitas, igual a las anteriores pero empleando Pluronic P-123 como agente surfactante (HTCONP y HTMWP). Todos los sistemas fueron calcinados a 450°C.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante DRX, isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (BET), espectroscopia Raman y DTP-CO₂. Los mejores resultados catalíticos tras 3 horas de reacción (35% conversión, 58% selectividad a F2Ac) fueron obtenidos con el sistema HTMW que, a su vez, fue el sólido que presentó una mayor concentración de centros básicos por metro cuadrado.

Palabras clave: condensación aldólica, furfural, acetona, diésel, hidrotalcitas

Abstract

The present piece of research studies the modification of several parameters of synthesis of Mg/Al layered double hydroxide (hydrotalcites). Moreover, the effect of those parameters on the catalytic performance in the aldol condensation of furfural and acetone to produce 1,5-difuryl-1,4-pentadien-3-one (C13 intermediate in diesel production) was studied. The materials synthesized were 4: a conventional hydrotalcite (HTCON), a hydrotalcite using microwaves (HTMW), and two other hydrotalcites, similar to the previous ones but using Pluronic P-123 as a surfactant agent (HTCONP and HTMWP). All systems were calcined at 450°C.

The materials were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption isotherms (BET), Raman spectroscopy and TPD-CO₂. The best catalytic results after 3h of reaction (35% conversion, 58% selectivity to F2Ac) corresponded to HTCON-450, it was the solid that presented a greater concentration of basic centers per square meter.

Keywords: aldol condensation, furfural, acetone; diesel, hydrotalcites

1. Introducción

La disminución de las reservas de combustibles fósiles y la creciente preocupación sobre el cambio climático han acelerado el desarrollo de vías de producción de combustibles basadas en energías renovables. Entre estas últimas, la biomasa resulta de especial interés debido a que se encuentra ampliamente distribuida en el Planeta y aún poco aprovechada. Dentro de los combustibles derivados de la biomasa destacan el biodiésel y el bioetanol. El primero puede ser obtenido por transesterificación de aceites vegetales, mientras que el segundo es producido a través de la fermentación de azúcares.

De esta manera, la valorización de la biomasa a través de las denominadas “moléculas plataforma”, es uno de los desafíos a los que se enfrenta la comunidad científica en este momento. Entre las moléculas plataforma estudiadas, destaca el furfural, el cual puede ser obtenido a partir de la deshidratación de xilosa procedente de biomasa lignocelulósica. El furfural puede ser transformado en una amplia variedad de productos químicos mediante hidrogenación, oxidación, nitración, descarbonilación, condensación, etc. [1]. Una de las transformaciones descritas es la condensación aldólica, que combinada con procesos de deshidratación e hidrogenación permite obtener hidrocarburos líquidos que pueden ser empleados como diésel de alta calidad.

La reacción de condensación aldólica constituye uno de los procesos de generación de enlaces C-C más empleados [2]. En el caso de partir de acetona y furfural, la condensación de ambas moléculas puede dar lugar a 4-(2-furil)-3-buten-2-ona (FAC). Si la molécula de acetona condensa con una segunda molécula de furfural, se originará el 1,5-difuril-1,4-pentadien-3-ona (F2Ac). Asimismo, pueden originarse otros productos secundarios, procedentes de la condensación de la acetona consigo misma (diacetona alcohol, óxido de mesitilo) o productos poliméricos, entre otros [3].

La mayoría de las condensaciones aldólicas emplean disolventes orgánicos y catalizadores básicos como hidróxido de sodio y calcio [4], pero presentan varios problemas, como es la corrosión en el equipamiento. Por lo que se han estudiado otros tipos de catalizadores básicos como hidrotalcitas [5], metales alcalinos [6], fosfatos [7], etc.

En este trabajo se estudia la influencia de la variación de algunos parámetros de síntesis de las hidrotalcitas en su comportamiento catalítico en la reacción de condensación aldólica entre el furfural

y la acetona, para producir compuesto precursores de diésel.

2. Experimental

Las hidrotalcitas han sido sintetizadas por el método de coprecipitación, utilizando dos disoluciones que contenían 0.2 moles de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y 0.1 moles of $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, respectivamente, en 25 mL de agua desionizada [$Mg/Al = 2$] se utilizaron para este fin. La mezcla fue añadida lentamente a una disolución de pH 10 a 60°C, con agitación continua, en atmósfera inerte. El pH se mantuvo constante añadiendo la cantidad apropiada de NaOH 1M durante la precipitación. La suspensión así obtenida fue tratada de diferente manera. Una parte se mantuvo a 80°C durante 24 h, transcurridas la cuales fue filtrada y lavada con 2 L de agua desionizada. Este sólido se denominó HTCO. Otra, fue envejecida con un tratamiento asistido por microondas durante 1h a 80°C, en el interior de un flexiWave con una plataforma para síntesis de microondas de 22V y 50Hz, con un sensor infrarrojo a distancia (p/n IRT0500) y agitación magnética. Este sólido se denominó HTMW.

Estos dos procesos de síntesis se repitieron, pero en presencia de un agente surfactante, como el Pluronic P123. Los sólidos sintetizados en presencia de este agente se denominaron HTCO-P y HTMW-P según el envejecimiento se realizara de modo convencional o en presencia de microondas, respectivamente.

Finalmente, todos los sólidos fueron calcinados a 450°C en aire durante 8 h, con un gradiente térmico de 1°C/min. Los sólidos fueron denominados HTCO-450, HTMW-450, HTCO-P-450 y HTMW-P-450.

La reacción de condensación de furfural y acetona se llevó a cabo en un reactor a presión (Berghof) en atmosfera inerte (N_2). La presión inicial para cada experimento fue de 5 bares, la temperatura de reacción 100°C y la agitación constante durante 3h. Para cada reacción se utilizaron 400 mg de catalizador en 20 mL de una disolución 500µM de furfural en tolueno y una relación molar de acetona/furfural igual a 2. Una vez finalizado el tiempo de reacción, la mezcla obtenida, que contenía el primer y el segundo producto de condensación (FAC y F2Ac respectivamente), se filtró y analizó en un cromatógrafo de gases (Agilent 7890) equipado con una columna HP-5 y un detector FID.

$$= \frac{\text{Conv. furfural} (\%) \cdot 100}{\frac{\text{Conc. furfural}_{t=0} - \text{Conc. furfural}_{t=3h}}{\text{Conc. furfural}_{t=0}}} \cdot 100$$

$$\text{Selec. FAc} (\%) = \frac{\text{Conc. FAc}}{(\text{Conc. FAc} + 2 \cdot \text{Conc. F2Ac})} \cdot 100$$

$$\text{Selec. F2Ac} (\%) = \frac{2 \cdot \text{Conc. F2Ac}}{(\text{Conc. FAc} + 2 \cdot \text{Conc. F2Ac})} \cdot 100$$

3. Resultados y discusión

Todas las hidrotalcitas exhibieron los típicos patrones DRX de la estructura de hidróxido doble laminar (HDL), con picos intensos, agudos y simétricos para los planos (003), (006), (110) y (113), así como picos amplios y simétricos para los planos (009), (015) y (016), todos ellos típicos de minerales arcillosos en posesión de una estructura estratificada (Fig. 1). Los patrones de DRX para los óxidos mixtos de Mg/Al obtenidos por descomposición del HDL a 450°C se muestran en la Figura 2

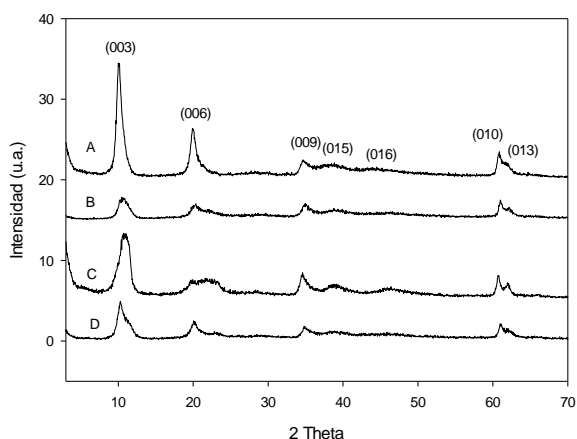


Figura 1. DRX de los HDL sintetizados A) HTCON, B) HTMW, C) HTCONP y D) HTMWP

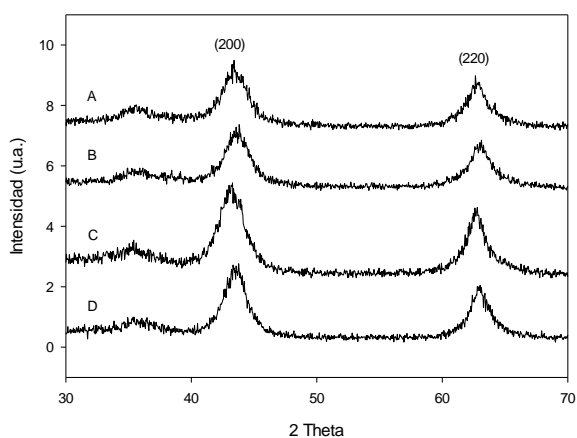


Figura 2. DRX de los óxidos mixtos obtenidos tras la calcinación de los HDLs a 450°C. A) HTCON-450, B) HTMW-450, C) HTCONP-450 y D) HTMWP-450.

En la figura 3 se muestran los espectros Raman de los HDL con iones nitrato en su región interlaminar. La banda a 557 cm^{-1} se ha asignado a las vibraciones de red de las láminas octaédricas de tipo brucita, Al-O-Mg, la cual aparece en todos los HDLs de Mg/Al. Las bandas correspondientes a 1055 y 710 cm^{-1} han sido atribuidas a las vibraciones del anión nitrato, mientras que las bandas intensas en la región de 2800 cm^{-1} son asignables a la vibración de tensión de los enlaces C-H provenientes del P123, pudiéndose confirmar su incorporación a la hidrotalcita. Finalmente, las bandas sobre 3500 cm^{-1} pueden atribuirse a los grupos hidroxilo de la superficie del sólido.

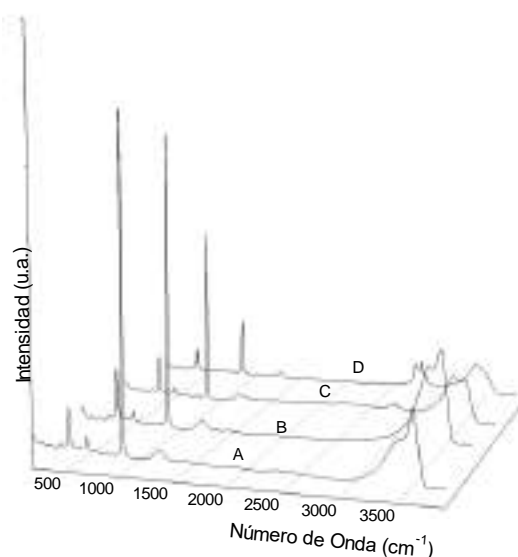


Figura 3. Raman de los HDL, A) HTCON, B) HTMW, C) HTCONP y D) HTMWP.

En la Tabla 1 se encuentran recogidos los datos de superficie específica y tamaño de poro de cada uno de los sólidos sintetizados. Se puede observar la diferencia de S_{BET} en las hidrotalcitas sin calcinar y calcinadas, presentando una mayor superficie específica en esta últimas. Los valores se encuentran entre el rango de 160-209 m^2/g , siendo el mayor el correspondiente a HTCONP-450.

La figura 4 muestra los perfiles de desorción térmica programada de CO_2 de las diferentes hidrotalcitas calcinada a 450°C. Se puede observar cómo todas las hidrotalcitas muestran un perfil semejante, con un pico de desorción sobre 110°C seguido de una ligera caída, siendo la HTCON-450 la que mayor número de micromoles de CO_2 desorbidos por m^2 (6,8), seguido de la HTCONP-450, dejando constancia de que el método de síntesis influye en el número de centros básicos presentes en el sólido, siendo el método convencional más eficaz para la formación de

estos. Mientras que la mayor fortaleza de centros básicos es conseguida en HTMWP-450, que a 450°C comienza una desorción de CO₂.

Tabla 1. Superficie específica (BET), diámetro de poro de cada sólido sintetizado y mmoles de CO₂ desorbido por gramo de catalizador y micromoles de CO₂ por m².

| HDLs | S _{BET} (m ² /g) | Dp (Å) | mmoles CO ₂ /g | µmoles CO ₂ /m ² |
|--------|--------------------------------------|--------|---------------------------|--|
| HTCON | 7 | 155 | - | - |
| HTMW | 8 | 39 | - | - |
| HTCONP | 100 | 39 | - | - |
| HTMWP | 72 | 100 | - | - |

| HDLs-450 | S _{BET} (m ² /g) | Dp (Å) | mmoles CO ₂ /g | µmoles CO ₂ /m ² |
|------------|--------------------------------------|--------|---------------------------|--|
| HTCON-450 | 160 | 68 | 1.10 | 6,80 |
| HTMW-450 | 202 | 42 | 0.87 | 4,30 |
| HTCONP-450 | 209 | 39 | 1.16 | 6,09 |
| HTMWP-450 | 183 | 84 | 0.64 | 3,35 |

En la tabla 2 se muestra la conversión de furfural, así como la selectividad al producto de condensación de la acetona y una molécula de furfural (FAc), y al producto de condensación de dos moles de furfural con acetona (F2Ac) a las 3 horas de reacción. Analizando los catalizadores sintetizados con pluronic y sin él, podemos ver que las tendencias son diferentes. Los catalizadores sintetizados por el método convencional, que son los que mayores centros básicos presentan, tanto por gramos, como por metro cuadrado, alcanzan un mayor rendimiento al producto de interés (F2AC).

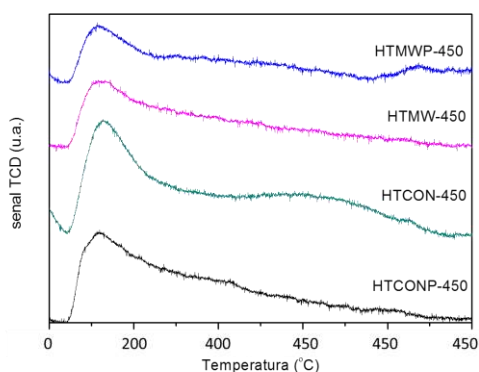


Figura 4. DTP-CO₂ de las distintas hidrotalcitas sintetizadas y calcinadas a 450°C.

Con respecto a los materiales sintetizados por microondas, se observa que el sintetizado con Pluronic, que presenta una mayor fortaleza de sus centros básicos, tiene una mayor conversión de furfural, pero una menor selectividad de al producto F2Ac en comparación al sintetizado por calefacción convencional, que presenta una mayor concentración de centros básicos por m². Lo que hace pensar, que la actividad puede ser debida a la fortaleza de los centros ácidos, pero la selectividad hacia el producto deseado, sea debida a la concentración de estos.

Tabla 2. Resultados catalíticos de las hidrotalcitas calcinados a 450°C en la condensación del furfural a las 3 h de reacción.

| Catalizador | Conv. (%) | Selec FAc (%) | Selec. F2Ac (%) | Rendimiento F2Ac |
|-------------|-----------|---------------|-----------------|------------------|
| HTCON-450 | 35 | 42 | 58 | 20,3 |
| HTMW-450 | 6 | 46 | 54 | 3,2 |
| HTCONP-450 | 28 | 48 | 52 | 14,6 |
| HTMWP-450 | 30 | 61 | 39 | 11,7 |

4. Conclusiones

Las síntesis utilizadas en la formación de las hidrotalcitas dieron a lugar a diferentes propiedades físico-químicas de los sólidos preparados, tales como diferente superficie específica, consiguiendo hasta 209 m²/g, una área inusualmente alta para este tipo de materiales.

También se observan diferencias en la distribución y cantidad de centros básicos. Siendo los centros de mayor fortaleza en lo catalizadores sintetizados con Pluronic y MW, mientras que los materiales sintetizados por el método convencional presenta mayor número de centros básicos.

El mejor catalizador sintetizado ha sido HTCON-450, que es el que presenta un mayor número de centros básicos por metro cuadrado.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Fundación Ramón Areces y del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, EU).

6. Referencias

- [1] R.E. O'Neill, L. Vanoye, C. De Bellefon, F. Aiouache, *Applied Catalysis B-Environmental* 144 (2014) 46.
- [2] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chemistry* 16 (2014) 516.
- [3] A. Patel, S.R. Patel, *European Polymer Journal* 19 (1983) 231.
- [4] C.J. Barrett, J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Applied Catalysis B-Environmental* 66(1-2) (2006) 111.
- [5] L. Smolakova, K. Frolich, J. Kocik, O. Kikhtyanin, L. Capek, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56(16) (2017) 4638.
- [6] Z. Zhang, Y. Dong, G.W. Wang, *Chemistry Letters* 32 (10) (2003) 966.
- [7] R.Q. Zeng, X.K. Fu, C.B. Gong, Y. Sui, X.B. Ma, X.B. Yang, *Journal Molecular Catalysis A-Chemical* 229 (1-2) (2005) 1.

REFORMADO DE METANO EN SECO USANDO CATALIZADORES DE Ni INCORPORADO EN SiO₂ Y HMS

Eric Flores^a, Victor de la Cruz^b, Miguel Angel Gracia-Pinilla^b, Angel Martinez-Hernandez^{a,*}

^a Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, San Nicolás de los Garza, N.L, México

^b Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, San Nicolás de los Garza, N.L, México

*E-mail: angel.martinezhn@uanl.edu.mx

Resumen

Se sintetizaron dos tipos de catalizador usando el método de incorporación directa modificada para la incorporación del Ni y el método sol-gel. Se variaron las condiciones de síntesis para obtener ya sea SiO₂ o HMS como soporte, agregando el Ni durante la síntesis de estos sólidos. Se llevó a cabo el estudio de actividad y desactivación de estos catalizadores (Ni-HMS y Ni-SiO₂) durante la reacción de reformado en seco de metano. Se observó que la desactivación en los catalizadores Ni-HMS fue más rápida, además de ser función del contenido de Ni. En el caso de los catalizadores Ni-SiO₂, presentaron menor rapidez de desactivación, siendo el catalizador con 10% p/p de Ni el que mostró menor tasa de desactivación. Las caracterizaciones de los sólidos catalíticos sugieren una reducción incompleta del Ni en los catalizadores Ni-HMS, por lo que esto puede ser la causa de la mayor rapidez de desactivación observada en ellos.

Palabras clave: RSM, desactivación, coque, níquel, SiO₂.

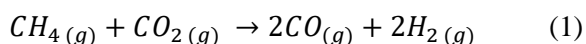
Abstract

Two types of catalyst were synthesized using a direct incorporation of Ni with the sol-gel method. The synthesis conditions were varied to obtain either SiO₂ or HMS as support, adding the Ni during the synthesis of these solids. It was determined the activity and the deactivation curves for these catalysts (Ni-HMS and Ni-SiO₂) during the methane dry reforming reaction. It was observed that deactivation of Ni-HMS catalysts was faster, being the deactivation rate a function of the Ni content. In the case of Ni-SiO₂ catalysts, they showed a lower deactivation rate, whereas the catalyst with 10% w/w of Ni showed the lowest deactivation rate among the tested catalysts. The characterizations of the catalytic solids suggest an incomplete reduction of Ni oxide in the case of Ni-HMS catalysts, so this can be the cause of the faster deactivation rate observed in these catalysts.

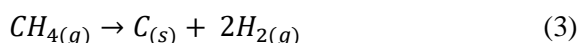
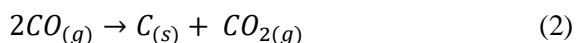
Keywords: DRM, deactivation, coke, nickel, SiO₂.

1. Introducción

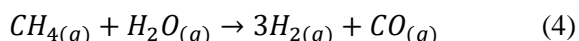
Los gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono (CO₂) y el metano (CH₄) que provienen de la basura, estiércol, producción de petróleo, la producción del carbón y la combustión incompleta de combustibles fósiles han causado serios daños en el medio ambiente. Por esta razón el uso de estos para la producción de compuestos de valor agregado es altamente atractivo desde un punto de vista ambiental y económico. El reformado catalítico de CH₄ con CO₂, llamado reformado en seco de metano (RSM) utiliza estos dos gases de efecto invernadero para producir gas de síntesis como describe la siguiente reacción (Ec. 1).



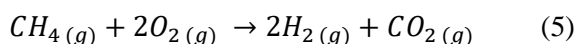
Sin embargo este proceso no ha podido ser implementado industrialmente debido a que la reacción RSM ocurre simultáneamente con la reacción de Boudouard (Ec. 2) y la descomposición de metano (Ec. 3), las cuales forman carbón sólido sobre los sitios activos del catalizador, provocando la desactivación del mismo.



Tradicionalmente el reformado de metano se ha realizado con vapor de agua (Ec. 4), lo que aumenta la relación H₂/CO y contribuye a disminuir la generación de coque sobre el catalizador.



No obstante, el objetivo sigue siendo disminuir en lo posible la generación de coque en el catalizador, por lo que se están estudiando esquemas de operación del reactor catalítico para mejorar la eficiencia del proceso e incrementar en lo posible la producción de gas de síntesis. Por ejemplo, se ha reportado que el tri-reformado de metano es una forma efectiva de producir gas de síntesis [1, 2], pues a las reacciones de las Ec. 1 y Ec. 4 se le suma la reacción de oxidación parcial (Ec. 5)



No obstante, a pesar de las mejoras en el esquema de operación del reactor, el catalizador sigue siendo clave para lograr una larga vida de proceso y una producción eficiente del gas de síntesis. Por lo tanto, en este trabajo se estudia la tasa de desactivación de catalizadores de Ni en catalizadores con base en óxido de Si para

observar el efecto de las condiciones de síntesis de los catalizadores sobre el desempeño catalítico y la resistencia a la desactivación por formación de coque.

2. Experimental

Se utilizó el método sol-gel para sintetizar los soportes catalíticos HMS y SiO₂, y con la misma metodología sol-gel se incorporó el Ni (5, 10, y 15% en peso) por medio del método de síntesis modificada descrita por Wang et al. [3, 4], esto para favorecer la dispersión del Ni en todo el volumen del soporte. Los catalizadores fueron nombrados como Ni-SiO₂-X y Ni-HMS-X, donde X = *porcentaje en peso de Ni*. Pevio a las pruebas de reacción los catalizadores fueron reducidos en una corriente de 30 cm³/min compuesta de H₂(10%)/N₂ a fin de activar al catalizador. Para las pruebas de reacción se utilizaron 1.5 mg de catalizador y 50 mg de HMS como relleno a fin de mantener la reacción en régimen cinético. El flujo total al reactor fue de 70 cm³/min con relación CH₄/CO₂=1 usando He como gas de balance. Las curvas de desactivación se ajustaron usando el modelo de desactivación con actividad residual [5]. Los catalizadores se caracterizaron por H₂-TPR, fisiorción de N₂, espectroscopia UV-vis e IR y DRX.

3. Resultados y discusión

Se determinaron los difractogramas a bajo ángulo (no mostrados) para los catalizadores Ni-SiO₂-X y Ni-HMS-X, en donde se observó que solo los catalizadores con el soporte HMS mostraron el pico característico a 2θ=2.5-3 característico de la mesoestructura [6].

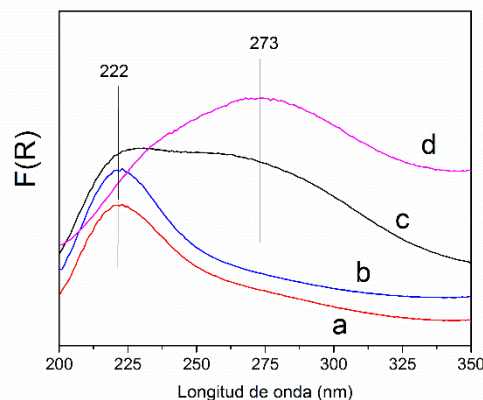


Figura 1. Espectros de UV-vis de los catalizadores con diferente contenido de Ni: Ni-SiO₂ 5% a), 10% b) y 15% c), y Ni-HMS con 10% d).

En la Figura 1 se muestran los espectros de UV-vis, observando que los catalizadores Ni-SiO₂-15 y Ni-HMS-10 mostraron una banda a 273 nm, mientras que en los catalizadores Ni-SiO₂-5 y Ni-SiO₂-10 se observó claramente la banda de transferencia de carga a 222 nm, sugiriendo que a bajo contenido de Ni éste se encuentra muy disperso. Por otro lado, la amplitud de las bandas observadas en el caso de los catalizadores con alto contenido de Ni sugieren la presencia de filossilicatos [7, 8].

La caracterización por H₂-TPR de ambos tipos de catalizador evidenció que hay diferencias importantes en el estado del Ni. En la Figura 2 se muestran los patrones de reducción para los catalizadores con 10 y 15 en peso de Ni. Como puede observarse en la Figura 2, al incrementar la carga metálica los picos de reducción a mayor temperatura incrementan su intensidad. La asignación de la reducción de las especies de Ni con base a reportes de la literatura es la siguiente [9, 10]:

| | |
|------------------------------|----------------|
| NiO másico | T ~ 400 °C |
| Si-O-Ni-OH sitios terminales | T ~ 500 °C |
| Filosilicato 1:1 | T = 600-650 °C |
| Filosilicato 2:1 | T = 700-750 °C |

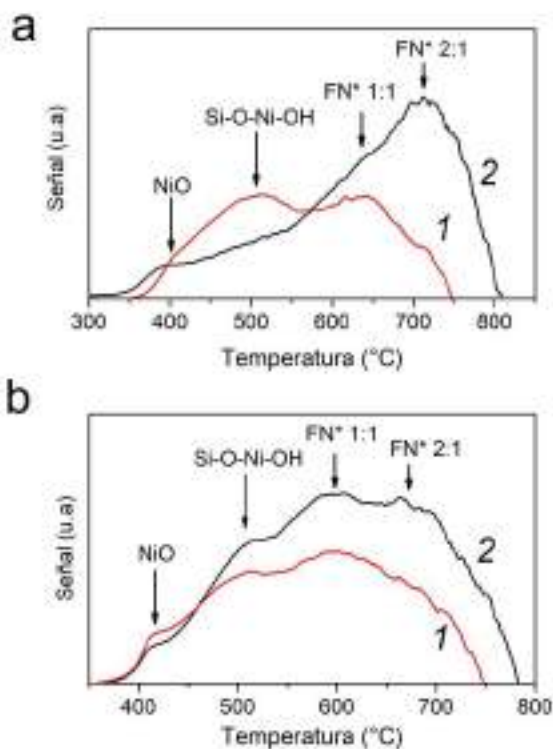


Figura 2. Patrones de reducción de los catalizadores a) Ni-HMS-X y b) Ni-SiO₂-X. 1 = 10% p/p de Ni, 2 = 15% p/p de Ni. FN*=Filossilicato de níquel.

La presencia de los picos de reducción a alta temperatura y su crecimiento a mayor cantidad de carga metálica refuerzan la idea de la presencia de los filossilicatos (FN 1:1 = Ni₃Si₄O₁₀(OH)₂ y FN 2:1 = Ni₃Si₂O₅(OH)₄). Estos resultados muestran que estos filossilicatos de Ni se encuentran en mayor cantidad en los catalizadores Ni-HMS-X, dificultando la reducción hacia Ni⁰ durante el proceso de activación debido a su estructura.

Se realizaron pruebas de reacción variando la cantidad de catalizador en el lecho del reactor (*no mostradas*) a fin de determinar las condiciones de reacción en donde se minimizaran los efectos de transferencia de masa para evaluar el desempeño de los catalizadores en régimen cinético, con el propósito de determinar con mayor certeza los parámetros cinéticos de desactivación por formación de coque. En las Figuras 3 y 4 se muestran las curvas de desactivación para los catalizadores Ni-SiO₂-X y Ni-HMS-X respectivamente.

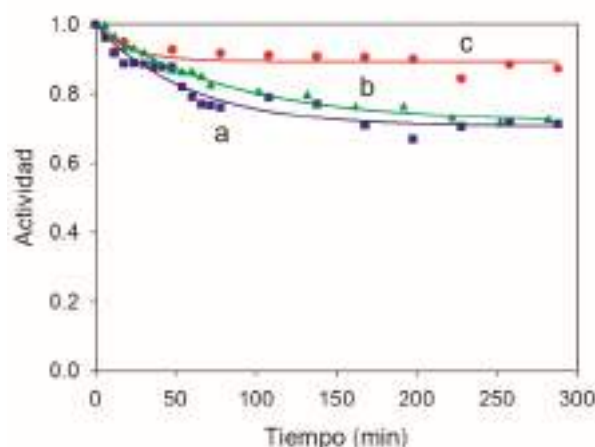


Figura 3. Curvas de desactivación para los catalizadores Ni-SiO₂-X, con X= 5% a), 10% b) y 15% c). T_{rxn}=700 °C, P=1 atm, VE=46,000 h⁻¹

Para el caso de los catalizadores Ni-SiO₂-X, el catalizador que presentó mejor desempeño fue el de 15% p/p de Ni, mostrando una baja pérdida de actividad de los 100 a 300 min (Figura 3), mientras que los catalizadores con 5 y 10% p/p de Ni llegaron prácticamente a la misma actividad residual (~0.7) al final de la prueba.

En el caso de los catalizadores Ni-HMS-X, todos ellos mostraron una rápida desactivación y baja actividad residual al final de la prueba, siendo ésta casi de 0.2 en promedio para los tres catalizadores. En este caso, el catalizador con 10% p/p de Ni fue el que mejor desempeño mostró. La probable causa de la rápida desactivación de estos catalizadores puede ser una

reducción incompleta del níquel durante la activación.

Por otro lado, se ha reportado que partículas grandes de Ni favorecen la desactivación de los catalizadores [11, 12].

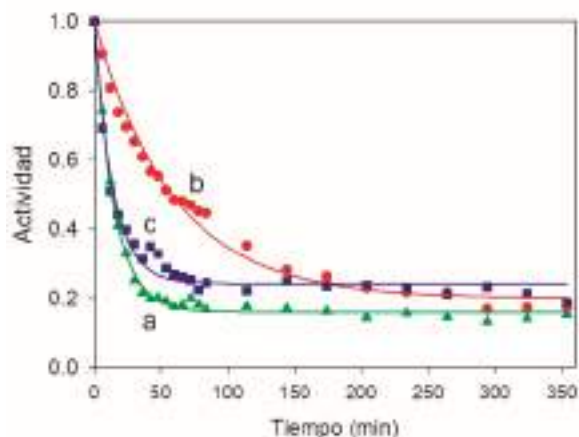


Figura 4. Curvas de desactivación para los catalizadores Ni-HMS-X, con X= 5% a), 10% b) y 15% c). $T_{\text{rxn}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$

A fin de observar las partículas de las especies de Ni se realizó la caracterización por DRX de los catalizadores. En la Figura 5 se muestran los difractogramas para los catalizadores Ni-SiO₂-X. Se puede observar un pico ancho a $2\theta=22^{\circ}$ característico de los sólidos amorfos y otros picos anchos 35-37, 60 - 63°.

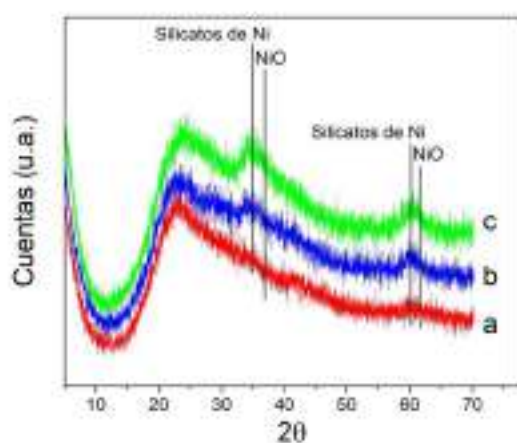


Figura 5. Difractogramas de los catalizadores Ni-SiO₂-X, con X= 5% a), 10% b) y 15% c). Catalizadores calcinados a 500 °C en atmosfera estática.

Los picos a 35 y 60° fueron asignados a silicatos de níquel [13] y los picos de 32 y 63° a NiO. De los difractogramas de los catalizadores mX no es posible identificar la clase de silicato de níquel

que está presente en estos catalizadores debido a que los otros picos característicos de estos cristales aparecen en la región donde se encuentra el pico de la fase amorfa, sin embargo puede verse que hay un ensanchamiento de este pico cuando el catalizador tiene 15% p/p de Ni, lo que indica la existencia de un traslape de picos en esta región, muy probablemente debido a la existencia de los filosilicatos. Por otra parte, los picos observados son anchos y de baja intensidad, indicando que los cristales son pequeños y se encuentran altamente dispersos. Para los catalizadores Ni-HMS-X tampoco se observaron picos grandes de las especies de Ni, por lo que el comportamiento observado en las pruebas de actividad puede deberse a una reducción incompleta de las especies de Ni durante la fase de reducción previa a la reacción.

Finalmente, se determinaron los parámetros cinéticos de desactivación ajustando los datos de las curvas mostradas en las Figuras 3 y 4 al modelo de desactivación con actividad residual (Ec. 6), probando el ajuste para primer y segundo orden. El orden que mejor ajuste dio a los datos fue de 1, y en la Tabla 1 se muestran los valores de la constante de desactivación así como la actividad residual obtenidos con el ajuste para ambos tipos de catalizador.

$$-\frac{da}{dt} = k_d(p_i, T)[a - a_s(p_i, T)]^n \quad (6)$$

Como puede observarse en la Tabla, en términos generales los catalizadores Ni-HMS-X mostraron un valor mucho más bajo para la actividad residual además de valores altos para la constante de desactivación en comparación con los catalizadores Ni-SiO₂-X.

Tabla 1. Parámetros de desactivación para los catalizadores Ni-HMS-X y Ni-SiO₂-X.

| Catalizador | %Ni p/p | a_s | k_d (min ⁻¹) |
|---------------------|---------|--------|----------------------------|
| Ni-SiO ₂ | 5 | 0.7041 | 0.0172 |
| | 10 | 0.7181 | 0.0122 |
| | 15 | 0.8941 | 0.0472 |
| Ni-HMS | 5 | 0.1600 | 0.0671 |
| | 10 | 0.2005 | 0.0169 |
| | 15 | 0.2430 | 0.0715 |

Nota: a_s es la actividad residual y k_d es el coeficiente de desactivación

El catalizador Ni-SiO₂-15 mostró ser el de mejor desempeño entre todos los catalizadores probados. Sin embargo la constante de desactivación es mayor que en el caso de los de menor contenido metálico. Lo anterior es debido a que cae rápido en los primeros 100 minutos para después alcanzar un estado pseudo-estacionario en el resto del tiempo de la prueba. Este catalizador muestra propiedades de resistencia a la desactivación por coque que requieren ser aun investigadas, por lo que se está en proceso de agregarle un promotor para incrementar su resistencia a la formación de coque y caracterizarlo con otras técnicas para entender la relación entre su actividad y el tamaño de partícula de Ni así como de la contribución de los filosilicatos en el desempeño catalítico.

4. Conclusiones

Los catalizadores de Ni-HMS-X mostraron una mayor tasa de desactivación y menor actividad residual en comparación con los catalizadores Ni-SiO₂-X. De estos últimos, el catalizador con 15% p/p de Ni fue el que mostró en general mejor resistencia a la desactivación llegando a una actividad residual casi de 0.9. La diferencia en el comportamiento de desactivación parece ser función de la formación de filosilicatos en los catalizadores.

5. Agradecimientos

Eric F. y Víctor de la Cruz agradecen la beca de posgrado otorgada por CONACYT. Los autores agradecen a la UANL por el financiamiento de este proyecto (PAICYT No. IT550-10), al Ing. Ricardo Rosas (UAM-I) por las mediciones de DRX y al Dr. Gustavo A Fuentes (UAM-I) por las mediciones de UV-vis.

6. Referencias

- [1] A.J. Majewski, J. Wood, *Int J Hydrogen Energ* 39 (2014) 12578-12585.
- [2] C.S. Song, P. Wei, *Catal Today* 98 (2004) 463-484.
- [3] W. Wang, M. Song, *Mater Res Bull* 40 (2005) 1737-1744.
- [4] W. Wang, M. Song, Z.Y. Zhang, M. Richardson, *J Non-Cryst Solids* 352 (2006) 2180-2186.
- [5] A. Monzon, E. Romeo, A. Borgna, *Chem Eng J* 94 (2003) 19-28.
- [6] A. Okabe, M. Niki, T. Fukushima, T. Aida, *Chem Commun* (2004) 2572-2573.

- [7] F. Prinetto, D. Tichit, R. Teissier, B. Coq, *Catal Today* 55 (2000) 103-116.
- [8] R. Prihod'ko, E.J.M. Hensen, M. Sychev, I. Stolyarova, T.E. Shubina, I. Astrelin, R.A. van Santen, *Micropor Mesopor Mat* 69 (2004) 49-63.
- [9] M.V. Sivaiah, S. Petit, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, S. Valange, *Catal Today* 157 (2010) 397-403.
- [10] T.A. Zepeda, J.L.G. Fierro, B. Pawelec, R. Nava, T. Klimova, G.A. Fuentes, T. Halachev, *Chem Mater* 17 (2005) 4062-4073.
- [11] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Catal Rev* 41 (1999) 1-42.
- [12] X.Y. Lv, J.F. Chen, Y.S. Tan, Y. Zhang, *Catal Commun* 20 (2012) 6-11.
- [13] J.C. Park, H.J. Lee, J.U. Bang, K.H. Park, H. Song, *Chem Commun* (2009) 7345-7347.

HIDROGENAÇÃO DO FURFURAL A ÁLCOOL FURFURÍLICO EM FASE LÍQUIDA: EFEITOS DAS CONDIÇÕES REACIONAIS E DO MÉTODO DE REDUÇÃO SOBRE O DESEMPENHO DE CATALISADORES DE Pd/Al₂O₃

Izabela Lombardi Nascimento^a, Richard Landers^b, Raphael Soeiro Suppino^{a,*}

^a Laboratório de Engenharia de Processos Catalíticos e Biorrefinarias, Departamento de Engenharia de Processos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6066, CEP 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil.

^b Laboratório de Física de Superfícies, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, CP 6165, CEP 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil.

*e-mail: rsuppino@feq.unicamp.br

Resumo

O presente trabalho tem por objetivo estudar os efeitos do método de redução, da temperatura de operação (373, 423 e 473 K) e do solvente presente no meio reacional (2-propanol, MTHF e tolueno) sobre o desempenho de catalisadores de Pd/Al₂O₃ empregados na hidrogenação do furfural em fase líquida, com vistas à obtenção de álcool furfurílico. Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida e submetidos à redução por formaldeído ou sob fluxo de H₂. Os sólidos estudados foram caracterizados através de adsorção de N₂ (método de B.E.T.), MEV+EDX, XPS e TPR. A reação de hidrogenação do furfural foi conduzida em um reator Parr do tipo *slurry*, sob pressão de 5 MPa de H₂ e agitação de 1000 rpm. Os resultados obtidos indicam que o catalisador de Pd/Al₂O₃ reduzido por formaldeído apresenta os melhores desempenhos catalíticos; que o aumento da temperatura de operação leva a um aumento na conversão de furfural, embora não se verifique diferença significativa para as temperaturas de 423 e 473 K, ao passo em que ocorre uma diminuição na seletividade a álcool furfurílico. Dentre os solventes testados neste estudo, o 2-propanol foi o que apresentou maiores taxa inicial de reação e conversão de furfural, enquanto que o MTHF foi o mais seletivo a álcool furfurílico.

Palavras chave: Hidrogenação, Furfural, Paládio, Álcool furfurílico, Solvente.

Abstract

The aim of this work is to study the effects of the reduction method, the operating temperature (373, 423 and 473 K) and the solvent used in the reaction medium (2-propanol, MTHF and toluene) on the performance of Pd/Al₂O₃ catalysts used in the hydrogenation of furfural in liquid phase with to the purpose of obtaining furfuryl alcohol. The catalysts were prepared by wet impregnation and reduced by formaldehyde or under H₂ flow. The solids were characterized by N₂ adsorption (BET method), SEM+EDX, XPS and TPR. The furfural hydrogenation reaction was conducted in a slurry Parr reactor under 5 MPa of H₂ and stirring rate of 1000 rpm. The results indicate that the Pd/Al₂O₃ catalyst reduced by formaldehyde presented the best catalytic performances; that the increase of the operating temperature leads to an increase of the conversion of furfural, although no significant difference is verified for the temperatures of 423 and 473 K, while a decrease in the selective to furfuryl alcohol occurs. Among the solvents tested in this study, 2-propanol presented the highest initial rate of reaction and conversion of furfural, while MTHF was the most selective solvent to furfuryl alcohol.

Keywords: Hydrogenation, Furfural, Palladium, Furfuryl alcohol, Solvent.

1. Introdução

Um dos grandes desafios da sociedade moderna é o desenvolvimento de tecnologias ecológicas e sustentáveis que possam converter resíduos de biomassa em biocombustíveis, insumos químicos e novos biomateriais, como bioplásticos.

A biomassa lignocelulósica se destaca como alternativa renovável de matéria-prima para o propósito de reduzir o uso de recursos fósseis, uma vez que esta se encontra de forma abundante e a baixo custo. Seu uso não compete com a produção de alimentos e a grande disponibilidade pode garantir a produção em massa de produtos químicos e biocombustíveis [1]. A biomassa lignocelulósica tem se mostrado com grande potencial para suprir as necessidades de combustíveis, energia elétrica e produtos químicos [2,3]. O uso de alimentos na produção de combustíveis renováveis tem sido criticado por causar impacto em seu preço. Por sua vez, o uso da biomassa para a produção de biocombustíveis de segunda geração e insumos químicos não apresenta esses problemas, sendo considerado benéfico no cenário mundial [4].

O furfural é considerado uma das mais promissoras moléculas-plataforma derivada da biomassa por poder ser transformado em produtos químicos, biocombustíveis e aditivos através de diferentes rotas químicas. Sua principal vantagem é justamente o fato de ser produzido a partir de fontes renováveis [5]. A hidrogenação do furfural pode dar origem a diferentes produtos de acordo com as condições do meio reacional e natureza dos catalisadores utilizados. Desses diferentes produtos, o interesse maior tem sido pelo álcool furfurílico devido a sua utilização na fabricação de resinas de fundição, adesivos e surfactantes.

Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo estudar os efeitos das condições reacionais e do método de redução utilizando catalisadores de Pd/Al₂O₃ na hidrogenação de furfural conduzida em fase líquida com vistas a obtenção de álcool furfurílico.

2. Experimental

2.1 Preparação dos catalisadores

Todos os catalisadores foram preparados por impregnação úmida em meio aquoso, segundo procedimento descrito por Suppino et al. [6] e reduzidos por formaldeído ou *ex situ* sob fluxo de H₂. O suporte utilizado foi alumina (Al₂O₃) comercial (Alfa Aesar, 99,9 %), encontrando-se na fase gama, com tamanho médio de partículas da ordem de 40 µm, segundo o fabricante. O teor mássico nominal dos catalisadores foi de 5 %. O

sal precursor utilizado foi o cloreto de paládio II (PdCl₂) da Sigma-Aldrich com 99,9 % de pureza.

A preparação dos catalisadores se inicia com a secagem prévia do sal precursor e do suporte a 393 K por 24 horas. As massas do sal precursor e do suporte são calculadas de forma a atingir o teor mássico nominal de Pd e alocadas em béqueres distintos. Adiciona-se água deionizada ao suporte e a suspensão é colocada sob agitação. O sal precursor, foi dissolvido previamente em uma solução de água-régia (3 HCl : 1 HNO₃), sob agitação. A solução foi então aquecida até sua completa vaporização e ao resíduo (contendo o metal) adiciona-se água deionizada e transfere-se para uma bureta para adição lenta à suspensão do suporte, mantida sob constante agitação. Após a adição do precursor, a suspensão foi aquecida e o pH foi ajustado para 10 com solução de NaOH.

Para a redução por formaldeído, adicionou-se 0,2 mL de H₂CO 37 % (Merck) à suspensão. Em seguida, a suspensão é filtrada e o sólido lavado com água deionizada até que sódio não fosse mais verificado em teste de chama e o teste com AgNO₃ não identifique presença de cloretos. Após a filtração, os sólidos foram submetidos a secagem em estufa por 24 horas a 358 K sendo então desagregados em gral de ágata.

O catalisador reduzido *ex situ* sob fluxo de H₂ foi preparado segundo o mesmo procedimento descrito acima até a etapa de ajuste do pH. No caso deste sólido, não houve a adição de H₂CO e após o pH ser ajustado o sólido foi filtrado, seco em estufa por 24 horas, desagregado em gral de ágata e então submetido à redução sob fluxo de 60 mL/min de H₂, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min desde a temperatura ambiente até 573 K permanecendo nesta temperatura por 180 minutos. Após a redução, um fluxo de 60 mL/min de argônio foi utilizado para a passivação dos catalisadores. Os fluxos volumétricos de H₂ e Ar foram aferidos a temperatura ambiente e pressão de 0,2 MPa.

Adotaram-se as siglas Pd-RF e Pd-RH₂ para indicar os catalisadores de Pd/Al₂O₃ reduzidos por formaldeído e sob fluxo de H₂, respectivamente.

2.2 Caracterização do suporte e dos catalisadores

A técnica de adsorção de N₂ (método de B.E.T.) foi utilizada para determinar as áreas superficiais específicas do suporte e dos catalisadores preparados. As amostras analisadas foram previamente secas a 473 K durante 24 horas. A adsorção de N₂ foi feita a pressões relativas variando de 0,04 até 0,35 à 77 K, com dessorção realizada à temperatura de 298 K, em um equipamento Tristar da Micrometrics, modelo

ASAP 2010 Chem.

Microscopia eletrônica de varredura e análise espectrométrica de raios X (MEV+EDX) foram realizadas para o estudo da morfologia e composição química dos sólidos. O equipamento utilizado foi um modelo LEO 440i da marca Leica. Os parâmetros para esta análise foram vácuo de 1 Pa, uma corrente de 600 pA e 20 kV, com foco de 25 mm e um I probe de 2,68 Å.

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi utilizada para análise química da superfície dos catalisadores e identificação da natureza das espécies presentes. Foi utilizado um analisador esférico VSW HA-100, com um ânodo de alumínio (Al K α , $h\nu = 1.486,6$ eV), onde é incidida uma energia constante de passagem de 44 eV, em modo de transmissão fixo, o qual fornece uma largura da linha de 1,6 eV de Au 4f^{7/2}. A pressão empregada durante a análise é inferior a 2.10⁻¹³ MPa. Para correções das energias de ligação, a linha Al 2p, de energia de ligação de 74,0 eV, foi usada como referência.

Realizou-se a redução à temperatura programada (TPR) para estudar a formação da fase ativa dos catalisadores. Os perfis de TPR foram obtidos utilizando uma massa de 50 mg do sólido, aquecida a 10 K/min desde 298 K até 573 K, sob fluxo de 50 mL/min de uma mistura de 10 % de H₂ em Ar, fluxo este aferido a temperatura ambiente e pressão de 0,2 MPa.

2.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos de hidrogenação do furfural foram conduzidos em fase líquida em um reator Parr do tipo *slurry* com capacidade de 300 mL. Neste trabalho foram realizados testes a 373, 423 e 473 K mantendo pressão de H₂ constante a 5 MPa e taxa de agitação de 1000 rpm.

Foram adicionados ao reator 500 mg de catalisador, 49,5 mL de solvente, 7,5 mL de furfural (Sigma-Aldrich, 99 %) e 3,0 mL de n-heptano (Sigma-Aldrich, 99 %), padrão interno para as análises cromatográficas. Os solventes empregados foram metil tetraidrofurano (MTHF) (Sigma-Aldrich, 99 %), 2-propanol (Sigma-Aldrich, 99,8 %) e tolueno (TEDIA, 99,8 %).

Amostras do meio reacional foram analisadas em cromatógrafo HP 5890 series II, equipado com um detector de ionização em chama e uma coluna capilar OV-5, (5 % fenil, 95 % dimetilpolisiloxano) de diâmetro igual a 0,25 mm e 25 m de comprimento. A conversão de furfural (X) e seletividade (S) a álcool furfurílico foram calculadas conforme as equações (1) e (2).

$$X = \frac{\text{mols de furfural que reagem}}{\text{mols de furfural inicial}} \quad (1)$$

$$S = \frac{\text{mols de álcool furfurílico formado}}{\text{mols de furfural que reagem}} \quad (2)$$

3. Resultados e discussão

3.1 Estudo da morfologia dos sólidos

Com o objetivo de averiguar se ocorreu alguma alteração morfológica durante a preparação e ativação dos catalisadores, foi utilizado o método B.E.T. (fisissorção de N₂) para a determinação das áreas superficiais específicas (S_g) do suporte e catalisadores e o método B.J.H. para a determinação do volume específico (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_p). Os resultados das análises são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Área superficial específica (S_g), volume específico de poros (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_p) do suporte e catalisadores

| Sólido | S _g (m ² /g) | V _p (cm ³ /g) | D _p (Å) |
|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| Al ₂ O ₃ | 94 | 0,24 | 103 |
| Pd-RF | 101 | 0,26 | 101 |
| Pd-RH ₂ | 98 | 0,25 | 103 |

A área superficial específica da alumina comercial, não submetida a quaisquer outros tratamentos, (94 m²/g) foi inferior às áreas dos demais sólidos preparados que a utilizaram como suporte. Alguns autores [6,7] apresentam resultados similares que atribuem à formação de hidróxidos de metais durante a impregnação úmida. Através dos resultados mostrados na Tabela 1, pode-se dizer que o método de impregnação dos metais e as técnicas de redução a que os sólidos foram submetidos não induziram modificação estrutural significativa nos catalisadores.

3.2 Composição química elementar dos sólidos

Os resultados das análises de EDX permitem comparar os catalisadores quanto à fração mássica de cada elemento, ainda que esta técnica tenha caráter semi-quantitativo. Os resultados obtidos para a composição mássica de cada catalisador assim como do suporte, como referência, encontram-se na Tabela 2.

É importante ressaltar que não foi detectada a presença de cloro (proveniente dos sais precursores) nem de sódio (remanescente do ajuste de pH) nos catalisadores, indicando que a impregnação foi conduzida corretamente. Desta forma, pode-se inferir que a formação de hidróxido foi favorecida e que a lavagem para a eliminação dos íons cloreto e sódio livres e remanescentes foi

eficiente.

Tabela 2. Composição química elementar

| Sólido | Fração mássica (%) | | |
|--------------------------------|--------------------|----|-----|
| | Al | O | Pd |
| Al ₂ O ₃ | 45 | 55 | - |
| Pd-RF | 40 | 55 | 5,0 |
| Pd-RH ₂ | 40 | 55 | 4,7 |

Observa-se ainda que os catalisadores apresentam teores mássicos de Pd próximos entre si e do nominal (5%), evidenciando que a impregnação do metal no suporte foi satisfatória.

3.3 Estudo da natureza das prováveis espécies presentes e formação da fase ativa

A Tabela 3 relaciona as energias de ligação dos elementos nos catalisadores estudados obtidas com a análise de XPS, juntamente com as prováveis espécies presentes.

Tabela 3. Energias de ligação obtidas nos catalisadores de Pd e prováveis espécies presentes

| Catalisador | Energia de ligação (eV) | Prováveis espécies |
|--------------------|---|-----------------------|
| Pd-RF | 334,6 ^a ; 336,4 ^a ; 339,8 ^b e 341,7 ^b | Pd ⁰ e PdO |
| Pd-RH ₂ | 334,4 ^a ; 335,9 ^a ; 339,8 ^b e 341,3 ^b | Pd ⁰ e PdO |

^a Orbital 3d^{5/2}; ^b Orbital 3d^{3/2}

As prováveis espécies presentes nas superfícies dos catalisadores de Pd, indicadas por XPS, foram o Pd⁰ e PdO para ambos os métodos de redução. Este resultado sugere que, independentemente do método de redução, foi possível obter espécies metálicas de Pd na superfície dos sólidos. Ademais, a provável existência de espécie oxidada (PdO) indica que possa ter ocorrido oxidação parcial do Pd⁰, o que pode ser atribuído à sua exposição ao ar atmosférico durante manipulação.

De forma a se verificar a intensidade desta oxidação e a formação da fase ativa, os catalisadores foram submetidos à análises de TPR. A Tabela 4 reúne os consumos de H₂ e as temperaturas dos picos nos perfis de TPR obtidos para os catalisadores Pd-RF e Pd-RH₂.

Tabela 4. Temperaturas dos picos e consumo de H₂ a partir dos perfis de TPR dos catalisadores

| Catalisador | Temperatura do pico (K) | Consumo de H ₂ (μmol/mgPd) |
|--------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| Pd-RF | 348,4 | 1,31 |
| Pd-RH ₂ | 347,6 | 1,24 |

Os perfis de TPR dos catalisadores condizem com o que foi apontado pela análise de XPS. Foi observado um único pico de consumo de hidrogênio para cada catalisador, que presumivelmente se refere à redução do óxido de paládio presente. As temperaturas em que ocorrem os eventos de redução são bastante próximas, corroborando a hipótese de que se trata de espécies oxidadas semelhantes.

A análise do consumo de H₂ (Tabela 4) indica que apenas uma pequena quantidade de PdO foi encontrada tanto nos sólidos reduzidos por H₂ quanto nos reduzidos por formol. De fato, como o consumo nominal teórico para a completa redução do sal precursor PdCl₂ é de 9,4 μmol H₂/mgPd, pode-se concluir que as partículas de Pd se encontram reduzidas em sua maioria, comprovando que a redução do Pd por ambos os métodos foi eficaz.

3.4 Desempenho catalítico na reação de hidrogenação do furfural

3.4.1 Efeitos do método de redução

Inicialmente, foram realizados testes para a análise de qual método de redução levaria a melhor desempenho catalítico (atividade e seletividade) utilizando os sólidos de Pd. Para estes testes, as condições operacionais foram mantidas constantes em 5 MPa, 423 K e 2-propanol como solvente.

A Tabela 5 apresenta os valores da taxa inicial da reação (r₀), conversão de furfural (X₃₀₀) e seletividade a álcool furfurílico (S₃₀₀) após 5 horas.

É importante informar que no presente estudo o tempo inicial foi estipulado como sendo aquele quando a temperatura de operação foi atingida. Devido à adição de todos os componentes ao reator antes do mesmo ser fechado, durante o aquecimento do sistema houve consumo do reagente, resultando em um primeiro ponto de amostragem em que a conversão de furfural é diferente de zero.

Tabela 5. Desempenho dos catalisadores de Pd/Al₂O₃ variando o método de redução

| Catalisador | *r ₀ | X ₃₀₀ (%) | S ₃₀₀ (%) |
|--------------------|-----------------|----------------------|----------------------|
| Pd-RF | 4,6 | 93,0 | 35,0 |
| Pd-RH ₂ | 1,6 | 87,9 | 26,0 |

*r₀ em (mmol_{furfural}.L⁻¹.min⁻¹.g_{cat}⁻¹)

Nestes testes, observou-se que o sólido reduzido por formaldeído apresentou maiores conversões em todo tempo de reação, além de maior taxa inicial de reação e uma maior seletividade a álcool furfurílico (Tabela 5).

Segundo Suppino et al. [6], os tratamentos de redução influenciam significativamente no tamanho das partículas metálicas, notadamente no caso do Pd. Suppino et al. [6] observaram que catalisadores de Pd submetidos à redução sob fluxo de H₂ e elevada temperatura podem sofrer sinterização, o que provocaria uma diminuição na dispersão metálica e consequentemente na atividade catalítica. De fato, no presente trabalho a taxa inicial de reação para o catalisador Pd-RF foi cerca de 3 vezes maior do que para o sólido reduzido sob fluxo de H₂. A redução por formaldeído induz, segundo Suppino et al. [6], a formação de partículas de Pd de menor diâmetro médio e maior dispersão, contribuindo para seu desempenho catalítico. O resultado obtido neste estudo reforça esta discussão e sugere que, especialmente para o Pd, reduções conduzidas em condições mais brandas favorecem o desempenho de catalisadores de Pd/Al₂O₃.

3.4.2 Efeitos da temperatura de reação

Com a observação de que a redução por formaldeído levou a melhor desempenho para os catalisadores de Pd estudou-se a influência da temperatura de reação para o sólido Pd-RF. Foram mantidas as demais condições reacionais como pressão de 5 MPa e 2-propanol como solvente.

A Figura 1 mostra o efeito da temperatura sobre a conversão de furfural utilizando o catalisador Pd-RF e a Tabela 6 apresenta os valores da taxa inicial da reação (r_0), conversão de furfural (X_{300}) e seletividade a álcool furfúrico (S_{300}) após 5 horas.

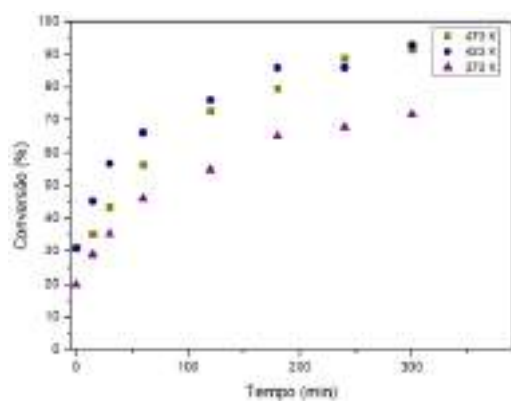


Figura 1. Efeito da temperatura de reação sobre a conversão de furfural com catalisadores Pd-RF

Tabela 6. Desempenho do catalisador Pd-RF com a variação da temperatura de reação

| Temperatura (K) | * r_0 | X_{300} (%) | S_{300} (%) |
|-----------------|---------|---------------|---------------|
| 373 | 2,6 | 71,8 | 53,8 |
| 423 | 4,6 | 93,0 | 35,0 |
| 473 | 2,2 | 91,6 | 34,7 |

* r_0 em (mmol_{furfural}.L⁻¹.min⁻¹.g_{cat}⁻¹)

Nota-se pela Tabela 6 que a maior taxa inicial foi obtida quando a temperatura de 423 K foi empregada. Entretanto, os valores de conversão ao fim da reação mostram que a atividade catalítica do sólido a 423 K diminui mais rapidamente ao longo da reação do que a 473 K de forma que as conversões são praticamente iguais após 240 minutos de operação. Outro fato que pode ser observado é que a seletividade final a álcool furfúrico diminui com o aumento da temperatura, o que também foi reportado por outros autores que estudaram a hidrogenação de furfural tendo álcool furfúrico como produto [3,9,10,11]. Mironenko et al. [8] observaram uma diminuição gradual da taxa de reação com o aumento da conversão e relacionaram este fato a um possível bloqueio dos sítios ativos do catalisador pelos produtos da reação, supondo ocorrer uma forte adsorção dos álcoois furfúrico e tetraidrofurfúrico. Os resultados obtidos no presente estudo condizem com as observações destes autores, ainda que não se tenha caracterizado os sólidos após reação.

3.4.3 Efeitos da natureza do solvente

Para estes testes, foram empregadas as condições de pressão de H₂ (5 MPa) e temperatura de 473 K, variando três solventes: 2-propanol, MTHF e tolueno. A condição de temperatura mais elevada foi escolhida de forma a se avaliar se algum dos solventes testados poderia incrementar a seletividade a álcool furfúrico mesmo para uma condição mais intensa.

A Figura 2 mostra a evolução da conversão com o tempo de reação para os solventes empregados neste estudo e a Tabela 7 apresenta os valores da taxa inicial da reação (r_0), conversão de furfural (X_{300}) e seletividade a álcool furfúrico (S_{300}) após 5 horas.

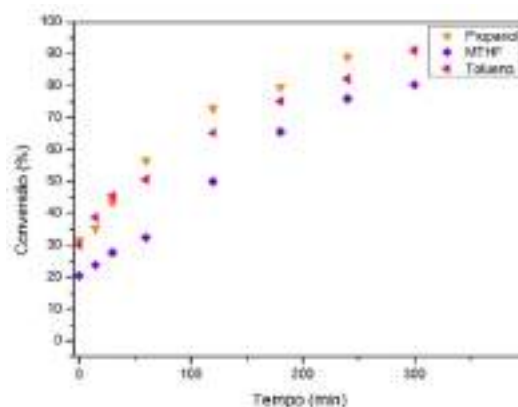


Figura 2. Efeito da natureza do solvente sobre a conversão de furfural com catalisador Pd-RF

Analisando a taxa inicial da reação, nota-se que o 2-propanol levou a uma atividade catalítica mais

elevada, seguido pelo tolueno e pelo MTHF. As conversões de furfural seguiram esta mesma tendência. No entanto, ao passo em que a taxa inicial de reação para o sistema com 2-propanol foi 1,3 vezes maior do que para o tolueno, a conversão ao final da reação nos dois sistemas foi próxima. Este resultado sugere que possa ocorrer alguma diminuição de taxa ao longo da reação em presença do 2-propanol, o que não ocorre para o sistema com tolueno.

Tabela 7. Desempenho do catalisador Pd-RF em função da natureza do solvente

| Solvente | *r ₀ | X ₃₀₀ (%) | S ₃₀₀ (%) |
|------------|-----------------|----------------------|----------------------|
| 2-propanol | 2,2 | 91,6 | 34,7 |
| MTHF | 0,8 | 80,4 | 69,0 |
| tolueno | 1,6 | 90,8 | 27,9 |

*r₀ em (mmol_{furfural}.L⁻¹.min⁻¹.g_{cat}⁻¹)

Por sua vez, os resultados de seletividade a álcool furfurílico indicam que o MTHF leva a maior rendimento do produto desejado (mol de álcool furfurílico/mol de furfural alimentado). Este resultado permite correlacionar taxa inicial de reação com seletividade a álcool furfurílico. Um dos subprodutos observado em todos os testes foi o álcool tetraidrofurfurílico que pode ter se originado tanto pela hidrogenação direta do furfural quanto pela hidrogenação do álcool furfurílico. Assim, especula-se que catalisadores mais ativos conduzam a menores seletividades, notadamente em presença de certos solventes. O'Driscoll et al. [11] observaram que o solvente tem grande influência na formação dos produtos desejados e assim como nos resultados deste trabalho, informam que o solvente alcoólico levou a maiores conversões enquanto o tolueno foi mais seletivo à álcool furfurílico. Dentre os solventes estudados neste trabalho, o MTHF mostrou-se o mais seletivo ao produto de interesse.

4. Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho evidenciam que o método de redução empregado na preparação dos catalisadores de Pd leva a sólidos mais ativos quando formaldeído foi utilizado como agente redutor. Observou-se que o aumento na temperatura de reação induz um aumento na conversão; contudo, a seletividade a álcool furfurílico sofreu diminuição entre os testes realizados a 373 e 423 K. Por fim, observou-se maiores conversões e atividades iniciais para o catalisador Pd-RF segundo a ordem 2-propanol >

tolueno > MTHF, enquanto maiores seletividades a álcool furfurílico foram observadas no sistema contendo MTHF.

5. Agradecimentos

À CAPES pelo apoio financeiro e pela bolsa concedida à aluna de Mestrado Izabela Lombardi Nascimento. Ao Departamento de Engenharia de Processos (DEPro/FEQ/Unicamp) pelo apoio para a condução do estudo.

6. Referências

- [1] PEREZ, R. F.; FRAGA, M. A. *Green Chemistry*, v. 16, n. 8, p. 3942–3950, 2014.
- [2] RIBEIRO, P. R. et al. *Química Nova*, v. 35, n. 5, p. 1046–1051, 2012.
- [3] BHOGESWARARAO, S.; SRINIVAS, D. *Journal of Catalysis*, v. 327, p. 65–77, 2015.
- [4] MARISCAL, R. et al. *Energy Environ. Sci.*, v. 9, n. 4, 2016.
- [5] MENEZES, R. B. DE. Rio de Janeiro (RJ): UFRJ, 2014. Dissertação de mestrado
- [6] SUPPINO, R. et al. *Applied Catalysis A: General*, v. 525, p. 41–49, 2016.
- [7] KAWI, S., LIU, S.Y. e SHEN, S.C. *Catalysis Today*, 68(1–3), p. 237–244, 2001.
- [8] MIRONENKO, R. M. et al. *Catalysis Today*, v. 249, p. 145–152, 2015.
- [9] PANAGIOTOPOULOU, P.; VLACHOS, D. G. *Applied Catalysis A: General*, v. 480, p. 17–24, 2014.
- [10] YANG, Y. et al. *RSC Adv.*, v. 6, n. 56, p. 51221–51228, 2016.
- [11] O'DRISCOLL, Á.; LEAHY, J. J.; CURTIN, T. *Catalysis Today*, 2016.

CATALIZADORES BIMETÁLICOS PARA REACCIONES DE REFORMADO DE ALCOHOLES

Manuel F. Gomez, Esther M. Fixman, Agustín E. Galetti, María C. Abello, Mariana N. Barroso*

INTEQUI, Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (UNSL-CONICET), Almirante Brown 1455, 5700, San Luis, Argentina

**E-mail: mnbarro@unsl.edu.ar*

Resumen

Catalizadores bimetalicos de Ni-Co fueron preparados a partir de un óxido mixto de Mg-Co con estructura espinela y una carga de Ni de 4, 8 y 12% p/p. El níquel fue incorporado al óxido mixto por impregnación húmeda. Las propiedades fisicoquímicas de estos materiales fueron caracterizadas por DRX, S_{BET} , RTP y AAS. Los patrones de difracción de las muestras reducidas revelaron la formación de una fase bimetalica de Ni-Co y MgO, sin descartar la presencia de una solución sólida (Co,Mg)O. Los catalizadores fueron muy activos en la reacción de reformado de etanol. A 650°C y un tiempo de operación de 8 h, los principales productos de reacción fueron H₂, CO₂, CO y CH₄ sin presentar diferencias significativas con la carga de Ni. La selectividad a H₂ fue alrededor de 90% con una relación CO/CO₂ de 0.85.

Palabras clave: catalizadores bimetalicos, Ni-Co, reformado, hidrógeno.

Abstract

Ni-Co bimetallic catalysts were prepared from a mixed oxide of Mg-Co with spinel structure and a Ni loading of 4, 8, and 12 wt%. The Ni was incorporated over the mixed oxide by a wet impregnation method. The physicochemical properties of these materials were characterized by X-ray diffraction, specific surface area, temperature programmed reduction and atomic adsorption spectroscopy. The XRD of reduced samples revealed the formation of a bimetallic phase (Ni-Co) and MgO. It could not be discarded the presence of a (Co-Mg)O solid solution. All catalysts were active in the ethanol steam reforming reaction. The main products were H₂, CO₂, CO and CH₄ at 650°C and 8 h in reaction, without significant differences with the Ni amount. The hydrogen selectivity was around of 90% with a CO/CO₂ ratio of 0.85.

Keywords: bimetallic catalysts, Ni-Co, steam reforming, hydrogen.

1. Introducción

Uno de los grandes retos de la humanidad para el presente siglo es el desarrollo de fuentes energéticas cuyo uso altere lo menos posible el equilibrio ambiental. Surge entonces la necesidad de buscar un combustible cuya utilización no origine daños ambientales y que esté disponible en gran cantidad [1]. La producción catalítica de hidrógeno mediante reformado de etanol con vapor, REV, es una alternativa energética de gran interés, debido a que el alcohol es una materia prima renovable [2, 3]. Por ello, en la última década, se han intensificado las investigaciones sobre catalizadores aptos para el REV a fin de mejorar su formulación y optimizar las variables que afectan su performance [4]. Varios autores han reportado que el empleo de sistemas bimetalicos (tipo Ni-Co, Rh-Co, Pt-Co, Cu-Ni, Pt-Ni, etc.) mejoran el rendimiento en dicha reacción, ya que el segundo metal puede jugar un papel crucial, favoreciendo la reducibilidad de la fase activa, disminuyendo el sinterizado y la desactivación por formación de coque [5-7]. Por otro lado, el empleo de óxidos con estructura espinela (OES) como soportes de catalizadores, ha mostrado una mejora la resistencia a la desactivación [8]. Resulta interesante, entonces, desarrollar catalizadores bimetalicos, generados sobre un óxido tipo espinela. En este trabajo se estudia la influencia de la carga de Ni sobre la actividad del sistema bimetalico Ni-Co, con el Co incorporado en la estructura del óxido mixto del soporte.

2. Experimental

2.1. Preparación y caracterización de catalizadores

El óxido mixto Co-Mg-O (CM) fue preparado por el método del citrato [9]. Una solución acuosa, conteniendo Co y Mg fue preparada a partir de los correspondientes nitratos ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y fue mantenida a ebullición durante 30 min. Luego el solvente fue eliminado a 75 °C bajo vacío usando un rotavapor. La deshidratación fue completada en estufa de vacío a 100 °C durante 16 horas. El sólido obtenido fue calcinado desde temperatura ambiente hasta 500 °C a 5 °C min⁻¹ por 2 h y luego a 700 °C por 1 h en aire. Los catalizadores fueron preparados por impregnación húmeda, usando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a fin de obtener una carga nominal de 4, 8 y 12 %p/p. Después de la impregnación, el solvente fue eliminado en un rotavapor a 75 °C y las muestras fueron secadas a 100 °C en vacío. Finalmente, fueron calcinadas en mufla a 650 °C por 2 h y caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), superficie específica (S_{BET}) y reducción térmica

programada (RTP). El contenido de Ni fue verificado por absorción atómica (AAS). Los sólidos finales fueron rotulados Ni(x)/CM con x= 4, 8 y 12 indicando la carga nominal de Ni % p/p.

2.2. Ensayos Catalíticos

La actividad catalítica fue estudiada a 600 y 650 °C en un reactor tubular operado a presión atmosférica, con reducción previa en flujo de $\text{H}_2(5\%)/\text{N}_2$ durante 45 min a 650 °C. La masa de catalizador fue 50 mg con una dilución 1:2 en SiC, en un tamaño de partícula promedio de 0.356 mm. La alimentación al reactor consistió en una mezcla líquida de etanol y agua (0.15 mL min⁻¹), la cual fue evaporada a 130 °C y arrastrada por una corriente de He. La relación molar $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ fue de 4.9, con una fracción molar de etanol en la alimentación de 9.4 %. Los reactivos y los productos de reacción fueron analizados *on line* por cromatografía. Los resultados catalíticos son expresados en términos de conversión de etanol, rendimiento a H_2 y selectividad a productos de carbono [9].

3. Resultados y discusión

Los valores de superficie específica BET de las muestras, Tabla 1, son bajos en concordancia con el tratamiento térmico al que fueron sometidas. Aquellos sólidos conteniendo Ni presentaron un aumento en el valor de S_{BET} , el cual podría ser atribuido a una disolución parcial en la etapa de impregnación y/o a cambios térmicos inducidos durante la etapa de calcinación final de los sólidos impregnados.

Tabla 1. Características de las muestras.

| Muestra | Ni % p/p | S_{BET} (m ² /g) | d_{OES}^a nm | d_{Me}^b nm |
|-----------|----------|--------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| CM | -- | 6.7 | 30 | 32 |
| Ni(4)/CM | 4.0 | 8.6 | 23 | 30 |
| Ni(8)/CM | 6.7 | 9.9 | 26 | 38 |
| Ni(12)/CM | 10 | 9.0 | 24 | 44 |

d: Tamaño de grano calculado por Scherrer: ^a de la fase espinela (311) y ^b de la fase metálica (111)

Los patrones de difracción de los catalizadores se muestran en la figura 1 (a-d). El DRX de la muestra CM permite inferir la formación de una fase cristalina con picos de difracción en $2\theta = 18.7^\circ, 31^\circ, 36.6^\circ, 38.3^\circ, 44.5^\circ, 59^\circ$ y 65° , los cuales pueden ser asignados a un OES mixta tipo $(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x})(\text{Mg}_y\text{Co}_{2-y})\text{O}_4$ (JCPDS-81-0669/71), como así también a Co_3O_4 (JCPDS-42-1467) dado que las líneas de reflexión son prácticamente coincidentes. Se detectan además picos en $2\theta =$

42.5° y 61.8° que corresponderían a MgO segregado (JCPDS-04-0829). En las muestras conteniendo Ni se observan, además, picos de difracción en $2\theta = 37.3^\circ, 43.2^\circ, 62.5^\circ$ (JCPDS-4-835) que pueden atribuirse a NiO. No se puede descartar la presencia de CoO que tiene parámetros cristalinos muy cercanos a estos óxidos. La incorporación de Ni al soporte (CM) induce corrimientos a valores de 2θ mayores en los picos de difracción característicos de la fase OES, Figura 1 inserta. Esto podría estar indicando que parte de los iones Mg^{2+} (radio iónico 0.065 nm) presentes en la fase $(Mg_xCo_{1-x})(Mg_yCo_{2-y})O_4$ serían reemplazados por iones Co^{3+} (0.054 nm), los cuales presentan menor radio iónico, generando una disminución en la distancia interplanar cristalina de la OES. Tampoco se puede descartar que algunos iones Co^{3+} de la estructura de la espinela sean reemplazados por iones Ni^{2+} , ya que el níquel puede ocupar el sitio B de un OES. Resultados similares han sido reportados en literatura para estructuras tipo perovskita [5]. Los tamaños de grano de la fase espinela determinados por Scherrer, Tabla 1, revelan que las muestras conteniendo níquel presentarían tamaños de cristalitas más pequeños que el soporte; sin presentar una variación significativa en la intensidad del pico de difracción del NiO.

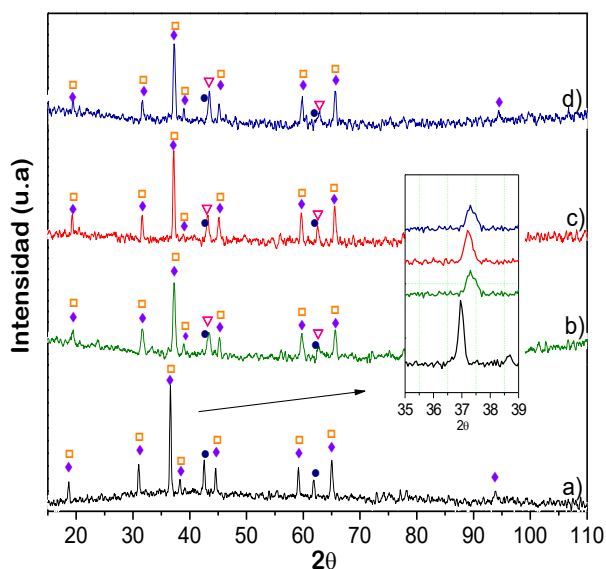


Figura 1. Patrones de difracción de las muestras: (a) CM; (b) Ni(4)/CM; (c) Ni(8)/CM y (d) Ni(12)/CM. \square : $(Mg_xCo_{1-x})(Mg_yCo_{2-y})O_4$, \blacklozenge : Co_3O_4 , \bullet : MgO y ∇ NiO.

La reducibilidad de las fases formadas fue estudiada por reducción térmica programada. Los perfiles de reducción, mostrados en la Figura 2, son similares con dos bandas de consumo de H_2 , las cuales experimentan un corrimiento hacia mayores temperaturas con el agregado de Ni. Esto fue

verificado al realizar la deconvolución de los perfiles de RTP, los resultados se muestran en el inserto de la figura 2 y la tabla 2. Para la muestra MC, el pico a baja temperatura, entre 265° y 400°C, puede atribuirse a la reducción de Co^{3+}/Co^{2+} (Co_3O_4). Con el objetivo de conocer las especies presentes luego de la reducción del primer pico, la muestra CM fue reducida hasta 400°C (temperatura correspondiente al valle del perfil de RTP) y analizada por DRX. Este difractograma, Figura 3 a'), revela picos en $2\theta = 36.67^\circ, 42.8^\circ$ y 61.9° . Estos se encuentran entre los picos de difracción correspondientes al MgO y al CoO, lo cual indicaría la formación de una solución sólida (Co,Mg)O (JCPDS-02-1201) [10].

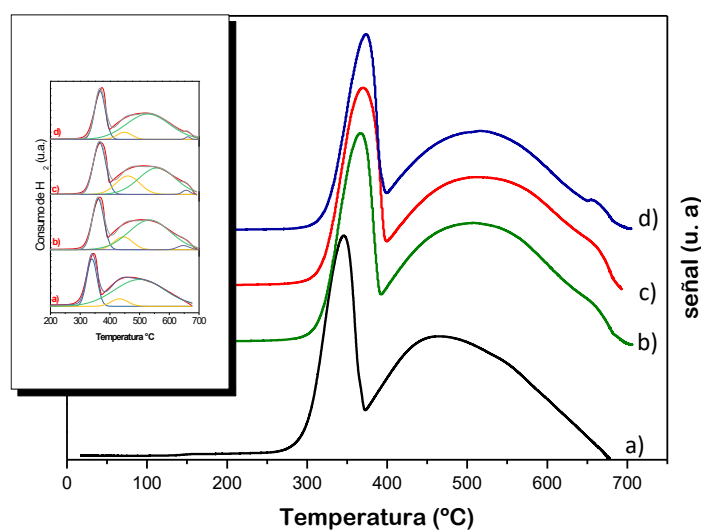


Figura 2. Perfiles de reducción térmica programada de las muestras (a) CM; (b) Ni(4)/CM; (c) Ni(8)/CM y (d) Ni(12)/CM.

Tabla 2. Resultados de reducción térmica programada.

| Muestra | Temperatura °C | | | | % Área total ^a |
|-----------|----------------------|----------------------|-----|-----|---------------------------|
| | 1 ^{er} pico | 2 ^{do} pico | | | |
| | | T1* | T2* | T3* | |
| CM | 340 | 432 | 500 | --- | 100 |
| Ni(4)/CM | 360 | 445 | 534 | 647 | 102 |
| Ni(8)/CM | 365 | 460 | 559 | 657 | 96 |
| Ni(12)/CM | 367 | 449 | 528 | 662 | 80 |

* Máximo en el pico deconvolucionado, ^a: Referido al soporte

El pico a más alta temperatura, entre 400° y 700°C, puede asignarse a la reducción de especies de Co asociadas con la solución sólida (Co,Mg)O o con la fase espinela conteniendo Mg. Es conocido que el Co requiere usualmente mayores temperaturas para su reducción cuando se

encuentra formando fases tipo óxidos mixtos [11]. En los sistemas conteniendo Ni se observa un hombro $\sim 650^\circ\text{C}$, cuyo máximo de pico aumenta con el contenido de Ni, indicando la presencia especies Ni^{2+} fuertemente interaccionadas con especies Co. Las áreas obtenidas por deconvolución, tabla 2, son referidas al soporte. Teniendo en cuenta que luego de la reducción de CM a 700°C solo se observa Co^0 y MgO , al incorporar un 4% de Ni como era de esperar se observa un aumento en el % de reducción, indicando que toda la fase metálica es reducida, tal como se observa por DRX (Figura 3). Sin embargo, al aumentar la carga de Ni (8 y 12%), se observa una disminución en % de reducción. Esto estaría sugiriendo que no todo el Co se estaría reduciendo a Co^0 , en concordancia con lo observado por DRX para las muestras Ni(8)/CM y Ni(12)/CM, Figura 3 c) y d), en los cuales se observa la presencia de (Co,Mg)O.

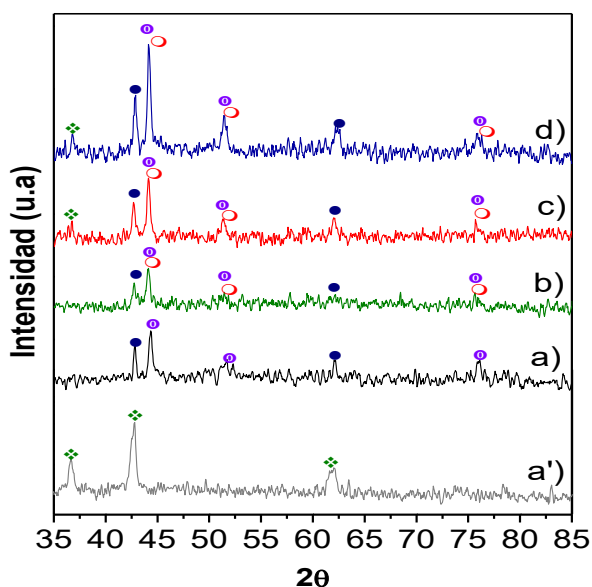


Figura 3. Patrones de difracción de las muestras reducidas: (a') CM reducido a 400°C ; (a) CM; (b) Ni(4)/CM; (c) Ni(8)/CM y (d) Ni(12)/CM. ●: MgO , ◆: (Co,Mg)O, ○: Co^0 y ○: Ni^0 .

Los DRX de las muestras reducidas, Figura 3, revelan la desaparición de la fase espinela y la presencia de líneas de difracción correspondientes al MgO y a la fase metálica (Ni^0 y Co^0). El tamaño de grano para esta fase también fue determinado por Scherrer, Tabla 1. Nuevamente la presencia del Ni genera un cambio en la cristalinidad debido a la interacción Ni-Co, observándose un leve aumento en la intensidad de los picos de difracción y en el tamaño del grano asociado a la fase bimetálica con incremento del contenido de Ni.

Todos los catalizadores han resultado ser muy

activos en la REV con elevados niveles de conversión, a las dos temperaturas ensayadas, Figuras 4 y 5. A 650°C (Figura 4), los principales productos de reacción fueron H_2 , CO , CO_2 y CH_4 sin presentar diferencias significativas, durante las 8 horas de reacción. El rendimiento a H_2 se mantuvo prácticamente constante (5.5 a 5.9 mol H_2 /mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), con una relación $\text{CO}/\text{CO}_2 \approx 0.85$ para todos los catalizadores. A fin de analizar el efecto de la carga de Ni se disminuyó en 50°C la temperatura de reacción. En la Figura 5, se muestran los resultados catalíticos a 600°C . La conversión de etanol disminuyó con el tiempo de operación y, aproximadamente a los 250 min, se detectó un aumento de presión en el reactor indicando el bloqueo del lecho catalítico, momento en el cual la corrida experimental se interrumpió.

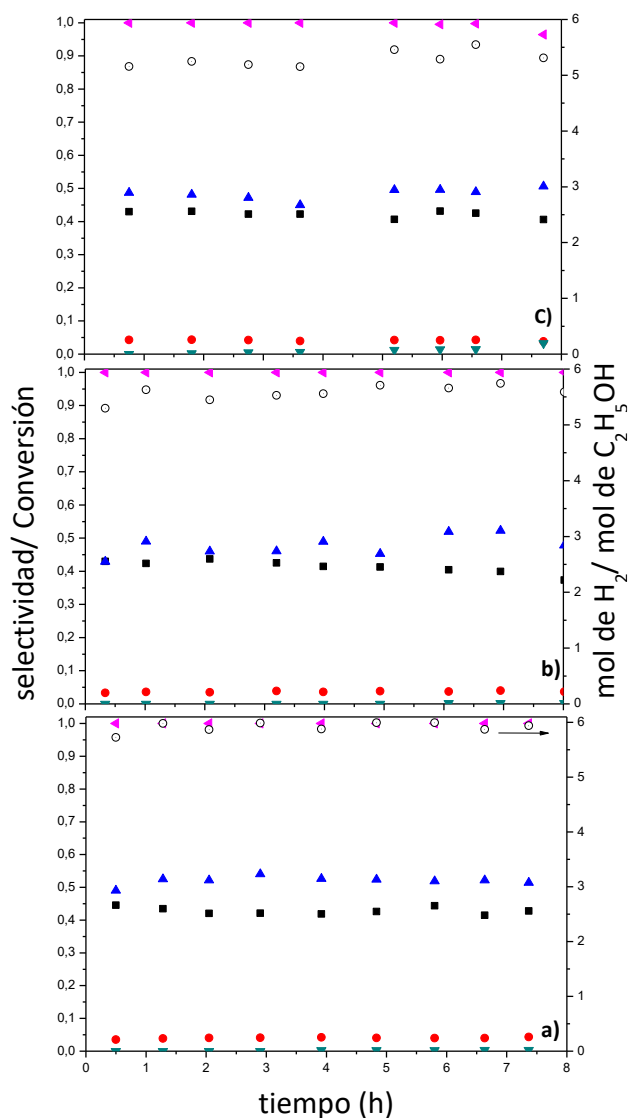


Figura 4. Distribución de productos en la REV a 650°C : (a) Ni(4)/CM; (b) Ni(8)/CM y (c) Ni(12)/CM. ○: mol de H_2 /mol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ●: CH_4 , ▲: CO_2 , ■: CO y ▲: conversión de EtOH.

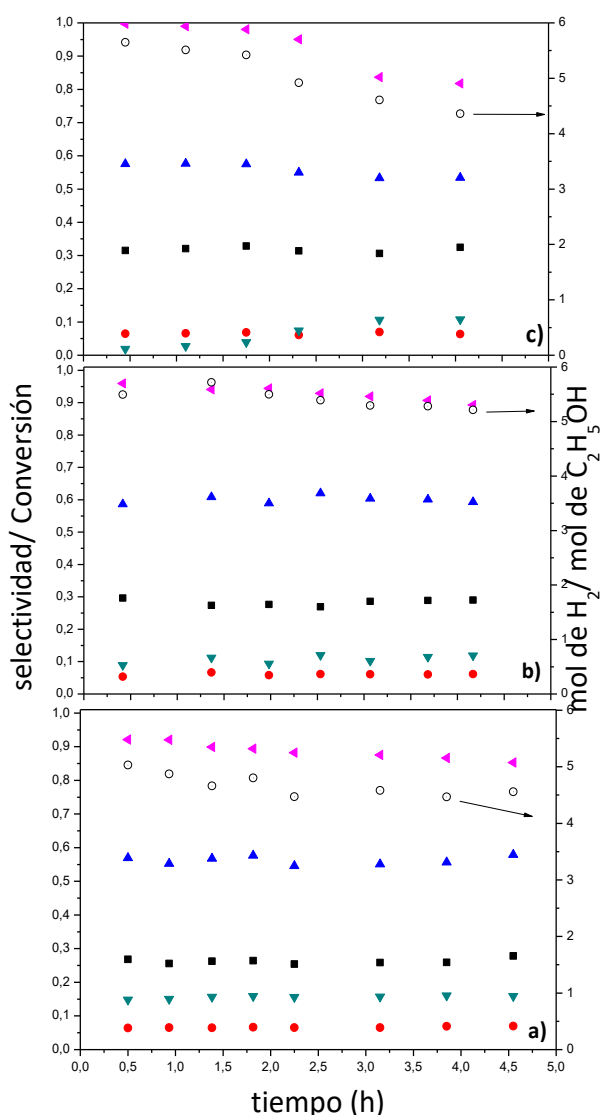


Figura 5. Distribución de productos en la REV a 600°C: (a) Ni(4)/CM; (b) Ni(8)/CM y (c) Ni(12)/CM. ○: mol de H₂/mol de C₂H₅OH, ●: CH₄, ▲: CO₂, ■: CO, ▼: C₂H₄O y ▲: conversión de EtOH.

El catalizador con 12 % p/p de Ni presentó 100% de conversión al inicio de la reacción, mientras que para los otros sistemas catalíticos fue alrededor del 95%. Los principales productos fueron nuevamente H₂, CO₂, CO y CH₄, aunque a esta temperatura se observa una cantidad significativa de C₂H₄O. Todos los catalizadores presentaron una relación CO/CO₂ ≈ 0.5. A 600°C, la selectividad a CO disminuye mientras que la de C₂H₄O aumenta, lo que estaría indicando que la reacción de reformado de C₂H₄O ocurre en menor extensión a esta temperatura. Wang y colaboradores [5] han estudiado la reacción de reformado de etanol empleando un catalizador de Ni-Co generado a partir de la impregnación de 6, 8 y 10 % de Ni sobre

un óxido tipo perovskita (LaFe_{0.7}Co_{0.3}O₃). Bajo condiciones experimentales más “suaves”, no registraron pérdida de actividad durante 10 h de operación con conversiones del 100% a 600°C. Sin embargo, la selectividad a H₂ (60%) fue un 20% menor que la observada sobre los sistemas estudiados en este trabajo. Lamentablemente no reportan la selectividad a otros productos. A 650°C, para el sistema con 10% de Ni, el comportamiento fue similar al observado a 600 °C, tanto en conversión como en selectividad a H₂ (67%), con una relación CO/CO₂ ≈ 0.5. En un trabajo posterior, estos autores [12] proponen una ruta de reacción en la que el etanol es deshidrogenado a acetaldehído en un sitio de cobalto, y luego, el acetaldehído es reformado sobre el níquel y reportan que la fase metálica forma una aleación responsable del mayor rendimiento catalítico en la REV.

Cabe destacar que el rendimiento a H₂ sobre los catalizadores empleados en este trabajo es superior, en particular si se tiene en cuenta que la concentración de C₂H₅OH (~10%) es significativamente mayor que las utilizadas en literatura. Los catalizadores bimetalicos resultan prometedores, pero es necesario realizar estudios de estabilidad a 650 °C a largos tiempos de operación y examinar estrategias de regeneración.

4. Conclusiones

Se prepararon catalizadores bimetalicos, empleando un óxido mixto de Co-Mg-O como soporte. Después de la calcinación, distintas fases espinelas tales como (Mg_xCo_{1-x})(Mg_yCo_{2-y})O₄ y Co₃O₄ se han detectado por DRX, además de MgO segregado. La incorporación de Ni por impregnación húmeda incrementó la superficie específica y disminuyó ligeramente la reducibilidad de las especies Co. En los catalizadores conteniendo Ni, después de la reducción en H₂, se detectó una fase bimetalica Ni-Co no pudiendo descartarse la formación de una aleación. Los catalizadores son muy activos en la reacción de reformado. Temperaturas mayores a 600°C son necesarias para lograr el reformado de acetaldehído e incrementar la selectividad a H₂. A 650°C y un tiempo de operación de 8 h, los principales productos de reacción fueron H₂, CO₂, CO y CH₄ sin presentar diferencias significativas con la carga de Ni. La selectividad a H₂ fue alrededor de 90% con una relación CO/CO₂ de 0.85.

5. Agradecimientos

A la Universidad Nacional de San Luis, a CONICET y a ANPCyT por el apoyo financiero.

6. Referencias

- [1] S. E. Hosseini, M. A. Wahid. *Ren. and Sus. Energy Rev*, 57 (2016) 850.
- [2] I. Dincer, C. Acar. *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 11094.
- [3] I. Dincer, C. Acar. *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 22 (2017) 14843.
- [4] Y. Ch. Sharma, A. Kumar, R. Prasad, S. N. Upadhyay. *Ren. Sus. Energy Rev* 74 (2017) 89.
- [5] Wang, Z.; Wang, C.; Chen, S.; Liu, Y. *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 5644.
- [6] M. Muñoz, S. Moreno, R. Molina. *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 18827.
- [7] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, A. Ricca. *Catalysts* 7 (2017) 226.
- [8] M. N. Barroso, A. E. Galetti, M. F. Gomez, L. A. Arrúa, M. C. Abello. *Chem. Eng. J.*, 222 (2013) 142.
- [9] M. N. Barroso, M. F. Gomez, L. A. Arrúa, M. C. Abello, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 8712.
- [10] R. Espinal, E. Taboada, E. Molins, R. J. Chimentao, F. Medina, J. Llorca. *Appl. Cat. B: Env.* 127 (2012) 59.
- [11] Wen-Jia Cai, Lin-Ping Qian, Bin Yue, Xue-Ying Chen, He-Yong He. *Chinese Chem. Lett.* 24, 9, (2013) 777.
- [12] L. Zhao, T. Han, H. Wang, L. Zhang, Y. Liu. *Appl. Cat. B: Env.* 187 (2016) 19.



QUÍMICA FINA

ORAIS



SÍNTESIS VERDE DE M-MOF-74 Y SU APLICACIÓN CATALÍTICA EN LA OBTENCIÓN DE BENZALDEHÍDO POR OXIDACIÓN DE ESTIRENO

J. Gabriel Flores-Aguilar^{a, b}, Manuel Díaz-García^b, Manuel Sánchez-Sánchez^{b, *}, Julia Aguilar-Pliego^{a, c} e Ilich A. Ibarra^c.

^a Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), Unidad Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, Madrid, España

^c Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad de México, México.

*E-mail: manuel.sanchez@icp.csic.es

Resumen

Materiales Co, Cu y Zn-MOF-74 fueron sintetizados por primera vez a temperatura ambiente y en metanol como único disolvente, caracterizados y probados como catalizadores heterogéneos en la oxidación de estireno a benzaldehído. Cu-MOF-74 se utilizó como catalizador para optimizar diferentes condiciones de reacción tales como temperatura, tiempo o naturaleza del oxidante. El mayor rendimiento para benzaldehído fue tras 3 horas de reacción a 75 °C, utilizando *tert*-butil hidropéroxido como oxidante y Cu-MOF-74 como catalizador, obteniendo una conversión de estireno y rendimiento hacia benzaldehído de 57 y 37.3% respectivamente, siendo más del doble del rendimiento que el alcanzado con Co-MOF-74. El Zn-MOF-74 presentó menor conversión que el blanco de la reacción (sin catalizador) lo que certifica la necesidad de tener centros de naturaleza rédox para catalizar esta oxidación. Finalmente, los tres catalizadores MOF-74 mantuvieron su estructura después de la reacción, según se confirmó por difracción de rayos X de polvos.

Palabras clave: metal-organic frameworks, benzaldehído, catálisis heterogénea, oxidación, reacción rédox.

Abstract

Co, Cu and Zn-MOF-74 materials were synthesized at room temperature and in methanol as the unique solvent for the first time, characterized, and tested as heterogeneous catalysts in the oxidation reaction of styrene to benzaldehyde. Cu-MOF-74 was selected to optimize certain reaction conditions such as temperature, time and type of oxidant. The highest yield for benzaldehyde was found after 3 hours of reaction at 75 °C, using *tert*-butyl hydroperoxide as an oxidant. With these reaction conditions, Cu-MOF-74 gave a conversion of styrene and a yield to benzaldehyde of 57 and 37.3% respectively, which is more than twice the yield achieved with Co-MOF74. Zn-MOF-74 gave lower conversion than the blank of the reaction (with no catalyst), certifying the need of having redox metal centers to catalyze such oxidation. Finally, the three MOF-74 catalysts maintained their structure after reaction, as confirmed by powder X-ray diffraction studies.

Keywords: metal-organic frameworks, benzaldehyde, heterogeneous catalysis, oxidation, redox reaction.

1. Introducción

Existe un gran interés por el desarrollo de materiales porosos inorgánicos debido a las numerosas aplicaciones en las que se pueden utilizar como captura de gases, procesos de separación, almacenamiento de gases, catálisis heterogénea, entre otros [1]. Son bien conocidas estas aplicaciones en materiales como arcillas, zeolitas o silicatos. En este contexto se han desarrollado los Metal-Organic Frameworks (MOFs) que pertenecen a la familia de los polímeros de coordinación (CPs) [2]. Entre las principales características de los MOFs destacan la elevada porosidad, áreas superficiales de hasta 6000 m²/g [3] y su gran versatilidad de composición química por las variaciones de los ligantes y centros metálicos, lo que implican grandes oportunidades en el diseño de materiales para funciones específicas.

Los MOF-74 también llamados CPO-27 son una serie isoestructural con fórmula M₂(dobdc) en donde el ligando orgánico es el 2,5- dioxido-1,4-bencenodicarboxilato (dobdc), generado a partir del ácido 2,5-dihidroxitereftálico (dhtp), y el centro metálico es un metal divalente (Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Ni o Zn) [4–6]. La síntesis convencional de estos materiales implica un calentamiento a alta temperatura (alrededor de 100 °C) de una solución de sal metálica (nitratos) y de dhtp en dimetilformamida (DMF) como principal disolvente, un posterior lavado con DMF, reiterados y prolongados lavados con metanol y finalmente con metanol para almacenarse [5]. Esta síntesis ha evolucionado permitiendo llevarse a cabo a temperatura ambiente con DMF [7] y posteriormente utilizando disolventes menos agresivos al medioambiente como agua con un agente desprotonante [8]. Sin embargo, la síntesis del Cu-MOF-74 no es posible en agua debido a la formación de Cu(OH)₂ a pHs cercanos a neutros [9]. Los MOF-74 sintetizados en este trabajo a temperatura ambiente y en metanol (único disolvente) múltiples ventajas ya que son sintetizados en el disolvente de lavado habitual, presentan un alto rendimiento, no es necesario el uso de un agente desprotonante, el metanol es considerado un disolvente alternativo (menos dañino al medio ambiente) [10] y puede sustituir al DMF, por estas razones esta síntesis es pionera y más verde que la convencional.

Estos MOFs presentan centros metálicos expuestos e insaturados después de una evacuación del disolvente, por lo cual pueden fungir como centros rédox o ácidos Lewis [11]. Esta propiedad aunada a su alta porosidad les confiere un gran potencial como catalizadores heterogéneos en múltiples reacciones como:

oxidación-reducción [6], condensación Knoevenagel, cicloadición de epóxidos a CO₂ [12], entre otras.

Por otra parte, el benzaldehído es uno de los aldehídos aromáticos más importantes a nivel industrial ya que tiene una amplia gama de aplicaciones, entre otras, como disolvente industrial, saborizante en la industria alimentaria, reactivo para la industria farmacéutica, y un intermediario para la elaboración de perfumes y tintes [13]. Comúnmente es obtenido como subproducto de la oxidación de tolueno en la síntesis de ácido benzoico o mediante hidrólisis de cloruro de bencilideno [14]. Trabajos recientes han utilizado al estireno como olefina para oxidar, probando diferentes oxidantes, como H₂O₂ [15] o *tert*-butil hidroperóxido (TBHP) [16]. Estas síntesis han permitido obtener rendimientos superiores, además de la facilidad de recuperación del catalizador por ser sistemas heterogéneos.

Algunos MOF-74 como Cu-MOF-74 y Co-MOF-74 se han utilizado para catalizar esta reacción con O₂ presentando una selectividad del 100 y 35 % para benzaldehído y conversiones de 0.6 y 47 % respectivamente [17], mientras que el Mn-MOF-74 ha presentado una conversión de 95% y selectividad a benzaldehído de 55% [16] con TBPH. Por tanto, resulta evidente la influencia de la naturaleza del metal en la actividad catalítica, así como otras variables: tiempo y temperatura de reacción, tipo y cantidad de oxidante, tipo de disolvente y cantidad de catalizador.

En este trabajo se llevará a cabo la síntesis de benzaldehído mediante la oxidación de estireno utilizando tres M-MOF-74, donde M es Cu(II), Co(II) y Zn(II), preparados en condiciones verdes. Previamente se optimizarán la temperatura, el tiempo y el tipo de oxidante con Cu-MOF-74.

2. Experimental

2.1 Síntesis de M-MOF-74

Las síntesis de Co, Cu y Zn-MOF-74 se realizaron siguiendo el procedimiento reportado en literatura [7] cambiando el DMF por metanol y la relación molar de metal a ligante a 2.0. Una solución de dhtp (0.20 g, 1.0 mmol) en metanol (6.67 g, 208 mmol) fue añadida gota a gota a otra del acetato metálico (M(CH₃COOH)₂·xH₂O, 2.0 mmol) en metanol (3.33 g, 104 mmol) manteniendo en todo momento la agitación. La mezcla de las dos disoluciones provocó la inmediata aparición de un precipitado. La suspensión resultante fue agitada por 20 horas a temperatura ambiente. Posteriormente el sólido fue recuperado por centrifugación y lavado con 10

mL de metanol 5 veces, finalmente, se sumergió en metanol por 6 días y fue cambiado por metanol fresco cada 2 días.

2.2 Técnicas de caracterización

Difracciones de rayos X de polvos (DRXP) fueron realizadas en un difractómetro Philips X'PERT con lámpara de Cu K α con un paso de 0.01 ° en 2 θ . El análisis fue de 5 a 50 ° en 2 θ . El DRXP simulado del Zn-MOF-74 fue obtenido a partir de un archivo CIF reportado en literatura [5], mediante el software *Mercury 3.8*.

Los análisis termogravimétricos (TGA) fueron realizados en un instrumento Perkin Elmer TGA7 con una rampa de calentamiento de 20 °C/min con flujo de aire.

Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno fueron medidas a -196 °C en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Previamente las muestras fueron desgasificadas a 150 °C con alto vacío por 18 horas. Las áreas superficiales fueron determinadas por el método BET.

Los estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) fueron realizados en un equipo Philips XL 30 SEM de ultra alta resolución con filamento de tungsteno.

2.3 Evaluación catalítica de la oxidación de estireno

Se llevó a cabo en un matraz redondo de 2 bocas en un sistema de reflujo con baño de aceite y agitación. El M-MOF-74 fue filtrado, secado, pesado y transferido al matraz para posteriormente activarlo a 100 °C con vacío y una agitación muy lenta por 1 hora, después el sistema fue enfriado hasta temperatura ambiente, se retiró el vacío y se conectó un balón de N₂ para establecer una atmósfera inerte. Los reactivos se añadieron en el siguiente orden: MOF-74 activado (50 mg), acetonitrilo (10 mL de acetonitrilo), estireno (5 mmol, 0.52 g) y finalmente oxidante (10 mmol). Cuando el sistema llegó a la temperatura de reacción se consideró el tiempo inicial de la reacción (t₀) y se tomó la primer alícuota, el tiempo de toma de alícuotas fue variando hasta un total de 4 horas de reacción. Finalmente, la mezcla de reacción fue centrifugada para recuperar el catalizador, secarlo en estufa y analizarlo por PXRD.

Las alícuotas tomadas de cada reacción fueron estudiadas en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 HP que contenía una columna Carbowax (25 m x 0.25 mm y 0.25 μ m) con flujo de helio de 2.5 mL/min, detector FID a 250 °C, rampa de

calentamiento de 8 °C/min de 40 a 180 °C y de 10 °C/min de 180 a 210 °C.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los materiales M-MOF-74

Los difractogramas de MOF-74 de Co, Cu y Zn se muestran en la Figura 1 junto con la simulación de PXRD del Zn-MOF-74 a partir de un archivo CIF [5]. Los picos de mayor intensidad en los MOF-74 se encuentran aproximadamente en 6.7 y 11.7 ° en 2 θ . El DRXP del Co-MOF-74 tiene una intensidad muy baja debido a la fluorescencia [18]. La gran anchura de las reflexiones en los difractogramas de las muestras de Co y Cu indica que se trata de muestras nanocrystalinas. Estos resultados son muy similares a difractogramas reportados en literatura con DMF como disolvente [6,18].

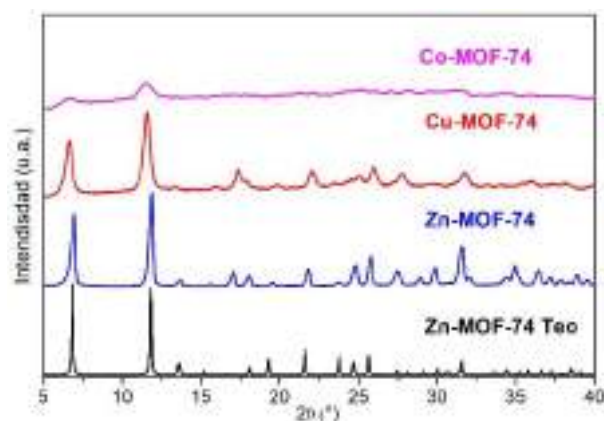


Figura 1. PXRD de MOF-74 sintetizados y Zn-MOF-74 simulado.

Para determinar la estabilidad térmica de los materiales se realizó TGA a cada MOF-74 (curvas de TGA no mostradas). Cada material presenta 2 zonas de pérdida de peso: la primera (entre 95 y 80 °C) depende de la cantidad de metanol contenido en los poros; la segunda se debe a la degradación del MOF-74 por la inestabilidad del dhtp a esa temperatura [18]. El residuo se identificó como el óxido metálico correspondiente. La estabilidad térmica de los MOF-74 presenta la siguiente tendencia Zn (413 °C) > Co (293 °C) > Cu (257 °C), determinadas por el método de la primer derivada, los valores de Zn y Co-MOF-74 no son muy diferentes a los reportados por Díaz y colaboradores [18].

Los MOF-74 fueron centrifugados y secados, para eliminar la mayor cantidad de disolvente de los poros, previo a la desgasificación y adsorción de N₂. La Figura 2 muestra las isothermas de adsorción y desorción de N₂ a -196 °C para

determinar la porosidad de cada material sintetizado.

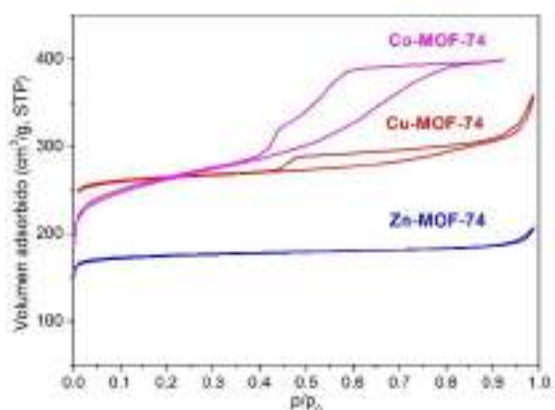


Figura 2. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ de los tres materiales M-MOF-74.

La isoterma del Zn-MOF-74 es del tipo I según la clasificación de la IUPAC [19] presentando llenado en los microporos (0,3-2 nm), al igual que lo reportado en literatura para la síntesis solvotérmica de este MOF-74 [18], mientras que el Co y Cu-MOF-74 son del tipo IV, llenándose sus microporos a presiones relativas bajas y los mesoporos (2-50 nm) a presiones altas. El área superficial fue calculada por el método BET. Los valores obtenidos se comparan en la Tabla 1 con sus MOF-74 análogos reportados en literatura sintetizados en DMF también a temperatura ambiente.

Tabla 1. Valores determinados a partir de isotermas de adsorción/desorción de N₂.

| MOF-74 | Área superficial (m ² /g) | Volumen de poro (cm ³ /g) |
|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Co | 925 | 0.62 |
| Co ^a | 521 | 0.32 |
| Cu | 1013 | 0.53 |
| Cu ^b | 1103 | - |
| Zn | 702 | 0.31 |
| Zn ^a | 867 | 1.03 |

^aSintetizados a temperatura ambiente en DMF [18].

^bSintetizado a temperatura ambiente en DMF [6].

El disolvente de síntesis repercute notablemente en las propiedades texturales del MOF-74. El Cu-MOF-74 presenta menos diferencia en cuanto el área superficial mientras que el Co-MOF-74 aumenta un 80 % este valor respecto a su síntesis en DMF, probablemente porque el Co-MOF-74 preparado en DMF forma cristales de muy pocas celdas unidad, lo que repercute negativamente en su microporosidad, tal como se determina por adsorción-desorción de N₂ [20]. La presencia de un ciclo de histéresis en las isotermas de los

materiales de Cu y de Co indica, de acuerdo con los DRXP, que estas dos muestras son nanocristalinas y que los cristales se aglomeran/agregan dejando huecos de mesoporosidad intercrystalina.

Los MOF-74 sintetizados fueron estudiados por microscopía electrónica de barrido para conocer la morfología de cada material (Figura 3).

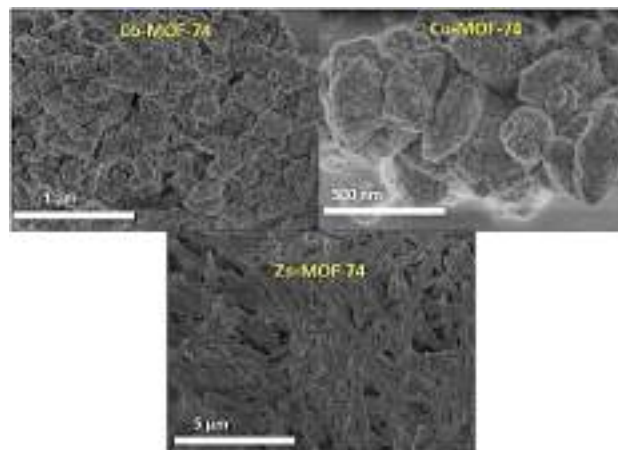
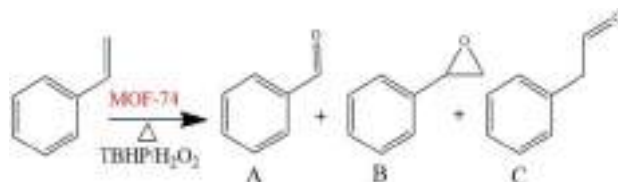


Figura 3. Imágenes SEM de M-MOF-74 sintetizados.

Mediante las imágenes de SEM se pueden observar que Co y Cu-MOF-74 presentan cristales esféricos y poco definidos con tamaños promedios de 43.4 y 35.7 nm, respectivamente, agrupados en partículas más grandes. En cuanto al Zn-MOF-74 sus cristales aislados son de forma de aguja muy definidos con una longitud de unas 2.5 μm y una anchura de 0.2 μm en promedio.

3.2 Oxidación catalítica de estireno a benzaldehído

Previamente a la evaluación catalítica de MOF-74, éstos se activaron para generar los sitios metálicos insaturados y expuestos, dentro de los poros del material, que fungirán como la parte activa del catalizador. Posteriormente se probó el Cu-MOF-74 como catalizador heterogéneo en la oxidación de estireno (Esquema 1).



Esquema 1. Reacción de oxidación de estireno. A = benzaldehído, B = óxido de estireno, C = fenilacetaldehído.

Basados en oxidantes utilizados anteriormente en esta reacción [15], se probaron H₂O₂ (50% agua) y TBHP en *n*-decano con Cu-MOF-74.

Después de 4 horas de reacción la conversión de estireno fue de 16.7 y 62 % para H₂O₂ y TBHP, respectivamente, evidenciando una baja actividad del MOF-74 con H₂O₂ que puede deberse a la competencia, por su polaridad, de las moléculas de agua con el oxidante por los sitios activos del catalizador. Debido a que en la oxidación de alquenos los MOFs con sitios metálicos insaturados forman un complejo con el oxidante previo a la reacción con la olefina [21], la interacción del oxidante con el MOF-74 es esencial para aumentar la conversión.

Posteriormente fue variada la temperatura de reacción, de 45 a 95 °C, con TBHP como oxidante, como se muestra en la Figura 4.

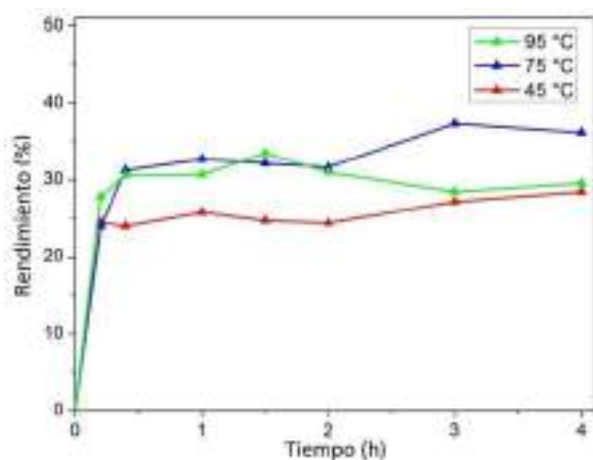


Figura 4. Cinética del rendimiento de benzaldehído a diferentes temperaturas.

La conversión de estireno, en función de la temperatura de reacción, al final de las 4 horas tiene en el siguiente orden 95 °C (63.7%) > 75 °C (62%) > 45 °C (29.5%), mientras que el rendimiento a benzaldehído es 75 °C (36%) > 95 °C (29.5%) > 45 °C (28.44%), destacando el mayor rendimiento (37.3%) a 75 °C en 3 horas. De esta manera, a pesar de que la conversión es ligeramente superior a alta temperatura, el rendimiento a benzaldehído es mejor que a 75 °C, lo que puede deberse a que la estabilidad del benzaldehído es menor a alta temperatura. Otro motivo podría ser una baja estabilidad de TBHP a temperaturas mayores a 75 °C [15]. También se observa un rendimiento a benzaldehído, para las temperaturas de 95 y 75 °C, muy cercano al máximo en las primeras 2 horas de reacción, incluso decae después de la primer hora y media a 95 °C pudiendo considerarse ese tiempo para optimizar la reacción a esa temperatura.

Considerando los datos anteriores se utilizó TBHP y una temperatura de 75 °C en los ensayos catalíticos de Co y Zn-MOF-74. En la Figura 5 se

muestra la comparación de los rendimientos de benzaldehído para cada catalizador utilizado.

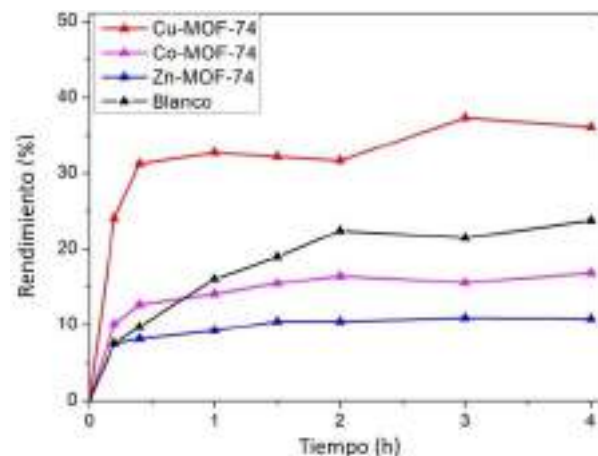


Figura 5. Cinética del rendimiento de benzaldehído con diferentes MOF-74.

Las conversiones de estireno después de 4 horas para el blanco, Co y Zn-MOF-74 son de 44, 43.1 y 21.7% respectivamente, demostrando que el Co no interfirió de manera significativa en la reacción e incluso el Zn-MOF-74 funciona como inhibidor presentando menos de la mitad de conversión que el blanco. El efecto inhibitor del Zn-MOF-74, en contraposición a la actividad dada por los M-MOF-74 con un M rédox, en reacciones de oxidación ya ha sido descrito [6]. En ese mismo estudio también se encontró al Cu-MOF-74 como el catalizador más activo de una serie de materiales M-MOF-74, lo que se explicó en base a su potencial rédox.

Como análisis final para conocer la estructura de los MOF-74 después de cada reacción, se estudiaron por DRXP sin lavados previos, y se compararon con los de antes de la reacción (Figura 6).

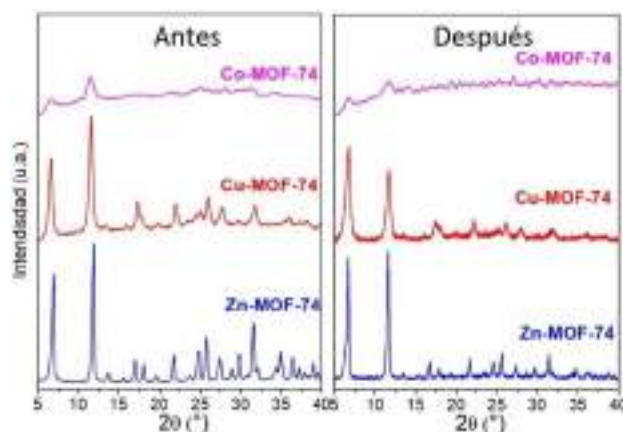


Figura 6. Comparación DRXP de los M-MOF-74 antes (izquierda) y después la reacción (derecha).

Los tres MOF-74 evaluados presentan, antes y después de la reacción, las mismas fases. Los tres patrones de difracción sufren una ligera disminución de intensidad lo que puede deberse a que aun contengan mezcla de reacción debido a que se sometieron al mismo proceso de lavado que los obtenidos directamente de síntesis, pensando en su uso inmediato en una nueva reacción. Interesantemente, Cu-MOF-74 no muestra lixiviación en contraste con la reacción de oxidación de ciclohexeno reportada por Ruano y colaboradores [6], estudio en el que se confirmó la transformación estructural de este material.

4. Conclusiones

Por primera vez, se han preparado los materiales Co, Cu y Zn-MOF-74 a 25 °C en metanol como único disolvente, y a temperatura ambiente, y sin necesidad de utilizar un agente desprotonante del ligando. Es especialmente interesante la preparación del Cu-MOF-74, cuya preparación en agua no se ha descrito, y que, como el Co-MOF-74, es de naturaleza nanocristalina. La actividad catalítica de estos materiales fue estudiada en la oxidación de estireno a benzaldehído. El catalizador de Cu fue el más activo y selectivo, seguido del de Co y finalmente el Zn-MOF-74, que presentó menor actividad que el blanco. Las condiciones óptimas para rendimiento de benzaldehído fueron: TBHP como oxidante, 75 °C, 3 horas y Cu-MOF-74 como catalizador. El catalizador conservó su estructura tras la reacción y no se detectó lixiviado.

5. Agradecimientos

Agradecemos al el CONACY por financiar mediante una beca de posgrado la parte experimental. Este trabajo ha sido parcialmente financiado por la AEI y los Fondos FEDER a través del proyecto MAT2016-77496-R. También a la Unidad de Apoyo del ICP, Conchi, Rosa y Javi por la ayuda en los análisis.

6. Referencias.

[1] F. Gandara, An. La Real Soc. Española Química 108 (2012) 190–196.
[2] A. Corma, H. García, F.X. Llabrés i Xamena, Chem. Rev. 110 (2010) 4606–4655.
[3] H.-C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi, Chem. Rev. 112 (2012) 673–674.
[4] M. Díaz-García, M. Sánchez-Sánchez, Microporous Mesoporous Mater. 190 (2014) 248–254.

[5] N.L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 1504–1518.
[6] D. Ruano, M. Díaz-García, A. Alfayate, M. Sánchez-Sánchez, ChemCatChem 7 (2015) 674–681.
[7] D.J. Tranchemontagne, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, Tetrahedron 64 (2008) 8553–8557.
[8] M. Sánchez-Sánchez, N. Getachew, K. Díaz, M. Díaz-García, Y. Chebude, I. Díaz, Green Chem. 17 (2015) 1500–1509.
[9] L. Garzón-Tovar, A. Carné-Sánchez, C. Carbonell, I. Imaz, D. Maspocho, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 20819–20826.
[10] F.P. Byrne, S. Jin, G. Paggiola, T.H.M. Petchey, J.H. Clark, T.J. Farmer, A.J. Hunt, C. Robert McElroy, J. Sherwood, Sustain. Chem. Process. 4 (2016) 7.
[11] H.F. Yao, Y. Yang, H. Liu, F.G. Xi, E.Q. Gao, J. Mol. Catal. A Chem. 394 (2014) 57–65.
[12] D.-A. Yang, H.-Y. Cho, J. Kim, S.-T. Yang, W.-S. Ahn, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 6465–6473.
[13] R. Marotta, I. Di Somma, D. Spasiano, R. Andreozzi, V. Caprio, Chem. Eng. J. 172 (2011) 243–249.
[14] V.R. Choudhary, D.K. Dumbre, Appl. Catal. A Gen. 375 (2010) 252–257.
[15] P. Cancino, V. Paredes-García, P. Aguirre, E. Spodine, Catal. Sci. Technol. 4 (2014) 2599–2607.
[16] H.F. Yao, Y. Yang, H. Liu, F.G. Xi, E.Q. Gao, J. Mol. Catal. A Chem. 394 (2014) 57–65.
[17] Y. Fu, L. Xu, H. Shen, H. Yang, F. Zhang, W. Zhu, M. Fan, Chem. Eng. J. 299 (2016) 135–141.
[18] M. Díaz-García, Á. Mayoral, I. Díaz, M. Sánchez-Sánchez, Cryst. Growth Des. 14 (2014) 2479–2487.
[19] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603–619.
[20] M.A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, Microporous Mesoporous Mater. 25 (1998) 59–74.
[21] A. Dhakshinamoorthy, A.M. Asiri, H. Garcia, Chem. - A Eur. J. 22 (2016) 8012–8024.

NANOCATALIZADORES DE Au SOPORTADOS EN OXIDOS MESOESTRUCTURADOS PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA DE 4-NITROFENOL CON NaBH₄

Cecilia C. Torres^a, Cristian H. Campos^b, Tatiana Bustamante^b, Barbara Pawelec^c

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

^b *Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 129, Casilla 160-C, Concepción, Chile.*

^c *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), Grupo de Energía y Química Sostenible (EQS), c/Marie Curie s/n Cantoblanco, Madrid (España).*

*E-mail: cecilia.torres@unab.cl

Resumen

En este trabajo se realizó la síntesis de nanopartículas de Au soportadas en nanotubos de óxido de aluminio y óxido de titanio modificados con (3-Aminopropil)trimetoxisilano (NTAlNH₂ y NTTiNH₂), para su uso como catalizadores en la reacción de reducción de 4-nitrofenol con NaBH₄ como agente reductor. Los catalizadores se prepararon al 0.5% en contenido del metal y se caracterizaron mediante las técnicas de DRX, TEM, FT-IR, entre otras, encontrándose la exitosa síntesis de las mesoestructuras y elevada dispersión del metal. Los diferentes catalizadores basados en NTs fueron activos y selectivos en la reacción de reducción del 4-nitrofenol, encontrándose para ambos una selectividad del 100% a 4-aminofenol ya que no se detectaron productos secundarios ni intermediarios de reacción. Los catalizadores se ajustaron a cinéticas de reacción de pseudo-primer orden con respecto al sustrato (4-NP), siendo el más activo el Au/NTTiNH₂ para todas las condiciones de estudio. A través del efecto de la temperatura se determinó que la energía de activación es mayor para los NTAlNH₂ y el estudio de reciclaje se realizó con el sistema, Au/NTTiNH₂, encontrándose que el sistema catalítico no se desactiva en 10 ciclos de reacción consecutivos.

Palabras clave: oro, nanocatalizadores, 4-nitrofenol, nanotubos de aluminio, nanotubos de titanio.

Abstract

In this work, Au nanoparticles supported in aluminum and titanium nanotubes modified with (3-Aminopropyl)trimethoxysilane (NTAlNH₂ and NTTiNH₂) were synthesized, for their use as catalysts in the reduction reaction of 4-nitrophenol with NaBH₄ as reducing agent. The catalysts were prepared at 0.5% in metal content and were characterized by different techniques DRX, TEM, FTIR, among others, revealing structured materials with high metal dispersion for both supports. The different systems supported in NTs were active and selective in the reduction reaction of 4-nitrophenol, finding for all a selectivity of 100% to 4-aminophenol since no secondary products or reaction intermediates were detected. The catalysts were adjusted to pseudo-first-order reaction kinetics with respect to the substrate (4-NP), with Au/NTTiNH₂ being the most active for all study conditions. The effect of the temperature show that the activation energy is higher for the NTAlNH₂ and the recycle study was carried out for the best system, Au/NTTiNH₂, finding that the catalytic system is not deactivated until 10 reaction cycles.

Keywords: gold, nanocatalyst, 4-nitrophenol, alumina nanotubes, titania nanotubes.

1. Introducción

La síntesis de compuestos de alto valor agregado mediante procesos catalíticos presenta ventajas por sobre otras formas tradicionales de preparación, es por esta razón que la industria de química fina se ha centrado en la aplicación de estas rutas sintéticas catalíticas para obtener este tipo de productos. Para esto el diseño de nuevos catalizadores es fundamental, ya que las características intrínsecas del sistema catalítico deben ser evaluadas al estudiar una reacción en particular. Específicamente para la obtención de aminas aromáticas mediante la reducción de nitroarenos requiere un sistema altamente disperso y un metal que incremente significativamente la reactividad por el grupo $-\text{NO}_2$, por sobre otros grupos funcionales que pueda poseer la molécula de interés [1, 2]. Estas reacciones presentan un complejo mecanismo de reacción en etapas consecutivas, en donde la presencia de intermediarios (N-(aril)-hidroxilaminas, nitroarenos y posibles productos de condensación son una desventaja al momento de optimizar la obtención de la amina aromática.

Dentro de los metales mayormente utilizados como fase activa para la reducción de nitrocompuestos, los metales nobles son los más utilizados debido a su gran actividad en reacciones de óxido-reducción. El Au específicamente, ha sido un referente ya que sus propiedades en estado nanométrico (<15 nm), hacen que a escala nano, su reactividad se incremente.

Sin embargo, la obtención de nanopartículas de Au soportadas se presenta como un desafío ya que presentan una alta tendencia a aglomerarse, debido a su alta energía superficial. Para evitar estos fenómenos se han explorado distintas metodologías de síntesis. Haruta et al. y Zanella et al. [3] desarrollaron métodos de deposición-precipitación para obtener Au altamente disperso. En conjunto la estabilización de las NPs de Au también estaría asociada al tipo de soporte utilizado. Para evitar estos inconvenientes métodos de estabilización han sido estudiados, entre los cuales se encuentra el uso de agentes orgánicos que permiten una elevada dispersión, evitan la agregación y floculación y a la vez actúan como agentes controladores del crecimiento [4]. Hoy en día se conocen una gran variedad de estabilizantes, tales como moléculas orgánicas de baja masa molar que actúan como ligandos estabilizantes, polímeros funcionales, tensioactivos, entre otros [5]. Los silanos son moléculas orgánicas que se utilizan como agentes

de acople o como modificadores de superficie que permiten la incorporación de moléculas orgánicas sobre un material de naturaleza insoluble como los óxidos inorgánicos, carbones, entre otros. Estos grupos reaccionan con los grupos hidroxilos superficiales dejando una cadena libre que puede interactuar con metales, estabilizándolos y controlando su crecimiento debido a la diversa naturaleza química que pueden poseer los grupos terminales.

En relación a los soportes, los materiales nanoestructurados con morfología nanotubular han demostrado ser excelentes plataformas para ser empleadas como soportes de fases activas. Esto se debe a que han demostrado una mayor optimización mediante el atrapamiento físico de la fase activa en el interior de la cavidad del soporte (efecto de confinamiento) [6, 7]. Entre los nanomateriales de óxidos de metal, los nanotubos de titanía (NTTi) y nanotubos de aluminio (NTAl) son candidatos excepcionales para aplicaciones catalíticas debido a su alta estabilidad química, gran superficie específica, propiedades ecológicas y alta funcionalidad superficial [8, 9].

En conjunto con las características de los nanotubos y los agentes de acople, este trabajo aborda la síntesis de soportes modificados con un agente de acople que sea capaz de producir NPs de Au altamente dispersas en la superficie de los materiales. Los sistemas propuestos se estudiaron como catalizadores para la reacción de reducción en fase líquida de 4-nitrofenol, como sustrato test, empleando NaBH_4 como agente reductor.

2. Experimental

2.1. Síntesis nanotubos de aluminio y titanio

Mediante síntesis hidrotermal se obtuvieron los NTAl y NTTi [10, 11]. Para esto 18.00 g of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 1.86 g de ácido canforsulfónico se disolvieron en 50 mL de H_2O desionizada bajo agitación constante. Una solución acuosa de amoníaco se agregó para ajustar a pH 5.4. Luego de 10 minutos de agitación la mezcla se transfirió a una autoclave de acero inoxidable y se mantuvo a 160°C por 24 h. Una vez frío el sólido se filtró y lavó 3 veces con etanol y se secó a temperatura ambiente. El producto blanco se sometió a un tratamiento térmico desde temperatura ambiente a 550°C a una velocidad de calentamiento de $1.0^\circ\text{C min}^{-1}$ en flujo de aire dinámico ($80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Para la síntesis de NTTi, se dispersaron 2.5 g de las nanopartículas de TiO_2 -anatasa en 125 ml de $10.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH. La mezcla se colocó en un reactor hidrotermal a 110°C durante 24 h con agitación constante. El sólido resultante se lavó con agua desionizada y se puso en contacto con

una solución de 0.10 mol.L⁻¹ de HNO₃ durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla se lavó, se filtró con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente durante la noche y luego a 100 °C durante 12 h.

2.2. Modificación de nanotubos

Para este propósito, 1.0 g de los NTs se dispersó en 50 ml de tolueno seco por 30 minutos en un baño ultrasonido. A continuación, se agregaron 1.0 g (4.5 mmol) de (3-Aminopropil)trimetoxisilano (APTMS), y la mezcla se colocó a reflujo durante 24 h. Los NTs modificados se filtraron y lavaron con tolueno y acetona y se secaron a 50 °C durante 24 h a vacío.

2.3. Preparación de Catalizadores

Los sistemas catalíticos fueron preparados utilizando la siguiente metodología, esto consistió en dispersar una cantidad del soporte (NTAl o NTTi) en 10.0 mL de H₂O desionizada y contactar durante 2 h la cantidad adecuada de precursor metálico, ácido cloro áurico (HAuCl₄) para obtener contenidos de Au de 0.5% en metal. Una vez finalizado este procedimiento el sólido resultante se centrifugo y lavo 3 veces con H₂O desionizada, posteriormente se redispersó en 10.0 mL de H₂O desionizada y se le agregó una solución fresca de NaBH₄ (0.200 g en 10.0 mL) en agitación constante durante 10 minutos. Instantáneamente se observó un cambio de coloración desde amarillo pálido a tonos violeta. Finalmente, los sólidos se centrifugaron y lavaron 5 veces con H₂O desionizada y secaron a 80 °C a vacío durante la noche.

2.2. Caracterización

La caracterización de los sistemas se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas: difracción de rayos X (XRD), isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (DR-UV-vis).

2.3. Actividad Catalítica en Fase Líquida

El estudio catalítico se realizó en un reactor de vidrio con agitación mecánica y control de temperatura para la reacción de reducción del 4-nitrofenol (4-NP). Para esto en el sistema de reacción se agregó la solución del sustrato, 4-NP (0.05 mol.L⁻¹, 4.0 mL), una solución fresca de NaBH₄ (1.05 mol.L⁻¹, 20.0 mL) y una masa de catalizador de 0.015 g para todos los test catalíticos en agitación constante y un volumen final de 400 mL. Se estudió la velocidad de

agitación mecánica del sistema de reacción en función de la actividad catalítica y establecer condiciones operacionales óptimas. Para los estudios cinéticos se estudiaron temperatura en el rango de 278- 308 K y los estudios de reciclo se realizaron con el mejor sistema catalítico bajo las mismas condiciones experimentales. La cuantificación de los resultados se realizó utilizando la absorbancia de la muestra debido a que existe una relación directamente lineal con la concentración de 4-NP. La relación entre la absorbancia a tiempo 0 (A₀) frente a absorbancia a diferentes tiempos (A_t) es equivalente la relación de concentraciones (C₀/C_t). Para confirmar la composición final de la mezcla de reacción se tomó una alícuota de 5 mL de mezcla de reacción la que se acidificó hasta pH =7 y se realizó la extracción por solvente empleando acetato (5 mL) de etilo como extractante. La fase orgánica se separó se cuantificó empleando cromatografía de gases acoplado a detector de masas (Perkin Elmer GCMS-SQ8T).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

La caracterización inicial de los nanotubos se realizó mediante isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C, que mostraron un perfil tipo IV típico de acuerdo con la clasificación IUPAC correspondiente a un material mesoporoso con poros cilíndricos. El ciclo de histéresis reveló la existencia de poros grandes que no se están llenando e intermedios mesoporosos de los tipos H1 y H3. La S_{BET} fue de 313 m².g⁻¹ y 188 m².g⁻¹ para los NTTi y NTAl respectivamente. A través del método BJH se determinaron diámetros de poro de 10.2 nm y 14.0 nm para los NTTi y NTAl respectivamente.

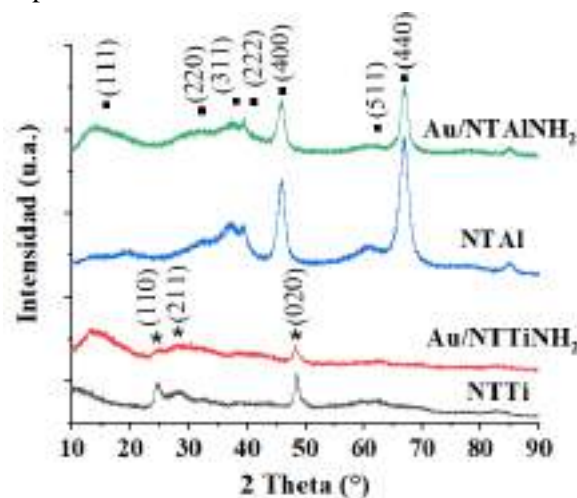


Figura 1. Patrones de difracción para los catalizadores y soportes.

Mediante difracción de rayos X es posible observar planos de difracción de la fase trititanato para los NTTi y de la fase γ -Al₂O₃ característica para el NTAI. Con respecto a la fase metálica esta no se evidencia en los difractogramas, lo que puede deberse a tamaños de cristal metálico menor a 5 nm (**Figura 1**).

Los espectros de FTIR mostraron bandas características para los NTAI a 582 y 802 cm⁻¹ asociados a la vibración del enlace Al-O y dos bandas de absorción alrededor de 1073 and 1147 cm⁻¹ atribuidas ν_{sym} Al-O-H y ν_{asym} Al-O-H. A 960 cm⁻¹ se observa Al-O-Si confirmando la asociación covalente del agente modificador y los NTs. Centrada a 3500 cm⁻¹ se encontró la banda de los grupos -OH superficiales y a 1550 cm⁻¹ la banda de grupos -NH₂ primarios del APTMS tanto para los nanotubos de aluminio como para los de titanio. A 1634 cm⁻¹ se observó la flexión del OH y a 470 y 650 cm⁻¹ el enlace Ti-O.

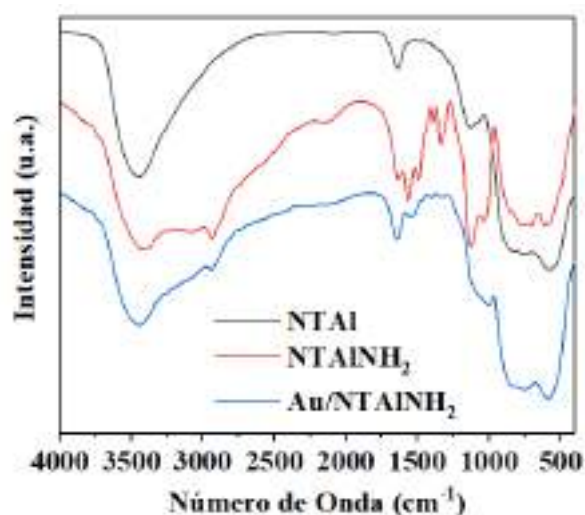


Figura 2. Espectros de infrarrojo para el sistema sintetizado en nanotubos de aluminio.

La morfología de los sistemas mesoestructuras y catalizadores fue confirmada por TEM, mostrando una estructura tubular bien definida para ambos materiales con una longitud promedio de 57 nm y un diámetro externo de 8.5 nm para los NTiO₂ y longitud promedio de 81 nm y un diámetro externo de 13 nm para los NTAI (**Figura 3**). La morfología de las NPs de Au probó ser de forma esférica y distribuida dentro de la estructura tubular y en la superficie externa de las NTs. Se determinaron los tamaños promedio de partícula y se determinó una dispersión cercana al 40 % para ambos sistemas catalíticos. Estos resultados se correlacionan con los analizados por DRX ya que los tamaños de partícula para ambos sistemas se centran en 2.5 nm. Estas características indican que la modificación superficial de los nanotubos permite mejorar la dispersión y controlar el

tamaño de la fase metálica evitando la aglomeración de estas. No se detectaron restos de nanopartículas de TiO₂ ni del precursor de aluminio en la micrografía.

A través de DRS-UV se observó a 550 nm el plasmon de Au metálico [12-14], indicando que las nanopartículas de oro son mayoritariamente de forma esféricas, correlacionando así lo demostrado por TEM.

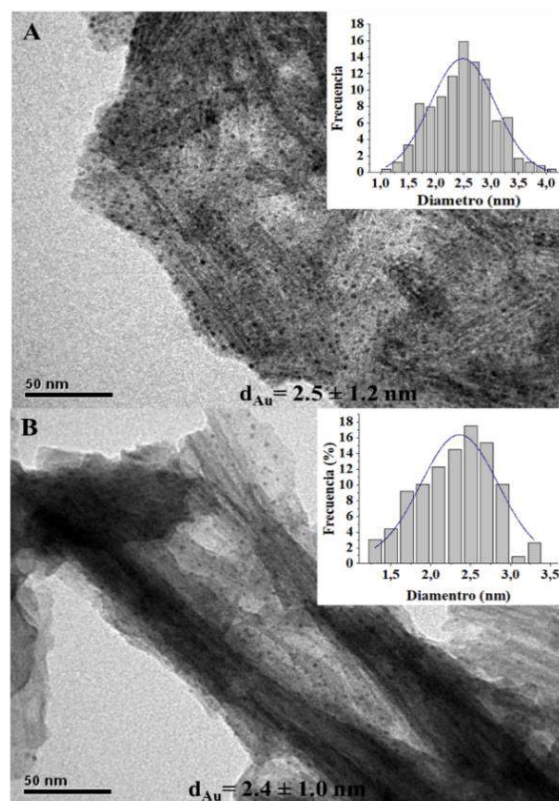


Figura 3. Micrografías de TEM para (A) Au/NTAINH₂ y (B) Au/NTTiNH₂.

3.2. Actividad Catalítica

El primer análisis que se realizó para estudiar la reacción de reducción de 4-NP, fue la velocidad de agitación del sistema mecánico. Para esto se estudiaron diferentes velocidades (200 – 800 rpm) en función de la actividad del sistema. Se determinó que la velocidad de agitación es primordial para este sistema mecánico, ya que a medida que la velocidad de agitación aumenta se favorece la descomposición del NaBH₄, siendo esta tan rápida que interrumpe la transformación de 4-NP a 4-AP. En la **figura 4** se muestra la conversión de 4-NP en función del tiempo a 800 rpm para Au/NTTiNH₂.

Se puede observar que la conversión del sustrato llega a un plato a aproximadamente a 50 minutos de reacción y 35 % de conversión, manteniéndose por 150 minutos hasta que al minuto 200 se le incorporó NaBH₄ fresco. La adición del agente reductor reactiva la conversión del nitroareno

hasta nuevamente alcanzar un plato. Mediante este análisis se determinó que la velocidad de agitación óptima para el sistema de reacción es 400 rpm.

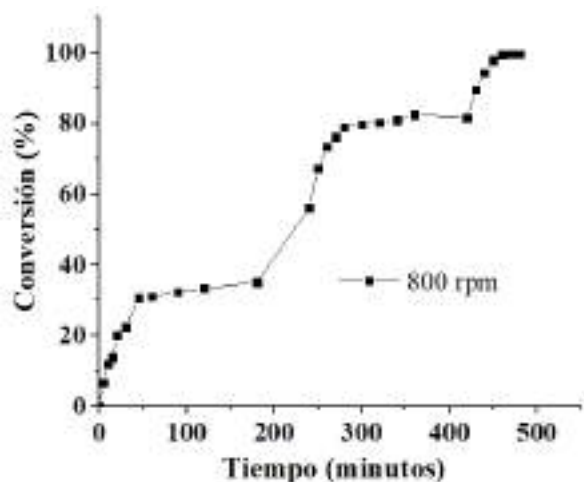


Figura 4. Conversión en función del tiempo para Au/NTTiNH₂.

Los sistemas catalíticos fueron estudiados en la reacción de reducción de 4-NP con NaBH₄. Para la reacción se siguió la banda de absorción del compuesto en agua a 398 nm. Todos los sistemas catalíticos preparados fueron activos en la reacción de reducción del 4-NP (**Figura 5**). Ambos catalizadores, mostraron cinéticas que se ajustan a un modelo de pseudo-primer orden con respecto al consumo del sustrato para el estudio de la actividad catalítica, el efecto de la temperatura y los reciclos para el mejor sistema.

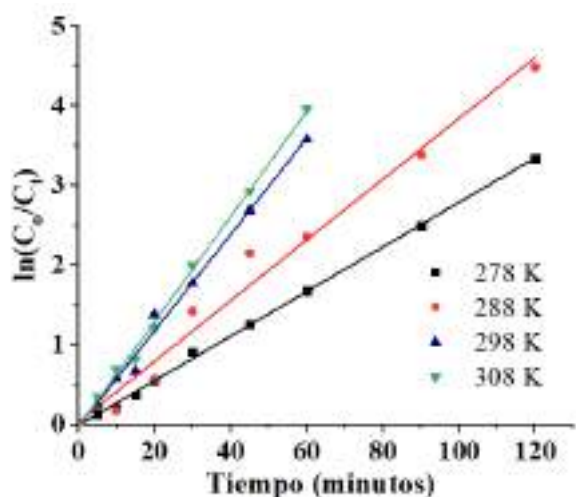


Figura 5. Ajuste cinético de primer orden para los catalizadores metálicos

En la tabla N°1 se resumen las constantes de velocidad para los sistemas a diferentes temperaturas, puede observarse que el sistema soportado en NTTiNH₂ presenta una mejor actividad a las condiciones de reacción. Esto

podría deberse a la elevada interacción entre el soporte y las propiedades electrónicas que este material le confiere a la fase metálica.

De acuerdo con la literatura, un aumento de la actividad al aumentar la temperatura de 278 K a 308 K fue observado. Según el análisis se determinó la energía de activación aparente (E_a), calculada a partir de la pendiente del diagrama de Arrhenius para ambos sistemas siendo esta 21.7 kJ·mol⁻¹ y 50.5 kJ·mol⁻¹ para los catalizadores Au/NTTiNH₂ y Au/NTAINH₂ respectivamente.

Tabla 1. Constantes cinéticas a diferentes temperaturas para Au/NTAINH₂ y Au/NTTiNH₂.

| Temperatura (K) | k_{app} (min ⁻¹) | |
|-----------------|--------------------------------|---------------------|
| | NTAINH ₂ | NTTiNH ₂ |
| 278 | 0.005 | 0.028 |
| 288 | 0.016 | 0.038 |
| 298 | 0.026 | 0.060 |
| 308 | 0.042 | 0.066 |

El catalizador de Au/NTTiNH₂ se seleccionó para este estudio de reciclo, debido a la mejor eficiencia y estabilidad operativa en la reacción de reducción. Este sistema se estudió durante 10 ciclos consecutivos de reacción sin presentar pérdida de actividad (**Figura 6**). Con respecto a la selectividad este sistema mantuvo favorecida la formación de 4-aminofenol.

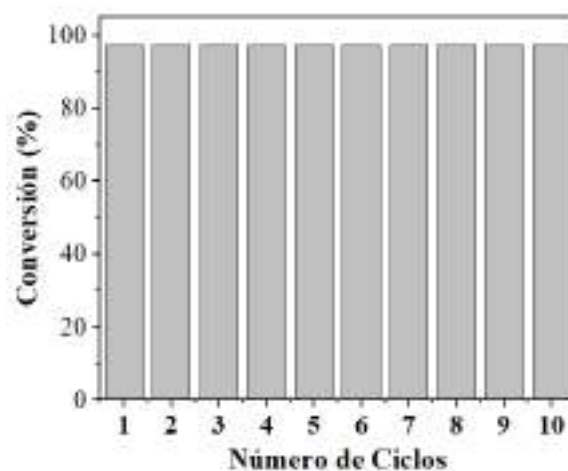


Figura 6. Conversión en función del número de ciclos para Au/NTTiNH₂.

4. Conclusiones

En este trabajo se prepararon exitosamente mediante síntesis hidrotermal NTTi y NTAI modificados superficialmente con APTMS y se emplearon como soportes de catalizadores de Au. Mediante la caracterización de los catalizadores se demostró que el soporte modificado, logró estabilizar exitosamente las dispersiones de Au obteniéndose bajos tamaños de partícula de forma

esférica. Los catalizadores fueron activos y selectivos para la reacción de reducción de 4-nitrofenol en fase líquida a temperatura ambiente. Se encontraron cinéticas de pseudo primer orden con respecto al reactivo en todos los casos. Solo se encontró 4-aminofenol, sin la presencia de intermediarios de reacción ni productos secundarios. Se determinaron las energías de activación aparente encontrándose una menor energía para el catalizador soportado en NTTi. Para el análisis de reciclaje se utilizó el mejor catalizador, Au/NTTiNH₂, este demostró mantener su eficiencia catalítica hasta 10 ciclos consecutivos de reacción sin pérdida significativa de actividad ni selectividad.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a proyecto FONDECYT 11160468, 11170095, PAI79170027 y proyecto DIUC-VRID 217.022.028-OIN. Tatiana M. Bustamante agradece a Universidad de Concepción por beca.

6. Referencias

- [1] C.C. Torres, J.B. Alderete, G. Pecchi, C.H. Campos, P. Reyes, B. Pawelec, E.G. Vaschetto, G.A. Eimer, *Appl. Catal. A: Gen.*, 517 (2016) 110-119.
- [2] F. Cárdenas-Lizana, D. Lamey, N. Perret, S. Gómez-Quero, L. Kiwi-Minsker, M.A. Keane, *Catal. Commun.*, 21 (2012) 46-51.
- [3] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 7634-7642.
- [4] N.V. Suramwar, S.R. Thakare, N.T. Khaty, *Arab. J. Chem.*, (2016).
- [5] E.K. Baygazieva, N.N. Yesmurzayeva, G.S. Tatykhanova, G.A. Mun, V.V. Khutoryanskiy, S.E. Kudaibergenov, *International Journal of Biology and Chemistry*, 7 (2014) 14-23.
- [6] W. Chen, Z. Fan, X. Pan, X. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 9414-9419.
- [7] Y. Duan, M. Zheng, D. Li, D. Deng, C. Wu, Y. Yang, *RSC Advances*, 7 (2017) 3443-3449.
- [8] T. Wang, J. Wei, H. Shi, M. Zhou, Y. Zhang, Q. Chen, Z. Zhang, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 86 (2017) 103-110.
- [9] G. Zhang, H. Miao, X. Hu, J. Mu, X. Liu, T. Han, J. Fan, E. Liu, Y. Yin, J. Wan, *Appl. Surf. Sci.*, 391, Part B (2017) 345-352.
- [10] C.H. Campos, C.F. Díaz, J.L. Guzmán, J.B. Alderete, C.C. Torres, V.A. Jiménez, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217 (2016) 1712-1722.
- [11] C.C. Torres, C.H. Campos, C. Díaz, V.A. Jiménez, F. Vidal, L. Guzmán, J.B. Alderete, *Materials Science and Engineering: C*, 65 (2016) 164-171.
- [12] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* John Wiley, New York, (1983).
- [13] M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation* Academic Press, New York, (1969).
- [14] R. Fenger, E. Fertitta, H. Kirmse, A.F. Thunemann, K. Rademann, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 9343-9349.

ESTUDO DAS CONDIÇÕES CATALÍTICAS PARA A OBTENÇÃO DE ÉSTERES BORÔNICOS NA PRESENÇA DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Lorena C.L.L.F. Silva^a, Vinícius A. Neves^a, Rafael S.F. Silva^b, Luiz F.B. Malta^{a*}, Jaqueline D. Senra^{a,c}

^a *Laboratório de Química Supramolecular e de Sólidos, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil*

^b *Instituto Federal do Rio de Janeiro, Campus Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil*

^c *Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil*

*E-mail: luizmalta77@gmail.com

Resumo

Derivados orgânicos de boro, tais como ácidos e ésteres borônicos, constituem-se como importantes precursores para aplicações diversas nas áreas de saúde, energia e meio-ambiente. Diversos métodos catalíticos de síntese são descritos na literatura, entretanto com o uso de ligantes caros e estruturalmente complexos. No presente estudo, demonstram-se alguns resultados metodológicos preliminares visando a síntese de ésteres borônicos a partir de um sistema heterogêneo constituído de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) de Cu/Al. O HDL de Cu/Al foi obtido de acordo com o método da co-precipitação e caracterizado por difração de raios X, FTIR e TGA. Os testes catalíticos preliminares sugerem um efeito sinérgico entre cobre e paládio e indicam que o presente sistema catalítico pode ser uma alternativa ao uso de complexos de Pd-fosfina, os quais apresentam custo e toxicidade elevados.

Palavras chave: ésteres borônicos, borilação, hidróxidos duplos lamelares, Suzuki-Miyaura, paládio.

Abstract

Organic derivatives of boron such as boronic esters and acids are important precursors for a wide range of environmental, energy and health applications. Several catalytic methods for their synthesis are reported even though with the use of toxic and structurally complex ligands. Herein, we demonstrate preliminary studies envisaging the synthesis of boronic esters from a catalytic system based on Cu/Al layered double hydroxides (LDH). The Cu/Al LDH was prepared according to the co-precipitation method and characterized by XRD, FTIR and TGA. Preliminary catalytic results suggests a synergic effect between copper and palladium. Additionally, the present catalytic system can be an alternative to the use to Pd phosphine complexes which are toxic and expensive.

Keywords: boronic esters, borylation, layered double hydroxides, Suzuki-Miyaura, palladium.

1. Introdução

A química dos compostos de boro tem recebido grande atenção nos últimos tempos em virtude da importância desses compostos em aplicações analíticas [1], tecnológicas [2] e, mais recentemente, na área medicinal [3]. Em particular, compostos de baixo peso molecular contendo ácidos borônicos (e seus derivados) como substituintes tem desempenhado importante papel na obtenção de novos materiais híbridos, sensores e moléculas orgânicas complexas.

Do ponto de vista sintético, a obtenção de ácidos e ésteres borônicos em altos rendimentos ainda representa um desafio. Em geral, as reações clássicas envolvendo a formação de organometálicos (ex: arilmagnésio ou arillítio) seguida da reação com um éster borato, em baixas temperaturas, tem sido substituídas por protocolos catalíticos [4]. Algumas vantagens envolvem o emprego de condições ambientes, uso de solventes hidratados assim como a possibilidade de reuso do catalisador. Tendo em vista que muitas etapas propostas para a síntese catalítica de ácidos/ésteres borônicos envolvem uma sequência de adição oxidativa/ eliminação redutiva, diversos sistemas semi-homogêneos/ heterogêneos são descritos a partir do emprego de metais nobres (ex: Pd, Ir) como catalisadores [5]. No entanto, o uso de concentrações relativamente altas pode limitar algumas aplicações em maior escala. Uma das alternativas consiste no uso de sistemas bimetalicos, geralmente com o segundo metal pertencente a primeira série de transição e em maior quantidade, o que pode permitir maior eficiência nos rendimentos e menor custo agregado. Recentemente, o emprego de sistemas com Cu(I)/ Cu(II) demonstrou potencial para reações de borilação na presença de Pd(Ph₃)₄ [6]. Hidróxidos duplos lamelares (HDLs), argilas também conhecidas como hidrotalcitas, são sólidos utilizados principalmente como trocadores aniônicos, retardantes de chama, catalisadores e suportes para nanopartículas metálicas [7]. Sua estrutura se baseia em lamelas cristalinas de hidróxido de metais bi e trivalentes e espaços interlamelares contendo ânions (Figura 1). Com base na facilidade de ajuste de sua composição metálica, bem como no baixo custo, nesse trabalho demonstra-se a síntese e a caracterização de HDLs de Cu/Al e os resultados catalíticos preliminares em uma reação de borilação modelo envolvendo um haleto de arila e o bis(pinacolato)diboro. Como objetivos complementares, pretendeu-se avaliar a influência da adição de Pd(II) no meio reacional, bem como a natureza da fonte de Pd.

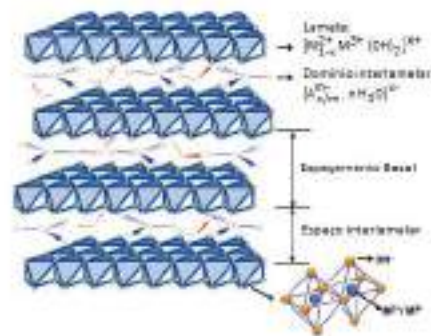


Figura 1. Representação esquemática dos HDLs.

2. Experimental

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram adquiridos comercialmente e utilizados sem tratamento prévio.

Os materiais foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR), difratometria de raios X e análise termogravimétrica (TGA). Os espectros no infravermelho foram obtidos por espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier Nicolet Magna-IR 760 com 16 acumulações e 4 cm⁻¹ de resolução na região de 4000-400 cm⁻¹. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr na proporção 10:1 em massa entre sal e amostra.

Os difratogramas de raios X de pó foram obtidos com um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com gerador de raios X de alta frequência (3kW), tubo de raios X de Cu ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), foco normal (2kW), goniômetro Universal Theta-2Theta com raio de 185 mm, fendas fixas e Filtro K β de Ni, com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. As amostras foram analisadas auto-suportadas em porta-amostras de vidro. Foram utilizadas as faixas de 5° < 2 θ < 80°, com passo de 0,05° e tempo por passo de 1 seg.

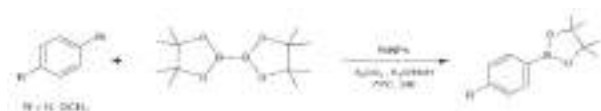
As curvas termogravimétricas foram obtidas em um analisador da SHIMADZU, modelo DTG-60, aquecendo-se entre 10-15 mg da amostra em intervalos de temperatura definidos com velocidade de aquecimento de 5°C min⁻¹, sob fluxo de 50 ml·min⁻¹ de argônio ou ar sintético.

Todos os produtos foram caracterizados através da técnica de ressonância magnética nuclear de ¹H e de ¹³C. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker 400 MHz para ¹H, com sonda dual para tubo de 5 mm de diâmetro. As amostras foram preparadas em tubos de vidro com cerca de 10 mg de mistura reacional bruta, em 0,6 mL de CDCl₃.

2.1. Síntese do hidróxido duplo lamelar de Cu/Al [7]

Foram preparadas três soluções: solução (1) 40 mL de solução aquosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,009 mol; 2,174 g) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,003 mol; 1,125 g); solução (2) 40 mL de solução de NaOH (0,50 mol·L⁻¹) e Na_2CO_3 (0,15 mol·L⁻¹); e solução (3) 40 mL de solução de NaOH 1x10⁻⁶ mol·L⁻¹, pH = 8. Em um balão de vidro de três bocas de 250 mL, posicionou-se a solução 3 e, em dois funis de adição, as soluções 1 e 2. Em seguida, adicionou-se, simultaneamente, as soluções 1 e 2 à 3, sob agitação magnética, com fluxo contínuo e pareado, mantendo-se o pH aproximadamente 8. Ao longo do processo houve a formação do gel azul de HDL, que, após o término da adição, foi isolado por filtração comum, em papel de filtro, e seco sobre a estufa a 150°.

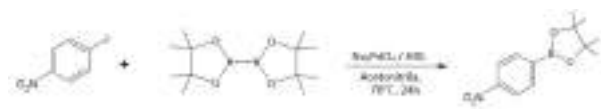
2.2 Síntese de ésteres borônicos empregando nanopartículas de paládio [8]



Esquema 1: Reação preliminar.

Inicialmente preparou-se uma solução de Na_2PdCl_4 0,005 mol·L⁻¹ em água e adicionou-se 1 mL da solução a um balão de 10 mL, ao qual adicionou-se 69 mg de β - ciclodextrina. O sistema foi mantido a 70°C por 1h, sob agitação magnética. Após, adicionou-se ao balão 0,375 mmol de K_2CO_3 , 0,25 mmol de bis(pinacolato)diboro, 0,25 mmol de 4-bromoanisol e 1 mL de etanol e 1 mL de H_2O ou 2 mL de acetonitrila. O sistema foi mantido em refluxo por 24h, sendo o isolamento posteriormente realizado por extração líquido-líquido com diclorometano e solução saturada de NaCl . Posteriormente, adicionou-se sulfato de sódio anidro à fase orgânica e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida.

2.3 Síntese dos ésteres borônicos empregando $\text{Na}_2\text{PdCl}_4/\text{HDL}$



Esquema 3: Reação modelo.

Em um frasco reacional de 5 mL adicionou-se 0,9 mmol de bis(pinacolato)diboro, 0,6 mmol de 1-

iodo-4-nitrobenzeno, 2 mL de solvente e 0,15 mmol de HDL impregnado com Na_2PdCl_4 ou 0,15 mmol de HDL e 2 mL de solução de Na_2PdCl_4 0,005 mol·L⁻¹. Nesse último caso, variou-se o percentual de paládio de 2% a 0,5%. Adicionalmente, as quantidades de HDL de Cu/Al foram adicionadas com base no percentual de cobre presente na matriz (3,75 - 30%). Em todos os casos, os sistemas foram mantidos a 70°C por 24h, sob agitação magnética. O isolamento foi realizado como descrito no sub-item 2.4.

3. Resultados e discussão

3.1. Síntese e caracterização do HDL de Cu/Al

A síntese do HDL de Cu/Al, obtido através do método da co-precipitação, permitiu a obtenção de um sólido esverdeado (Figura 2).



Figura 2. HDL Cu/Al coprecipitado.

Os resultados da caracterização do HDL coprecipitado estão descritos pelas Figuras 3, 4 e 5.

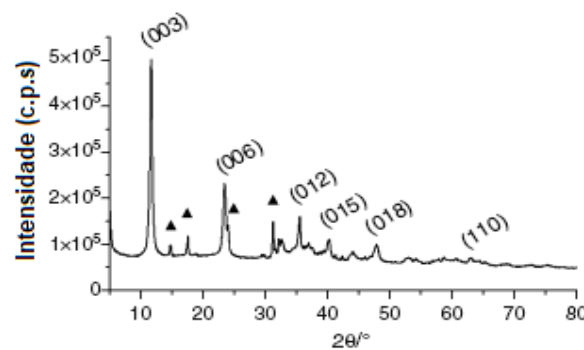


Figura 3. Difratoograma de raios X de pó do hidróxido duplo lamelar. (▲) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

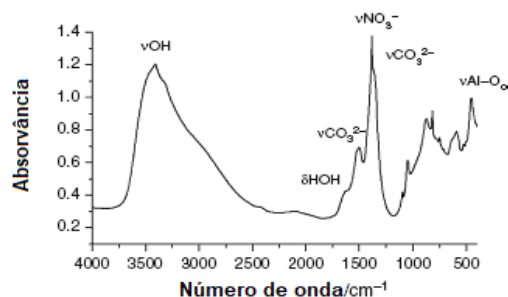


Figura 4. Espectro de FTIR.

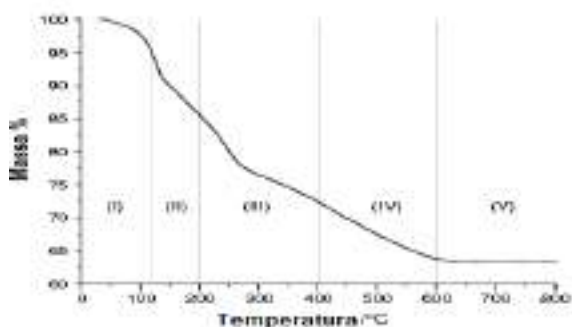


Figura 5. Curva de TGA.

Através da difratometria de raios X da amostra de HDL (Figura 3) foi possível identificar a fase de HDL, segundo a comparação com perfis de difração da literatura [9], relativa aos picos $2\theta = 11,6^\circ, 23,5^\circ, 35,5^\circ, 40,2^\circ, 47,8^\circ$ e $63,0^\circ$, indexados com seus índices de Miller na figura. Também identificou-se uma segunda fase presente na amostra, sendo esta de $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, malaquita, identificada conforme comparação com entrada 561579 do banco de dados *Crystmet*, relativa aos picos $2\theta = 14,8^\circ, 17,5^\circ, 24,0^\circ$ e $31,3^\circ$.

Analisando o espectro de FTIR (Figura 4) observou-se, principalmente, bandas de: estiramento (ν) O-H em 3410 cm^{-1} , relativa as hidroxilas do material e de água de hidratação; deformação angular (δ) H-O-H, em 1631 cm^{-1} , da água interlamelar e de hidratação; estiramento C-O assimétrico de carbonato interlamelar, em 1355 e 1504 cm^{-1} , sendo esta última de CO_3^{2-} de menor simetria; estiramento N-O assimétrico de nitrato interlamelar, em 1384 cm^{-1} ; e estiramento Al-O em ambiente octaédrico, em 451 cm^{-1} , sendo todas as bandas comparadas com a literatura [10]. Assim, foi possível verificar a presença de carbonato e nitrato no espaço interlamelar.

A partir das análises de TGA (Figura 5) foram definidas cinco faixas de atividade térmica. Na faixa (I) observou-se perda de água superficial e interlamelar. Da faixa (II) à faixa (IV) houve descarbonatação e desidroxilação, havendo perda de água estrutural. Na faixa (V), observou-se o resíduo final da calcinação, sendo este composto constituído, principalmente, por óxido de cobre e espinelio, um óxido misto de cobre e alumínio. Através da curva de TGA também foi possível determinar que a temperatura limite de colapso do HDL foi de 120°C . Portanto, esta é a temperatura limite para se beneficiar da estrutura lamelar do material.

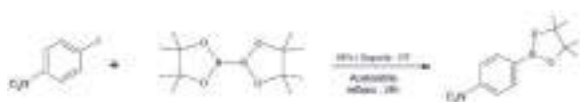
3.2 Síntese de ésteres borônicos empregando o HDL de Cu/Al como catalisador

Tendo a reação entre o bis(pinacolato)diboro e o 4-nitroiodobenzeno como modelo, inicialmente avaliou-se o sistema catalítico constituído unicamente pelo HDL Cu/Al. De acordo com os resultados, verificou-se que a matriz lamelar não foi capaz de catalisar a reação, apesar da presença de Cu(II) (Tabela 1, entrada 1). Nesse caso, um rendimento de 98% (Tabela 1, entrada 2) foi observado na presença de 2% de Pd(II) com o uso de acetonitrila como solvente. Tendo em vista que o HDL de Cu/Al é um trocador aniônico, testou-se também o material obtido a partir da intercalação de PdCl_4^{2-} . Com surpresa, o rendimento foi significativamente inferior (Tabela 1, entrada 3), possivelmente ocasionado pela menor disponibilidade do paládio para atuação no ciclo catalítico, uma vez que o mesmo encontra-se impregnado na estrutura do HDL. A caracterização desse material intercalado ainda encontra-se em andamento.

Como é provável que espécies de cobre participem da reação, variou-se o percentual de cobre de 30 a 3,75 % (Tabela 1, entradas 4-6), a fim de verificar o efeito no rendimento. Observou-se que a taxa de conversão foi diretamente proporcional ao percentual de cobre presente no meio, o que infere a dependência que o sistema catalítico tem em relação ao cobre. De acordo com os resultados, 30% de cobre mostrou ser o percentual mais adequado para uma alta taxa de conversão.

A fim de verificar o solvente mais adequado ao sistema, testou-se três solventes diferentes. Analisando os resultados descritos na Tabela 1 (entradas 7 e 8), observou-se que o solvente que apresentou maior adequação ao sistema foi acetonitrila, no qual o resultado foi satisfatório, apresentando uma elevada taxa de conversão. Nos demais solventes, não houve conversão significativa.

Tabela 1. Avaliação preliminar do sistema catalítico constituído de HDL Cu/Al.



| E | Sistema | % Cu | Rendimento |
|---|---|------|------------|
| 1 | HDL | 30 | < 5% |
| 2 | Na ₂ PdCl ₄ /HDL | 30 | 98 % |
| 3 | Na ₂ PdCl ₄ /HDL ^a | 30 | 35% |
| 4 | Na ₂ PdCl ₄ /HDL | 15 | 54 % |
| 5 | Na ₂ PdCl ₄ /HDL | 7,5 | 42 % |
| 6 | Na ₂ PdCl ₄ /HDL | 3,75 | 26 % |
| 7 | Na ₂ PdCl ₄ /HDL ^b | 30 | < 10% |
| 8 | Na ₂ PdCl ₄ /HDL ^c | 30 | < 10% |

^aHDL impregnado com Na₂PdCl₄ ^b Uso de THF ^c Uso de dioxana.

Com o intuito de verificar a influência do % Pd (II), os testes foram realizados com a adição de percentuais específicos do precursor (Tabela 2, entradas 1-3). Variou-se o percentual de paládio de 2 a 0,05 %, buscando-se verificar o percentual ideal e avaliar a sensibilidade do sistema em relação à quantidade de paládio. Observou-se, de maneira análoga ao percentual de cobre, que a taxa de conversão foi diretamente proporcional ao percentual de paládio presente no meio. De acordo com os resultados, 2% de paládio, de fato, mostrou ser o percentual mais adequado para a obtenção de um resultado satisfatório.

Tabela 2. Avaliação da influência do % Pd.

| E | Sistema | % Pd | Resultado |
|---|--|------|-----------|
| 1 | Na ₂ PdCl ₄ /HDL | 1 | 46 % |
| 2 | Na ₂ PdCl ₄ /HDL | 0,5 | 42 % |
| 3 | Na ₂ PdCl ₄ /HDL | 0,05 | 23 % |

Como modo de comparação, um sistema semi-homogêneo constituído por nanopartículas de paládio (PdNPs) estabilizadas por ciclodextrinas (Tabela 3), foi também testado na reação modelo. Esse sistema catalítico já foi descrito pelo grupo em reações de acoplamento cruzado carbono-carbono, sendo constituído de nanopartículas de Pd(0) na faixa de 5-10 nm. Nesse caso, utilizou-se H₂O/EtOH como sistema solvente devido a maior dispersão das PdNPs. No entanto, a partir de análises de RMN ¹H do produto bruto, não foi

observada conversão significativa. Em uma segunda tentativa, variou-se o solvente para CH₃CN, porém não foram obtidos resultados satisfatórios.

Tabela 3. Avaliação do sistema catalítico com PdNPs estabilizadas por ciclodextrinas.

| E | Catalisador | Solvente | Resultado |
|---|-------------|-----------------------|-----------|
| 1 | PdNPs | H ₂ O/EtOH | < 10% |
| 2 | PdNPs | CH ₃ CN | < 10% |

Na Figura 6, encontra-se o espectro (bruto) de RMN ¹H do produto 1-pinacolboronato-4-nitrobenzeno, o qual foi obtido a partir da condição descrita na Tabela 1, entrada 2. Nesse caso, na região entre 8,3 – 8 ppm são observados os dupletos referentes aos hidrogênios aromáticos (1,1' e 2,2'), condizente com o padrão *para*. Em torno de 1,38 ppm, encontra-se o simpleto referente aos hidrogênios metílicos do produto. Um simpleto de menor intensidade em 1,27 ppm, referente ao reagente bis(pinacolato)diboro, também pode ser observado uma vez que o mesmo foi usado em excesso.

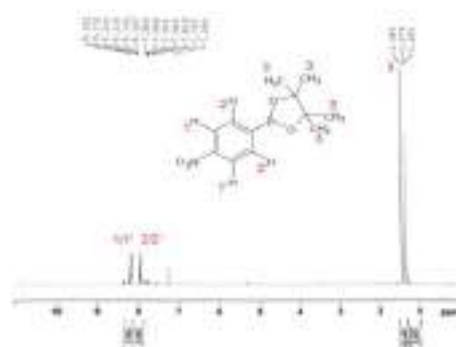


Figura 6. Espectro de RMN ¹H do produto esperado.

Esses resultados preliminares sugerem que pode haver um efeito sinérgico entre as espécies de Cu(II) e Pd(0) para que a etapa de transmetalção ocorra com a formação do produto desejado. Estudos complementares com o intuito de avaliar a influência da matriz lamelar, bem como experimentos para a confirmação da natureza das espécies ativas do ciclo catalítico estão em andamento.

4. Conclusões

O HDL de Cu/Al foi obtido e caracterizado de acordo com o procedimento descrito. A matriz heterogênea estudada mostrou-se eficaz nas

reações de borilação, de modo que os testes catalíticos realizados indicam que o sistema catalítico mostra-se como uma promissora alternativa ao uso de complexos de Pd-fosfina, os quais apresentam alto custo. A investigação da influência dos substituintes nos haletos de arila, a investigação da(s) espécie(s) ativa(s) no ciclo catalítico e a ampliação do escopo sintético fazem parte das próximas etapas do trabalho.

5. Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERJ, UFRJ e UERJ.

6. Referências

- [1] X. Wu, X.-X. Chen, Y.-Bao Jiang, *Analyst*, 142 (2017) 1403.
- [2] M. F. Roll, *J. Mat. Res.*, 31 (2016) 2736.
- [3] M. A. Pisarev, M. A. Dagrosa, G. J. Juvenal, *Arq. Bras. Endocrinol. Metab.*, 51 (2007) 852.
- [4] *Boronic Acids*. D. G. Hall (Ed.), Weinheim, Wiley, 2005.
- [5] W. K. Chow, O. Y. Yuen, P. Y. Choy, C. M. So, C. P. Lau, W. T. Wong, F. Y. Kwong, *RSC Adv.*, 3 (2013) 12518.
- [6] J. Ratniyom, N. Dechnarong, S. Yotphan, S. Kiatisevi, *Eur. J. Org. Chem.* (2014) 1381.
- [7] V.A. Neves, M.V. Costa, J. D. Senra, L.C.S. Aguiar, L.F.B. Malta, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 130 (2017) 689.
- [8] J. D. Senra, *et. al.*, *J. Mat. Chem.*, 21 (2011) 13516.
- [9] S. R. Segal, K. A. Carrado, C. L. Marshall, K. B. Anderson, *Appl. Catal. A: General*, 248 (2003) 33.
- [10] R. Manivannan, A. Pandurangan, *Appl. Clay Science*, 44 (2009) 137.

ESTUDO DA ZEÓLITA LTA EMBRIONÁRIA COMO CATALISADOR BÁSICO NA CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL

João G. P. Vicente^a, Dilson Cardoso^b

^a Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia de Sorocaba, Sorocaba, SP, Brasil

^b Laboratório de Catálise – Departamento Eng. Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil

*E-mail: dilson@ufscar.br

Resumo

Esse trabalho tem como objetivo melhorar a acessibilidade aos sítios da zeólita LTA através da síntese de aluminossilicatos com ordem a curto alcance, os quais são os precursores da estrutura e também denominados como *zeólitas embrionárias*. Para tal realizou-se o estudo de formação da estrutura. Ao avaliar cataliticamente todos os sólidos obtidos na reação de condensação de Knoevenagel observou-se que atividade aumenta durante o período de indução e passa por máximo, com o avanço do tempo de síntese recai-se no processo de cristalização e, conseqüentemente, a conversão dos reagentes diminui gradativamente como o avanço da cristalização da zeólita. Esse aumento de atividade passando por um máximo é devido ao fato que durante o período de indução existem somente aluminossilicatos de organização a curto alcance (zeólitas embrionárias), ou seja, todos os sítios estão acessíveis. Como demonstrado pela difração de elétrons nesses materiais existe organização, entretanto, a mesma ocorre a curtas distâncias, a qual encontra-se abaixo do limite de detecção da difratometria de raios X. Como observado nos resultados cinéticos, embora a organização se apresente de curto alcance nas zeólitas embrionárias, a mesma se torna suficiente e ideal para favorecer a acessibilidade aos sítios catalíticos e, conseqüente, maiores conversões.

Palavras chave: Zeólitas embrionários, Acessibilidade aos sítios, Catálise Básica, Condensação de Knoevenagel.

Abstract

This work aims to improve the accessibility to LTA zeolite sites through the synthesis of short range aluminosilicates, which are the precursors of the structure and also referred to as embryonic zeolites. For this purpose, the structure formation study was carried out. By catalytically evaluating all the solids obtained in the Knoevenagel condensation reaction, it was observed that the activity increases during the induction period and goes through the maximum, with the advancement of the synthesis time falls on the crystallization process and, consequently, the conversion of the reactants decreases gradually as the zeolite crystallization progresses. This increase in activity passing through a maximum is due to the fact that during the induction period there are only short-range organization aluminosilicates (embryonic zeolites), that is, all sites are accessible. As shown by the diffraction of electrons in these materials there is organization, however, the same occurs at short distances, which is below the detection limit of X-ray diffraction. As observed in the kinetic results, although the organization presents a short range in the embryonic zeolites, it becomes sufficient and ideal to favor the accessibility to the catalytic sites and, consequently, greater conversions.

Keywords: Embryonic Zeolites, Site Accessibility, Basic Catalysis, Knoevenagel Condensation.

1. Introdução

A acessibilidade aos sítios catalíticos é um dos principais objetivos relacionados ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. Neste contexto, diversas pesquisas buscam a redução do diâmetro dos cristais [1] ou a criação de mesoporos em zeólitas [2].

Uma nova opção que surge para aumentar a acessibilidade aos sítios e, conseqüentemente, melhorar a atividade catalítica, é a síntese de zeólitas embrionárias [3,4]. Este método consiste em obter estruturas zeolíticas que possuam uma organização de curto alcance (não identificada pela difração de raios X), a qual melhora a transferência de massa e leva a melhores resultados catalíticos, especialmente no processamento de moléculas mais volumosas, como no caso da condensação de Knoevenagel.

Para a obtenção de zeólitas embrionárias faz-se necessário interromper a síntese convencional das zeólitas ainda durante o período de indução, pois, enquanto a estrutura se encontra em formação todos os sítios catalíticos estão acessíveis aos reagentes, à medida que o processo de cristalização é iniciado, alguns dos sítios se tornam inacessíveis devido ao surgimento da microporosidade e impedimentos estéricos, conseqüente, uma redução na atividade catalítica é decorrente.

Assim, esse trabalho tem como *objetivo* sintetizar a estrutura LTA em diferentes tempos visando a produção de zeólitas embrionárias e, avaliar tais materiais cataliticamente na reação modelo de condensação de Knoevenagel.

Essa estrutura foi escolhida por possuir um reduzido diâmetro de poros ($D_p=0,4$ nm na forma sódica) e, portanto, maiores serão as restrições de acesso ao sítio quando essa zeólita se encontra totalmente cristalizada [5]. Outro fator importante foi o alto teor alumínio em sua rede ($Si/Al = 1,0$), pois, a basicidade nas zeólitas está relacionada aos ânions oxigênio pertencentes a rede. Por serem estruturais, o número de sítios básicos é igual ao número de átomos de alumínio na estrutura, logo, essa estrutura possuir uma grande quantidade de sítios básicos [6].

2. Experimental

Para a síntese da zeólita LTA na forma sódica (NaA), utilizou-se a composição e o método descrito no Verified Syntheses of Zeolitic Materials (2016) [7]: $3,17 Na_2O : 1,0 Al_2O_3 : 1,96 SiO_2 : 128 H_2O$. As únicas diferenças do método foram a utilização da temperatura de $60^\circ C$ ao invés de $100^\circ C$ e outros tempo de síntese foram estudados (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 e 12 h) e não

somente quatro horas. Os reagentes utilizados na síntese foram: sílica Aerosil 380 (Evonik) como fonte de silício, aluminato de sódio (Riedel de Haen – $54\% Al_2O_3 : 41\% Na_2O : 5\% H_2O$) como fonte de alumina, hidróxido de sódio (Quimis) como agente mineralizante e água deionizada.

Para uma melhor diferenciação dos tempos de síntese utilizou-se a seguinte nomenclatura para as amostras: NaA - t , onde t é o tempo de síntese.

2.1 Caracterizações

A obtenção dos difratogramas de raios X foi feita pelo método do pó, em um difratômetro Rigaku Miniflex 600 com tubo de Cu e filtro de Ni, operando com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 0,1542$ nm). A velocidade do goniômetro empregada foi $2^\circ 2\theta \cdot \text{min}^{-1}$, com um step de $0,02^\circ$, a variação do ângulo ocorreu na faixa de 5 a $35^\circ 2\theta$.

Para as medidas de FTIR (*Fourier-transform infrared spectroscopy*) utilizou-se um espectrômetro da Agilent modelo Cary 630 FTIR, equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR) e um cristal de diamante. Os espectros foram coletados na faixa de comprimento de onda entre 4000 a 600 cm^{-1} , com 256 varreduras e resolução de 8 cm^{-1} .

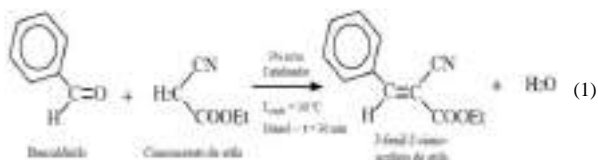
A composição química global das amostras sintetizadas foi determinada através da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) por dispersão de comprimento de onda. As medidas foram feitas em um espectrômetro de bancada da Rigaku (Supermini 200) equipado com tubo de raios X de Pd, detector F-PC e SC e cristal analisador de LiF 200.

Foi utilizado um espectrômetro Bruker AVANCE III, 9,1 Tesla (400 MHz para frequência do hidrogênio) para obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear do núcleo ^{27}Al . Os espectros foram obtidos $104,22 \text{ MHz}$, em um rotor de 4 mm com frequência de rotação de 10 kHz .

Para obtenção das imagens de microscopia eletrônica de transmissão utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão modelo FEI TECNAI G² F20 HRTEM.

2.2 Avaliação Catalítica

A condensação de Knoevenagel (Equação 1) foi realizada utilizando etanol como solvente ($85\% \text{ m/m}$ reagentes), a uma solução equimolar contendo $4,8 \text{ mmol}$ de benzaldeído (Acros 99%) e $4,8 \text{ mmol}$ de cianoacetato de etila (Acros 99%), foram adicionados $3\% \text{ m/m}$ de catalisador com base na massa dos reagentes. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante, durante 30 minutos a $30^\circ C$.



A análise quantitativa do produto da reação foi realizada por cromatografia gasosa utilizando o cromatógrafo SHIMADZU modelo GC 2010, com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar HP-1 de 30,0 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e filme com espessura de 3 μ m.

3. Resultados e discussão

Para a síntese da zeólita A utilizou-se o método descrito no *Verified Zeolites Syntheses* (2016). Nesse método, a síntese ocorre mediante a um tratamento hidrotérmico a 100°C por quatro horas, logo, a síntese é realizada em um curto período de tempo. Objetivando aumentar o período de indução para a formação de zeólitas embrionárias a temperatura de síntese foi reduzida para 60°C. Os difratogramas de raios X obtidos para cada tempo de síntese estão apresentados nas Figura 1.

Analisando os difratogramas, é possível verificar que os picos de difração são pertencentes a estrutura LTA, segundo comparação com a literatura [7]. Os difratogramas são caracterizados por possuírem picos estreitos e com elevada intensidade, aspecto este exibido por zeólitas com partículas micrométricas.

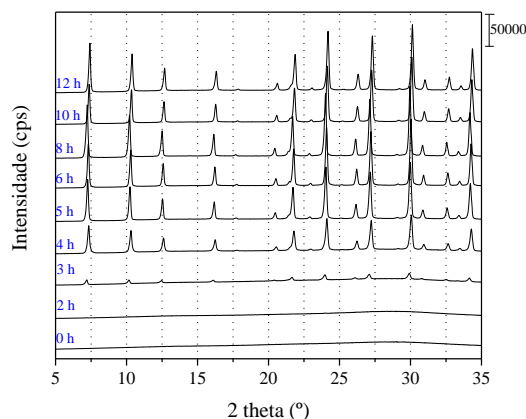


Figura 1. Difratogramas de raios X

Em relação a cristalização da zeólita A sódica, observou-se que até os tempos de síntese de duas horas são obtidas somente amostras com difratogramas possuindo perfil de material com baixa organização, o progresso no tempo de síntese ($t > 3$ h) promoveu a formação de uma estrutura cristalina. A amostra NaA-3h, é a primeira a exibir cristalinidade e apresentar os picos de difração característicos da estrutura LTA para as amostras seguintes (sintetizadas em maiores tempos) observou-se apenas um aumento na intensidade dos picos.

Segundo Hu et al. (2009), o processo de cristalização de uma zeólita é constituído de três períodos: (I) período de indução, (II) período de cristalização e (III) período de estabilização da cristalinidade [8]. Utilizando os difratogramas da Figura 1 e a Equação 2, foi possível construir a curva de cristalização da zeólita NaA (Figura 2).

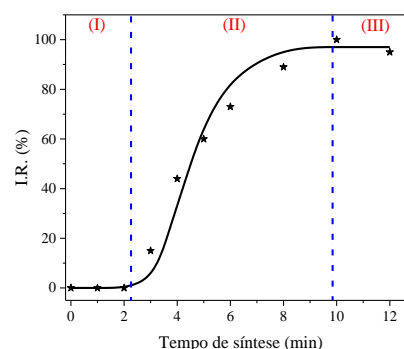
$$I.R. (\%) = \frac{I_{OBS}}{I_{PAD}} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde:

I.R. (%) = intensidade relativa percentual.

I_{OBS} = Intensidade dos picos de difração da amostra referentes aos planos hkl (220), (222) e (622).

I_{PAD} = Intensidade dos picos de difração da amostra padrão. A amostra NaA-10h foi utilizada como padrão de alta cristalinidade.



Onde: (I) Período de Indução, (II) Período de cristalização e (III) Período de estabilidade.

Figura 2. Curva de cristalização

Ao analisar a Figura 2 uma curva típica de cristalização na forma de “S” foi obtida. Assim, em tempos menores que três horas fica caracterizado o período de indução. Entre 3 e 10h, caracteriza-se o processo de cristalização e para tempos superiores é atingido o equilíbrio da cristalinidade.

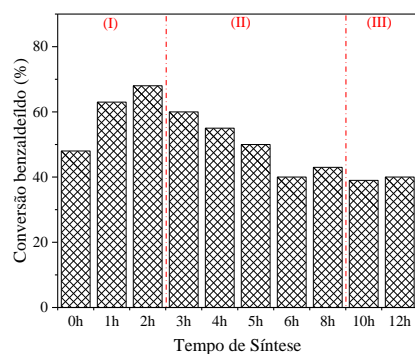
Após essa breve caracterização todas as zeólitas sintetizadas foram avaliadas cataliticamente na reação modelo de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila. As conversões do benzaldeído em função do tempo de síntese é apresentada na Figura 3.

É possível verificar que o comportamento de conversão do benzaldeído em função do tempo de síntese é caracterizado pela:

✓ **elevação** da atividade catalítica durante o período de indução (I);

✓ **redução** da atividade catalítica no período de cristalização (II);

✓ **estabilização** da atividade catalítica no período de estabilidade da cristalização (III).



Condições reacionais: 30°C, 30min, 3% m/m de catalisador, solvente: etanol.

Figura 3. Avaliação catalíticas das zeólitas sintetizadas em diferentes tempos.

Segundo Inagaki et al. (2014), essa melhor atividade catalítica obtida durante o período de indução está relacionada com a maior acessibilidade aos sítios catalíticos da zeólita [3]. Durante o período de indução são formados aluminossilicatos com ordenação a curtas distâncias, os quais seriam as unidades secundárias de construção (U.S.C.) da estrutura zeolítica, como os anéis de quatro e seis membros. Portanto, esses aluminossilicatos precursores das zeólitas ou zeólitas embrionárias como denominadas por Haw et al. (2016), seriam os principais responsáveis por se obter resultados catalíticos superiores aos encontrados quando a estrutura está em processo de cristalização ou já se encontra cristalizada. Para melhor fundamentar esta hipótese, as amostras sintetizadas foram caracterizadas pela técnica de FTIR, os espectros são apresentados na Figura 4 [3,4].

No espectro geral, as bandas de absorção em torno de 3400 se referem aos estiramentos (deformação axial) O-H das moléculas de água, enquanto a banda próxima a 1600 cm^{-1} é atribuída a deformação angular proveniente da interação do OH com o oxigênio da estrutura zeolítica, a qual pode indicar a presença de água adsorvida na zeólita, ou seja, essas duas bandas são fortemente dependentes do grau de hidratação das zeólitas. Já a banda mais intensa ($\sim 950 \text{ cm}^{-1}$) é atribuída aos estiramentos assimétricos internos do tipo T-O-T (T = Si ou Al). Enquanto as bandas próximas a 730 e 670 cm^{-1} são decorrentes aos estiramentos assimétrico externo e simétrico externo (T-O-T), respectivamente [8,9].

Na Figura 5 – (b), verifica-se que banda de deslocamento em torno de 870 cm^{-1} , passa por um máximo, depois vai reduzindo e desaparece. Ao tentar estabelecer uma relação com a técnica de DRX, vê-se que estes são os períodos que delimitam as curvas de cristalização das zeólitas sintetizadas, isto é, quando a intensidade da banda

começa a reduzir inicia-se o processo de cristalização ($t = 3\text{h}$) e quando a mesma desaparece, atinge-se a estabilização da cristalinidade ($t = 10\text{h}$). Essa banda de deslocamento é atribuída às unidades secundárias das zeólitas (anéis simples de quatro e seis membros) [8].

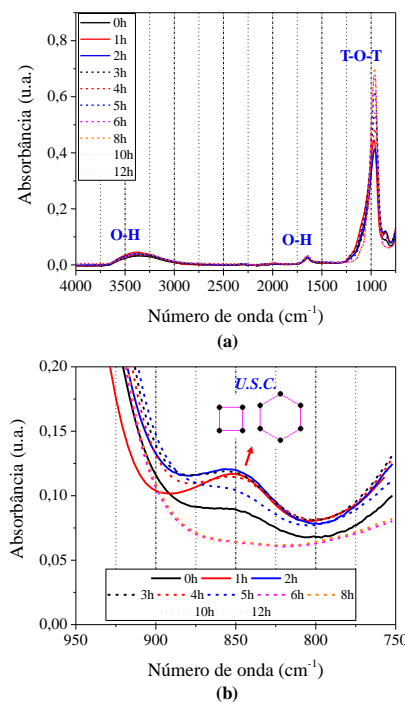


Figura 4. Espectros de FTIR: (a) visão geral e (b) ampliado.

Comparando os resultados de FTIR (Figura 4) com a avaliação catalítica (Figura 3), conclui-se que existe uma maior acessibilidade aos sítios catalíticos enquanto as unidades básicas de construção estão em formação, pois os melhores resultados de conversão do benzaldeído são obtidos no período de indução nos tempos de zero à duas horas, tempos estes que, segundo o espectro de FTIR as U.S.C., apresentam o máximo de intensidade (banda $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$). Quando essa banda começa a diminuir, inicia-se o processo de cristalização da estrutura zeolítica, e paralelamente a atividade catalítica reduz, ou seja, alguns sítios catalíticos passam a ser inacessíveis aos reagentes devido ao surgimento da microporosidade, promovendo, assim, restrições difusionais e, conseqüentemente, reduções na atividade catalítica.

Como observado na Figura 3 a conversão do benzaldeído aumenta durante o período de indução. Esse fato pode estar associado a um aumento na quantidade de sítios básicos ao decorrer do tempo de síntese, uma vez que, a basicidade em zeólitas está relacionada com os ânions oxigênio pertencentes à rede, ou seja, os sítios básicos estão associados aos átomos de oxigênio estruturais

localizados próximos aos cátions compensadores de cargas. Por serem estruturais, o número de sítios básicos é igual ao número de átomos de alumínio na estrutura. Portanto, a fração de alumínio estrutural não está ligada somente à distribuição de cargas, mas também ao número de sítios básicos presentes na zeólita [6]. Na Figura 5, encontram-se os resultados da análise química referente à fração de Al em função do tempo de síntese, realizada nas amostras através da técnica espectroscopia de fluorescência de raios X.

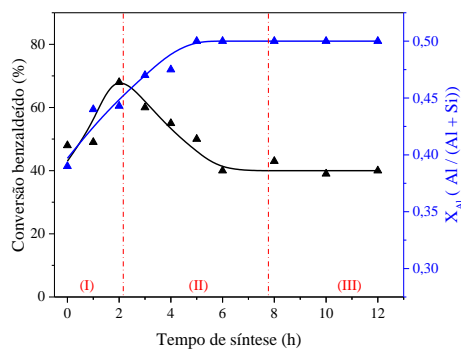


Figura 5. Conversão e análise químicas das zeólitas em função do tempo de síntese

Diante da análise química é possível verificar que existe um aumento da quantidade de alumínio na rede durante o período indução e paralelamente uma melhora na atividade catalítica. Isto ocorre porque quanto mais a rede zeolítica está carregada de alumínio, maior facilidade de doar elétrons. Portanto, quanto maior o número e a concentração de átomos de alumínio, maior a força básica dos átomos de oxigênio. Entretanto, durante o período de cristalização a atividade catalítica reduz, mesmo com o aumento da quantidade de sítios. Tal queda é relacionada novamente ao fato de que, com início da cristalização, também se inicia a formação da microporosidade. Assim, parte dos sítios se tornam inacessíveis aos reagentes, ou seja, não estão acessíveis para catálise. Desse modo, mesmo os embriões possuindo uma menor quantidade de sítios básicos, a maior acessibilidade aos sítios conferiu que resultados catalíticos superiores fossem alcançados.

De acordo com a regra de Loewenstein, a formação de ligações Al-O-Al na estrutura zeolítica é proibida e, portanto, devem existir exclusivamente unidades Al(4Si). Logo, os espectros de RMN de alumínio ^{27}Al da estrutura zeolítica (hidratada) com coordenação tetraédrica consistem, em geral, de um único sinal na faixa de mudança química entre 55 a 70 ppm. Porém, em zeólitas hidratadas é possível a presença de espécies de alumínio extraestruturais (alumínio

com coordenação octaédrica), os quais causam um sinal de RMN ^{27}Al estreito em aproximadamente 0 ppm [10].

Através da Figura 6 observa-se que as amostras contêm apenas espécies de alumínio tetraédrico, ou seja, apenas um pico próximo a 60 ppm independentemente de a amostra ser embrionária ou de alta cristalinidade, além disso, a zeólita embrionária exibem um pico relativamente mais amplo (largo) em relação as zeólitas cristalinas, o que demonstra que as ligações envolvendo o alumínio nas zeólitas embrionárias possuem menor organização.

Outro ponto a destacar é que para a zeólita cristalina existe um deslocamento químico no pico em relação a embrionária, o qual é atribuído às mudanças no ângulo da ligação Al-O-Si. Isso pode ser explicado pela cristalização das zeólitas, uma vez que, quando as zeólitas se tornam cristalinas, os ângulos da ligação Al-O-Si tornam-se menores, os quais indicam a formação de uma estrutura mais rígida. Como consequência, os picos se tornam melhores definidos e mais intensos [11].

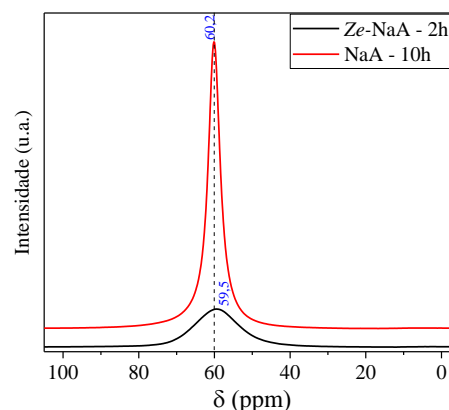


Figura 6. Espectros de RMN ^{27}Al .

Através do estudo cinético (Figura 7) é possível observar que o catalisador embrionário possui conversões superiores em relação às amostras em processo de cristalização ou de alta cristalinidade durante toda a reação, confirmando, assim, que as zeólitas embrionárias proporcionam uma maior acessibilidade aos sítios, enquanto nas demais amostras, a atividade catalítica é menor devido aos impedimentos estéricos que diminuem o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos, além da existência de restrições difusionais do transporte de massa dos reagentes e produtos pelos poros das zeólita.

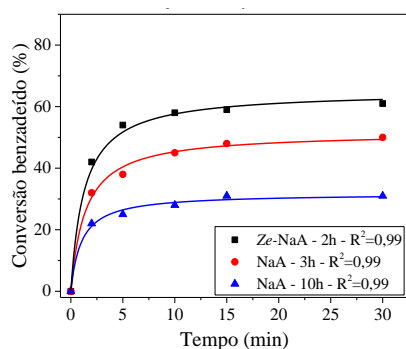


Figura 7. Avaliação catalítica em função do tempo.

Um fato importante diante de tais resultados catalíticos, é que segundo a difratometria de raios X (Figura 1), todos os sólidos situados no período de indução são amorfos, logo, esperava-se que essas zeólitas embrionárias não apresentassem atividade catalítica. Como sugerido por Inagaki et al. (2017) e Haw et al. (2016), a organização desses materiais ocorre a curtas distâncias, logo, tal organização estaria abaixo do limite de detecção da difratometria de raios X.

Uma forma de detectar a existência dessa baixa organização nas zeólitas embrionárias seria através da difração de elétrons. Assim, visando identificar a baixa organização na zeólita embrionárias realizou-se a difração de elétrons na amostra Ze-NaA – 2h (Figura 8).

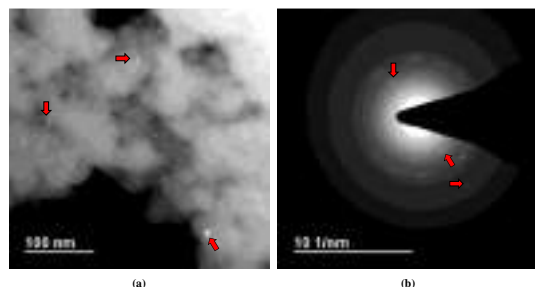


Figura 8. Micrografia eletrônica de transmissão (a) e, difração de elétrons (b) da zeólita embrionária sintetizada no tempo de 2h

Na Figura 8 – (a) é possível verificar a presença da zeólita (pontos luminescentes – alguns indicados por uma seta) envolvida por uma grande quantidade de material amorfo. Já a difração de elétrons demonstra a formação de um sólido que contém partículas de fase parcial ou "quase-cristalina", as quais possuem tamanho abaixo do limite de detecção do DRX, mas acima do limite de detecção de difração de elétrons.

Embora a organização se apresente de curto alcance na zeólitas embrionárias, a mesma se torna suficiente e ideal para favorecer a acessibilidade aos sítios catalíticos. Como observado até mesmo o catalisador sintetizado em zero horas apresentou

atividade catalítica, ou seja, os aluminossilicatos já possuem organização após o término da agitação da mistura reacional. Esses resultados são coerentes, visto que, Kosanović et al. (2008) observaram que o sólido amorfo (segundo DRX) obtido logo após o preparo da mistura reacional de um aluminossilicato já exibia difração de elétrons, ou seja, já possuía organização a curto alcance [12].

4. Conclusões

Devido a maior acessibilidade aos sítios catalíticos conferida pelas zeólitas embrionárias a atividade catalítica aumenta durante o período de indução. Com início do processo de cristalização a conversão dos reagentes decresce a medida que a zeólita se torna mais cristalina. Esse aumento de atividade passando por um máximo é devido ao fato que durante o período de indução existem somente aluminossilicatos de organização a curto alcance (zeólitas embrionárias), ou seja, todos os sítios estão acessíveis. Todavia, a medida em que se inicia a formação da estrutura alguns sítios se tornam inacessíveis e, conseqüentemente, menores conversões são alcançadas. Essa inacessibilidade parcial está relacionada com a formação da microporosidade da zeólita, a qual passa a dificultar o acesso dos reagentes aos sítios localizados dentro da cavidade da zeólita LTA.

5. Referências

- [1] Vicente J. G. P.; Lima, P. M.; Cardoso, D. *Catalysis Letters*, 147 (2017) 880.
- [2] Chen, Z.; Zhang, J.; Yu, B.; Zheng, G.; Zhao, J.; Hong, M. *Journal of Materials Chemistry*, 00 (2013) 1.
- [3] Inagaki, S.; Thomas, K.; Clet, G.; Wakihara, T.; Shinoda, S. *ACS Catalysis*, 4 (2014) 2333.
- [4] Haw, K.G.; Goupil, J.M.; Gilson, J.M.; Nesterenko, N.; Minoux, D.; Dathb, J.P.; Valtchev, V. *New Journal Chemistry*, 40 (2016) 4307.
- [5] Giannetto, G. P.; Rendón, A. M. E Fuentes, G. R.. in *Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales 2ª ed.*, Caracas: Editorial Innovacion Tecnologica, 2000.
- [6] Barthomeuf, D. *Microporous and Mesoporous Materials*, 66 (2003)1.
- [7] *Verified Syntheses of Zeolitic Materials 3ª Ed.* MINTOVA, S. (Ed.), Elsevier, 2016.
- [8] Hu, L.; Xie, S.; Wang, Q.; Liu, S.; Xu, L. *Science and Technology of Advanced Materials*, 10 (2009) 015001.
- [9] Park, M.B.; Lee, Y.; Zheng, A.; Xiao, F.S.; Nicholas, C.P.; Lewis, G.J.; Hong, S.B. *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 2248.
- [10] Engelhardt, G.; Michel, D. *John Wiley & Sons*, Chichester, 1987.
- [11] Johnson, G. M.; Mead, P. J.; Dann, S. E.; Weller, M. T. J. *Journal of Physical Chemistry*, 104 (200) 1454.
- [12] Kosanović, C.; Bosnar, S.; Subotić, B.; Svetličić, V.; Mišić, T.; Dražić, G.; Havancsák, K. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110 (2008) 177.

METÁTESIS CRUZADA DE FAME'S CON ALDEHÍDOS INSATURADOS COMO ALTERNATIVA PARA LA VALORIZACIÓN DE ACEITES VEGETALES

Nieres; Pablo Daniel, Trasarti, Andrés Fernando, Apesteuguía; Carlos Rodolfo*

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC). Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica (INCAPE)-UNL-CONICET. Colectora Ruta Nacional 168 km 0, Paraje "El Pozo", 3000, Santa Fe, Argentina.

**E-mail: capesteg@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

Se estudió la reacción de metátesis cruzada de cinamaldehído (CA) con oleato de metilo (OM) en fase homogénea catalizada por el complejo Hoveyda Grubbs de segunda generación (HG₂), con el fin de obtener intermediarios valiosos de síntesis. La auto-metátesis de OM resultó la principal reacción en competencia. La reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo, a 323-363 K y 1 atm, utilizando tolueno como solvente. La selectividad (S_{MC}), y el rendimiento (η_{MC}) a los productos de metátesis cruzada aumentaron al incrementarse la relación molar de reactivos ($R_{CA/OM}$); para $R_{CA/OM} = 10$ se obtuvo $\eta_{MC} = 100\%$ a 323 K. El incremento de la temperatura aumentó la selectividad hacia los productos de metátesis cruzada, alcanzando SMC un valor de 98% a 363 K y $R_{CA/OM} = 5$. El complejo HG₂ fue estable en condiciones de reacción, no detectándose desactivación del mismo durante tres ciclos de reacción consecutivos efectuados a elevadas relaciones CA/HG₂ ($R_{CA/HG_2} = 320$).

Palabras clave: Metátesis cruzada, oleato de metilo, cinamaldehído, FAME's, complejo Hoveyda Grubbs segunda generación.

Abstract

The cross-metathesis of methyl oleate (MO) with cinnamaldehyde (CA) using Hoveyda-Grubbs second generation catalysts (HG₂) was studied. New building blocks and chemical intermediates from fatty acid derivatives were obtained. The metathesis reactions were carried out in a batch reactor, at 323-363 K and 1 atm, using toluene as solvent. The selectivity (S_{MC}) and the yield (η_{MC}) to cross-metathesis products increased by increasing the reactant molar ratio ($R_{CA/OM}$); for $R_{CA/OM} = 10$, the yield was $\eta_{MC} = 100\%$. SMC increased with the temperature, reaching 98% at 363 K and $R_{CA/OM}=5$. The HG₂ complex was stable at high CA/HG₂ ratios ($R_{CA/HG_2} = 320$) during three consecutive reaction cycles.

Keywords: Cross metathesis, methyl oleate, cinnamaldehyde, FAME's, second generation Hoveyda Grubbs complex.

1. Introducción

Los aceites y grasas son las materias primas renovables más utilizadas por la industria química en la actualidad. Más del 90 % de las reacciones de ácidos grasos y sus ésteres son transformaciones en el grupo carboxílico [1]. Sin embargo, en la actualidad, están adquiriendo gran importancia industrial transformaciones por reacción de dobles enlaces de la cadena alquílica entre las cuales se destaca la reacción de *metátesis* [2]. La *metátesis de olefinas*, consiste en una ruptura y regeneración de dobles enlaces entre dos olefinas, dando como resultado final el intercambio de los sustituyentes al doble enlace de cada una de ellas. La reacción de metátesis cruzada (MC) con derivados de ácidos grasos (FAME's) es una manera elegante de sintetizar homólogos de estos ésteres, y extender ampliamente la versatilidad de la reacción de metátesis en el campo de la oleoquímica. Los aldehídos son raramente usados en reacciones de metátesis cruzada con FAME's, siendo la única referencia bibliográfica la MC de oleato de metilo y derivados con acroleína [3]. Sin embargo, el uso de olefinas terminales, como acroleína, en reacciones de metátesis presenta algunas desventajas. Por ejemplo, cuando las olefinas terminales entran en el ciclo de metátesis, generan carbenos del tipo metilideno, que son inestables y sufren reacciones laterales que pueden formar especies inactivas a la metátesis [4]. Por tal motivo, en este trabajo se estudió el potencial de la reacción de MC con aldehídos insaturados no terminales como herramienta para valorizar derivados de la industria oleoquímica. En particular se estudió la conversión de oleato de metilo (OM) en químicos finos y compuestos con valor agregado, vía metátesis cruzada con cinamaldehído (CA). La metátesis cruzada de OM con CA da como productos de reacción 11-oxo-9-undecenoato de metilo (O9UDO), 10-fenil-9-decenoato de metilo (F9DCO), 2-undecenal (2UAL) y 1-decenilbenceno (1DB) (Figura 1). El 2UAL es una fragancia utilizada en la industria cosmética y perfumería, que al igual que los 2-alquenas presenta propiedades antifúngicas y antibacteriales [5]. A partir de 2UAL se pueden obtener aldehídos de C11 comercialmente valiosos como el undecanal y 2-metil-undecanal, empleados a escala industrial en cosmética y perfumería. Otras aplicaciones del 2UAL son la síntesis de productos farmacéuticos, fungicidas, reguladores del crecimiento vegetal, bactericidas y desinfectantes [6]. Tanto el F9DCO como el 1DB pueden ser potencialmente utilizados como precursores en la síntesis de alquilbencenos

lineales (*LAB*, por su nombre en inglés, *Linear Alkyl Benzene*). Los alquilbencenos son intermediarios en la fabricación de detergentes [7]. Finalmente, el O9UDO, es un compuesto α,ω -bifuncional con aplicación en la industria de los polímeros y una molécula interesante para ser

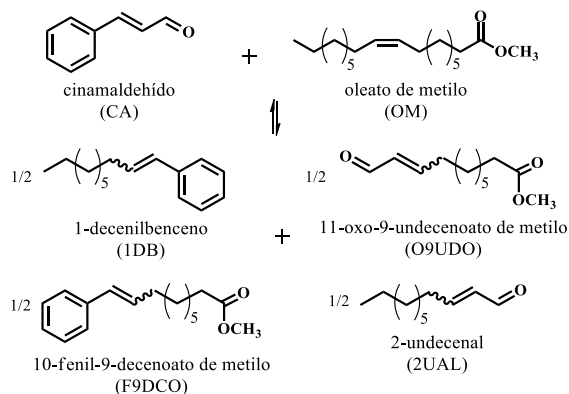


Figura 1. Metátesis cruzada de OM con CA.

utilizada en reacciones de condensación aldólica.

2. Experimental

2.1. Materiales

Oleato de metilo (Aldrich, 99%), cinamaldehído (Aldrich, 99%), n-dodecano (Aldrich, >99%), tolueno (Sigma-Aldrich, 99.8%), complejo Hoveyda Grubbs 2^{da} generación (Aldrich, 97%), benzofenona (Aldrich, 99%), sodio metálico (Tetrahedron, 99%), etanol absoluto (Merck).

2.2. Ensayos de Actividad Catalítica

Las reacciones de metátesis se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de vidrio a presión atmosférica, bajo atmósfera inerte (Argón) a 303-363 K. Como solvente se utilizó tolueno previamente deshidratado con sodio/ benzofenona en un equipo de destilación a reflujo. En un experimento típico se utilizaron 10 mL de solvente, OM (0.0145 M), CA (0.0145-0.0725 M), n-dodecano (0.0145 M) como estándar interno para la cuantificación en CG y HG₂ como catalizador. Las muestras fueron tomadas a diferentes tiempos de reacción, agregando instantáneamente metanol absoluto para desactivar el catalizador.

Las conversiones fueron calculadas como $X_i = (n_i^0 - n_i)/n_i^0$, donde n_i^0 es el número de moles iniciales de reactivo y n_i los correspondientes al tiempo t . Los rendimientos se calcularon en base a átomos de carbono de OM como $\eta_j = \mu_j n_j / \mu_{OM} n_{OM}^0$, donde η_j es el número de moles de producto j a tiempo t y μ_j el número de átomos de carbono en j provenientes de la molécula de OM.

Las selectividades a las reacciones de metátesis cruzada (S_{MC}) y auto-metátesis de OM (S_{A-OM}) fueron calculadas como $S_{MC} = \sum \eta_j^{MC}/X_{OM}$ y $S_{A-OM} = \sum \eta_j^{A-OM}/X_{OM}$, donde las sumatorias se extienden a los rendimientos de una u otra reacción. Finalmente, el balance de carbono se calculó como:

$$BC_{OM} = (\mu_{OM} \cdot n_{OM} + \sum_j \mu_j \cdot n_j / \mu_{OM} \cdot n_{OM}^0) \cdot 100.$$

2.3. Metodología y equipamiento analítico

Para el análisis de las muestras se utilizó un cromatógrafo de gases (CG) Agilent 6850 equipado con una columna capilar (HP-1, 50m x 0.32mm x 1.50 μ m) y detección por ionización de llama (FID). Los productos de reacción fueron identificados mediante espectrometría de masas para lo cual se utilizó un cromatógrafo de gases (Thermo Scientific Trace 1300) acoplado a un espectrómetro de masas (Thermo Scientific ISQ-QD).

3. Resultados y discusión

La reacción de MC entre dos olefinas compete con las reacciones de auto-metátesis de cada reactivo; por lo tanto previo al estudio de la reacción de MC de OM con CA fue necesario evaluar la actividad del complejo HG₂ en la auto-metátesis de OM (A-OM) y CA (A-CA) por separado. Los ensayos se realizaron a T = 323 K, C_{olefina}⁰ = 0.0145 M y 1.12 mg de catalizador (w_{HG₂}). El complejo HG₂ resultó muy activo en la reacción de auto-metátesis de OM, alcanzando rápidamente la conversión de equilibrio, X_{OM}^{Eq} = 50 % [8]. Sin embargo, bajo las mismas condiciones de reacción el complejo HG₂ no presentó actividad en la reacción de auto-metátesis de CA. La falta de actividad de los complejos de Ru en reacciones de metátesis con aldehídos α,β -insaturados, como el CA, es asociada a una escasa reactividad del doble enlace olefínico del aldehído con el catalizador, debido a su condición de olefina α,β -insaturada deficiente en electrones [9], sumado al impedimento estérico del doble enlace C=C del CA por estar conjugado a un grupo fenilo y carbonilo. Frente a esta comprobada ausencia de reactividad del CA, la única reacción en competencia con la metátesis cruzada resulta la auto-metátesis de OM.

La metátesis cruzada de CA y OM se estudió preliminarmente utilizando una relación equimolar de reactivos (R_{CA/OM} = 10), 2,24 mg HG₂ y operando a 323 K. En la Figura 2 se muestra la evolución en el tiempo de la

conversión (X_{OM} y X_{CA}) y los rendimientos de todos los productos observados. Los resultados presentados muestran que el complejo HG₂ es activo en la reacción de MC, alcanzando una conversión de OM y CA del 80 y 50 % respectivamente. El rendimiento total en productos de MC fue del 52 %, mientras que el rendimiento total en productos de A-OM resultó de un 26 %.

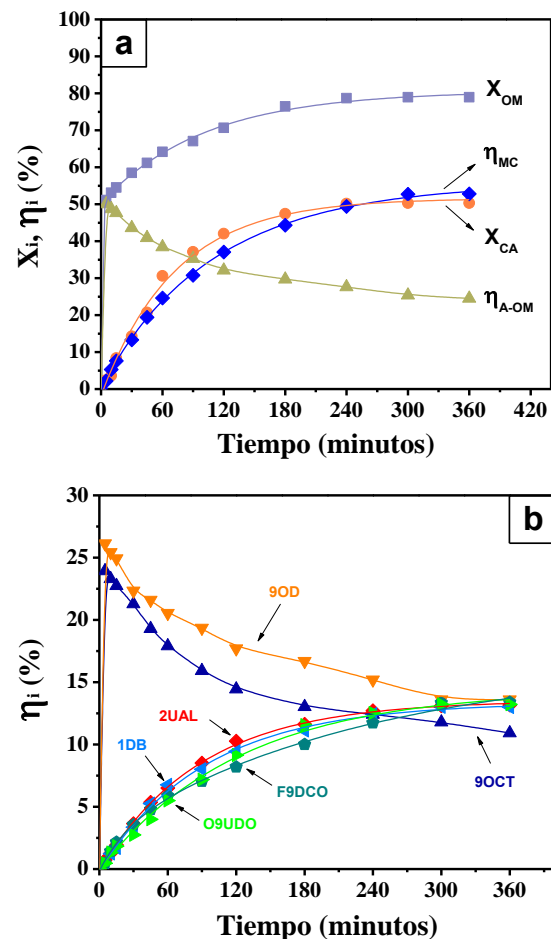


Figura 2. Metátesis cruzada CA-OM. a) Conversión (X_{OM}, X_{CA}) y rendimiento global (η_{MC}, η_{A-OM}) vs. tiempo; b) Rendimiento (η_i) vs. tiempo. Solvente: Tolueno (10 mL), T= 323K, w_{HG₂}= 2.24 mg, C_{OM}⁰ = C_{CA}⁰ = 0.0145 M, R_{CA/OM} = 1, R_{OM/HG₂} = 42.

Si se observa la evolución de los rendimientos de los productos de A-OM (η_{A-OM}) (Figura 2), se aprecia que los mismos alcanzan rápidamente un máximo en 50 % (t = 5 min). Por el contrario, los rendimientos de los productos de MC (η_{MC}) en ese punto apenas superan el 1 %. Es decir, al inicio de la reacción, el consumo de OM se debe prácticamente en su totalidad a la reacción de A-OM. La mayor velocidad de A-OM respecto a la MC (Figura 2) es consistente con el menor carácter nucleofílico del CA, que conduce a que la reacción de A-OM alcance rápidamente el

equilibrio. Los productos de A-OM, 9OCT y 9OD, también serían capaces de sufrir MC con CA, lo que explica la aparición de un máximo en

de los moles iniciales de OM, que corresponde a los moles de la mezcla de equilibrio de A-OM ($C_{OM}^0 = C_{OM}^{Eq A-OM} + C_{9OCT}^{Eq A-OM} + C_{9OD}^{Eq A-OM}$). Como se

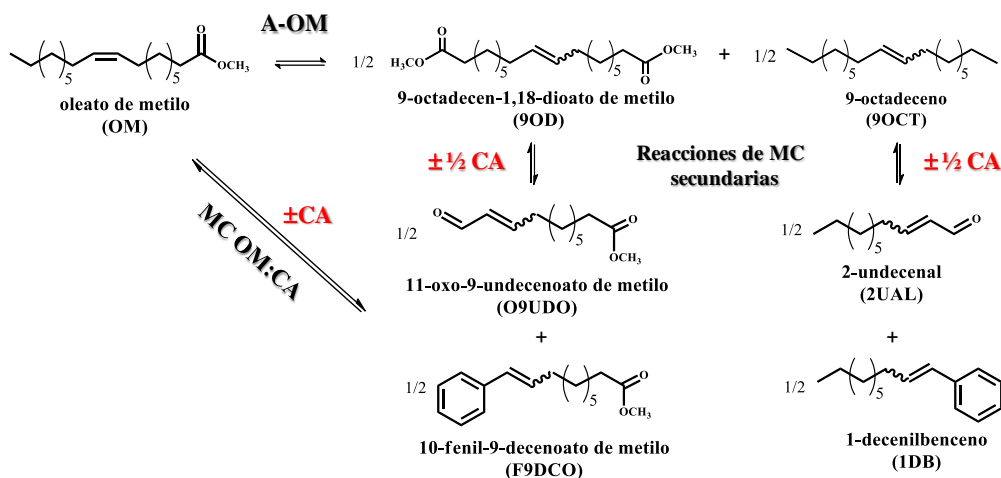


Figura 3. Esquema de reacción de la metátesis cruzada OM-CA.

las curvas de rendimiento de 9OCT y 9OD y el consumo de los mismos durante la reacción (Figura 2.b). En la Figura 3 se presenta el tren de reacción completo.

Posteriormente, se estudió la influencia de la relación molar inicial de reactivos sobre el rendimiento y la selectividad hacia productos de MC, teniendo en vista que la MC entre OM y CA compite con la reacción de A-OM. Si se desea que uno de los reactivos alcance elevadas conversiones, se debe desplazar el equilibrio con un exceso del otro reactivo. Así, con el objetivo de obtener mayores rendimientos de 2UAL, 1DB, O9UDO y F9DCO, se realizaron ensayos de actividad catalítica con exceso de CA. La diferencia de velocidad inicial de la A-OM y la MC observada en la Figura 2 dificulta la obtención de datos cinéticos confiables y reproducibles para la conversión de OM. Por ello y con el fin de entender mejor la cinética y el mecanismo de la reacción, se estableció el protocolo de agregar el CA al medio de reacción una vez alcanzado el equilibrio de la reacción de A-OM ($x_{OM}^{Eq} = 50\%$), de manera que la reacción de MC se llevó a cabo entre el CA, el OM y los respectivos productos de auto-metátesis de OM, 9OCT y 9OD (Figura 4). Los experimentos se realizaron variando la concentración inicial de CA ($C_{CA}^0 = 0.0145 - 0.0725$ M), agregándolo a la mezcla de reacción de equilibrio de A de OM obtenida a partir de una concentración inicial de OM de 0.0145 M, que dio lugar a las siguientes concentraciones de equilibrio: $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M. Por practicidad la relación molar de reactivos se expresa en función

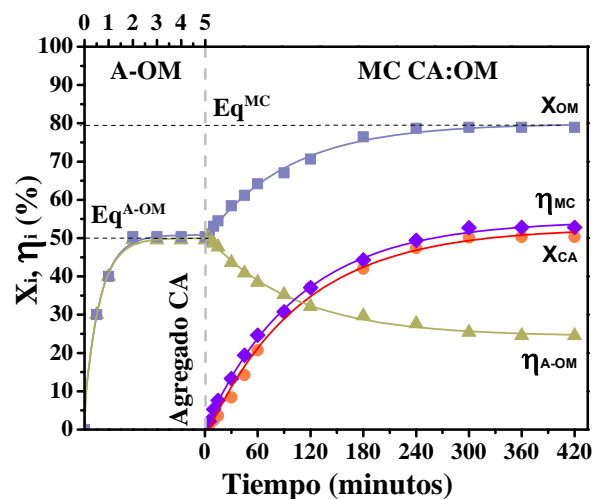


Figura 4. Metátesis cruzada OM-CA. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $T = 323$ K, $R_{OM/HG_2} = 42$, $R_{CA/OM} = 1$, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M ($C_{OM}^{Eq A-OM} = 0.00725$ M, $C_{9OCT}^{Eq A-OM} = C_{9OD}^{Eq A-OM} = 0.003625$ M), $C_{CA}^0 = 0.0145$ M.

observa en el **Figura 4**, el agregado de CA a la mezcla de equilibrio de auto-metátesis de OM no afecta el equilibrio ni selectividad de la reacción de metátesis cruzada, dado a que la reacción de 9OCT y 9OD con CA conduce a la formación de 2UAL, 1DB, O9UDO y F9DCO. En la **Tabla 1** se detallan para el final de la reacción, los rendimientos en 2UAL, 1DB, O9UDO y F9DCO, las selectividades globales a A-OM y MC (S_{A-OM} , S_{MC}) y el balance de carbono (BC_{OM}).

Los resultados presentados en la Tabla 1 indican que al incrementar la relación molar $R_{CA/OM}$ de 1 a 10, la conversión de OM crece de 80 a 100 %. Si se comparan los valores obtenidos con las

Tabla 1. Influencia de la relación molar de reactivos $R_{CA/OM}$. Valores de conversión final (X_i^f) y de equilibrio (X_i^{Eq}), rendimientos (η_i), selectividad (S_i) y balance de carbono (BC_{OM}).

| $R_{CA/OM}$ | Conversión (%) | | | Rendimiento (%) | | | | | | Selectividad (%) | | Balace de carbono (%) |
|-------------|----------------|------------|---------------|-----------------|--------------|---------------|--------------|----------------|----------------|------------------|----------|-----------------------|
| | X_{OM}^f | X_{CA}^f | X_{OM}^{Eq} | η_{9OCT} | η_{9OD} | η_{2UAL} | η_{1DB} | η_{09UDO} | η_{F9DCO} | S_{A-OM} | S_{MC} | BC_{OM} |
| 1 | 80 | 50 | 80 | 11 | 15 | 13 | 13 | 13 | 13 | 33 | 67 | 99 |
| 2 | 87 | 43 | 87 | 6 | 9 | 17 | 17 | 19 | 19 | 17 | 83 | 100 |
| 3 | 91 | 29 | 91 | 3 | 7 | 21 | 18 | 20 | 21 | 11 | 89 | 99 |
| 4 | 94 | 26 | 94 | 2 | 5 | 22 | 20 | 22 | 22 | 8 | 92 | 99 |
| 5 | 96 | 19 | 96 | 1 | 4 | 22 | 21 | 24 | 24 | 5 | 95 | 100 |
| 7 | 97 | 11 | 97 | 1 | 1 | 24 | 22 | 25 | 24 | 2 | 98 | 99 |
| 9 | 99 | 9 | 99 | 0 | 1 | 26 | 23 | 26 | 24 | 1 | 99 | 99 |
| 10 | 100 | 9 | 100 | 0 | 0 | 26 | 23 | 26 | 25 | 0 | 100 | 100 |

Tolueno (10 mL), T= 323 K, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M ($C_{OM}^{Eq A-OM} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq A-OM} = C_{9OD}^{Eq A-OM} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M), $R_{OM/HG_2} = 42$, $WHG_2 = 2.24$ mg.

conversiones de equilibrio determinadas experimentalmente, se observa que para todas las relaciones se alcanzó la conversión de equilibrio X_{OM}^{Eq} (Tabla 1). Además, el aumento de $R_{CA/OM}$ de 1 a 10 condujo a un incremento del rendimiento en productos de MC (η_{MC}^f), de un 52 a un 100 %. Dado a que el incremento de η_{MC}^f va acompañado de una disminución de los productos de A-OM (η_{A-OM}^f), la selectividad a MC (S_{MC}^f) aumentó de 67 a 100 % con el incremento de $R_{CA/OM}$. En la

Tabla 2 se observa que la velocidad de conversión de CA aumenta con el incremento de $R_{CA/OM}$, de $17.6 \text{ mmol}_{CA} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG}^{-1}$ ($R_{CA/OM} = 1$) a $47.6 \text{ mmol}_{CA} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG}^{-1}$ ($R_{CA/OM} = 10$). Además, el valor de r_{P-MC}^0 resultó el doble de r_{CA}^0 para cada $R_{CA/OM}$. Esto concuerda con el mecanismo planteado en la Figura 3. La representación de $\ln r_i^0$ vs $\ln C_{CA}^0$ (Figura 5) permitió conocer el orden de reacción respecto al CA, que resultó de orden positivo (~ 0.5) para $C_{CA}^0 \leq 0.1015$ M y orden

Tabla 2. Dependencia de las velocidades iniciales con $R_{CA/OM}$.

| $R_{CA/OM}$ | r_{OM}^0 | r_{9OCT}^0 | r_{9OD}^0 | r_{CA}^0 | r_{P-MC}^0 |
|-------------|---|--------------|-------------|------------|--------------|
| | $mmol_i \cdot h^{-1} \cdot g_{HG_2}^{-1}$ | | | | |
| 1 | 12.5 | 4.4 | 3.2 | 17.6 | 33.3 |
| 2 | 17.1 | 6.3 | 4.4 | 25.4 | 52.8 |
| 3 | 20.6 | 8.2 | 5.1 | 29.9 | 59.3 |
| 4 | 23.6 | 10.5 | 6.7 | 34.4 | 73.9 |
| 5 | 25.6 | 11.5 | 7.9 | 43.2 | 83.4 |
| 7 | 28.2 | 13.1 | 9.4 | 47.0 | 100.4 |
| 9 | 28.9 | 13.8 | 10.9 | 45.1 | 100.5 |
| 10 | 28.8 | 12.3 | 10.0 | 47.6 | 104.0 |

Tolueno (10 mL), T= 323 K, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M ($C_{OM}^{Eq A-OM} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq A-OM} = C_{9OD}^{Eq A-OM} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M), $R_{OM/HG_2} = 42$, $WHG_2 = 2.24$ mg

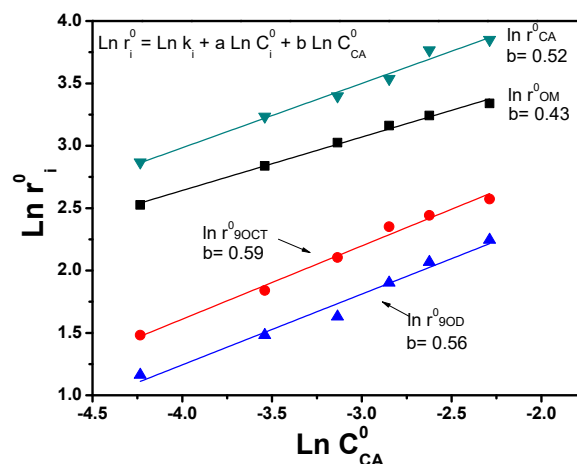


Figura 5. Dependencia de la reacción de MC con la concentración de CA.

Tabla 3. Influencia de la temperatura. Valores de conversión final (X_i^f) y de equilibrio (X_i^{Eq}), rendimientos (η_i), Selectividad (S_i) y balance de carbono (BC_{OM}).

| T (K) | Conversión (%) | | | Rendimiento (%) | | | | | | Selectividad (%) | | Balace de carbono (%) |
|------------------|----------------|------------|---------------|-----------------|--------------|---------------|--------------|----------------|----------------|------------------|----------|-----------------------|
| | X_{OM}^f | X_{CA}^f | X_{OM}^{Eq} | η_{9OCT} | η_{9OD} | η_{2UAL} | η_{1DB} | η_{09UDO} | η_{F9DCO} | S_{A-OM} | S_{MC} | BC_{OM} |
| 303 ^a | 90 | 28 | 90 | 5 | 11 | 17 | 18 | 19 | 21 | 18 | 82 | 100 |
| 323 ^a | 91 | 29 | 91 | 3 | 7 | 21 | 18 | 20 | 21 | 11 | 89 | 100 |
| 343 ^a | 92 | 29 | 92 | 2 | 6 | 21 | 18 | 22 | 22 | 9 | 91 | 99 |
| 363 ^a | 93 | 28 | 93 | 2 | 5 | 20 | 20 | 22 | 22 | 8 | 92 | 98 |
| 363 ^b | 98 | 22 | 98 | 1 | 1 | 24 | 22 | 25 | 25 | 2 | 98 | 100 |

Solvente: Tolueno (10 mL), $WHG_2 = 2.24$ mg, $R_{OM/HG_2} = 42$.

^a $R_{CA/OM} = 3$, $C_{CA}^0 = 0.0435$ M, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M

^b $R_{CA/OM} = 5$, $C_{CA}^0 = 0.0725$ M, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M

cero para $C_{CA}^0 > 0.1015M$, puesto que por encima de $R_{CA/OM} = 7$, los valores de velocidades iniciales no varían con la concentración de CA.

Adicionalmente, se estudió el efecto de la temperatura en el rango de 303 - 363 K (Tabla 4). Los valores presentados en la Tabla 3 muestran que la conversión de equilibrio (X_{OM}^{Eq}) varía poco con la temperatura. Sin embargo, el rendimiento en productos de MC aumento de 75 % (T = 303 K) a 84 % (T = 363 K) con una $R_{CA/OM} = 3$, lo que resultó en un incremento de la selectividad hacia productos de MC, de 82 a 92 %. Estos resultados muestran que con el incremento de la temperatura se pueden alcanzar aún mayores rendimientos y selectividades. En consecuencia, trabajando con una $R_{CA/OM} = 5$ a 363 K se alcanzó una selectividad a MC del 98%, similar a la obtenida con una $R_{CA/OM} = 10$ a 323 K.

Finalmente, se estudió la estabilidad del complejo HG2 en la reacción de MC de OM y CA, para lo cual se realizaron tres ciclos de reacción consecutivos, agregando OM al medio de reacción luego de haber alcanzado el equilibrio. En la Figura 6 se observa que el complejo HG2 resultó estable en la reacción de MC utilizando un aldehído insaturado como el CA, dado que conserva la actividad luego de tres ciclos de reacción consecutivos.

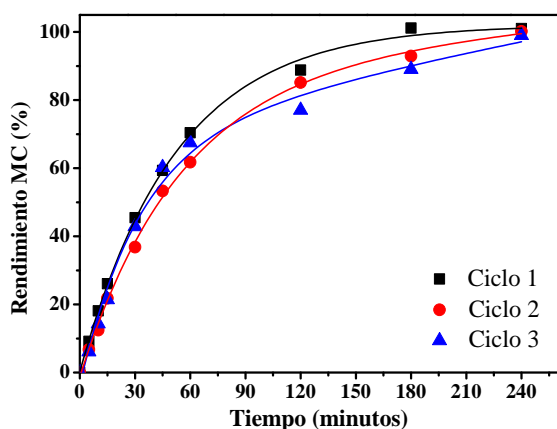


Figura 6. Estabilidad de HG2 en la MC OM-CA. Tolueno (10 mL); $w_{HG2} = 3,36$ mg; $C_{CA}^0 = 0.145$ M; $C_{OM}^0 = 0.0145$ M; $R_{OM/HG_2} = 32$

4. Conclusiones

El complejo de Hoveyda-Grubbs cataliza eficientemente la metátesis cruzada de oleato de metilo con cinamaldehído para dar productos valiosos como 11-oxo-9-undecenoato de metilo (O9UDO), 10-fenil-9-decenoato de metilo (F9DCO), 2-undecenal (2UAL) y 1-decenilbenceno (1DB). El incremento de la

concentración inicial de CA desplaza el equilibrio hacia productos de MC, alcanzándose un rendimiento del 100% con una relación molar cinamaldehído/ oleato de metilo igual a 10 a 323 K. La temperatura tiene influencia sobre la selectividad a productos de MC. El aumento de la temperatura a 363 K permitió trabajar con una menor concentración inicial de CA ($R_{CA/OM} = 5$) y alcanzar elevada conversión (96 %) y selectividad (98 %). El complejo HG2 resultó estable luego de tres ciclos consecutivos de reacción a elevada relación HG2/ CA.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral (UNL), a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

6. Referencias

- [1] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chemical Review*, 107 (2007) 2411-2502.
- [2] P. H. Dixneuf, C. Bruneau, C. Fischmeister, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies nouvelles*, 71 (2016) 19.
- [3] H. Bonin, A. Keraani, J-L. Dubois, M. Brandhorst, C. Fishmeister, C. Bruneau. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117 (2015) 209-216.
- [4] S. H. Hong, A. G. Wenzel, T. T. Salguero, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 7961-7968.
- [5] I. Kubo, K. Fujita, A. Kubo, K. Nihei, C.S. Lunde; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (2003) 3951-3957.
- [6] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: "Aldehydes, Aliphatic". C. Kohlpaintner, M. Schulte, J. Falbe, P. Lappe, J. Weber, G.D. Frey, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2013.
- [7] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: "Surfactants". K. Kosswig, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [8] J. Zelin, A.F. Trasarti, C.R. Apesteguía; *Catalysis Communications*, 42 (2013) 84.
- [9] S.M. Rountree, S.F.R. Taylor, C. Hardacre, M.C. Lagunas, P.N. Davey, *Applied Catalysis A: General*, 486 (2014) 94.

OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE QUÍMICA FINA MEDIANTE ACILACIÓN DE GUAIACOL

Montañez Valencia, Mardelly K; Padró, Cristina L; Sad. Maria E

Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC)/INCAPE, (UNL-CONICET), Santiago del Estero 2654, Santa Fe (3000) Argentina.

**E-mail: cpadro@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

En este trabajo se estudió la reacción de acilación de guaiacol con ácido acético a 523 K en fase gas empleando diferentes catalizadores sólidos ácidos (HPA/SiO₂, HBEA, HZSM-5, NaZSM-5, ZnZSM-5 y SiO₂/Al₂O₃). Se evaluó la influencia de la densidad, naturaleza y fuerza de los sitios ácidos y el efecto del tiempo de contacto en la conversión de guaiacol y la distribución de productos. Todos los catalizadores estudiados son selectivos hacia la O-acilación formando principalmente 2-acetoxianisol, el cual se usa como saborizante en aditivos para alimentos. Sobre HPA/SiO₂ se obtuvo la mayor selectividad a 2-acetoxianisol debido a la presencia predominante de sitios ácidos de naturaleza Brønsted. Sobre los catalizadores ZSM5 se obtuvo la mayor selectividad al producto de la C-acilación del guaiacol, acetovanillona, el cual es ampliamente empleado en la industria farmacéutica. Mediante demetilación o desproporción de guaiacol se produce catecol; su formación fue promovida sobre HBEA, HZSM-5 y ZnZSM-5 y en menor cantidad sobre SiO₂/Al₂O₃ y NaZSM-5. La mayor selectividad a veratrol se obtuvo sobre catalizadores con tamaño de poro grande (HBEA y SiO₂/Al₂O₃). La formación del agente acilante (ion acilo) puede ocurrir indistintamente mediante interacción del ácido acético con sitios ácidos de Lewis o Brønsted. La forma de adsorción de guaiacol (paralelo a la superficie si interactúa sobre sitios Brønsted o vertical si lo hace con sitios Lewis) condiciona la distribución de productos.

Palabras clave Guaiacol, acilación ácido acético, O-acilación, C-acilación

Abstract

The acylation of guaiacol with acetic acid in gas phase using different acid catalysts was studied at 523 K employing different acid catalysts (HPA/SiO₂, HBEA, HZSM-5, NaZSM-5, ZnZSM-5 y SiO₂/Al₂O₃). The effect of the contact time on guaiacol conversion and products distribution was evaluated. For all catalysts studied, the reaction was highly selective towards the O-acylation product (2-acetoxyanisole) which is used like flavoring in aditives for foods. On HPA/SiO₂ catalyst was obtained the highest selectivity towards 2-acetoxyanisole due to the predominant presence of acidic sites of the Brønsted nature. On ZSM5 catalysts was obtained the highest selectivity towards acetovanillone product (C-acylation product) which is widely used in the pharmaceutical industry. Cathecol is produced towards demethylation and disproportion of guaiacol and its formation was promoted on HBEA, HZSM-5 y ZnZSM-5 and in minor extent on SiO₂/Al₂O₃ and NaZSM-5. the highest selectivity towards veratrole was favored on the catalysts that have large pores such as HBEA and the mesoporous SiO₂/Al₂O₃. The formation of acylanting agent (acylium ion) can occur indifferently by interaction of acetic acid with Lewis or Brønsted acid sites. The form of adsorption of guaiacol (parallel to the surface whether it interacts on Brønsted sites or vertical whether it does with Lewis sites) conditions the distribution of products.

Keywords Guaicol, acylation, acetic acid, O-acylation, C-acylation

1. Introducción

Las reacciones de acilación de compuestos aromáticos son ampliamente usadas en la síntesis de compuestos de química fina de alto valor agregado como fármacos y fragancias. Los procesos de síntesis convencional [1] emplean catalizadores de Friedel-Crafts (AlCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4) y ácidos de Brønsted (HF , H_2SO_4 , y HCl) en cantidades mayores a las estequiométricas y presentan problemas de alta toxicidad y corrosión, a la vez que producen enormes cantidades de desechos. La acilación de guaiacol con ácido acético permite obtener acetovanillona, que es ampliamente empleado en la industria farmacéutica debido a sus propiedades antiartritis, anti asma, siendo usada también para combatir la aterosclerosis y ciertas enfermedades intestinales y 2-acetoxianisol que es un intermediario empleado en la síntesis de perfumes y como saborizante en aditivos para alimentos [2].

La reacción de acilación de guaiacol (G) con ácido acético (AA) empleando sólidos ácidos puede llevarse a cabo a través de dos rutas principales: i) acilación del anillo aromático (C-acilación) que conduce a la obtención del producto acetovanillona (AV) y su isómero acetoisovanillona (AIV), ii) Acilación del grupo OH del guaiacol (O-acilación) que conduce a la obtención de 2-acetoxianisol (AAN). Por otra parte, otras dos reacciones paralelas pueden ocurrir: desproporción de 2 moléculas de guaiacol, generando catecol (C) y veratrol (V) y demetilación de guaiacol que conduce a la obtención de catecol (Esquema 1).

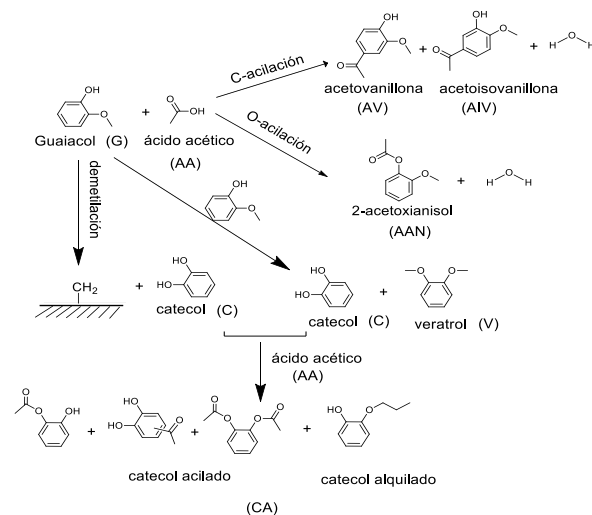
En este trabajo se propone estudiar la obtención de acetovanillona y 2-acetoxianisol a partir de recursos renovables como el guaiacol y ácido acético los cuales se pueden obtener a partir de la lignina, empleando catalizadores ácidos sólidos en reemplazo de los tradicionales catalizadores homogéneos y relacionar su comportamiento catalítico con las propiedades ácidas y estructurales de dichos sólidos.

2. Experimental

2.1 Preparación de catalizadores

Se emplearon 6 catalizadores con distintas propiedades ácidas y texturales, 4 muestras comerciales: HZSM-5 (Zeocat Pentasil PZ-2/54), NaZSM-5 (Zeocat PZ-2/25), HBEA y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ketjen LA-LPV) y dos sintetizadas en el laboratorio (ZnZSM-5 y HPA/ SiO_2). La zeolita ZnZSM-5 fue preparada a partir de HZSM-5, a través de tres intercambios sucesivos con una

solución 0.5M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con calcinaciones intermedias. El ácido tungstosfórico o HPA ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fue soportado sobre sílice mediante impregnación húmeda a temperatura ambiente y $\text{pH} = 1$. Posteriormente la mezcla se dejó a temperatura ambiente por 24 horas, se secó en estufa (353 K) y se calcinó en aire a 523 K. A excepción de HPA/ SiO_2 , todos los catalizadores fueron tratados en aire a 723 K.



Esquema 1. Esquema de reacción

2.2 Caracterización de los catalizadores

Las áreas superficiales (S_{BET}) y tamaño de poro fueron determinadas por fisisorción de N_2 a 77 K. La composición química (contenido de Si, Al, Na, Zn) fue medida por absorción atómica y el contenido de HPA fue determinada por espectroscopia UV-Vis. La naturaleza y la cantidad de sitios ácidos se estudió por espectroscopía IR empleando piridina como molécula sonda. Se formó una pastilla delgada de cada catalizador (0.01-0.02 g), la cual fue puesta en una celda de Pyrex equipada con ventanas de CaF_2 . Las muestras fueron tratadas en vacío (-10^{-5} torr) a 723 K durante 2 horas, excepto la muestra HPA/ SiO_2 (523 K). Posteriormente se enfrió la celda hasta temperatura ambiente y se registró el espectro IR de la matriz. Luego se inyectó piridina en la celda y se registraron los espectros después de evacuar secuencialmente a 298, 423, 573, y 723 K. Para HPA/ SiO_2 , la piridina fue evacuada a 423 y 473 K.

2.3 Actividad catalítica

La reacción de acilación de guaiacol con ácido acético en fase gas se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de flujo continuo a presión atmosférica. Previo a la reacción, los catalizadores

fueron tratados en situ a 723 K en flujo de aire durante 1.5 h. Para HPA/SiO₂ el calentamiento fue realizado a 523 K en flujo de N₂. La solución de los reactivos, (relación molar AA/G=2) fueron inyectada usando una bomba jeringa y evaporada a 453 K en una corriente de N₂ (100 mL/h) antes del ingreso al reactor. La reacción fue llevada a cabo a 523 K, las presiones parciales de los reactantes fueron P_{AA} = 0.016 atm y P_G = 0.008 atm, balance de N₂. Los productos de la reacción fueron condensados a 278 K a la salida del reactor, y recolectados periódicamente. No se detectaron productos en el efluente gaseoso del condensador. La cuantificación de reactivos y productos se realizó empleando un cromatógrafo de gases Agilent 6850 equipado con un detector de ionización de llama y una columna de 30 m HP1, calculando previamente los factores de respuesta cromatográficos. La conversión de guaiacol (X_G) se calculó según: $X_G = \sum Y_i / (\sum Y_i + Y_G)$, donde $\sum Y_i$ es la fracción molar de productos formados a partir de guaiacol y Y_G es la fracción molar de G a la salida. La selectividad al producto i (S_i, mol de producto i/mol de G reaccionado) fue calculada según: $S_i = [Y_i / \sum Y_i]$.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores

Los resultados de caracterización fisicoquímica de los catalizadores se muestran en la Tabla 1. El contenido de Zn²⁺ de ZnZSM-5 determinado por espectroscopia de absorción atómica fue 1.19 % p/p después de los tres intercambios. El intercambio iónico con Zn²⁺ permite reducir el contenido de Na⁺ de 0.43 % p/p (HZSM-5, muestra comercial) a 0.041 % p/p, sin modificar significativamente su S_{BET}. El contenido de HPA para HPA/SiO₂ fue 28 % p/p. La adición de HPA causa una ligera disminución en el área superficial de la SiO₂, sin un cambio significativo en el tamaño de poro. SiO₂/Al₂O₃ presenta tamaño de poro grande, consistente con materiales mesoporosos, las zeolitas usadas presentan diferentes estructuras porosas: HBEA presenta dos sistemas de canales tridimensionales con anillos de 12 miembros de dimensiones 6.6 x 6.7 Å y 5.6 x 5.6 Å y las zeolitas ZSM-5 presentan una estructura tridimensional de canales rectos 10-MR (5.1Å x 5.5Å) interconectados a canales sinusoidales 10-MR.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

| Muestra | Si/Al | S _{BET} m ² /g | Tamaño de poro ^a Å |
|--|-------|---------------------------------------|----------------------------------|
| HPA/SiO ₂ | - | 205 | 225 ^b |
| HBEA | 12.5 | 560 | 6.6x6.7;5.6x5.6 |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 16.0 | 540 | 51 ^b |
| HZSM-5 | 20.0 | 350 | 5.1x5.5;5.3x5.6 |
| NaZSM-5 | 12.5 | 330 | 5.1x5.5;5.3x5.6 |
| ZnZSM-5 | 12.5 | 317 | 5.1x5.5;5.3x5.6 |

^a Provisos por el proveedor

^b Valores determinados a partir de isoterma de N₂

La naturaleza, densidad y fuerza de los sitios ácidos se muestra en la Figura 1 al graficar la variación de la concentración de sitios B y L luego de evacuar la piridina a 423 K, 573 y 723 K. Las concentraciones de sitios ácidos de naturaleza Brønsted y Lewis (C_B y C_L) después de evacuar la piridina a 373 K y 473 K se calcularon a partir del área de las bandas características 1540-1550 cm⁻¹ (A_B) y 1440-1450 cm⁻¹ (A_L) utilizando las ecuaciones obtenidas por Emeis [3]. La concentración de sitios ácidos L determinada después de evacuar piridina a 423 K son similares para HBEA, HZSM-5 y NaZSM-5 (≈ 200 μmol g⁻¹). ZnZSM-5 mostró la concentración más alta de sitios L, 348 μmol g⁻¹ y 247 μmol g⁻¹ después de evacuar piridina a 423 K y 523 K respectivamente, indicando que estos sitios Lewis son fuertes.

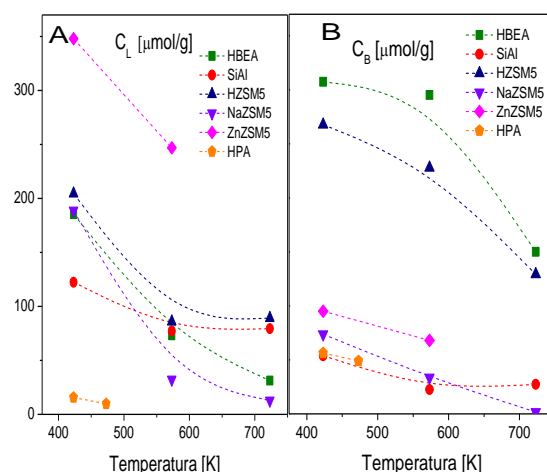


Figura 1. Concentración de sitios ácidos (A) Lewis, (B) Brønsted en función de la temperatura de evacuación.

Una cantidad significativa de piridina permanece adsorbida sobre sitios ácidos Brønsted (Figura 1 B) sobre los catalizadores HBEA (C_B=150 μmol g⁻¹) y HZSM-5 (C_B=129 μmol g⁻¹) después de su

evacuación a 723 K, mostrando que estas zeolitas contienen sitios ácidos Brønsted fuertes. Los catalizadores NaZSM-5, ZnZSM-5 y SiO₂Al₂O₃ presentaron una concentración de sitios Brønsted más bajos y éstos son más débiles que los de las zeolitas protónicas. Estos resultados muestran que estos catalizadores tienen propiedades ácidas bien diferenciadas.

3.2 Resultados catalíticos

3.2.1 Comparación de los catalizadores

En la Figura 2 se muestra la variación con el tiempo de reacción de la conversión de guaiacol (X_G) y la selectividad a diferentes productos sobre HBEA, (la tendencia fue similar para los demás catalizadores). La conversión de guaiacol a 90 min fue 20 % sobre HBEA y ligeramente disminuye después de 270 min de reacción ($X_G = 17$ %). Los productos de la O- y C- acilación, y catecol fueron los principales componentes de la fracción condensada, aunque también se detectó veratrol y catecol alquilado/acilado. La selectividad a AAN a 90 min fue 28.6 % mientras que la selectividad hacia los productos de la C-acilación fue 12.7 % ($S_{AV} = 7.53$ %), estas selectividades incrementan durante la reacción. La selectividad a catecol, S_C a $t = 90$ min fue 33.8 % y al igual que la selectividad a veratrol y productos acilados/alquilados de catecol (CA) disminuye durante la reacción. Después de 270 min de reacción la selectividad a los productos O y C acilados fueron 57 y 27 % respectivamente mientras que la S_C fue 8.9 %. Esta distribución de productos está de acuerdo con el esquema de reacción propuesto (esquema 1). Hay dos vías primarias que conducen a la obtención de productos acilados: la O-acilación de guaiacol para formar AAN y la ruta de C-acilación para producir AV y AIV. Estos productos podrían acilarse con más ácido acético, pero este ataque es poco probable debido al efecto de desactivación producido en el anillo aromático, lo cual está de acuerdo con la ausencia de compuestos diacilados

del guaiacol. El catecol puede generarse a través de dos rutas paralelas: i) desproporción de guaiacol vía reacción bimolecular que conduce a la obtención de catecol y veratrol y ii) reacción de demetilación de guaiacol conduciendo a la formación de una especie metileno adsorbida sobre la superficie [4]. Las conversiones y selectividades obtenidas sobre los demás catalizadores empleando las mismas condiciones de reacción (523 K y $W/F_G^0 = 226.2$ g/h/mol G) son mostradas en la Tabla 2.

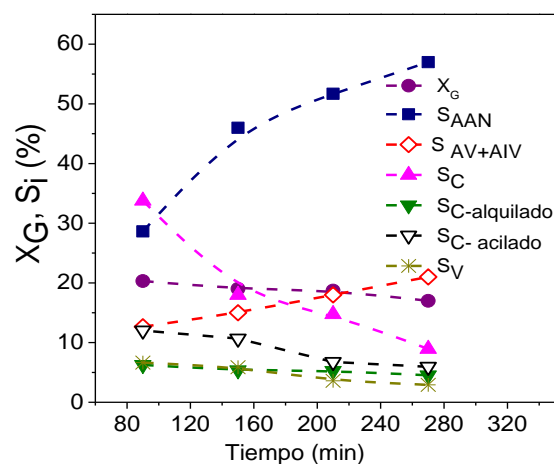


Figura 2. Conversión de guaiacol y selectividad como función del tiempo de reacción sobre HBEA (523K, $P_{AA} = 0.016$ atm $P_G = 0.008$ atm, $P_T = 1$ atm, $W/F_G^0 = 226.2$ g/h/mol).

La Conversión de guaiacol a 120 min varía entre 14.3 y 23 % y la reacción es altamente selectiva al producto generado en la O-acilación independiente de la naturaleza del catalizador usado. Los catalizadores HBEA, HZSM-5, NaZSM-5 y ZnZSM-5 mostraron la conversión de guaiacol más alta (20-23 %) respecto a las obtenidas sobre HPA/SiO₂ y SiO₂Al₂O₃ (14-15 %). A excepción de SiO₂/Al₂O₃, todos los catalizadores mostraron una ligera desactivación después de 4 h de reacción de acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 2. Aunque la distribución de los productos cambia con la naturaleza del catalizador, el producto de la O-acilación (AAN) fue mayoritario. Por ejemplo,

Tabla 2. Conversión y selectividad para diferentes catalizadores

| Tiempo | 120 min | | | | | | | 240 min | | | | | | | |
|--------|--|-------|-----------|----------|-----------|-------|-------|----------|-------|-----------|----------|-----------|-------|-------|----------|
| | Muestra | X_G | S_{AAN} | S_{AV} | S_{AIV} | S_C | S_V | S_{CA} | X_G | S_{AAN} | S_{AV} | S_{AIV} | S_C | S_V | S_{CA} |
| | HPA/SiO ₂ | 14.3 | 90.6 | 6.6 | 2.8 | 0 | 0 | 0 | 10 | 89.8 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | HBEA | 20.0 | 37.3 | 8.0 | 5.7 | 25.7 | 6.0 | 17.2 | 17.5 | 54.5 | 9.3 | 9.9 | 11.9 | 3.4 | 10.4 |
| | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 15.1 | 53.0 | 4.8 | 4.4 | 10.8 | 11.1 | 15.9 | 16.2 | 68.0 | 4.7 | 2.7 | 6.5 | 5.5 | 12.6 |
| | HZSM-5 | 22.5 | 38.0 | 14.5 | 9.4 | 21.0 | 0 | 17.1 | 17.6 | 46.0 | 18.5 | 8.2 | 14.8 | 0 | 12.5 |
| | NaZSM-5 | 22.3 | 47.0 | 15.1 | 8.6 | 14.2 | 1.8 | 13.3 | 21.0 | 57.7 | 16.5 | 8.2 | 6.7 | 0.5 | 10.4 |
| | ZnZSM-5 | 23.0 | 33.0 | 12.0 | 9.0 | 27.7 | 0 | 18.3 | 22.0 | 50.2 | 17.0 | 11.0 | 10.8 | 0 | 11.0 |

[$T_{reacción} = 250$ °C, $P_T = 1$ atm, $P_{Guaiacol} = 0.008$ atm $P_{AA} = 0,16$ atm, $W/F_G^0 = 226,2$ gh/mol] S_{CA} corresponde a productos de catecol alquilado y acilado.

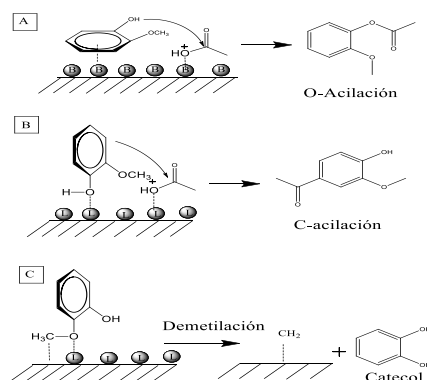
cuando se emplea HPA/SiO₂, catalizador donde predomina principalmente sitios ácidos Brønsted, el producto de la O-acilación de guaiacol fue principalmente favorecido ($S_{\text{AAN}} \cong 90\%$) formándose muy poca cantidad de AV y AIV. Solo trazas de catecol fue detectado. Este comportamiento evidencia que sobre HPA/SiO₂ no se promueve la reacción de C-acilación ni la formación de catecol.

La selectividad al producto O-acilado fue 33%-53 % sobre los demás catalizadores a 120 min de reacción e incrementa después de 4 horas de reacción. La alta S_{AAN} está de acuerdo con los resultados obtenidos por Neves et al [5] quienes estudiaron la acilación de fenol con ácido acético sobre la zeolita HZSM-5 y reportan que la O-acilación ocurre más rápido que la C-acilación sobre este tipo de catalizadores. La selectividad a los productos C-acilados fue 13.3 y 21-24 % para HBEA y para los catalizadores de ZSM-5. La formación de catecol fue promovido sobre HBEA, HZSM-5 y ZnZSM-5 y en menor cantidad para SiO₂/Al₂O₃ y NaZSM-5. La selectividad a veratrol fue significativa sólo en catalizadores con tamaño de poros grandes, (HBEA y SiO₂/Al₂O₃) debido a que la reacción de desproporción involucra un mecanismo bimolecular por lo que sobre los catalizadores ZSM-5 esta reacción está impedida estéricamente debido a su pequeño tamaño de poro que inhibe la formación del intermediario bimolecular. El catecol producido sobre ZSM-5 podría atribuirse a la demetilación de guaiacol, reacción monomolecular. Una evidencia de esta última reacción es la presencia de productos alquilados de catecol (2-propoxifenol) que pueden formarse por la presencia de catecol con metileno o especies etileno adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Los catalizadores ZSM-5 mostraron la selectividad más alta a AV, sin embargo, la ruta de reacción hacia el producto O-acilado fue predominante. La ligera desactivación de los catalizadores puede ser atribuida a la formación de coque. Mediciones mediante TPO indicaron que los contenidos de carbón luego de 4 h de reacción fueron: HPA/SiO₂ (3.6 %C), HBEA (6.1 %), SiO₂/Al₂O₃ (4.9 %C), HZSM-5 (3.9 %C), NaZSM-5 (4.8 %C), ZnZSM-5 (3.9 %C).

3.2.2 Propiedades ácidas y desempeño catalítico

La relación entre las propiedades ácidas de los catalizadores y la distribución de productos fue analizada de acuerdo a los mecanismos reportados en la literatura y los resultados obtenidos en este trabajo. El ácido acético se adsorbe sobre sitios Brønsted y Lewis formando el ion acilo (CH_3CO^+). El electrófilo CH_3CO^+ puede ser atacado por la molécula de guaiacol adsorbida

sobre sitios tanto L como B produciendo acetovanillona /acetoisovanillona, ó por acilación del grupo OH, produciendo AAN. El guaiacol pueden adsorberse sobre sitios Brønsted en un modo de adsorción paralelo a través de los electrones pi del anillo o sobre sitios Lewis en una orientación vertical (Esquema 2A y 2B), cuando la molécula de guaiacol interactúa a través del anillo bencénico con los sitios Brønsted de la superficie adopta una posición paralela a la superficie para el ataque al ión acilio [6],[7], formando preferencialmente el producto AAN, esto explica la elevada selectividad a AAN obtenida sobre HPA/SiO₂ que contiene predominantemente sitios ácidos Brønsted. En el caso de guaiacol adsorbido sobre sitios Lewis adoptando una orientación vertical, el ataque del anillo bencénico promueve la formación del producto *orto* ó *para* (formación AV y AIV). Las zeolitas HBEA y ZSM-5 contienen ambos tipos de sitios; Brønsted y Lewis y por lo tanto puede adsorberse sobre ambos modos conduciendo a ambos productos; C y O-acilado. La presencia casi exclusiva de sitios ácidos Brønsted (HPA/SiO₂) no promueve la formación de catecol, por lo que la producción de este producto ocurriría a través de la demetilación de guaiacol adsorbido sobre sitios ácidos Lewis. La especie metileno puede permanecer adsorbido sobre la superficie y contribuir a la formación especies alquiladas de catecol.



Esquema 2. Mecanismo propuesto para (A) O-acilación de guaiacol, adsorbido sobre sitios Brønsted, (B) C-acilación de guaiacol, adsorbido sobre sitios Lewis, (C) Formación de catecol a partir de guaiacol sobre sitios Lewis.

3.2.3 Efecto del tiempo de contacto sobre X_G y la distribución de productos

La Figura 3 muestra la conversión de guaiacol y selectividades en función del tiempo de contacto sobre HZSM-5. La primera muestra condensada fue recolectada después de 90-120 min de reacción por lo que se comparó la conversión de guaiacol y la selectividad de los productos a 120

min (Figura 3). La conversión de Guaiacol incrementa de 16 a 24.8 % cuando el tiempo de contacto varía de 113.1 a 339.3 g h/mol G, un aumento adicional en el tiempo de contacto no incrementa la conversión de guaiacol. La selectividad a los productos O y C acilados (AV, AIV y AAN) disminuyeron ligeramente cuando la conversión de guaiacol incrementó. La selectividad a estos productos a tiempo de contacto tendiendo a cero es no nula, lo cual está de acuerdo con el comportamiento de productos primarios (Figura 3). El ion acilo reacciona directamente con el anillo aromático (C-acilación) o con el átomo de oxígeno, grupo OH del guaiacol (O-acilación) para formar estos productos. Para cualquier tiempo de contacto la selectividad a catecol, producto primario formado a partir de guaiacol, incrementa con el tiempo de contacto. La selectividad a los productos acilados/alquilados de catecol incrementa con el tiempo de contacto como es de esperarse de acuerdo a un comportamiento de productos consecutivo. Es importante remarcar que sobre HZSM-5 no se produjo veratrol, indicando que el catecol se forma via demetilación del guaiacol. De acuerdo con el comportamiento obtenido, dentro de las condiciones estudiadas, la conversión de guaiacol no superó el 25 %, probablemente debido a la desactivación inicial que sufre el catalizador o bien a limitaciones termodinámicas. Actualmente se está trabajando en la realización de un estudio termodinámico para aclarar este punto.

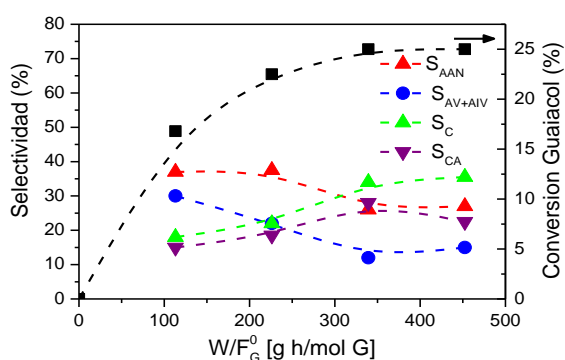


Figura 3 Conversión de guaiacol y selectividades en función del tiempo de contacto sobre HZSM-5. (523K, P_{AA}= 0.016 atm P_G= 0.008 atm, P_T=1 atm).

4. Conclusiones

En este trabajo se estudió la reacción de acilación de guaiacol con ácido acético en fase gas a 523 K empleando una serie de catalizadores sólidos con propiedades texturales y ácidas bien diferenciadas. Los principales productos formados incluyen el producto de la O-acilación (AAN) y los productos de la C-acilación de guaiacol aunque la formación de catecol fue también

importante. La mayor selectividad hacia AAN se obtuvo sobre HPA/SiO₂ (S_{AAN} = 90.6 %) que contiene casi exclusivamente sitios ácidos Brønsted mientras que la mayor selectividad al producto de la C-acilación, acetovanillona, se obtuvo sobre los catalizadores ZSM5. El agente acilante es el ion acilo que se forma a partir del ácido acético adsorbido tanto sobre sitios ácidos Lewis o Brønsted. La adsorción de guaiacol sobre sitios ácidos de Brønsted favorece la formación de AAN debido a la adsorción planar del anillo aromático que permite que el ataque electrofílico a través el grupo OH del guaiacol. La adsorción de guaiacol sobre sitios ácidos de Lewis (en posición vertical) favorece la formación de los productos de la C-acilación. En catalizadores conteniendo ambos tipos de sitios ácidos, se formaron tanto productos de la O- como de la C-acilación de guaiacol. Adicionalmente, se forma catecol mediante demetilación o desproporción de guaiacol. Esta última ruta de formación de catecol que involucra una reacción bimolecular sólo fue significativa en los catalizadores con tamaño de poros grandes que permiten la formación del intermediario voluminoso, el cual no puede ubicarse en los estrechos canales de las zeolitas tipo ZSM-5.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Agencia Nacional de Promoción Científica y tecnológica y al Consejo Nacional de Investigaciones científicas y técnicas y a la Universidad Nacional del Litoral, por el apoyo económico para este trabajo.

6. Referencias

- [1] D.J. Crouse, S.L. Hurlbut, D.M.S. Wheeler, *The Journal of Organic Chemistry*, 46 (1981) 374-378.
- [2] R.B.R. Muijsers, E. van den Worm, G. Folkerts, C.J. Beukelman, A.S. Koster, D.S. Postma, F.P. Nijkamp, *British Journal of Pharmacology*, 130 (2000) 932-936.
- [3] C.A. Emeis, *Journal of Catalysis*, 141 (1993) 347-354.
- [4] L. Yang, W. Zhou, K. Seshan, Y. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 368-369 (2013) 61-65.
- [5] I. Neves, F. Jayat, P. Magnoux, G. Pérot, F.R. Ribeiro, M. Gubelmann, M. Guisnet, *Journal of Molecular Catalysis*, 93 (1994) 169-179.
- [6] K.V.R. Chary, K. Ramesh, G. Vidyasagar, V. Venkat Rao, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 198 (2003) 195-204.
- [7] T.N. K. Tanabe, in: G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tompkins (Eds.), *The Chemical Society, London*, (2) (1997) 863-871.

OXIDACION SELECTIVA DE LACTOSA EN FASE ACUOSA UTILIZANDO CATALIZADORES BIMETÁLICOS Ag-Au/Al₂O₃

Meyer C.I.^{a,*}, Regenhardt S.A.^a, Zelin J.^a, Sebastian V.^b, Marchi A.J.^a, Garetto T.F.^a

^a Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE, UNL-CONICET. Colectora Ruta Nac. N° 168 Km. 0. 3000 Santa Fe, Argentina.

^b Departamento de Ingeniería Química, Instituto Aragón de Nanociencia (INA), UNIZAR, Campus Río Ebro-Edificio I+D, C/Poeta Mariano Esquillor S/N, 50018-Zaragoza, España. CIBER de Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina (CIBER-BBN), C/Monforte de Lemos 3-5, Pabellón 11, 28029 Madrid, España.

*E-mail: cmeyer@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se prepararon catalizadores bimetálicos de diferente relación atómica Au/Ag soportados en Al₂O₃. La preparación se realizó por precipitación-deposición secuencial depositando primero la Ag y a continuación el Au, variando la relación atómica Au/(Au+Ag) entre 0 y 1, de manera que el contenido metálico total sea siempre de 2%. Los precursores obtenidos se calcinaron en aire a 500°C y luego fueron caracterizados mediante ICP, XPS, TEM y HAADF-STEM. Los catalizadores fueron probados en la oxidación de lactosa (LA) a ácido lactobiónico (LB) en fase acuosa, burbujeando aire en un reactor semi-continuo con agitación mecánica. La reacción se llevó a cabo con una concentración de LA de 0,11 mol·L⁻¹, pH=9,0 (controlado), presión atmosférica y T=25, 45 o 65°C. El único producto de reacción observado mediante análisis por HPLC fue LB. Para los catalizadores con relación Au/(Au+Ag) ≤ 0,5 se observó una rápida desactivación al entrar en contacto con el medio de reacción. Para relaciones Au/(Au+Ag) ≥ 0,8, se obtuvieron partículas activas y estables, siendo el catalizador Ag(1)-Au(9)/Al₂O₃ el más activo de la serie. Estas nanopartículas bimetálicas presentaron enriquecimiento superficial en Ag. Para estos catalizadores se determinó que existe un fenómeno de compensación entre la energía de activación aparente y el factor pre-exponencial.

Palabras clave: lactosa, ácido lactobiónico, oxidación, catalizador plata-oro, energía de activación.

Abstract

Bimetallic catalysts of different Au/Ag atomic ratio supported on Al₂O₃ were prepared. The preparation was carried out by sequential precipitation-deposition, depositing first the Ag and then the Au, varying the Au/(Au+Ag) atomic ratio between 0 and 1 and keeping constant the total metallic content in 2%. The obtained precursors were calcined in air at 500 °C and then characterized by ICP, XPS, TEM and HAADF-STEM. The catalysts were tested in the oxidation of lactose (LA) to lactobionic acid (LB) in aqueous phase, bubbling air in a semi-continuous reactor with mechanical stirring. The reaction was carried out with an LA concentration of 0.11 mol·L⁻¹, pH = 9.0 (controlled), atmospheric pressure and T = 25, 45 or 65 °C. The only reaction product observed by HPLC analysis was LB. For the catalysts with atomic ratios Au/(Au+Ag) ≤ 0.5, a rapid deactivation was observed upon contact with the reaction medium. For ratios Au/(Au+Ag) ≥ 0.8, active and stable particles were obtained, being Ag(1)-Au(9)/Al₂O₃ the most active catalyst of the series. These bimetallic nanoparticles showed surface enrichment in Ag. For these catalysts it was determined that there is a phenomenon of compensation between the apparent activation energy and the pre-exponential factor.

Keywords: lactose, lactobionic acid, oxidation, silver-gold catalyst, activation energy.

1. Introducción.

El 43% de la producción de leche en Argentina se destina a la actividad quesera generándose así grandes volúmenes de suero líquido como efluente. Este efluente presenta una DBO muy alta ($35 \text{ g}_{\text{O}_2} \cdot \text{L}^{-1}$) debido principalmente al contenido de lactosa (LA) del mismo (4-5% p/v). Para disminuir el impacto ecológico y a su vez aprovechar este azúcar, se lo puede transformar en productos de mayor valor agregado mediante reacciones de hidrogenación o de oxidación parcial. Por ejemplo, la oxidación selectiva de LA lleva a la formación de ácido lactobiónico (LB), sustancia que presenta propiedades antioxidantes, emolientes y acomplexante de iones [1-4]. Estas propiedades hacen que el LB sea ampliamente utilizado en las industrias alimenticia, cosmética y farmacéutica. La oxidación biológica de LA a LB mediante procesos biológicos requiere de largos tiempos de reacción para alcanzar niveles elevados de conversión, dando además como subproducto de reacción H_2O_2 [5]. También se ha efectuado la oxidación de mono y disacáridos utilizando catalizadores soportados a base de metales nobles como Pt o Pd, pero estos suelen presentar desactivación por sobre-oxidación del metal [1,4]. Se sabe que los catalizadores basados en Au, sobre soportes inertes o reducibles, son activos en reacciones de oxidación de azúcares [2,6]. En particular, respecto a la oxidación selectiva de LA en fase acuosa, en la literatura hay poco estudios realizados empleando catalizadores bimetalicos de Ag-Au.

El objetivo del presente trabajo es analizar el comportamiento catalítico de catalizadores monometálicos y bimetalicos basados en Au y Ag, soportados sobre Al_2O_3 y preparados por el método de precipitación-deposición, que sean activos y selectivos en la reacción de oxidación de LA a LB. Así mismo, se estudiará la influencia de la temperatura de reacción sobre la actividad de dichos catalizadores, comparando la energía de activación y el factor pre-exponencial de las constantes cinéticas correspondientes a los catalizadores preparados.

2. Experimental.

2.1. Preparación y caracterización.

El soporte utilizado es una Al_2O_3 CK-300 Cyanamid Ketjen, $S_g = 190 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $V_p = 0,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $dp = 9,96 \text{ nm}$, calcinada previamente en aire a 600°C durante 4 h. Los diferentes precursores catalíticos se prepararon por el método de precipitación-deposición [7] variando la relación atómica Au/Ag pero siempre con un

contenido total de metal del 2 %^{p/p}. Se prepararon de manera independiente soluciones acuosas de Au^+ y Ag^+ de concentración definida. Para ello se disolvió la cantidad de precursor adecuado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ó AgNO_3 , ambos Sigma-Aldrich) en agua deionizada ajustando el pH de cada solución a 7,0 mediante el agregado de solución acuosa $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaOH. Primero, se llevó la solución de Ag^+ a 70°C y con agitación continua se adicionó la Al_2O_3 , manteniéndose en estas condiciones durante 1 h. A continuación, la suspensión obtenida se filtró en caliente, se lavó con abundante agua deionizada a 60°C y se secó el sólido obtenido. Se repitió el procedimiento pero utilizando la solución de Au^+ para depositar el Au sobre el sólido obtenido anteriormente. La precipitación-deposición se realizó en este orden para evitar una posible interferencia de los iones Cl^- del HAuCl_4 que podría dar lugar a la precipitación de $\text{AgCl}(s)$. Los precursores así obtenidos fueron secados a 50°C durante 12 h en estufa y posteriormente calcinados en flujo de aire a 500°C por 2h. Se prepararon seis muestras identificadas como: Au(monometálico); Ag(0,5)-Au(9,5); Ag(1)-Au(9); Ag(2)-Au(8); Ag(5)-Au(5) y Ag(monometálico), donde entre paréntesis se indica la cantidad de átomos relativa de Au y Ag teórica.

Se analizaron muestras de los precursores mediante plasma de inducción acoplada (ICP) utilizando un equipo Perkin Elmer OPTIMA 2100 para obtener el contenido real de Au y Ag de cada muestra. Se determinó por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos (XPS) la concentración superficial relativa de Au y Ag, en un equipo multianálisis SPECS. Se obtuvieron micrográficas de transmisión electrónica (TEM) y de transmisión electrónica por barrido de fondo oscuro y alto ángulo anular (HAADF-STEM) utilizando un microscopio Tecnai G2-F30.

2.2. Actividad catalítica.

La oxidación de LA (Aldrich, 99%) se llevó a cabo en fase acuosa en un reactor semicontinuo de vidrio, termostatzado, a presión atmosférica y con agitación continua. En una experiencia tipo se cargó el reactor con 300 ml de agua deionizada, se agitó a 900 rpm y se burbujeó N_2 con el fin de eliminar el oxígeno disuelto. La temperatura de reacción fue de 25, 45 o 65°C . El pH se ajustó y controló en 9,0 mediante el agregado de solución de NaOH $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ que va neutralizando el ácido lactobiónico (LB) formado. Se añadió la cantidad de moles de LA (n_{LA}^0) necesarias para lograr una concentración inicial (C_{LA}^0) de $0,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y 0,5 o 1 g de catalizador (W) con un tamaño de partícula entre 10 y 50 μm ,

previamente calcinado. Finalmente, se comenzó a burbujear aire en el seno de la fase líquida con una velocidad de flujo constante de $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Se tomaron muestras de reacción cada 15 o 30 min de manera que el volumen total de líquido extraído en cada experimento nunca fue superior al 3% del volumen total. Estas muestras se analizaron por HPLC en un cromatógrafo Shimadzu usando una columna Phenosphere NH2, 5 micras, 80 Å, 250 x 4,60 mm y cuantificadas mediante un detector RID. La fase móvil fue un tampón de fosfato de sodio-acetonitrilo (60:40, 50 mmol·L⁻¹, pH = 5,0) y todos los solventes utilizados fueron grado HPLC.

3. Resultados y discusión.

3.1. Caracterización de los precursores.

En la Tabla 1 se presentan el contenido metálico de Ag y Au para cada muestra determinados por ICP y las relaciones atómicas volumétricas calculadas a partir de estos valores. También se presentan los valores de las relaciones atómicas superficiales, obtenidas a partir de las intensidades integradas de las señales Au-4f y Ag-3d en los espectros XPS. Para la cuantificación se empleó el software XPS-Casa, considerando los factores de sensibilidad respectivos.

Tabla 1. Contenido metálico y relaciones atómicas volumétricas y superficiales de los catalizadores preparados.

| Catalizador | W _{metal} (%P/p) | | Au/(Au+Ag) ^a | |
|----------------|---------------------------|------|-------------------------|------|
| | Ag | Au | ICP | XPS |
| Au | -- | 2,10 | 1 | 1 |
| Ag(0,5)Au(9,5) | 0,06 | 1,92 | 0,95 | n.d. |
| Ag(1)Au(9) | 0,12 | 1,81 | 0,89 | 0,55 |
| Ag(2)Au(8) | 0,28 | 1,69 | 0,77 | 0,38 |
| Ag(5)Au(5) | 0,74 | 1,20 | 0,47 | 0 |
| Ag | 1,98 | -- | 0 | 0 |

^a Relación atómica Au/(Au+Ag) volumétrica (ICP) y superficial (XPS).

Se verificó por ICP que el contenido metálico total en todas las muestras fue aproximadamente del 2%P/p. Además, las relaciones atómicas Au/(Au+Ag) volumétricas calculadas a partir de los datos obtenidos por ICP son aproximadamente iguales a la teóricas. Respecto a las mediciones por XPS, para la muestra Ag(0,5)-Au(9,5) no fue posible detectar la señal correspondiente a la Ag, probablemente debido al bajo contenido de este elemento en la muestra. En el caso de las muestras Ag(1)-Au(9) y Ag(2)-Au(8) se determinó una

relación superficial Au/(Au+Ag) entre 1,6 y 2 veces menor que la relación volumétrica. En cambio, en la muestra Ag(5)-Au(5), de relación atómica volumétrica Au/(Au+Ag) igual a 0,47, no se observó señal correspondiente al Au-4f pero si una señal intensa asignable a Ag-3d. Esto indica que para esta muestra no se tiene Au expuesto en la superficie de las partículas. De la comparación de las relaciones Au/(Au+Ag) superficiales y volumétricas, se puede concluir que en las muestras bimetalicas existe un enriquecimiento superficial de Ag respecto al Au llegando, en el caso de la muestra Ag(5)-Au(5), a no detectarse Au superficial.

Para corroborar lo observado por XPS, las muestras Ag(1)-Au(9) y Ag(5)-Au(5) se observaron por TEM/STEM. En la Figura 1 se presentan dos micrografías para Ag(5)-Au(5).

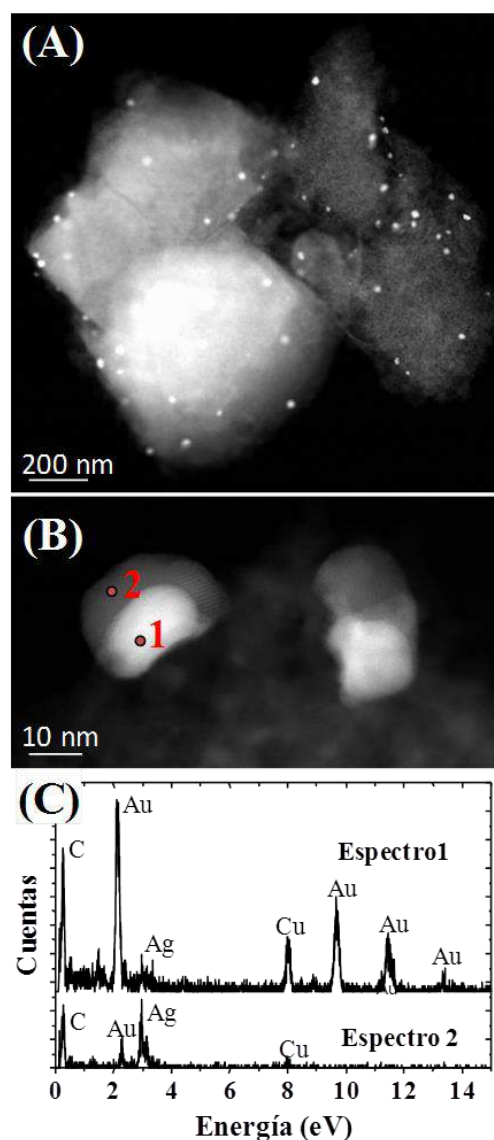


Figura 1. Micrografías STEM de Ag(5)-Au(5)/Al₂O₃ (A) y (B). Espectros puntuales de EDS de una partícula bimetalica de Ag-Au (C).

Se pueden apreciar nanopartículas metálicas, distribuidas homogéneamente sobre la superficie del soporte. Las micrografías de alta resolución de esta muestra bimetalítica [Figura 1-(B)], permiten apreciar nanopartículas con tamaño aproximado de 10 nm que presentan dos zonas claramente diferenciadas por su brillo. Estas zonas se corresponden con una estructura tipo “*core-shell*”, donde la zona más brillante es el núcleo (“*core*”) de la nanopartícula, constituido principalmente por los átomos de mayor número atómico (Au). Precisamente, el análisis por EDS confirmó que: 1) éstas son nanopartículas bimetalíticas de Ag y Au; 2) el núcleo (“*core*”) es fundamentalmente Au [punto 1, Figura 1-(C)], mientras que la capa externa (“*shell*”) es rica en Ag [punto 2, Figura 1-(C)]. Estos resultados coinciden con lo observado por XPS, verificándose así que en la muestra Ag(5)-Au(5) hay un claro enriquecimiento superficial en Ag respecto al Au. En el caso de las micrografías de Ag(1)-Au(9) y Ag(2)-Au(8) (no presentadas en este trabajo), se observaron nanopartículas metálicas con estructura cristalina. En estas muestras no se observó la presencia de partículas con estructuras tipo “*core-shell*” y los espectros de EDS sólo revelaron la presencia de Au en las mismas. Por lo tanto, se infiere que el contenido de Ag es lo suficientemente bajo como para encontrarse casi completamente disuelta en la estructura cristalina del Au. Por último, en un trabajo previo, se determinó que el catalizador Au(2%)/Al₂O₃ tiene una distribución homogénea de tamaños de las partículas de Au metálico, con un diámetro promedio de 4 nm [6].

En resumen, se concluye que cuando la relación atómica volumétrica Au/(Au+Ag) es $\leq 0,5$, las nanopartículas metálicas tienen estructura tipo “*core-shell*”, con un núcleo constituido fundamentalmente por átomos de Au y una cáscara o capa externa formada por átomos de Ag. Por su parte, para las muestras bimetalíticas con relaciones Au/(Au+Ag) $> 0,5$, se tiene una distribución homogénea de nanopartículas de Au enriquecidas superficialmente en Ag.

3.2. Actividad Catalítica

En todos los casos, el único producto de la oxidación de LA detectado por HPLC fue lactobionato de sodio. La Figura 2 presenta la conversión de LA alcanzada a los 20 y 50 minutos de reacción con todos los catalizadores preparados. En primer lugar podemos apreciar que, tanto el catalizador monometálico de Ag como el bimetalítico Ag(5)-Au(5) resultaron muy poco activos, y en ningún caso superaron el 5% de conversión de LA. Cuando estos dos catalizadores entraron en contacto con el medio de reacción, se

observó un cambio de color en los mismos, indicativo de algún tipo de modificación superficial de las partículas. Es probable que los catalizadores cuya fase superficial expuesta está formada principalmente por átomos de Ag, se desactiven muy rápidamente en contacto con el medio de reacción. Esto podría deberse a que la Ag superficial interactúa fuertemente con la LA o el O₂ disuelto presente en la solución, modificándose así la superficie y desactivándose de manera irreversible. Por otro lado, los catalizadores bimetalíticos Ag(0,5)-Au(9,5), Ag(1)-Au(9), Ag(2)-Au(8) y el monometálico de Au presentaron muy buena actividad, alcanzándose la conversión total de LA entre los 60 y 120 min de reacción según el caso. En estos catalizadores no se observó el fenómeno de cambio de coloración y la conversión a los 50 min fue más del doble que a los 20 min de reacción (Figura 2). El máximo de actividad, a 65 °C, se obtuvo con la muestra Ag(1)-Au(9), cuya relación volumétrica Au/(Au+Ag) es prácticamente igual a 0,9.

Para los cuatro catalizadores activos, se estimaron, por regresión lineal, los valores de velocidad inicial de oxidación de LA (r_{LA}^0 en mmol·g⁻¹·h⁻¹). De esta manera se obtuvo el siguiente patrón de actividad: Ag(1)-Au(9) (41) $>$ Ag(2)-Au(8) (31) \cong Au (30) $>$ Ag(0,5)-Au(9,5) (26), donde entre paréntesis se indican los valores de r_{LA}^0 estimados. Resumiendo, a 65°C el catalizador Ag(1)-Au(9) fue el más activo de la serie.

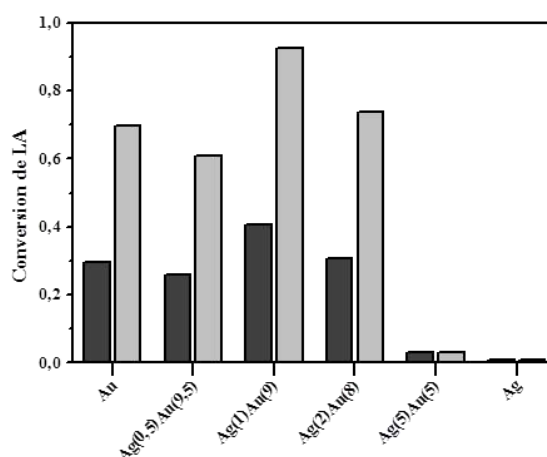


Figura 2. Conversión de LA con catalizadores de Ag-Au/Al₂O₃. T= 65°C; W/n_{LA}⁰= 30 g·mol⁻¹; C_{LA}⁰=0,111 mol·L⁻¹; P= 1atm; pH= 9,0; 900 rpm. ■ 20 min, ■ 50 min.

Para determinar la influencia de la temperatura sobre la actividad de los cuatro catalizadores activos, se realizaron experimentos adicionales entre 25°C y 65°C manteniendo iguales el resto de las condiciones. En la Figura 3 se presentan las

evoluciones de la conversión de LA en función del parámetro $W \cdot t/n_{LA}^0$ ($\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{-1}$) para dos de estas temperaturas: 65°C (A) y 25°C (B). Así representados, la pendiente de cada curva corresponde directamente al valor de velocidad de reacción expresado en $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

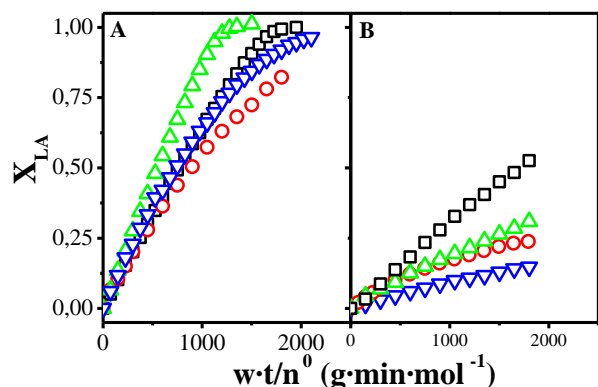


Figura 3. Conversión de LA a dos temperaturas de reacción. $W/n_{LA}^0 = 15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{LA}^0 = 0,111 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (A) 65°C , (B) 25°C . \square Au, \circ Ag(0,5)-Au(9,5), \blacktriangle Ag(1)-Au(9), \blacktriangledown Ag(2)-Au(8).

Se puede apreciar el efecto que tiene la temperatura sobre la actividad catalítica y como afecta diferentemente a cada catalizador. Por ejemplo, considerando la X_{LA} a los 100 min de reacción ($W \cdot t/n_{LA}^0 = 1500$), se puede ver que el patrón de actividad a 65°C es el siguiente: Ag(1)-Au(9) > Ag(2)-Au(8) \cong Au > Ag(0,5)-Au(9,5). Cuando la temperatura de reacción fue 45°C (no presentado en la figura), este patrón se modificó de la siguiente manera: Ag(1)-Au(9) \cong Au > Ag(2)-Au(8) \cong Ag(0,5)-Au(9,5). Finalmente, a 25°C se tiene: Au > Ag(1)-Au(9) \cong Ag(0,5)-Au(9,5) > Ag(2)-Au(8).

Para tener mayor claridad sobre el efecto de la temperatura de reacción, se estimaron, nuevamente por regresión lineal, los valores de r_{LA}^0 para cada experimento. Adicionalmente, considerando una expresión cinética para r_{LA} correspondiente a un modelo pseudohomogéneo (ecuación 1) es posible estimar la constante cinética $k_{(T)}$ para cada temperatura.

$$r_{LA} = k_{(T)} \times (C_{O_2(dis)})^n \times (C_{LA(dis)})^m \quad (1)$$

Donde, $C_{O_2(dis)}$ es la concentración de O_2 disuelto en la fase acuosa, que se supone saturada y solo función de la temperatura (ver ecuación 2), $C_{LA(dis)}$ es la concentración de LA medida por HPLC; n y m son órdenes de reacción respecto del O_2 y de LA, respectivamente. Se tuvo en cuenta la solubilidad del O_2 en función de la temperatura, considerando válida la ley de Henry (ecuación 2).

$$C_{O_2(dis)} = \bar{p}_{O_2} / \hat{H}_{(T)}^{O_2} \quad (2)$$

Donde, \bar{p}_{O_2} es la presión parcial de O_2 en la fase gas (que es constante) y $\hat{H}_{(T)}^{O_2}$ la constante de Henry para O_2 disuelto en agua que es función de la temperatura. Utilizando esta relación y planteando las condiciones iniciales de reacción la ecuación 1 queda expresada como:

$$r_{LA}^0 = k_{(T)} \times \left(\bar{p}_{O_2} / \hat{H}_{(T)}^{O_2} \right)^n \times (C_{LA(dis)}^0)^m \quad (3)$$

Donde los términos \bar{p}_{O_2} y $[C_{LA(dis)}^0]$ son constantes para todos los experimentos analizados.

De esta manera se estimaron los valores de las constantes cinéticas para las tres temperaturas y los cuatro catalizadores analizados. A su vez, la funcionalidad de estas constantes con la temperatura puede ser representada mediante la ley de Arrhenius, a partir de la cual se pueden estimar la energía de activación aparente (E_{ap}) y el factor pre-exponencial o factor de frecuencia (A). Mediante la regresión lineal de $\ln(k)$ vs $1/T$ se estimaron E_{ap} y A para los cuatro catalizadores, y los valores obtenidos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores estimados de la energía de activación aparente y factor pre-exponencial.

| Catalizador | A ^a ($\text{I} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) | E _{ap} ^b ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) |
|-----------------|--|---|
| Au | $1,14 \cdot 10^7$ | 29,5 |
| Ag(0,5)-Au(9,5) | $4,71 \cdot 10^7$ | 33,8 |
| Ag(1)-Au(9) | $2,92 \cdot 10^9$ | 44,1 |
| Ag(2)-Au(8) | $8,06 \cdot 10^{10}$ | 54,1 |

^a Factor de frecuencia o pre-exponencial de Arrhenius.

^b Energía de activación aparente.

Se puede ver que los valores de E_{ap} y A aumentan con el contenido de Ag del catalizador bimetalico. El monometalico de Au presenta la menor E_{ap} de la serie y ésta prácticamente se duplica para el catalizador Ag(2)-Au(8). De manera similar, el factor A aumenta cuatro órdenes al aumentar el contenido de Ag del catalizador. La representación de $\ln(A)$ vs E_{ap} (Figura 4) permite resumir y visualizar este fenómeno para los cuatro catalizadores. Lo que se observa es la existencia de un efecto de compensación sobre la velocidad de reacción, ya observado en otras reacciones de oxidación [8].

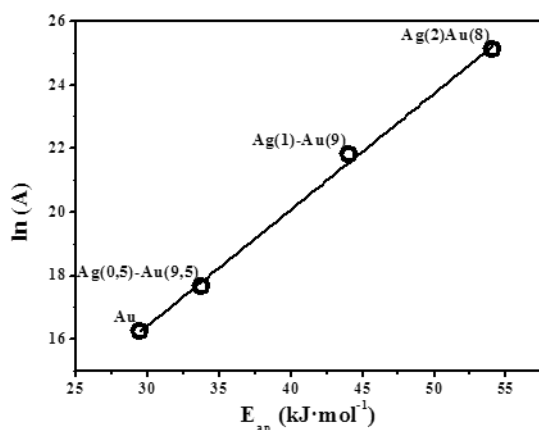


Figura 4. Efecto de compensación entre E_{ap} (energía de activación) y A (factor de frecuencia) para los catalizadores bimetalícos.

De esta manera, se tiene una composición o relación $Au/(Au+Ag)$ del catalizador bimetalíco para la cual se obtiene una combinación de E_{ap} y A que resulta en el catalizador más activo: Ag(1)-Au(9) en este caso.

Esto permite explicar porque el catalizador Ag(1)-Au(9) es el más activo de la serie, ya que si bien la E_{ap} es 1,5 veces mayor que la estimada para el catalizador monometalíco de Au, el factor de frecuencia A es dos órdenes mayor. Se puede argumentar que el enriquecimiento superficial de Ag observado en este catalizador eleva el salto energético (E_{ap}) necesario para que transcurra la reacción pero, a su vez, mejora la efectividad o frecuencia de los choques moleculares necesarios entre los reactivos y la superficie del catalizador para obtener el producto de la reacción. En algunos estudios sobre oxidación de CO se ha propuesto que el Au activa las moléculas de CO y la Ag a las de O_2 . En otros trabajos se mostró que la adsorción de O_2 sobre la superficie de Au es muy débil y ésta es la etapa limitante en la oxidación de LA a LB sobre catalizadores monometalícos de Au [6]. Se puede inferir entonces, que la presencia de Ag favorece la adsorción de O_2 sobre la superficie de las partículas bimetalícas Au-Ag, aumentando así la concentración superficial de oxígeno y, en consecuencia, la probabilidad de interacción entre las moléculas de reactivos adsorbidas sobre las partículas bimetalícas. De esta manera, se logra compensar el efecto negativo que tiene la interacción Au-Ag sobre la energía de activación de las moléculas de LA.

4. Conclusiones.

Se prepararon catalizadores bimetalícos Ag-Au/ Al_2O_3 con diferente relación $Au/(Au+Ag)$. Para una relación atómica $Au/(Au+Ag) \cong 0,5$, se

obtuvieron nanopartículas bimetalícas con estructura tipo “core-shell”, en las que la Ag se ubica preferencialmente en la periferia de las partículas, cubriendo completamente al Au ubicado en el núcleo de las mismas. Este tipo de partículas, así como el catalizador monometalíco de Ag, son muy poco activas en la oxidación de lactosa, probablemente debido a desactivación muy rápida de la fase metálica al entrar en contacto con el medio de reacción. Para relaciones $Au/(Au+Ag) > 0,5$, se obtuvieron nanopartículas con enriquecimiento superficial de Ag en las que el Au se encuentra accesible a las moléculas de reactivos. Estas partículas son más activas en la oxidación selectiva de lactosa a ácido lactobiónico que las monometalícas de Au, resultando el catalizador Ag(1)-Au(9)/ Al_2O_3 el más activo de la serie. Se determinó que existe un fenómeno de compensación entre la energía de activación y el factor de frecuencia que explica porque dicho catalizador es el más activo de la serie.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral, al CONICET y a la ANPCyT por el apoyo financiero dado para la realización de este trabajo. También se agradece a la ANPCyT por la compra del instrumento de análisis multitécnica SPECS (PME8-2003) y a las instalaciones de LMA-INA-UNIZAR por el análisis de microscopía electrónica de transmisión.

6. Referencias

- [1] K. Belkacemi, M.C. Vlad, S. Hamoudi, J. Arul, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5 (2007) 1.
- [2] J. Kuusisto, A.V. Tokarev, E.V. Murzina, M.U. Roslund, J.P. Mikkola, D.Y. Murzin, T. Salmi, *Catalysis Today*, 121 (2007) 92.
- [3] Y. N. Chia, M.P. Latusek, J.H. Holles, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 4049.
- [4] E.V. Murzina, A.V. Tokarev, K. Kordas, H. Karhu, J.P. Mikkola, D.Y. Murzin, *Catalysis Today*, 131 (2008) 385.
- [5] S. Alonso, M. Rendueles, M. Diaz, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 9730.
- [6] C.I. Meyer, S.A. Regenhardt, J. Zelin, V. Sebastian, A.J. Marchi, T.F. Garetto, *Topics in Catalysis*, 59 (2016) 168.
- [7] M.A. Centeno, K. Hadjiivanov, Tz. Venkov, Hr. Klimev, J.A. Odriozola, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252 (2006) 142.
- [8] T.F. Garetto, E. Rincón, C.R. Apesteguía, *Applied Catalysis B: Environmental*, 48 (2000) 167.

SÍNTESIS DE HOMOLIMONENOL MEDIANTE LA REACCIÓN DE PRINS USANDO Sn-MCM-41 COMO CATALIZADOR

Andrés Vilorio, María José Hidalgo, Iván Aguas C., Edwin A. Alarcón*, Aída Luz Villa

Grupo de investigación Catálisis Ambiental /Ingeniería Química/Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

*E-mail: edwin.alarcon@udea.edu.co

Resumen

La producción de homolimonenol se llevó a cabo mediante la reacción de condensación de Prins entre limoneno y paraformaldehído con el catalizador Sn-MCM-41. El catalizador se preparó por el método de impregnación húmeda incipiente, usando $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como precursor de estaño. Esta contribución extiende el uso de catalizadores de estaño en reacciones de Prins que involucran monoterpenos diferentes al β -pineno. El catalizador se evaluó en presencia de acetato de etilo y tolueno. Bajo las mejores condiciones de reacción (30 mg Sn-MCM-41, 6 h y una concentración de 0.92 M de limoneno en acetato de etilo) se obtuvo una conversión de limoneno del 27% y una selectividad a homolimonenol hasta del 90%. Esta metodología abre la perspectiva de aplicación de los catalizadores de estaño en la síntesis de homolimonenol con usos potenciales en el campo de la química fina.

Palabras clave: limoneno, Sn-MCM-41, homolimonenol, reacción de Prins, paraformaldehído

Abstract

The synthesis of homolimonenol was carried out by Prins condensation of limonene and paraformaldehyde over Sn-MCM-41. The catalyst was obtained by incipient wetness impregnation using $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as tin precursor. This contribution extends the use of tin catalysts in Prins reactions with other monoterpenes different to β -pinene. The catalyst was evaluated in ethyl acetate and toluene as solvents. Under the best reaction conditions (30 mg Sn-MCM-41, 6 h and a limonene concentration of 0.92 M in ethyl acetate) the limonene conversion and homolimonenol selectivity were 27% and 90%, respectively. This methodology opens a new perspective for application of tin catalysts in the synthesis of homolimonenol, which has potential uses in fine chemistry.

Keywords: limonene, Sn-MCM-41, homolimonenol, Prins reaction, paraformaldehyde

1. Introducción

Los terpenos son uno de los principales constituyentes de los aceites esenciales de las plantas [1]. Los más abundantes son los monoterpenos que estructuralmente son hidrocarburos constituidos por dos unidades de isopreno (C_5H_8) 2- metil-1,3- butadieno [2], [3].

El limoneno es un monoterpeno que se encuentra en el aceite de muchas plantas y es el principal constituyente ($\leq 86\%$) de los terpenos presentes en frutas, flores, hojas, corteza y pulpa de arbustos o árboles incluyendo anís, menta, pino y cítricos [4]. Es utilizado como aromatizante, disolvente, estabilizador de aerosoles y como agente humectante y dispersante [4], también es usado como precursor de otros compuestos de interés como el epóxido de limoneno, carvona, ciclometilén citronelol, homolimonenol, entre otros [3],[5],[6],[7].

El homolimonenol es un alcohol terpénico derivado del limoneno; que es usado como aditivo en algunos productos de aseo especializados [8], como producto intermedio de la síntesis de heterocurvistona [9] y la producción de sesquiterpenos [10]. La síntesis de homolimonenol se reportó por primera vez en 1957, por medio de la reacción de condensación térmica entre limoneno y formaldehído a $180^\circ C$, obteniéndose rendimiento de 28-35% de una mezcla de alcoholes alifáticos inseparables, denominados en ese momento homolimonenol [7]. Blomquist e Himics [11] estudiaron la síntesis de homolimonenol a partir de la reacción entre limoneno y paraformaldehído en presencia de cloruro de metileno durante 2 días a temperatura ambiente, obteniendo un rendimiento del 49% de una fracción alcohólica que estaba compuesta principalmente (80-85%) de homolimonenol. Otro reporte muestra que la reacción entre paraformaldehído y limoneno a $200-220^\circ C$ y 12 h de reacción presenta rendimientos a limonenil carbinol (homolimonenol) de 11% [12], además se obtuvo homolimonenol a partir de la reducción de metil 3-(metilciclohex-3-enil)but-3-enoato (obtenido a partir de limoneno) con hidruro de litio y aluminio, alcanzando rendimientos del 74% [9].

Son escasos los reportes del uso de catalizadores heterogéneos que mejoren los rendimientos de la reacción de Prins entre limoneno y paraformaldehído. Se ha obtenido el homolimonenol encapsulando el monómero de formaldehído en zeolitas comerciales a -78 , -20 y $25^\circ C$, obteniéndose rendimientos aislados de 97, 92 y 89%, respectivamente, [13] usando hexano

como solvente.

En esta contribución se reporta el uso de catalizadores sólidos de estaño en la reacción de condensación de limoneno en presencia de paraformaldehído con el fin de desarrollar una alternativa de proceso que permita disminuir los tiempos y la temperatura de reacción de los procesos convencionales.

2. Experimental

2.1. Síntesis del Sn-MCM-41

La síntesis del MCM-41 se realizó siguiendo el método reportado por Grün *et al.* [14]. Se disolvieron 22.246 g de bromuro de miristil trimetil amonio (99 %p/p, Sigma-Aldrich) en agua destilada mediante agitación magnética. A esta solución se le agregaron 106 mL de hidróxido de amonio (28–30 %p/p, EM Science) para controlar el pH. Seguidamente, se adicionaron 102.04 g de tetraetil ortosilicato (TEOS, 98 %p/p, Sigma-Aldrich) con una bomba peristáltica Masterflex modelo 77200-60 (10 mL min^{-1}). Esta suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. El precipitado se filtró y se secó durante una noche a $100^\circ C$. El sólido obtenido se calcinó a $550^\circ C$ durante 5 h con una velocidad de calentamiento de $1^\circ C \text{ min}^{-1}$.

La carga del material MCM-41 con estaño se llevó a cabo por impregnación húmeda incipiente en atmósfera inerte [15], con una carga teórica de metal de $28.7 \mu\text{mol}$ de Sn/(mL de sln). Se preparó una solución con 19.4 mg de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar) en 3 mL de acetato de etilo (Sigma Aldrich, 99.8 %p/p) y se añadió al sólido gota a gota y bajo un proceso de mezclado y homogenización manual. El material obtenido se secó durante 24 h a temperatura ambiente y se calcinó a $550^\circ C$ durante 5 h ($1^\circ C \text{ min}^{-1}$).

2.2. Caracterización del MCM-41

El material MCM-41 se caracterizó mediante difracción de rayos X (XRD). Las mediciones se hicieron con un difractómetro marca Bruker modelo D8 Advance, equipado con un filtro de níquel y una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

2.3. Ensayos catalíticos

2.3.1. Actividad catalítica

Para probar la actividad catalítica del catalizador Sn-MCM-41 preparado, se utilizó como molécula

modelo el β -pineno en la reacción reportada por Alarcón *et al.* [16] a 90 °C, con 12 mg de catalizador y durante 30 min de reacción. Las pruebas catalíticas con limoneno como sustrato, se llevaron a cabo en viales de 2 mL sumergidos en baño de aceite con control de temperatura y agitador marca Heidolph a 90°C, con una relación molar 2:1 de paraformaldehído a limoneno, una concentración de 0.46 M de limoneno y 375 rpm. Se evaluaron diferentes parámetros de reacción como: cantidad de catalizador, tiempo de reacción, y tipo y cantidad de solvente. Los experimentos se llevaron a cabo fijando una cantidad inicial de catalizador para diferentes variaciones de tiempo y acetato de etilo como solvente. Luego, se seleccionaron las mejores condiciones para la cantidad de catalizador con los mejores rendimientos y se monitoreó su desempeño en el tiempo en presencia de tolueno. Finalmente, se seleccionó el solvente con mejor desempeño y se realizaron variaciones de las cantidades en la reacción, tratando de mejorar los valores de conversión y selectividad.

Los productos de reacción se analizaron usando un cromatógrafo de gases GC Agilent 7890 A con detector FID y se identificaron por espectrometría de masas. El cromatógrafo contaba con una columna HP-5 y helio como gas de arrastre. El programa de calentamiento del horno iniciaba en 100°C, permaneciendo estable durante 1 minuto, luego a una velocidad 10°C/min se incrementó la temperatura hasta 220°C, donde permaneció estable durante 1 minuto. La cuantificación de los productos se realizó por normalización de áreas, usando las Ecuaciones 1 y 2.

$$\text{Conversión} = \frac{\sum \text{Área productos}}{\text{Área limoneno} + \sum \text{Área productos}} \quad (1)$$

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{Área homolimonenol}}{\sum \text{Área de los productos}} \quad (2)$$

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra el análisis DRX para el material MCM-41, el cual es similar a la reportada en la literatura [17], [18]; para un material con estructura cilíndrica hexagonal característico del MCM-41. Se aprecian cuatro picos característicos del material, con $d_{100}=37.03 \text{ \AA}$ y $a_0=42.76 \text{ \AA}$ ($2d_{100}/\sqrt{3}$), similar a los reportados por Roth *et al.* [17] con valores de $d_{100}=40 \text{ \AA}$ y $a_0=45 \text{ \AA}$, y similares a los de Ford *et al.* [18] con $d_{100} = 33.82 \text{ \AA}$

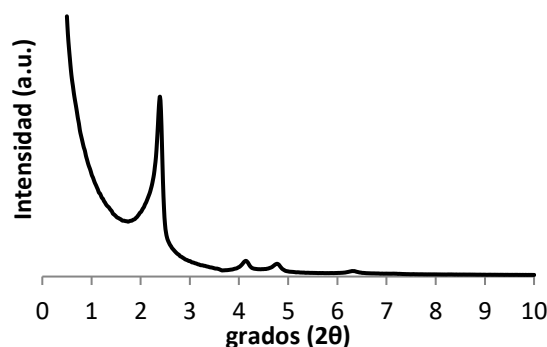


Figura 1. Análisis DRX del MCM-41 sintetizado.

Al evaluar la actividad del catalizador Sn-MCM-41 a través de la reacción entre β -pineno y paraformaldehído se obtuvo 39% y 100% de conversión de β -pineno y selectividad a nopol respectivamente. Estos valores son similares a los reportados previamente por Alarcón *et al.* [16] donde se obtuvo una conversión de β -pineno del 40% y una selectividad a nopol del 94% por estándar interno.

La conversión de limoneno se evaluó a diferentes tiempos de reacción y en presencia de diferentes cargas (X mg) de Sn-MCM-41 (Figura 2). Se observó que cuando se utilizaron cantidades de catalizador de 1 mg el sistema no presentó ningún tipo de actividad independiente del tiempo de reacción, algo diferente a lo obtenido en la síntesis de nopol [16], donde a 6 h de reacción, se alcanzaron conversiones y selectividades hasta del 40% y 90%, respectivamente. También se apreció que el sistema no presenta actividad sino hasta transcurridas tres horas de reacción, presentando mejores rendimiento cuando se utiliza 24 mg de catalizador, probablemente por la presencia de mayor cantidad de sitios activos para el sistema de reacción. A pesar de apreciarse un aumento en la conversión, la selectividad tiende a permanecer constante en valores de 90-92%.

Al usar cantidades de catalizador superiores a 6 mg, se observó la presencia de dos compuestos diferentes al homolimonenol en los productos de reacción, quizás los reportados por Blomquist [11] o alguno de los reportados por Suga *et al.* [12]. En el cromatograma estos dos compuestos aparecen en un tiempo de retención de ~ 7.5 y 7.9 min, mientras que el homolimonenol presenta un pico en ~ 8.4 min, similar al espectro obtenido con una muestra patrón de Sigma-Aldrich.

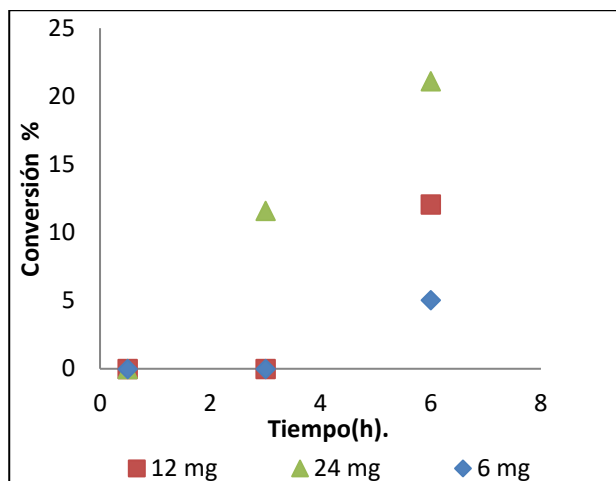


Figura 2. Conversión Vs tiempo (h). Condiciones de reacción: X mg de Sn-MCM-41, relación molar HCHO:limoneno de 2:1, concentración de limoneno (0.46 M), 1 mL de acetato de etilo, 90°C.

Cuando se utilizó tolueno como solvente en la reacción con limoneno con diferentes cantidades de catalizador y tiempos de reacción, el sistema presentó actividad a partir de 6 h y 24 mg de catalizador, este comportamiento es opuesto al reportado [16] en la reacción con β -pineno como sustrato para la producción de nopol, donde al utilizar tolueno como solvente se obtuvo mayor conversión pero selectividad menor a condiciones de reacción similares. Estudios previos [19] mostraron que el formaldehído presenta mayor solubilidad usando acetato de etilo como solvente que tolueno, con constantes de Henry de 4.97 y 6.46 L bar mol⁻¹, respectivamente, por lo que la difusión del formaldehído sobre la superficie del catalizador no es tenida en cuenta como limitante. Es posible que en éste caso ocurra una interacción limoneno-tolueno impidiendo la difusión del sustrato sobre los sitios activos del catalizador [20]. Sin embargo, luego de 6 h se presenta actividad con éste solvente, posiblemente porque se requiere determinada cantidad de tiempo o energía para poder disminuir el efecto de solvatación presente en el sistema [21].

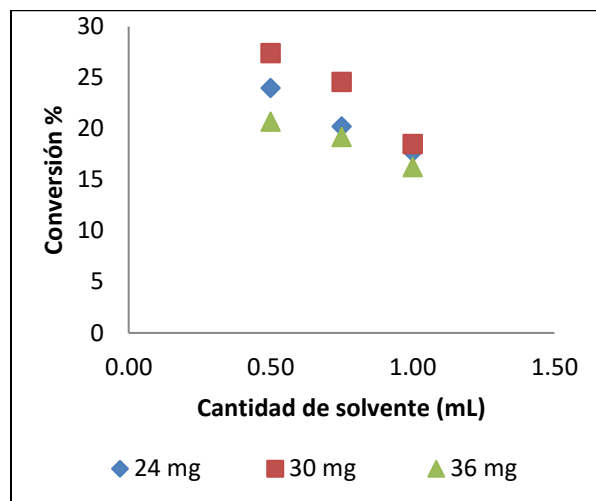


Figura 3. Efecto de la variación de la cantidad de acetato de etilo y la masa del catalizador (X mg) Sn-MCM-41 en la actividad catalítica para la producción de homolimonenol. Relación molar HCHO:limoneno de 2:1, 0.46 mmol de limoneno, 90°C.

Al variar la cantidad de acetato de etilo (Figura 3), se aprecia un aumento en la conversión usando pequeñas cantidades de éste, obteniendo conversiones de hasta el 27% (30 mg de catalizador, 0.5 mL de acetato de etilo) y selectividad del 90%. Al evaluar la reacción con 36 mg de catalizador se obtienen conversiones inferiores que con niveles de catalizador más bajos, quizás debido a la dificultad de difusión de los sustratos sobre esta cantidad de catalizador, disminuyendo la interacción entre éstos y los sitios ácidos Lewis aportados por el estaño, debido a la gran cantidad de sólidos suspendidos que dificulta la agitación en el sistema de reacción.

En la reacción entre limoneno y formaldehído (30 mg de catalizador y 0.5 mL de acetato de etilo, 6 h) se aprecia un aumento en el rendimiento hacia homolimonenol con el tiempo, mientras que la selectividad permanece constante. El sistema catalítico tiende al equilibrio luego de 14 h de reacción, obteniendo una conversión de limoneno 46% \pm 0.2 y rendimiento a homolimonenol de 37% \pm 0.9.

Después de 14 h de reacción se observó la formación de un nuevo compuesto que aparece en el cromatograma a un tiempo de retención de 9.44 min, compuesto quizás reportado en la literatura [7],[11],[13].

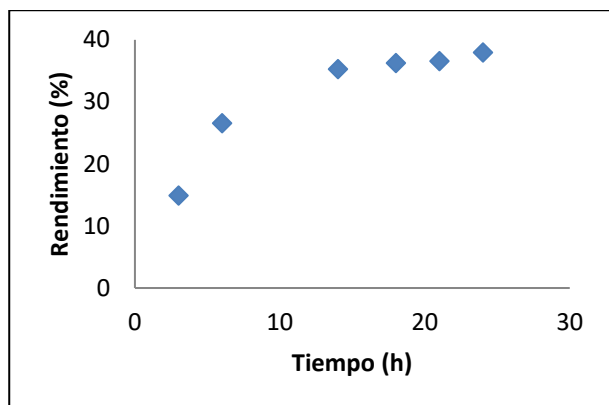


Figura 4. Efecto del tiempo en la actividad catalítica para la producción de homolimonenol. Relación molar limoneno:paraformaldehído de 1:2, 90°C, 30 mg de catalizador, 0.46 mmol de limoneno y 0.5 mL de acetato de etilo.

Fue posible alcanzar el rendimiento reportado por Blomquist *et al* [7] el cual obtuvo un rendimiento de 28-36 % de alcoholes alifáticos, mientras que en este aporte se obtuvo rendimientos similares solo para el homolimonenol, sin tener en cuenta los demás alcoholes obtenidos en la reacción; adicionalmente, se disminuyeron la temperatura de 180° C a 90° C. No fue posible superar el rendimiento descrito por Blomquist *et al* [11] en el que utilizó cloruro de metileno, obteniendo 49% de rendimiento y selectividad 80-85%, sin embargo, se disminuyó el tiempo de reacción de 48 h a 18 h. También se obtuvo mejores rendimientos que los reportados por Suga *et al* [12], que reportó 11% de rendimiento usando limoneno y formaldehído (1:1 mol) a 200-220 °C durante 12 h de reacción. Se puede apreciar además que la selectividad obtenida en esta contribución (80% ± 1.5) es similar a la reportada por Blomquist *et al* [11].

4. Conclusiones

Se obtuvo homolimonenol mediante un sistema catalítico heterogéneo, usando el catalizador Sn-MCM-41. Se logró hasta 27% de conversión y 90% de selectividad hacia la producción de homolimonenol, a condiciones moderadas de reacción (6 h, 30 mg de catalizador, 0.5 mL de acetato de etilo, 90°C). El sistema catalítico presenta baja actividad usando tolueno como solvente y se favorece la producción de homolimonenol disminuyendo la cantidad de acetato de etilo como solvente.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia y a COLCIENCIAS por la financiación

de la investigación mediante el proyecto FP44842-1-2017.

6. Referencias

- [1] R. Mewalal, D. K. Rai, D. Kainer, F. Chen, C. Külheim, G. F. Peter, G. A. Tuskan, *Trends Biotechnol.* 35(2017) 227.
- [2] E. A. Alarcón Durango, "Síntesis de nopol a partir del aceite de trementina", Tesis de doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Antioquia, 2004.
- [3] K. S. Ravikumar, F. Barbier, J. P. Bégué, D. Bonnet-Delpon, *Tetrahedron*, 54 (1998) 7457.
- [4] Baxter, C S. "Alicyclic Hydrocarbons." *Patty's Toxicology (5th Edition) Volumes 1-8.* Vol. 2. (2001) 103
- [5] L. Wu, I. Fleischer, R. Jackstell, I. Profir, R. Franke, M. Beller, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 14306.
- [6] M. Abrantes, S. M. Bruno, C. Tomé, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, A. A. Valente, *CATCOM*, 15 (2011) 64.
- [7] A. T. Blomquist, J. Verdol, C. L. Adami, J. Wolinsky, D. D. Phillips, *Journal of the American Chemical Society*, 79 (1957) 4976.
- [8] P. Gailliot, J. Robert, "U. S. Patent 2,811,520" *Chem. Abstr.*, Vol. 52, p. 5490e, 1957.
- [9] M.B. Villecco, C.A. Catalán, P. Joseph-Nathan, *Tetrahedron*, 59 (2003) 959.
- [10] R. J. Crawford, *Journal Organic Chemistry*, 37 (1992) 3543.
- [11] A. T. Blomquist, R. J. Himics, *Journal Organic Chemistry*, 33 (1968) 1156.
- [12] Suga, Kyoichi, Shoji Watanabe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 32.10 (1959) 1100
- [13] T. Okachi, M. Onaka, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 2306.
- [14] M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Materials*, 27 (1999) 207.
- [15] D. Casas-Orozco, E. Alarcón, C. A. Carrero, J. M. Venegas, W. McDermott, E. Klosterman, I. Hermans, A. L. Villa, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (2017) 6590.
- [16] E. A. Alarcón, L. Correa, C. Montes, A. L. Villa, *Microporous Mesoporous Materials*, 136 (2010) 59.
- [17] J. C. V. & J. S. B. C.T.K resge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, *Nature*, 359 (1992) 710.
- [18] D. M. Ford, E. E. Simanek, and D. F. Shantz, *Nanotechnology*, 16 (2005) 458.
- [19] D. Casas-Orozco, E. Alarcón, A. L. Villa, *Fuel*, 149 (2015) 130.
- [20] J. March, *Advanced Organic Chemistry*. 32676BC.
- [21] M. Lemberg, R. Schomäcker, G. Sadowski, *Chem. Eng. Sci.* 176(2018) 264

APLICACIÓN DE UN DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS DEL ALDEHÍDO CANFOLÉNICO A PARTIR DEL EPÓXIDO DE α -PINENO USANDO Fe o Cu SOPORTADO EN MCM-41

Julián Sánchez-Velandia, Marcelo Chaves-Restrepo, Aída Luz Villa-Holguín*

Grupo de Investigación Catálisis Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.

*E-mail: aida.villa@udea.edu.co

Resumen

La isomerización del epóxido de α -pineno a aldehído canfolénico (AC) se realizó con dos sistemas catalíticos mesoporosos: Fe o Cu impregnado en MCM-41. Los materiales se caracterizaron por DRX, TEM, adsorción-desorción de N₂, XPS and TPD-NH₃. Con un diseño experimental central compuesto se exploró el efecto de la polaridad de solvente (en términos del parámetro solvatoacrómico E_T (30)), tiempo, temperatura y cantidad de catalizador, en la actividad de los materiales sintetizados. La producción de AC estuvo relacionada principalmente por la presencia de Fe o Cu y sus respectivos óxidos sobre la superficie del material. Adicionalmente, la selectividad hacia este producto estuvo favorecida principalmente cuando se utilizó Fe con respecto al Cu y la presencia de solventes apolares como tolueno. Del análisis de superficie de respuesta se concluyó que para Cu/MCM-41 las condiciones para obtener 84% de selectividad son 5 mg/mL de catalizador, 70°C, 0.5 h y el uso de un solvente con polaridad media (acetato de etilo), mientras que para Fe/MCM-41 (75% de selectividad) las condiciones favorables fueron 18 mg/mL de catalizador, 50°C, 0.5 h y el uso de un solvente polar (*tert*-butanol). La conversión fue del 100% para el sistema Fe/MCM-41 y del 75% para el Cu/MCM-41.

Palabras clave: Isomerización, diseño experimental, aldehído canfolénico, epóxido de α -pineno

Abstract

The isomerization of α -pinene epoxide for the synthesis of campholenic aldehyde (CA) was carried out using two mesoporous catalytic systems: Fe or Cu impregnated on MCM-41. The materials were characterized by XRD, TEM, N₂ adsorption-desorption, XPS and TPD-NH₃. The effect of several reaction parameters as solvent polarity (expressed in function of solvatochromic parameter E_T (30)), time, temperature and amount of catalyst on the activity of the synthesized materials was explored with a central composite experimental design (CCD). The activity of the catalyst to produce CA was related with the presence of Fe or Cu and their respective oxides over the material surface. Besides, the selectivity to CA was favored when Fe was used instead of Cu and with the presence of apolar solvents as toluene. Finally, the response surface analysis allowed to conclude that in the case of Cu/MCM-41 the conditions for obtaining 84% of selectivity to CA are 5 mg/mL of catalyst, 70°C, 0.5 h and the use of ethyl acetate as solvent, while for Fe/MCM-41 (75 % of selectivity to CA) the favorable conditions were: 18 mg/mL of catalyst, 50°C, 0.5 h and *tert*-butanol as solvent. The conversion was 100% over Fe/MCM-41 and 75% over Cu/MCM-41.

Keywords: Isomerization, experimental design, campholenic aldehyde, α -pinene epoxide

1. Introducción

El epóxido de α -pineno (1) es un compuesto orgánico versátil que es usado como intermedio en la industria de la química fina o como precursor de moléculas biológicamente activas en el tratamiento de enfermedades como el parkinson, cáncer de testículo, entre otros [1,2].

En medio ácido (1) puede isomerizarse a compuestos de alto valor agregado (**Figura 1**) como el aldehído canfolénico (2), que es el precursor de la fragancia de sándalo [3,4]. Usualmente, el proceso de isomerización de (1) se ha llevado a cabo usando diferentes catalizadores homogéneos como ZnCl_2 [5], complejos de molibdeno [6] y en la presencia de metiltrioxorenio (VII) [7]. Aunque la conversión de (1) y la selectividad a (2) han sido altas a bajas temperaturas y tiempos de reacción cortos, el uso de sistemas homogéneos involucra etapas posteriores de purificación y generación de residuos que en algunos casos son tóxicos; es por ello que se busca el uso de catalizadores heterogéneos como una alternativa sostenible de estos procesos.

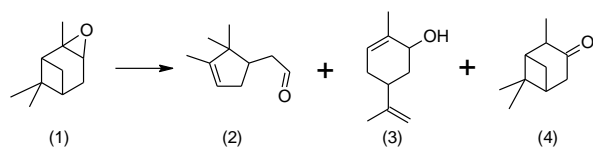


Figura 1. Productos de la isomerización del epóxido de α -pineno: (2): aldehído canfolénico (3), carveol y (4) pinocanfona.

Diversos catalizadores heterogéneos han sido reportados para la isomerización de (1). En el caso de sílica mesoporosa modificadas con Fe (Fe^{3+} o Fe^{2+} sobre MCM) se ha encontrado que se obtiene 64% de selectividad a 100% de conversión cuando se usa dicloroetano como solvente, 60°C , 25 mg de catalizador y 3 h de reacción [8]. Se reportó 66% de selectividad hacia (2) con conversión completa usando Fe intercambiado sobre la sílica mesoporosa MCM-41 a 70°C y con tolueno como solvente [9]. Con los materiales meso y micro estructurados MMM-2 y VSB-5, los autores concluyeron que el re-arreglo de (1) hacia (2) es favorecido con valores entre 50 a 70% de selectividad en dicloroetano usando condiciones de reacción suaves (0.75 mmol de (1), 5 mg de catalizador, 30°C , 30 min) [10].

En este trabajo, se desarrolló un diseño central compuesto para determinar las condiciones de reacción a las cuales se obtienen los valores máximos de conversión de (1) y selectividad hacia (2). La aplicación de este diseño se llevó a cabo para los materiales de Fe o Cu soportados en

MCM-41. Para ello, se buscó establecer el efecto en la reacción, del tipo de solvente (mediante el parámetro solvatocrómico que corresponde a un parámetro de polaridad), la concentración del catalizador, la temperatura y el tiempo de reacción, que son generalmente variables fundamentales en la eficiencia de los procesos catalíticos heterogéneos. Adicionalmente, se exploraron las propiedades fisicoquímicas de los materiales y se relacionaron con la actividad catalítica en la isomerización de (1) hacia (2).

2. Experimental

2.1 Síntesis de los materiales de Fe o Cu sobre MCM-41

El soporte MCM-41 fue sintetizado de acuerdo al procedimiento reportado por Grün et al [11]. En una síntesis típica, 13.3474 g de CTABr (bromuro de hexadeciltrimetil amonio) fueron disueltos en 60 mL de NH_4OH (Aldrich, 72% p/p) y 720 mL de agua desionizada, bajo agitación constante durante 1 h hasta total disolución. Posteriormente, se añadieron 60 g de TEOS (10 rpm) bajo atmósfera inerte y agitación. El sólido obtenido se lavó dos veces con agua desionizada y posteriormente se secó por 24 h a 100°C . Finalmente se calcinó a 550°C por 5 h a una velocidad de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

La modificación con Fe o Cu se realizó mediante impregnación húmeda con las sales precursoras $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente. Se adicionó gota a gota solución de la sal (0.141 g/mL para Fe y 0.057 g/mL para Cu), dejando bajo agitación constante durante 1 h, con posterior secado a 100°C por 8 h. Finalmente, los sólidos se calcinaron a 550°C por 4 h a una velocidad de $4^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2 Caracterización de los materiales

Los materiales Fe/MCM-41 y Cu/MCM-41 se caracterizaron por DRX, Raman, TEM, adsorción-desorción de N_2 y XPS.

2.3 Evaluación de las condiciones de reacción

Con el objetivo de evaluar la actividad de los catalizadores y determinar las condiciones óptimas de reacción para la obtención de (2) se aplicó un diseño central compuesto, variando la concentración de catalizador (5, 15 y 25 mg/mL), tiempo de reacción (0.5, 1.5 y 2.5 h), temperatura (50 , 60 y 70°C) y tipo de solvente (*tert*-butanol, acetato de etilo y tolueno). El arreglo aleatorio seleccionado para la evaluación de las condiciones de reacción se indica en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Diseño experimental utilizado^a y conversión y selectividad obtenidos con los dos catalizadores evaluados (Cu/MCM-41 y Fe/MCM-41).

| N° | E _T (30) ^b | t (h) | T (°C) ^c | [Catalizador] (mg/mL) ^d | X _{(1),Cu} (%) | S _{(2),Cu} (%) | X _{(1),Fe} (%) | S _{(2),Fe} (%) |
|----|----------------------------------|-------|---------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1 | 0.1325 | 1.5 | 60 | 15 | 64 | 73 | 59 | 56 |
| 2 | 0.057 | 2.5 | 70 | 25 | 65 | 82 | 96 | 63 |
| 3 | 0.208 | 0.5 | 70 | 5 | 67 | 73 | 55 | 40 |
| 4 | 0.208 | 1.5 | 60 | 15 | 78 | 74 | 79 | 48 |
| 5 | 0.057 | 2.5 | 70 | 5 | 52 | 73 | 46 | 69 |
| 6 | 0.057 | 1.5 | 60 | 15 | 56 | 36 | 48 | 72 |
| 7 | 0.1325 | 1.5 | 70 | 15 | 64 | 74 | 91 | 45 |
| 8 | 0.208 | 2.5 | 70 | 5 | 69 | 73 | 75 | 40 |
| 9 | 0.208 | 2.5 | 50 | 25 | 70 | 64 | 85 | 47 |
| 10 | 0.057 | 2.5 | 50 | 25 | 59 | 76 | 60 | 69 |
| 11 | 0.1325 | 1.5 | 60 | 5 | 61 | 68 | 13 | 65 |
| 12 | 0.1325 | 2.5 | 60 | 15 | 63 | 73 | 79 | 60 |
| 13 | 0.057 | 0.5 | 50 | 5 | 48 | 65 | 31 | 67 |
| 14 | 0.208 | 0.5 | 50 | 5 | 69 | 70 | 53 | 60 |
| 15 | 0.1325 | 1.5 | 60 | 25 | 62 | 75 | 75 | 56 |
| 16 | 0.1325 | 1.5 | 50 | 15 | 61 | 69 | 57 | 58 |
| 17 | 0.057 | 0.5 | 50 | 25 | 48 | 72 | 51 | 71 |
| 18 | 0.208 | 0.5 | 50 | 25 | 69 | 61 | 68 | 49 |
| 19 | 0.1325 | 0.5 | 60 | 15 | 62 | 74 | 27 | 52 |
| 20 | 0.208 | 2.5 | 70 | 25 | 73 | 55 | 100 | 38 |
| 21 | 0.208 | 0.5 | 70 | 25 | 68 | 56 | 100 | 29 |
| 22 | 0.1325 | 1.5 | 60 | 15 | 64 | 74 | 60 | 55 |
| 23 | 0.057 | 2.5 | 50 | 5 | 48 | 72 | 33 | 73 |
| 24 | 0.057 | 0.5 | 70 | 5 | 41 | 76 | 34 | 70 |
| 25 | 0.057 | 0.5 | 70 | 25 | 59 | 77 | 96 | 64 |
| 26 | 0.208 | 2.5 | 50 | 5 | 69 | 70 | 68 | 26 |

^a Condiciones de reacción: 0.25 M de (1), tamaño de partícula (catalizador) <400 μm, velocidad de agitación: 750 rpm. ^b Parámetro solvatocrómico que está relacionado con la polaridad del solvente, los valores son 0.057, 0.1325 y 0.208 para tolueno, acetato de etilo y *ter*-butanol, respectivamente. X_{(1),M}= conversión de (1) con M, y S_{(2),M}=selectividad hacia (2) con M; M corresponde a Cu/MCM-41 o Fe/MCM-41.

Los productos de la reacción se detectaron por CG-MS Agilent 7890A. Su identificación se realizó utilizando una columna HP-5 con detector FID y con helio como gas de arrastre.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores

El análisis por DRX de las muestras con y sin Cu o Fe se presenta en las Figuras 2 y 3, respectivamente. Se observa que en ambos casos la reflexión asociado al dominio cristalino (1 0 0) y (2 0 0), disminuye considerablemente, lo que puede

estar asociado con la modificación sobre la red del soporte por Fe o Cu, dado que los radios iónicos (60 y 73 pm, respectivamente) son mayores que el de Si (40 pm), generando entonces una disminución de la intensidad en los planos cristalinos. En el caso de Cu/MCM-41 (contenido de Cu 4.53% p/p) se observó (usando la aproximación de la ecuación de Scherrer) un tamaño de cristalito alrededor de 26.9 nm, mientras que en el caso de Fe (contenido de 3.64% p/p) fue de 27.6 nm. La incorporación de los metales sobre la superficie del soporte disminuye considerablemente la mesoporosidad y el arreglo ordenado del sistema lo cual está relacionado con

la presencia de Fe o Cu sobre los poros del material y la fuerte interacción entre la silica y los iones metálicos soportados [12].

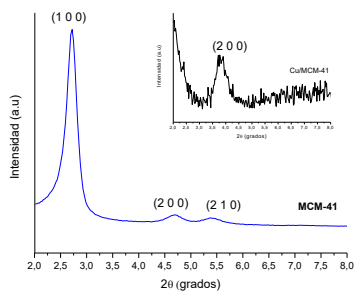


Figura 2. Patrón de DRX de MCM-41 y Cu/MCM-41.

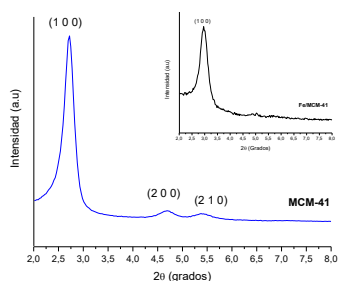


Figura 3. Patrón de DRX de MCM-41 y Fe/MCM-41.

En el análisis TEM (**Figura 4**) se observa la morfología estructurada particular de la MCM-41. En Fe/MCM-41 se identifican los canales paralelos característicos del soporte, y algunas manchas que pueden estar relacionadas con la presencia superficial del Fe₂O₃. Particularmente, para el caso de Cu/MCM-41 no se observa ningún tipo de rugosidad asociado al metal presente, se puede inferir que estas partículas se encuentran dentro de los poros de los canales o dispersos en un tamaño no detectable por el equipo [13].

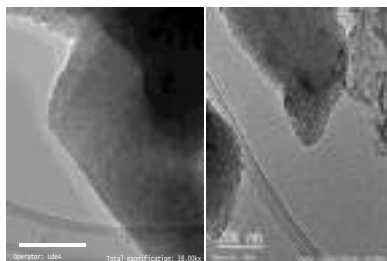


Figura 4. Imágenes TEM de los materiales (a) Cu/MCM-41 y (b) Fe/MCM-41.

Los espectros de XPS de alta resolución de los materiales Fe/MCM-41 y Cu/MCM-41 se presentan en las **Figuras 5** y **6**, respectivamente. Para el catalizador Fe/MCM-41 (**Figura 5**), las señales alrededor de 712 eV y 726 eV

corresponden a Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2}, respectivamente; la separación entre ambas señales de alrededor 13.6 eV, evidencia la presencia de Fe₂O₃ sobre la superficie del material [14]

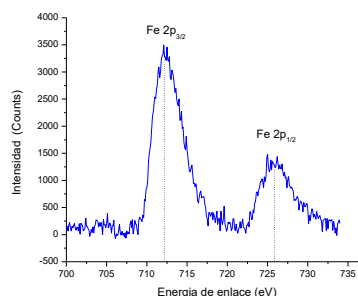


Figura 5. Espectro XPS de alta resolución de Fe/MCM-41.

En el caso de Cu/MCM-41 (**Figura 6**), se observan las señales típicas de Cu asociados a los estados 2p_{3/2} y 2p_{1/2} alrededor de 930 y 952.5 eV, respectivamente. Adicionalmente, se puede observar que la intensidad relacionada con las señales de Cu es alta, lo cual está relacionado con la presencia sobre la superficie del material que se evidenció por análisis TEM (**Figura 4a**). Particularmente, la separación entre las señales asociadas al CuO se encuentra alrededor de 20 eV [16], lo cual fue evidente en los espectros XPS de los materiales y además, es una prueba confirmatoria de la presencia de esta especie sobre la superficie del material.

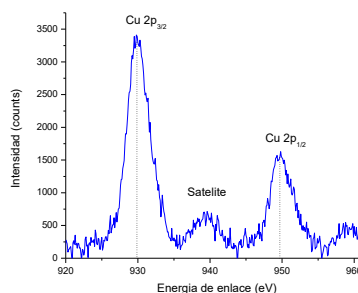


Figura 6. Espectro XPS de alta resolución para el material Cu/MCM-41.

En el caso de las propiedades texturales (**Tabla 2**), se observa que después de la incorporación con Fe o Cu sobre el soporte mesoporoso el área y el volumen de poro disminuyen en 50% y más del 70%, respectivamente. Este resultado sugiere que, en ambos casos, los óxidos de los metales se encuentran no solo sobre la superficie del material si no sobre los poros, lo cual es congruente con los resultados de los análisis XPS y TEM.

Con respecto al análisis de acidez (**Tabla 3**), se observa que después de la incorporación de los metales sobre el soporte, se incrementa la acidez

fuerte con respecto a la débil. En el caso de Cu/MCM-41 el contenido de sitios ácidos fuertes es mayor con respecto al de Fe/MCM-41. Esto podría estar relacionado con una mayor interacción ácida del Cu con respecto al Fe.

Tabla 2. Propiedades texturales y acidez de los materiales de Fe o Cu soportado en MCM-41.

| Material | A _{BET} (m ² /g) | V _p (cm ³ /g) |
|-----------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| MCM-41 | 1028 ^b | 0.880 ^b |
| Fe/MCM-41 | 536 | 0.254 |
| Cu/MCM-41 | 392 | 0.185 |

^a V_p=Volumen de poro. ^b Valor reportado en [15]

Tabla 3. Análisis de acidez TPD-NH₃ (mmol NH₃/g) de los materiales sintetizados

| Material | Acidez débil | Acidez alta |
|-----------|-----------------|-------------|
| MCM-41 | ND ^a | ND |
| Fe/MCM-41 | 0.1043 | 2.1541 |
| Cu/MCM-41 | 0.3560 | 2.7732 |

^a ND: no detectado.

3.2 Aplicación del diseño experimental central compuesto

3.2.1 Cu/MCM-41

El análisis ANOVA (análisis de varianza) se presenta en la **Tabla 4**. En el caso de la conversión se puede observar con respecto al valor crítico de p, que los factores que tienen mayor significancia son la concentración de catalizador, tiempo de reacción y tipo de solvente. El efecto de la temperatura no parece significativo con este catalizador comparado con el efecto de las demás condiciones de reacción; tal vez la variación de la constante de velocidad de reacción en el rango de temperatura estudiado no es significativo. Adicionalmente, son significativos los factores combinados de concentración de catalizador y tipo de solvente. Experimentalmente se observó que a medida que aumenta la concentración de catalizador, independiente del tipo de solvente se obtienen altos porcentajes de conversión. En el caso de la selectividad, no se encontró ningún factor que tuviera significancia para la obtención de (2); sin embargo, el factor más cercano al valor crítico de p, es el factor combinado del tipo de solvente, con una alta formación del producto de interés al usar solventes apolares.

Los valores óptimos de conversión y selectividad para obtener respectivamente 76 y 84%, fueron 16 mg/mL de catalizador, 61°C, 1.9 h y el uso de *tert*-butanol como solvente, en el caso de conversión.

Para la selectividad las condiciones de reacción fueron 5 mg/mL de catalizador, 70°C, 0.5 h y el uso de acetato de etilo.

Tabla 4. Análisis ANOVA para la conversión y selectividad del material Cu/MCM-41

| Fuente ^a | Valor-p (Conversión) | Valor-p (Selectividad) |
|--------------------------|----------------------|------------------------|
| A: C.C | 0.0011 | 0.6191 |
| B: T | 0.1049 | 0.6510 |
| C: t | 0.0065 | 0.7509 |
| D: Et (30) | 0.0000 | 0.4590 |
| AA | 0.1042 | 0.5714 |
| AB | 0.0527 | 0.6148 |
| AC | 0.2614 | 0.8661 |
| AD | 0.0045 | 0.1077 |
| BB | 0.2786 | 0.5714 |
| BC | 0.3450 | 0.7545 |
| BD | 0.1946 | 0.4606 |
| CC | 0.4274 | 0.3878 |
| CD | 0.0741 | 0.7912 |
| DD | 0.1168 | 0.0682 |
| Error total ^b | 70.6246 | 1130.28 |

^a C.C: concentración de catalizador, T: Temperatura, t: tiempo, E_T (30) : parámetro solvatocrómico. *Los valores en rojo son los significativos.* ^b Valor total de la suma de cuadrados.

3.2.2 Fe/MCM-41

La **Tabla 5** presenta el análisis ANOVA para la conversión de (1) y selectividad hacia (2) utilizando el sistema Fe/MCM-41. En el caso de la conversión, los factores que están por debajo del valor crítico y que tienen un efecto significativo sobre la superficie de respuesta corresponden a la concentración de catalizador, temperatura, y el efecto combinado de estas dos variables. Con respecto al material Cu/MCM-41, se presenta una mejor actividad. En el caso de la selectividad, se encontró que la polaridad del solvente es el que presenta mayor influencia en la obtención de (2). Con respecto a la conversión, el conjunto de datos asociados a la selectividad son los que presentan el valor más alto del error total. Sin embargo, esto no es congruente con los valores obtenidos para el ajuste a una ecuación polinomial de segundo orden, que presentó un ajuste para la conversión del 70% mientras que para la selectividad fue del 88%.

En este caso, con el análisis de superficie de respuesta, se encontró que para 100% de conversión

se requerirían 25 mg/mL de catalizador, 55°C, 1.8 h y el uso de acetato de etilo como solvente. Para obtener 75% de selectividad las condiciones de reacción serían 18 mg/mL de catalizador, 50°C, 0.5 h de reacción y el uso de *tert*-butanol como solvente.

Tabla 5. Análisis ANOVA para la conversión y selectividad del material Fe/MCM-41

| Fuente | Valor-p (Conversión) | Valor-p (Selectividad) |
|-------------|----------------------|------------------------|
| A: C.C | 0.0012 | 0.6692 |
| B: T | 0.0009 | 0.0908 |
| C: t | 0.1431 | 0.5089 |
| D: Et (30) | 0.1140 | 0.0023 |
| AA | 0.7387 | 0.7249 |
| AB | 0.0008 | 0.3117 |
| AC | 0.1468 | 0.5640 |
| AD | 0.1302 | 0.6328 |
| BB | 0.5736 | 0.7689 |
| BC | 0.1153 | 0.9395 |
| BD | 0.1020 | 0.1552 |
| CC | 0.6537 | 0.4418 |
| CD | 0.9421 | 0.3348 |
| DD | 0.4990 | 0.6089 |
| Error total | 497.67 | 1027.72 |

Los valores en rojo son los significativos.

4. Conclusiones

Se evaluaron materiales de Fe y Cu impregnados en MCM-41 para la síntesis de aldehído canfolénico aplicando un diseño central compuesto. El material Cu/MCM-41 presentó mayor contenido de acidez que Fe/MCM-41. Mediante análisis XPS y DRX se evidenció la presencia de los óxidos de Cu y Fe sobre la superficie del material y los canales de la MCM-41. El análisis estadístico de varianza y de superficie de respuesta para ambos materiales permitió elucidar los parámetros que tienen mayor significancia en la conversión del epóxido de α -pineno y en la obtención posterior del aldehído. Adicionalmente, se encontraron los valores óptimos del análisis de superficie de respuesta; se dedujo que valores altos de temperatura favorece la conversión mientras que valores bajos de este mismo factor, favorece la formación del aldehído canfolénico, al igual que una disminución de la polaridad del solvente y bajas concentraciones de catalizador.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias y a la Universidad de Antioquia (UdeA) por la

financiación del proyecto CT 059-2016. J.S-V. agradece al programa “Estudiante instructor” de la UdeA por el apoyo en el desarrollo de su estudio doctoral.

6. Referencias

- [1] Nam, S.; Chung, C.; Seo, J.; Rah, S. *International Immunopharmacology*. 23, 2014, 273-282.
- [2] Tholl, D. *Biotechnology of isoprenoids*. 148, 2015, 63-106.
- [3] Abelló, S.; Medina, F.; Tichit, D.; Perez-Ramírez, J.; Sueiras, J.; Salagre, P.; Cesteros, Y. *Applied Catalysis B: Environmental*. 70, 2007, 577-584.
- [4] Neri, G.; Rizzo, G.; Luca, L.; Donato, A.; Musolino, M.; Pietropalo, R. *Applied Catalysis A: General*. 356, 2009, 113-120.
- [5] Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chemical Reviews*. 107, 2007, 2411-2502.
- [6] Bruno, S.; Gomes, A.; Abrantes, M.; Valente, A.; Pillinger, M.; Goncalves, I. *Journal of Organometallic Chemistry*. 799-800, 2015, 179-183.
- [7] Bruno, S.; Pillinger, M.; Kühn, F.; Goncalves, I.; Valente, A. *Catalysis Communications*. 35, 2013, 40-44.
- [8] Coelho, J.; Meireles, A.; Silva Rocha, S.; Pereira, M.; Oliveira, L.; Gusevskaya, E. *Applied Catalysis A: General*. 443-444, 2012, 125-132.
- [9] Stekrova, M.; Kumar, N.; Aho, A.; Simev, I.; Grünert, W.; Dahl, J.; Roine, J.; Arzumanov, S.; Mäki-Arvela, P.; Murzin, D. *Applied Catalysis A: General*. 470, 2014, 162-176.
- [10] Timofeeva, M.; Panchenko, V.; Hasan, Z.; Khan, N.; Mel'gunov, M.; Abel, A.; Matrosova, M.; Volcho, K.; Jhung, S. *Applied Catalysis A: General*. 469, 2014, 427-433.
- [11] Grün, N.; Unger, A.; Matsumoto, K. *Microporous Material*. 27, 1999, 207-216.
- [12] Valange, S. et Al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 305, 2009, 24-33.
- [13] Karnjanakom, S.; Guan, G.; Asep, B.; Hao, X.; Kongparakul, S.; Samart, C.; Abudula, A. *The Journal of Physical Chemistry*. 120, 2016, 3396-3407.
- [14] Song, X.; Li, S.; Li, K.; Ning, P.; Wang, C.; Sun, X.; Wang, Y. *Microporous and Mesoporous Material*. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.10.004.
- [15] Dong, C.; Li, X.; Wang, A.; Chen, Y.; Liu, H. *Catalysis Communications*. 100, 2017, 219-222.
- [16] Wagner, C.; Riggs, W.; Davis, L.; Moulder, J.; Muilenberg, G. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-elmer corporation. 1979.



QUÍMICA FINA

ORAIS CURTAS



HIDROGENACIÓN SELECTIVA EN FASE LÍQUIDA DE FURFURAL UTILIZANDO UN CATALIZADOR TIPO *CORE@SHELL* DE COBALTO

Tatiana M. Bustamante^{**}, **Cristian H. Campos**^a, **Gina Pecchi**^a

Laboratorio de Catálisis 4, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

**E-mail: tatibustamante@udec.cl*

Resumen

La conversión de furfural hacia alcohol furfurílico en fase líquida fue investigada utilizando un catalizador tipo *core@shell* de cobalto. La caracterización del catalizador, la dependencia de la reacción con la temperatura y la estabilidad del catalizador utilizando agua como disolvente en la conversión del furfural son reportadas. El catalizador Co-CoOx@SiO₂ fue preparado utilizando un método solvotermal para el *core* y un método de Stöber modificado para el *shell*. Los resultados de caracterización mostraron la efectiva formación de estructuras tipo *core@shell* para el catalizador Co-CoOx@SiO₂, formado por un *core* de cobalto reducido superficial en presencia de dominios de óxido de cobalto generando sitios activos con una fuerte interacción metal-óxido entre el cobalto reducido y oxidado. En la reacción de hidrogenación catalítica del furfural en agua se observó que la conversión aumenta con la temperatura de la reacción, obteniendo una selectividad >99% hacia el alcohol furfurílico. La baja estabilidad del catalizador en agua puede ser notablemente mejorada por adición de un 70% de etanol como disolvente permitiendo mantener la estructura tipo *core@shell* del catalizador Co-CoOx@SiO₂.

Palabras claves: Furfural, alcohol furfurílico, *core@shell*, hidrogenación, selectividad.

Abstract

The conversion of furfural to furfuryl alcohol in liquid phase was investigated using a cobalt *core@shell* type catalyst. The characterization of the catalyst, the dependence of the reaction with the temperature and the stability of the catalyst using water as solvent in the reaction is reported. The Co-CoOx@SiO₂ catalyst was synthesized using a solvothermal method for the *core* and a modified Stöber method for the *shell*. The characterization indicate effective formation of a *core@shell* structure for the Co-CoOx@SiO₂ catalyst, with surface reduced cobalt in and cobalt oxide domains generating active sites with a strong interaction metal-oxide between the reduced and oxidized cobalt. It was observed an increases in the catalytic hydrogenation of furfural in water with the reaction temperature reaching a selectivity >99% towards the furfuryl alcohol. The low stability of the catalyst in water can be noticeable increased by addition of 70% of ethanol as a solvent allowing to maintain the *core@shell* structure of the Co-CoOx@SiO₂ catalyst.

Keywords: Furfural, furfuryl alcohol, *core@shell*, hydrogenation, selectivity.

1. Introducción

El alcohol furfúrico (AF), obtenido a partir de la hidrogenación del furfural es un compuesto ampliamente utilizado en la industria química. Uno de sus principales usos es como aditivo o disolvente en la producción de resinas comerciales de diferentes características. También se usa como un producto químico en etapas intermedias en la fabricación de la lisina, vitamina C, lubricantes, agentes dispersantes entre otras aplicaciones [1].

En términos generales la hidrogenación catalítica del furfural puede seguir diferentes rutas de reacción con una importante dependencia a las condiciones de la reacción, tales como temperatura, presión, disolvente y particularmente el catalizador [2,3]. Industrialmente la reacción se realiza a elevada temperatura y presión utilizando cromita de cobre (CuCr_2O_4), sin embargo este catalizador genera una alta contaminación ambiental al ser desechado después de la reacción, además de mostrar una selectividad moderada hacia el alcohol furfúrico [4].

Respecto a otras fases metálicas, diversas investigaciones han concluido que catalizadores a base de Cu, Fe, Ni, Pd, Pt y Ru son los más indicados para la conversión selectiva del oxígeno perteneciente al grupo aldehído del furfural [5], sin embargo, en algunos casos, la principal desventaja es que los catalizadores no pueden ser reutilizados. Por lo tanto, el diseño de catalizadores activos, selectivos y operacionalmente estables en la obtención del alcohol furfúrico en condiciones ambientalmente amigables es un tema de interés, que presenta un gran desafío.

En este sentido, estudios recientes realizados en nuestro grupo de investigación han mostrado que catalizadores con configuración tipo *core@shell* de cobalto en el core recubierto con sílica mesoporosa como shell es un catalizador eficiente, selectivo y operacionalmente estable en la hidrogenación de varios compuestos carbonílicos insaturados.

Este trabajo tiene como objetivo sintetizar un catalizador tipo *core@shell* de $\text{Co-CoO}_x@SiO_2$ estable en la hidrogenación selectiva del furfural y selectivo hacia el alcohol furfúrico. Se estudió el efecto de la temperatura de reacción y diferente relación etanol/agua (100/0, 70/30, 50/50 y 30/70) como disolvente en la estabilidad del catalizador.

2. Experimental

2.1 Preparación del catalizador

El precursor del catalizador tipo *core@shell* $\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2$ se preparó utilizando un método solvotermal para el core y un método Stöber modificado para el shell [6].

El precursor de cobalto [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] en presencia de polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante se disolvió en etanol absoluto para producir una dispersión homogénea de nanopartículas de óxido de cobalto. El recubrimiento con SiO_2 se llevó a cabo utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) en medio básico empleando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como plantilla orgánica para generar la porosidad en el shell de sílice.

El material obtenido se sometió a los siguientes tratamientos térmicos: i) secado a 60°C ($\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2$ seco); ii) calcinación a 500°C para la eliminación de toda la materia orgánica ($\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2$ calcinado); iii) reducción en H_2 a 500°C para obtener el catalizador final parcialmente reducido ($\text{Co-CoO}_x@SiO_2$ reducido).

2.2 Caracterización del catalizador

El precursor del catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2$ y el catalizador reducido $\text{Co-CoO}_x@SiO_2$ fueron analizados por microscopía electrónica de transmisión (TEM), reducción a temperatura programada en H_2 (TPR- H_2), difracción de rayos-X (DRX) en función de la temperatura de reducción, espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) e isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C . Las micrografías de TEM se obtuvieron en un microscopio JEOL modelo JEM-1200 EX II. La reducción a temperatura programada (TPR) del precursor del catalizador se realizó en un equipo Micromeritics TPR/TPD 2900 con un detector de conductividad térmica (TCD). Los patrones de difracción fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku con un filtro de níquel y una fuente de rayos X de $\text{Cu-K}\alpha$, el catalizador fue reducido *in-situ* en un rango de temperatura entre 200 - 650°C , posteriormente, las muestras fueron analizadas en el rango 2θ de 30 a 90° (λ : 1.5406 \AA). Las mediciones de XPS con la muestra reducida *in-situ* se realizaron utilizando un espectrómetro de electrones VG Escalab 200R equipado con un analizador de electrones semiesférico y una fuente de rayos X $\text{Mg K}\alpha$ (1253.6 eV). El área específica se determinó utilizando el método BET a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno obtenidas en un equipo Micromeritics modelo ASAP 2010

a -196°C y la distribución de tamaño de poro fue estimada usando el modelo DFT.

2.3 Actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor batch tipo Parr®. Se utilizaron 50 mg de catalizador, agitación magnética de 700 rpm y una relación moles_{Sustrato}/moles_(Co) óptima de 100. Para el estudio de la temperatura de reacción en la conversión del furfural, se trabajó entre 30°C y 90°C a 30 bar de presión de H₂ y utilizando 50 mL de agua como disolvente. Para el estudio del efecto de la naturaleza del disolvente en la estabilidad del catalizador se utilizaron 50 mL de mezcla etanol/agua (100/0, 70/30, 50/50 y 30/70) a 70°C y 30 bar de H₂.

El avance de la reacción se analizó tomando muestras (50-100 µL) a diferentes tiempos de reacción. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa en un equipo GC Hewlett Packard HP 4890 D equipado con una columna capilar HP 5 y un detector de ionización de llama (FID).

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización del catalizador

Las modificaciones durante la síntesis del catalizador desde la formación de las nanopartículas de cobalto (Fig. 1a) hasta la obtención del catalizador parcialmente reducido (Fig. 1d) se muestran en las micrografías TEM en la Figura 1.

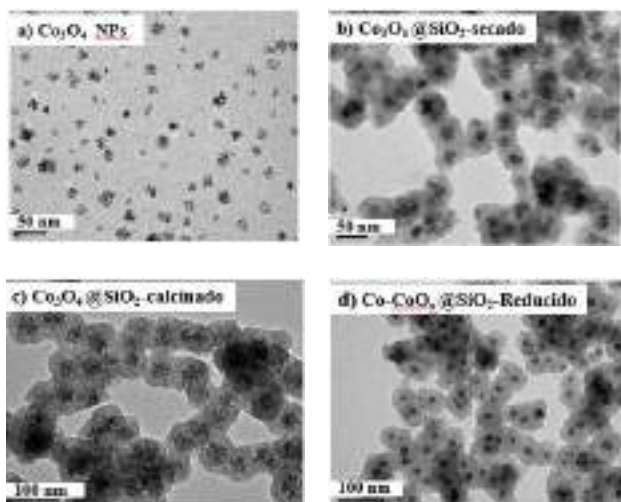


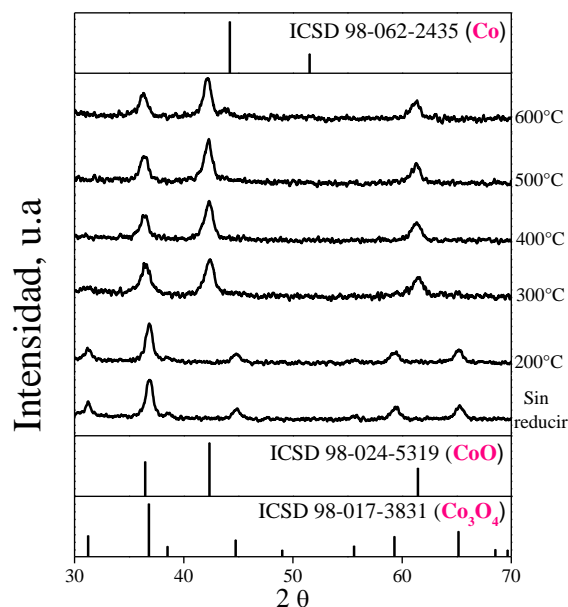
Figura 1. Secuencia de micrografías TEM durante las etapas de síntesis del catalizador Co-CoO_x@SiO₂

Esta secuencia permite observar la efectiva

formación de estructuras tipo *core@shell* uniformes en tamaño cercano a 50 nm que se mantienen después de los procesos térmicos de secado, calcinación y reducción.

Los resultados de reducción térmica programada en H₂ y patrones de difracción en función de la temperatura de reducción del catalizador calcinado Co₃O₄@SiO₂ se muestran en las Figuras 2a y 2b respectivamente.

a)



b)

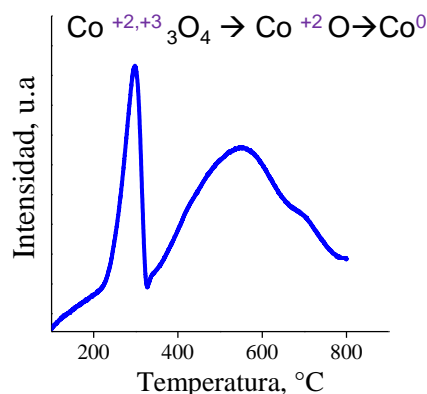


Figura 2. a) Patrones de difracción; b) TPR-H₂

Los patrones de difracción (Fig. 2a) muestran formación de la espinela de cobalto para el catalizador sin reducir (Co₃O₄@SiO₂), la que se

mantiene hasta los 200°C. Al aumentar la temperatura de reducción a 300°C se observa un importante cambio de fase, formándose otra especie de óxido de cobalto, identificada como CoO. Finalmente cuando la temperatura de reducción alcanza los 600°C comienza a aparecer una pequeña señal correspondiente cobalto metálico.

Respecto al perfil de TPR-H₂ (Fig. 2b), se observan claramente dos picos de reducción a 250°C y 550°C atribuidos a la reducción de Co₃O₄ a CoO y posteriormente a cobalto metálico en concordancia con los resultados de difracción de rayos-X.

Estos resultados permiten proponer la obtención de un catalizador parcialmente reducido, cuya superficie de la fase activa es heterogénea y constituida por cobalto reducido en presencia de dominios de óxido de cobalto. La naturaleza de la superficie del core de cobalto en el catalizador reducido a 500°C (Co-CoO_x@SiO₂) se verificó por medidas de XPS, que verifican que la cantidad de cobalto metálico en superficie es del orden del 53%.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre el catalizador reducido a 500°C (Figura 3) muestra una isoterma tipo IV, correspondiente a un material de SiO₂ mesoporosa con un ciclo de histéresis muy estrecho atribuido a un alto grado de uniformidad de poros cilíndricos [7]. La distribución de tamaño de poro (Fig. 3 interna) calculada a partir del método DFT del shell de sílice mesoporoso mostró un valor centrado en 2,7 nm. Adicionalmente se observa una señal pequeña y ancha entre los 20 y 40 nm que indica una porosidad que podría atribuirse a los intersticios que se forman en los aglomerados de las nanoestructuras tipo core@shell. El área superficial específica calculada fue de 791m²/g.

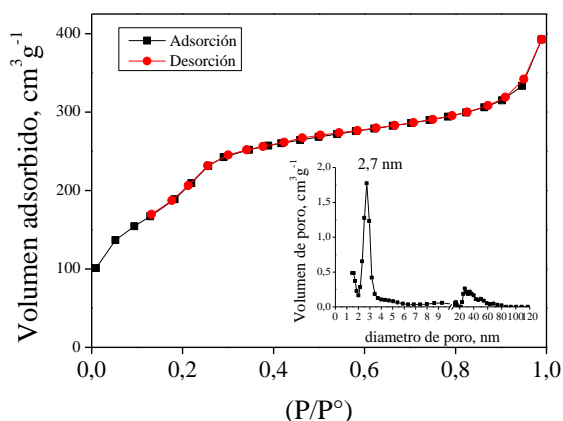


Figura 3. Isoterma de adsorción-desorción N₂ y distribución diámetro de poro DFT del catalizador Co-CoO_x@SiO₂.

3.2 Actividad catalítica

Los resultados de conversión del furfural a alcohol furfúrico en función de la temperatura de reacción, utilizando agua como disolvente se muestra en la Figura 4.

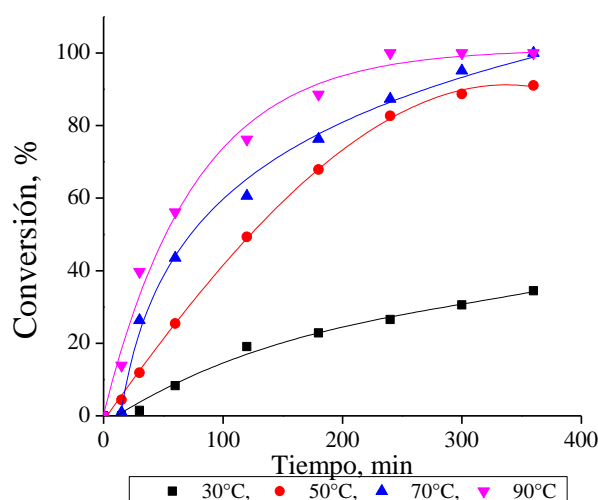


Figura 4. Conversión catalítica de furfural a diferentes temperaturas de reacción sobre Co-CoO_x@SiO₂ en fase acuosa.

Se observa que la conversión furfural aumenta con el aumento de la temperatura de reacción. El porcentaje de selectividad hacia el alcohol furfúrico fue >99%.

La alta selectividad del catalizador CoO_x@SiO₂ para producir el alcohol furfúrico se atribuye preliminarmente a la naturaleza superficial de la fase activa, en la cual el Co metálico en presencia de dominios de óxido de cobalto permiten la activación del enlace C=O en sitios activos con una fuerte interacción metal-óxido entre el cobalto reducido y oxidado.

Una gráfica de Ln(C_i/C₀) vs t muestra líneas rectas (r² > 0,95) con intercepto en el origen, que confirma una cinética de pseudo-primero orden respecto al furfural. La Tabla 1 muestra los valores de la constante de velocidad. La gráfica de Arrhenius obtenida correlacionando Ln k vs 1/T (Fig.5), permitió obtener la energía de activación aparente con un valor de 26,92 kJ/mol.

Tabla 1. Constante de velocidad (k) para la hidrogenación de furfural a diferentes temperaturas

| Temperatura, °C | Temperatura, kelvin | Constante de velocidad k, min ⁻¹ |
|-----------------|---------------------|---|
| 30 | 303 | 0,00163 |
| 50 | 323 | 0,00511 |
| 70 | 343 | 0,00625 |
| 90 | 363 | 0,00941 |

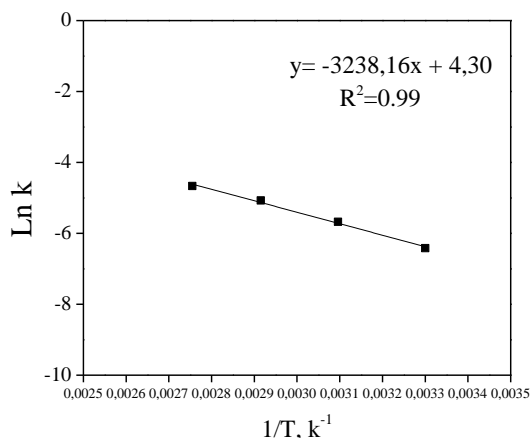


Figura 5. Gráfica de Arrhenius para la conversión de furfural sobre Co-CoOx@SiO₂.

Una propiedad muy importante de un catalizador heterogéneo, además de su actividad y selectividad, es poder reutilizarlo. En este trabajo, el catalizador de Co-CoOx@SiO₂ que mostró una promisorio conversión y elevada selectividad hacia el alcohol furfurílico, en las pruebas de reutilidad, la estabilidad de la estructura *core@shell* no fue favorecida, disgregándose el catalizador por efecto mecánico, como se observa en la micrografía TEM (Fig. 6), atribuido preliminarmente a la utilización de agua como disolvente.

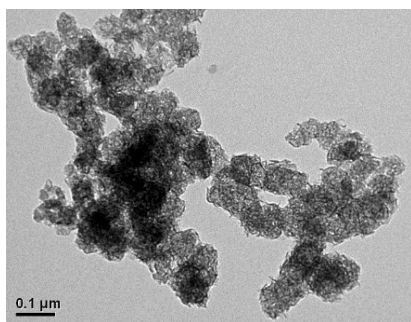


Figura 6. Micrografía del catalizador Co-CoOx@SiO₂ después del segundo reciclaje en agua.

Debido a esto, se estudió el efecto de diferente razón etanol/agua (100/0, 70/30, 50/50 y 30/70) como disolvente para evaluar la estabilidad del catalizador a 70°C y 30 bar de H₂.

Se observó conversión total del furfural sin efecto del contenido etanol/agua y una disminución en la selectividad hacia el alcohol furfurílico con el aumento en el contenido de etanol (Tabla 2). Este resultado, previamente reportado en la hidrogenación de aldehídos usando un alcohol como disolvente, se atribuye a la formación de productos secundarios del tipo

hemiacetales y/o acetales debido a una reacción, catalizada por centros ácido-base, entre el sustrato y el disolvente [8].

Tabla 2. Efecto la composición de la mezcla de disolvente en la conversión de furfural con Co-CoOx@SiO₂ a 70°C, 30 bar de H₂, 4 h de reacción.

| Relación EtOH/H ₂ O | Conversión, % | S _{AF} , % | S ^a otros, % |
|--------------------------------|---------------|---------------------|-------------------------|
| 100/0 | 100 | 95,5 | 4,5 |
| 70/30 | 100 | 99,5 | 0,5 |
| 50/50 | 100 | >99 | 0 |
| 30/70 | 100 | >99 | 0 |

^a otros productos: alcohol tetrahidrofurfurílico y etoxi(furan-2-il)metanol

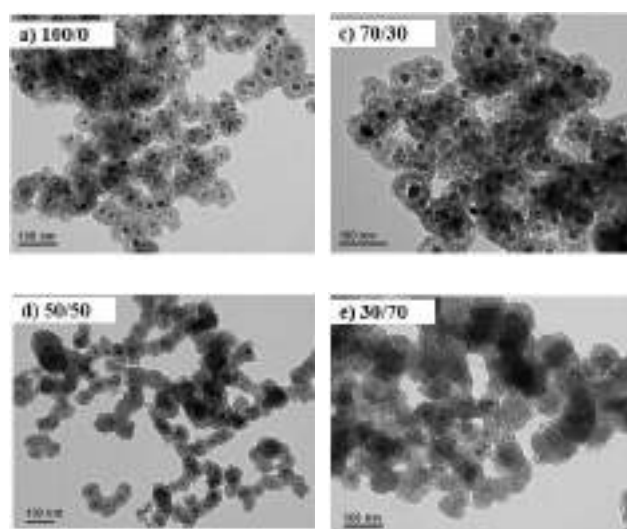


Figura 7. Micrografías del catalizador Co-CoOx@SiO₂ post-reacción, efecto de la naturaleza disolvente.

En la Fig 7 se observa una clara dependencia de la estabilidad de la estructura *core@shell* con la disminución de contenido de agua, ya que la estructura *core@shell* permanece estable para razones etanol/agua es 100 y 70% (Fig. 7a y 7b). Para la razón 50%, se observa el colapso del shell de sílice y pérdida de la configuración *core@shell* (Fig. 7c y 7d).

Los resultados obtenidos permiten proponer que las condiciones de reacción óptimas para la hidrogenación del furfural para producir selectivamente alcohol furfurílico utilizando un catalizador tipo *core@shell* de cobalto eficiente y operacionalmente estable son 70°C, 30 bar H₂ y una mezcla 70/30 etanol/agua como disolvente.

4. Conclusiones

Se reporta la síntesis de un catalizador Co-CoO_x@SiO₂ con estructura tipo *core@shell* uniforme en tamaño y forma.

Los resultados estructurales permiten evidenciar un catalizador parcialmente reducido, cuya fase activa en el *core* está constituida por cobalto metálico en presencia de dominios de óxido de cobalto.

La elevada selectividad del catalizador hacia la formación de alcohol furfúrico, se atribuye a la activación del enlace C=O en sitios activos con una fuerte interacción metal-óxido entre el cobalto reducido y oxidado.

El catalizador tipo *core@shell* de cobalto, en las condiciones de reacción empleadas, presenta dependencia de su estabilidad respecto al contenido de agua. Una relación etanol/agua de 70/30 como disolvente permite mantener la estructura tipo *core@shell* del catalizador Co-CoO_x@SiO₂ para ser reutilizado.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a Fondecyt 1170083 y Fondecyt iniciación 11170095. T. M. Bustamante agradece a Universidad de Concepción por su beca de estudios de postgrado.

6. Referencias

- [1] A.B. Merlo, V. Vetere, J.F. Ruggera, M.L. Casella, *Catalysis Communications* 10 (2009) 1665.
- [2] P. Panagiotopoulou, N. Martin, D.G. Vlachos, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 392 (2014) 223.
- [3] V. Vetere, A.B. Merlo, J.F. Ruggera, M.L. Casella, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21 (2010) 914.
- [4] R. Rao, A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, *Journal of Catalysis* 171 (1997) 406.
- [5] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38 (2014) 663.
- [6] R. Xie, D. Li, B. Hou, J. Wang, L. Jia, Y. Sun, *Catalysis Communications* 12 (2011) 380.
- [7] K. Morishige, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 22508.
- [8] P.G.N. Mertens, F. Cuypers, P. Vandezande, X. Ye, F. Verpoort, I.F.J. Vankelecom, D.E. De Vos, *Applied Catalysis A: General* 325 (2007) 130.

PREPARACIÓN DE SURFACTANTES NO IÓNICOS MEDIANTE UN PROCESO EN CASCADA A PARTIR DE MOLÉCULAS PLATAFORMA DERIVADAS DE LA BIOMASA UTILIZANDO ZEOLITA BETA COMO CATALIZADOR ÁCIDO HETEROGÉNEO

Andrea Garcia-Ortiz, Karen S. Arias, M^a Jose Climent, Avelino Corma, Sara Iborra

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Avda dels Tarongers s/n, 46022, Valencia (Spain)

**E-mail: angaror6@posgrado.upv.es*

Resumen

Se han preparado nuevos surfactantes no iónicos derivados completamente de la biomasa a partir de 5-hidroximetilfurfural (HMF), glicerina y alcoholes grasos, mediante un proceso en cascada utilizando catalizadores ácidos heterogéneos. El proceso implica como primera etapa la eterificación del HMF con un alcohol graso seguido de la acetalización del éter formado (5-alkiloximetil-2-furfural) con la glicerina en presencia de zeolita Beta como único catalizador. La primera etapa se lleva a cabo utilizando una relación molar HMF:octanol de 1:1 a la temperatura de 100 °C. Cuando la conversión es prácticamente cuantitativa, se adiciona la glicerina disuelta en acetonitrilo continuándose la reacción a la temperatura de 83 °C. El estudio de la influencia de la relación Si/Al de la zeolita Beta sobre la reacción mostró que la zeolita Beta sintetizada en medio fluoruro (BetaF) con una relación molar Si/Al=100 es la más activa y selectiva al producto deseado. El proceso en cascada se extendió a otros alcoholes grasos obteniéndose rendimientos entre el 62-87% con excelentes selectividades. El valor HLB (Hydrophilic Liphophilic Balance) de los compuestos obtenidos, están entre 4.9 y 6.6, indicando su capacidad de formar emulsiones W/O, similar al Span-40 (monopalmitato de sorbitan) ampliamente utilizado en preparados farmacéuticos.

Palabras clave: surfactantes no iónicos, glicerina, 5-hidroximetilfurfural, reacción en cascada, zeolita Beta

Abstract

New non-ionic surfactants completely derived from biomass have been prepared from 5-hydroxymethylfurfural (HMF), glycerol and fatty alcohols, by a one-pot process using heterogeneous acid catalysts. The process involves as a first step the etherification of the HMF with a fatty alcohol followed by the acetalization of the formed ether (5-alkyloxymethyl-2-furfural) with the glycerol in the presence of Beta zeolite. The first step is carried out using a HMF: octanol molar ratio of 1: 1 at the temperature of 100 ° C. When the conversion is practically quantitative, the glycerol dissolved in acetonitrile is added, the reaction being continued at the temperature of 83 ° C with the same catalyst. The study of the influence of the Si/Al ratio of the Beta zeolite on the reaction showed that a Beta zeolite sample synthesized in fluoride medium (BetaF) with a Si/Al = 100 is the most active and selective to the desired product. The one-pot process was extended to other fatty alcohols obtaining yields between 62-87% with excellent selectivities. The HLB value (Hydrophilic Liphophilic Balance) of the obtained compounds, are between 4.9 and 6.6, indicating its ability to form W/O emulsions, similar to Span-40 (sorbitan monopalmitate) widely used in pharmaceutical preparations.

Keywords: non-ionic surfactants, glycerol, 5-hydroxymethylfurfural, one-pot reaction, zeolite Beta

1. Introducción

En las últimas décadas, la preocupación por el agotamiento del petróleo y los problemas medioambientales asociados a su combustión, ha dado lugar a la búsqueda de nuevas fuentes de energía y de productos químicos. Entre ellas, la biomasa, recurso abundante y renovable, constituye la única fuente de compuestos de carbono. Una manera de valorizar la biomasa es a través de las denominadas moléculas plataforma provenientes de materiales lignocelulósicos y aceites vegetales como por ejemplo aldehídos furánicos, ácido succínico, glicerina, ácidos grasos, etc. Estos compuestos que pueden estar altamente funcionalizados pueden convertirse en compuestos de mayor valor mediante secuencias sintéticas que requieren un menor número de pasos que si se utilizan hidrocarburos procedentes del petróleo [1]. Además, los productos procedentes de la biomasa pueden tener propiedades únicas en comparación con los productos derivados de los combustibles fósiles, como la biodegradabilidad y la biocompatibilidad. Por otra parte, los surfactantes o tensioactivos son compuestos con un elevado volumen de producción por su aplicación no solo en la industria de los detergentes, sino también en otros sectores como en la industria farmacéutica, alimentaria, agroquímica, textil, perfumes e incluso en petroquímica. En este trabajo nuestro interés ha sido diseñar un proceso en cascada que puede contribuir al desarrollo de la Biorrefinería Integrada donde a partir de moléculas plataforma se obtienen nuevos compuestos con propiedades surfactantes utilizando catalizadores heterogéneos con acidez de Bronsted. La obtención de estos surfactantes presentaran las ventajas de reducir las emisiones de CO₂ asociado a su producción y uso, ser biodegradables, no tóxicas y poseer propiedades semejantes o superiores que los derivados del petróleo. Con este objetivo se ha seleccionado el 5-hidroximetilfurfural (HMF) procedente de la deshidratación de carbohidratos, glicerina subproducto de la obtención de biodiesel, y alcoholes grasos provenientes de la reducción de ácidos grasos, cuya unión mediante reacciones sencillas de esterificación y acetalización en presencia de catalizadores ácidos heterogéneos permitirían la obtención de nuevos compuestos con propiedades surfactantes (gliceril acetales de 5-alquinoximetil-2-furfural).

2. Experimental

La zeolita HBeta comercial de relación Si/Al=12 (CP811) fue suministrada por PQ Zeolites B.V.

La zeolita Beta intercambiada con sodio (0.49NaBeta) (el número indica el porcentaje de sodio en peso) se preparó por impregnación a volumen de poro de la zeolita HBeta (12) comercial (1g) con 2 mL de una disolución acuosa de acetato de sodio de concentración 11 mg/mL. Posteriormente la muestra se secó a 100 °C durante 12 h y transcurrido este tiempo se calcinó a 580 °C durante 3 h.

Las zeolitas Beta con distinta relación Si/Al se prepararon en medio fluoruro [2] y la relación Si/Al de los catalizadores se determinó por análisis ICP. La acidez Bronsted y Lewis de estos catalizadores se determinó mediante espectroscopia IR de adsorción-desorción de piridina a diferentes temperaturas. Los catalizadores se caracterizaron por DRX y el área superficial se determinó siguiendo el procedimiento BET mediante la adsorción de nitrógeno a -196 °C.

2.1. Acetalización de 5-(octiloximetil)-2-furfural con glicerina.

En un matraz equipado de un dispositivo Dean Stark y un refrigerante, que contenía el catalizador (0.04 g) previamente activado (sometido a una temperatura de 200 °C y a vacío de 5 mmHg durante 2 h), se le añadió una mezcla de 5-(octiloximetil)-2-furfural (0.1g) y glicerina (relación molar 1:2) disueltos en 2 ml de acetonitrilo. La suspensión se mantuvo a la temperatura de reflujo del acetonitrilo (82 °C) y bajo agitación magnética. Durante el curso de la reacción se tomaron alícuotas que se analizaron por cromatografía de gases. Los productos se purificaron mediante cromatografía en columna y se identificaron mediante espectroscopía de RMN ¹H, ¹³C y cromatografía de Gases-Masas. En todos los casos, el producto fue una mezcla del acetal de cinco miembros (1,3-dioxolano), 2-(5-(octiloximetil)furan-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**2a**), y el acetal de seis miembros (1,3-dioxano), 2-(5-(octiloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol (**2b**), cada uno como mezcla de isómeros Z y E, respectivamente.

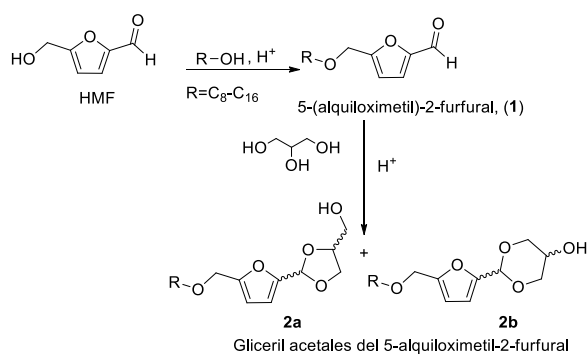
2.2. Proceso multietapa para la obtención de los gliceril acetales de 5-(alquinoximetil)-2-furfural

En un matraz equipado con un sistema Dean-Stark que contenía zeolita BetaF(100) previamente activada (0,025 g, 20% en peso respecto al HMF), se le añadió una mezcla equimolar (1:1 mmol) de HMF y alcohol graso. La suspensión se mantuvo bajo agitación

magnética a la temperatura de 100 °C. El curso de la reacción se siguió tomando muestras periódicamente que se analizaron por CG y GS-MS. Cuando finalizó la reacción de eterificación (alcanzándose una conversión del orden del 98 %) se disminuyó la temperatura a 82 °C y se le añadió 0.077g de glicerina (relación molar éter/glicerina 1:2), disuelta en acetonitrilo (4g) y la segunda porción de catalizador fresco, (0,025 g). Al finalizar esta etapa de acetalización las muestras se centrifugaron, filtraron y analizaron con las técnicas descritas anteriormente.

3. Resultados y discusión

El proceso en cascada propuesto para la obtención de los gliceril acetales del 5-alquiloximetil-2-furfural, con potencial actividad como surfactantes no iónicos, implica un primer paso de eterificación del HMF con alcoholes grasos seguido de la acetalización con glicerina en presencia de zeolitas ácidas como catalizadores (Esquema 1).



Esquema 1. Proceso multietapa

La etapa de eterificación del HMF con alcoholes grasos, no es una reacción sencilla ya que, el HMF es una molécula bifuncional altamente reactiva que contiene un grupo alcohol y un grupo aldehído, los cuales pueden reaccionar con alcoholes en presencia de catalizadores ácidos dando lugar a éteres y acetales respectivamente. Además, el HMF puede autoeterificar, obteniéndose 5,5'-(oxi-bis(metilen)bis-2-furfural, así como polimerizar en medio ácido dando lugar a bajos rendimientos al producto deseado. Estudios previos de eterificación de HMF con alcoholes grasos [3] habían puesto de manifiesto que la zeolita HBeta (Si/Al=12) era un catalizador muy activo y selectivo para la obtención de derivados de 5-(alquiloximetil)-2-furfural. Por ello, se seleccionó este catalizador para llevar a cabo la segunda etapa del proceso multietapa, la acetalización del éter 5-(alquiloximetil)-2-furfural (1) con glicerina, y así

poder posteriormente aplicarlo al proceso en cascada. Se seleccionó como reacción modelo la acetalización del 5-(octiloximetil)-2-furfural con glicerina que se llevó a cabo a la temperatura de 82 °C utilizando acetonitrilo como disolvente. El análisis de los productos de reacción mostró la formación de los dos acetales isómeros posibles: el 1,3-dioxolano (2a) y el 1,3-dioxano (2b). Los resultados (Tabla 1, entrada 1) mostraron una alta conversión del éter 1, sin embargo la selectividad a los acetales (2a y 2b) fue muy baja (36 % a las 24h) debido a que se producen reacciones de polimerización competitivas, que dan lugar a un bajo balance de masa (40% a las 24 horas). Este hecho podía ser debido a la fuerte acidez de la zeolita HBeta. Una manera de controlar la acidez de la zeolita sería mediante un intercambio parcial de los centros ácidos por iones sodio. Así, se preparó una muestra de zeolita Beta con un contenido de 0.49% en peso de iones Na (0.49NaBeta (12)).

Tabla 1. Acetalización del éter 1 con glicerina en presencia de zeolitas Beta

| Cat (Si/Al) | r ^a | t(h) | Conv. 1 (%) | Selec. 2 (%) |
|----------------|----------------|------|-------------|--------------|
| HBeta (12) | 1.0 | 6 | 85 | 36 |
| | | 24 | 66 | |
| 0.49NaBeta(12) | 0.16 | 10 | 68 | 100 |
| | | 24 | 80 | |
| BetaF (25) | 0.1 | 6 | 50 | |
| | | 24 | 53 | 100 |
| BetaF (100) | 1.3 | 6 | 90 | |
| | | 24 | 96 | 100 |
| | | 24 | 98 | |

^avelocidad de aparición de los acetales (mol min⁻¹g⁻¹)10³ determinada a conversiones inferiores al 20 %

Como se observa en la Tabla 1, la disminución de la acidez (ver Tabla 2) dio lugar a una disminución de la velocidad inicial, pero se obtuvo una selectividad total a los acetales 2. Sin embargo, observando la curva cinética obtenida al representar el rendimiento de 2 frente al tiempo se comprueba que el catalizador se desactiva, alcanzándose rendimientos máximos del 80 % tras 24h de reacción. Tras la reacción, el catalizador se extrajo con Soxhlet utilizando etanol y el análisis del extracto (14.5 % en peso con respecto a la cantidad de catalizador) mostró que estaba

compuesto únicamente de glicerina. Por lo tanto cabe suponer que la desactivación era debida a la fuerte adsorción de productos y reactivos (particularmente glicerina) sobre la superficie del catalizador. Una manera de controlar la adsorción de reactivos y productos sobre la superficie del catalizador es controlando la polaridad de la misma. La polaridad del catalizador se puede modificar variando la relación Si/Al, de tal manera que cuanto mayor es la relación Si/Al, menos polar será la zeolita. Además, se sabe que si la síntesis de zeolitas se realiza en medio fluoruro, en lugar de en medio OH⁻ se producen muestras con una menor cantidad de defectos estructurales o grupos silanol internos y, por consiguiente, con menor polaridad [4]. Por ello, se prepararon muestras de HBeta con relaciones Si/Al de 25 y 100 en medio fluoruro (BetaF) con las que se llevó a cabo la reacción de acetalización. Como se observa en la Tabla 1 (entrada 3), al disminuir la relación Si/Al a 25, se observa una disminución de la velocidad de reacción con respecto a la muestra HBeta (12), como consecuencia de la disminución del número de centros ácidos, pero la disminución del número de centros ácidos tiene un efecto sobre la selectividad, que en este caso resulta ser del 100 %, aunque se observa todavía una importante desactivación del catalizador (ver Figura 1). Sin embargo, al disminuir la polaridad del catalizador (muestra BetaF(100)), se observa un aumento considerable de la velocidad inicial (a pesar de que la acidez es mucho menor) siendo posible alcanzar un rendimiento del 96 % de 2 en 10 h de reacción.

Tabla 2. Principales características fisicoquímicas de los catalizadores

| Catalizador (Si/Al) | BET (m ² /g) | Volumen Microporo (cm ³ /g) | 250 °C | | 350 °C | |
|------------------------|----------------------------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | B ^a | L ^a | B ^a | L ^a |
| HBeta (12) | 581 | 0.18 | 204 | 209 | 105 | 108 |
| 0.49NaBeta(12) | 556 | 0.17 | 147 | 101 | 96 | 96 |
| BetaF (25) | 469 | 0.21 | 185 | 108 | 55 | 78 |
| BetaF (100) | 413 | 0.17 | 84 | 52 | 38 | 26 |

^aAcidez (µmoles piridina/g catalizador) a diferentes temperaturas, calculadas utilizando los coeficientes de extinción de la referencia [5]. B: acidez Bronsted, L: acidez Lewis

Estos resultados nos permiten concluir que esta zeolita combina una acidez y propiedades de

adsorción adecuadas, que limitan la adsorción preferencial de la glicerina y disminuyen la velocidad de desactivación del catalizador dando lugar a la obtención de los acetales con altos rendimientos. La desactivación del catalizador se estudió llevando a cabo un segundo ciclo de reacción con el catalizador usado. En este caso solo se obtuvo un 60 % de conversión (100 % selectividad), sin embargo, tras la calcinación a 540 °C, el catalizador recuperó la actividad catalítica inicial.

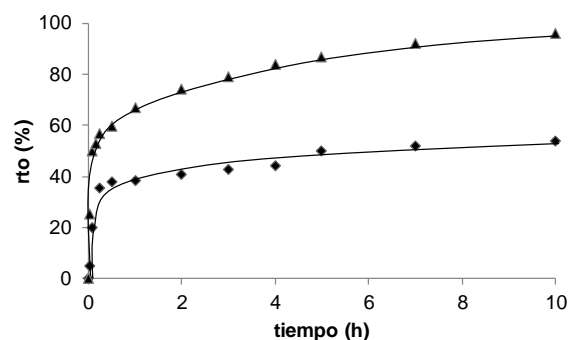


Figura 1. Cinética de acetalización de 5-(octiloximetil)furfural con glicerina en presencia de BetaF (100) (▲) y BetaF (25) (◆).

De acuerdo con estos resultados se procedió a llevar a cabo la reacción multietapa a partir de HMF, octanol y glicerina en presencia de zeolita BetaF(100). El proceso se llevó a cabo primero utilizando un 40 % en peso de catalizador, una relación molar HMF: octanol = 1 a la temperatura de 100 °C. Cuando se alcanzó un 98 % de rendimiento del éter 1, se añadió la glicerina disuelta en acetonitrilo y se continuó la reacción a 82 °C. Tras 46 h horas de reacción se observó que la conversión del éter 1 era del 80% y el rendimiento total al acetal 2 del 77 %. Estos resultados indicaban que se había producido una desactivación del catalizador durante la primera etapa de la reacción. Por ello, en un segundo experimento se llevó a cabo el proceso añadiendo el catalizador en dos fracciones (20 % en peso en la primera etapa y el otro 20 % en la segunda etapa) como se describe en la sección experimental. En este caso se pudo obtener un rendimiento del 87% (selectividad 100 %) de 2 en 24 h de reacción. Este proceso multietapa se extendió a otros alcoholes grasos con diferente longitud de cadena (C10-C18) obteniéndose en todos los casos altos rendimientos (62-87%) y selectividades del 100%. Además, el catalizador mantuvo su actividad y selectividad tras varios ciclos consecutivos previa calcinación del mismo.

Finalmente, se estimaron los valores HLB

(Hydrophilic-Lipophilic Balance) mediante el método propuesto por Griffin [6]. Los valores de HLB de los productos obtenidos oscilaron entre 4.9 y 6.6, indicando que este tipo de compuestos pueden ser utilizados en la preparación de emulsiones de agua en aceite (W/O). Cabe señalar que estos valores están en el rango de surfactantes no iónicos comerciales como el Span 60 y Span 40 ampliamente utilizados en la industria farmacéutica y de pinturas, por lo que en principio podrían ser utilizados para el mismo tipo de aplicaciones.

4. Conclusiones

Se ha diseñado un proceso multietapa que implica como primera etapa la eterificación del HMF con alcoholes grasos seguida de la acetalización del 5-alkiloximetil-2-furfural intermedio con la glicerina, para la obtención de gliceril acetales de 5-alkiloximetil-2-furfural, nuevos compuestos con propiedades de surfactante no iónico, utilizando la zeolita BetaF como único catalizador.

El estudio de la influencia de la relación Si/Al sobre la actividad y selectividad en la reacción de acetalización (segunda etapa), mostró que existe un compromiso entre el número de centros ácidos del material y las propiedades de adsorción que proporciona el mayor rendimiento al producto deseado siendo, la zeolita BetaF de relación Si/Al=100, altamente hidrófoba, la más activa y selectiva para la formación de los acetales. Mediante el proceso multietapa utilizando la zeolita BetaF(100) se han sintetizado diferentes moléculas surfactantes a partir de alcoholes grasos de diferente longitud de cadena con alto rendimiento y excelente selectividad. Se ha estimado la capacidad surfactante de las distintas moléculas obtenidas mediante el cálculo del valor HLB. En todos los casos los valores obtenidos corresponden a moléculas surfactantes con la capacidad de formación de emulsiones de agua en aceite (W/O), y con una capacidad surfactante similar a surfactantes comerciales (Span-40).

5. Agradecimientos

Se agradece al Proyecto CTQ-2015-67592-P del MICINN español y al Programa Severo Ochoa (SEV-2016-0683) por la financiación de este trabajo. AGO agradece al Programa Severo Ochoa la beca predoctoral.

6. Referencias

- [1] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chemistry*, (2014) 16 516.
- [2] K. Egeblad, M. Kustova, S. K. Klitgaard, K. Zhu, C. H. Christensen, *Microporous and Mesoporous Materials*, (2007) 101 214.
- [3] K. S. Arias, M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *ChemSusChem*, (2014) 7 210.
- [4] A. Omegna, van J. A. Bokhoven, R. Prins, *Journal of Physical Chemistry B*, (2003) 107 8854.
- [5] C.A. Emeis, *J. Catal*, (1993) 141 347.
- [6] W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chem.*, (1954) 249.

SÍLICES MESOORDENADAS BIFUNCIONALES PARA LA SÍNTESIS ECO-EFICIENTE Y ESTEREOSELECTIVA DE 2-AMINO-4H-CROMENOS

D. González-Rodal,^a I. Sobczka,^b M. Ziolk, ^{b*} R. M. Martín-Aranda,^a A. J. López-Peinado,^a E. Pérez-Mayoral,^{a*}

^a *Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED, Paseo Senda del Rey, 9, E-28040, Madrid, España*

^b *Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Umultowska 89b, 61-614 Poznan, Poland*

*eperez@ccia.uned.es

Resumen

El desarrollo de reacciones multicomponente (RMC) se ha convertido en una herramienta muy poderosa para la síntesis de sistemas heterocíclicos complejos de forma sencilla y selectiva, compuestos de gran interés para la industria farmacéutica. En este contexto, los 2-amino-4H-cromenos son heterociclos oxigenados de especial relevancia ya que son la estructura base de numerosos fármacos comerciales. Sin embargo, la ruta sintética utilizada habitualmente para su obtención, que consiste en la RMC entre salicilaldehído y nitrilos con grupos metilenos activos, requiere tanto la utilización de disolventes altamente contaminantes, tiempos de reacción prolongados y, en ocasiones, procedimientos de aislamiento y purificación de los productos de reacción tediosos. Es por ello que el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos activos para la síntesis sostenible de este tipo de compuestos resulta de gran interés.

En esta comunicación se presenta el estudio de una nueva familia de materiales mesoordenados bifuncionales, constituidos por sílices NbMCF funcionalizadas con grupos amino de distinta naturaleza, altamente eficientes en la síntesis de 2-amino-4H-cromenos, en ausencia de disolvente y bajo condiciones suaves de reacción. Estos materiales son catalizadores más eficientes que sus análogos modificados con óxidos de metales alcalinos, Me/NbMCF (Me = Na o Cs), permitiendo la obtención de 2-amino-4H-cromenos con excelentes rendimientos, en tiempos cortos de reacción, empleando cantidades de catalizador inferiores al 2% en peso.

Palabras clave: RMC, cromenos, sílices mesoporosas, niobio.

Abstract

The development of multicomponent reactions (MCR) has become a powerful tool for the synthesis of complex heterocyclic systems, interesting compounds exhibiting therapeutic properties. In this context, 2-amino-4H-chromenes are oxygenated heterocyclic compounds especially relevant because they are the basic framework of a huge number of commercial drugs. However, the synthetic route often used, consisting of MCR between salicylaldehyde and nitriles with methylene active groups, requires not only the use of solvents, highly polluting, but also tedious isolation and purification experimental procedures. Based on that, the development of new catalytic systems for the sustainable synthesis of this type of compounds is particularly interesting.

In this communication, a novel family of bifunctional mesoporous materials constituted by MCF silicas, functionalized with amine groups, highly efficient in the 2-amino-4H-chromenes synthesis, under mild reaction conditions under solvent-free conditions, is presented. These catalysts are more efficient than their analogous modified with alkaline oxides, Me/NbMCF (Me = Na or Cs), allowing the preparation of 2-amino-4H-chromenes with excellent yields, at short reaction times, using small amounts of the corresponding catalyst.

Keywords: MCR, chromenes, mesoporous silica, niobium.

1. Introducción

Hoy en día, uno de los principales retos que afronta la investigación en química es el diseño de nuevos nanomateriales que promuevan procesos de interés de forma eficiente y sostenible. Es por ello que el desarrollo de nuevos nanocatalizadores, más eficientes y selectivos, es uno de los campos de investigación más activos con mayor repercusión e impacto ambiental. En ese contexto, las sílices mesoporosas son uno de los materiales más explorados desde el descubrimiento de MCM-41 en 1992 [1]. Entre sus múltiples aplicaciones cabe destacar la adsorción y separación de gases, y su empleo como soportes fases activas para su uso en catálisis [2].

Nuestro grupo de investigación posee amplia experiencia en el estudio de catalizadores sólidos útiles en la síntesis verde de compuestos heterocíclicos con interés farmacológico. Entre ellos se encuentran los cromenos, heterociclos oxigenados que forman parte de la estructura base de numerosos fármacos comerciales [3]; presentan aplicación en el tratamiento del cáncer, del Alzheimer y esquizofrenia, se emplean también como anestésicos locales, antibacterianos, antifúngicos, antivirales, agroquímicos o incluso de aplicación en industria cosmética, entre otras. Sin embargo, las metodologías sintéticas descritas presentan gran impacto ambiental, por lo que el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos eficientes, selectivos y más sostenibles es una necesidad urgente. Es por ello que en esta comunicación se presenta una nueva familia de sílices MCF y Nb/MCF funcionalizadas con grupos amino, capaces de actuar como catalizadores bifuncionales altamente eficientes en la síntesis de 2-amino-4*H*-cromenos a partir de salicilaldehído y cianoacetato de etilo.

2. Experimental

2.1 Síntesis de los materiales MCF

Las sílices se han preparado mediante el método descrito por Smuszkiewicz et al [4]. Para ello, se han disuelto 8 g de Pluronic 123 en 300 g de una disolución de HCl 0,7 M a 308-313 K. A continuación, se añadieron 12 g de 1,3,5-trimetilbenceno y 0,0934 g de NH₄F con agitación vigorosa. Transcurridas 2 h, se añadieron 17 g de tetraetilortosilicato (TEOS) y la mezcla final se mantuvo en agitación durante 24 h a 308-313 K. Posteriormente, la mezcla se transfirió a una botella de polipropileno y se calentó a 373 K en condiciones estáticas durante 24 h. El sólido

obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a temperatura ambiente. El agente director de la estructura se eliminó por calcinación a 773 K, empleando una rampa de calentamiento de 1 K/min, durante 8 h.

La preparación de Nb/MCF se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, incluyendo la adición de C₄H₄NNbO₉, 10 min después de la adición de TEOS, manteniendo una relación TEOS/Nb = 64.

2.2 Funcionalización de las sílices

MCF y NbMCF se modificaron por el método post-síntesis empleando diferentes silanos comerciales: 3-aminopropiltrimetoxisilano (APMS) y [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (2APMS), siguiendo el procedimiento descrito por Zhang et al [5]. *En un experimento típico*, se emplearon 2 g de la sílice correspondiente, en 200 mL de tolueno, y 10 mL del correspondiente silano comercial y la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 18 h. El sólido obtenido se filtró, y se lavó con 200 mL de tolueno, 100 mL de agua y 20 mL de acetonitrilo. Finalmente el sólido obtenido se secó a 373 K.

Los catalizadores preparados mediante este procedimiento se han nombrado como: APMS/MCF, 2APMS/MCF, APMS/NbMCF y 2APMS/NbMCF.

2.3 Caracterización de los materiales

Las propiedades texturales de las sílices se investigaron por adsorción/desorción de N₂ a 77 K en un equipo ASAP 2020 (Micromeritics) equipado con transductores de presión en el rango de 133 Pa–133 kPa. Las muestras se desgasificaron a 383-393 K, hasta una presión residual menor de 0,7 Pa.

La morfología de las muestras se estudió por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM) empleando los equipos JEOL 2000, operando a 80 kV, y Zeiss Evo 40, operando a 17 kV.

En los estudios de difracción de Rayos X se empleó un espectrómetro MiniPal-Philips.

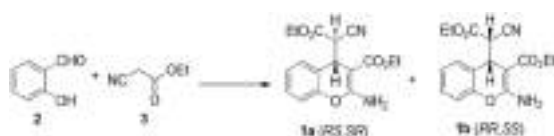
La composición de las muestras se determinó mediante análisis elemental, utilizando un analizador Elementar Analyser Vario EL III.

El estudio de los grupos funcionales en la superficie de las sílices se investigó por espectroscopia infrarroja empleando un

espectrómetro Vertex 70 (Bruker).

2.4 Evaluación de la actividad catalítica de los materiales

Los catalizadores preparados se probaron en la RMC entre salicilaldehído y cianoacetato de etilo para la obtención de 2-amino-4*H*-cromenos **1** (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de 2-amino-4*H*-cromenos **1** por reacción de salicilaldehído y cianoacetato de etilo.

En un experimento típico, a una disolución de salicilaldehído (2 mmol) y cianoacetato de etilo (4 mmol), a 323 K, se le añadieron 25 mg de catalizador, manteniendo la mezcla de reacción con agitación constante durante 3h. Se llevó a cabo la toma de muestras a distintos tiempos de reacción, concretamente 15, 30, 60, 120 y 180 minutos. Las muestras se diluyeron en CH₂Cl₂ (1 mL) y el catalizador se eliminó por filtración mediante una jeringa de vidrio equipada con un filtro Milipore (0,45 μm HV). Finalmente, tanto disolvente como reactivos en exceso se eliminaron mediante evaporación a presión reducida.

El seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía en capa fina, empleando como eluyente una mezcla de CH₂Cl₂/EtOH (98:2).

Los productos de reacción se caracterizaron mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), utilizando un espectrómetro Bruker AVANCE DPX-300 (300 MHz ¹H). Se empleó CDCl₃ como disolvente y tetrametilsilano como patrón interno.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización

Las sílices investigadas mostraron isoterma tipo IV, con histéresis tipo H1 (Figura 1), típica de materiales mesoordenados. Todas ellas presentaron elevadas áreas superficiales (626 m²/g en el caso del material MCF y 682 m²/g para Nb/MCF), que disminuye drásticamente con la funcionalización, no existiendo diferencias significativas entre los materiales APMS o

2APMS. Por otro lado, el volumen (1,7-2,1 cm³/g) y diámetro de poro medio (34,1-36,3 nm) de las sílices apenas se modifica con la incorporación de Nb en la estructura. Sin embargo la modificación de las sílices con grupos amino reduce sustancialmente el volumen de poro, especialmente en el caso de las sílices 2APMS, muy probablemente debido a un colapso parcial de los mesoporos o al bloqueo de los mismos.

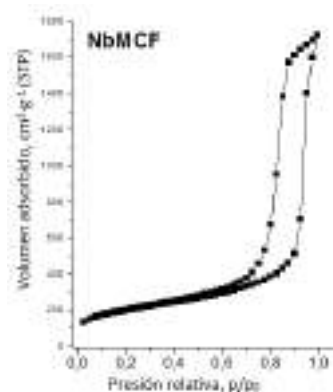


Figura 1. Isoterma de adsorción/desorción de la sílice Nb/MCF.

El análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostró la estructura típica de materiales MCF (Figura 2), tal y como era de esperar.

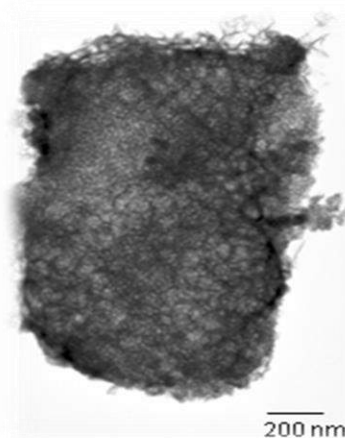


Figura 2. Imagen TEM de la sílice 2APMS/MCF.

El estudio de la composición química de las sílices, mediante análisis elemental, reveló que la cantidad de nitrógeno en los catalizadores depende del organosilano empleado, así como de la presencia de Nb en el soporte.

Por otro lado, el espectro UV-Visible de las muestras permitió confirmar la presencia de Nb en las sílices Nb/MCF, tanto tetra- como

pentacoordinado, homogéneamente distribuido. Además, el desplazamiento de las bandas correspondientes a Nb en los espectros de APMS/NbMCF y 2APMS/NbMCF con respecto al Nb/MCF sugiere la interacción de grupos amino de los organosilanos con el Nb.

El análisis de las muestras mediante espectroscopia infrarroja (Figura 3) puso de manifiesto la presencia de grupos amino y grupos metoxi. Así, mientras que en las sílices APMS la mayoría de grupos metoxi se encuentran enlazados a la matriz silíceo, las sílices 2APMS mostraron mayor concentración de grupos metoxi no anclados al soporte.

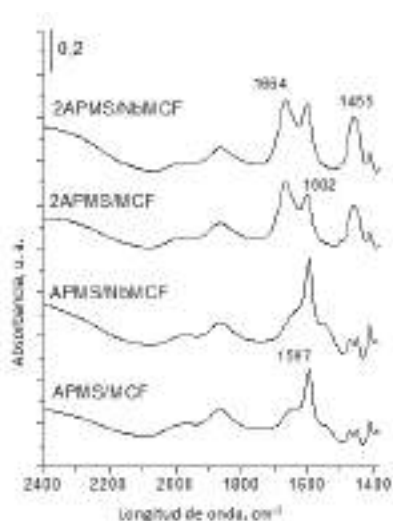


Figura 3. Espectros de infrarrojo de las sílices APMS y 2APMS investigadas.

Finalmente, los materiales estudiados son térmicamente estables desde temperatura ambiente hasta, aproximadamente, 473 K.

3.2 Actividad Catalítica

La actividad catalítica de las sílices preparadas se ensayó en la RMC entre salicilaldehído y cianoacetato de etilo (Esquema 1), a 323 K, en ausencia de disolvente, empleando una cantidad de catalizador del 10% en peso. La alta reactividad observada demostró que estos materiales son catalizadores altamente eficientes en la síntesis de 2-amino-4H-cromenos (Figura. 4). Cabe reseñar que, en ausencia de catalizador, a 323 K y sin disolvente, la reacción condujo a los cromenos **1** con rendimientos menores al 1% después de 3 h de reacción. Sin embargo, en presencia de los catalizadores 2APMS/NbMCF o 2APMS/MCF, en apenas 15 min se obtuvieron valores de conversión cercanos al 100%, obteniéndose los cromenos **1** como una mezcla diastereomérica **1a/1b** en proporción 2:1

aproximadamente. Los materiales que no contienen Nb, 2APMS/MCF y APMS/MCF, condujeron también a muestras puras de los correspondientes cromenos aunque a tiempos de reacción superiores, 60 min. Es importante mencionar que si bien los materiales NbMCF funcionalizados con grupos amino favorecen la reacción, incluso a tiempos cortos de reacción, los soportes sin modificar apenas contribuyen a la actividad catalítica (<5% en 4h con NbMCF).

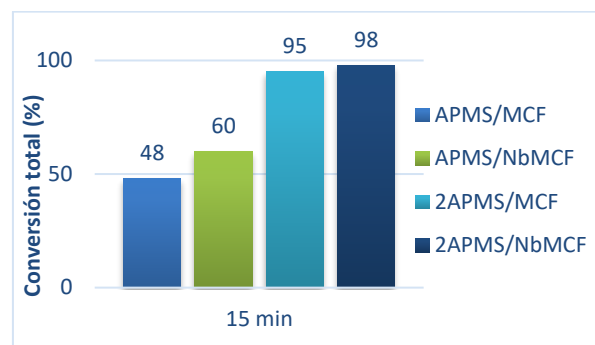


Figura 4. Conversión total de los cromenos **1**, en función del catalizador utilizado, a los 15 min de reacción.

Con el fin de establecer diferencias en el comportamiento catalítico de las muestras ensayadas, a continuación, llevamos a cabo la reacción en presencia de cantidades de catalizador inferiores, 5% en peso (25 mg) con respecto a los reactivos empleados. En todos los casos estudiados se obtuvieron los cromenos **1** con buenas conversiones. El orden de reactividad observado fue: 2APMS/NbMCF > 2APMS/MCF > APMS/NbMCF > APMS/MCF. Incluso en estas condiciones de reacción la sílice 2APMS/NbMCF condujo cuantitativamente a los cromenos **1** en tan solo 15 min de reacción.

A la vista de los resultados obtenidos y con el fin de incrementar la sostenibilidad del proceso decidimos investigar la influencia de la temperatura en la reacción, en las mismas condiciones, empleando un 5% en peso de catalizador, a temperatura próxima a temperatura ambiente (303 K). Aun disminuyendo sensiblemente la cantidad de catalizador, una vez más, los catalizadores de la serie 2APMS fueron altamente eficientes alcanzando conversiones cercanas al 100% en apenas 2 h. Más concretamente, la reacción en presencia de 2APMS/NbMCF condujo a los cromenos **1** con un 90% de rendimiento en tan solo 60 min de tiempo de reacción. Por esta razón, se llevó a cabo el escalado de la reacción, a 303 K, duplicando la cantidad de reactivos y empleando cantidades de catalizador considerablemente inferiores a las

utilizadas en experimentos anteriores (< 2%). Los resultados obtenidos demuestran que, si bien los catalizadores APMS permiten acceder al producto deseado con rendimientos cercanos al 25%, a las 3h de tiempo de reacción, los catalizadores 2APMS condujeron a los cromenos **1** con rendimientos casi cuantitativos (Figura 5).

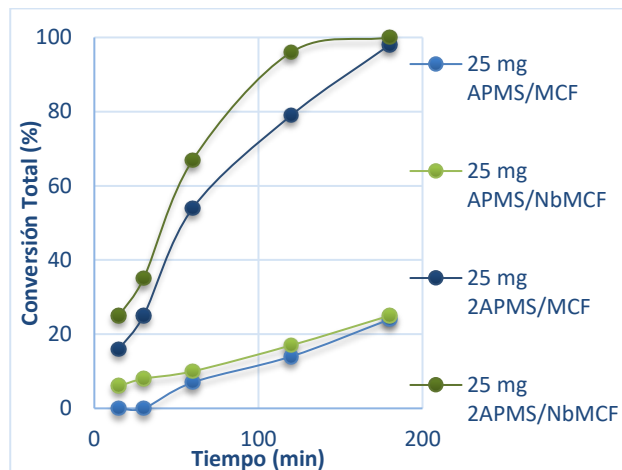


Figura 5. Síntesis de los cromenos **1** catalizada por las sílices NbMCF y MCF, funcionalizadas con grupos amino, a 303 K, empleando cantidades de catalizador inferiores a 2% en peso.

Finalmente, se ha investigado la estereoselectividad de la reacción. En todos los casos estudiados se obtuvieron mezclas diastereoméricas de los cromenos **1** en una proporción 2:1, siendo mayoritario el cromeno **1a** termodinámicamente más estable. Es importante mencionar que dicha selectividad a **1a** aumenta con el tiempo, probablemente por epimerización del isómero **1b** a **1a** (Figura 6).

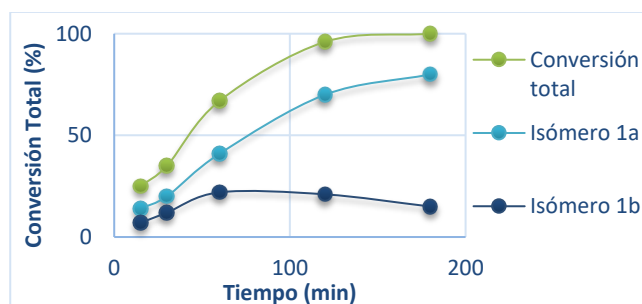


Figura 6. Estereoselectividad de la reacción de formación de los cromenos **1** en presencia de 2APMS/NbMCF.

Con el fin de incrementar la basicidad del material APMS/NbMCF, se llevó a cabo el estudio de la reacción en presencia de APMS/Nb/CsMCF que incorpora un catión alcalino en su estructura, concretamente Cs. Los resultados obtenidos sugieren que los grupos

amino presentes en los materiales APMS son los responsables de la activación del nucleófilo para que se produzca la reacción, ya que el incremento de la basicidad por incorporación de Cs apenas afecta al rendimiento de la reacción (Figura 7).

Los resultados obtenidos demuestran que las sílices que aquí se presentan son catalizadores altamente eficientes en la síntesis de los cromenos **1**, a partir de salicilaldehído y cianoacetato de etilo, incluso más que sus análogos modificados con metales alcalinos, Me/NbMCF (Me = Li, Na, K, Rb, Cs), previamente descritos en nuestro grupo de investigación [6].

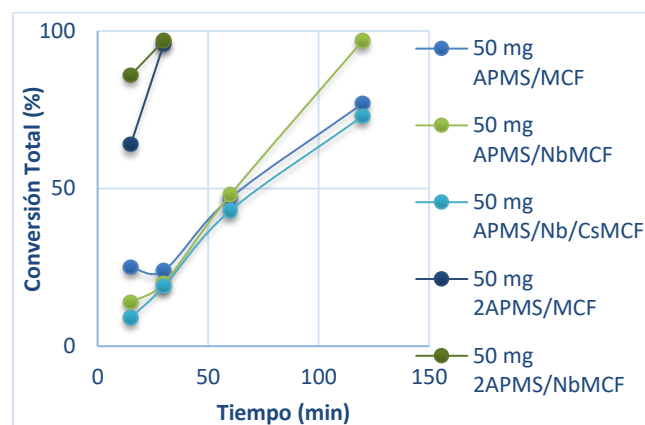


Figura 7. Síntesis de los cromenos **1** catalizada por las sílices NbMCF y MCF, funcionalizadas con grupos amino, a 303 K.

4. Conclusiones

En esta comunicación se describe una nueva familia de sílices mesoordenadas MCF como catalizadores altamente eficientes en la síntesis de 2-amino-4H-cromenos. Hemos podido comprobar, por una parte, que las características texturales de estos materiales apenas afectan a la actividad observada. Sin embargo, la funcionalización de estas sílices con grupos aminos es determinante en la reacción, activando el nitrilo de partida, siendo ésta etapa el paso limitante de la velocidad.

En general, la mayor actividad observada en el caso de los materiales 2APMS podría deberse al mayor porcentaje de N y a la presencia de grupos amino secundarios, tal y como lo demuestran estudios previos realizados en nuestro grupo y referidos a la síntesis de cumarinas [7]. Por otra parte, las sílices derivadas de NbMCF mostraron mayor actividad que las sílices puras, lo que sugiere que el Nb está implicado en la reacción, o bien aumentando la basicidad de los grupos amino o estabilizando los estados de transición de la

primera etapa de la reacción tal y como tiene lugar con sus análogos que contienen metales alcalinos en su estructura.

Todos los materiales han mostrado selectividad al producto **1a** en relación 2:1. En la mayoría de los casos, esta selectividad aumenta con el tiempo (hasta valores cercanos al 90%), debido probablemente a la reacción de epimerización de **1b** a **1a**.

Los materiales estudiados se pueden considerar entonces catalizadores bifuncionales sostenibles de menor impacto medioambiental, alternativos y eficientes en la síntesis de cromenos, permitiendo reducir al máximo el coste económico, así como la generación de residuos.

5. Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por MICINN (CTM2014-5668-R).

6. Referencias

- [1] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *Journal of American Chemical Society*, 114 (1992) 10834.
- [2] E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, R. M. Martín-Aranda, F. J. Maldonado-Hódar in *Comprehensive Guide for Mesoporous Materials. Volume 1: Synthesis and Characterization. Mesoporous Catalytic Materials and Fine Chemistry*. M. Aliofkhaeze (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., (2015), Series: Materials Science and Technologies.
- [3] G. P. Ellis in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds: Chromenes, Chromanones and Chromones* (1977), Vol. 31, John Wiley & Sons, Inc.
- [4] A. Smuszkiewicz, J. López-Sanz, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, I. Sobczak, M. Ziolek, R. M. Martín-Aranda, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 378 (2013) 38.
- [5] X. Zhang, E. Sau Man Lai, R. Martín-Aranda, K. L. Yeung, *Applied Catalysis A: General*, 26 (2004) 109.
- [6] A. Smuszkiewicz, J. Lopez-Sanz, I. Sobczak, M. Ziolek, R. M. Martín-Aranda, E. Soriano, E. Pérez-Mayoral, *Catalysis Today* 277 (2016) 133.
- [7] N. Aidera, A. Smuszkiewicz, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, R. M. Martín-Aranda, D. Halliche, S. Menad, *Catalysis Today* 227 (2014) 215.

OXIDACIÓN SELECTIVA DE MONOTERPENOS USANDO COMPLEJOS DE DIOXO-Mo(VI) ANCLADOS EN NANOTUBOS DE TiO₂

Henry Martínez*, Edgar Páez-Mozo, Fernando Martínez O.

Centro de Investigaciones en Catálisis/Escuela de Química/Universidad Industrial de Santander, Piedecuesta, Colombia

**E-mail: Henry.martinez1@correo.uis.edu.co*

Resumen

Los complejos de dioxo-molibdeno [MoO₂Ln (Ln= acetilacetato, 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato, bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il) acetato)] soportados covalentemente en nanotubos de TiO₂ (MoO₂Ln/TiO₂-NT) fueron evaluados en la Transferencia de Átomos de oxígeno (TAO) hacia el α -pineno, limoneno y canfeno usando radiación UV-Vis y oxígeno molecular como agente oxidante. Los catalizadores cuyos complejos de Mo(VI) poseen ligandos "electrodonadores" como el 2,2'-bipiridina,4,4'-dicarboxilato y el bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)acetato mostraron una mayor conversión y selectividad hacia el epóxido, cuando se usaron con cantidades equimolares de complejo de Mo(VI). El ácido molíbdico soportado en los nanotubos de TiO₂ fue usado como material de referencia. El α -pineno fue el terpeno que presentó la mayor conversión de los 4 monoterpenos evaluados con los sistemas MoO₂Ln/TiO₂-NT.

Palabras clave: Oxidación selectiva, monoterpenos, oxígeno molecular, dioxo-molibdeno, nanotubos de TiO₂.

Abstract

The photo-assisted oxygen atom transfer (photo-TAO) using terpenes such as α -pinene, limonene and camphene was evaluated with dioxo-molybdenum complexes [MoO₂Ln (Ln = acetylacetato, 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylato, bis-(3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl)acetato)] covalently anchored in TiO₂ nanotubes (TiO₂-NT), under UV-Vis radiation and oxygen. The molybdic acid supported in the TiO₂ nanotubes was used as a reference material. The photo-oxidation reactions of the terpenes were carried out with equimolar amounts of each Mo (VI) complex supported on the nanotubes, MoO₂Ln/TiO₂-NT. The catalysts whose Mo(VI) complexes have "electron-rich" ligands such as 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylato and bis-(3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl)acetato showed better activity (~ 60%) and selectivity towards epoxide formation (~ 70%). The α -pinene was the terpene that presented the highest reactivity using the 4 photocatalytic systems.

Keywords: Selective oxidation, monoterpenes, molecular oxygen, dioxo-molybdenum complexes, TiO₂ nanotubes.

1. Introducción

La oxidación selectiva de materias primas renovables como los monoterpenos es una ruta clave para obtener productos oxidados de un alto valor comercial. La forma más común para obtener los epóxidos de los terpenos es utilizando complejos de metales de transición como el metiltrioxorenio (MTO) [1], complejos indenilo de Mo(II) tricarbonilo [2] y complejos de Mo(VI) con ligandos tridentados tipo base de Schiff [3]; en estos casos se utilizan fuentes de oxígeno como el *t*-Butil hidroperóxido (TBHP) o el peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Sin embargo, aún permanecen algunos problemas asociados con la estabilidad del catalizador y el uso de oxidantes en cantidades estequiométricas.

Una alternativa es el desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos selectivos que permitan usar el oxígeno molecular (O₂) como oxidante en condiciones sostenibles, logrando una oxidación limpia y no tóxica [4]. Sin embargo, a pesar de que las reacciones de oxidación con O₂ son favorecidas termodinámicamente, están prohibidas por la regla de conservación del spin y por lo tanto son cinéticamente lentas a menos que se promuevan mediante un catalizador [5]. La mayoría de las oxidaciones que utilizan oxígeno como oxidante requieren reductores como H₂, Zn, alcoholes orgánicos o aldehídos entre otros, y en la mayoría de los casos, se requieren condiciones de presiones y temperaturas elevadas para activar el oxígeno [6].

Previamente hemos investigado el anclaje covalente de complejos de dioxo-molibdeno en el TiO₂ (MoO₂Ln/TiO₂, Ln= ligandos) y se ha evaluado la oxidación catalítica hacia arilalcanos y olefinas mediante la Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO) estimulada por la radiación UV-Vis, permitiendo el uso del O₂ como agente oxidante para regenerar el centro activo [7-10]. En nuestro sistema catalítico hemos observado que el flujo electrónico foto-generado desde el TiO₂ hacia la unidad Mo=O, favorece la transferencia del oxígeno de la unidad Mo(=O)₂ hacia el sustrato aceptor, dejando el centro de (Mo(IV)=O) reducido. Adicionalmente, hemos observado que al anclar el ácido molíbdico (H₂MoO₄) a la superficie de TiO₂, no se obtienen productos de la TAO fotoestimulada, solo se forman productos de oxidación por vía radicalaria, lo cual sugiere que la naturaleza electrónica del ligando en el complejo de Mo soportado en el TiO₂, juegan un papel muy importante durante la TAO fotoestimulada. Por esta razón, en este trabajo se propone estudiar el efecto de la estructura y la naturaleza electrónica del ligando (Ln) en los complejos MoO₂Ln anclados en los nanotubos de TiO₂ sobre la foto-

oxidación selectiva de monoterpenos.

2. Experimental

Todos los reactivos empleados fueron adquiridos comercialmente y usados sin posterior purificación, a menos que se indique lo contrario. La síntesis de los ligandos y los complejos de dioxo-Mo se realizó en una línea estándar de vacío y atmósfera de N₂. Todos los disolventes fueron cuidadosamente desgasificados antes de su uso, mediante burbujeo de N₂ y el respectivo agente desecante. Los nanotubos de TiO₂ fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X (DRX) usando un equipo Bruker AXS D8 Advance con geometría DaVinci y radiación monocromática Cu K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) operando a 40 kV y 30 mA. La morfología de los nanotubos de TiO₂ fue determinada mediante microscopía SEM y TEM, QuantaTM 650 FEG operado a 20 kV. Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K fueron obtenidas usando un equipo 3Flex de Micromeritics. El área superficial (BET) y la distribución de tamaño de poro (BJH) fueron determinados a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂. Los espectros IR fueron obtenidos en un equipo Bruker Tensor 27. Todos los espectros de CP-MAS ¹³C RMN fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker Advance de 400 MHz, operando a una frecuencia de resonancia de 101.6 MHz para ¹³C.

2.1. Preparación de nanotubos de TiO₂

Los nanotubos de TiO₂ fueron preparados por el método hidrotérmico alcalino descrito por Fen y col. [11]: 1.0 g de nanopulvo TiO₂ (Aldrich) fue mezclado con 40 mL de una solución 10 M de NaOH, la mezcla fue sonicada por media hora antes de ser llevada a una autoclave de teflón. La reacción hidrotérmica se mantuvo durante 90 h a 110 °C bajo presión autógena. La mezcla de reacción fue neutralizada con una solución de HCl 0.1 M y lavada con agua desionizada. El sólido fue filtrado y secado a 110 °C durante la noche. Finalmente, los nanotubos fueron calcinados con aire a 400 °C durante 2 h.

2.2. Síntesis de los complejos MoO₂(Ln) anclados en los nanotubos de TiO₂

El ácido molíbdico (Normapur) y el bis-(acetilacetato)-dioxo-molibdeno(VI) (Aldrich) fueron anclados en los nanotubos de TiO₂, sin ninguna modificación previa, según la metodología reportada previamente por Farias y col. [12]. Estos sistemas fueron llamados: MoO₄/TiO₂-NT (**1**) y

MoO₂(acac)/TiO₂-NT (**2**), respectivamente. Los complejos de Mo(VI) con ligandos bipyridínicos y con ligandos tipo bispirazol fueron preparados de acuerdo a procedimientos previamente reportados por nuestro grupo [10, 13]. El anclaje covalente de los complejos de dioxo-Mo(VI) se realizó siguiendo una ruta descrita con anterioridad [13]. Los complejos de Mo(VI) con ligandos bipyridínicos y bispirazólicos anclados al TiO₂-NT fueron llamados: MoCl₂O₂Bipi/TiO₂-NT (**3**) y MoCl₂O₂Bispi/TiO₂-NT (**4**), respectivamente.

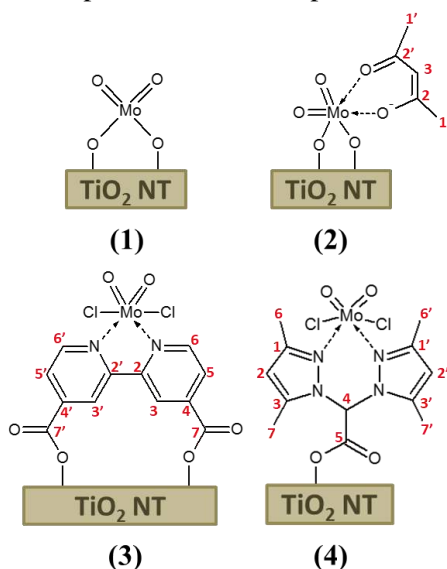


Figura 1. Esquema estructural de los complejos de dioxo-molibdeno anclados.

2.3. Foto-oxidación de terpenos

Las reacciones de oxidación se llevaron a cabo en un microrreactor batch de 15 mL, usando soluciones 0.1 M del respectivo terpeno (α -pineno, limoneno, canfeno) con 15 mg de catalizador, radiación ($\lambda = 360$ nm) y burbujeo de oxígeno como agente oxidante.

3. Resultados y discusión

El perfil de DRX medido para los TiO₂-NT (Fig. 2a) indica que la anatasa es la fase principal.

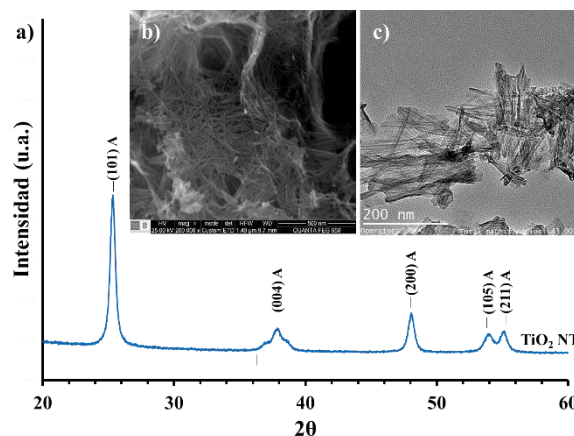


Figura 2. a) Perfil de difracción (DRX) (A= anatasa), micrografías b) SEM y c) TEM de los nanotubos de TiO₂.

La isoterma de adsorción-desorción de N₂ de los nanotubos de TiO₂ y su correspondiente distribución de tamaño de poro se presenta en la Fig. 3. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, esta isoterma es de tipo IV, correspondiente a materiales mesoporosos. Relacionando estos resultados con las micrografías SEM (Fig 1b) se puede inferir que los poros más pequeños corresponden al diámetro interno de los nanotubos. Los poros más grandes corresponden a los poros externos formados por el entrecruzamiento entre los nanotubos, que corresponde a la amplia distribución de tamaño de poro observada (inserto Fig. 3). El área superficial (BET) y el volumen de poro de los nanotubos de TiO₂ son 362.9 m²/g y 0.82 cm³/g, respectivamente.

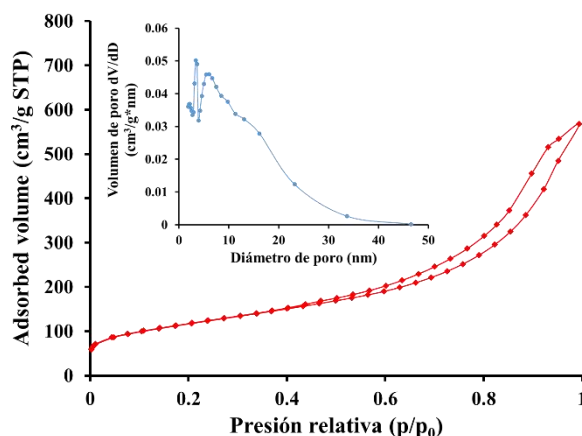


Figura 3. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77K y distribución del tamaño de poro de los TiO₂-NT.

La cantidad de los diferentes complejos anclados al TiO₂-NT fue determinada mediante absorción atómica de Mo y los resultados se presentan en la Tabla 1. Se observa que los complejos MoO₄/TiO₂-NT (**1**) y MoO₂(acac)/TiO₂-NT (**2**), cuya esfera de

coordinación es menos voluminosa, se anclan en una mayor proporción que los ligandos heterocíclicos, más voluminosos.

Tabla 1. Cantidad de complejo anclado en los TiO₂-NT.

| Ligando | Complejo anclado (mmol/g) ^a |
|---|--|
| MoO ₄ /TiO ₂ -NT (1) | 1.45 |
| MoO ₂ (acac)/TiO ₂ -NT (2) | 1.36 |
| MoCl ₂ O ₂ Bipi/TiO ₂ -NT (3) | 1.20 |
| MoCl ₂ O ₂ Bispi/TiO ₂ -NT (4) | 0.94 |

^a La cantidad de complejo anclado se determinó mediante absorción atómica de Mo.

Los espectros FTIR (Fig. 4) de los sistemas preparados indican que los complejos de Mo(VI) están anclados a los nanotubos de TiO₂. El doblete entre 900 y 950 cm⁻¹ que aparece en los cuatro espectros es característico de las vibraciones simétrica y asimétrica de la unidad O=Mo=O. Otras señales correspondientes a los modos vibracionales del *acac*, la *bipiridina* y el *bispirazol* aparecen entre los 1000 y 1600 cm⁻¹. Adicionalmente, en los espectros (3) y (4) se observa una señal alrededor de los 1738 cm⁻¹ correspondiente al grupo carboxilato.

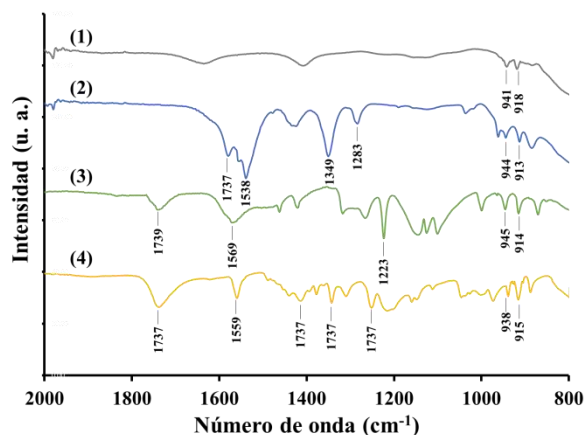


Figura 4. Espectros FTIR de los sistemas: MoO₄/TiO₂-NT (1), MoO₂(acac)/TiO₂-NT (2), MoCl₂O₂Bipi/TiO₂-NT (3) y MoCl₂O₂Bispi/TiO₂-NT (4).

Los espectros CP-MAS-RMN de ¹³C (Fig. 5) indican las señales de los carbonos presentes en los ligandos (Fig. 1) con un leve desplazamiento hacia campo bajo. La formación del éster inorgánico (C(O)-O-Ti⁴⁺) se manifiesta por el pico de 167 y 165 ppm para los sistemas MoCl₂O₂Bipi/TiO₂-NT (3) y MoCl₂O₂Bispi/TiO₂-NT (4), respectivamente. El desplazamiento de esta señal hacia campo bajo es una evidencia del anclaje covalente de estos

compuestos.

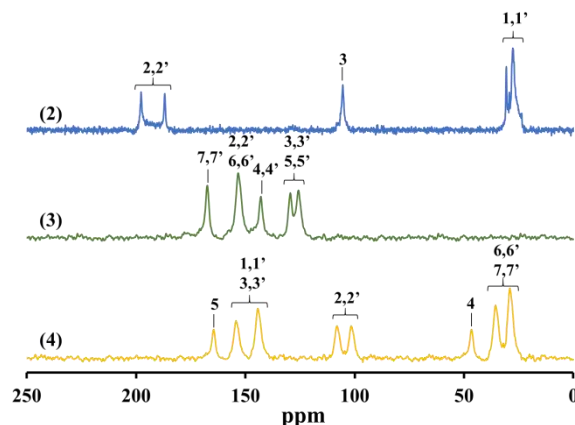
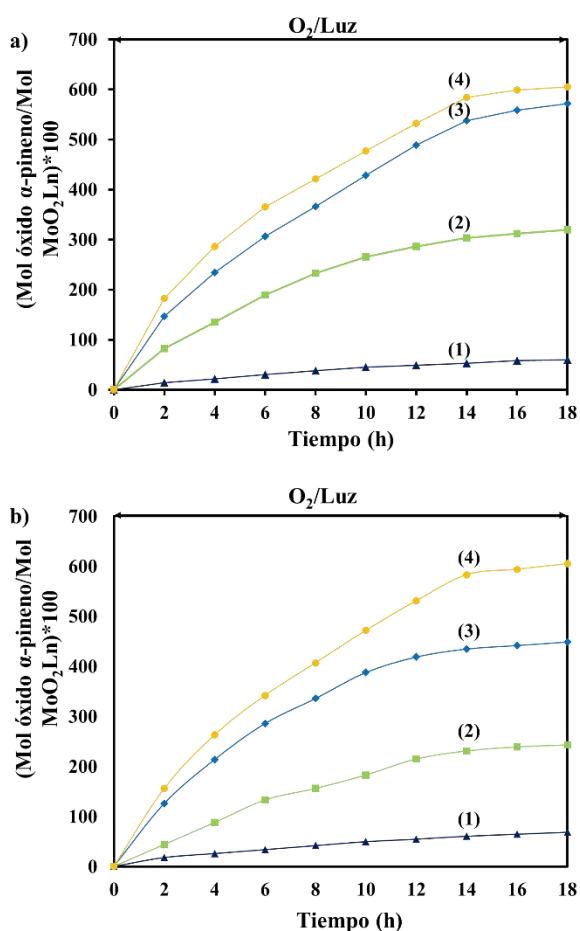


Figura 5. Espectro CP-MAS-RMN de ¹³C de MoO₂(acac)/TiO₂-NT (2), MoCl₂O₂Bipi/TiO₂-NT (3) y MoCl₂O₂Bispi/TiO₂-NT (4).

La reactividad de los sistemas foto-catalíticos fue evaluada inicialmente en la foto-oxidación selectiva de α -pineno usando O₂. Los blancos de reacción: a- sin catalizador, b- sin luz, c- con TiO₂-NT sin modificar, mostraron que la cantidad de óxido de α -pineno obtenido no superó el 5% en todos los casos. La Fig. 6 muestra las moles de óxido de α -pineno formadas por mol de unidad activa (MoO₂Ln) en términos de la misma cantidad de sólido (Fig. 6a) y la misma cantidad de complejo (Fig. 6b), dado que la cantidad de complejo anclado es diferente para cada sistema.

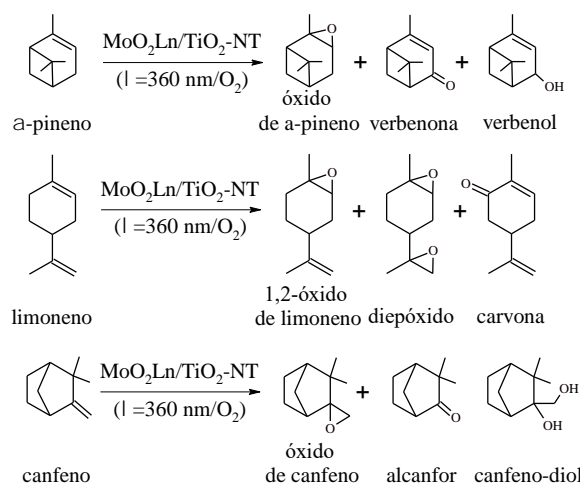
Cuando se usó la misma cantidad en gramos de catalizador (Fig. 6a), con moles diferentes de complejo=(1)>(2)>(3)>(4), la formación de óxido de α -pineno usando los ligandos “electrodonadores”, MoCl₂O₂Bipi/TiO₂-NT (3) y MoCl₂O₂Bispi/TiO₂-NT (4) fue mayor que la de aquellos sin un ligando directo: MoO₄/TiO₂-NT (1), MoO₂(acac)/TiO₂-NT (2).

Cuando se trabajó con cantidades equimolares de complejo MoO₂Ln, Fig. 6b), el efecto del ligando donador se hizo más significativo, dado que la formación de óxido de α -pineno usando los catalizadores (1) y (2) es considerablemente menor que en los catalizadores (3) y (4).



Asimismo, se observa que la presencia de 4 átomos de nitrógeno en los ligandos bispirazólicos ($MoCl_2O_2Bispi/TiO_2$ -NT) permite mejorar la actividad TAO sobre los ligandos bipyridínicos ($MoCl_2O_2Bipi/TiO_2$ -NT), con 2 átomos de nitrógeno en el ligando.

La actividad de los 4 sistemas catalíticos fue evaluada en tres diferentes monoterpenos: α -pineno, limoneno y canfeno, usando luz y O_2 (Esquema 1). Los porcentajes de conversión y selectividad hacia la formación del respectivo epóxido al finalizar las 18 h de reacción con cantidades equimolares de complejo de $Mo(VI)$ se presentan en la Tabla 2.



Esquema 1. Reacciones de foto-oxidación de terpenos con los sistemas MoO_2Ln/TiO_2 -NT.

La conversión y la selectividad hacia el respectivo epóxido, se modifican de acuerdo con el tipo de ligando y del monoterpeno usado. La reactividad de los monoterpenos usando los 4 catalizadores en la foto-oxidación aumenta de la siguiente manera: canfeno < limoneno < α -pineno. Estos resultados concuerdan con los principales factores que afectan la reactividad de los monoterpenos, como lo son el nivel de sustitución de los enlaces dobles, el tipo de esqueleto carbonado (para la epoxidación) y el acceso de sus hidrógenos vinílicos y alílicos (para la oxidación alílica) [14].

Todos los catalizadores presentan la menor selectividad hacia el epóxido cuando se utiliza el canfeno como sustrato, en este caso se ha encontrado que el epóxido reacciona para formar el respectivo diol [1]. Con el catalizador MoO_4 (1) se disminuye considerablemente la actividad TAO, en este caso se favorece la formación de los productos de oxidación por vía radicalaria (cetona y alcohol alílicos). Evidenciado que la TAO se ve favorecida cuando el ligando tiene un papel de conductor electrónico como la bipyridina (3) y el bispirazol (4).

La estabilidad de los sistemas catalíticos ha sido evaluada mediante el reuso de los catalizadores. Para ello al finalizar cada reacción, el catalizador fue separado, lavado y secado, para ser usado a continuación en una nueva reacción de oxidación.

Tabla 2. Conversión y selectividad de los sistemas MoO₂Ln/TiO₂-NT en la foto-oxidación de α -pineno, limoneno y canfeno con O₂.

| Catalizador | Sustrato | % Conv. | % Epóxido |
|-------------|------------------|---------|-----------|
| (1) | α -pineno | 39 | 19 |
| | limoneno | 35 | 17 |
| | canfeno | 28 | 10 |
| (2) | α -pineno | 41 | 76 |
| | limoneno | 36 | 84 |
| | canfeno | 32 | 80 |
| (3) | α -pineno | 87 | 90 |
| | limoneno | 75 | 85 |
| | canfeno | 65 | 76 |
| (4) | α -pineno | 85 | 94 |
| | limoneno | 76 | 87 |
| | canfeno | 67 | 72 |

Los catalizadores (1) y (2) presentan una lixiviación del 4% en el segundo reuso y aumentó al 12% en el sexto reuso. En cuanto a los catalizadores (3) y (4) una lixiviación del 5% se apreció hasta el octavo reuso.

4. Conclusiones

Los catalizadores MoO₂Ln/TiO₂-NT con ligandos acetilacetato, 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato y bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il) acetato) fueron activos y selectivos en la foto-epoxidación de α -pineno, limoneno y canfeno usando O₂ en condiciones suaves de reacción. Además, se evidenció el efecto de las características electrónicas del ligando sobre la TAO. El MoO₂Cl₂Bispi/TiO₂-NT mostró la mayor conversión (85%); siendo el α -pineno el terpeno con mayor reactividad, lográndose hasta 94% de selectividad.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Industrial de Santander (proyecto DIF 1868) y a COLCIENCIAS (programa de doctorados nacionales 647). Se agradece al profesor Daniel Molina por los análisis de CP-MAS-RMN de ¹³C.

6. Referencias

- [1] T. Michel, M. Cokoja, F. Kühn, *J. Mol. Catal. A*, 368-369 (2013) 145.
- [2] M. Abrantes, S. Bruno, C. Tomé, M. Pillinger, I. Goncalves, A. Valente, *Catal. Commun.*, 15 (2011) 64.
- [3] W. Wang, D. Agustin, R. Poli, *Molecular Catalysis*, 443 (2017) 52.
- [4] S. Kalyoncu, D. Düzenli, I. Onal, A. Seubsai, D. Noon, S. Senkan, *Catal. Commun.*, 61 (2015) 16.
- [5] S. Sahu, D. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (2016) 11410.
- [6] A. Sharma, H. Kaur, *Appl. Catal. A.*, 546 (2017) 136.
- [7] C. A. Páez, N. J. Castellanos, F. Martínez O., F. Ziarelli, G. Agrifoglio, E. A. Páez-Mozo, and H. Arzoumanian, *Catal. Today*, 133 (2008) 619.
- [8] A. Páez, O. Lozada, N. J. Castellanos, F. Martínez, F. Ziarelli, G. Agrifoglio, E. A. Páez-Mozo, and H. Arzoumanian, *J. Mol. Catal. A*, 299 (2009) 53.
- [9] H. Arzoumanian, N. J. Castellanos, F. Martínez, E. A. Páez-Mozo and F. Ziarelli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2010) 1633.
- [10] N. J. Castellanos, F. Martínez, E. A. Páez-Mozo, F. Ziarelli and H. Arzoumanian, *Trans. Met. Chem.*, 37 (2012) 629.
- [11] L. B. Fen, T. K. Han, N. M. Nee, B. C. Ang, and M. R. Johan, *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2011) 431.
- [12] Farias M., Martinelli M., Koszeniewski G., *Applied Catalysis A.*, 403 (2011) 119.
- [13] H. Martínez, M. F. Cáceres, F. Martínez, E. A. Páez-Mozo, S. Valange, N. J. Castellanos, D. Molina, J. Barrault and H. Arzoumanian, *J. Mol. Catal. A.*, 423 (2016) 248.
- [14] O. Bakhvalov, V. Fomenko, N. Salakhutdinov, *Chemistry for Sustainable Development*, 16 (2008) 633.

URJC-1: CATALIZADOR DE COBRE ALTAMENTE ESTABLE Y VERSATIL EN REACCIONES DE ACOPLAMIENTO C-HETEROÁTOMO

Pedro Leo^{a,*}, Antonio Muñoz^b, Gisela Orcajo^b, Fernando Martínez^a, Guillermo Calleja^b

^aDepartamento de Tecnología Química y Ambiental. Universidad Rey Juan Carlos, Tulipán s/n, 28933(Móstoles) Madrid, España

^bDepartamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica. Universidad Rey Juan Carlos, Tulipán s/n, 28933(Móstoles) Madrid, España

**E-mail: pedro.leo@urjc.es*

Resumen

En este trabajo se ha explorado la capacidad catalítica del material MOF URJC-1 en reacciones de acoplamiento C-O y C-N. Este material presenta una estructura metal-orgánica de cobre y ligando orgánico basado en imidazol-tetrazol, muy estable ante disolventes polares y con una destacada estabilidad térmica. El material URJC-1 permite la oxidación-reducción reversible de sus centros metálicos de cobre entre estados de oxidación de Cu²⁺ a Cu³⁺ según el mecanismo propuesto para los acoplamientos de tipo Chan-Lam-Evans. Este cambio de estado de oxidación no afecta a la estructura del URJC-1, y permite que tenga una interesante capacidad catalítica y excelentes ratios de recuperación y reutilización. Es destacable que el catalizador se mostró activo incluso a temperatura ambiente, sin necesidad de atmósfera inerte ni condiciones anhidras. El catalizador URJC-1 mostró su versatilidad para catalizar reacciones con diferentes sustratos y en diferentes disolventes.

Palabras clave: Acoplamiento C-heteroátomo, Cobre, Catálisis Heterogénea, URJC-1.

Abstract

In this work the performance of MOF URJC-1 material is explored as a redox catalyst in the formation of C-O and C-N new bonds in cross-coupling reactions. URJC-1 has demonstrated excellent stability under diverse conditions of pH, solvent, temperature and functional group tolerance, which makes it a very attractive material to be used in heterogeneous catalysis. The stability of URJC-1 material, allows the reversible oxidation-reduction between its metallic centers, from Cu²⁺ to Cu³⁺ according to the mechanism proposed in cross-coupling Chan-Lam-Evans-type reactions. This change of oxidation state does not affect the URJC-1 structure, and provides a significant catalytic activity with excellent recovery and reuse ratios. It is noteworthy that URJC-1 showed activity even at room temperature, without the need of inert atmosphere or anhydrous conditions ("open flask conditions"). So, URJC-1 catalyst showed its versatility to catalyze reactions with different substrates and in different solvents.

Keywords: C-heteroatom cross coupling, copper, heterogeneous catalysis, URJC-1.

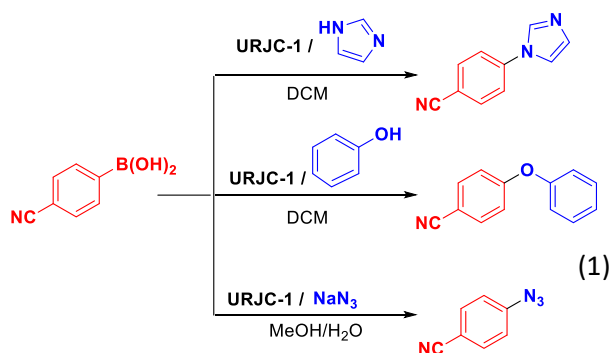
1. Introducción

Las reacciones de acoplamiento C-heteroátomo ocupan un papel muy relevante dentro de la química orgánica, industria farmacéutica y la industria química en general [1]. Acceder a reacciones de acoplamiento con una catálisis barata sin metales preciosos, y con el catalizador en fase heterogénea, tiene evidentes ventajas económicas, operativas y medioambientales.

El acoplamiento cruzado Chan-Lam-Evans [2] entre ácidos borónicos o boronatos con alcoholes o aminas y catalizadores de sales de Cu^{2+} para obtener enlaces C-O ó C-N, presenta ventajas indiscutibles sobre los acoplamientos de Buchwald-Hartwig, como no usar paladio y la posibilidad de trabajar en condiciones más suaves de reacción [3]. En este sentido la preparación y optimización de un catalizador heterogéneo para este proceso catalítico tendría un interés relevante.

El desarrollo de catalizadores heterogéneos de cobre es también importante porque el contenido en cobre en medicamentos y alimentos está fijado en 2500 $\mu\text{g}/\text{día}$ para individuos de 70 kg de ingestión total diaria [4]. Además los vertidos de cobre representan una amenaza para la fauna y flora acuática. Por ello, los catalizadores heterogéneos de cobre tienen un gran interés en la industria química en general, y en la industria farmacéutica en particular.

En este estudio se realizaron una serie de tests catalíticos para evaluar la actividad del MOF URJC-1, sintetizado por primera vez en nuestro grupo de investigación [5], el cual posee Cu^{2+} como centro metálico y el 1H-imidazol-4,5-tetrazol como ligando orgánico (**Figura 1**). Este material se probó como catalizador de reacciones de acoplamiento C-heteroátomo, utilizando un ácido borónico arílico (ácido 4-cianofenilborónico) con diferentes sustratos como un heterociclo nitrogenado (imidazol), fenol y azida sódica (**Ecuación 1**).



2. Experimental

Para llevar a cabo los ensayos catalíticos, se utilizaron reactivos obtenidos de diferentes fuentes comerciales y especificaciones: Ácido 4-cianofenilborónico (FlouroChem, 98%), Imidazol (Fluka, ACS reagent), Fenol (SigmaAldrich), Azida sódica (Fluka, ACS reagent), Diisopropilamina (SigmaAldrich, ACS reagent), Diclorometano (ACS reagent, estabilizado con amileno) y Metanol (ACS reagent). Todas las reacciones se llevaron a cabo siguiendo una metodología de matraz abierto a la atmósfera, a temperatura ambiente, y sin usar tamices moleculares (“open flask”). El seguimiento de las reacciones se realizó mediante cromatografía en capa fina, así como la purificación mediante cromatografía flash en gel de sílice utilizando tolueno como eluyente, o una mezcla de tolueno/metanol 8:2, según el caso. Los rendimientos se calcularon con respecto al reactivo limitante (ácido 4-cianofenilborónico). Todas las reacciones se llevaron a cabo con un 10% molar de contenido en cobre, tomando en cuenta que el material URJC-1 posee un 24% en peso de dicho metal. Las reacciones se mantuvieron bajo agitación en matraces abiertos a la atmósfera durante 24h. Transcurrido este tiempo, el medio de reacción se filtró a vacío a través de un filtro de Nylon (Magna Nylon 47mm, 0,45 μm) para recuperar el catalizador URJC-1, comprobando la posible lixiviación de cobre mediante análisis por ICP de una alícuota de 1mL del medio filtrado. La caracterización de los productos de reacción se llevó a cabo mediante $^1\text{H-NMR}$.

3. Resultados y discusión

En los resultados preliminares el catalizador muestra actividad en el acoplamiento cruzado con diferentes grupos funcionales a temperatura ambiente, usando diclorometano (DCM) como disolvente y en ausencia de base. El catalizador URJC-1 presenta unos excelentes porcentajes de recuperación y estabilidad, manteniendo su estructura cristalina, tras completar su ciclo de reacción. El catalizador URJC-1 (**Figura 1**) permite la oxidación del centro metálico de Cu^{2+} a Cu^{3+} durante el proceso catalítico, según el mecanismo del acoplamiento cruzado de Chan-Lam-Evans, sin perder su estructura primigenia durante la reacción química.

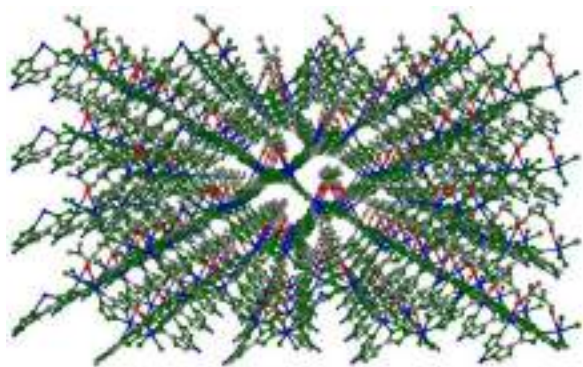


Figura 1. Vista 3D de la estructura URJC-1 libre de disolvente a lo largo del eje [100]. Cu: azul, C: gris, N: verde, O: rojo.

En una fase preliminar se estudió la actividad catalítica en la reacción de acoplamiento C-O usando ácido borónico y fenol, se llevó a cabo en DCM y metanol a temperatura ambiente en la mayoría de los ensayos catalíticos. (**Tabla 1**)

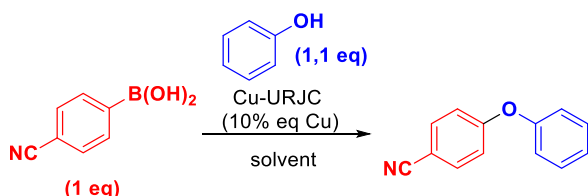


Tabla 1. Rendimientos tras 24h de reacción de acoplamiento entre el ácido borónico y el fenol.

| Disolvente | T (°C) | Base | Rendimiento (%) |
|---------------------------------|--------|-----------------|-----------------|
| CH ₂ Cl ₂ | RT | si ^a | 17% |
| CH ₂ Cl ₂ | RT | no | 6% |
| MeOH | RT | no | 36% |

^aEt₃N (1eq)

Los resultados obtenidos indican que el material URJC-1 muestra actividad catalítica, promoviendo la formación de enlaces C-O, mediante acoplamientos de tipo Chan-Lam-Evans. Los rendimientos obtenidos indican que la reacción está favorecida por la presencia de una base en condiciones estequiométricas, aunque ésta no es esencial para que la reacción tenga lugar. Por otra parte, la polaridad del disolvente también parece mejorar la actividad catalítica, ya que los resultados alcanzados con metanol muestran un mayor rendimiento que con DCM.

Así mismo, se evaluó la actividad catalítica del material URJC-1 en el acoplamiento C-N de ácido borónico con un heterociclo nitrogenado de tipo imidazol como sustrato. Los resultados preliminares se muestran en la **Tabla 2**.

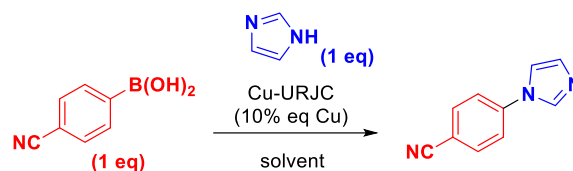


Tabla 2. Rendimientos tras 24h de reacción de acoplamiento entre el ácido borónico e imidazol

| Disolvente | T (°C) | Base | Rendimiento (%) |
|---------------------------------|--------|-----------------|-----------------|
| CH ₂ Cl ₂ | RT | si ^a | 24% |
| CH ₂ Cl ₂ | RT | no | 14% |
| MeOH | RT | no | 42% |

^aEt₃N (1eq)

Nuevamente, para este tipo de sustrato (azoles), parece determinante la polaridad del medio para mejorar el rendimiento, obteniendo un 42% cuando se utiliza metanol como disolvente respecto al 14% cuando se utiliza DCM sin adición de base. De esta manera se consigue estabilizar los intermedios de reacción más polares, que se forman como resultado de la coordinación de los sustratos al centro metálico, propuestos en los mecanismos de Chan-Lam-Evans [6].

Finalmente se evaluó la actividad catalítica del material URJC-1 en la reacción de acoplamiento de C-N de ácido borónico con un grupo azida. Este ensayo es muy interesante, ya que evitaría la utilización de sales de diazonio y posterior sustitución nucleófila con la azida sódica [7]. Además, esta metodología es compatible con la utilización posterior de la azida formada, en reacciones de tipo “Click Chemistry” con alquinos terminales (CuAAC “Copper Azide-Alkyne Cycloaddition”). En la **Tabla 3** se muestran los resultados de las reacciones entre el ácido borónico y NaN₃ llevadas a cabo con metanol y metanol/agua 1:1 como disolventes.

El rendimiento de la reacción fue razonablemente bueno a temperatura ambiente y la mezcla de MeOH/agua con un 41% se incrementó significativamente hasta el 74% con una temperatura ligeramente por encima de la temperatura ambiente y metanol únicamente como disolvente.

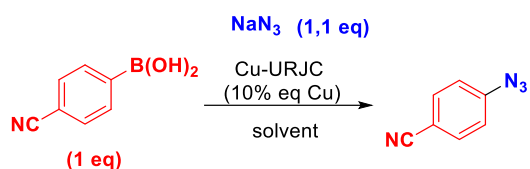


Tabla 3. Rendimientos tras 24h de reacción de acoplamiento entre el ácido borónico y azida sódica.

| Disolvente | T (°C) | Base | Rendimiento (%) |
|-----------------------|--------|------|-----------------|
| MeOH/H ₂ O | RT | no | 41% |
| MeOH | 45 | no | 74% |

En cuanto a la estabilidad del catalizador en las condiciones de reacción de los diferentes tipos de acoplamiento C-O y C-N, se observó que la estructura cristalina del material URJC-1 se mantuvo estable en todos los casos. A modo de ejemplo, en la Figura 2 pueden observarse los patrones de difracción de rayos X en polvo del material URJC-1 antes y después de la reacción de acoplamiento del ácido borónico con imidazol usando metanol como disolvente.

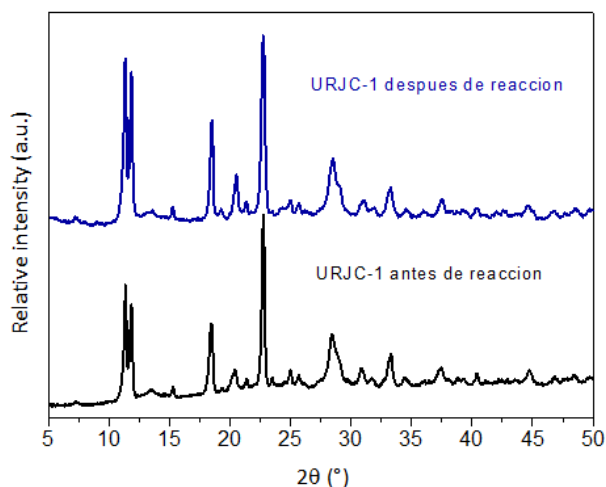


Figura 2- Difractograma del material URJC-1 antes (negro) y después (azul) de ser utilizado en la reacción de acoplamiento entre el ácido borónico y el imidazol en metanol.

También se realizaron medidas de la concentración de cobre en el medio de reacción tras el filtrado y recuperación del catalizador, obteniendo concentraciones de cobre de 0,1 mg/L, lo que demuestra que el catalizador no lixivia y mantiene íntegra su estructura para todas las condiciones de reacción probadas.

4. Conclusiones

El material MOF URJC-1 ha demostrado poseer actividad catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado de tipo Chan-Lam-Evans con diferentes sustratos (azoles, fenoles y azidas), formando enlaces C-O y C-N con un rendimiento destacable. Estos resultados iniciales apuntan a que un disolvente polar y condiciones de temperatura moderadas favorecen la reacción con el catalizador heterogéneo. La presencia de una base en cantidades estequiométricas parece favorecer también la reacción. La estructura metal-orgánica del material URJC-1 es estable en las condiciones de reacción, permitiendo catalizar las reacciones de acoplamiento mediante el cambio de estado de oxidación del centro metálico de Cu²⁺ a Cu³⁺. Este aspecto, es especialmente importante de cara a considerar el material URJC-1 como un MOF muy prometedor y versátil en reacciones de catálisis heterogénea con cobre.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación recibida a través del Proyecto CTQ2015-64526-P.

6. Referencias

- [1] *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis (2nd Edition)* John Meurig Thomas, W. John Thomas, Germany, Wiley, 2015.
- [2] a) J. S. Marcum, A. Kathryn, C. McGarry, C. J. Ferber, T. B. Clark, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 7963–7969, b) S. Kundu, C. Greene, K.D. Williams, T. K. Salvador, J. A. Bertke, T. R. Cundari, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 9112–9115.
- [3] G. D. Vo, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 11049–11061.
- [4] a) J. Luczkowiak, A. Muñoz, M. Sánchez-Navarro, R. Ribeiro-Viana, A. Ginieis, B. M. Illescas, N. Martín, R. Delgado, J. Rojo, *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 431–437. b) European Commission in *EFSA Journal* **2016**, *14*, 4563–4609.
- [5] P. Leo, F. Martínez, G. Calleja, D. Briones, L. Wojtas, G. Orcajo, *Polymers* **2016**, *8*, 44.
- [6] J. C. Vantourout, H. N. Miras, A. Isidro-Llobet, S. Sproules, A. J. B. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 4769–4779.
- [7] K. D. Grimes, A. Gupte, C. C. Aldrich, *Synthesis*, **2010**, 1441–1448.



QUÍMICA FINA

POSTERS



MATERIALES M-MOF-74 NANOCRISTALINOS COMO CATALIZADORES EFICIENTES EN LA REACCIÓN DE KNOEVENAGEL

David González-Palmero^{a,b}, Marta Iglesias^a, Manuel Sánchez-Sánchez^{b,*}

^a Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC, Madrid, España

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, Madrid, España

*E-mail: manuel.sanchez@icp.csic.es

Resumen

Los materiales metalo-orgánicos MOFs están recibiendo mucha atención como catalizadores heterogéneos en muy diversas reacciones, gracias a su versatilidad en estructura, porosidad, composición de sus metales y funcionalización orgánica. Comparativamente, la investigación centrada en las mejoras de las propiedades físico-químicas de un catalizador MOF dado en un proceso catalítico concreto es mucho más escasa. En este trabajo se estudia la condensación de Knoevenagel de benzaldehído con cianoacetato de etilo usando como catalizadores una serie de materiales M-MOF-74 (M = Mg, Co, Ni, Cu o Zn) preparados de manera sostenible: a temperatura ambiente, por simple contacto de la fuente metálica y la fuente orgánica y sin ningún aporte energético. De esta forma, resultaron materiales MOF-74 de dominios cristalinos tan pequeños que su identificación estructural por métodos de difracción puede llegar a ser dudosa. Estos catalizadores nanocristalinos fueron 4 veces más activos que sus homólogos microcristalinos, alcanzándose el 100 % de conversión y selectividad para el Ni-MOF-74, tras 24 horas a 110 °C. La actividad catalítica en la serie M-MOF-74 fue inversamente proporcional al tamaño de los nanodominios, indicando que, para esta reacción, el control de las propiedades físico-químicas es mucho más determinante que la elección del metal M.

Palabras clave: MOF-74, nanocristalino, reacción de Knoevenagel, benzaldehído, catálisis heterogénea.

Abstract

The use of Metal-Organic Framework materials (MOFs) as heterogeneous catalysts in diverse reactions is receiving much attention thanks to their versatility in structure, porosity, metal composition and organic functionalization. Comparatively, research focusing on improvements in the physicochemical properties of a given MOF-based catalyst in a particular catalytic process is much scarcer. In this work, the Knoevenagel condensation of benzaldehyde and ethyl cyanoacetate is studied for a series of catalysts M-MOF-74 (M = Mg, Co, Ni, Cu or Zn) prepared by a sustainable method: at room temperature, by simple contact of the metal source and the organic source and without any energy input. The so-obtained MOF-74 is formed by so small crystalline domains that their structural identification by diffraction methods could be doubtful. These nanocrystalline catalysts were 4 times more active than their microcrystalline counterparts, achieving both conversion and selectivity of 100 %, after 24 hours at 110 °C in the case of Ni-MOF-74. The catalytic activity in the M-MOF-74 series correlated inversely proportional to the size of the nanodomains, indicating that, for this reaction, the control of the physicochemical properties is much more critical than the choice of the metal M.

Keywords: MOF-74, nanocrystalline, Knoevenagel condensation, benzaldehyde, heterogeneous catalysis.

1. Introducción

La posibilidad de generar porosidad permanente y uniforme en polímeros de coordinación, con el consiguiente descubrimiento de los materiales conocidos como MOFs (del inglés Metal-Organic Frameworks) [1], ha supuesto seguramente la mayor revolución histórica en el campo de los materiales microporosos. Desde un punto de vista de aplicaciones catalíticas, los MOFs reúnen las ventajas de los catalizadores homogéneos organometálicos, por el control de la naturaleza y entorno químico de sus centros activos, y de los catalizadores heterogéneos porosos, por sus altas superficies específicas, su potencial selectividad de forma y sus aceptables estabilidades térmica y química para muchos procesos de Química Fina [2].

El MOF-74 [3] o CPO-27 [4] es uno de los materiales MOFs más estudiados. Sin duda, la presencia de centros metálicos expuestos e insaturados y la versatilidad en composición metálica [5-7] son dos factores fundamentales que incentivan su uso para estudios sistemáticos de adsorción [5] y catálisis [8]. Pero la notable versatilidad de este MOF no se da sólo en el ámbito de su composición; también se extiende a su síntesis. Sirva como ejemplo que el MOF-74 se puede preparar en al menos 4 disolventes diferentes o mezcla de ellos [3, 4, 9-12], siendo probablemente el MOF más versátil en este sentido. El más reciente de estos disolventes es el metanol [11-12], que es el disolvente universalmente usado para el lavado de este MOF como paso previo a su activación. Otra evidencia más de esa versatilidad en su síntesis es que se puede preparar en un rango de temperaturas entre 125 °C y -78 °C [12]. Si bien su preparación a temperaturas muy por debajo del ambiente debe tomarse como una curiosidad académica, desde un punto de vista de sostenibilidad y de aplicación destaca que el intervalo de T citado incluye evidentemente la temperatura ambiente, a la que estos materiales se han preparado en tres disolventes diferentes: N,N-dimethylformamide (DMF) [13, 14] agua [15] y metanol [11-12].

Los MOF-74 resultantes de esos procedimientos de síntesis tienen además propiedades físico-químicas muy diferentes [14]. En un contexto catalítico, son especialmente reseñables los MOF-74 preparados a temperatura ambiente en DMF por estar constituidos por dominios cristalinos de pequeñísimo tamaño, de muy pocas celdas unidad [14]. Los beneficios catalíticos de esa nanocrystalinidad ya han sido puestos de manifiesto en la oxidación de ciclohexeno [8] pero no en reacciones que requieren catalizadores

ácidos o básicos.

Los MOF-74 convencionales se han usado con cierto éxito como catalizadores en la condensación de Knoevenagel [16], demostrándose que los oxígenos de la red de los MOFs pueden actuar como centros básicos catalíticamente activos, de manera similar a los oxígenos de red de ciertas zeolitas [17, 18], y que no es necesario la funcionalización con N de los ligandos orgánicos de los MOFs para generar sitios básicos. El orden de actividad de la serie de catalizadores M-MOF-74 (Mg, Co, Ni, Cu or Zn) en esa reacción se explicó en función de la naturaleza de los centros, y se caracterizó la basicidad del Ni-MOF-74 [16].

En este trabajo, se estudia la actividad catalítica de esos mismos materiales M-MOF-74 con los mismos metales M, pero preparados a temperatura ambiente y de naturaleza nanocrystalina, en la reacción de Knoevenagel. La mejora de actividad respecto a los M-MOF-74 convencionales es más que sustancial debido a la nanocrystalinidad, tanto que eclipsa la posible influencia de la naturaleza del metal. El orden de actividad resultó inversamente proporcional al tamaño de los dominios cristalinos.

2. Experimental

Los materiales M-MOF-74 (M = Mg, Co, Ni, Cu o Zn) se prepararon de acuerdo a un procedimiento ya descrito en la bibliografía [8, 14]. La adición a temperatura ambiente y gota a gota de una disolución de 1 mmol de ácido 2,5-dihidroxitereftálico (dhtp) en 5 ml de N,N-dimethylformamida (DMF) sobre una disolución agitada de 2,6 mmol del correspondiente acetato del metal divalente tetrahidratado (excepto del Zn, que fue dihidratado), también disueltos en 5 ml de DMF, produjo la inmediata aparición de un precipitado. El precipitado se recuperó por centrifugación tras 24 horas bajo agitación magnética a temperatura ambiente, y se lavó primero dos veces con DMF y seguidamente otras dos veces con metanol. El sólido final se deja sumergido durante 6 días en metanol, que se renueva cada dos días.

Los patrones de difracción de rayos X de polvo (PDRX) se registraron en un difractómetro Phillips X'Pert usando una radiación Cu K α . Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ se obtuvieron a -196 °C en un dispositivo Micromeritics ASAP 2420 sobre las muestras previamente evacuadas a 150 °C durante 18 h a vacío. Las superficies específicas totales se estimaron aplicando el método BET. Los análisis termogravimétricos (ATG) fueron registrados en

un equipo Pekin-Elmer TGA7 bajo flujo de aire (100 ml/min) calentando la muestra a 20 °C/min, desde 25 hasta 900 °C.

La reacción catalítica estudiada fue la condensación del Knoevenagel entre el benzaldehído y el cianoacetato de etilo (Figura 1). Como paso previo a la reacción, 50 mg de catalizador M-MOF-74 (37 mg en el caso de Mg-MOF-74) se evacuaron a 105 °C a vacío durante 20 minutos. Sobre el catalizador ya evacuado, se añaden 2 ml de tolueno y 1 mmol de los dos reactivos, y la mezcla se calienta a 110 °C. La reacción se siguió con un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Konik HRGC 400 B) usando una columna Teknokroma TRB-5MS de 30 m.

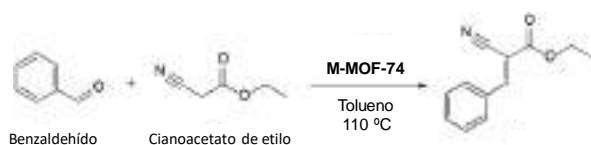


Figura 1. Esquema de la condensación de Knoevenagel estudiada en este trabajo.

También se estudió la reacción de Knoevenagel de benzaldehído con malonato de dietilo para los catalizadores Co- y Ni-MOF-74 bajo las condiciones experimentales descritas arriba.

3. Resultados y discusión

Las difractogramas de rayos X de los cinco materiales M-MOF-74 se muestran en la Figura 2. Todos ellos son nanocrystalinos, en diferente grado. Mientras los difractogramas de las muestras de Zn y de Cu, a pesar de la notable anchura de sus reflexiones, se pueden identificar inequívocamente como la fase MOF-74, la identificación en el caso de la muestra de Mg es ya dudosa. En el caso extremo, los difractogramas de las muestras de Co y Ni apenas muestran ligeros indicios de las dos reflexiones más intensas del patrón de difracción del MOF-74. La pobre difracción en estas dos muestras se debe a que sus dominios cristalinos están formados por un número muy limitado de celdas unidad, inferior a 5 de promedio [14]. (Se habla de dominios cristalinos y no de cristales porque estudios de microscopía electrónica de barrido de alta resolución de estos materiales, a diferencia de, por ejemplo, los de Zn, no permitieron distinguir entidades cristalinas individuales por estar fusionados dando lugar a partículas de varias micras de tamaño [14]). En estos últimos casos, la identificación de la estructura de estos materiales como MOF-74 se apoyó en gran medida en la espectroscopía infrarroja (resultados no mostrados), que en la zona de 600-1700 cm^{-1} , caracterizada por registrar una huella dactilar de

las especies orgánicas, presentaron las mismas bandas que los materiales MOF-74 convencionales y muy diferente a la del ligando protonado dhtp [14]. El tamaño promedio de los dominios cristalinos se estimó a partir de la ecuación de Scherrer [14], y varió entre los 17 nm del Zn-MOF-74 y los 3 nm del Ni-MOF-74. El orden de tamaño fue: Zn > Cu > Mg > Co > Ni.

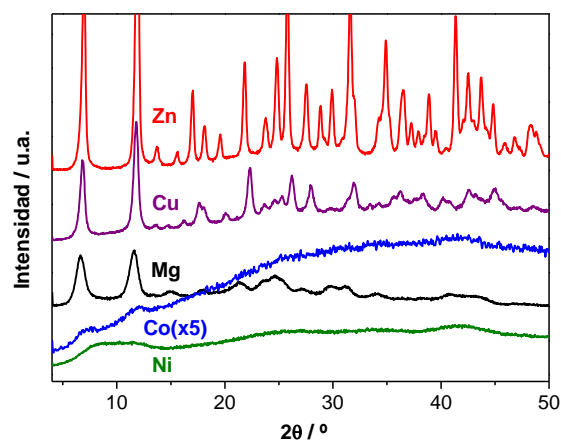


Figura 2. Patrones de DRX de las muestras M-MOF-74. La intensidad del patrón de Co-MOF-74 está multiplicada por cinco y su fondo (y el del Ni-MOF-74) se debe sobre todo a la fluorescencia, y no tanto a la naturaleza amorfa de la muestra [14].

La porosidad de las muestras se estudió por isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196 °C (Figura 3, Tabla 1). A simple vista, lo más destacado de esas isotermas es la adsorción de N_2 en la zona de mesoporos que, en el caso de las muestras de Zn- y Cu-MOF-74, supera a la de la adsorción de la zona de microporo. Además, esa mesoporosidad es bastante uniforme para cada muestra, posee un ciclo de histéresis, y se atribuye a mesoporosidad intercrystalina, generada por la aglomeración de los nanocristales similares en tamaño en partículas mucho más grandes [14]. Sólo la muestra de Ni carece de mesoporosidad detectable en las otras isotermas, probablemente porque la aglomeración de los dominios cristalinos (que apenas son de 3 nm) deje huecos menores de 2 nm, y por tanto ya no se detectarían como mesoporos por la adsorción de N_2 [14].

La superficie específica de las muestras de Zn, Cu y Mg, con valores en torno a 1000 m^2/g (Tabla 1), están muy próximas a las dadas por sus materiales homólogos microcrystalinos [19, 20], a pesar de su nanocrystalinidad, lo que indica la pureza de estos materiales. La pérdida de microporosidad debida a su nanocrystalinidad [21] se compensa en parte por la superficie específica aportada por su mesoporosidad intercrystalina. Sin embargo, las superficies específicas de las dos

muestras de menor tamaño de cristal, las de Co y Ni, quedan muy lejos de las dadas por los Co- y Ni-MOF-74 convencionales [19]. Esto no implica necesariamente que las muestras sean de baja calidad/pureza, sino que su extrema nanocrystalinidad les lleva a mostrar una microporosidad mucho más reducida a través de las isothermas de N₂ [21].

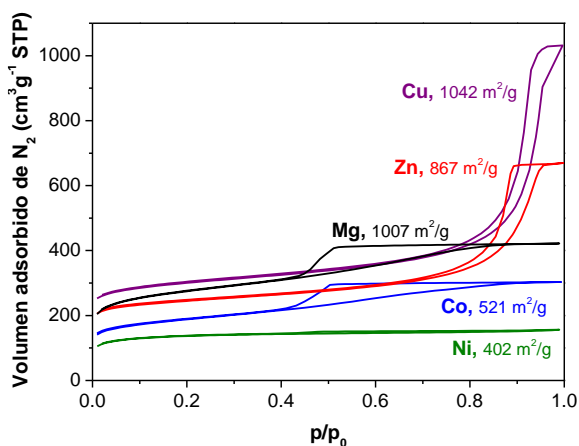


Figura 3. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C de los diferentes M-MOF-74 nanocrystalinos. Los valores de las superficies específicas determinadas por el método BET se indican junto a su correspondiente isoterma.

En la Tabla 1 se muestran las conversiones en la condensación de Knoevenagel de benzaldehído con cianoacetato de etilo para los diferentes catalizadores M-MOF-74, tras 24 h de reacción a 110 °C. En todos los casos, la selectividad al producto de condensación fue del 100 %. La menor actividad dada por Mg-MOF-74 está seguramente relacionada con el hecho de que se usaron sólo 37 mg (en lugar de 50 mg para el resto de muestras M-MOF-74). En la Tabla 1, los catalizadores M-MOF-74 se han ordenado de mayor a menor tamaño de cristal. Obviando la conversión dada por la muestra de Mg-MOF-74 (68.5 %), por haberse registrado con una menor cantidad de catalizador, los otros cuatro catalizadores dieron conversiones superiores al 80 %, lo que sugiere que cualquiera de los metales estudiados induce sobre los oxígenos de la estructura MOF-74 centros básicos suficientemente fuertes para catalizar la reacción. Además, la conversión de esos cuatro catalizadores sigue un orden ascendente según se va reduciendo el tamaño de cristal.

Para ahondar en esta tendencia, en la Figura 4 se representa la conversión de los cuatro catalizadores medidos bajo las mismas condiciones experimentales en función del tamaño de sus dominios cristalinos, estimado por

aplicación de la ecuación de Scherrer a los difractogramas de la Figura 2, según la metodología descrita en bibliografía para estos materiales [14]. La buena correlación lineal que existe entre ambas magnitudes indica que el tamaño de cristal es un parámetro clave para explicar las diferencias en conversión catalítica, más incluso que la naturaleza concreta del metal M bajo las condiciones de reacción estudiadas.

Tabla 1. Conversión y selectividad de la condensación de benzaldehído con cianoacetato de etilo en presencia de catalizadores M-MOF-74 nanocrystalinos a 110 °C tras 24 horas de reacción.

| M-MOF-74 | Conversión (%) | Select. (%) |
|-----------------|----------------|-------------|
| Zn | 81,7 | 100 |
| Cu | 85,7 | 100 |
| Mg ^a | 68,5 | 100 |
| Co | 92,8 | 100 |
| Ni | 100 | 100 |

^a En el caso del Mg-MOF-74 se usaron sólo 37 mg de catalizador mientras que para el resto se usaron 50 mg.

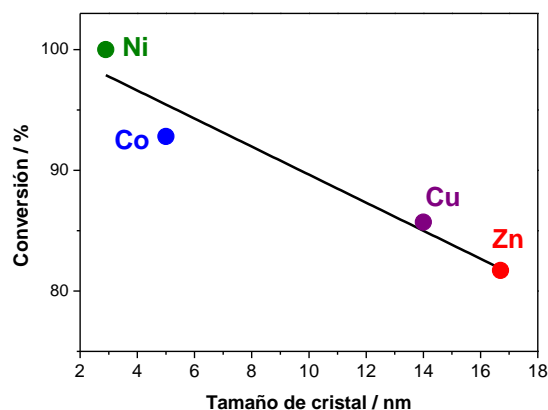


Figura 4. Conversión dada por los catalizadores M-MOF-74 (la naturaleza de M se indica en la Figura) en la condensación de benzaldehído con cianoacetato de etilo frente a su tamaño de cristal.

En este punto, es pertinente la comparación de las actividades catalíticas obtenidas en este estudio con las dadas por catalizadores homólogos formados por cristales de algunas micras. En la Figura 5 se muestran las actividades de los dos M-MOF-74 de menor tamaño de cristal (el de Co y el de Ni) en las condensaciones de benzaldehído con cianoacetato de etilo y con malonato de dietilo en comparación con las encontradas en bibliografía para el Ni-MOF-74 bajo exactamente las mismas condiciones de reacción [16]. La menor actividad encontrada por todos los catalizadores con el malonato de etilo se debe a su menor acidez (pKa=16,4) frente al del cianoacetato de etilo

($pK_a=13,1$) [16], es decir, que la activación de su C ácido está más desfavorecida. La comparación pone otra vez de manifiesto que el control de las propiedades físicas del material, en este caso, el tamaño de cristal, es mucho más determinante en el comportamiento catalítico de esta reacción que la composición química del catalizador. La mejora catalítica con la disminución del tamaño de cristal está presumiblemente relacionada con la mejora de la difusión de reactivos y productos, si bien no es descartable que lo sea por contener un mayor número de defectos (al ser nanocristalino y al generarse por precipitación y no por cristalización), cuya influencia en el comportamiento catalítico de los MOFs está siendo considerada (e incluso racionalmente diseñada) recientemente [22].

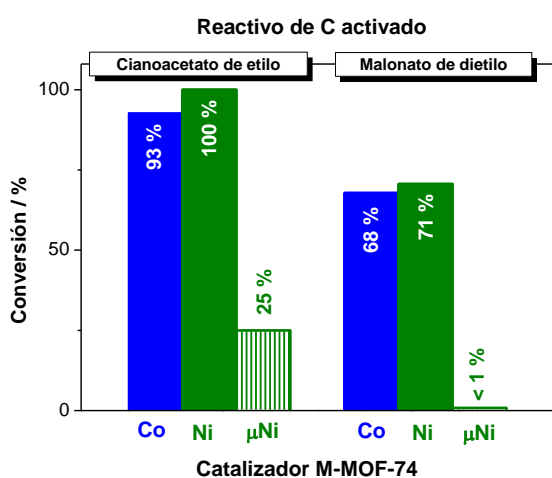


Figura 5. Conversión dada por el Co (azul) y el Ni-MOF-74 (verde) nanocristalinos y el Ni-MOF-74 convencional (verde rayado, denotado como μNi) en la condensación de benzaldehído con cianoacetato de etilo (izquierda) y con malonato de dietilo (derecha).

Dada la limitada estabilidad térmica y química de algunos MOFs en comparación con otros catalizadores heterogéneos, es conveniente estudiar la estructura del catalizador tras la reacción. La Figura 6 presenta los DRX de las muestras de Co y de Ni-MOF-74 (las más estudiadas en este trabajo) después de la condensación de benzaldehído con cianoacetato de etilo, en las que prácticamente convirtieron todos los reactivos (Tabla 1, Figura 5). Las pocas reflexiones que tienen características del MOF-74 (por su condición de nanocristalinos) las conservan e incluso se intensifican y hasta aparecen indicios de otras también pertenecientes al MOF-74, ratificando que la estructura no se pierde bajo las condiciones de reacción.

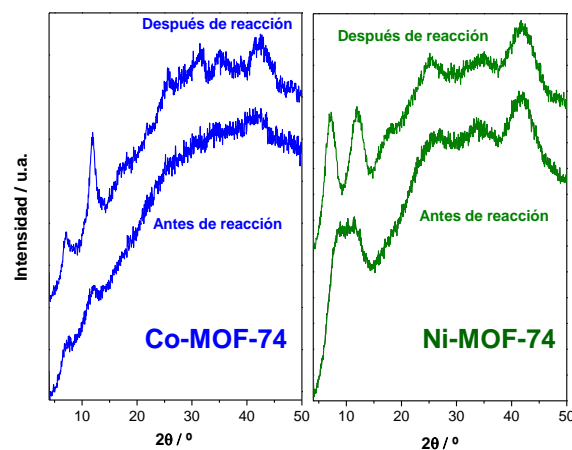


Figura 6. DRX de Co (izquierda) y Ni-MOF-74 (derecha) antes (abajo) y después (arriba) de la condensación de benzaldehído con cianoacetato de etilo.

Por otro lado, la Figura 7 muestra la evolución de la conversión para la misma reacción dada por el Zn-MOF-74 en diferentes ciclos de la misma reacción, lo que sin duda está relacionado con la estabilidad del catalizador. (Se eligió este catalizador por ser el menos activo, Tabla 1, Figura 4). El catalizador simplemente se separó por filtración del sistema de reacción, se secó y se volvió a usar en el siguiente ciclo de reacción. En todos los ciclos de reacción se siguió añadiendo la misma cantidad de reactivos por lo que la proporción de catalizador en la mezcla decrecía ligeramente de un ciclo a otro, en función de la pérdida de peso del catalizador en el proceso de recuperación.

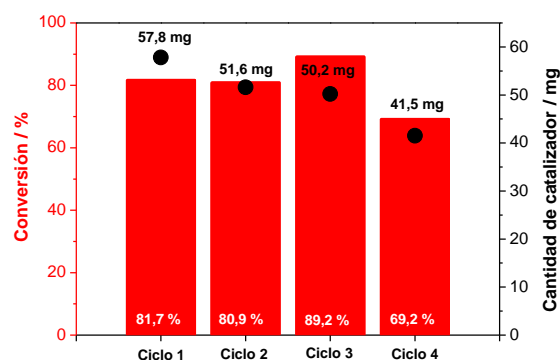


Figura 7. Conversión de la condensación de benzaldehído con cianoacetato de etilo durante 4 ciclos de reacción a 110 °C durante 24 horas (columnas rojas, eje Y de la izquierda). También se muestra el peso de catalizador usado en cada ciclo (puntos negros, eje Y de la derecha)

Durante los cuatro ciclos de reacción estudiados, la actividad se mantuvo prácticamente constante (siempre por encima del 80 % de conversión). En el cuarto ciclo, la actividad decreció ligeramente, si bien coincidiendo con una pérdida de peso de

catalizador algo mayor entre los ciclos de reacción 3 y 4. Por tanto, este catalizador es reutilizable sin perder prestaciones catalíticas durante al menos 3-4 ciclos de reacción, a 110 °C y durante 24 horas.

4. Conclusiones

La preparación de materiales M-MOF-74 (M = Mg, Co, Ni, Cu o Zn) a temperatura ambiente usando dimetilformamida como disolvente, da lugar a materiales de muy pequeño tamaño de cristal, tanto que la caracterización por técnicas de difracción es claramente insuficiente para identificar su estructura. Como consecuencia de esta nanocrystalinidad, que depende de la naturaleza del metal M, la superficie específica es menor que la de sus homólogos microcristalinos, y a la vez se detecta una notable mesoporosidad intercristalina. Esta singularidad, lejos de ser un inconveniente, supone una enorme ventaja catalítica, como queda demostrado en la condensación de Knoevenagel de benzaldehído con cianoacetato de etilo, de la que llega a obtenerse un 100 % de selectividad y de conversión a 110 °C tras 24 h de reacción. Esa actividad supera ampliamente a la dada por los M-MOF-74 convencionales bajo las mismas condiciones de reacción, y es inversamente proporcional al tamaño de cristal de la muestra.

Este estudio demuestra el enorme margen de mejora que tienen muchos MOFs en cuanto a prestaciones catalíticas, muchas veces diseñados para obtener un tamaño de cristal lo más grande posible buscando una resolución estructural por difracción de monocristal, y raramente buscando unas propiedades físico-químicas enfocadas, por ejemplo, a evitar los problemas de difusión de reactivos y productos.

5. Agradecimientos

MI agradece al proyecto MAT2014-52085-C2-2-P la financiación para este trabajo. Este trabajo ha sido parcialmente financiado por la AEI y los Fondos FEDER a través del proyecto MAT2016-77496-R.

6. Referencias

[1] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, 402 (1999) 276.
[2] A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 5750.
[3] A.R. Millward, O.M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 17998.

[4] P.D. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvag, *Chemical Communications* (2006) 959.
[5] S.R. Caskey, A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 10870.
[6] J.A. Botas, G. Calleja, M. Sanchez-Sanchez, M.G. Orcajo, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 10834.
[7] L.J. Wang, H. Deng, H. Furukawa, F. Gandara, K.E. Cordova, D. Peri, O.M. Yaghi, *Inorganic Chemistry*, 53 (2014) 5881.
[8] D. Ruano, M. Diaz-Garcia, A. Alfayate, M. Sanchez-Sanchez, *ChemCatChem*, 7 (2015) 674.
[9] S. Cadot, L. Veyre, D. Luneau, D. Farrusseng, E.A. Quadrelli, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 17757.
[10] A.K. Das, R.S. Vemuri, I. Kutnyakov, B.P. McGrail, R.K. Motkuri, *Scientific Reports* 6 (2016) 28050.
[11] J.G. Flores, E. Sanchez-Gonzalez, A. Gutierrez-Alejandre, J. Aguilar-Pliego, A. Martínez, T. Jurado-Vazquez, E. Lima, E. Gonzalez-Zamora, M. Diaz-Garcia, M. Sanchez-Sanchez, I.A. Ibarra, *Dalton Transactions*, (2018) doi:10.1039/C7DT04701K.
[12] S.M. Vornholt, S.E. Henkelis, R.E. Morris, *Dalton Transactions*, 46 (2017) 8298.
[13] D.J. Tranchemontagne, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, *Tetrahedron*, 64 (2008) 8553.
[14] M. Diaz-Garcia, A. Mayoral, I. Diaz, M. Sánchez-Sánchez, *Crystal Growth & Design*, 14 (2014) 2479.
[15] M. Sanchez-Sanchez, N. Getachew, K. Diaz, M. Diaz-Garcia, Y. Chebude, I. Diaz, *Green Chemistry*, 17 (2015) 1500.
[16] P. Valvekens, M. Vandichel, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, D. De Vos, *Journal of Catalysis*, 317 (2014) 1.
[17] A. Corma, V. Fornés, V. R.M. Martín-Aranda, H. Garcia, J. Primo, *Applied Catalysis*, 59 (1990) 237.
[18] M. Sanchez-Sanchez, T. Blasco, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 3443.
[19] K. Tan, S. Zuluaga, H. Wang, P. Canepa, K. Soliman, J. Cure, J. Li, T. Thonhauser, Y.J. Chabal, *Chemistry of Materials*, 29 (2017) 4227.
[20] R. Sanz, F. Martinez, G. Orcajo, L. Wojtas, D. Briones, *Dalton Transactions*, 42 (2013) 2392.
[21] M.A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, S. *Microporous Mesoporous Materials*, 25 (1998) 59.
[22] D.S. Sholl, R.P. Lively, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6 (2015) 3437.

OBTENCION DE MONÓMEROS A PARTIR DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL Y GLICERINA UTILIZANDO CATALIZADORES ÁCIDOS SÓLIDOS

Karen S. Arias, Andrea Garcia-Ortiz, Maria J. Climent, Avelino Corma, Sara Iborra

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Avda dels Tarongers s/n, 46022, Valencia (Spain)

**E-mail: angaror6@posgrado.upv.es*

Resumen

La valorización de moléculas plataforma derivadas de la biomasa como glicerina y 5-hidroxi metilfurfural (HMF) se ha llevado a cabo mediante la reacción de acetalización obteniéndose dioles útiles como materiales monoméricos. La acetalización se ha llevado a cabo utilizando una relación molar glicerol:HMF = 2, una mezcla de trifluorotolueno: acetonitrilo (1:1) como disolvente a la temperatura de 83 °C en presencia de zeolitas tridireccionales de poro grande (HY y Beta), una zeolita laminar (ITQ-2) un aluminosilicato mesoporoso (MCM-41) y ácido p-toluenosulfónico como catalizador homogéneo. Se estudió la influencia de la polaridad del disolvente, la estructura cristalina, el carácter hidrofóbico y la acidez del catalizador sobre la actividad y la selectividad a los gliceril acetales de HMF. Los resultados mostraron que, mientras el catalizador homogéneo promueve principalmente las reacciones de polimerización, las zeolitas tridireccionales son catalizadores más activos pero menos selectivos que la zeolita ITQ-2 y el material mesoporoso MCM-41 y además se desactivan rápidamente. Los catalizadores ITQ-2 y MCM-41 con menor efecto de confinamiento, fácil difusión y polaridad superficial adecuada proporcionan un alto rendimiento (98%) y selectividad (100%) a los acetales. Además, estos catalizadores son estables y permiten su regeneración y reutilización durante varios ciclos de reacción consecutivos sin pérdida de actividad.

Palabras clave: gliceril acetales de 5-hidroxi metilfurfural, moléculas plataforma de biomasa, dioles monómeros, ITQ-2, MCM-41

Abstract

Biomass platform molecules such as glycerol and 5-hydroxymethylfurfural have been valorized into diol monomers by acetalization reaction in the presence of tridirectional large pore zeolites (HY and Beta), a laminar zeolite (ITQ-2), a mesoporous aluminosilicate (MCM-41) and a conventional homogeneous acid catalyst (p-toluenesulfonic acid). The reaction was performed using a glycerol:HMF molar ratio= 2, a trifluorotoluene: acetonitrile (1:1) mixture as a solvent at 83 °C. The influence of the solvent polarity, pore structure, hydrophobic character and acidity of the catalyst on the activity and selectivity to HMF glyceryl acetals have been studied. Results showed that while the homogeneous catalyst mainly promotes polymerization reactions, tridirectional zeolites are more active catalysts but less selective and deactivate more rapidly than mesoporous MCM-41 and delaminated 2D zeolites. ITQ-2 and MCM-41 catalysts with smaller confinement effects, easy diffusion, and adequate surface polarity provide high yield (98 %) and selectivity (100%) to the target compound. These catalysts are stable and allow regeneration and reuse during several consecutive cycles.

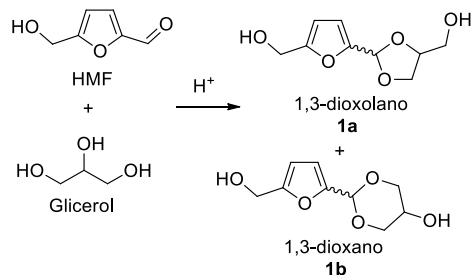
Keywords: 5-hydroxymethylfurfural glyceryl acetals, platform biomass molecules, diol monomers, ITQ-2, MCM-41.

1. Introducción

Hoy en día, la conversión de moléculas plataforma derivadas de la biomasa en combustibles líquidos y productos químicos de alto valor añadido es un área de investigación muy activa debido al agotamiento de los combustibles fósiles y la degradación ambiental [1].

La glicerina es una molécula plataforma cuya producción ha aumentado considerablemente en los últimos años debido a la producción de biodiesel. Debido al exceso de oferta y, por consiguiente, al descenso del precio de la glicerina, se han explorado diversas transformaciones catalíticas para obtener productos químicos de mayor valor añadido a partir de glicerol [2]. Además de la glicerina, el furfural y el 5-hidroximetilfurfural (HMF) (producidos por deshidratación ácida de pentosas y hexosas, respectivamente, son moléculas plataforma con gran potencial para producir productos químicos y biocombustibles líquidos [3].

Un enfoque interesante para valorizar tanto el glicerol como el HMF es a través de la reacción de acetalización para producir dioles que encuentran aplicación como disolventes, lubricantes, anticongelantes, y particularmente en la fabricación de polímeros biodegradables y fotodegradables con alta estabilidad térmica (Esquema 1).



Esquema 1. Acetalización de HMF con glicerina

A pesar del interés de este tipo de compuestos, existen muy pocas referencias bibliográficas concernientes a su preparación. Así, se ha reivindicado en patentes el uso de catalizadores ácidos tanto homogéneos como heterogéneos (resinas ácidas tales como Lewat e IR20) para producir los gliceril acetales de HMF [4], pero no se proporcionan ejemplos sobre la metodología de reacción y el rendimiento de los diferentes catalizadores. En la literatura abierta, el único ejemplo sobre la acetalización de HMF con glicerol ha sido descrito por Mallesham et al. [5] utilizando $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$ como catalizador

heterogéneo, obteniéndose un rendimiento máximo del 63% de acetales cíclicos. El interés de los gliceril acetales de HMF particularmente para la aplicación como monómeros para nuevos materiales poliméricos, junto con la falta de estudios previos sobre la producción de estos compuestos con altos rendimientos y selectividad, nos llevaron a estudiar la posibilidad de utilizar zeolitas y aluminosilicatos mesoporosos como catalizadores ácidos heterogéneos para la acetalización de HMF con glicerina. Las ventajas de este tipo de catalizadores es que son altamente estables, fáciles de reproducir y ofrecen la posibilidad de ajustar la acidez, la polaridad, la topología y las dimensiones de poro de la zeolita para una reacción dada. Aquí mostraremos como los diferentes parámetros del sistema catalítico como la acidez del catalizador, el confinamiento, la adsorción-desorción y la difusión de los reactivos y productos, junto con la polaridad del sólido, se han adaptado y optimizado para lograr rendimientos de los acetales cíclicos del 98%.

2. Experimental

El catalizador sólido (25 mg, 20% en peso con respecto a HMF) se activó previamente *in situ* a 200 °C y vacío (1 Torr) durante 2 h en un reactor de vidrio. A continuación, se añadió una mezcla de HMF (1 mmol), glicerina, (2 mmol) y dodecano (patrón interno) en 5 ml de disolvente y se adaptó un equipo Dean-Stark para eliminar el agua formada. La suspensión se calentó a 83°C en un baño de aceite de silicona y se agitó magnéticamente a 1000 rpm. El transcurso de la reacción se siguió por cromatografía de gases. Después de la reacción, el catalizador se separó por filtración. Los productos se purificaron mediante cromatografía en columna y se identificaron mediante espectroscopía de RMN ^1H , ^{13}C y cromatografía de Gases-Masas. En todos los casos, el producto fue una mezcla del acetal de cinco miembros (1,3-dioxolano), 2-(5-hidroximetil-2-furfuril)-1,3-dioxolan-4-il metanol (**1a**), y el acetal de seis miembros (1,3-dioxano), 2-(5-hidroximetil-2-furfuril)-1,3-dioxan-5-ol, (**1b**), cada uno como mezcla de isómeros Z y E, respectivamente.

Las zeolitas comerciales HBeta (CP811) (Si/Al= 12) y USY (CBV 720) (Si/Al= 12) se calcinaron a 580 °C durante 3 h antes del uso. El aluminosilicato mesoporoso MCM-41 (Si / Al = 15) se preparó de acuerdo con la literatura [6], y la zeolita 2D (ITQ-2, Si/Al = 15) se preparó por expansión y posterior exfoliación de los

precursores laminares correspondientes de estructura MWW [7]. La acidez Bronsted y Lewis de estos catalizadores se determinó mediante espectroscopía IR de adsorción-desorción de piridina a diferentes temperaturas.

3. Resultados y discusión

La reacción se llevó a cabo en primer lugar en presencia de la zeolita HBeta utilizando acetonitrilo como disolvente, a 83 °C y con un aparato Dean-Stark para eliminar el agua formada. Después de 24h de reacción se alcanzó un rendimiento máximo a los acetales **1** del 40 %, que no se incrementó al prolongar el tiempo de reacción. Los rendimientos relativamente bajos junto con la pendiente de la curva cinética obtenida al representar el rendimiento de acetales frente al tiempo de reacción indicaron que se produce una importante desactivación del catalizador durante la reacción, la cual se comprobó que era debida a la fuerte adsorción de los productos de reacción, y principalmente del glicerol, sobre la superficie del catalizador. Una forma de disminuir la fuerte adsorción de compuestos orgánicos y, por lo tanto, la desactivación del catalizador podría ser modificando la polaridad del disolvente. Por ello, la polaridad del disolvente se varió utilizando mezclas de acetonitrilo:trifluorotolueno (TFT). Los resultados presentados en la Tabla 1 mostraron que la polaridad del disolvente no solo afecta a la velocidad inicial sino también a la selectividad a acetales, alcanzándose un máximo cuando se utiliza una relación en volumen de TFT: acetonitrilo = 1. Sin embargo, los resultados cinéticos en las condiciones de la entrada 3 (Tabla 1) también indicaron una desactivación del catalizador aunque esta se produce en una extensión mucho menor que cuando se utiliza únicamente acetonitrilo como disolvente.

Tabla 1. Influencia de la polaridad del disolvente en la acetalización de HMF con glicerina en presencia de zeolita HBeta.

| Disol. ^a | V ^b | Conv. ^c (%) | Selec(%) ^c 1a+1b |
|---------------------|----------------|------------------------|---------------------------------------|
| 0:5 | 8 | 41 | 66 |
| 2:3 | 9 | 68 | 75 |
| 2.5:2.5 | 12 | 60 | 93 |
| 3:2 | 6 | 59 | 76 |

^a mL de TFT:Acetonitrilo; ^b Velocidad inicial de formación de acetales (mol h⁻¹g⁻¹)x10². ^c Resultados a 8 h de reacción.

Una forma de disminuir la cantidad de productos formados por reacciones consecutivas y que pueden permanecer adsorbidos dentro de los poros de las zeolitas después de la reacción, sería aumentando la velocidad de difusión de los productos por los poros de las zeolitas. Para ello, se utilizó una zeolita tridireccional con un diámetro de poro mayor y cavidades internas más grandes que la zeolita Beta tal como la faujasita USY(12). Cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de la zeolita USY en las mismas condiciones de reacción, se observó un ligero aumento de la actividad catalítica respecto a la zeolita HBeta: 12 10⁻² y 15 10⁻² molh⁻¹g⁻¹ respectivamente (ver Tabla 2). Esto puede atribuirse a la mayor densidad de centros ácidos de Bronsted (calculada por adsorción-desorción de piridina) (ver Tabla 3), así como al sistema de poros en la estructura USY, que mejora la difusión de reactivos y productos. que aumentan la actividad catalítica. Además, esta mayor difusión de los productos tiene un importante efecto sobre la selectividad a los acetales **1**, obteniéndose una selectividad del 100%. Sin embargo, la forma de la curva cinética indicó que también ocurre una desactivación importante del catalizador durante la reacción con USY, aunque en menor extensión que en la zeolita HBeta.

Tabla 2. Acetalización de HMF con glicerina, en presencia de diferentes catalizadores heterogéneos.^a

| Cat.(Si/Al) | V ^b | Conv. (%) | Selec(%) 1a+1b |
|-------------|----------------|-----------------|--------------------------|
| HBeta(12) | 12 | 60 ^c | 93 ^c |
| USY(12) | 15 | 68 ^c | 100 ^c |
| ITQ-2(15) | 7 | 98 ^d | 100 |
| MCM-41(15) | 2 | 94 ^c | 100 ^c |

^a TFT:Acetonitrilo 2.5:2.5 mL; ^b Velocidad inicial de formación de acetales (mol h⁻¹g⁻¹)x10². ^c Resultados a 8 h de reacción. ^d Resultados a 3 h de reacción.

Por lo tanto, parece que la fuerte adsorción de reactivos (particularmente glicerol) y productos en los centros ácidos fuertes y un posible bloqueo de microporos de las zeolitas tridireccionales HBeta y USY serían los responsables de la rápida desactivación observada con estos catalizadores. De hecho, el volumen de microporo de las zeolitas HBeta y USY frescas disminuye de 0,18 a 0,12 cm³/g después del uso, y de 0,27 a 0,18 cm³/g después del uso, respectivamente.

Estos resultados parecen indicar que catalizadores sólidos con poros más grandes y menor acidez (confinamiento más bajo) podrían ser más adecuados para realizar la acetalización de HMF con la glicerina. Por ello se seleccionaron dos nuevos catalizadores; una zeolita laminar (2D) con una elevada y altamente accesible superficie externa (ITQ-2), y el aluminosilicato mesoporoso MCM-41. Este último material no debe presentar restricciones difusionales ni a los reactivos ni a los productos, pero presenta una menor acidez Bronsted que los materiales zeolíticos (ver Tabla 3). La zeolita 2D (ITQ-2) se preparó por deslaminación de un precursor estratificado (zeolita MCM-22).

Tabla 3. Principales características fisicoquímicas de los catalizadores

| Cat. (Si/Al) | BET (m ² / g) | Volumen microporo (cm ³ /g) | 250 °C | | 350 °C | |
|-----------------|--------------------------------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | B ^a | L ^a | B ^a | L ^a |
| HBeta (12) | 581 | 0.18 | 204 | 209 | 105 | 108 |
| USY (12) | 603 | 0.27 | 277 | 48 | 172 | 37 |
| ITQ-2 (15) | 748 | 0.26 | 155 | 67 | 67 | 48 |
| MCM-41 (15) | 899 | - | 21 | 171 | 17 | 127 |

^aAcidez (µmoles piridina/g catalizador) a diferentes temperaturas, calculadas utilizando los coeficientes de extinción según la referencia [8]. B: acidez Bronsted, L: acidez Lewis.

Cuando la reacción de acetalización entre HMF y la glicerina, se realizó en presencia de ITQ-2, se puede observar (Tabla 2) que la velocidad inicial de formación de acetales disminuye considerablemente con respecto a los obtenidos con las zeolitas tridireccionales de poro grande, como consecuencia de la menor acidez de la zeolita ITQ-2. Sin embargo, la estructura 2D claramente tiene una gran influencia en la velocidad de desactivación del catalizador logrando 98% de rendimiento de acetales **1** con 100% de selectividad en solo 3 h de reacción.

Al realizar la reacción de acetalización entre HMF y la glicerina, con el aluminosilicato mesoporoso (MCM-41) que posee menor acidez que la zeolita ITQ-2 (Tabla 3), y un tamaño de

poro grande (3,5 nm) se observó (Tabla 2), que el material MCM-41 exhibe menor velocidad inicial que la zeolita ITQ-2, lo que se puede atribuir a su menor acidez de Bronsted. Sin embargo, al igual como se observó en el caso de la ITQ-2, el grado de desactivación también fue menor que la observada con zeolitas tridireccionales, siendo posible lograr con el material MCM-41, 94% de rendimiento de acetales **1** con 100% de selectividad después de 8 h de reacción.

La actividad catalítica y la selectividad de la zeolita ITQ-2 y el material MCM-41 se mantuvieron durante varios ciclos de reacción consecutivos, tras regenerar el catalizador mediante la calcinación con aire a 540 °C.

Finalmente y con objeto de comparación, se llevó a cabo la acetalización utilizando un catalizador homogéneo (el ácido p-toluenosulfónico). En este caso, después de pocos minutos, la mezcla de reacción evolucionó a un color oscuro. El análisis de la muestra indicó que en estas condiciones se produce principalmente la polimerización de HMF siendo inapreciable la formación de acetales.

Como la zeolita deslaminada ITQ-2 representa un buen compromiso entre la acidez, las propiedades de adsorción y accesibilidad de los reactivos a los centros activos, se seleccionó como catalizador para llevar a cabo la reacción de acetalización de distintos aldehídos furánicos como furfural, 2-metilfurfural y 5-bencilfurfural, con glicerol. En todos los casos, se obtuvieron excelentes rendimientos y selectividad a los correspondientes acetales cíclicos. También se obtuvieron buenos resultados cuando se usaron otros glicoles tales como 1,2-etilenglicol y 1,2-propanodiol en la acetalización de HMF.

4. Conclusiones

Se ha mostrado que para llevar a cabo la reacción de acetalización de HMF con glicerol se requiere un catalizador con centros ácidos Bronsted suaves, poros grandes para permitir la difusión de reactivos y productos y con un equilibrio entre el número de centros ácidos y la polaridad superficial. Una característica importante del catalizador para esta reacción será evitar la polimerización de HMF mientras conserve actividad para catalizar la reacción de acetalización. Los resultados mostraron que una zeolita 2D (ITQ-2) y un material mesoporoso estructurado MCM-41 se ajustan a los requisitos catalíticos del proceso y permiten llevar a cabo la reacción con una excelente selectividad a los

correspondientes acetales cíclicos. Por ello, este tipo de materiales puede ofrecer nuevas posibilidades para procesar productos derivados de biomasa. Sin embargo, las zeolitas tridireccionales con una acidez más fuerte (más confinamiento) y poros más pequeños para la difusión del producto, son catalizadores más activos, pero se desactivan mucho más rápidamente.

5. Agradecimientos

Se agradece al Proyecto CTQ-2015-67592-P del MICINN español y al Programa Severo Ochoa (SEV-2016-0683) por la financiación de este trabajo. AGO agradece al Programa Severo Ochoa la beca predoctoral.

6. Referencias

- [1] M. R. Rodríguez, J. De Ruyck, P. R. Díaz, V. K. Verma, S. Bram, *Applied Energy*, 88 (2011) 630.
- [2] P.S. Kong, M. K. Aroua, W. M. A.W Daud, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 63 (2016) 533.
- [3] R. J. Van Putten, J. C. Van der Waal, E. De Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres J. G. De Vries, *Chemical Reviews*, 113 (2013) 1499.
- [4] P.V. Bonsignore, WO2008022287A1(2008).
- [5] B. Mallesham, P. Sudarsanam, G. Raju, B. M.Reddy, *Green Chem.*, 15 (2013) 478.
- [6] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C.Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710.
- [7] A. Corma, V. Fornes, S. Pergher, T. L. Maesen, J. Buglass, *Nature*, 396 (1998) 353.
- [8] C. A. Emeis, *J. Catal*, 141 (1993) 347.

NANOCARBONS SUPPORTING COBALT NANOPARTICLES ACTING AS BIFUNCTIONAL CARBON-BASED CATALYSTS FOR THE FRIEDLÄNDER REACTION

M. Godino-Ojer^a, A. J. López Peinado^a, R. M. Martín Aranda, ^a F. J. Maldonado-Hódar^{b*}, E. Pérez Mayoral^{a*}

^a *Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, UNED, Paseo Senda del Rey, 9, 28040-Madrid, España.*

^b *Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, UGR 18071-Granada, España*

**E-mail: fjmaldon@ugr.es*

Resumen

Los nanocarbones son materiales con aplicación en muy diferentes campos de investigación entre los que destaca la catálisis. Sus características únicas como son alta área superficial y gran estabilidad térmica y química, entre otras, les convierten en catalizadores ideales para la síntesis eficiente de productos de química fina. Más concretamente, los materiales de carbón con metales soportados se han investigado muy extensamente en las últimas décadas.

En esta comunicación se presenta, por primera vez, un estudio comparativo sobre el comportamiento catalítico de tres tipos de materiales carbonosos, i) un carbón microporoso comercial, ii) nanotubos de carbono de pared múltiple y iii) aerogeles de carbón, cuya superficie está decorada con nanopartículas de Co⁰, en la síntesis de quinolinas. Los materiales investigados son activos en la síntesis eficiente de quinolinas a través de condensación de Friedlander, bajo condiciones suaves de reacción, pudiéndose considerar como catalizadores bifuncionales altamente eficientes, ya que tanto el soporte carbonoso como las nanopartículas metálicas están implicados en la reacción. Finalmente, nuestros resultados demuestran que tanto la porosidad como la concentración y la dispersión de fase metálica en los materiales estudiados afectan considerablemente a la actividad de los catalizadores.

Palabras clave: Carbones activados, Nanotubos de carbono, Aerogeles de carbón, Quinolinas, Condensación de Friedländer.

Abstract

Nanocarbons are considered interesting materials with applications in very different researching fields, for instance the catalysis. Their unique characteristics such as high surface area and great thermal and chemical stability, among others, make them excellent catalysts for the efficient synthesis of fine chemicals. More specifically, in the last decades, carbon materials supporting metals have been widely investigated.

In this communication, we report for the first time a comparative study concerning the catalytic behavior of three carbon material types: i) a commercial carbon, exhibiting microporous character, ii) multi wall carbon nanotubes and iii) carbon aerogel, synthesized by polymerization resorcinol formaldehyde, supporting zero-valent Co nanoparticles. These nanocarbons can be considered as highly efficient bifunctional carbon-based catalysts for the synthesis of quinolines, through the Friedländer condensation, since carbon supports and metal nanoparticles are involved in the reaction. Finally, our results demonstrate that the porosity, concentration and dispersion of the Co-phase notably influence the catalytic performance.

Keywords: Activated carbons, Carbon nanotubes, Carbon aerogels, Quinolines, Friedländer reaction

1. Introducción

El desarrollo de nuevas tecnologías catalíticas que emplean nanomateriales de carbono es un tema de gran actualidad [1]. Más concretamente, los materiales de carbono con metales soportados se han investigado muy extensamente en las últimas décadas [2]. Entre los materiales carbonosos más estudiados destacan los carbones activados (CAs) y más recientemente los nanotubos de carbono (NTC) y los aerogeles de carbono [3].

Una de nuestras líneas de investigación activas es la preparación de heterociclos nitrogenados con propiedades terapéuticas, *vía* condensación Friedländer, en presencia de diferentes sistemas catalíticos porosos, entre ellos los materiales carbonosos [4-5]. En este sentido, muy recientemente hemos descrito nuevas familias de aerogeles de carbono libres de metales [6] y dopados con metales de transición [7-8] capaces de catalizar la condensación de Friedländer, siendo posible obtener una gran variedad de heterociclos nitrogenados tales como quinolinas, naftiridiras y acridonas. Nuestros estudios demuestran que aunque el soporte carbonoso participa en la reacción, probablemente activando los reactivos mediante interacciones de π - π stacking, las nanopartículas (NPs) metálicas, en nuestro caso concreto NPs de Co^0 , son la especie catalítica más activa.

En este contexto, en esta comunicación se presenta, por primera vez, un estudio comparativo sobre el comportamiento catalítico de tres tipos de materiales carbonosos – CAs, NTCs y aerogeles de carbono –, cuya superficie soporta nanopartículas de Co activas en la síntesis de quinolinas, bajo condiciones suaves de reacción.

2. Experimental

Los materiales de carbono seleccionados en este estudio son i) carbón comercial Norit RX3 (NORIT Nederland B.V.), ii) NTCs (Sigma Aldrich) y un aerogel de carbón (B500), este último sintetizado por polimerización resolcinol (R) formaldehído (F) siguiendo el protocolo descrito por Maldonado-Hódar et al [9-10].

2.1. Síntesis y caracterización de nanocarbones con especies de Co^{II} soportadas. Estos materiales se prepararon a partir del correspondiente soporte carbonoso por tratamiento con disoluciones de diferente concentración de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ o $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ mediante el método de

impregnación por humedad incipiente. A continuación, los materiales se secaron a 383K y, posteriormente, se trataron con un flujo de He, a 623K.

Es importante mencionar que los NTCs comerciales, antes de su impregnación, fueron tratados con HNO_3 , a reflujo, de acuerdo con el procedimiento experimental descrito Trepanier et al [11].

Se obtuvieron tres series de materiales carbonosos nombrados como NoritnCo, B500nCo y $\text{NTC}_{\text{ox}n}\text{Co}$ en los que $n = 1, 3$ ó 5 . Aquellas muestras impregnadas con disoluciones de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ incluirán además las letras Ac.

Los nanomateriales sintetizados se caracterizaron mediante adsorción de N_2 , análisis elemental, termogravimetría, difracción de R-X (DRX), XPS, ICP-masas y microscopía electrónica.

2.2. Actividad catalítica. Los catalizadores se ensayaron en la reacción de Friedländer entre 2-amino-5-clorobenzaldehído (1) y acetilacetato de etilo (2), en ausencia de disolvente. *En un experimento típico*, a una disolución de 2-amino-5-clorobenzaldehído (1) (0,5 o 2 mmol) y acetilacetato de etilo (2) (5 mmol), a 303 o 323 K, se añadió el catalizador (25 mg), y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 4h; se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción, 15, 30, 60, 120, 180 and 240 min que posteriormente se trataron con CH_2Cl_2 (0,5 mL). A continuación, el catalizador se eliminó por filtración y el disolvente por evaporación a presión reducida. Los productos de reacción se caracterizaron mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón (^1H RMN).

3. Resultados y discusión

Los materiales de carbono seleccionados son un carbón activo comercial Norit RX 3, NTCs de pared múltiple y un aerogel de carbono, B-500, con diferentes morfologías y texturas. Los NTCs se trataron con HNO_3 a reflujo con la finalidad de la eliminación de las impurezas metálicas de las muestras comerciales así como la incorporación de grupos oxigenados en superficie (NTC_{ox}). Es importante mencionar que el método de polimerización R-F permite obtener geles de carbono nanoestructurados con un control total de la porosidad, textura y química superficial.

La preparación de los catalizadores de Co se llevó a cabo por tratamiento del soporte carbonoso con diferentes disoluciones de sales de cobalto, mediante el método de impregnación húmeda incipiente, seguido de tratamiento térmico en

atmósfera inerte (He/300°C/2h).

Las isotermas de adsorción de N₂ de los soportes se muestran en la Figura 1. La isoterma de adsorción para el carbón activo Norit es tipo I, característica de sólidos microporosos. La heterogeneidad del tamaño de microporos es grande, como muestra la amplia rodilla que muestra la isoterma previa al plateau. La isoterma del aerogel de carbón B500 es tipo IV, correspondiente a sólidos mesoporosos. En este caso a bajas presiones ocurre también un significativo llenado de microporos, sin embargo son más homogéneos que en caso anterior. La pendiente del plateau y el ciclo de histéresis son característicos de la adsorción/desorción en mesoporos. En el caso de los CNTox la isoterma es tipo III, características de superficies con baja interacción con el adsorbato. El volumen de microporos es bajo, y la adsorción se lleva a cabo fundamentalmente a altas presiones relativas, indicando el gran tamaño de los meso/macroporos, que pueden corresponder a espacios entre partículas. La porosidad de los catalizadores disminuye ligeramente respecto a la de los soportes por un bloqueo fundamentalmente de la microporosidad por formación de las nanopartículas metálicas.

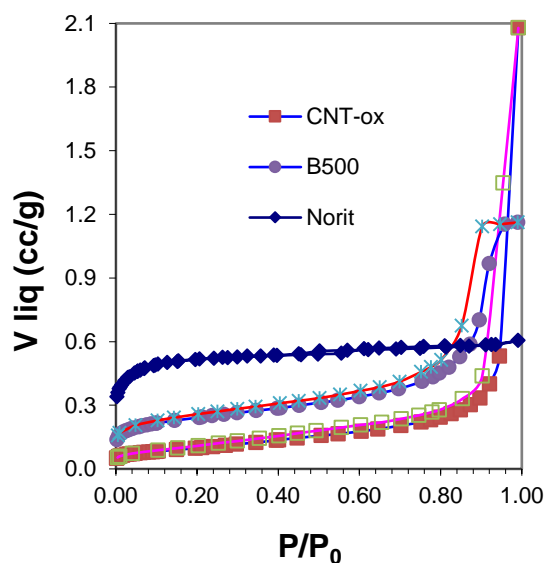


Figura 1. Isotermas de adsorción de los soportes carbonosos.

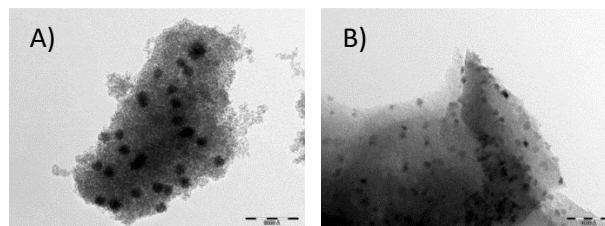


Figura 2. Imágenes HRTEM de A) B500-5Co and B) Norit3CoAc.

Todos los catalizadores investigados se estudiaron mediante DRX. Sin embargo, en todos los casos los difractogramas mostraron la ausencia de líneas de difracción características de la fase metálica, lo que sugiere la presencia de NPs metálicas muy pequeñas o en fase amorfa. Con el fin de determinar la dispersión de la fase metálica sobre la superficie del material carbonoso se realizaron experimentos de HRTEM (Figuras 2,3) que evidencian la alta dispersión de las NPs de Co sobre la superficie del soporte.

Además, la composición y distribución de la fase metálica en los NTCs modificados con NPs de Co, CNT_{ox}Co, se estudió mediante mapeo elemental STEM-EDX (Figura 3). En la Figura 3 se recoge la imagen STEM-HAADF en la que se puede apreciar la morfología de CNT_{ox}3Co. Las imágenes que se recogen a continuación muestran el análisis químico de la muestra por EDX, pudiéndose observar una distribución homogénea de especies de Co sobre la superficie de CNT_{ox}.

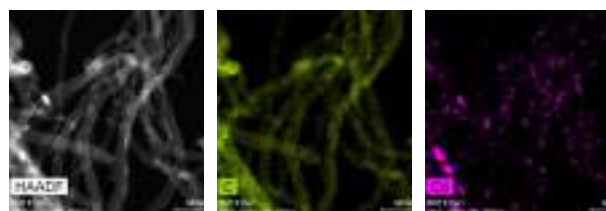


Figura 3. Imágenes HRTEM de A) STEM-HAADF con mapeo EDX para CNT_{ox}3Co. Imágenes de distribución elemental: carbono (verde) y Co (magenta) en CNT_{ox}3Co.

En la Tabla 1 se muestra la concentración de Co soportado sobre algunos de los materiales estudiados. El análisis por XPS demostró la presencia mayoritaria de Co^{II}. Estos resultados contrastan con los obtenidos para los aerogeles dopados con Co⁰, previamente descritos por nosotros, tal y como lo demuestran los estudios por DRX.

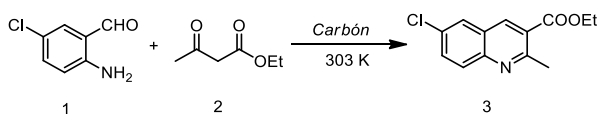
Tabla 1. Contenido metálico de las muestras.

| Muestra | Metal ^[a] (wt %) |
|-----------------------|--------------------------------|
| CNT _{ox} 1Co | 1,03 |
| CNT _{ox} 3Co | 2,63 |
| CNT _{ox} 5Co | 3,9 |
| Norit3Co | 2,0 |

[a] Determinado por TG.

Los catalizadores preparados se ensayaron en la condensación de Friedländer entre of 2-amino-5-clorobenzaldehído (**1**) y acetilacetato de etilo (**2**) para la síntesis de la quinolina **3** (Esquema 1). Es importante mencionar que la quinolina análoga no sustituida en el anillo aromático es un inhibidor de histona acetiltransferasas [12].

En primer lugar llevamos a cabo la reacción en presencia de los soportes carbonosos, en ausencia de disolvente y a 323K. Todos los nanocarbones resultaron ser activos en la reacción conduciendo a la quinolina **3** con bajos rendimientos (9-24%; 2h), tal y como era de esperar [6].



Esquema 1. Condensación de Friedländer entre 2-amino-5-clorobenzaldehído (**1**) y acetilacetato de etilo (**2**) para la obtención de quinolinas.

Por otro lado, la reacción en presencia de los diferentes materiales de carbón impregnados con Co, a 323 K, en las mismas condiciones de reacción, condujo en todos los casos a muestras totalmente puras de la quinolina **3** transcurridos tan solo 15 min de tiempo de reacción.

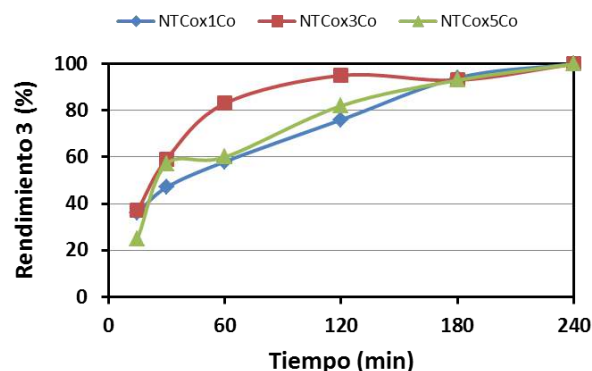
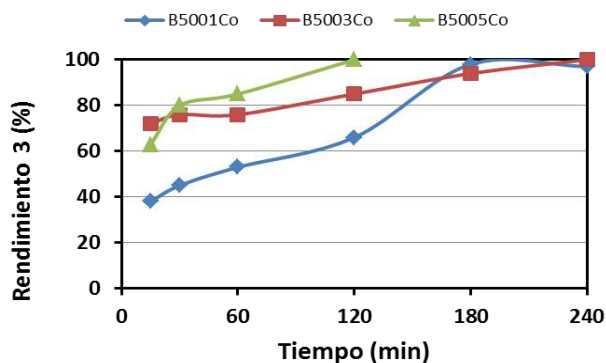


Figura 4. Condensación de Friedländer entre 2-amino-5-clorobenzaldehído (**1**) y acetilacetato de etilo (**2**), a 303K, catalizada por B500nCo y NTC_{ox}nCo.

Obviamente la presencia de la fase metálica, en este caso, sobre la superficie del material carbonoso incrementa considerablemente los rendimientos de la reacción. Por esta razón, los experimentos que se detallan a continuación se llevaron a cabo en presencia de cantidades de reactivos superiores a las previamente descritas y a temperaturas próximas a la temperatura ambiente. Así, con el fin de analizar la influencia tanto de la composición como de la porosidad de las muestras en la reacción, los siguientes experimentos se llevaron a cabo a temperatura inferior, 303 K. En la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos en presencia de las muestras NTC_{ox}nCo y B500nCo en la que se ha variado la concentración de la especie activa. Se puede observar una tendencia similar para ambas series de materiales. En general, el rendimiento de quinolina **3** aumenta con la carga del catalizador tanto en las muestras constituidas por aerogeles de carbón, B500nCo, como en NTC_{ox}nCo, siendo en este último caso NTC_{ox}3Co la muestra que condujo a mayores rendimientos de quinolina **3**. Mientras que en los aerogeles B500nCo se pueden observar diferencias considerables en su comportamiento catalítico influenciadas por concentración de metal, las muestras NTC_{ox}nCo, concretamente NTC_{ox}1Co y NTC_{ox}5Co, presentaron un comportamiento similar, conduciendo a la quinolina **3** con rendimientos muy parecidos. Este comportamiento, muy probablemente, podría deberse a la formación de agregados de CoO en NTC_{ox}5Co tal y como se ha observado en las micrografías de HRTEM. Los resultados obtenidos sugieren entonces que en el caso de las muestras NTC_{ox}nCo parece existir una concentración óptima de CoO, concretamente para la muestra NTC_{ox}3Co.

En la Figura 6 se puede observar la diferencia de comportamiento de las muestras Norit3Co, B5003Co and $\text{NTC}_{\text{ox}}3\text{Co}$ en función del tiempo de reacción.

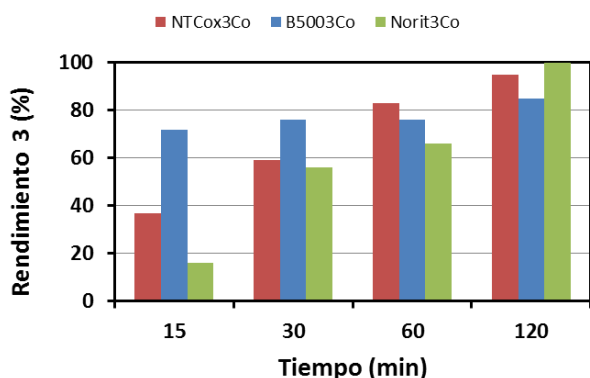


Figura 6. Condensación de Friedländer entre 2-amino-5-clorobenzaldehído (1) y acetilacetato de etilo (2), a 303K, catalizada por $\text{NTC}_{\text{ox}}3\text{Co}$, B5003Co y Norit3Co.

La reacción en presencia de la muestra B5003Co dio lugar a **3** con un rendimiento del 73% frente a 37 y 16% en presencia de $\text{NTC}_{\text{ox}}3\text{Co}$ y Norit3Co, respectivamente, a los 15 min de tiempo de reacción, lo que indica que el mayor carácter mesoporoso de B5003Co facilita considerablemente la interacción entre los reactivos. A este tiempo, la menor reactividad la presenta la muestra Norit3Co. En este caso, el carácter microporoso del soporte incrementa los problemas de difusión y la reacción se retrasa respecto a las muestras mesoporosas. Sin embargo, la gran S_{BET} que presenta Norit RX3 permite una mayor dispersión de las NPs metálicas lo que sin duda favorece la reacción, a mayores tiempos de reacción (2h), obteniéndose la quinolina **3** con rendimiento casi cuantitativo. El menor rendimiento de la muestra $\text{NTC}_{\text{ox}}3\text{Co}$ respecto a la B5003Co es debido a una peor dispersión de la fase metálica. Sin embargo, el rendimiento aumenta con el tiempo de reacción de tal forma que mejora el comportamiento respecto al catalizador B5003Co probablemente favorecida por la desorción de los productos en los grandes poros o espacios entrepartículas.

En la Figura 7 se muestran en este caso los resultados obtenidos usando $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ como precursor metálico. Se observa la mayor actividad obtenida en este caso a tiempos de reacción cortos respecto a los anteriores catalizadores, independientemente de la naturaleza del soporte, como consecuencia de una mejor dispersión. En el caso del soporte microporoso, los catalizadores muestran de nuevo un fuerte incremento del

rendimiento a lo largo del tiempo, en el caso de los NTC_{ox} el efecto es menos significativo. En este caso, ambas muestras mostraron un contenido metálico similar, lo que sin duda demuestra que la mesoporosidad de las muestras es un factor determinante en su reactividad.

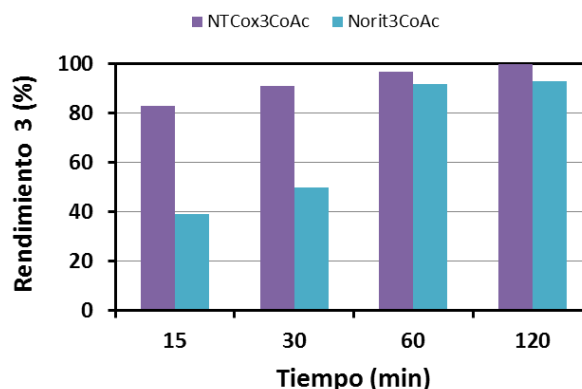


Figura 7. Condensación de Friedländer entre 2-amino-5-clorobenzaldehído (1) y acetilacetato de etilo (2), a 303K, catalizada por $\text{NTC}_{\text{ox}}3\text{CoAc}$ y Norit3CoAc.

4. Conclusiones

En esta comunicación se describe, por primera vez, el estudio comparativo de diferentes materiales de carbón con CoO soportado, como catalizadores altamente eficientes en la síntesis de quinolinas, a través de la condensación de Friedländer, y bajo condiciones de reacción suaves, a temperatura próxima a temperatura ambiente, 303 K.

Los resultados obtenidos demuestran que las características texturales de los materiales investigados están influenciadas en gran medida por la concentración de la sal de cobalto en la disolución de impregnación, así como por el soporte carbonoso utilizado. Aunque el soporte carbonoso participa en la reacción, probablemente activando los reactivos mediante interacciones de π,π -stacking [6], nuestros resultados sugieren que la CoO, en este caso es la especie catalítica más activa. Además, todos aquellos aspectos que influyen la accesibilidad, entre ellos la porosidad, la concentración y la dispersión de fase metálica afectan considerablemente a la actividad de los catalizadores. En este sentido, mientras que Norit3Co es una muestra principalmente microporosa, la presencia de mesoporos en B5003Co o $\text{NTC}_{\text{ox}}3\text{Co}$, afecta en gran medida al rendimiento de la reacción, obteniéndose la quinolina **3** con más de un 70% de rendimiento en tan solo 15 min de tiempo de reacción.

Los materiales investigados se pueden considerar entonces como catalizadores bifuncionales altamente eficientes en la síntesis de quinolinas a través de la condensación de Friedländer, ya que tanto el soporte carbonoso como CoO están involucrados en la reacción.

5. Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por MICINN (Proyecto CTM2014-5668-R).

6. Referencias

- [1] P. Serp y J. L. Figueiredo, in *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2009.
- [2] E. Pérez-Mayoral, V. Calvino-Casilda, E. Soriano, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 1265.
- [3] F. J. Maldonado-Hódar, *Catalysis Today*, 43 (2013) 218.
- [4] M. Godino-Ojer, A. J. López Peinado, R. M. Martín Aranda, J. Przepiorski, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, *ChemCatChem*, 6 (2014) 3440.
- [5] J. López-Sanz, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, D. Omenat-Morán, C. J. Durán, R. M. Martín-Aranda, I. Matos, I. Fonseca, *ChemCatChem*, 5 (2013) 3736.
- [6] M. Godino-Ojer, E. Soriano, V. Calvino-Casilda, F. J. Maldonado-Hódar, E. Pérez-Mayoral, *Chemical Engineering Journal*, 314 (2017) 488.
- [7] M. Godino-Ojer, R. M. Martín-Aranda, F. J. Maldonado-Hódar, A. F. Pérez-Cadenas, E. Pérez-Mayoral, *Molecular Catalysis*, 445 (2018) 223.
- [8] E. Pérez-Mayoral, M. Godino-Ojer, A. J. López Peinado, F. J. Maldonado-Hódar, *ChemCatChem*, 9 (2017) 1422 .
- [9] F. J. Maldonado-Hódar, M. A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, *Carbon*, 37 (1999) 1199.
- [10] F. J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M. A. Ferro-García, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130B (2000) 1007.
- [11] M. Trépanier, A. Tavasoli, A. K. Dalai, N. Abatzoglou *Applied Catalysis A: General*, 353 (2009) 193.
- [12] P. Ornaghi, D. Rotili, G. Sbardella, A. Mai, P. Filetici, *Biochemical Pharmacology*, 70 (2005) 911.

PROCESOS “ONE-POT” CON TÁNDEM HIDROGENACIÓN/DESHIDRATACIÓN ASISTIDO PARA LA OBTENCIÓN DE INDENO DESDE 1-INDANONA

Nicolás Maximiliano Bertero, Carlos Rodolfo Apesteguía*, Alberto Julio Marchi

GICIC (Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas), INCAPE-CONICET (Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica), UNL (Universidad Nacional del Litoral), Predio CCT-CONICET Dr. Alberto Cassano, Colectora Ruta Nac. N° 168, km. 0, Paraje El Pozo (3000), Santa Fe, Argentina.

*E-mail: capesteg@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se estudió inicialmente la hidrogenación de 1-indanona (ONA) a 1-indanol (NOL) a 363 K y 10 bar en ciclohexano como solvente sobre Pt, Co y Cu soportados en SiO₂ por impregnación a humedad incipiente. En estas condiciones, Cu/SiO₂ fue muy activo y el más selectivo para convertir ONA en NOL (rendimiento y selectividad a NOL superiores al 97%) sin hidrogenar el anillo aromático de ONA ni hidrogenolizar NOL. A continuación, se estudió la deshidratación de NOL a indeno (ENO) a 363 K y 2 bar sobre γ -Al₂O₃, ZnO/SiO₂, Amberlyst-15 y zeolita HZSM5. La selectividad a ENO dependió fuertemente de las propiedades ácidas, texturales y estructurales de los catalizadores. El rendimiento y la selectividad en ENO más altos se obtuvieron con HZSM5 (92,5 y 93,0 % respectivamente). Finalmente, con una mezcla mecánica de Cu/SiO₂ y HZSM5 se ensayaron diversos procesos *one-pot* basados en el tándem hidrogenación-deshidratación no asistidos y finalmente asistidos. Con las metodologías no asistidas se alcanzó un rendimiento máximo en ENO de 52,5 %, mientras que con una metodología asistida se alcanzó un rendimiento máximo en ENO del 76,1 %, el cual es el valor más elevado informado hasta el momento para una síntesis de indeno en fase líquida.

Palabras clave: hidrogenación; deshidratación; tándem asistido; 1-indanona; indeno.

Abstract

Initially, the hydrogenation of 1-indanone (ONA) to 1-indanol (NOL) was studied at 363 K and 10 bar over Pt, Co and Cu supported on SiO₂, prepared by incipient wetness impregnation, using cyclohexane as solvent. In these experimental conditions, Cu/SiO₂ was very active and highly selective to convert ONA into NOL (yield and selectivity higher than 97%), avoiding the hydrogenation of the aromatic ring of ONA and the hydrogenolysis of NOL. Then, the dehydration of NOL into indene (ENO) was studied at 363 K and 2 bar over γ -Al₂O₃, ZnO/SiO₂, Amberlyst-15 and HZSM5. It was found that the selectivity to ENO strongly depended on acid, textural and structural properties of the acidic solids. The highest ENO yield and selectivity were reached with HZSM-5 (92.5 y 93.0 %, respectively). Finally, by using a mechanical mixture of Cu/SiO₂ and HZSM5, several one-pot processes based on the hydrogenation-dehydration tandem both unassisted and assisted. Unassisted tandem methodologies only reached a maximum ENO yield of 52.5%, whereas with an assisted one a maximum ENO yield of 76.1 % was achieved, which is the highest one reported for an indene synthesis in liquid phase.

Keywords: hydrogenation; dehydration; assisted tandem; 1-indanone; indene.

1. Introducción

El benzociclopenta-1,3-dieno o indeno es una olefina aromática utilizada en Química Fina para la producción de drogas farmacéuticas, resinas, ligandos para catalizadores de polimerización tipo Ziegler-Natta y ciertos materiales funcionalizados [1]. La producción industrial de esta valiosa olefina se basa en alguna de estas tres metodologías: a) separación tradicional del indeno de un residuo pesado del petróleo (alquitrán); b) conversión en fase gas de hidrocarburos y c) síntesis en fase líquida.

El proceso tradicional implica varias operaciones unitarias complejas (lavados ácidos y alcalinos, destilación fraccionada, cristalización a muy baja temperatura y/o destilación azeotrópica) para separar el indeno de componentes con volatilidad similar como ser benzonitrilo, alquilbencenos, fenoles, piridinas y anilinas [2].

La segunda alternativa produce indeno en fase gas a alta temperatura en un reactor de lecho fijo o fluidizado [3]. Las opciones más comunes son: dehidrogenación de indano y tetrahidroindeno, dehidrociclización de alquilbencenos y ciclización de alilbenceno. Las principales desventajas de estos procesos son: 1) bajos rendimientos en indeno; 2) fuerte desactivación del catalizador; 3) elevado consumo energético y 4) uso de benceno el cual es tóxico, carcinogénico y contaminante.

Por otro lado, el indeno también se puede sintetizar en fase líquida. Kuch y Herrington propusieron un acoplamiento entre benceno y propileno seguido de ciclización, usando complejos de oro como catalizadores y benceno como solvente a 473 K [4]. Sin embargo, este proceso se basa en un catalizador de elevado costo y usa grandes cantidades de benceno para dar rendimientos en indeno inferiores al 20%.

En vistas de las importantes aplicaciones que tiene el indeno y considerando que la mayoría del mismo se produce mediante el proceso tradicional a partir de alquitrán, es decir una materia prima derivada de un recurso no renovable como es el petróleo, es necesario desarrollar nuevos procesos eco-compatibles exitosos para obtener altos rendimientos en indeno desde otras materias primas.

Nuestro grupo de investigación ha desarrollado con éxito la síntesis de olefinas aromáticas a partir de las correspondientes cetonas en fase líquida mediante un proceso "one-pot" que involucra el tándem hidrogenación-deshidratación [5]. Las reacciones tándem se definen como una combinación de al menos dos reacciones que ocurren en un orden específico. En particular, cuando la pri-

mera reacción es promovida por una especie catalítica y la segunda reacción por otra diferente, entonces el tándem se denomina ortogonal. Adicionalmente, si se cambia la temperatura, la presión o si se agrega algún reactivo durante el proceso suele llamarse tándem asistido [6].

En la Figura 1 se muestra el tándem de reacciones propuesto para la síntesis de indeno (destacado con flechas de mayor tamaño), el cual se basa en: a) hidrogenación selectiva de 1-indanona (ONA) a 1-indanol (NOL) y b) deshidratación intramolecular de NOL a indeno (ENO). Sin embargo, tal como se muestra en la Figura 1, se pueden producir varias reacciones laterales indeseables. El catalizador metálico podría promover la hidrogenación del anillo aromático de ONA o de NOL para dar la 1-hidrindanona (HONA) y el 1-hidrindanol (HNOL), la formación de indano (ANO) por hidrogenólisis de NOL o hidrogenación de ENO y la hidrogenación de ANO y/o la hidrogenólisis de HNOL para dar hidrindano (HANO). Por otro lado, dependiendo de la naturaleza, densidad y fuerza de los sitios ácidos, se puede promover la deshidratación intermolecular de NOL que conduce al di-1-indanil éter (DIE) y también la formación de productos pesados (PP) de oligomerización y deshidratación a partir de ENO y/o DIE.

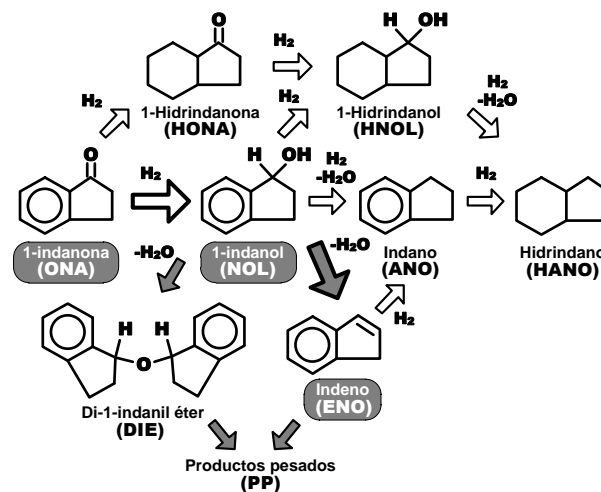


Figura 1. Esquema del tándem hidrogenación-deshidratación objeto de estudio (reacciones catalizadas por metales con flechas blancas y por ácidos con flechas grises).

En este trabajo inicialmente se estudiaron por separado la hidrogenación de ONA y la deshidratación de NOL, para poder seleccionar catalizadores activos y selectivos. A partir de esta selección, se ensayaron procesos catalíticos *one-pot* bajo las metodologías de tándem ortogonal no asistido y asistido con el objetivo de alcanzar el mayor rendimiento posible en ENO desde ONA.

2. Experimental

2.1. Preparación y caracterización de los catalizadores.

Los catalizadores soportados Pt(0,5%)/SiO₂, Co(8%)/SiO₂, Cu(8%)/SiO₂ y ZnO(20%)/SiO₂ se prepararon por impregnación a humedad incipiente, agregando gota a gota una solución acuosa de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ o ZnCl₂ sobre SiO₂ comercial (Grace G62, 99,7%, Sg=230 m²/g, V_P=0,49 cm³/g). Los precursores hidratados obtenidos se secaron en estufa por 12 h a 373 K y se calcinaron en aire a 673 K por 3 h, excepto ZnO/SiO₂ que se calcinó a 623 K por 2 h.

La muestra comercial de zeolita HZSM5 (Zeocat PZ-2/54), tal cual fue provista por el fabricante, se calcinó previo a su uso como catalizador por 2 h en flujo de aire a 773 K, mientras que la γ -Al₂O₃ (Ketjen CK-300) fue calcinada a 573 K por 2 h.

En el caso particular de la muestra comercial de la resina Amberlyst-15 (llamada Amb-15) no se efectuó pretratamiento alguno debido a su inestabilidad térmica por encima de los 423 K.

La composición química se determinó por espectrofotometría de absorción atómica (EAA). Los ensayos de adsorción física de N₂ a 77 K se realizaron en un sortómetro Quantachrome Corporation NOVA-1000 para determinar el área superficial (S_g), el volumen de poro (V_P) y el tamaño medio de poros (d_P).

Las especies policristalinas en las muestras fueron identificadas por Difracción de Rayos X (DRX), utilizando un Difractómetro Shimadzu XD-1 y radiación Cu-K α (usando una velocidad de barrido de 2 °/min).

La reducibilidad de los precursores óxidos metálicos obtenidos por calcinación fue determinada mediante reducción a temperatura programada (RTP). Los perfiles de reducción se obtuvieron en una corriente de 60 cm³/min de H₂(5%)/Ar, calentando a 10 K/min y usando un detector TCD. La dispersión metálica (D_M) de Pt/SiO₂ se determinó por quimisorción de H₂, mientras que para Cu/SiO₂ se utilizó la quimisorción disociativa de N₂O a 363 K [5].

La densidad total de sitios ácidos (n_A) fue determinada por desorción de NH₃ a temperatura programada (DTP). Las muestras se pretrataron a 573-773 K en flujo de He y luego fueron expuestas a una corriente de NH₃(1%)/He a 373 K. El NH₃ débilmente adsorbido fue removido en flujo de He a 373 K durante aproximadamente 1 h. La desorción se realizó calentando a 10 K/min hasta 773 K y la concentración de NH₃ en el gas efluen-

te fue analizada utilizando un espectrómetro de masas Baltzer Omnistar [1].

La naturaleza de los sitios ácidos de las muestras se determinó por espectroscopía de infrarrojo (FTIR), con un espectrómetro Shimadzu FTIR-8101M y piridina como molécula sonda. Los sólidos ácidos fueron previamente desgasados a 723 K y los espectros fueron adquiridos a temperatura ambiente antes y después de la adsorción de piridina y posterior evacuación a 423 K por 0,5 h [1].

2.2. Ensayos de actividad catalítica.

La hidrogenación de ONA, la deshidratación de NOL y las reacciones en tándem se llevaron a cabo en un reactor comercial Parr 4843 a 333-363 K y usando ciclohexano como solvente, dado que esta sustancia interacciona débilmente con los reactivos y con los catalizadores metálicos y ácidos [5]. El reactor se cargó con 150 ml de solvente y 0,5-1,0 g de catalizador con un tamaño de partícula inferior a 100 μ m. Las muestras metálicas fueron activadas ex-situ a 673 K, en el caso de Pt/SiO₂ y Co/SiO₂, y a 573 K para Cu/SiO₂, por 2 h en flujo de H₂ puro y trasvasadas al reactor en atmósfera inerte. Los sólidos ácidos se cargaron en el reactor luego de su tratamiento térmico en aire. A continuación, el reactor se calentó hasta la temperatura de reacción a 2 K/min con una velocidad de agitación de 600 rpm. A continuación, se inyectaron 0,025 moles del reactivo (ONA o NOL) y la presión se aumentó rápidamente a 10/20 bar con H₂ (hidrogenación o *one-pot*) o 2 bar con N₂ (deshidratación). Las concentraciones de productos y reactivo en la mezcla de reacción se determinaron con un cromatógrafo de gases Agilent 6850GC, equipado con columna capilar Innowax (Agilent) de 30 m. Las muestras líquidas fueron extraídas del reactor a intervalos de 15-60 minutos.

La conversión del reactivo (X_R, R=ONA o NOL) fue calculada como $X_R = (C_R^0 - C_R) / C_R^0$, donde C_R⁰ es la concentración inicial del reactivo y C_R es la concentración al tiempo t. El rendimiento al producto i (η_i) fue calculado como $\eta_i(\%) = C_i \times 100 / C_R^0$. La selectividad al producto i (S_i, mol de producto i/moles totales de productos) se determinó como: $S_i = C_i / \sum C_j$ siendo $\sum C_j$ la concentración total de productos.

Finalmente, en los procesos con metodologías de tándem asistido, cuando se alcanzó un nivel de conversión del 90% de ONA se procedió al cambio de condiciones experimentales de presión de H₂ y temperatura. El período transiente durante estos cambios, nunca superó los 15 minutos.

3. Resultados y discusión

3.1. Hidrogenación de 1-indanona sobre catalizadores metálicos.

Los resultados de caracterización obtenidos para las muestras metálicas se presentan en la Tabla 1. En general se observó que los procesos de impregnación y de calcinación no modificaron significativamente la superficie específica del soporte SiO₂ (Tabla 1). Después de la calcinación, por DRX, para Co/SiO₂ y Cu/SiO₂ se detectó la fase del óxido correspondiente (Co₃O₄ y CuO) con cristalitas de tamaño grande (13-19 nm). En el caso de Pt/SiO₂ no se pudo detectar la formación de una fase cristalina, probablemente debido a la baja carga metálica (Tabla 1).

Tabla 1. Resultados de caracterización.

| Muestra | M ^a (%) | L _{MO} ^b (Å) | S _g ^c (m ² /g) | V _{H2} ^d (lSTP/molM) |
|---------------------|--------------------|----------------------------------|---|--|
| Pt/SiO ₂ | 0,5 | - | 243 | 2,02 |
| Co/SiO ₂ | 7,7 | 131 | 240 | 0,12 |
| Cu/SiO ₂ | 6,8 | 190 | 220 | 0,06 |

^aCarga metálica determinada por EAA.

^bTamaño de los cristales del óxido metálico por DRX.

^c Superficie específica determinada por BET.

^d Volumen de H₂ quimisorbido a 298 K.

Respecto a la reducibilidad de los óxidos metálicos, para Cu/SiO₂ se observó por RTP una señal intensa de consumo de H₂ con el máximo a 536 K correspondiente a la reducción CuO → Cu⁰, mientras que para Co/SiO₂ la reducción del óxido se dió en dos etapas: 1) Co₃O₄ → CoO y 2) CoO → Co⁰ [5]. La capacidad de quimisorción de H₂ siguió el patrón Pt >> Co > Cu (Tabla 1). A partir de estos datos y asumiendo una estequiometría 1:1 para la reducción del Pt [5] se estimó una dispersión metálica del 17% para Pt/SiO₂. Por otro lado, por quimisorción disociativa de N₂O se pudo estimar una dispersión metálica del 1% para la muestra de Cu/SiO₂.

En la Figura 2 se muestra la evolución temporal de la concentración del reactivo y de los productos en la hidrogenación de 1-indanona sobre los catalizadores metálicos. A partir de Figura 2 se obtuvo el siguiente patrón para la velocidad inicial de hidrogenación de ONA por gramo de metal: Pt/SiO₂ ($r_{\text{ONA}}^0 = 8,06 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_M^{-1}$) > Cu/SiO₂ ($4,69 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_M^{-1}$) > Co/SiO₂ ($1,82 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_M^{-1}$). La mayor actividad de Pt/SiO₂ está en acuerdo con su mayor capacidad de quimisorber disociativamente H₂ (Tabla 1). En cambio, Cu/SiO₂ fue más activo que Co/SiO₂ lo que indica que, en este caso, la interacción de ONA con los sitios activos tendría un rol más

importante que la disponibilidad de hidrógeno quimisorbido en la superficie metálica.

Tabla 2. Resultados de actividad catalítica en la hidrogenación de 1-indanona.

| Muestra | r_{ONA}^0 ^a (mol/g.min) | $\eta_{\text{NOL}}^{\text{MAX}}$ (%) ^b | S _{NOL} (%) ^c | C ^d (%) |
|---------------------|---|---|-----------------------------------|--------------------|
| Pt/SiO ₂ | $8,33 \times 10^{-5}$ | 65,2 | 79,9 | 99,6 |
| Co/SiO ₂ | $1,58 \times 10^{-4}$ | 84,2 | 86,3 | 100 |
| Cu/SiO ₂ | $2,85 \times 10^{-4}$ | 97,2 | 97,9 | 99,9 |

^a Velocidad inicial de hidrogenación de 1-indanona.

^b Rendimiento máximo a 1-indanol en la corrida.

^c Selectividad a 1-indanol a su máximo rendimiento.

^d Balance de átomos de C luego de 7 h de reacción.

La naturaleza del metal tuvo un efecto importante sobre la distribución de productos en la hidrogenación de ONA (Figura 2). Pt/SiO₂ hidrogenó tanto el grupo C=O de ONA produciendo NOL como el anillo aromático generando HONA y en forma sucesiva HNOL (Figura 2.a). Sin embargo, Pt/SiO₂ no catalizó la hidrogenólisis de NOL a ANO, en acuerdo con resultados obtenidos previamente con acetofenona [5]. El $\eta_{\text{NOL}}^{\text{MAX}}$ luego de 7 h fue de 65,2%, con una selectividad a dicho alcohol del 80% (Tabla 2).

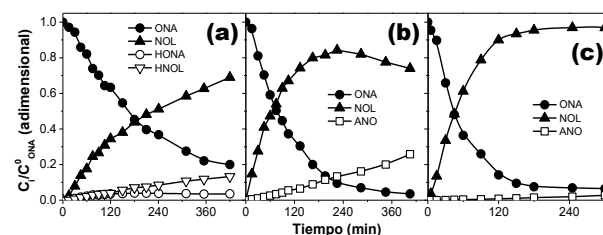


Figura 2. Hidrogenación de 1-indanona sobre: (a) Pt/SiO₂; (b) Co/SiO₂ y (c) Cu/SiO₂ [T=363 K; P_T (H₂)=10 bar; C⁰_{ONA}=0,16 M; W_C=0,5-1 g].

El comportamiento catalítico de Co/SiO₂ resultó diferente al de Pt/SiO₂, tal como se muestra en la Figura 2.b. Co/SiO₂ no catalizó la hidrogenación del anillo aromático de ONA, sino que hidrogenó selectivamente el grupo C=O para dar NOL (Tabla 2). Sin embargo, también resultó muy activo en la hidrogenólisis de NOL a ANO, lo que limitó el $\eta_{\text{NOL}}^{\text{MAX}}$ a 84% con una selectividad del orden del 86%, en acuerdo con resultados previos [5].

Finalmente, Cu/SiO₂ no fue significativamente activo en la hidrogenación del anillo aromático de ONA ni en la hidrogenólisis de NOL a ANO, obteniéndose NOL muy selectivamente (Figura 2.c). El $\eta_{\text{NOL}}^{\text{MAX}}$ y la S_{NOL} fueron superiores al 97%, formándose sólo una cantidad muy pequeña de ANO por hidrogenólisis (Tabla 2), lo que confirma el potencial del Cu en la hidrogenación selectiva de cetonas aromáticas [5,7].

3.2. Deshidratación de 1-indanol sobre catalizadores ácidos.

Los resultados de caracterización obtenidos para los sólidos ácidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de caracterización.

| Muestra | Sg ^a (m ² /g) | dp ^b (Å) | Vp ^c (cm ³ /g) | n _A ^d (μmol/m ²) | L/(L+B) ^e |
|----------------------------------|--|------------------------|---|---|----------------------|
| γ-Al ₂ O ₃ | 180 | 41 | 0,25 | 0,11 | 1,00 |
| ZnO/SiO ₂ | 220 | 170 | 0,47 | 10,2 | 1,00 |
| HZSM5 | 350 | 5-6 | 0,16 | 2,20 | 0,50 |
| Amb-15 | 37 | 240 | - | 126 | 0 |

^aSuperficie específica determinada por BET.

^bDiámetro de poro promedio.

^cVolumen de poros.

^dDensidad superficial de sitios ácidos.

^eNaturaleza de los sitios ácidos por FTIR de piridina.

El perfil de DTP de NH₃ de HZSM5 mostró un pico intenso a 483-493 K, asignable a sitios ácidos débiles y una banda ancha de desorción entre 573 y 773 K debida a sitios de fuerza ácida media/alta. En el caso de ZnO/SiO₂ se observó una banda intensa y ancha de desorción de NH₃ entre 493-773 K con el máximo a 573 K, indicando la presencia de sitios ácidos de variada fuerza. Por otra parte, γ-Al₂O₃ desorbió NH₃ entre 421-610 K, con el máximo a 472 K, mostrando los sitios ácidos más débiles y con la menor densidad superficial de la serie de muestras (Tabla 3). No se realizó el DTP de NH₃ para Amb-15 debido a su inestabilidad térmica, obteniéndose el valor de n_A de la literatura. De esta forma, el patrón para la densidad superficial de sitios ácidos (n_A) fue: Amb-15 > ZnO/SiO₂ > HZSM5 > γ-Al₂O₃ (Tabla 3).

La naturaleza de la acidez se analizó en base a las bandas de absorción IR de piridina entre 1440-1460 cm⁻¹ y a 1540 cm⁻¹, asignadas a piridina adsorbida sobre sitios de Lewis (L) y Brønsted (B), respectivamente [1]. Las relaciones L/(L+B) obtenidas por deconvolución e integración de estas bandas siguieron el patrón: Amb-15 < HZSM5 < ZnO/SiO₂ ≅ γ-Al₂O₃ (Tabla 3).

Los resultados de actividad catalítica en la deshidratación de NOL a ENO sobre las muestras ácidas se presentan en Figura 3 y Tabla 4. γ-Al₂O₃ resultó inactiva para deshidratar NOL en fase líquida en estas condiciones, en acuerdo con resultados obtenidos con 1-feniletanol [8]. Entre las otras tres muestras no se observó una diferencia significativa en la velocidad inicial de deshidratación de NOL.

La muestra de ZnO/SiO₂ logró la conversión total de NOL al cabo de 8 h. Se observó la forma-

ción de ambos productos primarios ENO y DIE, aunque el éter se formó en mucha menor proporción (Figura 3.a). El η_{ENO}^{MAX} fue del 20 % (Tabla 4) y en el caso del DIE cercano al 2%, observándose una rápida formación de PP a partir de éstos, indicando que los sitios ácidos de Lewis de ZnO/SiO₂ son muy activos en estas reacciones bimoleculares que producen PP [8].

Tabla 4. Resultados de actividad catalítica en la deshidratación de 1-indanol.

| Muestra | r ⁰ _{NOL} ^a (mol/g.min) | η _{ENO} ^{MAX} ^b (%) | S _{ENO} ^c (%) | C ^d (%) |
|----------------------------------|---|---|--------------------------------------|-----------------------|
| γ-Al ₂ O ₃ | - | - | - | - |
| ZnO/SiO ₂ | 7,50 x 10 ⁻⁴ | 20,1 | 34,9 | 95,1 |
| HZSM5 | 6,89 x 10 ⁻⁴ | 92,5 | 93,0 | 99,5 |
| Amb-15 | 8,78 x 10 ⁻⁴ | 80,2 | 89,0 | 98,2 |

^aVelocidad inicial de deshidratación de 1-indanol.

^bRendimiento máximo a indeno obtenido en la corrida.

^cSelectividad a indeno a su máximo rendimiento.

^dBalance de átomos de C luego de 8 h de reacción.

Amb-15 mostró una considerable actividad catalítica, convirtiendo el 100% de NOL en 3 h. Sobre este sólido, que posee sólo sitios ácidos de Brønsted, el único producto primario fue ENO (ver Figura 3.b), alcanzando un η_{ENO}^{MAX} cercano al 80% (Tabla 4), debido a una importante formación de PP. Esto está en acuerdo con el hecho que los sitios ácidos de Brønsted pueden promover la oligomerización de olefinas [8].

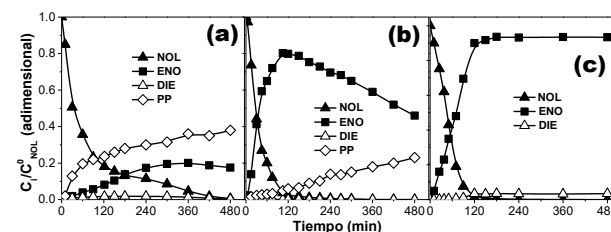


Figura 3. Deshidratación de 1-indanol sobre: (a) ZnO/SiO₂; (b) Amb-15 y (c) HZSM5 [T=363 K; P_T(N₂)=2 bar; C⁰_{NOL}=0,16 M; W_C=0,5 g].

Finalmente, sobre HZSM5 se observó una rápida y selectiva formación de ENO como producto primario de reacción. Sobre esta muestra se alcanzó un η_{ENO}^{MAX} del 92% (Tabla 4) con un máximo del η_{DIE} cercano al 4% y sin formación detectable de PP (Figura 3.c).

En síntesis, el η_{ENO}^{MAX} superior al 92% obtenido sobre HZSM5 se logró gracias a la presencia de sitios ácidos fuertes, una relación Lewis/Brønsted balanceada y al fenómeno de selectividad de forma, dado que su estructura microporosa con canales intermedios (5-6 Å) impide la formación de productos voluminosos (DIE y PP) [5,8].

3.3. Tándem hidrogenación-deshidratación con mezcla mecánica de Cu/SiO₂ y HZSM5.

Se llevaron a cabo varios experimentos *one-pot* con una mezcla mecánica de Cu/SiO₂ y HZSM5 y partiendo desde ONA como reactivo, ensayando metodologías no asistidas y asistidas (Tabla 5).

Tabla 5. Tándem hidrogenación-deshidratación en procesos *one-pot* sobre Cu/SiO₂-HZSM5.

| N° | T (K) | P (bar) | r ⁰ _{ONA} (mol/g.min) | η ^{ENO} ^{MAX} (%) | S _{ENO} (%) |
|--|---------|---------|---|-------------------------------------|----------------------|
| <i>Procesos con tándem no asistido</i> | | | | | |
| 1 | 363 | 10 | 2,81 x10 ⁻⁴ | 27,4 | 45,1 |
| 2 | 363 | 20 | 5,50 x10 ⁻⁴ | 32,4 | 46,4 |
| 3 | 343 | 10 | 8,01 x10 ⁻⁵ | 30,8 | 39,7 |
| 4 | 343 | 20 | 1,54 x10 ⁻⁴ | 52,5 | 63,6 |
| <i>Procesos con tándem asistido</i> | | | | | |
| 5 | 333/363 | 20/10 | 8,69 x10 ⁻⁵ | 64,0 | 69,6 |
| 6 | 333/363 | 20/1 | 8,87 x10 ⁻⁵ | 76,1 | 80,8 |

El experimento N°1 se realizó en las mismas condiciones experimentales que las empleadas cuando se estudió la hidrogenación de ONA y los resultados se muestran en la Figura 4.a. Se observó que el NOL producido en la hidrogenación de ONA sobre Cu/SiO₂ fue rápidamente deshidratado a ENO sobre HZSM5, alcanzándose sólo un rendimiento máximo en NOL del 5,4%. El ENO producido alcanzó un rendimiento máximo del 27,4% debido a que rápidamente se hidrogenó a ANO sobre Cu/SiO₂, mostrando la inestabilidad del ENO a alta presión de H₂ en presencia de catalizador metálico [5].

Basándose tanto en el orden de reacción en H₂ (0,95) y la energía de activación de la hidrogenación de ONA con Cu/SiO₂ (65,7 KJ/mol) como de la deshidratación de NOL sobre HZSM5 (120,9 KJ/mol), se realizaron otros experimentos en diferentes condiciones (N° 2-4, Tabla 5). Sin embargo, estos ensayos con tándem no asistido sólo lograron aumentar el η^{ENO}^{MAX} hasta un 52 %.

Por el contrario, usando metodologías de tándem asistido (5-6, Tabla 5) fue posible obtener valores del η^{ENO}^{MAX} comprendidos entre 64 y 76,1% con valores de selectividad a la olefina de interés entre 69,6 y 80,8 % (Tabla 5). En particular, la Figura 4.b muestra el proceso *one-pot* correspondiente al experimento N° 6 de Tabla 5. Este experimento se inició a 333 K y a 20 bar de presión de H₂ para no inhibir demasiado la velocidad de hidrogenación de ONA. Esto trajo aparejado un aumento del η^{NOL}^{MAX} a 83% y cuando se alcanzó un 90% de conversión de ONA, se redujo la presión de H₂ a 1

bar y se aumentó la temperatura a 363 K. Esto promovió la deshidratación del NOL acumulado sin favorecer la formación de ANO desde ENO, alcanzándose un η^{ENO}^{MAX} del 76,1%.

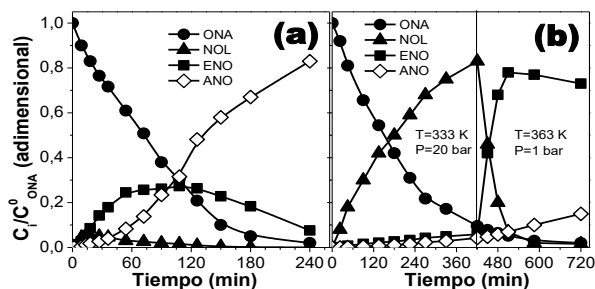


Figura 4. Procesos *one-pot* basados en el tándem hidrogenación-deshidratación con mezcla mecánica de Cu/SiO₂ [1 g] y HZSM5 [0,5 g]: (a) Exp N° 1; (b) Exp N° 6 [C⁰_{ONA}=0,16 M].

4. Conclusiones

El indeno, un intermediario valioso en Química Fina, se puede obtener con un rendimiento superior al 75% en fase líquida mediante un proceso *one-pot* basado en el tándem hidrogenación-deshidratación usando una mezcla mecánica de catalizadores Cu/SiO₂ y HZSM5 y partiendo desde 1-indanona. Este valor de rendimiento es el más elevado reportado para una síntesis eco-compatible de indeno en fase líquida a partir de materias primas alternativas a los cortes pesados del petróleo.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET, a la AN-PCyT y a la UNL por su apoyo financiero.

6. Referencias

- [1] N. Bertero, G. Bustos, C. Ferretti, C. Apeste-guía, A. Marchi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 213 (2015) 85.
- [2] L. Kahl, *US Patent* 1943078 (1934).
- [3] J. Bartek, R. Grasselli, *US Patent* 4143082 (1979).
- [4] P. Kuch, D. Herrington, *US Patent* 4255601 (1981).
- [5] N. Bertero, C. Apeste-guía, A. Marchi, *Catal. Today*, 172 (2011) 171.
- [6] D. Fogg, E. dos Santos, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 2365.
- [7] N. Bertero, C. Apeste-guía, A. Marchi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 349 (2008) 100.
- [8] N. Bertero, A. Trasarti, C. Apeste-guía, A. Marchi, *Appl. Catal. A: Gen.* 458 (2013) 28.

ESTUDIO IN SILICO-EXPERIMENTAL DE LA REDUCCIÓN POR TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO DE CETONAS α,β -INSATURADAS ACÍCLICAS SOBRE MgO

Cristián Ferretti^{a*}, Patricia Belelli^b, Silvia Fuente^b, Isabel Di Cosimo^a

^aGrupo de Investigaciones en Ciencias e Ingeniería Catalítica (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE (UNL-CONICET), Santiago del Estero 2654 (3000) Santa Fe, Argentina

^bGrupo de Materiales y Sistemas Catalíticos (GMSC), Dpto. de Física, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina.

*E-mail: cferretti@fiq.unl.edu.ar

Resumen

En este trabajo se estudió la adsorción de óxido de mesitilo y 2-propanol sobre MgO mediante simulaciones in silico basadas en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y espectroscopía infrarroja, con el objetivo de comprender las especies químicas superficiales involucradas en la reacción de reducción por transferencia de hidrógeno en fase gas. Los estudios in silico por DFT mostraron que los reactivos son quimisorbidos sobre sitios Mg^{2+} de pares $O^{2-}-Mg^{2+}$ superficiales del MgO, a distancias intermoleculares cercanas que permitirían la transferencia del hidrógeno del grupo hidroxilo del alcohol al grupo carbonilo de la cetona insaturada. El análisis de los espectros indicó que cuando los reactivos son adsorbidos formando una mezcla, los mismos son quimisorbidos competitivamente sobre la superficie del MgO. En todos los casos estudiados, las frecuencias vibracionales calculadas a partir de los cálculos teóricos mostraron una buena correlación con las frecuencias obtenidas experimentalmente.

Palabras clave: cetona α,β -insaturada, MgO, transferencia de hidrógeno, DFT, FTIR.

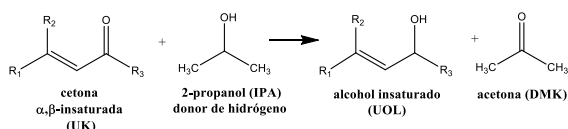
Abstract

In order to understand the surface chemical species involved in the reduction reaction by transfer of hydrogen in the gas phase, the adsorption of mesityl oxide and 2-propanol on MgO by simulations in silico based on density functional theory (DFT) and infrared spectroscopy were studied. The DFT calculations showed that the reactants are chemisorbed on Mg^{2+} sites of surface $O^{2-}-Mg^{2+}$ pairs of MgO, at close intermolecular distances that would allow hydrogen to be transferred from the hydroxyl group of the alcohol to the carbonyl group of the unsaturated ketone. Analysis of the spectra indicated that when the reactants are adsorbed into a mixture, they are competitively chemisorbed on the surface MgO. In all the cases studied, the vibrational frequencies calculated from the theoretical calculations showed a good correlation with the frequencies obtained experimentally.

Keywords: α,β -unsaturated ketone, MgO, hydrogen transfer, DFT, FTIR.

Introducción

Los alcoholes insaturados secundarios (UOL) son importantes compuestos orgánicos usados en la industria alimenticia, cosmética, farmacéutica y de las fragancias. La reducción por transferencia de hidrógeno (HTR), Esquema 1, es una interesante ruta alternativa para la síntesis catalítica de UOL por reducción asimétrica de cetonas α,β -insaturadas (UK). En esta reacción, la UK y la fuente de hidrógeno, que generalmente es un alcohol secundario, en presencia de un catalizador sólido con propiedades ácido-básicas reaccionan sin necesidad de incorporación de hidrógeno molecular [1]. En este trabajo se estudia en forma experimental y teórica la adsorción en fase gas de una cetona α,β -insaturada, el óxido de mesitilo (MO), y de 2-propanol (IPA) sobre MgO, con el objetivo de comprender las especies involucradas en la etapa de adsorción superficial, que darían lugar que se lleve a cabo la reacción de HTR.



Esquema 1. Síntesis de alcoholes insaturados (UOL) por reducción de transferencia de hidrógeno (HTR) de cetonas insaturadas con 2-propanol.

1. Modelado In-Silico y Estudio Experimental

Los cálculos in-silico se realizaron dentro del formalismo de DFT, utilizando el paquete comercial VASP [2]. La superficie MgO(100) fue construida con 108 átomos de Mg y O distribuidos en tres capas. Se utilizó una supercelda de (3×3) para evitar las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y se consideró una región de vacío de 14 Å para salvar la interacción de las moléculas adsorbidas con la repetición periódica de la superficie en dirección perpendicular. Se usó una malla de puntos k de $3 \times 3 \times 1$ de Monkhorst-Pack. Las geometrías del IPA y MO fueron completamente optimizadas junto a la primera capa de átomos de MgO. Las energías de adsorción (E_{ads}) se calcularon como la diferencia entre las energías de la molécula adsorbida sobre MgO y la superficie limpia más la molécula en fase gas.

El catalizador MgO fue preparado mediante la hidratación de MgO comercial. El $Mg(OH)_2$ resultante se descompuso y se estabilizó a 773 K por 18 h en N_2 para obtener el catalizador MgO. Las especies superficiales resultantes de la adsorción de IPA, MO y una mezcla de ambos reactivos fueron identificadas por espectroscopía infrarroja (FTIR) utilizando un espectrofotómetro Shimadzu FTIR-8101M y una celda con ventanas

de CaF_2 . Los adsorbatos fueron previamente desgasados in situ. El catalizador MgO fue pretratado en vacío a 773 K por 1 h y luego enfriado a temperatura ambiente. A continuación se registró el espectro del catalizador. Luego de la admisión de los adsorbatos a la celda a temperatura ambiente, los espectros fueron registrados secuencialmente durante 15 min. Posteriormente las muestras fueron evacuadas por 15 min a temperatura ambiente y el espectro resultante fue nuevamente registrado.

2. Resultados y discusión

2.1. Estudio in-silico de la adsorción de IPA, MO y sus correspondientes co-adsorciones sobre MgO

Inicialmente se evaluaron las adsorciones independientes de los reactivos. La molécula de IPA se adsorbe a través del grupo O-H sobre un par ácido-base $Mg_{5c}-O_{5c}$ de la superficie del MgO, Figura 1, formando dos enlaces: un enlace de 1.47 Å entre el H del enlace del grupo OH del alcohol y el ión O^{2-} superficial que dan origen a un puente de hidrógeno; y un enlace débil de 2.12 Å entre el O del grupo OH del alcohol y el ión Mg^{2+} de la superficie. Si bien el enlace O-H de la molécula de IPA se estiró (1.06 Å) respecto del valor de la molécula libre (0.98 Å), la adsorción es no disociativa y el valor de la E_{ads} es de -0.61 eV. Considerando que la molécula de MO presenta dos conformaciones posibles: *s-cis* donde los grupos C=C y C=O se ubican del mismo lado y *s-trans* donde ambos grupos se ubican opuestos, se evaluaron las adsorciones de ambos conformémeros, Figura 4. Para ambos conformémeros se observó que se adsorben en forma paralela a la superficie, en donde el grupo C=O interacciona con un sitio $Mg_{5c}-O_{5c}$ superficial. La distancia de interacción entre el átomo de O del grupo carbonilo y el ión Mg fueron del orden de ≈ 2.3 Å, mientras que la distancia entre el C del C=O y el ión O superficial fue de ≈ 2.6 Å, lo que demuestra que los átomos

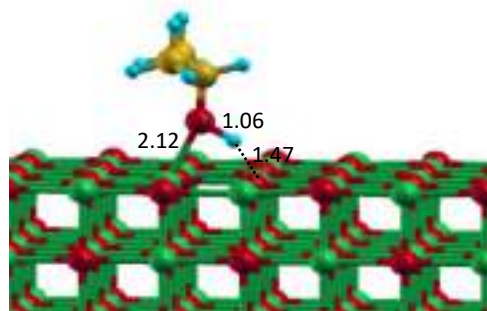


Figura 1. Geometría optimizada de IPA adsorbido sobre MgO(100). [Distancias en Å].

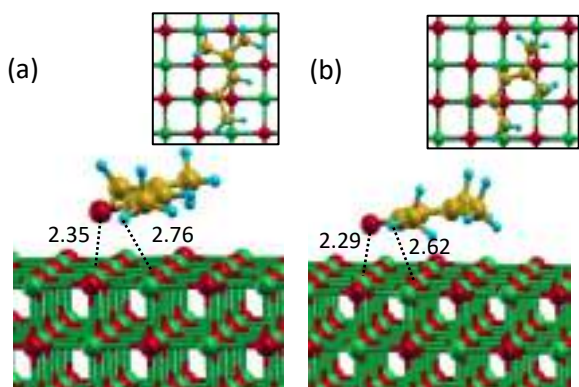


Figura 2. Geometrías optimizadas de: (a) *s-cis*-MO y (b) *s-trans*-MO adsorbidos sobre MgO(100). [Distancias en Å]

del grupo C=O interaccionan en forma lateral con los átomos del par $O^{2-}-Mg^{2+}$ superficial a través de dos enlaces tipo σ ($di-\sigma_{CO}$). En estas geometrías no se observó un cambio apreciable en la distancia de enlace C=O en relación a lo obtenido con respecto a la molécula libre (1.23 Å). Las E_{ads} para *s-cis*-MO y *s-trans*-MO fueron de -0.73 eV y -0.65 eV, respectivamente; siendo el isómero *s-cis* ligeramente más estable que el isómero *s-trans*. Por lo tanto, sería de esperar que exista una mayor proporción de *s-cis*-MO que de *s-trans*-MO sobre la superficie del MgO. Los valores de E_{ads} de las especies de IPA-MgO y MO-MgO son similares indicando, que ambas moléculas podrían ser adsorbidas indistintamente sobre la superficie del MgO. Posteriormente se estudiaron adsorciones simultáneas de las moléculas de IPA y *s-cis/s-trans*-MO sobre MgO, variando la posición entre ambas moléculas. Las geometrías de co-adsorción más estables entre los conformeros *s*-MO e IPA sobre MgO, se obtuvieron cuando la molécula de IPA se localizó en las cercanías del grupo C=O (Figura 2.a y 2.b), presentando energías de co-adsorción (E_{co-ads}) de -0.94 eV. En estas geometrías, la interacción de cada molécula con la superficie del MgO se produce de forma similar a la observada para las interacciones independientes, siendo las distancias de interacción IPA/MgO y MO/MgO de similar magnitud que las descritas previamente para las interacciones monomoleculares. En estas geometrías, independientemente del conformero del MO, la distancia entre el H del grupo OH del alcohol y el C del grupo C=O de la molécula de MO es de ≈ 2.9 Å. Esta distancia sería adecuada para que se produzca la transferencia de la especie hidruro del IPA al grupo carbonilo de MO, permitiendo que la reducción por transferencia de hidrógeno se realice sobre la superficie del MgO.

2.2. Estudio experimental por IR de la adsorción de IPA y MO sobre MgO

El espectro de FTIR obtenido luego de admitirse durante 15 min 40 Torr de IPA en la celda IR conteniendo el catalizador MgO previamente desgasado a 773 K, (Figura 3.a), presentó las bandas a 3710, 3653, 1630 cm^{-1} , y el hombro correspondiente a la banda presente entre 3530-3130 cm^{-1} sugiriendo la interacción del IPA a través de puentes de hidrógeno del IPA con grupos OH superficiales y con agua previamente presentes en el catalizador. Las bandas correspondientes al estiramiento del enlace O-H ($\nu(O-H)$), y la banda asignada al modo de torsión de dicho enlace ($\delta(O-H)$) presente en el espectro IR a 1253 cm^{-1} indicarían que el IPA se encuentra quimisorbido sobre la superficie del MgO. Las bandas presentes a 3005, 2958 and 2906 cm^{-1} asignadas a las vibraciones correspondientes a $\nu(C-H)_a$, $\nu(C-H)_s$ y $\nu(C-H)$, aparecen junto con las bandas a 1462, 1375, 1342, 1169 and 1135 cm^{-1} , características de especies 2-isopropóxidos unidas a sitios Mg^{2+} .

Estos resultados indican que en las condiciones experimentales existen sobre la superficie del MgO dos tipos de especies adsorbidas asociadas al IPA: IPA molecularmente adsorbido y especies 2-isopropóxido unidos a cationes Mg^{2+} superficiales. Luego de evacuar durante 15 min el exceso de IPA, en el espectro IR obtenido (Figura 3.b) se observó la reducción de la intensidad de las bandas a 3750-3600 cm^{-1} y la desaparición del hombro correspondiente a la región 3530-3130 cm^{-1} . Esto indica que las especies de IPA molecularmente adsorbido sobre el MgO fueron mayoritariamente desorbidas. La banda de $\nu(O-H)$ a 3510 cm^{-1} indica que el IPA se encuentra quimisorbido sobre el catalizador. El espectro IR de las especies adsorbidas presenta bandas correspondientes a especies 2-isopropóxido coordinados a sitios ácidos de Lewis Mg^{2+} . Las principales bandas presentes a 3010, 2965, 2903 y 2871 cm^{-1} asignadas a las vibraciones de $\nu(C-H)_a$, $\nu(C-H)_s$, $2\delta(C-H)_a$ y $\nu(C-H)$, junto con las bandas a 1475, 1385, 1375, 1169 y 1135 cm^{-1} características de los modos de vibración de $\delta(C-H)_a$, $\delta(C-H)_s$, $\nu(C-C)$, $\nu(C-O)$ y $\rho(C-H_3)$, respectivamente, indican la formación de especies superficiales isopropóxido. La desaparición de las bandas características a 1260-1240 cm^{-1} correspondientes a $\delta(C-H)$ y $\delta(O-H)$ que se encontraban presentes previamente a la evaluación del IPA, confirman que los grupos isopropóxido son las especies mayoritariamente presentes en la superficie del catalizador.

De igual manera que como realizó con IPA, se procedió con MO. A la celda conteniendo el catalizador MgO previamente desgado a 773 K, se le admitió 10 Torr de MO y se registraron los

espectros durante el proceso de adsorción durante 15 min. El espectro (Figura 3.c) presentó una banda a 3757 cm^{-1} , y el hombro correspondiente a $3730\text{--}3360\text{ cm}^{-1}$ indicando la existencia de puentes de hidrógeno entre el oxígeno carbonílico del MO con grupos OH superficiales y con agua previamente presentes en el catalizador. Las bandas a 2983 , 2966 , 2941 and 2890 cm^{-1} asignadas a las vibraciones correspondientes a $\nu(\text{C-H})_a$, $\nu(\text{C-H})_s$ y $\nu(\text{C-H})$, y las bandas a 1552 , 1430 , 1383 y 1362 cm^{-1} correspondientes a $\delta(\text{C-H})_a$ y $\delta(\text{C-H})_s$, presentan mayor intensidad y un corrimiento hacia mayores frecuencias en comparación a las asignaciones observadas para MO en fase gas, indicando quimisorción de MO a la superficie del MgO. Se observan dos bandas en la región del estiramiento del grupo C=O, 1715 y 1697 cm^{-1} , asignadas a C=O quimisorbido sobre grupos OH superficiales y a la interacción del grupo C=O con cationes Mg^{2+} superficiales (sitios ácidos de Lewis), respectivamente. Además, se presentan dos bandas a 1639 y 1628 cm^{-1} correspondientes a los modos de estiramiento del enlace C=C fundamentalmente debido a la interacción de dichos enlaces sobre Mg^{2+} superficiales. La banda correspondiente a 1628 cm^{-1} presenta un nivel de intensidad y una posición similar a la asignación $\nu(\text{C=C})$ observada para MO en fase gas, sugiriendo que la interacción entre el enlace C=C y los cationes Mg^{2+} superficiales sería débil. Las bandas presentes a 3090 (débil) y 1582 cm^{-1} son asignadas a la forma enólica del MO, en especial a los modos de estiramiento de los enlaces $=\text{CH}_2$ y $\text{C}^{\equiv}\text{C}^{\equiv}\text{O}^-$, respectivamente, en los cuales la especie enólica del MO se coordina sobre un par $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$. Además se presentan las bandas correspondientes al estiramiento de los enlaces C-C ($\nu(\text{C-C})$), a 1218 cm^{-1} y 1166 cm^{-1} ; y al balanceo de los enlaces C-H₃ ($\rho(\text{C-H}_3)$), a 1070 cm^{-1} . Luego de evacuar la celda durante 15 min, Figura 3.d, el espectro presentó la reducción de la intensidad de las bandas fundamentalmente en la región $1750\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Las bandas correspondientes a los estiramientos de los grupos OH ($\nu(\text{O-H})$; $3750\text{--}3360\text{ cm}^{-1}$) presentaron reducción en su intensidad, indicando que aún luego de la evacuación del exceso de MO, el MO permanece interaccionando a través del grupo C=O con los grupos OH superficiales. El mismo efecto se observó con las bandas correspondientes a las asignaciones de $\nu(\text{C-H})_a$, $\nu(\text{C-H})_s$ y $\nu(\text{C-H})$.

La banda presente a 3090 cm^{-1} correspondiente a $\nu(=\text{CH}_2)$ de la especie enólica de MO, mientras que la banda a 3008 cm^{-1} es asignada al estiramiento del enlace $=\text{CH}$ ($\nu(=\text{CH})$). En la región correspondiente al estiramiento del grupo C=O, se

presentan fundamentalmente tres bandas, una a 1710 cm^{-1} asignada a C=O quimisorbido sobre grupos OH superficiales; y otras dos a 1686 y 1676 cm^{-1} correspondientes a la interacción del grupo C=O con cationes Mg^{2+} superficiales. En la región correspondiente al estiramiento del enlace C=C, se presenta una banda principal a 1625 cm^{-1} correspondiente la interacción de dichos enlaces sobre sitios Lewis Mg^{2+} superficiales. Se presenta una intensa banda a 1580 cm^{-1} perteneciente a la coordinación de la especie enólica $\text{C}^{\equiv}\text{C}^{\equiv}\text{O}^-$ sobre un par $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$ superficial. Las demás bandas observadas son a $1510\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$ corresponden a $\delta(\text{C-H}_3)$ asimétricos y simétricos, mientras que la banda a 1369 cm^{-1} corresponde a $\rho(\text{C-H}_3)$. Las bandas correspondientes a las asignaciones de las interacciones de los grupos C=O y C=C fueron de menor intensidad, indicando que con la evacuación del sistema dichas especies fácilmente desorben de la superficie del catalizador. Sin embargo, luego de la evacuación, las asignaciones correspondientes a las especies MO en forma enólica que interaccionan con el MgO permanecieron sin cambios apreciables en sus intensidades, demostrando que las mismas presentan una mayor interacción superficial que las especies no enólicas.

Para evaluar la coadsorción de los reactivos IPA y MO sobre MgO, el MgO contenido en la celda previamente tratado a en vacío a 773 K fue expuesto durante 15 min a una mezcla de IPA y MO (IPA/MO=5). Esta relación de reactivos fue utilizada teniendo en cuentas las condiciones experimentales en las cuales se produce la reacción

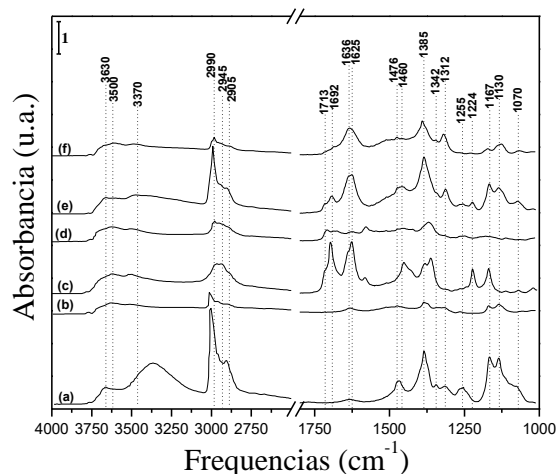


Figura 3. Espectros FTIR: a) adsorción de 40 Torr de IPA sobre MgO; b) posterior evacuación del IPA; c) adsorción de 10 Torr de MO sobre MgO; d) posterior evacuación del MO; e) adsorción mezcla IPA-MO en fase vapor (27 Torr) admitida sobre MgO; f) posterior evacuación.

RTH. El espectro resultante luego de 15 min de adsorción (Figura 3.e) presentó en la región del estiramiento de los grupos OH ($3780-3200\text{ cm}^{-1}$), un incremento en la intensidad de todas las bandas con el tiempo. En la región de estiramiento de los enlaces C-H, se observa un pico agudo a 2990 cm^{-1} junto con dos picos de menor intensidad a 2945 y 2905 cm^{-1} , cuyas bandas corresponderían a los $\nu(\text{C-H})_a$, $\nu(\text{C-H})_s$ y $\nu(\text{C-H})$ de las moléculas de IPA y MO presentes en la superficie del catalizador. La intensidad de estas bandas fue constante durante el tiempo de registro, lo cual indicaría que la superficie del MgO estaría cubierta por moléculas de MO e IPA. En la región correspondiente al estiramiento del grupo C=O se presentan dos bandas características de la interacción de moléculas de MO sobre MgO, cuyas intensidades se mantienen constantes en el tiempo. Una a 1713 cm^{-1} correspondiente a grupos C=O quimisorbidos sobre grupo OH superficiales, y otra a 1692 cm^{-1} asignada a la interacción de los grupos carbonilos sobre sitios Mg^{2+} . Además, en la región de $\nu(\text{C}=\text{C})$ se presentan bandas a 1636 y 1625 cm^{-1} asignadas a la interacción del grupo C=C sobre sitios Lewis Mg^{2+} , los cuales incrementan en intensidad con el tiempo. Estas bandas son de mayor intensidad que las correspondientes a las bandas presentes en la región del $\nu(\text{C}=\text{O})$. La ausencia de la banda a 1580 cm^{-1} indicaría que no existe interacción superficial del catalizador con la forma enólica de la molécula de MO. Las bandas presentes entre $1500-1000\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las asignaciones de $\delta(\text{C-H})_a$, $\delta(\text{C-H})_s$, $\nu(\text{C-H})$, $\gamma(\text{C-H})_3$, $\rho(\text{C-H})_3$ de las moléculas de MO e IPA, las cuales presentan mayor intensidad con el tiempo de admisión de la mezcla IPA-MO, excepto para el caso de las asignaciones de $\nu(\text{C-C})$ a 1167 cm^{-1} y $\nu(\text{C-O})$ a 1224 cm^{-1} . Igualmente, para todas las asignaciones se observa un corrimiento hacia mayores frecuencias en comparación a las asignaciones correspondientes para las moléculas en fase gas, indicando que la mayor proporción de las moléculas se encuentran quimisorbidas sobre la superficie del MgO. Luego de evacuar la celda, Figura 3.f, se observó la reducción de intensidad de todas las asignaciones. Sin embargo, el cambio fundamental observado es la desaparición de las bandas asignadas a la adsorción del grupo carbonilo sobre sitios Mg^{2+} ($\nu(\text{C}=\text{O})$), lo que indicaría que bajo las condiciones del ensayo se produciría la reducción de enlace C=O. Además, se observó una sustancial reducción de las bandas correspondientes a las asignaciones de $\delta(\text{C-H})_3$ ($1480-1450\text{ cm}^{-1}$), $\delta(\text{C-H})$ y $\delta(\text{O-H})$ ($1255-1224\text{ cm}^{-1}$), acompañada del ensanchamiento de la banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{C})$, lo que reflejaría que las

especies IPA y MO adsorbidas sobre la superficie del MgO se convertirían en otras especies. Estos resultados sugieren, contrariamente a lo que se ha descrito anteriormente para la adsorción independiente de los reactivos, que cuando una mezcla de MO e IPA se adsorbe sobre MgO, tanto el alcohol como la cetona insaturada compiten por los sitios Mg^{2+} superficiales, forzando a que tanto el alcohol como la cetona se fisorbaban sobre los sitios Mg^{2+} de tal manera que conduciría a la transferencia de H de la especie alcohol a la cetona para formar el correspondiente alcohol insaturado (UOL).

2.3. Evaluación teórica de las frecuencias IR correspondientes a las especies adsorciones de los reactivos sobre MgO

Se analizaron teóricamente las frecuencias de vibración de los reactivos en sus geometrías más estables y se compararon con los resultados experimentales presentados. La correlación del espectro experimental IR del IPA en fase gas (Figura 3.a) y las frecuencias de vibración calculadas de la molécula fue total. El estiramiento del grupo OH fue obtenido a 3670 cm^{-1} , en muy buen acuerdo con el espectro experimental. Al adsorbe el IPA sobre el óxido se observaron muchas similitudes y algunas diferencias entre los datos experimentales y las frecuencias teóricas. Las coincidencias corresponden a las bandas entre 2996 cm^{-1} hasta 2864 cm^{-1} asociadas a los estiramientos de los enlaces C-H₃ (simétrico y antisimétrico) y C-H, así como también las deformaciones de estos enlaces desde 1446 cm^{-1} hasta 1310 cm^{-1} . La banda 1384 cm^{-1} se asocia con el valor teórico en 1360 cm^{-1} para los estiramientos de los enlaces C-C. También las bandas en 1158 cm^{-1} y 1138 cm^{-1} corresponden a los estiramientos de los enlaces C-O y C-C. Existe una diferencia entre los datos experimentales y teóricos; el estiramiento O-H no aparece en el espectro experimental y teóricamente se obtuvo en 2340 cm^{-1} . Además, el pico a 1253 cm^{-1} relacionado con las deformaciones de los enlaces C-H y O-H, aparece teóricamente a menor frecuencia (1180 cm^{-1}). Las frecuencias de vibración de los enlaces involucrados en la interacción del IPA con MgO(100) conseguidos con DFT son menores que los encontrados experimentalmente. Se pudo corroborar que este hecho no corresponde únicamente a la corrección de van der Waals.

El espectro experimental del MO en fase gas fue posible asociarlo con las frecuencias de vibración teóricas para los isómeros *cis/trans*-MO (Figura 2c). La única diferencia se encontró en las vibraciones de los enlaces C=O y C=C del MO, porque se obtuvo un desplazamiento de 40 cm^{-1}

hacia menores frecuencias. Sin aplicar dispersión al cálculo dio el mismo resultado. El MO al adsorberse sobre el óxido también mostró correlación entre los espectros experimentales y los datos teóricos, excepto en las bandas asociadas a los estiramientos del grupo C=O y C=C. Estas bandas aparecen en el espectro a 1690 y 1621 cm^{-1} , mientras que los cálculos indican que estas vibraciones aparecen en 1627 y 1564 cm^{-1} . Parte de este corrimiento se asocia al ya observado para el MO en fase gas y otra parte por aplicar corrección de van der Waals a nuestros resultados. Es importante aclarar que sin esta corrección el MO no se adsorbe favorablemente sobre la terraza MgO(100). A pesar de esta diferencia se concluyó que el MO se adsorbe paralelamente a la superficie del óxido.

Los resultados teóricos de las co-adsorciones IPA-MO se compararon con los espectros obtenidos en la Figura 3e. La región en $\sim 3050\text{-}2860 \text{ cm}^{-1}$ es asociada al estiramiento de los enlaces C-H de los adsorbatos. La forma de esta banda es similar a la de IPA adsorbido, con una cierta loma sobre las frecuencias intermedias asociadas también al MO. Entre 1720-1600 cm^{-1} aparecen las bandas exclusivas de la interacción del MO con el MgO, debidas al estiramiento de los dobles enlaces C=C y C=O, cuyos picos más relevantes son 1692 cm^{-1} y 1625 cm^{-1} . Nuevamente, los valores teóricos muestran estas bandas desplazadas hacia menores frecuencias (1617 y 1560 cm^{-1} , respectivamente). En estos casos el corrimiento es mayor que en los casos anteriores ($\sim 70 \text{ cm}^{-1}$). El cálculo sin corrección de van der Waals sólo desplaza las bandas $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$. Los máximos en $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$, 1385 cm^{-1} y 1312 cm^{-1} pueden correlacionarse con las deformaciones de los enlaces C-H de los grupos metilos de ambas moléculas. La banda en 1342 cm^{-1} sería asignada al C-H del IPA, que para las tres situaciones de co-adsorción IPA-MO estudiadas teóricamente aparece con un valor promedio de 1338 cm^{-1} . La pequeña loma en 1255 cm^{-1} que se atribuye a las deformaciones de los enlaces C-H y O-H, es obtenida teóricamente a menor frecuencia de vibración (1177 cm^{-1}), como fue mencionado para IPA adsorbido. La banda experimental en 1167 cm^{-1} se correlaciona con el valor promedio en $\sim 1154 \text{ cm}^{-1}$ asociada al estiramiento del enlace C-O en IPA. Por último, 1130 y 1070 cm^{-1} son asignadas al estiramiento y deformación de los enlaces C-O y O-H, respectivamente.

En términos generales, la correlación entre las frecuencias observadas en de los espectros experimentales FTIR de las especies adsorbidas y las frecuencias de vibración calculadas fue total. Esto nos permitió concluir que existe una fuerte

correlación entre el análisis de las frecuencias experimentales y los fenómenos moleculares estimados por los cálculos teóricos.

3. Conclusiones

Los resultados teóricos y experimentales demuestran que cuando una mezcla gaseosa formada por óxido de mesitilo y 2-propanol es adsorbida sobre el catalizador MgO, ambos reactivos quimisorben competitivamente sobre sitios Mg^{2+} de pares $\text{O}^{2-}\text{-Mg}^{2+}$ superficiales MgO. Las distancias intermoleculares relativamente cercanas entre las moléculas de los reactivos fisisorbidos sobre el MgO, favorecerían la transferencia de hidrógeno del grupo hidroxilo del alcohol al grupo carbonílico de la cetona insaturada, dando origen la formación del alcohol insaturado y acetona.

4. Referencias

- [1] F. Braun, J.I. Di Cosimo, *Catal. Today* 116 (2006) 206-215.
- [2] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251-14268.

INFLUENCIA DE LA RELACIÓN Rh/Sn EN CATALIZADORES DE Rh-Sn-B/Al₂O₃ PARA LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDO OLEICO

Cristhian Fonseca Benítez, María A. Sánchez, Francisco Passamonti, Viviana Benítez, Carlos L. Pieck, Vanina Mazziari*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) (FIQ-unl, CONICET) Santa Fe, Argentina

**E-mail: vmazzier@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

En este trabajo se estudia la influencia de la carga de estaño en catalizadores Rh-Sn-B/Al₂O₃ con contenido fijo de rodio, en la reacción de hidrogenación selectiva del ácido oleico a alcohol oleico. La superficie específica de los catalizadores fue determinada por el método BET, el estado de la fase metálica por Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS). Asimismo, la actividad de la función metálica se evaluó con la reacción de Deshidrogenación de Ciclohexano (DCH). Se encontró que hay una interacción entre Sn y Rh dado que los perfiles de TPR y DCH se modifican por el agregado del Sn. Además, los resultados de XPS evidencian que el Sn modifica la cantidad de Rh superficial y su reducibilidad. La hidrogenación selectiva del ácido oleico mostró que la máxima selectividad a alcohol oleico (74%) se obtiene con el catalizador Rh(1%)-Sn(4%)-B/Al₂O₃. Esto se debe a que el agregado de Sn limita la velocidad de hidrogenación del Rh conduciendo a la formación de alcohol oleico. Si el contenido de Sn es bajo, se obtiene alta selectividad al producto final de reacción (alcohol estearílico) debido a la hidrogenación del enlace C=C y del grupo C=O.

Palabras clave: Hidrogenación selectiva, ácido oleico, catalizadores bimetálicos, rodio, alcohol oleico.

Abstract

In this work, the influence of tin loading on Rh-Sn-B/Al₂O₃ catalysts, with a fixed Rh content, in the selective hydrogenation reaction of oleic acid to oleyl alcohol is studied. The specific surface area of the catalysts was characterized by the BET method, the state of the metallic phase by temperature programmed reduction (TPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The dehydrogenation reaction of cyclohexane (DCH) was also used to evaluate the activity of the metal function. It was found that Sn and Rh have an interaction, since the DCH and TPR profiles are modified by addition of Sn. Moreover, XPS experiences showed that Sn modifies the amount of Rh on the surface and its reduction. The results of selective hydrogenation of oleic acid exhibit the maximum selectivity to oleyl alcohol (74%) with the catalyst Rh(1%)-Sn(4%)-B/Al₂O₃. This might be explained because the addition of Sn limits the hydrogenation rate of Rh, leading to the formation of oleyl alcohol. At low Sn content, high selectivity to the final product of the reaction (stearyl alcohol) is obtained due to the hydrogenation of the C=C bond and C=O group.

Keywords: Selective hydrogenation, oleic acid, bimetallic catalysts, Rhodium, oleyl alcohol.

1. Introducción

Los productos oleoquímicos son aquellos derivados de grasas vegetales y animales, análogos a los productos petroquímicos, derivados del petróleo [1]. A diferencia de estos últimos, que presentan numerosos interrogantes en cuanto a su disponibilidad, los productos provenientes de la industria oleoquímica son renovables, se disponen en cantidades suficientes [2] y presentan numerosos usos en diferentes sectores industriales (biocarburantes, biodisolventes, biolubricantes). La industria oleoquímica utiliza los subproductos o productos de desecho de la industria alimenticia que no son adecuados para el consumo humano, ampliando su ciclo de aprovechamiento. Dentro de los oleoquímicos más comunes se encuentran los ácidos grasos, alcoholes grasos, ésteres de metilo y la glicerina.

La importancia de los alcoholes grasos se debe a la gran cantidad de reacciones en las que el grupo hidroxilo puede participar; su principal uso es como intermediarios en varios procesos [3]. Para obtener los alcoholes grasos a partir de sus precursores, es necesario emplear procesos químicos que transformen las materias primas disponibles. Sin embargo, en muchas ocasiones el proceso de transformación de ácidos grasos a alcoholes grasos representa un gran desafío. De acuerdo a esto, el proceso de hidrogenación selectiva de compuestos oxigenados con enlaces olefínicos presentes en la cadena carbonada (como el ácido oleico), requieren de sistemas catalíticos que brinden las condiciones de reacción adecuadas dado que es necesario que se hidrogene el grupo funcional oxigenado, y no la insaturación, es decir que la reacción se dé de manera selectiva [4].



Figura 1. Esquema de hidrogenación del Ácido Oleico

La hidrogenación selectiva del grupo carbonilo de un ácido graso o un éster insaturado para producir el correspondiente alcohol olefínico, se favorece con un catalizador bimetálico conformado por un metal noble (Rh, Ru, Pt, Pd) y con un metal de transición como promotor (generalmente Sn, Ge, Fe, etc.) [5-7]. Además, el método de preparación del catalizador es un factor determinante en las características que posea. En

este sentido, de acuerdo a lo reportado en bibliografía hasta el momento sobre catalizadores bimetálicos de Ru-Sn, se determinó que el tratamiento con borohidruro de sodio para la reducción de la fase activa, generaba un efecto positivo en la selectividad hacia alcohol oleico (cis-9-octadecen-1-ol) en contraste a los catalizadores que no habían sido tratados con esta sal [7].

En este trabajo se presenta un análisis de la influencia del estaño como promotor en catalizadores bimetálicos Rh-Sn-B/Al₂O₃ para la reacción de hidrogenación selectiva de ácido oleico a alcohol oleico.

2. Experimental

2.1 Preparación de los catalizadores:

Se utilizó γ -Al₂O₃ como soporte (Cyanamid Ketjen CK-300; volumen de poro = 0.5 cm³g⁻¹; Sg (BET) = 180 m²g⁻¹; dp= 35-80 mesh). Los catalizadores se prepararon usando el método de co-impregnación en exceso de solución. Se utilizaron como precursores soluciones acuosas de RhCl₃ y SnCl₂·2H₂O. El soporte fue primeramente impregnado con las soluciones precursoras para obtener, por un lado, el catalizador monometálico de Rh(1%), y por otro, los bimetálicos Rh(1%)-Sn(2%) y Rh(1%)-Sn(4%) dejándose en reposo por 12 h. Después de la etapa de impregnación, los precursores metálicos se redujeron con una solución acuosa de borohidruro de sodio. Luego, los sólidos se filtraron, se lavaron con agua destilada (hasta pH=7), y se secaron a 100°C durante 4 h. Por último, los catalizadores fueron activados por reducción en flujo de H₂ a 300°C durante 2 h, e inmediatamente después fueron enfriados en flujo de nitrógeno hasta temperatura ambiente.

2.2 Caracterización y evaluación de catalizadores:

Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP/AES): El contenido de la fase metálica (Rh, Sn, B) de los catalizadores se determinó por esta técnica. El equipo utilizado fue un ARL modelo 3410.

Superficie específica (BET): La superficie específica de los todos los sólidos fueron determinadas a -196°C en un equipo automático Micromeritics ASAP-2000. Fue utilizado el método BET [8] en el rango de 0.05 < P/P₀ < 0.27.

Reducción a Temperatura Programada (TPR): Los análisis se realizaron en un equipo provisto con un detector de conductividad térmica. La reducción se realizó desde temperatura ambiente

hasta 700°C a una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹, en una corriente gaseosa de 5.0% de H₂ en Ar. Previamente la muestra se calcinó a 400°C (10°C min⁻¹, 1 h).

Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS): Se utilizó un equipo Multitechnique System (SPECS) provisto de una fuente de rayos X dual de Mg/Al y un analizador semiesférico PHOIBOS 150 que opera en modo fijo (FAT). Los espectros fueron obtenidos con energía de paso de 30 eV, la fuente de rayos X Mg K α fue operada a 200 vatios y 12 kV. La presión de trabajo en el analizador de la cámara fue inferior a 5,9·10⁻⁷ Pa. Los análisis XPS se efectuaron en los sólidos después realizar un pretratamiento con una corriente de hidrógeno/argón a 400 °C en la cámara de reacción del espectrómetro. Las regiones espectrales correspondientes a C 1s, Sn 3d, Rh 3d, Cl 2p, B 1s se registraron para cada muestra. El tratamiento de los datos se realizó con el programa Casa XPS (Casa Software Ltd., UK).

Deshidrogenación de ciclohexano: El catalizador (50 mg) fue cargado en un reactor de vidrio de lecho fijo. Se activó el mismo por flujo de H₂ a 500°C (36 ml min⁻¹, 1 h). La reacción se realizó a 300°C, a presión atmosférica y con una relación molar H₂/CH=30. Los productos se analizaron por cromatografía gaseosa en línea (Thermo Scientific Trace 1300, columna capilar Phenomenex ZB-5, detector FID), mediante muestreos periódicos cada 6 min durante un tiempo de 1 h.

Hidrogenación de ácido oleico: Las experiencias se realizaron en un reactor Parr (280 cm³ de capacidad). La temperatura de reacción fue de 270°C, la presión fue de 50 atm y la velocidad de agitación en 800 rpm. Se cargó 1 g de catalizador, un volumen de diluyente inerte (n-dodecano) de 80 cm³ y 5 cm³ de ácido oleico (90% de pureza, Merck). Los productos de la reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa (Shimadzu GC-2014, columna Phenomenex FFAP). La identificación de los productos de reacción fue hecha por GC/MS (EI) usando un equipo Shimadzu QP-5000 GC/MS equipado con una fuente de impacto electrónico a 260°C, operando con una corriente de emisión de 0.7 mA y una energía de 70 eV. La columna cromatográfica fue la misma usada para los análisis cuantitativos.

3. Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra los resultados del contenido metálico y B determinados por ICP-OES y superficie específica (BET) de los catalizadores. Los porcentajes de Rh y Sn encontrados están

muy próximos a los esperados teóricamente, por lo tanto, se puede decir que durante la preparación no hubo pérdidas de material activo por lixiviación durante los lavados, ni durante el acondicionamiento de los catalizadores para la reacción. También, se observa que la superficie específica no es afectada por la carga de los metales.

Tabla 1. Determinación del contenido de Rh, Sn y B por ICP/AES. Resultados de área BET.

| Catalizador | Rh (%) | Sn (%) | B (%) | BET (m ² /g) |
|-------------|--------|--------|-------|-------------------------|
| Rh | 1.03 | 0.00 | 0.62 | 179 |
| RhSn2 | 1.05 | 1.90 | 0.58 | 181 |
| RhSn4 | 1.10 | 3.95 | 0.36 | 181 |

La Figura 2 muestra los perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos de Rh y Sn, y los bimetálicos de Rh-Sn. En el perfil del catalizador monometálico de Rh aparece una señal de reducción alrededor de los 90°C correspondiente a la reducción de óxidos de rodio (Rh₂O₃) [9].

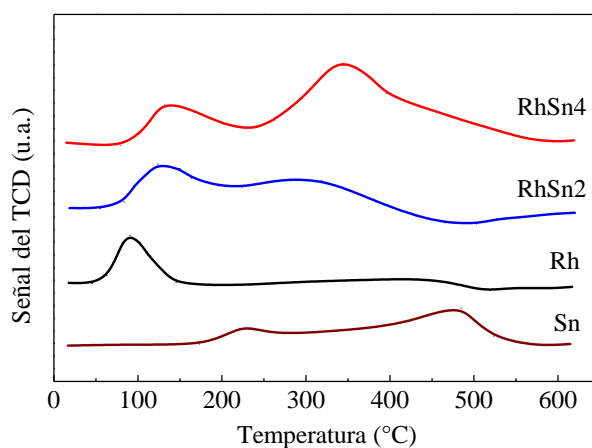


Figura 2. Perfiles de TPR para catalizadores Rh, Rh-Sn y Sn soportados en Al₂O₃.

Por su parte, el catalizador monometálico de Sn presenta una banda ancha de reducción que comienza a los 150°C y finaliza a los 550°C, evidenciándose dos zonas de reducción, una en el rango de 200-300°C y otra entre los 380-520°C. Esto indica una interacción heterogénea entre el óxido de Sn y la alúmina [10]. En los catalizadores bimetálicos, el pico correspondiente a la reducción de óxidos de rodio se desplaza ligeramente a mayores temperaturas, esto podría deberse a una interacción entre el Rh y el Sn que impide o retarda la reducción del Rh. Asimismo, se evidencia que a medida que aumenta la carga de Sn, se incrementa la señal en la zona de reducción entre 200-500°C, la cual se atribuye a la reducción de Sn segregado de la fase de Rh.

Esto muestra que parte del Sn se depositaría interactuando con el Rh y otra parte quedaría segregada sobre la alúmina [11-12].

La Figura 3 presenta los resultados de XPS del Rh en las regiones correspondientes a los desdoblamientos $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$. El pico $3d_{5/2}$ a 307.3 eV se atribuye a Rh^0 y la señal a 309.3 eV se asigna a Rh^{+3} [13-14].

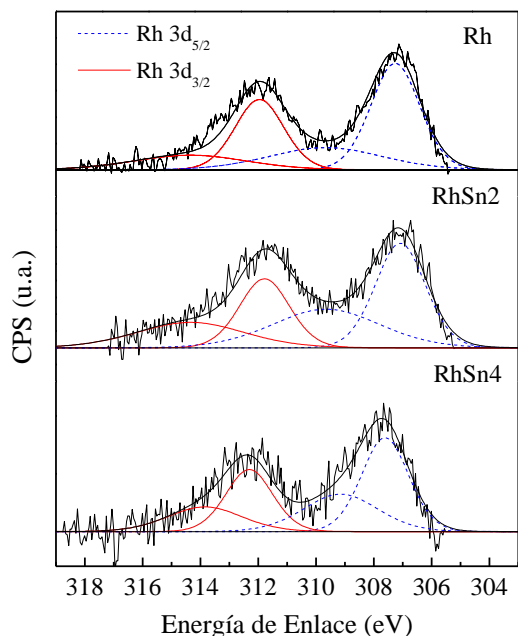


Figura 3. Espectro XPS de los catalizadores en el rango de energía del Rh $3d_{3/2}$ y Rh $3d_{5/2}$.

La Tabla 2 presenta las relaciones atómicas superficiales de Rh/Al y Rh^0 /Al determinadas por XPS y la relación Rh/Al (bulk) determinada por ICP. Los resultados muestran un enriquecimiento superficial de Rh tanto en el catalizador monometálico como en el bimetalico debido a que la relación Rh/Al obtenida por esta técnica es mayor que la relación másica. Del mismo modo puede observarse que los contenidos superficiales de Rh^{+3} y Rh^0 disminuyen con el incremento de la carga de Sn en los catalizadores bimetalicos.

Tabla 2. XPS de especies de Rh $3d_{5/2}$

| Catalizador | Rh/Al (XPS) | Rh^0 /Al (XPS) | Rh/Al (bulk) |
|-------------|-------------|------------------|--------------|
| Rh | 0.042 | 0.026 | 0.0052 |
| RhSn2 | 0.030 | 0.021 | 0.0054 |
| RhSn4 | 0.016 | 0.010 | 0.0057 |

La Figura 4 muestra el espectro XPS del Sn en los catalizadores bimetalicos en la región $3d_{5/2}$. Dada la proximidad de los picos de Sn^{2+} y Sn^{4+} no puede determinarse el estado de oxidación del Sn. Sin embargo, Pouilloux y colaboradores [15] separan el pico por deconvolución entre 485.4 y 486.7 eV en dos señales, denominándolas SnO_x y

SnO_y , con $0 < x < y$. Además, reportan que las especies de SnO_x son las que intervienen en la reacción de hidrogenación selectiva. Es interesante analizar la variación de la fracción de SnO_x y SnO_y con el aumento del contenido de Sn. Los resultados de la Tabla 3 muestran que el catalizador RhSn4 contiene la máxima proporción de SnO_x (0.78%) (Figura 4).

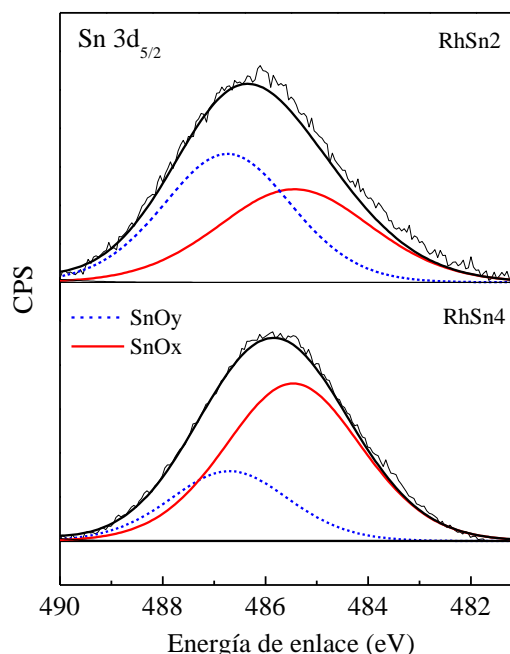


Figura 4. Espectro XPS de los catalizadores bimetalicos en el rango de energía del Sn $3d_{5/2}$.

En la Tabla 3 se presentan las relaciones atómicas superficiales (%) Sn/Al y la proporción de los óxidos de estaño SnO_x y SnO_y obtenidos por XPS y la relación Sn/Al (bulk) determinada por ICP.

Tabla 3. XPS de especies de Sn $3d_{5/2}$

| Catalizador | Sn/Al (XPS) | Sn/Al (bulk) | SnO_x (%) | SnO_y (%) |
|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| Rh | - | - | - | - |
| RhSn2 | 0.016 | 0.0084 | 0.46 | 0.54 |
| RhSn4 | 0.035 | 0.0179 | 0.78 | 0.21 |

Se puede evidenciar que a medida que aumenta el contenido de Sn, la relación superficial de Sn obtenida por XPS aumenta como era esperable. Además, comparando los valores obtenidos por XPS y bulk se concluye que existe un enriquecimiento superficial de Sn. También en la Tabla 3 se observa que a altas concentraciones de Sn, se obtiene una mayor proporción de SnO_x .

La Figura 5 presenta los resultados de conversión obtenidos en la reacción de DCH en función del porcentaje en peso de Sn de los

catalizadores. La velocidad de reacción de deshidrogenación del ciclohexano a benceno es proporcional al número de átomos metálicos superficiales activos e independiente de la estructura del catalizador [16]. Experiencias adicionales usando el catalizador monometálico de Sn, mostraron que no tiene actividad en esta reacción. Se puede concluir que la capacidad deshidrogenante de estos catalizadores disminuye con el agregado de Sn, lo cual se puede atribuir a un efecto electrónico o geométrico del Sn. De acuerdo a estudios previos, se ha demostrado que el efecto electrónico influye más que el efecto geométrico en este tipo de catalizadores [17].

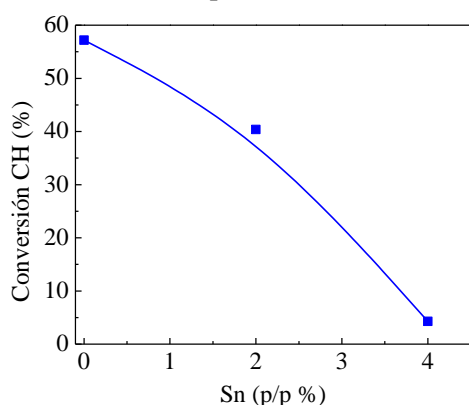


Figura 5. Conversión de Ciclohexano en función del porcentaje de Sn.

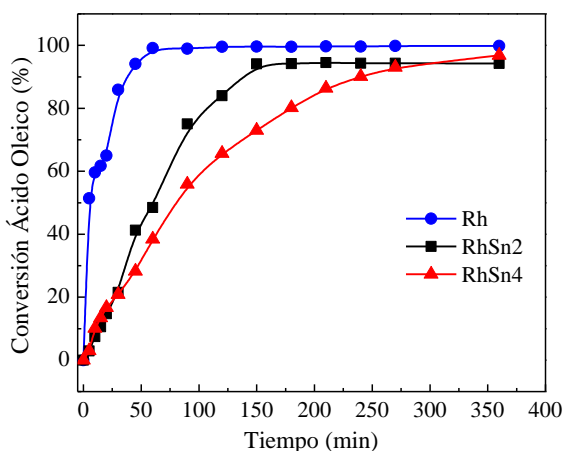


Figura 6. Conversión de ácido oleico en función del tiempo de reacción.

La Figura 6 muestra los valores de conversión de ácido oleico en función del tiempo de reacción. Tal como se esperaba, la conversión aumenta con el tiempo de reacción en todos los catalizadores, obteniéndose valores similares después de transcurridos los 250 min de reacción. A tiempos menores de reacción, los catalizadores con menor carga de Sn son más activos. Se observa que el catalizador que presenta la menor actividad deshidrogenante es el que posee la menor actividad en hidrogenación de ácido oleico

en los primeros minutos de reacción. Este resultado puede ser explicado debido al bloqueo de los átomos de metal activo (Rh) por el metal inactivo (Sn) [18].

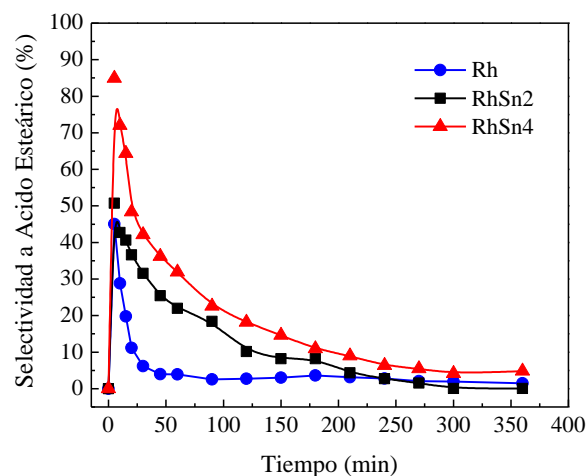


Figura 7. Selectividad a ácido esteárico en función del tiempo de reacción.

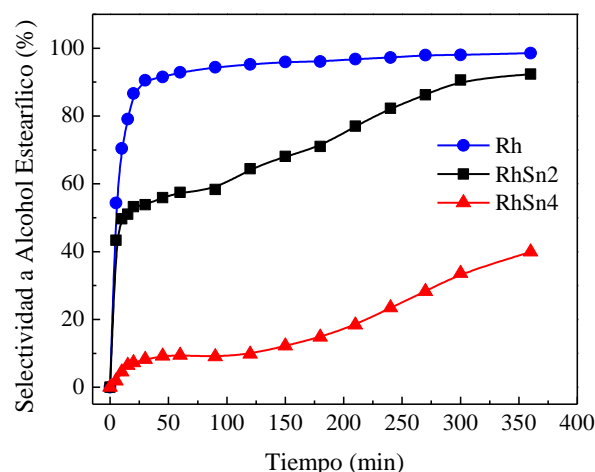


Figura 8. Selectividad a alcohol esteárico en función del tiempo de reacción.

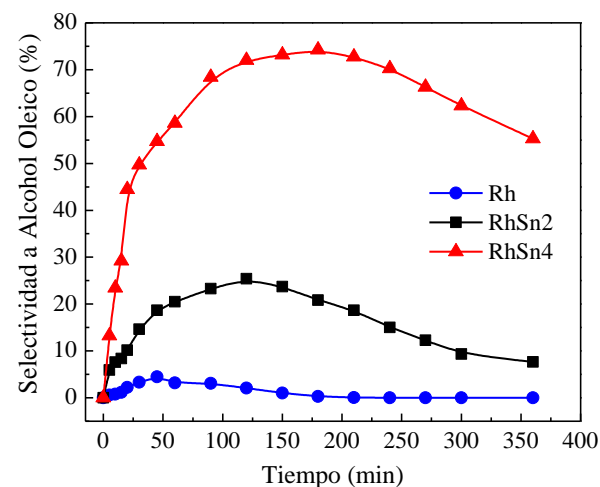


Figura 9. Selectividad a alcohol oleico en función del tiempo de reacción.

Las Figuras 7, 8 y 9 presentan las selectividades a ácido esteárico (ácido octadecanoico), alcohol estearílico (1-octadecanol) y alcohol oleico, respectivamente, en función del tiempo de reacción para los catalizadores estudiados.

Puede observarse que la actividad hidrogenante del catalizador monometálico de Rh es muy elevada debido a la alta selectividad a alcohol estearílico (hidrogenación de grupo carbonilo y enlace C=C). Se observa que la mayor selectividad a alcohol oleico se obtiene con el catalizador bimetalico RhSn₄. El máximo de selectividad a alcohol oleico (Figura 9) se debe que es un producto intermediario (a altos tiempos de reacción debería obtenerse solo alcohol estearílico). Con el aumento del contenido de Sn la capacidad hidrogenante se limita, de manera tal que obtenemos la mayor cantidad de compuesto intermediario alcohol oleico con el catalizador RhSn₄ que es el que posee la mayor cantidad de especies SnO_x. Pouilloux y colaboradores [15] reportaron que en catalizadores bimetalicos Ru-Sn los centros catalíticamente activos para la producción de alcohol oleico son los constituidos por especies Ru⁰-(SnO_x)₂.

4. Conclusiones

Se encontró que el Sn y el Rh en estos catalizadores están en interacción dado que la actividad en deshidrogenación de ciclohexano y los perfiles de reducción varían con el agregado del Sn. Además, las experiencias de XPS mostraron que el Sn modifica la cantidad de Rh superficial y su capacidad para reducirse.

Los resultados de hidrogenación selectiva de ácido oleico muestran que el catalizador RuSn₄ es el más selectivo para la producción de alcohol oleico (74 % de selectividad). Esto se debe a que el agregado de Sn limita la velocidad de hidrogenación de Rh conduciendo a la formación de alcohol oleico. Por otra parte, si el contenido de Sn es bajo, se obtiene alta selectividad al producto final de reacción (alcohol estearílico) debido a la hidrogenación del doble enlace C=C y del grupo C=O.

5. Referencias

[1] W. Rupilius, S. Ahmad, *Palm Oil Developments*, 44 (2006) 15.
[2] D.E. Haupt, G. Drinkard, H.F. Pierce, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61 (1984) 276.
[3] J. Knaut, H.J. Richtler, *Journal of the*

American Oil Chemists' Society, 62 (1985) 317.
[4] T. Miyake, T. Makino, S. Taniguchi, H. Watanuki, T. Niki, S. Shimizu, Y. Kojima, M. Sano, *Applied Catalysis A General*, 364 (2009) 108.
[5] P. Kluson, L. Cervený, *Applied Catalysis A General*, 128 (1995) 13.
[6] T. Ekou, A. Vicente, G. Lafaye, C. Especel, P. Marecot, *Applied Catalysis A: General* 314 (2006) 64.
[7] M.A. Sánchez, V.A. Mazzieri, M.R. Sad, R. Grau, C.L. Pieck, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86 (2011) 447.
[8] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 60 (1938) 309.
[9] W.Z. Weng, C.R. Luo, J.J. Huang, Y.Y. Liao, H.L. Wan, *Topics in Catalysis*, 22 (2003) 87.
[10] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, C.R. Vera, J.M. Parera, *Applied Catalysis A: General*, 269 (2004) 105.
[11] M. Zhou, H. Zhang, H. Ma, Ying, W., *Fuel*, 203 (2017) 774.
[12] J. Coupé, E. Jordão, M. Fraga, M. Mendes, *Applied Catalysis A: General*, 199 (2000) 45.
[13] J.L.G. Fierro, J.M. Palacios and F. Tomas, *Surface and Interface Analysis*, 13 (1988) 25.
[14] A.K. Samal, H. Zhu, M. Harb, S.S. Sangaru, D.H. Anjum, M.N. Hedhili, Y. Saih, J.M. Basset, *Catalysis Science and Technology*, 7 (2017) 581.
[15] Y. Pouilloux, F. Autin, C. Guimon, J. Barrault, *Journal of Catalysis*, 176 (1998) 215–224
[16] M. Boudart, *Advances in Catalysis*, 20 (1969) 153.
[17] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, J.M. Grau, P. Reyes, J.M. Parera, *Applied Catalysis A: General* 269 (2004) 91.
[18] K.Y. Cheah, T.S. Tang, F. Mizukami, S.I. Niwa, M. Toba, Y.M. Choo, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69 (1992) 410.

EFEITO DO PRECURSOR DE CÉRIO NA SÍNTESE DE Ce-MCM-41 E EM SUA EFICIÊNCIA PARA OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO EM FASE LÍQUIDA

Carlos Martins Aiube*, Julio Lemos de Macedo

Grupo de Novos Materiais para Catálise Química Sustentável/Instituto de Química/Universidade de Brasília (UnB), Brasília, Brasil.

**E-mail: carlos.unb12@gmail.com*

Resumo

Neste trabalho, estudou-se a síntese, caracterização e eficiência de materiais de MCM-41 modificados com cério (razão Si/Ce nominal = 25) na oxidação em fase líquida do álcool benzílico. Precursores de cério distintos ($\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foram utilizados na síntese das amostras Ce-MCM-1 e Ce-MCM-2, respectivamente. Dados de DRX mostraram que a substituição isomórfica leva à expansão da cela unitária e perda parcial da mesofase hexagonal da MCM-41 em ambos os materiais. A concentração de cério foi ligeiramente maior para a amostra Ce-MCM-1, o que pode ser atribuído, em parte, à formação de espécies fora de rede para a amostra Ce-MCM-2. O heteroelemento apresenta-se na forma de espécies altamente dispersas no material em estado de oxidação 4+ e com coordenação majoritariamente tetraédrica, de acordo com dados de UV-Vis-DRS e DRX. Na reação de oxidação com peróxido de *tert*-butila, a amostra Ce-MCM-1 apresentou maior atividade (TON = 85,7 e seletividade = 38,0%), enquanto que a amostra Ce-MCM-2 foi mais seletiva a benzaldeído (TON = 49,5 e seletividade = 75,6%); entretanto, ambas apresentaram rendimentos similares (17,5%). Este efeito compensador observado no comportamento catalítico mostra a importância da escolha de precursores de heteroelementos ideais na obtenção de materiais com propriedades finais desejáveis.

Palavras chave: MCM-41; Cério; Alcool benzílico; Oxidação.

Abstract

In this work, we studied the synthesis, characterization and efficiency of cerium-modified MCM-41 materials (nominal Si/Ce ratio = 25) in the liquid-phase oxidation of benzyl alcohol. Different cerium precursors ($\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) were used in the synthesis of Ce-MCM-1 and Ce-MCM-2 samples, respectively. XRD data showed that isomorphic substitution leads to the expansion of the unit cell and partial loss of the MCM-41 hexagonal mesophase in both materials. The cerium concentration was slightly higher for the Ce-MCM-1 sample, which can be partially attributed to the formation of extra-framework species for the Ce-MCM-2 sample. The heteroelement is in the form of species highly dispersed in the material with 4+ oxidation state and mainly in tetrahedral coordination, according to UV-Vis-DRS and XRD data. In the oxidation of benzyl alcohol with *tert*-butyl peroxide, the Ce-MCM-1 sample showed higher activity (TON = 85.7 and selectivity = 38.0%), whereas the Ce-MCM-2 sample was more selective for benzaldehyde (TON = 49.5 and selectivity = 75.6%); however, both presented similar yield for benzaldehyde (around 17.5%). This compensatory effect observed in the catalytic behavior shows the importance of choosing ideal heteroelement precursors in obtaining materials with desirable final properties.

Keywords: MCM-41; Cerium; Benzyl alcohol; Oxidation.

1. Introdução

Materiais mesoporosos são definidos como sendo sólidos com tamanho de poro entre 2 e 50 nm e são de grande interesse como tópico de pesquisa nas áreas de catálise e adsorção [1]. Aqueles com composição majoritariamente à base de SiO₂ estão dentre as classes mais estudadas por algumas razões: (i) alta superfície específica e distribuição de poros estreita; (ii) tamanho de poro ajustável; (iii) fácil difusão molecular dentro dos poros; e (iv) possibilidade de otimização de polaridade/hidrofobicidade superficiais para dada aplicação [2]. Um dos exemplos mais difundidos de todo o anterior é a peneira molecular MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*), que possui uma estrutura ordenada de longo alcance com mesoporos hexagonais e que tem como característica mais proeminente a versatilidade à modificações químicas que permitem sua funcionalização para variadas aplicações [1].

A substituição isomórfica têm sido uma das modificações mais estudadas em peneiras moleculares à base de SiO₂, aonde se busca trocar átomos de Si da rede inorgânica por outros elementos que possam conferir novas propriedades ao sólido. Nesse contexto, a MCM-41 é uma candidata interessante por várias razões: (i) flexibilidade dos átomos de Si de ajustar diferentes heteroelemento na rede cristalina; (ii) controle preciso da condensação das ligações Si-O-Si; (iii) baixa reatividade frente a diversas condições reacionais; e (iv) estabilidade térmica apreciável [3].

Para reações de oxidação, sejam elas em fase líquida ou gasosa, um pré-requisito que os centros ativos de catalisadores heterogêneos devem cumprir é a possibilidade de alternar entre estados de oxidação facilmente, permitindo assim a ativação de agentes oxidantes. Para realizar tal aplicação com materiais do tipo MCM-41, a modificação com Ce, por exemplo, tem aportado sólidos com atividades interessantes para reações de oxidação nas mais diversas condições reacionais [4–6]. Isso se deve primordialmente à alta mobilidade de íons O²⁻ na rede cristalina de compostos de Si_{1-x}Ce_xO₂ graças ao par redox único Ce⁴⁺/Ce³⁺, propiciando defeitos estruturais que auxiliam na ativação dos mais variados agentes oxidantes [3].

Os objetivos deste trabalho são: (i) apresentar resultados preliminares da aplicação de materiais do tipo MCM-41 modificados com Ce (Ce-MCM-41) na reação de oxidação do álcool benzílico em fase líquida, um processo químico pouco explorado ainda para este material mesoporoso e

de interesse para a produção de benzaldeído; e (ii) e correlacionar também o efeito sintético do uso de dois precursores de Ce distintos em suas características microestruturais e atividade catalítica.

2. Experimental

2.1. Síntese dos materiais do tipo MCM-41

A MCM-41 à base de silício (Si-MCM) foi sintetizada utilizando uma adaptação do método de precipitação proposto por Grün *et al.* [] Em um balão de fundo redondo foram adicionados água destilada e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). A mistura foi agitada e aquecida (30-35 °C) até completa homogeneização. Em seguida, foram adicionados NH₄OH concentrado e ortossilicato de etila (TEOS), sendo este último gota a gota com uma pipeta de Pasteur. A mistura sintética continha a seguinte razão molar dos reagentes: 1TEOS:0,152CTABr:2,8NH₄OH:141,2 H₂O, ajustando as quantidades para a reação de 5 mL de TEOS. Após 4 h de reação, o sólido resultante (amostra Si-MCM) foi filtrado, lavado com água destilada, seco à temperatura ambiente por 3 dias e, em seguida, calcinado em duas etapas: 300 °C por 3 h e 550 °C por 3 h. As amostras de MCM-41 modificadas com cério foram preparadas com a mesma metodologia da Si-MCM, sendo que simultaneamente à adição de TEOS foi adicionada 5 mL de uma solução aquosa de íons Ce³⁺ para se obter materiais com razão molar Si/Ce = 25. Os precursores de Ce³⁺ utilizados foram CeCl₃·6H₂O e Ce(NO₃)₃·6H₂O (amostras Ce-MCM-1 e Ce-MCM-2, respectivamente). Os sólidos resultantes foram filtrados, lavados, secos e calcinados nas mesmas condições da Si-MCM.

2.2. Caracterização dos materiais do tipo MCM-41

A caracterização dos materiais foi realizada pelas técnicas descritas a seguir. Difração de raios X (DRX, Rigaku Ultima IV com radiação CuK α de $\lambda = 0,15409$ nm) para acessar o ordenamento a longo alcance. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, Varian 640-IR) mediante pastilhas de KBr com 1% de amostra para vislumbrar as ligações químicas preponderantes nos materiais. Fluorescência de raios X (FRX/EDX) para quantificar o heteroelemento presente nas amostras modificadas. Espectroscopia UV-Vis por refletância difusa (UV-Vis-DRS, Varian Cary 5000) para observar o tipo de coordenação do heteroelemento e o perfil de absorção do mesmo, utilizando como padrão externo BaSO₄.

2.3. Testes catalíticos de oxidação do álcool benzílico em fase líquida

Tipicamente em uma reação de oxidação, foram adicionados 240 μL de álcool benzílico, 320 μL de uma solução aquosa a 70% m/m de peróxido de *terc*-butila (TBHP) e 25 mg de amostra em um tubo de ensaio de 10 mL. O sistema foi submetido à agitação magnética e aquecimento a 70 °C em um bloco de banho seco por 24 h. Também foram feitos brancos (sem adição de sólido e com Si-MCM) para comprovar a eficiência das amostras modificadas com cério. A quantificação dos parâmetros e eficiência catalítica foi realizada por espectroscopia de ressonância magnética para o núcleo de ^1H em um campo magnético de 600 MHz (RMN, Bruker modelo Magneto Ascend 600 Console Avance III HD) para as misturas reacionais. A identificação do substrato (álcool benzílico, BzOH) e prováveis produtos (benzaldeído, Bz; ácido benzóico, ABz e benzoato de benzila, BenzBz) foi realizada por comparação com padrões conhecidos. A determinação da conversão (C), seletividade (S), rendimento a benzaldeído (R) e *turnover number* (TON) foi feita pelo método de normalização das áreas, utilizando sinais característicos para cada composto e as seguintes equações:

$$C \text{ de BzOH} = \frac{\text{mols de produtos}}{\text{mols iniciais de BzOH}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$S \text{ para Bz} = \frac{\text{mols de Bz}}{\text{mols de produtos}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$R \text{ de Bz} = \frac{C \text{ de BzOH} \cdot S \text{ de Bz}}{100} \quad (3)$$

$$\text{TON} = \frac{\text{mols de produtos}}{\text{mols de Ce nos materiais}} \quad (4)$$

3. Resultados e discussão

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas das amostras de Ce-MCM sintetizadas comparadas frente ao material sem modificar Si-MCM em baixos ângulos ($< 10^\circ$). Para a Si-MCM, foi possível observar as reflexões dos planos (100), (110) e (200), indicando o material desejado com mesofase hexagonal (grupo espacial $p6m$) [7], com valor de espaçamento interplanar (d_{100}) igual a 3,82 nm e de parâmetro de cela (a_0) igual a 4,41 nm (Tabela 1). Para os materiais modificados com Ce, foi possível perceber que todas as reflexões estão deslocadas para valores de 2θ menores que 2° (limite inferior de faixa 2θ da técnica), indicando que houve expansão da cela unitária para valores de a_0 maiores que aqueles da Si-MCM. Isso é indício de que houve a inserção de Ce na estrutura dos materiais, uma vez que seus íons possuem raio iônico maior que para o

Si^{4+} [6]. Com base nos valores de a_0 da Tabela 1, observou-se uma expansão de, pelo menos, 15,4% com respeito ao material sem modificação. Uma estimativa mais precisa de a_0 para os materiais exigirá futuramente difração de raios X em baixo ângulo (SAXS). Também para estes materiais, foi possível perceber que as reflexões (110) e (200) se sobrepuseram, uma vez que se tornaram mais alargadas, indicando que houve perda parcial do ordenamento a longo alcance com a inserção de Ce na estrutura [6,8].

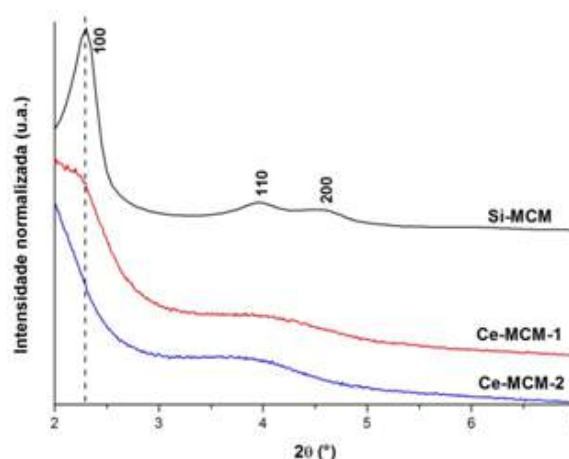


Figura 1. Difratogramas em baixo ângulo das amostras.

Tabela 1. Propriedades das amostras sintetizadas

| Amostra | d_{100} (nm) ^a | a_0 (nm) ^b | Si/Ce | E_g (eV) ^c |
|----------|-----------------------------|-------------------------|----------|-------------------------|
| Si-MCM | 3,82 | 4,41 | ∞ | 4,97 |
| Ce-MCM-1 | > 4,41 | > 5,09 | 29 | 3,30 |
| Ce-MCM-2 | > 4,41 | > 5,09 | 34 | 3,33 |

^a $d_{100} = \lambda/2[\text{sen}(\theta)]$; ^b $a_0 = [2/\sqrt{3}]d_{100}$; ^cEstimado pelo método de Davis-Mott.

Em maiores ângulos ($> 10^\circ$), todas as amostras apresentam um sinal alargado centralizado em 25° , característico de sílica amorfa. Na Figura 2, estão apresentados os difratogramas a maiores ângulos das amostras modificadas com Ce. Além do sinal característico de sílica amorfa, também se observa para a amostra Ce-MCM-2 (sintetizada com $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) reflexões em 28, 47,3 e $56,6^\circ$, que são características para céria (CeO_2) com estrutura do tipo fluorita (grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, padrão JCPDS 34-0394), indicando a existência de espécies de Ce fora da estrutura da MCM-41. Já a amostra Ce-MCM-1 (sintetizada com $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) não apresentou tais reflexões, podendo indicar a não existência de espécies fora de rede ou sua alta dispersão. Além disso, é importante ressaltar que essa evidência demonstra

que o método de calcinação faz com que o estado de oxidação do cério vá de 3+ para 4+, como já foi descrito na literatura [3].

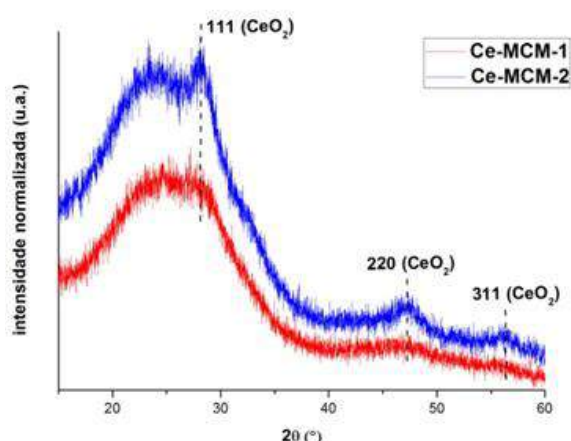


Figura 2. Difratomogramas em alto ângulo para as amostras modificadas.

Na Figura 3 se encontram os espectros de FTIR para todas as amostras. Os modos vibracionais entre 1400 e 400 cm^{-1} são típicos das ligações Si-O-Si, e esperados para MCM-41, como já é discutido na literatura [9]. Também foi observado que, para as amostras modificadas com Ce, os estiramentos assimétrico Si-O-Si (próximo a 1230 cm^{-1}) e simétrico Si-O-Si apresentam-se deslocados com respeito ao material sem modificar. Isso indica a substituição isomórfica do heteroelemento na estrutura dos materiais, uma vez que se aumenta a distância média da ligação T-O (T corresponde à átomo tetraédrico) nas paredes da MCM-41 com a inserção de um átomo maior que o silício [6]. Não foram evidenciados modos vibracionais atribuídos às ligações Ce-O entre 1600 e 900 cm^{-1} e abaixo de 700 cm^{-1} [10], dando indícios da baixa concentração de espécies de céria frente à MCM-41 caso existam nas amostras modificadas.

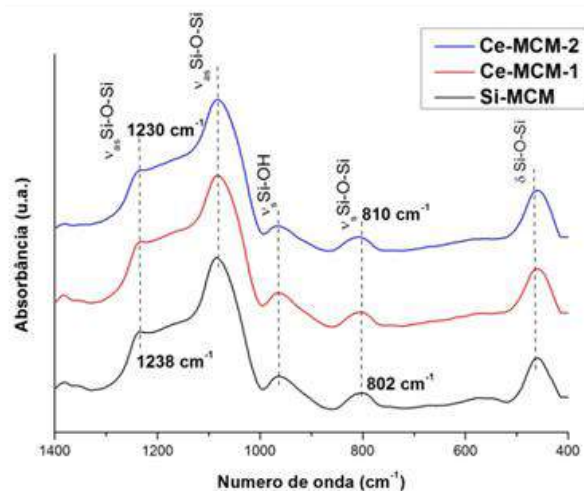


Figura 3. Espectros de FTIR para as amostras.

A análise elementar por FRX/EDX das amostras modificadas encontra-se na Tabela 1. Como pode se observar, quase todo o cério adicionado na mistura sintética da amostra Ce-MCM-1 se encontra no material final, enquanto que para a amostra Ce-MCM-2 parte do cério não se condensou, corroborando o dado de DRX que mostrou que parte do heteroelemento se encontra fora de rede.

Na Figura 4 encontram-se os espectros de UV-Vis-DRS das amostras sintetizadas. Foi possível observar que a modificação com cério leva a um aumento na intensidade de absorção na região do ultravioleta, devido ao aparecimento de bandas de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ centralizadas em 300 nm [4,6]. Além disto, a posição desta banda indica que o heteroelemento encontra-se predominantemente em coordenação tetraédrica, que é ideal para a melhor exposição dos sítios redox para realizar a catálise [4,6]. Também, a intensidade de absorção no ultravioleta é maior para a amostra Ce-MCM-1 devido à sua maior concentração de Ce, se comparado à Ce-MCM-2. É importante ressaltar que a modificação leva ao deslocamento da borda de absorção da MCM-41 para a região do visível (entre 400-450 nm). Isto confere aos materiais coloração amarelada (*inset* da Figura 4), que é característico da presença de Ce^{4+} nestes materiais em concentrações moderadas [3].

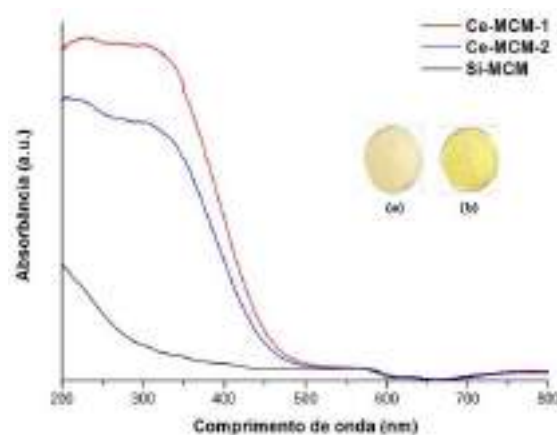


Figura 4. Espectros de UV-Vis-DRS para as amostras sintetizadas. *Insets* mostram imagens das amostras calcinadas: (a) sem modificação; (b) modificadas com cério.

Na Figura 5 encontram-se gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ vs. energia para estimativa de *band gap* ótico (E_g) das amostras segundo o método de Davis-Mott [11], aonde se realiza uma extrapolação a zero da equação:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (6)$$

Na Equação 6, α é o coeficiente de absorção do material em um dado comprimento de onda, substituído no método pela função de Kubelka-Munk, $h\nu$ é energia e A é uma constante de proporcionalidade. Os valores de E_g encontram-se na Tabela 1. Comparando as amostras modificadas com a Si-MCM, o valor de E_g cai consideravelmente, consequência do fato de que existe absorção na região do visível graças à modificação com cério. Para as amostras modificadas, os valores de E_g foram quase idênticos, mostrando que a diferença de concentração entre elas não altera significativamente seu perfil de absorção. Além disto, as amostras modificadas possuem valores de E_g acima do que seria esperado para o CeO_2 (entre 2,8-3,2 eV), mostrando que as espécies de heteroelemento inserido encontram-se altamente dispersas [12], até mesmo para a amostra Ce-MCM-2, que apresenta espécies fora de rede.

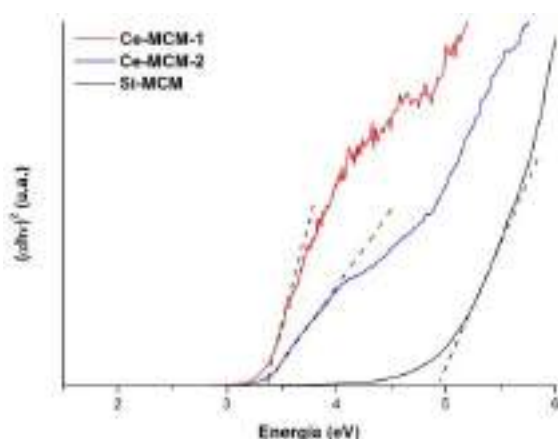


Figura 5. Gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ vs. Energia para as amostras calcinadas. Extrapolação para $(\alpha h\nu)^2 = 0$ está indicada por linhas tracejadas.

Os materiais modificados com cério foram testados na oxidação do álcool benzílico, e os resultados estão apresentados na Tabela 2. É importante destacar que os únicos produtos detectados por RMN foram benzaldeído e ácido benzoico, sendo apresentada na Tabela 2 seletividade apenas do produto de interesse, benzaldeído. Os brancos (testes sem sólido e com Si-MCM) mostraram valores de conversão (C), seletividade (S) e rendimento (R) similares entre si e inferiores aos materiais modificados. Embora os materiais modificados apresentem valores de C, S e TON (calculado em função do número de mols de Ce inserido) diferentes, ambos levam ao mesmo R de benzaldeído ao final do processo. Enquanto que a amostra Ce-MCM-1 é a mais ativa (maior TON), levando a um menor S de benzaldeído, a amostra Ce-MCM-2 apresenta

maior especificidade ao produto desejado à custas de menor C, existindo um efeito compensador por terem R similar. A diferença de atividade pode estar relacionada à formação de espécies de Ce distintas em ambos os materiais, já que a principal diferença entre as amostras é a razão molar Si/Ce. Tal resultado não se apresenta frequentemente na literatura, e mostra que ao variar o precursor de cério na preparação de catalisadores para processos de oxidação, é possível obter materiais com atividade distinta. Mais estudos de caracterização e otimização do processo de oxidação serão realizados com o fim de entender melhor esta diferença de atividade catalítica e discernir qual material pode ser o mais adequado a este processo químico.

Tabela 2. Resultados de oxidação do álcool benzílico para benzaldeído.

| Amostra | C (%) | S (%) | R (%) | TON |
|------------|-------|-------|-------|-------------------|
| Sem sólido | 8,0 | 94,3 | 7,6 | n.d. ^a |
| Si-MCM | 8,3 | 94,5 | 7,9 | n.d. ^a |
| Ce-MCM-1 | 46,4 | 38,0 | 17,6 | 85,7 |
| Ce-MCM-2 | 23,2 | 75,6 | 17,5 | 49,5 |

^an.d. = Não disponível.

4. Conclusões

Foram sintetizadas amostras de MCM-41 modificadas com cério utilizando dois precursores de Ce^{3+} distintos. Foi observado apenas diferença preponderante na razão Si/Ce, sendo maior para a amostra Ce-MCM-1 preparada a partir do sal de cloreto de cério(III). Foi possível perceber em ambas as amostras perda parcial da mesofase hexagonal e alta dispersão das espécies de cério. Os resultados de catálise mostram que os materiais sintetizados são ativos para a oxidação do álcool benzílico em condições sem solvente, sendo a Ce-MCM-1 a mais ativa e a Ce-MCM-2 a mais seletiva nas condições estudadas. Ambas apresentaram valores de rendimento similares para o benzaldeído, mostrando que existem parâmetros do processo e características físicoquímicas dos materiais a serem explorados para melhor compreender os resultados apresentados.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à FAPDF, à FINATEC e ao DPG/UnB pelo apoio financeiro. Agradecemos também à CAPES, Finep, IQ/UnB, MCTI, SDCT e ao Msc. Rafael Brasil Figueras pelas medidas de DRX.

6. Referências

- [1] V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant, *Microporous and Mesoporous Materials*, 125 (2009) 170.
- [2] N. Pal, A. Bhaumik, *RSC Advances*, 5 (2015), 24363.
- [3] N. Pal, E. -B. Cho, A. K. Patra, D. Kim, *ChemCatChem*, 8 (2016) 285.
- [4] M. N. Timofeeva, S. H. Jung, Y. K. Hwang, D. K. Kim, V. N. Panchenko, M. S. Melgunov, Y. A. Chesalov, J. -S. Chang, *Applied Catalysis A: General*, 317 (2007) 1.
- [5] M. Selvaraj, D. -W. Park, C. S. Ha, *Microporous and Mesoporous Materials*, 138 (2011) 94.
- [6] S. C. Laha, P. Mukherjee, S. R. Sainkar, R. Kumar, *Journal of Catalysis*, 207 (2002) 213.
- [7] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *Journal of the American Chemical Society*, 114 (1992) 10834.
- [8] L. K. C. de Souza, J. J. R. Pardaul, J. R. Zamian, G. N. R. Filho, C. M. Barrado, R. S. Angélica, C. E. F. da Costa, *Powder Technology*, 229 (2012) 1.
- [9] P. R. S. Braga, A. A. Costa, J. L. de Macedo, G. F. Ghesti, M. P. de Souza, J. A. Dias, S. C. L. Dias, *Microporous and Mesoporous Materials*, 139 (2011) 74.
- [10] G. Wang, Q. Mu, T. Chen, Y. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 493 (2010) 202.
- [11] X. Gao, I. E. Wachs, *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 1261.
- [12] D. Casas-Orozco, E. Alarcón, C. A. Carrero, J. M. Venegas, W. McDermott, E. Klosterman, I. Hermans, A. -L. Villa, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (2017) 6590.

H₂O₂ vs TBHP: ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN LA OXIDACIÓN DE LIMONENO SOBRE Cu-MCM

Virginia M. Vaschetti, Analía L. Cánepa, Griselda G. Eimer, Sandra G. Casuscelli*

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ). Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba (UTN, FRC). Córdoba, Argentina.

**E-mail: scasuscelli@frc.utn.edu.ar*

Resumen

En este trabajo se estudió la oxidación de limoneno con H₂O₂ y terbutilhidroperóxido (TBHP) sobre Cu-MCM. El sólido fue sintetizado por el método de intercambio ión-agente plantilla, y caracterizado empleando Difracción de Rayos X, UV-Vis-RD y Absorción Atómica. El mismo presentó buena regularidad estructural y elevada área específica. El desempeño del tamiz molecular como catalizador en la reacción de oxidación de limoneno fue evaluado empleando un sistema batch y utilizando acetonitrilo como solvente, 343K de temperatura y H₂O₂ o TBHP como oxidantes. La Cu-MCM fue activa en las reacciones de oxidación, encontrándose que el oxidante empleado presenta una marcada influencia sobre la distribución de productos obtenidos. Con H₂O₂ se ve favorecida la vía peroxometálica obteniéndose como producto mayoritario epóxido de limoneno, un importante intermediario en síntesis orgánica. En tanto, con TBHP la vía radicalaria resulta ser la de mayor importancia, generándose principalmente hidroperóxidos de limoneno.

Palabras clave: Cu-MCM, Limoneno, H₂O₂, Oxidación, TBHP

Abstract

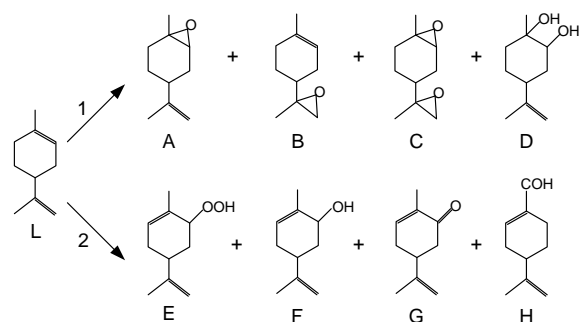
In this work the oxidation of limonene with H₂O₂ and terbutylhydroperoxide (TBHP) on Cu-MCM was studied. The solid was synthesized by the template-ion exchange method, and characterized using X-Ray Diffraction, UV-Vis-DR and Atomic Absorption. It presented good structural regularity and high specific area. The performance of the molecular sieve as a catalyst in the oxidation reaction of limonene was evaluated using a batch system and acetonitrile as a solvent, 343K of temperature and H₂O₂ or TBHP as oxidants. Cu-MCM was active in the oxidation reactions, finding that the oxidant used has a marked influence on the obtained product distribution. With H₂O₂ the peroxometal route is favored obtaining limonene epoxide, an important intermediate in organic synthesis, as the major product. With TBHP the radical route turns out to be the most important, obtaining mainly limonene hydroperoxides.

Keywords: Cu-MCM, Limonene, H₂O₂, Oxidation, TBHP

1. Introducción

El limoneno es, con un 97% en peso, el principal componente de la cáscara de los cítricos [1]. Este sustrato natural se encuentra fácilmente disponible y es barato, por lo que su utilización como biomasa para la obtención de productos de alto valor agregado resulta de gran interés [2]. Por esta razón, la oxidación de limoneno es una reacción ampliamente estudiada dado que permite obtener múltiples derivados oxigenados con importantes aplicaciones. La mayoría de los productos son empleados como intermediarios en síntesis orgánica en las industrias alimenticia, agroquímica, cosmética y farmacéutica [3]. La elevada reactividad de la molécula de limoneno se encuentra relacionada principalmente a la presencia de dos dobles enlaces localizados en las posiciones 1-2 y 8-9 de la molécula [4]. En condiciones de oxidación, tanto el enlace insaturado de la posición 1-2 como el de la 8-9 pueden ser oxidados para formar los epóxidos correspondientes. Es conocido que estas reacciones podrían seguir un mecanismo peroxometal, en el cual el doble enlace realiza un ataque nucleofílico a la especie formada por la interacción del oxidante con el sitio activo en el catalizador. También es posible la aparición de otros productos de reacción, cuyo mecanismo de formación implica la oxidación alílica en general favorecida por vía radicalaria, entre ellos carveol, carvona y perilla alcohol. Ambos mecanismos han sido reportados por nosotros previamente en la oxidación de limoneno con Ti-MCM, y en la oxidación de ciclohexeno y pineno con Cu-MCM/V-MCM/Ti-MCM [5-7]. Otras reacciones además de las mencionadas, pueden tener lugar en el medio de oxidación, por ejemplo la hidratación de los epóxidos para dar glicoles, y las sobreoxidaciones de los epóxidos a diepóxido y de perilla alcohol a su correspondiente aldehído y ácido. El Esquema 1 muestra algunos de los productos más comunes obtenidos a partir de la oxidación de limoneno.

La composición de la mezcla final de reacción dependerá entonces de múltiples factores, entre ellos el oxidante empleado, el soporte y metal utilizados como catalizador, el solvente y temperatura de reacción, la carga de metal en el catalizador, la carga de catalizador en la reacción y la relación limoneno/oxidante [8,9]. Esto demuestra la elevada complejidad del proceso de oxidación de limoneno y la necesidad de explicar mecanísticamente la distribución de productos obtenidos para un catalizador y un conjunto de condiciones de reacción específicas, lo cual posibilitaría mejorar la selectividad a producto deseado.



Esquema 1. Posibles productos de reacción en la oxidación de limoneno. (L) Limoneno, (A) 1,2-epoxilimoneno, (B) 8,9-epoxilimoneno, (C) 1,2-8,9-diepoxilimoneno, (D) diol, (E) Hidroperóxido, (F) Carveol, (G) Carvona, (H) Perilla aldehído. 1: Epoxidación, 2: oxidación alílica

En este trabajo se presenta la oxidación de limoneno sobre Cu-MCM empleando, bajo las mismas condiciones, peróxido de hidrógeno y *tert*-butilhidroperóxido como oxidantes. El objetivo principal es examinar la actividad del catalizador empleado, analizando la distribución de productos principales de oxidación obtenidos, tomando en cuenta los diferentes oxidantes.

2. Experimental

2.1 Síntesis del material

La matriz de silicio pura (MCM-41) fue sintetizada utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Merck, 99%) como surfactante (Surf), tetraetoxisilano (TEOS, Aldrich, 98%) como fuente de silicio y solución acuosa 2M de NaOH para hidrólisis y ajuste de pH. La composición molar del gel de partida fue: Surf/Si=0,12; NaOH/Si=0,5 y H₂O/Si=132. En una síntesis típica, el CTAB se disolvió a 313K en NaOH y agua destilada. A esta solución, enfriada a temperatura ambiente, se le añadió rápidamente la fuente de silicio. La mezcla resultante se agitó vigorosamente durante 4 h a 298K, y luego por 3 h adicionales a 343 K. Finalmente, el sólido de color blanco se lavó hasta pH de agua destilada, se filtró y secó durante la noche a 333K. Para su caracterización, una parte de la MCM-41 fue desorbida a 773K en atmósfera de N₂ por 6 h, y calcinada a la misma temperatura en aire durante otras 6 h más para eliminar el surfactante.

El material modificado con cobre fue sintetizado con un contenido metálico teórico del 2% p/p, empleando el método de intercambio ion-agente plantilla. Este método consistió en agregar 3,16 g de matriz sin desorber a una solución 0,0076 M de Cu(NO₃)₂·2,5H₂O (J.T.Baker, 99,7%). La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 1 h y luego se colocó en un reactor de acero forrado internamente con teflón a 353K durante 20 h, bajo

presión autógena. Luego el sólido de color celeste se filtró, secó, desorbió y calcinó, siguiendo el procedimiento descrito previamente para la matriz. El material de color marrón resultante se nombró Cu-TIE-1-20, donde “1” hace referencia a las horas de agitación de la matriz con la solución de la fuente de metal, y “20” a las horas de tratamiento hidrotérmico.

2.2 Caracterización físico-química del material

Los patrones de Difracción de Rayos X (DRX) fueron tomados a bajo y alto ángulo empleando un Difractómetro PANalítico X-Pert Pro con ánodo de cobre. Los espectros UV-Vis-RD fueron recogidos en aire a temperatura ambiente con un Espectrofotómetro UV-Vis-RD con esfera integrada para reflectancia difusa Jasco V-650. El rango de longitudes de onda empleado fue de 200 nm a 900 nm y los datos fueron automáticamente convertidos según la ecuación de Kubelka-Munk. El contenido de cobre en el material sintetizado fue determinado mediante Absorción Atómica (AA) empleando un equipo Shimadzu Modelo AA7000.

2.3 Evaluación catalítica

Las reacciones de oxidación de limoneno con peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y terbutilhidroperóxido (TBHP) se llevaron a cabo bajo agitación vigorosa en un sistema tipo batch conformado por un reactor de vidrio, equipado con un agitador magnético y un condensador a reflujo, sumergido en un baño a 343K durante 5 h. En una reacción típica se empleó limoneno (Lim, R(+)-Fluka, 98%) como reactivo, H₂O₂ (Cicarelli, 30% en agua) o TBHP (Aldrich, 70% en agua) como oxidantes, en una relación molar Lim/oxidante 4:1 o 2:1, y la Cu-TIE-1-20 como catalizador de reacción (14,3 g/L). El solvente empleado en todos los casos fue acetonitrilo (AcN, Sintorgan, 99,5%) en una relación molar 15:1 con el limoneno. El avance de la reacción se registró tomando muestras a diferentes tiempos a través de una boca lateral, sin apertura del reactor. Las alícuotas se filtraron y analizaron por cromatografía gaseosa (CG) utilizando un cromatógrafo Agilent 7820 con columna capilar HP-1 y detector FID. La identificación de los productos de reacción se realizó por comparación directa con estándares y empleando cromatografía gaseosa con espectrometría de masas (CG-MS). El equipo utilizado para obtener las cromatografías de CG-MS fue un Clarus SQ8 Perkin Elmer, equipado con una columna capilar Elite 5MS. Los datos fueron adquiridos a través del programa TurboMass 6.1.0 en modo Full Scan, desde m/z=40 a m/z=350. La identificación

de las señales se realizó por comparación de los espectros de masas obtenidos con los espectros de las bibliotecas del programa NIST MS Search 2.0. El porcentaje de cada componente en la muestra de reacción fue calculado utilizando el método de normalización de áreas empleando factores de respuesta. Tanto el H₂O₂ como el TBHP remanentes fueron determinados por titulación iodométrica. La conversión (X) de reactivo y oxidantes, la selectividad (S), el rendimiento (Y) a los diferentes productos “i” de reacción y el turnover number (TON) del catalizador, al tiempo de reacción “t”, fueron calculados de acuerdo a las ecuaciones (1) – (5):

$$X_{\text{Lim},t}(\%) = \frac{\text{moles convertidos}_{\text{Lim},t}}{\text{moles}_{\text{Lim},\text{iniciales}}} \times 100 \quad (1)$$

$$X_{\text{Oxidante},t}(\%) = \frac{\text{moles convertidos}_{\text{Oxidante},t}}{\text{moles}_{\text{Oxidante},\text{iniciales}}} \times 100 \quad (2)$$

$$S_{i,t}(\%) = \frac{\text{moles producto}_{i,t}}{\text{moles convertidos}_{\text{Lim},t}} \times 100 \quad (3)$$

$$Y_{i,t}(\%) = X_{\text{Lim},t}(\%) \times \frac{S_{i,t}(\%)}{100} \quad (4)$$

$$\text{TON}_t^* = \frac{\text{moles convertidos}_{\text{Lim},t}}{\text{moles de Cu}_{\text{Catalizador}}} \times 100 \quad (5)$$

*Considerando que todo el metal presente en el material sintetizado puede actuar como sitio activo.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización físico-química del material

Los patrones de DRX a bajo ángulo de las muestras MCM-41 y Cu-TIE-1-20 calcinadas, pueden observarse en la Figura 1A.

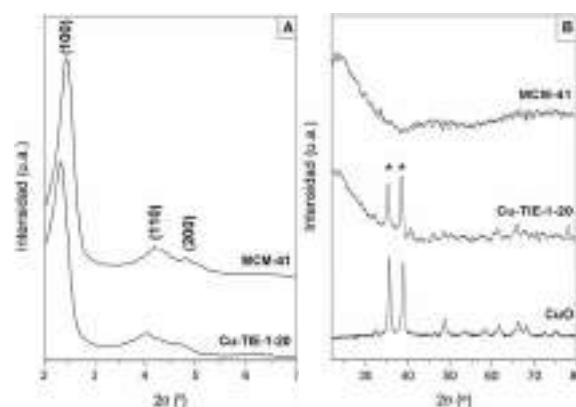


Figura 1. Patrones de DRX: (A) a bajo ángulo, (B) a alto ángulo.

La matriz exhibe una intensa reflexión a bajo ángulo (2,43°) correspondiente a la distancia entre los planos indexados (100) de la estructura, y otras dos señales de menor intensidad a 4,22° y 4,83°, representativas de las reflexiones de los

planos (110) y (200) respectivamente. Este patrón de difracción es característico de estructuras mesoporosas, con poros unidimensionales, dispuestos en arreglo hexagonal [10]. Dado que el material Cu-TIE-1-20 presenta un patrón de difracción similar al observado para la matriz pura, es posible afirmar que la muestra modificada con cobre posee una estructura típica de MCM-41, indicando además que la regularidad estructural a largo alcance de la matriz se mantiene incluso luego del tratamiento de intercambio ion-agente plantilla. Es importante destacar que para la Cu-TIE-1-20 el patrón de difracción se encuentra levemente desplazado hacia menores ángulos, lo cual es consistente con una posible incorporación del metal en la estructura silícea [11].

La Figura 1B muestra los patrones de difracción a alto ángulo de la matriz y el material modificado con cobre luego de su calcinación en aire. Tanto en el patrón del soporte como en el de la Cu-TIE-1-20 puede observarse la señal ancha de la sílica amorfa a 23° aproximadamente. Para Cu-TIE-1-20 se identificaron además dos señales localizadas a $35,4^\circ$ y $38,6^\circ$, las cuales son asignadas a CuO cristalino por contraste con el patrón del óxido puro mostrado en la misma figura. El tamaño de los cristales de CuO puede ser estimado mediante la fórmula de Scherrer, obteniendo un valor aproximado de 14 nm a partir del ancho a la mitad de la altura del pico ubicado a $2\Theta = 35,4^\circ$. No se observan señales correspondientes a Cu_2O [12], lo cual sugiere que en caso de encontrarse presente dicho óxido, el mismo se encontraría en fase amorfa o como clusters/nanopartículas de un tamaño inferior al límite de detección la técnica (4-6 nm).

En la Figura 2 se presentan los espectros UV-Vis-RD de la muestra Cu-TIE-1-20 y su soporte.

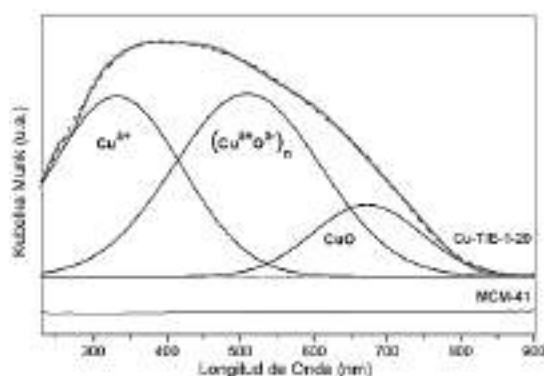


Figura 2. Espectros UV-Vis-RD.

Entre 200 y 900 nm la Cu-TIE-1-20 exhibe una intensa banda de absorción que puede ser deconvolucionada en tres contribuciones, cada una de ellas asignada a una especie distinta de cobre presente en el sólido [7]. La primera señal,

cuyo máximo se posiciona a aproximadamente 332 nm, puede ser asociada tanto a la transferencia de carga metal-ligando $\text{Cu}^{2+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ (máx. a 310 - 350 nm), como a la transición $d^{10} \rightarrow d^9 s^1$ del Cu^+ (máx. hasta 320 nm) [13]. Esto indica que la técnica en cuestión no permite distinguir si los cationes aislados en coordinación con oxígeno de la red poseen carga +1 o +2, por lo tanto la primera banda de absorción es considerada el resultado de la suma de ambas contribuciones ($\text{Cu}^{\delta+}$).

Los cationes aislados pueden ser estabilizados por los grupos silanoles de la superficie del soporte hasta alcanzar el punto de saturación de dicha superficie. Una vez sobrepasado tal límite, comienza a producirse la oligomerización por agregación de las especies $\text{Cu}^{\delta+}\text{O}^{\delta-}$. Este proceso conduce a la formación de clusters oligonucleares, de estructura lineal, en donde el cobre posee bajo número de coordinación [14,15]. Los nanoclusters podrían ser estabilizados en el interior de los canales mesoporosos debido a la descompensación de carga causada en la estructura silícea por la incorporación de las especies aisladas [16].

Por último, la agregación de las especies $\text{Cu}^{\delta+}\text{O}^{\delta-}$ culmina en la formación de nanopartículas de óxido, cuyo tamaño es suficientemente grande como para que las mismas sean observadas por DRX a alto ángulo. El CuO presenta una banda de absorción a aproximadamente 750 nm que corresponde a una transición de espín ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_g$ de los iones Cu^{2+} con simetría octaédrica [17]. Por lo mencionado anteriormente, el último máximo localizado a 676 nm aproximadamente, podría ser asociado con transiciones d-d del cobre con simetría octaédrica tetragonalmente distorsionada en el CuO. Es conocido que las bandas de absorción en UV-Vis-RD pueden desplazarse hacia menores longitudes de onda cuando el tamaño de la especie decrece, indicando un efecto cuántico por tamaño [18]. La posición relativa de la última contribución, con respecto al CuO en bulk, estaría dando cuenta del efecto mencionado. La distribución en % de área y % p/p de cobre para las especies puede observarse en la Tabla 1.

Tabla 1. Distribución de especies de cobre.

| Muestra | A_{Tot}^a | Cu_{Tot}^b | Especie | % A^c | % Cu^d |
|-------------|--------------------|----------------------------|---|---------|-----------------|
| Cu-TIE-1-20 | 1070 | 1,45 | $\text{Cu}^{\delta+}$ | 37,54 | 0,54 |
| | | | $(\text{Cu}^{\delta+}\text{O}^{\delta-})_n$ | 48,37 | 0,70 |
| | | | CuO | 14,09 | 0,20 |

^a A_{Tot} : Área total del material determinada a partir de los datos de adsorción/desorción de N_2 . A_{Tot} de la matriz pura: 1190 m^2/g .

^bContenido de Cu total (% p/p), AA.

^c% A: Área de cada contribución (%), obtenidas por deconvolución. $R^2=0,9996$ – $\text{Chi}^2 = 3,60\text{E}-04$.

^d% p/p Cu por especie: $\text{Cu}_{\text{Tot}X}(\% A/100)$.

3.2 Evaluación catalítica

La reacción de oxidación de limoneno en ausencia de catalizador fue llevada a cabo empleando una relación Lim/H₂O₂ y Lim/TBHP 4:1 bajo condiciones estándar, obteniendo para H₂O₂ un valor de X_{Lim} de 0,35 %mol y 7 %mol para TBHP. La Figura 3 muestra la evolución del TON del catalizador sintetizado y caracterizado, en función del tiempo de reacción para las relaciones molares 4:1 y 2:1 Lim/H₂O₂ y Lim/TBHP.

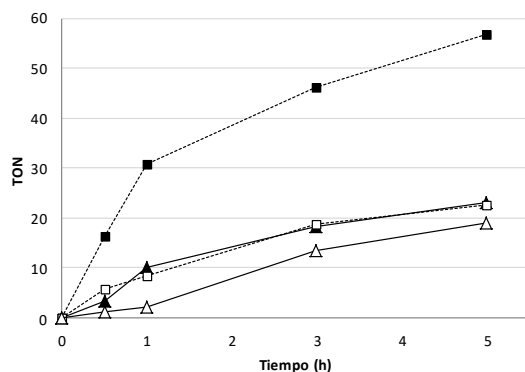


Figura 3. TON en función del tiempo. --■-- (Lim/TBHP 2:1), —▲— (Lim/H₂O₂ 2:1), --□-- (Lim/TBHP 4:1), —△— (Lim/H₂O₂ 4:1) Condiciones de reacción: catalizador = 100 mg, temperatura = 343K, solvente: AcN.

En base a lo reportado previamente por nosotros para la oxidación de ciclohexeno y pineno empleando Cu-MCM como catalizador, los cationes Cu^{δ+} serían los sitios activos de la reacción [19]. Como puede observarse, las relaciones 2:1 para cada oxidante muestran los mayores valores de TON a las 5 h de reacción, lo cual es indicativo de conversiones de limoneno más elevadas debido a la mayor cantidad de oxidante disponible en el medio de reacción, para el mismo contenido de cobre en el material y la misma carga de catalizador.

La Tabla 2 muestra, en % molares, la conversión de limoneno (X_{Lim}), la conversión de oxidante (X_{Ox}) y los rendimientos de las reacciones de epoxidación (Y_{Ep}) y alílica (Y_{Al}) a las 5 h.

Tabla 2. Oxidación de limoneno con H₂O₂ y TBHP sobre Cu-TIE-1-20.

| | X _{Lim} (%) | X _{Ox} (%) | Y _{Ep} (%) | Y _{Al} (%) |
|-----------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| H₂O₂ | | | | |
| 4:1 | 5,88 | 74,61 | 3,45 | 2,43 |
| 2:1 | 7,54 | 77,50 | 5,01 | 2,53 |
| TBHP* | | | | |
| 4:1 | 7,37 | 39,13 | 0,65 | 6,72 |
| 2:1 | 19,29 | 74,78 | 1,29 | 18,00 |

*Los valores de Y_{Ep} y Y_{Al} para TBHP no consideran el terbutanol generado como subproducto de reacción.

Los bajos valores de rendimiento a producto y las elevadas conversiones de ambos oxidantes, estarían indicando una cierta conversión ineficiente de los mismos. Para H₂O₂ las especies más expuestas en el material, óxidos y nanoclusters, serían las responsables de la baja eficiencia por favorecer su conversión a oxígeno y agua [19].

Como productos de epoxidación fueron considerados los epóxidos 1,2 y 8,9, el diepóxido y los glicoles obtenidos por apertura del anillo oxirano. El epóxido 1,2 de limoneno fue identificado en las cromatografías de reacción por contraste con un estándar, mientras que el resto de los compuestos fueron identificados por CG-MS. En tanto, la oxidación alílica incluye carvona, identificada por comparación con el estándar, carveol, perilla aldehído e hidroperóxidos de limoneno, identificados por CG-MS.

Los altos valores a Y_{Al} para TBHP, evidenciados en la Tabla 2, dan cuenta que al emplear este oxidante los productos alílicos se ven favorecidos. El bajo rendimiento a productos de epoxidación puede deberse a que el terbutilhidroperóxido es un oxidante voluminoso, con lo cual dificulta la aproximación del doble enlace del limoneno al intermediario terbutilperoxo-metal, favoreciéndose así el mecanismo radicalario.

En cuanto a la selectividad a productos, la Figura 4 muestra una gráfica radial para las relaciones Lim/TBHP y Lim/H₂O₂ 2:1 a 5 h de reacción. Tal como se puede observar, la reacción con TBHP presenta una elevada selectividad hacia los productos identificados como hidroperóxidos obtenidos por mecanismo radicalario. En tanto, con el empleo de H₂O₂, los productos de epoxidación son favorecidos.

Por último, la estabilidad de la Cu-TIE-1-20 fue investigada realizando reciclos del catalizador usado. Al finalizar la reacción, se recuperó el sólido por filtración, luego se lavó con abundante solvente y se calcinó a 500 °C durante la noche. El material se reutilizó encontrando que la conversión de limoneno fue de 5,31 %mol a las 5 horas de reacción. Actualmente se encuentra bajo estudio el lixiviado de las especies activas, proceso al cual es posible se encuentre asociada la disminución de la actividad del catalizador.

4. Conclusiones

Logró sintetizarse de forma exitosa el tamiz molecular mesoporoso Cu-TIE-1-20, empleando el método de intercambio ion-agente plantilla. El sólido final mostró buena regularidad estructural evidenciada por DRX y elevada superficie específica.

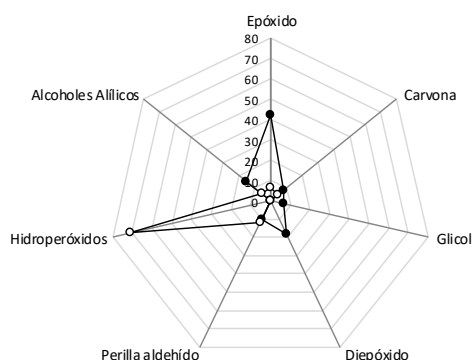


Figura 4. Selectividad a productos. —○— (Lim/TBHP 2:1), —●— (Lim/H₂O₂ 2:1). Condiciones de reacción: catalizador = 100 mg, temperatura = 343K, solvente: AcN. *Alcoholes alifáticos: principalmente carveol.

El análisis del espectro UV-Vis-RD permitió estimar el entorno químico de coordinación de las diferentes especies de cobre en el catalizador. Pudo comprobarse, mediante experimentos blanco, que la presencia del metal en el soporte mesoporoso es importante en el desempeño de la reacción. Teniendo en cuenta los productos obtenidos en las reacciones presentadas, y la potencial utilización de los mismos en la industria, se concluye que el H₂O₂ sería un mejor oxidante a emplear en la oxidación de limoneno sobre Cu-MCM, ya que permite obtener derivados oxigenados de alto valor agregado. El TBHP, a pesar de convertir una mayor proporción de limoneno, favorece la generación hidroperóxidos por vía radicalaria.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET, a la Universidad Tecnológica Nacional (FRC) y al Ministerio de Ciencia y Tecnología, por el soporte financiero. Se agradece especialmente al Sr. Cacace Ruiz Carlos María por sus valiosas contribuciones experimentales.

6. Referencias

[1] J. Młodzik, A. Wróblewska, E. Makuch, R. Wróbel, B. Michalkiewicz, *Catalysis Today*, 268 (2016) 111.
 [2] *Metal-Catalysed Oxidations of Organic Compounds*. R. Sheldon, J. Kochi, New York, Academic Press, 1981.
 [3] A. Wróblewska, E. Makuch, P. Miądlicki, *Catalysis Today*, 268 (2016) 121.

[4] R. Ciriminna, M. Lomeli-Rodriguez, P. Demma Cara, J.A. Lopez-Sanchez, M. Pagliaro, *Chemical Communications*, 50 (2014) 15288.
 [5] M. Cagnoli, S. Casuscelli, A. Alvarez, J. Bengoa, N. Gallegos, N. Samaniego, M. Crivello, G. Ghione, C. Perez, E. Herrero, S. Marchetti, *Applied Catalysis A*, 287 (2005) 227.
 [6] A. Cánepa, C. Chanquía, V. Vaschetti, G. Eimer, S. Casuscelli, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 404 (2015) 65.
 [7] C. Chanquía, A. Cánepa, J. Bazán-Aguirre, K. Sapag, E. Rodríguez-Castellón, P. Reyes, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer, *Microporous and Mesoporous Materials*, 151 (2012) 2.
 [8] L. Charbonneau, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis A: General*, 533 (2017) 1.
 [9] A. Bonon, Y. Kozlov, J. Bahú, R. Filho, D. Mandelli, G. Shul'pin, *Journal of Catalysis*, 319 (2014) 71.
 [10] Y. Do, J. Kim, J. Park, S. Park, S. Hong, C. Suh, G. Lee, *Catalysis Today*, 101 (2005) 299.
 [11] G. Eimer, S. Casuscelli, C. Chanquía, V. Elías, M. Crivello, E. Herrero, *Catalysis Today*, 133–135 (2008) 639.
 [12] S. Meghana, P. Kabra, S. Chakraborty, N. Padmavathy, *Royal Society of Chemistry*, 5 (2015) 12293.
 [13] H. Praliaud, S. Mikhailenko, Z. Chajar, M. Primet, *Applied Catalysis B*, 16 (1998) 359.
 [14] V. Elías, E. Sabre, K. Sapag, S. Casuscelli, G. Eimer, *Applied Catalysis A*, 413–414 (2012) 280.
 [15] N. Cuello, V. Elías, S. Urreta, M. Oliva, G. Eimer, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 3559.
 [16] C. Chanquía, L. Andrini, J. Fernandez, M. Crivello, F. Requejo, E. Herrero, G. Eimer, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 12221.
 [17] S. Velu, L. Wang, M. Okazaki, K. Suzuki, S. Tomura, *Microporous and Mesoporous Materials*, 54 (2002) 113.
 [18] N. Cuello, V. Elías, C. Rodriguez Torres, M. Crivello, M. Oliva, G. Eimer, *Microporous and Mesoporous Materials*, 203 (2015) 106.
 [19] A. Cánepa, C. Chanquía, G. Eimera, S. Casuscelli, *Applied Catalysis A: General*, 462–463 (2013) 8.

FUNCIONALIZACIÓN DE UNA ARCILLA NATURAL CON Ti Y V PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE ALCOHOL BENCÍLICO

Emma V. Sabre^{a,*}, Analía L. Cánepa^a, Virginia M. Vaschetti^a, María G. Amaya^b, Sandra G. Casuscelli^a

^a Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET)/Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina

^b Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET-UNSL)/Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina

*E-mail: esabre@frc.utn.edu.ar

Resumen

Se sintetizaron arcillas pilareadas con Ti, las cuales se modificaron posteriormente con diferentes contenidos de vanadio mediante impregnación húmeda. Se caracterizaron por DRX, UV-vis-RD, TPR-H₂ e isoterma de adsorción-desorción de N₂. Los resultados mostraron que todos los materiales presentaron áreas específicas y espaciamiento basal superiores respecto a la arcilla original (Na-mont).

Los materiales sintetizados se evaluaron catalíticamente en la reacción de oxidación del alcohol bencílico (BzOH) a 70 °C, utilizando H₂O₂ como oxidante en una relación molar BzOH/H₂O₂ = 4/1. El avance de la reacción se siguió tomando muestras a diferentes tiempos, las cuales se analizaron por cromatografía gaseosa. Se estudió la influencia de diferentes parámetros en la eficiencia catalítica de esta reacción (contenido de V en el catalizador, concentración de catalizador y solvente). Todos los materiales fueron activos en la reacción bajo estudio, dando cuenta de la alta dispersión de las especies de vanadio en la superficie, generando sitios activos redox para la oxidación selectiva de alcoholes. El mayor rendimiento a benzaldehído (10,29%) se alcanzó con una carga de vanadio en Ti-PILC del 0,5 % p/p, utilizando acetonitrilo como solvente y una concentración de catalizador de 9 g/L. En estas condiciones se obtuvo una selectividad a benzaldehído del 95%.

Palabras clave: arcillas pilareadas, vanadio, oxidación selectiva, alcohol bencílico, solventes.

Abstract

Pillared clays were synthesized with Ti, which were subsequently modified with different vanadium contents by wet impregnation. They were characterized by DRX, UV-vis-RD, TPR-H₂ and N₂ adsorption-desorption isotherms. The results showed that all the materials presented specific areas and higher basal spacing with respect to the original clay (Na-mont).

The synthesized materials were catalytically evaluated in the oxidation reaction of benzyl alcohol (BzOH) at 70 °C, using H₂O₂ as an oxidant in a molar ratio BzOH / H₂O₂ = 4/1. The progress of the reaction was continued taking samples at different times, which were analyzed by gas chromatography. The influence of different parameters on the catalytic efficiency of this reaction (V content in the catalyst, concentration of catalyst and solvent) was studied. All the materials were active in the reaction under study, accounting for the high dispersion of the vanadium species on the surface, generating active redox sites for the selective oxidation of alcohols. The highest yield of benzaldehyde (10.29%) was achieved with a charge of vanadium in Ti-PILC of 0.5% w/w, using acetonitrile as a solvent and a catalyst concentration of 9 g/L. Under these conditions a selectivity to benzaldehyde of 95% was obtained.

Keywords: pillared clays, vanadium, selective oxidation, benzyl alcohol, solvents.

1. Introducción

Las arcillas minerales (de bajo costo y disponibilidad) se pueden convertir en estructuras altamente porosas mediante el proceso de pilareado. El mismo implica la formación, intercalación y posterior fijación de especies policatiónicas inorgánicas entre las capas de la arcilla [1-3], así los materiales obtenidos se denominan PILCs. La cantidad de precursores iónicos incorporados y por lo tanto, el número de pilares formados en la arcilla depende de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla madre. En este sentido, la montmorillonita presenta una CIC relativamente alta, lo que la hace óptima para su funcionalización como catalizador [2].

La incorporación de componentes activos en las PILCs, como el vanadio, permite obtener estructuras con buenas propiedades catalíticas para reacciones redox, como la oxidación selectiva del alcohol bencílico (BzOH) a benzaldehído (BzH). El BzH reviste interés como materia prima en la industria de perfumería, farmacéutica y de agroquímicos. El uso de un catalizador eficiente en esta reacción es importante, ya que evita la generación de grandes cantidades de desechos de metales pesados altamente tóxicos, provenientes de los procesos de producción tradicionales [4,5]. Además, es fundamental la elección del solvente, ya que este influye en la actividad catalítica y en la selectividad hacia los productos. Asimismo, el empleo de H₂O₂ como oxidante es adecuado por su bajo costo, alto contenido de oxígeno activo y ambientalmente benigno ya que produce agua como único subproducto.

En este trabajo se sintetizaron Ti-PILC, las cuales fueron posteriormente impregnadas con distintos contenidos de V. Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada bajo flujo de hidrógeno (TPR-H₂), espectroscopia de UV-vis con reflectancia difusa (UV-vis-RD) e isothermas de adsorción-desorción de N₂. Los materiales se evaluaron catalíticamente en la oxidación de BzOH. Asimismo, se estudió la influencia de diferentes parámetros en la eficiencia catalítica de esta reacción.

2. Experimental

2.1 Síntesis de los catalizadores

La arcilla inicial, tipo montmorillonita, se intercambió con iones Na⁺, denominándose Na-mont. La solución pilareante se preparó adicionando la cantidad de Ti(OC₄H₉)₄ necesaria,

a una solución de HCl 6 M, para conseguir 10 mmol de Ti/g de arcilla. Se adicionó por goteo a 0,5 L de una suspensión de Na-mont que contenía 8 g/L. La fracción sólida se separó por centrifugación, se secó y calcinó a 450 °C durante 2 h, denominándose Ti-PILC. Posteriormente, se incorporó el V en el soporte Ti-PILC mediante impregnación húmeda. Para ello, se agregó por goteo una solución acuosa con la cantidad necesaria de sulfato de vanadilo hidratado como fuente de metal, el solvente se eliminó en un evaporador rotatorio. Finalmente, el sólido seco se calcinó a 450 °C durante 3 h bajo flujo de aire, denominándose V(x%)/Ti-PILC, donde x indica el % p/p de V en el soporte.

2.2 Caracterización de los catalizadores

Los patrones de DRX se realizaron en un difractor D8 Advance BRUKER con radiación Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). El área específica (A_{BET}), el volumen total de poros (V_{tp}) y el volumen de microporos (V_{μp}) fueron determinados de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ usando un equipo Gemini V2.00 Micromeritics. Los espectros de UV-vis-RD se realizaron en un espectrómetro Jasco V650 equipado con esfera integradora tipo RSA-PE-20. El equipo utilizado para determinar los perfiles de TPR-H₂ fue ChemiSorb 2720 micromerítico, con un detector de conductividad térmica incorporado (TCD).

2.3 Evaluación catalítica de los catalizadores

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se evaluó en reacciones de oxidación de BzOH (Fluka > 95%) con H₂O₂ (Riedel de Haen 35 % p/p) como oxidante. Se utilizaron diferentes solventes, acetonitrilo (AcN), tolueno (TOL), alcohol terbutílico (t-BuOH), alcohol etílico (EtOH) y ciclohexano (C-hexano) para evaluar el efecto sobre la conversión del BzOH y la selectividad a los productos. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tipo batch, equipado con un agitador magnético y un condensador a reflujo sumergido en un baño a 70 °C durante 5 h. Las condiciones de reacción fueron: relación molar solvente/BzOH = 10/1, BzOH/H₂O₂ = 4/1.

El avance de la reacción se siguió tomando muestras a diferentes tiempos. Las alícuotas se filtraron y analizaron por cromatografía gaseosa (GC) utilizando un cromatógrafo Agilent 7820 con Columna Capilar HP-1 y detector FID. El H₂O₂ remanente fue determinado por titulación iodométrica. La conversión (X) (% mol) del BzOH y del H₂O₂, la selectividad (S) (%) a los

productos de reacción y el rendimiento (R) (%) se calcularon según las Ecuaciones (1), (2) y (3).

$$X(\%) = \frac{\text{mmoles de productos oxidados}}{\text{mmoles reactivo iniciales}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_i(\%) = \frac{\text{mol producto}_i}{\text{mol productos totales}} \times 100 \quad (2)$$

$$R_i(\%) = X(\%) \times S_i \quad (3)$$

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores

Los espectros de DRX en el rango de 2θ , entre 2 y 22° se presentan en la Figura 1. En el espectro de Na-mont se observa una reflexión a $2\theta \approx 7,2$, asignada al espaciamiento basal $d_{001} = 12,27 \text{ \AA}$. Esta reflexión 001 se desplaza a un valor menor $2\theta \approx 5,2$ luego del proceso de pilareado, incrementando el espaciamiento basal de las capas de la arcilla a $d_{001} = 17 \text{ \AA}$. Este incremento es originado por los policondones de Ti con diferentes grados de polimerización. La incorporación de V en diferentes contenidos, disminuye el espaciamiento basal a valores próximos a 16 \AA , posiblemente debido al desorden estructural generado en la arcilla durante el proceso de impregnación del V en el soporte Ti-PILC [6,7].

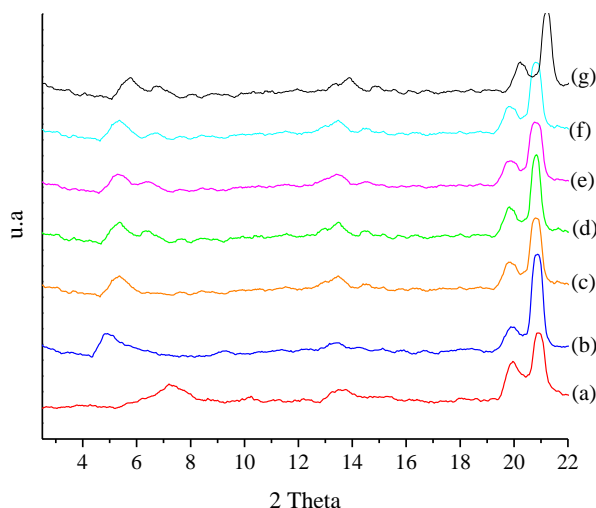


Figura 1. Espectros de DRX: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(0,1%)/Ti-PILC, (d) V(0,25%)/Ti-PILC, (e) V(0,5%)/Ti-PILC, (f) V(0,7%)/Ti-PILC, (g) V(1%)/Ti-PILC

Los patrones de DRX en el rango de 2θ entre 24 y 70° se presentan en la Figura 2. La muestra Na-mont presenta un pico aproximadamente a $26,7^\circ$ característico del SiO_2 (cuarzo), el mismo decrece notablemente para Ti-PILC y todas las muestras que contienen vanadio [8]. Para los materiales pilareados, se observa además una reflexión a $2\theta \approx 25^\circ,2$ asignada a la fase anatasa del TiO_2 . La

fase cristalina de V_2O_5 no se observa en los materiales que contienen V, lo que sugiere que el V presente se encuentra en forma amorfa o muy disperso sobre la superficie de Ti-PILC [9].

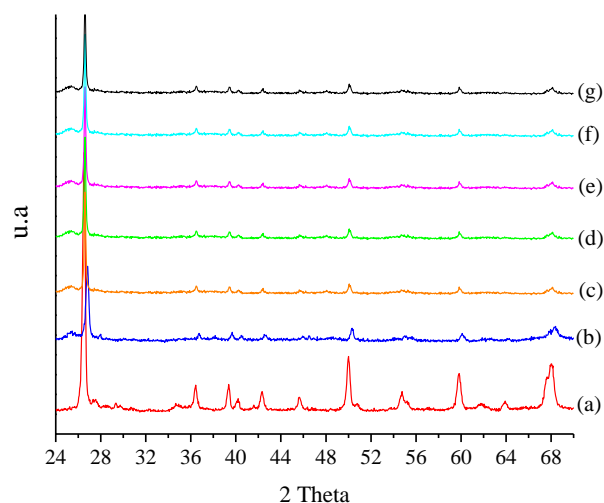


Figura 2. Espectros de DRX: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(0,1%)/Ti-PILC, (d) V(0,25%)/Ti-PILC, (e) V(0,5%)/Ti-PILC, (f) V(0,7%)/Ti-PILC, (g) V(1%)/Ti-PILC

En la Tabla 1 se presentan los resultados de las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

| Catalizador | V % p/p | A_{BET} (m^2/g) | V_{tp} (cm^3/g) | V_{mp} (cm^3/g) |
|-------------|---------|--|--|--|
| Na-mont | - | 31 | 0,055 | 0,004 |
| Ti-PILC | - | 105 | 0,131 | 0,003 |
| V(0,1%)* | 0,1 | 89 | 0,142 | 0,002 |
| V(0,5%)* | 0,5 | 78 | 0,137 | 0,001 |
| V(1%)* | 1 | 70 | 0,125 | < 0,001 |

*Ti-PILC

Se observa que tanto la superficie específica como la porosidad de Ti-PILC son superiores a las del material de partida (Na-mont). Esto refleja la formación de los pilares que expanden las capas de las arcillas. Luego de la adición de V en Ti-PILC, se observó que tanto el área específica como el volumen de microporos disminuyen. Este hecho se atribuye al bloqueo de los poros más pequeños por las especies de V depositadas.

Por espectroscopia UV-vis-RD, no mostrado, se observa que las muestras modificadas con Ti presentan bandas alrededor de 210, 260 y 290-320 nm atribuidas a especies de Ti^{4+} en una coordinación tetraédrica [10], octaédrica y fase anatasa respectivamente. Además en los materiales con V la banda de absorción a 260 nm observada en Ti-PILC se incrementa debido a la

presencia de iones de V aislados en coordinación tetraédrica con oxígenos de la red. En tanto a medida que incrementa la carga de V se observa una absorción entre 350-500 nm asignada a iones vanadio penta o hexacoordinados formando nanoclusters en la estructura debido a la oligomerización incipiente de especies de este metal [11].

La reducibilidad de las especies metálicas, se analizó por TPR-H₂, Figura 3. Para Na-mont se observa un pico que se extiende entre 650-730° aproximadamente, con un máximo a 680°, indicando la reducción de las especies de Fe presentes en las capas octaédricas de la arcilla original [6]. En tanto para Ti-PILC, este pico es más prominente y aparece a menor temperatura, evidenciando que el proceso de pilareado con Ti incrementó la reducibilidad de Na-mont.

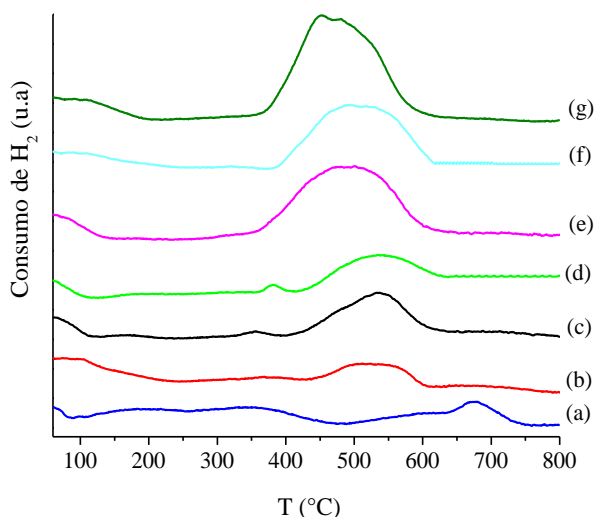


Figura 3. Perfiles de TPR-H₂: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(0,1%)/Ti-PILC, (d) V(0,25%)/Ti-PILC, (e) V(0,5%)/Ti-PILC, (f) V(0,7%)/Ti-PILC, (g) V(1%)/Ti-PILC

Las muestras que contienen una carga de V entre 0,1 y 0,25 % p/p presentan dos picos. Uno a 350 °C que se desplaza a mayores temperaturas con el aumento de la carga de V y es atribuido a la reducción de especies de V bien dispersas. En tanto el pico entre 450-600 °C, se asigna a la reducción de las especies de Fe. Para mayores contenidos de V, se observa un único pico que aparece entre 350-600 °C, el cual aumenta su intensidad y área. Este pico se atribuyó a la reducción de especies de V⁵⁺ y Fe [12,13], además la variación en la forma y área del pico indicaría la presencia de nanoclusters de V₂O₅, observados por UV-vis-RD. La máxima temperatura de reducción alcanzada en estas muestras es menor que las observadas para el V₂O₅ bulk (655, 686 y 807 °C), indicando una interacción significativa de la fase cristalina de V₂O₅ con el soporte [14].

3.2 Evaluación catalítica

3.2.1 Influencia del contenido de V en la oxidación del BzOH

La Figura 4 presenta la variación de la conversión (% mol) del BzOH utilizando 9 g/L de cada uno de los diferentes catalizadores sintetizados.

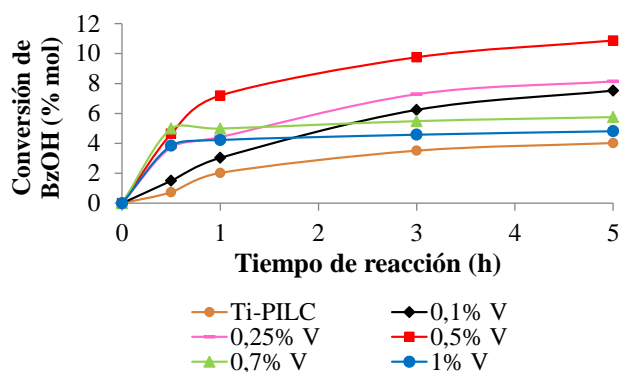


Figura 4. Influencia del contenido de V sobre la conversión del BzOH en función del tiempo de reacción.

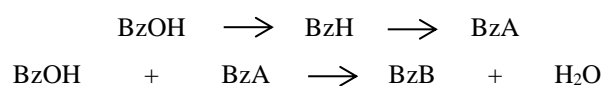
Cabe aclarar que el material de partida Na-Mont resultó inactivo para la reacción bajo estudio, por su parte la incorporación del Ti en la arcilla mejoró la actividad catalítica, alcanzando una conversión del 4,02% del BzOH a las 5 h de reacción. A su vez, el incremento del contenido de V en el material aumentó la conversión, alcanzando un valor máximo del 10,87 % mol a las 5 h de reacción, cuando la carga del metal fue del 0,5 % p/p. Este comportamiento podría asociarse al incremento de los sitios activos generados por las especies de V aislados. Un aumento posterior en la carga del V produce una disminución en la conversión, alcanzando un valor próximo al 4,81 % mol para V(1%)/Ti-PILC. Este hecho puede relacionarse con la presencia de los nanoclusters de V₂O₅, observados por UV-Vis-RD y TPR-H₂ para las mayores cargas de V. Estas especies estarían involucradas en el consumo del H₂O₂, alcanzando a 1 h de reacción valores superiores al 95% para V(0,7%)/Ti-PILC y V(1%)/Ti-PILC. Así, la baja concentración del H₂O₂ remanente en el medio de la reacción limitó su avance. En tanto V(0,5%)/Ti-PILC, con el mayor rendimiento a BzH (Y BzH), Tabla 2, produjo un consumo de H₂O₂ cercano al 66 % a 1 h de reacción. Es importante destacar que la relación molar de BzOH/H₂O₂ empleada fue 4:1, es decir el H₂O₂ es el reactivo limitante, con lo cual la conversión máxima del BzOH (% mol) que puede obtenerse es del 25 %.

Tabla 2. Oxidación del BzOH a 5 h de reacción.

| Catalizador | R BzH (%) | X H ₂ O ₂ (%) | S (%) | | |
|--------------|-----------------|---|-------|------|------|
| | | | BzH | BzA | BzB |
| Ti-PILC | 3,82 | 65,67 | 95,10 | 2,71 | 2,19 |
| V(0,1%)/Ti* | 7,08 | 76,46 | 94,45 | 3,05 | 2,50 |
| V(0,25%)/Ti* | 7,75 | 94,36 | 95,10 | 2,87 | 2,03 |
| V(0,5%)/Ti* | 10,29 | 95,49 | 94,72 | 4,15 | 1,13 |
| V(0,7%)/Ti* | 5,76 | 97,00 | 100 | - | - |
| V(1%)/Ti* | 4,81 | 95,72 | 100 | - | - |

*PILC

En cuanto a la selectividad hacia BzH se observa que con los materiales con baja carga de V se alcanzan valores próximos al 95 % debido a la sobre oxidación de BzH a BzA y BzB, Esquema 1.



Esquema 1. Productos de la oxidación de BzOH con H₂O₂ empleando Ti-PILC y V/Ti-PILC

3.2.2 Influencia de la concentración de catalizador en la oxidación del BzOH.

Con el catalizador más activo, V(0,5%)/Ti-PILC, se estudió el efecto de la concentración del catalizador sobre la oxidación del BzOH, Tabla 3, manteniendo el resto de los parámetros constantes.

Tabla 3. Oxidación del BzOH con diferentes concentraciones de V(0,5%)/Ti-PILC a 5 h de reacción.

| Concentración de catalizador (g/L) | X | R | S | X* |
|------------------------------------|--------------|---------|---------|-----------------------------------|
| | BzOH (% mol) | BzH (%) | BzH (%) | H ₂ O ₂ (%) |
| 4,6 | 6,4 | 6,4 | 100 | 50,87 |
| 9 | 10,87 | 10,29 | 95,4 | 66,03 |
| 18 | 4,7 | 4,7 | 100 | 91,95 |

*a 1 h de reacción

Se observa que la conversión de BzOH aumentó con el aumento de la cantidad de catalizador, hasta alcanzar una conversión máxima de 10,87 % mol, y un rendimiento a BzH de 10,4 % a las 5 h de reacción, para una concentración de catalizador de 9 g/L, asociado a una mayor disponibilidad de sitios activos, con el incremento de la masa de catalizador. Sin embargo, cuando la concentración del catalizador continuó incrementando, la conversión disminuyó a 4,7 % mol. Si se analiza el consumo de H₂O₂ a 1 h de reacción, se observa que al incrementar la concentración de catalizador la misma aumenta llegando a ≈ 92 % para 18 g/L.

Este elevado consumo de peróxido puede explicarse considerando que al aumentar la concentración de catalizador manteniendo constante la concentración de oxidante existe una mayor proporción de nanoclusters/H₂O₂, consumiendo el oxidante, como se explicó en el apartado anterior.

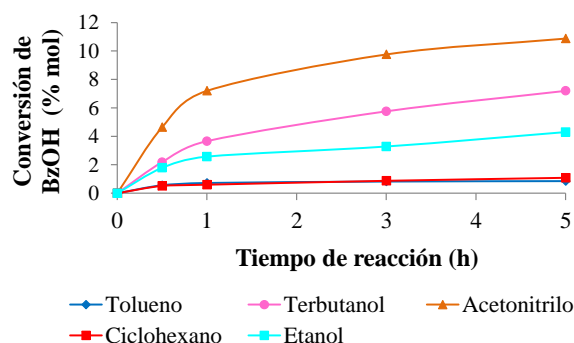
3.2.3 Influencia del solvente en la oxidación del BzOH

En la Tabla 4 se presentan algunas características de los solventes estudiados.

Tabla 4. Características de los solventes.

| Solvente | Prótico/aprótico | Constante dieléctrica | Momento dipolar (D) |
|----------|------------------|-----------------------|---------------------|
| AcN | Aprótico | 37,5 | 3,92 |
| C-hexano | Aprótico | 2,02 | 0 |
| TOL | Aprótico | 2,38 | 0,37 |
| EtOH | Prótico | 24,5 | 1,69 |
| t-BuOH | Prótico | 12,2 | 1,7 |

El efecto del disolvente sobre la actividad catalítica se muestra en la Figura 5, empleando 9 g/L del catalizador V(0,5%)/Ti-PILC.

**Figura 5.** Influencia del solvente sobre la conversión del BzOH.

A partir de estos datos se calculó la velocidad inicial (v_0) de desaparición de BzOH para cada uno de los solventes, Tabla 5, observando el siguiente orden: acetonitrilo > terbutanol > etanol > tolueno > ciclohexano.

Tabla 5. Oxidación del BzOH con V(0,5%)/Ti-PILC y diferentes solventes a 5 h de reacción.

| Solvente | v_0 (mmol/h.g) | R | S |
|----------|------------------|---------|---------|
| | | BzH (%) | BzH (%) |
| AcN | 13,28 | 10,29 | 94,72 |
| t-BuOH | 6,53 | 6,85 | 95,12 |
| EtOH | 4,74 | 4,30 | 100 |
| TOL | 1,35 | 0,82 | 100 |
| C-hexano | 1,16 | 0,28 | 26 |

El acetonitrilo, solvente aprótico con elevada polaridad y la constante dieléctrica más alta, presentó la mayor v_0 , el mayor rendimiento y una selectividad a BzH, cercana al 95 %. La variación en la actividad catalítica, presentada por los solventes podría estar relacionada con las diferentes interacciones de las moléculas del solvente con los centros activos del catalizador, como así también por la posible oxidación del propio solvente. En particular, en el caso del etanol, el menor rendimiento alcanzado puede deberse a la oxidación del mismo, disminuyendo la cantidad de oxidante residual en el medio de reacción. En cambio, los buenos resultados alcanzados con el AcN se pueden asociar con su elevada polaridad, favoreciendo la solubilidad del BzOH.

4. Conclusiones

Las arcillas pilareadas con Ti y modificadas con V que se sintetizaron presentaron mayor área específica y espaciamiento basal que la arcilla natural. Además, no se detectó V_2O_5 bulk, dando cuenta de la alta dispersión de las especies de V en la superficie, generando sitios activos redox para la oxidación selectiva de alcoholes.

Se estudió el efecto de la variación del contenido de V en la Ti-PILC, la variación de la concentración de catalizador y solvente empleado sobre la oxidación de BzOH a BzH. El mayor rendimiento a BzH (10,29 %) se alcanzó con una carga de V en Ti-PILC del 0,5 % p/p, utilizando acetonitrilo como solvente y una concentración de catalizador de 9 g/L. En estas condiciones se obtuvo una selectividad a benzaldehído del 95 %.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la UTN-FRC y a CONICET por el apoyo económico recibido.

6. Referencias

- [1] D. Vaughan, *Catal. Today*, 2 (1988) 187.
- [2] M. A Vicente, A. Gil, F. Bergaya, *Handbook of Clay Science. Elsevier Ltd.*, (2013) 523–557.
- [3] Y. Kong, X. Chen, J. Ni, S. Yao, W. Wang, Z. Luo, Z. Chen, *Appl. Clay Sci.*, 49 (2010) 64.
- [4] L. Simándi, Elsevier Science Ltd. 1° ed. (1991).
- [5] T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 3037.
- [6] J. Arfaoui, L. Boudali, A. Ghorbel, *Appl. Clay Sci.*, 48 (2010) 171.

- [7] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, G. Delahay, *Catal. Today*, 142 (2009) 34.
- [8] J. Chen, X. Liu, G. Li, X. Nie, T. An, S. Zhang, H. Zhao, *Catal. Today*, 164 (2011) 364.
- [9] S. Zang, G. Zhang, W. Qiu, L. Song, R. Zhang, H. He, *Chinese J. Catal.*, 37 (2016) 888.
- [10] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, (2014). RSC Advances doi: 0.1039/x0xx00000x.
- [11] M. Peña, A. Dejoz, V. Fornés, F. Rey, M. Vásquez, J. Lopez Nieto, *Appl. Catal. A*, 209 (2001) 155.
- [12] L. K. Boudali, A. Ghorbel, P. Grange, *Appl. Catal. A*, 305 (2006) 7.
- [13] J. Chen, M. Li, J. Ge, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 21177.
- [14] F. Klose, T. Wolff, H. Lorenz, A. Seidel-Morgenstern, Y. Suchorski, M. Piorkowska, H. Weiss, *J. Catal.*, 247 (2007) 176.

SISTEMAS CATALÍTICOS CONTENDO PALÁDIO E AMIDO PARA A OBTENÇÃO DE TIOURÉIAS COM POTENCIAL MEDICINAL

Raquel V. Santos¹, Breno Guanabara¹, Luiz Fernando B. Malta², Jaqueline D. Senra¹

¹Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 20550-900, Brazil.

²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 21941-903, Brazil.

*E-mail: raquelverissimoquimica@gmail.com

Resumo

O estímulo no desenvolvimento da síntese de biariluréias/tiouréias foi centrado na possibilidade de obtenção de novos protótipos de fármacos. Uréias e tiouréias *N,N*-dissubstituídas podem ser consideradas classes privilegiadas e com potencial medicinal para diversos tipos de doenças, especialmente devido à lipofilicidade modulável, bem como a presença de sítios doadores e aceptores de ligação de hidrogênio. Desse modo, estratégias sintéticas que envolvam a formação de novos padrões estruturais podem permitir a descoberta de novas relações estrutura-atividade. Tendo em vista a importância da catálise organometálica na formação de sistemas biarílicos e análogos, o presente trabalho possui como objetivos gerais a síntese de novos compostos contendo os cernes ureído e tioureído, por meio de reações de acoplamento cruzado carbono-carbono de Suzuki-Miyaura, catalisadas por nanopartículas de paládio. Um dos objetivos específicos envolve a realização das etapas com o emprego de condições ambientalmente amigáveis (aproveitamento de rejeito de mamão, uso de meio aquoso, redutores/estabilizantes a base de polióis). No caso do aproveitamento do rejeito de mamão, o BITC (benzilisotiocianato), precursor sintético da tiouréia, pode ser obtido da espécie *C.papaya*.

Palavras chave: tioureias, farmacêuticos, papaia, Suzuki, amido

Abstract

The interest in the development of biaryl ureas/thioureas was focused on the possibility of novel pharmaceutical candidates. Ureas and thioureas can be considered as special classes with worthy medicinal potential to several diseases - especially in virtue of a tuned lipophilicity as well as the presence of donators / acceptors sites of hydrogen bonds. Therefore, synthetic strategies involving the formation of structural patterns can allow the discovery of novel structure-activity relationships. In view of the widespread importance of organometallic catalysis towards the formation of biaryls and related systems, the present work envisages the synthesis of novel compounds containing the ureido/ thioureido scaffolds by using metal-catalyzed carbon-carbon cross-coupling reactions, in this case palladium nanoparticles. A specific aim involves the use of environmentally friendly conditions (i.e. papaya waste valorization, aqueous medium, reductants/ stabilizers based on polyols). In the case of papaya waste valorization, BITC (benzylisothiocyanate), synthetic precursor of thiourea, can be extracted from the *C. papaya* seeds.

Keywords: thioureas, pharmaceutical, papaya, Suzuki, starch

1. Introdução

Uma das estratégias para aumentar a expectativa de vida envolve o desenvolvimento de fármacos com rotas de produção acessíveis, a fim de reduzir seu custo no mercado, possibilitando dessa forma uma ampla distribuição^[1]. Na literatura foi criado o termo “estruturas privilegiadas” a fim de destacar substratos que possuam potencial medicinal devido a sua alta capacidade de interação em receptores biológicos, por meio de alguns fatores como lipossolubilidade, interação eletrostática, polaridade e conformação tridimensional^{[2][3]}. Nesse contexto, a classe das tiouréias *N,N'*-dissubstituídas têm demonstrado grande potencial de aplicação medicinal, destacando-se atividades bactericida, anti-inflamatória, anti-alérgica, anti-hipertensiva e anti-malárica, dentre outras. Além disso, há evidências que a introdução de substituintes aromáticos, especialmente na forma de biarilas, permite a obtenção de padrões estruturais privilegiados^{[3][4]}.

No caso de síntese do cerne tioureído, o uso de tiofosfênio ou derivados do imidazol como reagentes (a partir da reação com aminas), possui interesse limitado devido a elevada toxicidade e custo. Embora a reatividade de isotiocianatos comerciais seja alta, o custo elevado também representa uma desvantagem^{[5][6]}. Nesse entorno, a utilização de rotas sintéticas que utilizem preceitos da Química Verde, tem ganhado cada vez mais relevância, especialmente devido a possibilidade de obtenção de matérias-primas a partir de fontes renováveis. Por exemplo, sementes de alguns vegetais como os da espécie *Brassica*, assim como de frutos da espécie *Caricaceae*, representam uma fonte renovável de isotiocianatos, sendo possível utilizá-los como precursores sintéticos de tiouréias a partir uma rota sintética “verde” e de baixo custo^[7].

Por outro lado, a síntese de biarilas tem sido realizada através de reações de acoplamento cruzado carbono-carbono catalisadas por paládio, como as reações de Suzuki-Miyaura. Em geral, abordagens na ausência de ligantes, tais como o uso de nanopartículas de paládio, tem sido atrativas devido a possibilidade de reuso do catalisador e o aumento na reatividade, devido a efeitos morfológicos/eletrônicos^[8]. Como exemplos de redutores/estabilizantes, o uso de biomoléculas está associado a diversas vantagens, pois são biodegradáveis, inócuas, de custo reduzido, além de apresentarem alta disponibilidade^[9].

Esse trabalho tem como objetivo a síntese de novas biariltioureias com potencial farmacológico, a partir da reação de Suzuki-Miyaura, com o

emprego do amido como redutor/estabilizante. Sendo esta uma biomolécula de fácil acesso, obtida de vários tubérculos e cereais, propõe-se o seu emprego combinado ao reaproveitamento de sementes de mamão para a obtenção de isotiocianato de benzila (BITC), aplicado como precursor sintético para a síntese de tiouréias.

2. Experimental

Todas as reações foram feitas em refluxo convencional. Os reagentes foram obtidos de forma comercial com grau P.A. O amido de milho, assim como a fécula de batata foram obtidos em estabelecimentos comerciais, das marcas Maizena® e Yoki®. O BITC foi extraído de sementes de mamão, de acordo com trabalho prévio^[7]. As medidas de espectroscopia no UV-visível foram realizadas em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 1E com duplo feixe em cubetas de quartzo. Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro Nicolet Magna-IR 760 em pastilhas de KBr. As análises de TG foram obtidas em um analisador SHIMADZU, modelo DTG-60, aquecendo-se a amostra com velocidade de aquecimento de 5°C min⁻¹, sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de argônio. As análises de MEV-FEG foram adquiridas em um microscópio FEI Magellan 400 usando 20 kV, 100 pA e detecção de elétrons secundários e retroespalhados. A amostra foi preparada a partir da deposição da dispersão em um *grid* de cobre. Os difratogramas de raios X de pó foram obtidos com um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV com tubo de raios X de Cu ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) Foram utilizadas as faixas de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$, com passo de $0,05^\circ$.

2.6. Síntese e caracterização das nanopartículas de paládio

As nanopartículas de paládio foram obtidas por meio da mistura de 2 mL da solução de Na₂PdCl₄ com quantidades variadas de redutor/estabilizante amido de milho ou fécula de batata, e aquecimento por 1 h.

2.7. Obtenção e quantificação de biarilaminas

As aminas biariladas foram sintetizadas a partir de reações de Suzuki-Miyaura, com o uso dos reagentes 4-iodoanilina e ácidos arilborônicos diversos. Os reagentes foram mantidos em refluxo, em meio básico (K₂CO₃), por um intervalo de 24-48h, a 60 a 70 °C, na presença de H₂O/EtOH (1:1) seguido da adição do sistema catalítico. O rendimento dos produtos foi avaliado através da massa obtida após purificação cromatográfica ou por RMN ¹H.

2.8. Obtenção de tiouréias

As tiouréias foram obtidas a partir da reação entre o BITC e as biarilaminas, em refluxo e agitação, por um período de 24 h, 70 °C, em meio contendo *n*-hexano.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização do redutor/estabilizante das nanopartículas metálicas

Nosso estudo foi iniciado analisando a estrutura do redutor/estabilizante das nanopartículas. Definiu-se o amido de milho comercial Maizena® como matéria-prima de partida, Porém, com o intuito de verificar se a fonte do amido pode influenciar na redução/estabilização das nanopartículas de paládio, também utilizamos amido de batata, o qual é comercializado como fécula de batata e amido solúvel P.A. Para isso, realizou-se análises de espectroscopia de infravermelho, apresentados na (Figura 1) para verificar a possível existência de diferenças estruturais a partir da análise dos grupamentos funcionais. Na Figura 1, é possível observar que não há diferença significativa nos grupamentos funcionais presentes, sugerindo estruturas moleculares semelhante.

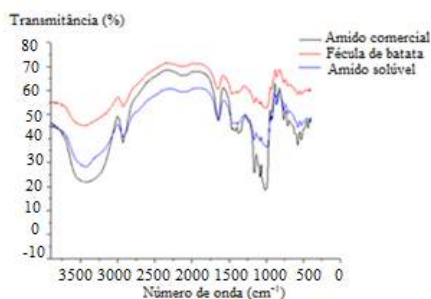


Figura 1: Espectros no IV de amido de milho comercial Maizena®, amido de milho P.A. (amido solúvel) e fécula de batata Yoki®.

Para investigar um possível ordenamento estrutural nos diferentes amidos, foram feitas análises de difração de raios X, os quais podem ser visualizados na Figura 2. É possível observar a presença de picos duplos em torno 15° a 20° no amido de milho Yoki® e no amido de milho Maizena®, o que difere na fécula de batata Yoki® e no amido solúvel P.A. Em valores abaixo de 10° observa-se um padrão cristalino na fécula de batata Yoki®, que não está presente nas outras fontes de amido. De modo preliminar, é possível inferir a existência de padrões de empacotamento cristalino diferentes nos amidos analisados, relativos a

polimorfismos, levando a possíveis energias de rede e graus de dispersão diferentes, o que pode acarretar diferentes resultados catalíticos.

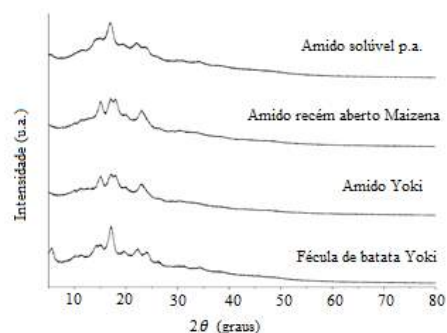


Figura 2: Difrátogramas de raios X do amido de milho comercial Maizena®, amido de milho Yoki®, amido de milho P.A. (amido solúvel) e fécula de batata Yoki®.

3.2. Caracterização do sistema catalítico

Para verificar diferenças no precursor metálico ocorridas após adição do amido no meio, análises de espectroscopia no UV-vis foram realizadas. Para a análise, utilizou-se diferentes proporções mássicas de amido de milho Maizena®: 10 mg, 25 mg e 50 mg, com solução aquosa 5 mM de Na₂PdCl₄, aquecidas a temperatura entre 70-80 °C, obtendo assim o espectro mostrado na Figura 3. Independentemente da massa de amido utilizada, foi possível constatar a possível redução dos íons Pd(II) a Pd(0) devido a diminuição na absorção entre 400 e 500 nm, o que corresponde s transições d-d das espécies de Pd(II). No espectro contido na Figura 3, ainda é possível observar o efeito de diferentes proporções mássicas de amido. Com o aumento da massa de amido, observa-se também a diminuição das bandas de transferência de carga ligante → metal, abaixo de 300 nm. O efeito da temperatura também foi observado para verificar se diferentes temperaturas apresentam maior efeito na redução do paládio. O estudo foi realizado em 40 °C, 60 °C e 80 °C. Através do acompanhamento da banda entre 400-500 nm verificou-se que o aumento da temperatura promoveu uma diminuição mais eficiente na respectiva banda. Logo, é possível concluir a redução eficiente de espécies Pd(II) é proporcional a massa de amido e temperatura do meio, conforme esperado.

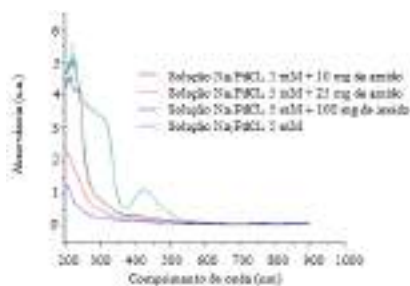


Figura 3: Espectros no UV-Vis das soluções aquosas de Na₂PdCl₄ na presença de diferentes proporções de amido após aquecimento

Tendo em vista que o amido forma hidrogel, quando está sob o efeito de um aquecimento e posteriormente é resfriado, testou-se a formação do gel na presença de Pd(II). Então, misturou-se a solução aquosa de Na₂PdCl₄ com 25 mg de amido de milho Maizena® e colocou-se o sistema em aquecimento, num intervalo de 1 h. Posteriormente, o sistema foi colocado sob resfriamento. Desse modo, foi formado um hidrogel de coloração escura

Inicialmente, realizou-se análises de TG com o hidrogel de paládio/amido e somente de amido para fins comparativos (Figura 4). É possível verificar que há uma mudança no padrão de perda de massa entre as duas amostras. A análise do hidrogel mostra três perdas significativas de massa. A primeira perda é a mais acentuada, a qual ocorre em torno de 100 °C, podendo ser perda de água presente na estrutura do hidrogel por evaporação. E as outras perdas ocorrem em 200 °C e 400 °C, sendo esta acarretada provavelmente pela decomposição da matéria orgânica presente no meio. A massa residual persistente em temperatura acima de 500 °C pode ser proveniente do paládio metálico restante do meio. Por outro lado, a análise termogravimétrica do amido mostra três perdas de massa em maiores faixas de temperatura, sugerindo que a formação do gel diminui a energia de rede do amido.

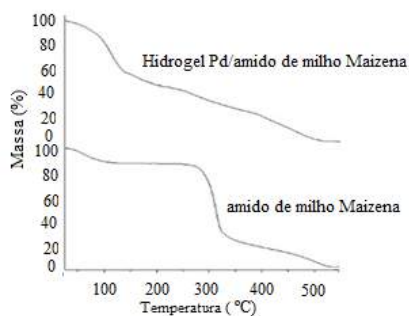


Figura 4: Análise termogravimétrica das amostras de hidrogel Pd/amido e do amido.

Adicionalmente, o hidrogel de Pd foi caracterizado por difração de raios X, a fim de verificar sua cristalinidade. A análise foi feita a partir do gel de paládio e amido de milho Maizena®. Como comparação, realizou-se medidas de uma amostra de hidrogel somente de amido de milho Maizena®. O difratograma das duas amostras de hidrogéis podem ser visualizados na Figura 5. É possível observar padrões cristalinos semelhantes entre o hidrogel de amido e o hidrogel de Pd/amido. Ainda, verifica-se um leve aumento de intensidade em 40 ° no difratograma referente ao hidrogel de Pd/amido. Esse pico é característico de espécies metálicas de paládio, presentes no hidrogel, conforme esperado. Análises preliminares de espectroscopia fotoeletrônica indicam uma proporção de Pd(0)/Pd(II) de, aproximadamente, 1,5. Além disso, em comparação com os difratogramas dos diferentes tipos de amidos mostrado na Figura 2, é possível observar diferenças de padrões cristalinos entre o amido de milho Maizena® e o hidrogel de amido indicando uma perda de cristalinidade

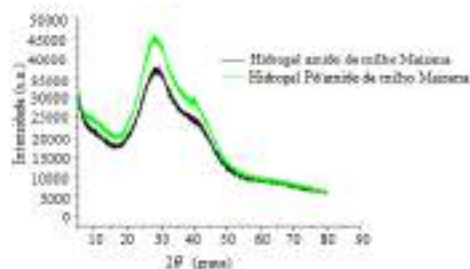


Figura 5: Difratogramas de raios-X das amostras de hidrogel do amido e hidrogel de Pd/amido.

Para verificar o tamanho das partículas metálicas no meio e sua morfologia, foi feita uma análise de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo do hidrogel de Pd com amido de milho Maizena®. A partir da Figura 6 é possível notar a presença de nanopartículas com formato esférico e com média de tamanho de 20 nm, confirmando a capacidade do amido de reduzir Pd(II) e estabilizar as nanopartículas de paládio.

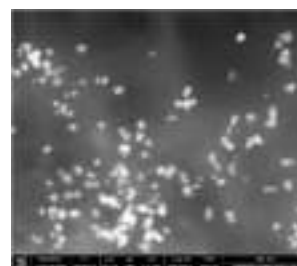
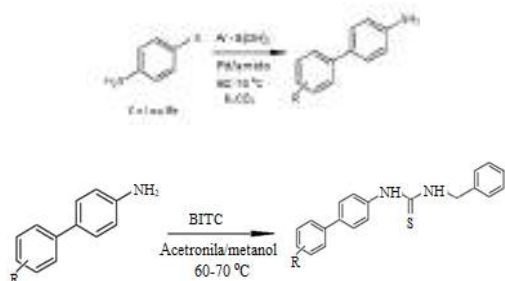


Figura 6: Fotomicrografia de microscopia eletrônica de varredura com emissão por gradiente

de campo com magnificação de 300.000 X do sistema Pd-amido.

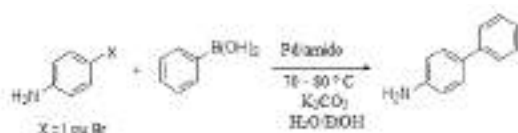
3.3 Estudo catalítico

A rota sintética para a obtenção de biariltiouréias envolveu duas etapas, como pode ser representado no Esquema 1.



Esquema 1. Rota sintética para a obtenção de biariltiouréias.

Para obter biariltiouréias, primeiramente realizou-se a síntese de diferentes biarilaminas, por meio de reação de Suzuki-Myaura, e, em seguida, a reação das mesmas com o BITC, produzindo biariltiouréias. Os reagentes utilizados para a primeira etapa foram anilinas halogenadas e o ácido fenilborônico, em meio básico, tendo como catalisadores as nanopartículas de paládio, estabilizadas com amido.



Esquema 2: Formação da biarilamina modelo.

A Tabela 1 mostra resultados com a variação no tipo de redutor/estabilizante das nanopartículas de paládio. Na entrada 1, foi usada a 4-bromoanilina, enquanto nas outras entradas foi utilizada a 4-iodoanilina como eletrófilo. Nas entradas 1 e 2 é possível constatar que o rendimento foi semelhante, independente do haleto utilizado. O uso de diferentes amidos está representada nas entradas de 2 a 6. Os rendimentos mais altos foram obtidos com a fécula de batata Yoki® e o amido de milho Maizena® fresco. Esse resultado pode sugerir que as diferenças nos padrões de cristalinidade (observados na Figura 2) podem ter influenciado no resultado catalítico. Cabe destacar que o amido de milho recém-aberto parece apresentar melhor capacidade redutora/estabilizante devido a possível ausência de produtos de decomposição por microorganismos.

As entradas 7, 8 e 9 são referentes a troca do tipo de carboidrato utilizado para estabilizar o amido, permitindo dessa forma uma comparação com o amido. É possível notar que o uso da galactose não se mostra tão eficaz nos resultados catalíticos, quando comparado a glicose e a lactose.

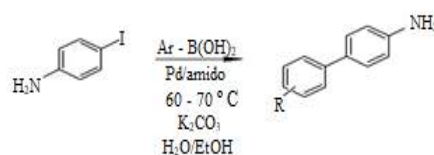
Tabela 1: uso de diferentes redutores/estabilizantes das nanopartículas de paládio

| E | Aditivo | Rend. (%) ⁽¹⁾ |
|---|--------------------------------------|--------------------------|
| 1 | Amido de milho Maizena® | 90 |
| 2 | Amido de milho Maizena® | 89 |
| 3 | Amido de milho Yoki® | 80 |
| 4 | Amido solúvel P.A. | 80 |
| 5 | Amido de milho ² Maizena® | 98 |
| 6 | Fécula de batata Yoki® | 96 |
| 7 | Glicose | 95 |
| 8 | Galactose | 55 |
| 9 | Lactose | 84 |

⁽¹⁾ Rendimento calculado com o auxílio de informações do RMN ¹H. ⁽²⁾ Recém aberto.

3.4 Formação de biarilaminas

Diferentes biarilaminas substituídas foram sintetizadas, com a intenção de produzir novas biariltioureias inéditas A reação modelo é mostrada no Esquema 3. A presença do flúor como substituinte no ácido arilborônico requer tempos reacionais maiores, devido a possível influência eletrônica de remoção de densidade eletrônica do anel aromático.



Esquema 3: Formação de biarilaminas com diferentes padrões estruturais.

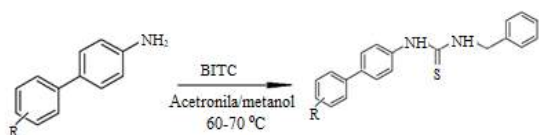
Tabela 2: Reações de Suzuki-Miyaura com diferentes substituintes.

| E | R | T (h) | Rend. (%) ⁽²⁾ |
|---|----------------------------|-------|--------------------------|
| 1 | H | 48 | 63,0 |
| 2 | <i>p</i> -OCH ₃ | 48 | 54,2 |
| 3 | <i>p</i> -F | 72 | 82,0 |
| 4 | <i>p</i> -naftil | 24 | 90,97 |
| 5 | <i>p</i> -NH ₂ | 24 | 85,7 |
| 7 | <i>p</i> -OH | 48 | 51,7 |

⁽²⁾ Rendimento bruto.

3.5 Obtenção de tiouréias

As tiouréias obtidas a partir da reação de algumas biarilaminas com o BITC estão representadas na Tabela 3. Na entrada 1, o grupo naftil como substituinte promoveu um menor rendimento de produto, quando comparado as outras entradas. Contudo, os rendimentos obtidos foram satisfatórios, indicando boa nucleofilicidade das biarilaminas estudadas até o momento. O estudo do efeito de outros grupos R presentes nas biarilaminas encontra-se em andamento.



Esquema 4: Obtenção de tiouréias *N,N'*-dissubstituídas.

Tabela 3: Rendimento das tiouréias obtidas pela reação com o BITC.

| E | Biariltiouréia | Rend.(%) |
|---|----------------|----------|
| 1 | | 57 |
| 2 | | 99 |
| 3 | | 87 |

4. Conclusões

Pode-se afirmar que o sistema catalítico se mostrou eficiente na redução/estabilização das nanopartículas de paládio, fato que foi evidenciado nos resultados catalíticos através das reações de acoplamento cruzado. Logo, é possível o reaproveitamento de amido de milho ou de batata para a formação de um sistema catalítico eficaz, de baixo custo. A extração de BITC das sementes de mamão por hidrodestilação apresentou alto rendimento, assim como as tioureias obtidas apresentaram rendimentos em torno de 80%, evidenciando que o mecanismo utilizado se mostrou eficiente na obtenção de tiouréias utilizando os preceitos da Química Verde.

5. Agradecimentos

Aos programas de pós-graduação em Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro e da Universidade Federal do Rio de Janeiro pelo suporte analítico.

6. Referências

- [1] R. V. C. GUIDO, A. D ANDRICOPULO, G. OLIVA, *Planejamento de fármacos, biotecnologia e química medicinal: aplicações em doenças infecciosas*. Instituto de Estudos Avançados da Universidade de São Paulo, vol. 24, (2010) 70.
- [2] T. X. TECHIO, M. A. A. BEL, *Estrutura química e interação molecular farmacodinâmica entre salicilatos e oxicans*. ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.8, (2012) 14.
- [3] L. CONSTANTINO, D. BARTOLO, *Curr. Med. Chem.* (2006) 13.
- [4] A. SHAKEEL, A. A. ALTAF, A. M. QURESHI, A. BADSHAH. *J. Drug Design Med. Chem.* (2016) 2.
- [5] C. LU, K. TANG, Y. LI, X. CHEN, H. HUANG, *Eur. J. Med. Chem.* (2014) 77.
- [6] T. RAWLING, A. M. MCDONAGH, B. TATTAM, M. MURRAY, *Tetrahedron* (2012) 68.
- [7] L. C. S. AGUIAR, G. M. VIANA, M. V. S. ROMUALDO, M. COSTA, S. B. BONATO, *Lett. Org. Chem.* (2011) 8.
- [8] J. COOKSON, *Platinum Metal Rev.* (2012) 56.
- [9] L. XU, X. WU, J. ZU, *Nanotechnology* (2008) 19.

SÍNTESIS DE METIL-ESTER DE COLOFONIA MEDIANTE CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Duban García Navas, Edwin Alarcón D.*, Felipe Bustamante, Aída Luz Villa

Grupo Catálisis Ambiental/Universidad de Antioquía, Medellín, Colombia

**E-mail: edwin.alarcon@udea.edu.co*

Resumen

El metil-éster de colofonia (conocido comercialmente como Abalyn) es usado como recubrimiento, agente adhesivo y conservante en las industrias de alimentos, farmacéuticos, cosméticas, plásticos y pinturas, entre otras. Se sintetizó metil-éster de colofonia con varios catalizadores heterogéneos, principalmente de carácter básico; encontrándose que el óxido de calcio presentaba el mejor desempeño respecto a la conversión de la colofonia; se obtuvo 55% de conversión a 4.5 h de reacción, con una carga de catalizador del 40% respecto a la colofonia y una relación másica colofonia/metanol de 1:20. A condiciones similares los demás catalizadores mostraron conversiones no mayores del 30%. La conversión de la reacción se determinó mediante el número de acidez, mientras que la colofonia y el producto de reacción fueron caracterizados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Palabras clave: esterificación, metanol, colofonia, titulación

Abstract

Rosin methyl ester (trademark Abalyn) is used as film-former, tackifier, softener, coating, adhesive, and preservative **in** industries such as foods, pharmaceutical, cosmetics, plastics, paints, among others. Rosin methyl ester was synthesized from esterification reaction of rosin with methanol over several catalysts mainly with basic catalysts; the best tested catalyst was calcium oxide with a conversion of 55% at 3 h, 40% catalyst loading respect to the rosin and 1:20 rosin/methanol mass ratio. At similar conditions, other catalyst show up to 30% conversion. The conversion was followed by the acid value and GC-MS technique was used to characterize rosin and product reaction.

Keywords: esterification, methanol, rosin, titration

1. Introducción

Los ésteres de colofonia son sustancias usadas típicamente en la producción de alimentos, cosméticos y productos farmacéuticos. Una forma típica usada para obtener estos ésteres es mediante la reacción de la colofonia con un alcohol usado como agente esterificante. Los alcoholes adecuados para tal fin son: glicerol, di-glicerol, etilenglicol, butanol, propanol, etanol, metanol, alcoholes alquílicos ramificados o lineales C₆-C_n y alcoholes aril-alquílicos ramificados o lineales C₇-C₁₆ [1], [2]. La esterificación de colofonia con polioles ha sido ampliamente reportada, dada la alta aplicación de este tipo de ésteres por su alta estabilidad y peso molecular [1].

El metil-éster de colofonia (en inglés llamado "methyl rosinate" CAS 68186-14-1, comercializado como Abalyn o Abalyn D-E.) puede ser producido por esterificación de la colofonia usando metanol. Esta mezcla de esteres es usada como aditivo en las industrias de alimentos y farmacéuticos, como agente adhesivo para cementos, cauchos y resinas, en pinturas, lacas y tintas, y además sirve como conservante para maderas y perfumes.

La composición del éster de colofonia depende de la composición de la colofonia usada en la esterificación, y esta a su vez de su origen (colofonia de madera, goma de colofonia o colofonia de alto contenido de aceite). Por lo general, los principales componentes de la colofonia son ácidos grasos y resínicos, siendo estos últimos los de mayor proporción. Los ácidos resínicos sobresalientes son: abiético, hidroabiético, neoabiético, palústrico, levopimarico, isopimarico e hidropimarico [3].

La reacción de esterificación de colofonia se ha realizado en presencia de varios ácidos fuertes como acético, sulfúrico y p-toluensulfónico. Boatright y Crum [4] reportan la esterificación de los ácidos abiético e hidroabiético usando ácido sulfúrico como catalizador y con posterior purificación en cromatografía de columna.

Como agentes donantes de metilo en la esterificación de la colofonia, se han utilizado ésteres como sulfato de dimetilo y dimetil carbonato, utilizando catalizadores como hidróxido de litio o carbonato de potasio; aunque se obtienen rendimientos de hasta 99%, las reacciones se realizan en fase homogénea e involucran extracciones y lavados para separar los productos de reacción, temperaturas entre 68 y 118 °C y tiempos de hasta 72 h [5]–[7].

Para la esterificación de colofonia con

catalizadores heterogéneos, generalmente se han utilizado polioles y alcoholes superiores. Los catalizadores reportados incluyen óxidos de metal (CaO, ZnO, MgO y Al₂O₃), hidróxidos de metal alcalinos (Ca(OH)₂), sales de metal (FeCl₃, Ca(HCOO)₂ y fosfonatos de calcio) y líquidos iónicos funcionalizados con ácido (1- (3- ácido sulfónico) propil-3-metilimidazol p-toluenosulfonato [8]), nanopartículas de óxido de zinc soportados en catalizadores de craqueo (CC3R) [9] e iones superácidos (SO₄²⁻) sobre sílice y/u óxido de titanio [10] También se han reportado zeolitas y zeolitas modificadas con neodimio para catalizar la esterificación de la colofonia [9].

A la fecha, no hay reportes de la esterificación de colofonia con metanol usando catalizadores sólidos. En el presente estudio se muestra el efecto de catalizadores heterogéneos económicos y de fácil manipulación en la reacción de esterificación de colofonia con metanol, mediante condiciones de reacción suaves (64°C y tiempos de reacción menores a 5 h).

2. Experimental

2.1. Materiales

Colofonia de grado técnico (comercialmente vendida como colofonia WW de punto de ablandamiento entre 64 y 78 °C y acidez 146-169 mg/g) fue adquirida a la empresa local Protokímica SA. Metanol (reactivo Ph. Eur. para HPLC, pureza mayor de 99%) y ftalato ácido de potasio (grado analítico) fueron adquiridos de Merck. Hidróxido de potasio, tolueno, alcohol isopropílico, di-etil-éter y óxido de magnesio, de grado analítico, fueron comprados a J T Baker. Amberlyst 15 y óxido de calcio, grado analítico, fueron de Aldrich. Óxido de titanio (comercialmente conocido como Hombikat, de grado analítico) fue comprado a Sachtleben Chemie. Gamma-alúmina de grado analítico fue comprada a Alpha-Aesar.

2.2. Caracterización de la colofonia y su éster

La colofonia y el éster producto de la reacción fueron caracterizados tanto por GC como por GC-MS basados en la norma ASTM D5974-15. Para ello es necesario realizar una derivatización (que en este caso consiste en una metilación con hidróxido de tetra-metil-amonio – TMAH) de las muestras, ya que normalmente los ácidos resínicos poseen puntos de ebullición muy altos y no es posible su separación por GC. Las muestras

fueron tituladas con solución al 6% en peso de TMAH, usando fenolftaleína como indicador. La cuantificación se realizó por el método de áreas, de acuerdo con la misma norma.

Los análisis GC fueron realizados en un equipo Agilent Technologies 7820A equipado con un detector FID (ionización de llama). Las muestras de 1 µL fueron inyectadas manualmente al equipo, y la separación se realizó a través de una columna capilar HP-5 (30 m x 0.32-mm x 0.25-µm, Agilent J&W). Helio fue usado como gas de arrastre a una velocidad promedio de 20 cm/s. La temperatura del horno fue programada con valor inicial de 150°C mantenida durante 5 min, posteriormente se aumentó a 5°C/min hasta 250°C y mantenida allí por 10 min. La relación *split* usada fue de 100:1. La temperatura del puerto de inyección y del detector fueron 300 y 325°C, respectivamente.

La identificación de picos se hizo mediante la separación en GC en un equipo Agilent Technologies 7890, acoplado a un sistema de espectrometría de masas Agilent 5975C VL MSD con detector de triple cuádruplo, con las condiciones cromatográficas mencionadas. El espectro de masas de impacto de electrones fue obtenido con una energía de electrón de 70 eV.

2.3. Actividad catalítica

Las sustancias usadas como catalizadores fueron: óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de aluminio, caolín y Amberlyst 15®.

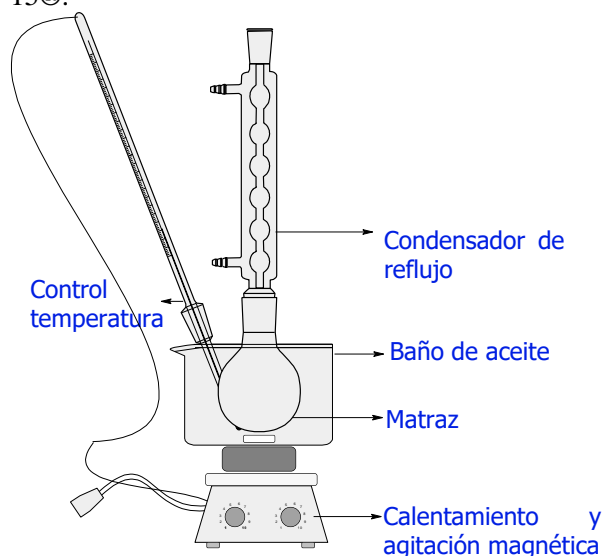


Figura 1. Sistema de reacción

La muestra de colofonia, metanol y catalizador fueron puestos en un matraz equipado con control

de temperatura, condensador y agitador magnético, Figura 1. En todos los casos la reacción se llevó a cabo a temperatura de reflujo del metanol (64°C) y a 500 rpm de agitación. Se varió tiempo de reacción, relación de reactivos y carga de catalizador. Una vez la reacción terminó, el catalizador fue removido por filtración y en algunos casos fue necesario centrifugación.

La conversión de reacción, usada como criterio para evaluar la reacción, se calculó mediante el valor de acidez, de acuerdo con la Ecuación (1):

$$\% \text{Conversión} = 100 * \left(1 - \frac{\text{Acidez éster}}{\text{Acidez colofonia}}\right) \quad (1)$$

El número de acidez se determinó de acuerdo con la norma ASTM D465-15. A la muestra disuelta se agregó 4-5 gotas de fenolftaleína y se tituló con solución de hidróxido de potasio (estandarizada con ftalato ácido de potasio). El valor de acidez (Wn) en mg/g se calculó con la Ecuación (2):

$$W_n = \frac{V \cdot C \cdot M}{m} \quad (2)$$

Donde V representa en volumen de la solución de hidróxido de potasio en mL, C es la concentración de dicha solución en mol/L, m es la masa de muestra en gramos y M es el peso molecular del hidróxido de potasio (56.11 g/mol).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los reactivos

Las muestras de colofonia fueron extraídas de la matriz de colofonia una vez se iniciaba cada análisis para evitar oxidación con el aire y posteriormente fueron maceradas. El número de acidez, realizando titulaciones por duplicado y con diferentes pesos de muestra y soluciones titulantes se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Acidez de la colofonia

| Corrida | Masa de muestra [g] | Solución titulante [mol/L] | Número acidez [mg/g] |
|----------------------------|---------------------|----------------------------|----------------------|
| 1 | 0.5007 | 0.1136 | 145.3 |
| 2 | 0.5036 | 0.1136 | 146.3 |
| 3 | 0.5014 | 0.0876 | 145.7 |
| 4 | 0.5064 | 0.0766 | 146.0 |
| 5* | 4.0006 | 0.4909 | 145.2 |
| 6* | 4.0031 | 0.4909 | 145.1 |
| Acidez promedio | | | 145.6 |
| Desviación estándar | | | 0.5 |

*De acuerdo con la norma ASTM D465-15

En la Tabla 1 se puede observar que la acidez determinada con los parámetros recomendados en la norma ASTM D465-15 son levemente inferiores a los obtenidos con otros parámetros (peso de muestra y concentración solución titulante). Esto es importante ya que los cálculos de acidez para el presente trabajo se realizaron con características similares a las corridas 1-4 observadas en la Tabla 1. La diferencia entre la metodología del presente trabajo y la norma radica en la cantidad de reactivos, ya que como se observa en la Tabla 1, se usó menor cantidad de colofonia y concentración del titulante

La Figura 2 muestra el cromatograma obtenido para la muestra de colofonia.

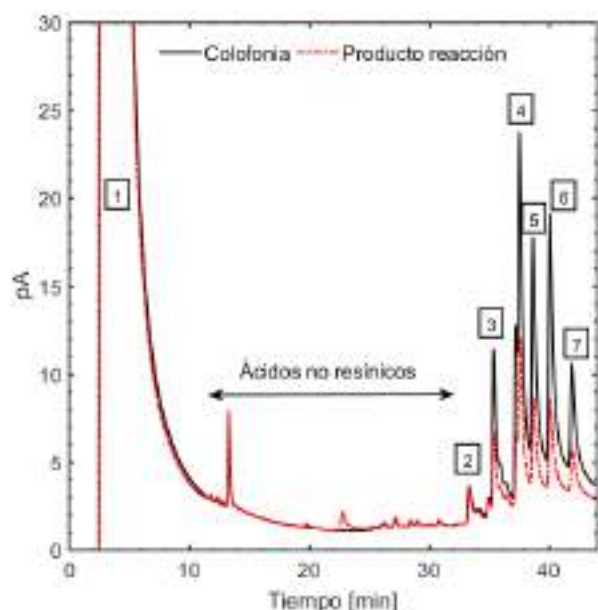


Figura 2. Cromatograma de la colofonia y producto de esterificación. Condiciones de reacción: 3 h, 1:79 relación másica colofonia/metanol y CaO al 40% respecto a la colofonia.

Tabla 2. Identificación de componentes de colofonia (Col.) y productos de reacción (Prod.)

| # ^a | t_R [min] | Sustancia ^b | Concentración ^c [%] | |
|-------------------|----------------|------------------------|-----------------------------------|-------|
| | | | Col. | Prod. |
| 1 | 2.6 | Metanol | -- | -- |
| 2 | 33.4 | Pimarato | 2.3 | 3.6 |
| 3 | 35.4 | Isopimarato | 11.2 | 10.0 |
| 4 | 37.6 | Levopimarato | 29.7 | 27.8 |
| 5 | 38.7 | Hidroabietato | 19.7 | 18.1 |
| 6 | 40.1 | Abietato | 21.1 | 18.0 |
| 7 | 42.0 | Neoabietato | 10.9 | 11.6 |
| | | Otros | 5.1 | 10.9 |

t_R : tiempo de retención cromatográfico. ^a Número de pico cromatográfico en la Figura 2. ^b Todos los ésteres son de metilo. ^c En base libre de solvente

La identificación de los picos se hizo de acuerdo con el análisis GC-MS, mediante la comparación entre los espectros de masa para cada pico y la base de datos NIST. Los principales componentes de la colofonia se muestran en la Tabla 2.

En el trabajo de Hudy [11] se discute las condiciones de separación de los ésteres de ácidos resínicos. Mediante el uso de columnas empacadas polares y apolares el autor concluye que las diferencias en volatilidades e insaturaciones en la estructura de los ésteres de ácidos resínicos son la clave para la separación. Volkman y colaboradores [12] mostraron la separación de los principales ácidos resínicos. En este trabajo la elución de los ésteres (de metilo) de ácidos resínicos en una columna capilar apolar (HP-1, metilsilicon) se da en el siguiente orden: pimarato, isopimarato, levopimarato, hidroabietato, abietato y neoabietato. Las especies y tiempos de retención de los componentes en la Tabla 2 están en conformidad con los trabajos de Hudy y Volkman y colaboradores [11], [12].

3.2. Actividad catalítica

También se realizó análisis GC-MS a los productos de reacción de esterificación de colofonia con metanol. A la muestra se le realizó el mismo tratamiento que a la colofonia. La Figura 2 muestra los mismos picos correspondientes a los ácidos resínicos que para el caso de la colofonia. Esto se debe a que tanto la derivatización realizada a las muestras como la reacción de síntesis son una esterificación.

La concentración tanto de la colofonia como del producto de reacción se observan en la Tabla 2. Ambas concentraciones son similares puesto que el ácido no reaccionado del producto de reacción es esterificado en la derivatización. Las pequeñas diferencias se deben posiblemente a que en la derivatización del producto de reacción se utilizó menor cantidad de solución de TMAH, hecho que era de esperarse puesto que la cantidad de ácido es menor para el producto de reacción, lo que podría cambiar la concentración total.

El efecto del catalizador y su carga en la reacción se muestra en la Figura 3. Allí se observa que, a las mismas condiciones de reacción y sin catalizador, la conversión es muy baja (~ 4%). El desempeño del Amberlyst® 15 en forma de hidrógeno es muy pobre, observándose valores de conversión inclusive menores a los de la reacción sin catalizador. Esto se debe posiblemente a que la acidez del Amberlyst® no es favorable para la reacción, en contraste con los demás materiales

probados que fueron de características básicas.

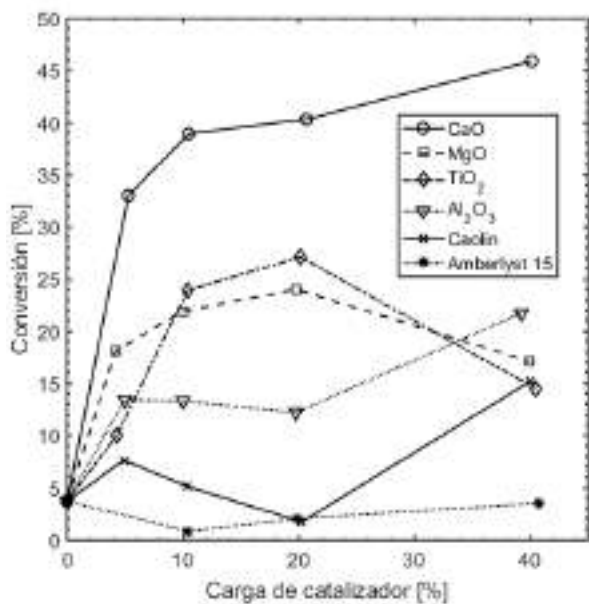


Figura 3. Efecto de catalizadores y su carga en la conversión de colofonia. Condiciones de reacción: 3 h y relación másica colofonia/metanol de 1:79

El desempeño en la reacción mostrado por el óxido de magnesio y el óxido de titanio es similar. Ambos catalizadores mostraron el mejor desempeño a una carga de 20% respecto a la colofonia, obteniéndose conversiones entre 23 y 27%. A cargas superiores al 20% se observó una reducción en la conversión de la colofonia. Por su parte, el óxido de aluminio y el caolín presentaron un incremento de la conversión para altas cargas de catalizador, logrando entre un 15 a 23% de conversión cuando la carga fue del 40%. Claramente el óxido de calcio fue el de mejor desempeño entre los materiales probados, mostrando una conversión del 46%.

En la Figura 4 se observa el efecto del tiempo de reacción en la conversión de colofonia. Como es de esperarse, al aumentar el tiempo de la reacción, la conversión incrementa, pero los cambios en conversión para tiempos mayores a 2 h son muy bajos, indicando que el equilibrio de la reacción se encuentra cercano al 46%, para las condiciones de reacción mostradas. La patente más reciente para sintetizar metil-ésteres de colofonia con catálisis homogénea muestra que los rendimientos del proceso inclusive alcanzan el 99%, pero a tiempos de reacción elevados que van desde 24 a 72 h, y temperaturas de reacción que oscilan entre 68 y 118 °C [7].

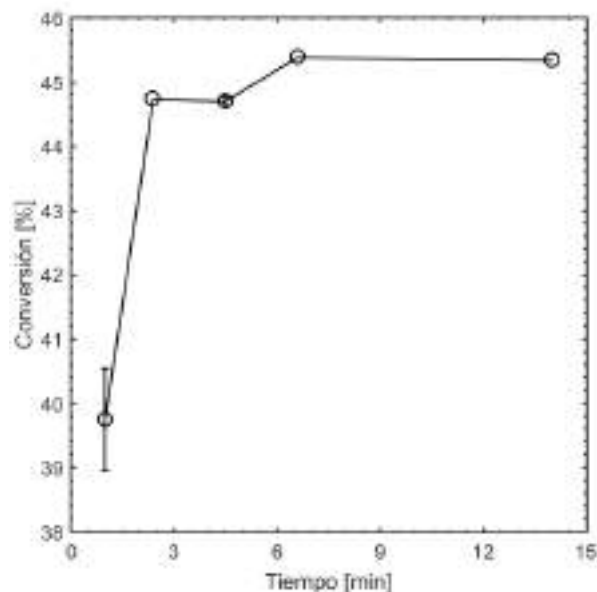


Figura 4. Conversión de colofonia a 40% carga de CaO y relación másica colofonia/metanol de 1:55

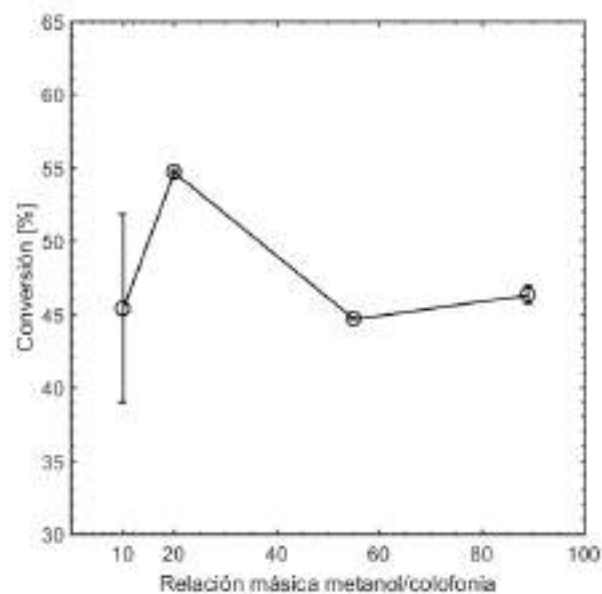


Figura 5. Conversión de colofonia a 40% de carga de CaO y tiempo de reacción de 4.5 h

En la Figura 5 se observa una alta conversión para la relación másica colofonia/metanol de 1:20. Los resultados sugieren que la adsorción del exceso de metanol es responsable de la disminución en la actividad. A relaciones másicas colofonia/metanol menor a 1:20, se observó que el líquido compuesto por colofonia disuelta en metanol aumenta considerablemente su viscosidad, al punto que se observa que se adhiere al agitador magnético. Esto hace que la cantidad de ácido no reaccionado sea variable en cada

experimento, y por ende la alta desviación en las medidas (promedio de conversión de 45.4% y desviación estándar de 12.8). Además, en promedio se observa que la conversión es menor en estos rangos de relación másica de reactivos, debido posiblemente a la reología del sistema reaccionante.

Lo anterior indica que un tiempo de reacción de 4.5 h, una relación másica colofonia/metanol de 1:20, en conjunto con la temperatura de reflujo de metanol y una agitación de 500 rpm conducen a una esterificación de la colofonia de alrededor del 55%. Aunque esta conversión no es muy alta, en la literatura se observa que estas reacciones necesitan de posteriores purificaciones [4], [5]. Estas separaciones suponen no ser complejas, ya que las propiedades tanto de los ácidos de la colofonia como la de los ésteres formados y metanol son diferentes, por ejemplo la temperaturas de ebullición del ácido abiético y su éster son de 376.5 y 362.5 °C, respectivamente, mientras que las temperaturas de fusión son de 166 y 25 °C, respectivamente [13]).

Aunque la colofonia utilizada presenta una alta concentración de ácidos resínicos, se observó que los demás componentes son inertes en la reacción, ya que se observan los mismos picos y similares áreas de pico antes y después de la reacción (ver Figura 2).

En el presente estudio se evidenció que en la reacción de esterificación con catalizadores básicos, los ácidos resínicos presentes en la colofonia fueron esterificados a (tiempos de reacción y temperaturas bajas).

4. Conclusiones

La reacción de esterificación de colofonia con metanol se favorece con los catalizadores básicos. Los análisis cromatográficos de las muestras derivatizadas muestran prácticamente los mismos picos tanto para la colofonia como para el producto de reacción, lo que indica que efectivamente ocurre solo una esterificación (al igual que en la derivatización). Los demás componentes de la colofonia, que están en muy baja proporción, parecen no reaccionar.

Al utilizar óxido de calcio con una concentración del 40% respecto a la colofonia, a 4.5 h de reacción y una relación másica colofonia/metanol de 1:20 se obtiene una conversión del 55%. Dichas condiciones se pueden considerar suaves respecto a los sistemas catalíticos reportados en los que se obtienen rendimientos del 99% pero que requieren hasta 72

h y temperaturas entre 68 y 118 °C.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Universidad de Antioquia a través del proyecto PRG2014-1091. D.G. agradece a COLCIENCIAS por la beca otorgada en el programa Doctorados Nacionales, convocatoria 727 de 2015.

6. Referencias

- [1] P. Mäki-Arvela, B. Holmbom, T. Salmi, and D. Y. Murzin, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 49, (2007) 197–340.
- [2] P. A. Williams, L. A. Nelson, and R. C. Severance, WO Patent N°. 2015048426A2, (2015).
- [3] R. Höfer, in *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*, Elsevier, 2015
- [4] W. L. Boatright and A. D. Crum, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74 (1997), 461–467.
- [5] A. Abad, M. Arno, L. R. Domingo, and R. J. Zaragoza, *Tetrahedron*, 41 (1985) 4937–4940.
- [6] M. A. González, J. Correa-Royero, L. Agudelo, A. Mesa, and L. Betancur-Galvis, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44 (2009), 2468–2472.
- [7] M. Zhang, P. Xiang, J. Mo, Q. Lan, and Y. Zhang, CN patent N°. 105712875A, (2016).
- [8] S. Liu, S. Yu, F. Liu, C. Xie, and P. Zhang, *Linchan Huaxue Yu Gongye*, 27 (2007), 11–14.
- [9] L. Wang *et al.*, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 119 (2016), 219–233.
- [10] L. Jiang, Y. Wang, Q. Jia, and S. Shan, *Cailiao Daobao*, 26 (2012), 49–51.
- [11] J. A. Hudy, *Analytical Chemistry*, 31 (1959), 1754–1756.
- [12] J. K. Volkman, D. G. Holdsworth, and D. E. Richardson, *Journal of Chromatography A*, 643 (1993), 209–219.
- [13] C. L. Yaws, Knovel, 2008.

OXIDAÇÃO SELETIVA DO VALENCENO EM SISTEMA “Pd-SOLO” HETEROGÊNEO

C. N. Melo*, I.F.P. Cardoso, P.R. Azocar

Laboratório de catálise/Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil

**E-mail: carlanm20@gmail.com*

Resumo

Uma nova rota para a oxidação do valenceno foi desenvolvida empregando um catalisador de paládio suportado em sílica (Pd/SiO₂). A oxidação do valenceno resultou em dois produtos funcionalizados, a nootkanona e o produto minoritário, o epóxido derivado do valenceno. A influência do solvente no sistema catalítico também foi avaliada. Foram realizadas reações em dietilcarbonato (DEC) e cicloexano. O emprego do solvente verde DEC, representou uma rota relevante para os princípios da “Química Verde”. O rendimento para as cetonas alílicas obtidas a partir da oxidação do valenceno foi cerca de 40%.

Palavras chave: catálise heterogênea; oxidação, terpenos

Abstract

A new route for the oxidation of valencene was carried out using the Pd/SiO₂ system. The oxidation of valencene resulted in two functionalized products, the nootkanona and the minor product, the epóxido derived from valencene. The influence of the solvent on the catalytic system was also evaluated. Reactions were made in dietilcarbonato (DEC) e cicloexano. The use of the DEC, green solvent, represented a relevant route to the principles of "Green Chemistry". The yield for allylic ketone obtained from the oxidation of valence was 40%

Keywords: heterogeneous catalysis; oxidation, terpenes.

1. Introdução

O uso de Paládio como catalisador teve início no final da década de 1950 com o advento da produção de derivados de petróleo [1]. Nesse período, a *Wacker Consortiums für elektro chemische Industrie* estabeleceu uma das rotas mais conhecidas para a oxidação do etileno a acetaldeído. Nas primeiras reações do conhecido “processo Wacker”, utilizava-se PdCl₂ em quantidades estequiométricas para a obtenção do acetaldeído [2]. No entanto, devido ao alto custo do sal de paládio, a aplicabilidade industrial desse processo tornou-se inviável, uma vez que eram geradas grandes quantidades de Pd metálico sem possibilidade de recuperação.

Visando minimizar a quantidade de paládio e usá-lo em quantidades catalíticas, foi necessário a utilização de co-oxidantes, como o cloreto de cobre (II) (CuCl₂), capazes de reoxidar rapidamente o Pd(0) evitando assim a precipitação desse metal [3]. No entanto, a grande quantidade de íons cloreto no meio de reação, induz a produção de compostos clorados sem interesse econômico. Outra desvantagem está relacionada à forte acidez de Lewis do CuCl₂, que gera problemas de corrosão de reatores e eleva os custos de manutenção dos mesmos [4]. Desde então, diversos sistemas catalíticos foram desenvolvidos para substituir os sais de cloreto por outros co-oxidantes, como acetatos, heteropoliácidos e benzoquinona e ainda o uso de ligantes especiais capazes de estabilizar as espécies reduzidas de Pd [5-8].

Embora a catálise homogênea apresente vantagens como alta reprodutibilidade e seletividade, a grande dificuldade em separar o catalisador dos produtos e a difícil recuperação do mesmo, tornam o processo trabalhoso e oneroso. Portanto, a implantação de rotas reacionais que permitam a heterogeneização do processo Wacker, visando alternativas ambientalmente corretas e com mínima geração de resíduos, continua sendo um grande desafio na área da química organometálica [9].

Em termos de química verde, o oxigênio molecular tem ganhado importância em inúmeras reações de oxidação [10]. No entanto, um dos maiores desafios enfrentados no processo de heterogeneização do sistema Wacker é a estabilização do paládio reduzido, para sua posterior reoxidação diretamente pelo O₂, sem a necessidade de co-oxidantes, evitando assim a geração de resíduos e produtos indesejáveis. Esses sistemas catalíticos, em que o oxigênio é utilizado como único oxidante, são conhecidos geralmente na literatura como Sistemas “*Pd Solo*” [11-13].

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi promover a oxidação do substrato sesquiterpênico, valenceno (**1**), utilizando Pd/SiO₂ como catalisador e oxigênio molecular como único oxidante. O catalisador, Pd/SiO₂ foi previamente preparado via processo sol-gel, um método simples e versátil para obtenção de materiais com texturas, estruturas e composições variadas [14].

2. Experimental

As reações foram realizadas em um reator de aço inox 316 com capacidade de 100 mL equipada com uma abertura para inserção de uma seringa e retirada periódica de alíquotas.

Em um experimento padrão de oxidação, o solvente, o substrato (0,2 mol L⁻¹), o padrão interno (0,10 mol L⁻¹) e o catalisador foram transferidos para o reator que foi pressurizada com oxigênio molecular (10 atm). O reator foi colocado em um banho de silicone, sob agitação magnética e com controle de temperatura. O produto **3** foi identificado por CG/MS e o produto **2** por RMN (experimentos de ¹H e ¹³C) e CG/MS.

Produto **3**: (70 eV, IE *m/z*): 220/10 (M⁺); 205/10 (M⁺ -CH₃); 91/100; 119/99; 177/95; 105/87; 121/82; 93/175; 107/69; 79/61; 131/59; 95/57; 135/49; 77/47; 145/45; 67/42; 109/41; 68/38; 55/38.

Produto **2**: ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS), δ = 0,97 (d, 3H, C¹¹H₃, ²J = 6,78); 1,12 (s, 3H, C¹¹H₃); 1,24-1,28 (s, 1H, C²H); 1,74 (s, 3H, C¹⁵, H₃); 1,87-2,09 (m, 4H, C⁵HH, C⁵HH, C¹⁰HH, C¹⁰HH); 2,22-2,41 (m, 4H, C⁶HH, C⁶HH, C¹⁰HH, C¹⁰HH); 2,46-2,58(m, 1H, C⁹H); 4,71-4,76 (m, 2H, C¹⁴HH, C¹⁴HH); 5,78 (s, 1H, C⁵H) ppm. ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS), δ = 200,00 (C⁴); 170,7 (C⁷); 149,3 (C¹⁴); 125,2 (C⁵); 109,5 (C¹⁶); 44,17 (C¹⁰); 42,29 (C³); 40,71 (C⁹); 40,57 (C²); 39,58 (C¹); 33,26 (C⁷); 31,88 (C⁸); 21,02 (C¹⁵); 17,08 (C¹¹); e 15,10 (C¹²) ppm. (70 eV, IE *m/z*): 218/38(M⁺); 203/13 (M⁺ -CH₃); 176/48; 175/100; 162/78; 147/79; 133/34; 119/37; 105/30; 91/31; 79/10; 55/10.

3. Resultados e discussão

O Valenceno (**1**) é um sesquiterpeno encontrado em pequena concentração em frutas cítricas e a maioria das aplicações é focada em aromas para a indústria de bebidas [15]. A oxidação desse substrato gerou como produto majoritário a nootkanona, **2**. Em algumas reações ainda foi observada a formação do epóxido, **3** como produto minoritário (Figura 1).

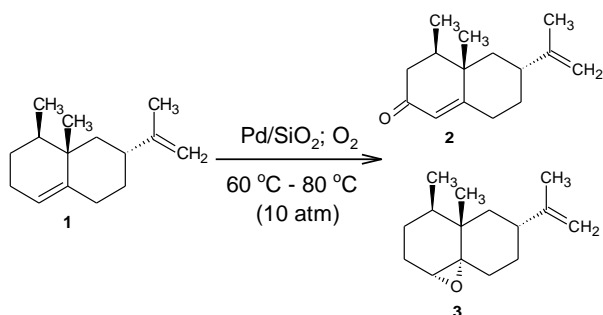


Figura 1. Oxidação aeróbica do valenceno utilizando Sistema “Pd-Solo”.

Os dados referentes a esses experimentos encontram-se na Tabela 1 (pág.4).

Pode-se observar que as reações na ausência de catalisador (Exp. 1 e 2), não apresentaram conversão significativa do substrato. Na presença de SiO₂ pura as conversões são quase tão baixas quanto em reações na ausência de catalisador.

Variando-se os parâmetros de reação, observa-se conversões elevadas quando 14 μmol de catalisador são utilizados (Exp.3). Em apenas meia hora de reação 55% do substrato foi convertido, entretanto, resultando numa baixa seletividade de 19% para 2. Observa-se que a seletividade para 2 aumenta com o aumento da conversão, atingindo o valor de 30% em 2 horas de reação. A partir de 2 horas, a reação torna-se menos seletiva para o produto de interesse (dados não mostrados). A perda da seletividade, à medida que a reação se processa, pode ser explicada pela formação de oligômeros.

Com intuito de minimizar a formação de oligômeros, reduziu-se pela metade a quantidade de catalisador empregado (Exp. 4) mantendo-se as mesmas condições de temperatura e pressão do Exp. 3. Como esperado, a reação tornou-se mais lenta, com valores de conversão menores comparados àqueles do experimento anterior. No entanto, houve um ligeiro aumento na seletividade da reação, em 4 horas, 35% de seletividade para o produto 2 foi obtido. Novamente, buscando melhorar a seletividade da reação, diminuiu-se ainda mais a quantidade de catalisador (Exp.5), e observou-se apenas uma diminuição na conversão do substrato, porém, não se obteve melhora significativa na seletividade da reação. Além disso, um novo produto (3) foi obtido em pequenas quantidades. O produto 3 foi caracterizado como um epóxido, por meio de CGMS e comparação com dados já publicados na literatura [16]. Epóxidos, geralmente, são compostos instáveis e, possivelmente a formação de 3 só foi observada, pois, em reações com menor quantidade de catalisador, a reação torna-se mais lenta, sendo possível detectar a formação desse produto antes da sua completa decomposição.

Ao que tudo indica, a diminuição apenas da quantidade de catalisador não interfere significativamente na seletividade da reação. Foi possível observar, nas reações realizadas a 80 °C, a forte tendência a decomposição dos produtos com o passar do tempo e consequente formação de oligômeros. Portanto, novos estudos foram realizados a fim de se obter melhores seletividades. Assim, foi avaliada a influência da temperatura na reação de oxidação do valenceno. Comparando-se os experimentos a 60 °C com aqueles a 80 °C, a diminuição de 20 °C na temperatura não ocasionou uma diferença significativa na conversão do substrato, no entanto, houve um aumento considerável na seletividade da reação, evidenciando a diminuição na formação de reações indesejáveis em temperaturas mais brandas. Mantendo-se a temperatura à 60 °C e reduzindo pela metade a quantidade de catalisador (Exp.7), a reação tornou-se extremamente lenta, mas com altas seletividades para 2 (51 a 87%). É possível observar que a formação de 3 também é favorecida em temperaturas mais brandas e com uma menor quantidade de catalisador.

O teste de reciclo do catalisador de Pd (Exp.8) foi avaliado utilizando-se os mesmos parâmetros do experimento 7. Após o primeiro ciclo catalítico, o catalisador foi filtrado à vácuo, lavado com água destilada e etanol e seco a 100 °C por 2 horas. Em seguida, a atividade catalítica foi avaliada em uma nova reação. Nesse novo experimento não foi observada perda significativa da atividade do catalisador (< 10 %) em até 6 horas de reação.

O fato da oxidação do valenceno ter ocorrido em acetonitrila na ausência de co-oxidantes ou ligantes especiais, é muito interessante. Esse fato demonstra que o oxigênio molecular é o responsável pela reoxidação do Pd(0) à Pd(II) e retomada do ciclo catalítico. Na tentativa de elucidar os fatores que levam ao funcionamento desse sistema, foram realizados novos experimentos com intuito de se obter informações acerca da influência do solvente na oxidação do valenceno. As reações foram realizadas em dois solventes de momento dipolo distintos, ciclohexano, apolar ($\mu = 0$) e dietil carbonato (DEC), com momento dipolo intermediário ($\mu = 1,10$ D). Este último solvente segue os preceitos da química verde, pois é um solvente não tóxico e biodegradável. Os dados relevantes referentes a esses experimentos (Exp. 9 e 10) demonstraram uma forte influência do solvente no rendimento da reação. No experimento 9, realizado em ciclohexano, praticamente não houve conversão do substrato, apenas traços do produto de interesse foram obtidos em até 8 horas de reação.

Resultados semelhantes àqueles em que apenas o suporte SiO₂ foi utilizado. Dessa forma, pode-se pressupor que as reações nesse solvente não foram catalíticas, ou seja, os baixos rendimentos obtidos são consequência da oxidação natural do substrato em atmosfera de oxigênio. Já em dietilcarbonato (DEC), houve uma diminuição nos valores de

rendimento da reação, comparados àqueles experimentos realizados em acetonitrila.

Tabela 1. Oxidação aeróbica do valenceno utilizando Sistema “Pd-Solo”.

| Experimento | Catalisador (μmol) | Tempo (h) | Conversão (%) | Seletividade (%) | | Rendimento Combinado (2+3) (%) | TON ^[b] |
|--------------------|------------------------------------|--------------|------------------|---------------------|----|--------------------------------------|--------------------|
| | | | | 2 | 3 | | |
| Temperatura: 80 °C | | | | | | | |
| 1 ^[c] | – | 12 | 22 | 8 | – | 2 | – |
| 2 ^[d] | – | 12 | 7 | Tr. | – | – | – |
| 3 | 14 | 0,5 | 55 | 19 | – | 10 | 39 |
| | | 2 | 77 | 30 | – | 23 | 55 |
| 4 | 7 | 4 | 62 | 35 | – | 22 | 89 |
| 5 | 3,5 | 2 | 49 | 23 | 12 | 17 | 157 |
| | | 4 | 58 | 35 | 8 | 25 | 183 |
| Temperatura: 60 °C | | | | | | | |
| 6 | 7 | 4 | 51 | 44 | – | 22 | 73 |
| | | 6 | 68 | 53 | – | 36 | 97 |
| 7 | 3,5 | 6 | 41 | 68 | 9 | 32 | 117 |
| | | 8 | 55 | 60 | 11 | 39 | 157 |
| 8 ^[e] | 3,5 | 6 | 37 | 61 | 9 | 28 | 106 |
| 9 ^[f] | 14 | 8 | 32 | Tr. | – | – | 23 |
| 10 ^[g] | 7 | 10 | 51 | 48 | – | 24 | 73 |

^[a]Valenceno: 1,00 mmol; pressão: 10 atm; Solvente: CH₃CN. Conversão e seletividade (baseado no valenceno) foram obtidas por CG. Produtos com valores de áreas não representativas são responsáveis pelo fechamento do balanço de massas. ^[b]TON calculado pela relação entre a quantidade de matéria do valenceno convertido e a quantidade de matéria de Pd no material. ^[c]Suporte (SiO₂) na ausência de Pd. ^[d]Ausência de catalisador e suporte ^[e] Reuso do catalisador. ^[f]Solvente Ciclohexano. ^[g]Solvente: Dietilcarbonato.

Estudos em que a influência do solvente foi avaliada, em reações de oxidação do tipo “Pd Solo”, foram primeiramente realizados por Kaneda e colaboradores [17]. Eles demonstraram que em alguns solventes, o Pd(0) é facilmente reoxidado à Pd(II) devido ao menor potencial redox das espécies metálicas. De modo geral, a diminuição do potencial redox pode ser atribuída à estabilização das espécies de paládio formadas durante o ciclo catalítico. Essa estabilização pode ser realizada, pois o solvente atua como uma base de Lewis e a estabilização ocorre por meio da coordenação de par de elétrons não ligante do solvente com o centro metálico. Portanto, analisando a estrutura dos três solventes utilizados

(Figura 2) é razoável presumir que o Pd(0), se formado, pode ser estabilizado pela coordenação com o par de elétrons disponíveis no nitrogênio da acetonitrila de forma mais eficaz que pelo elétrons do oxigênio do dietilcarbonato.

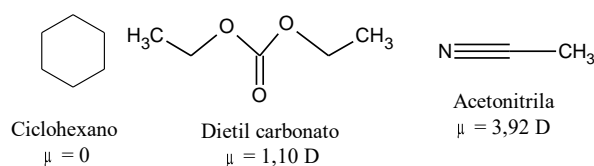


Figura 2. Estrutura e momento de dipolo dos solventes utilizados neste trabalho.

Embora a hibridização *sp* do nitrogênio da acetonitrila torne o par de elétrons pouco disponível para a coordenação com o Pd, essa interação parece ser mais eficiente que a coordenação por meio dos oxigênios do DEC. A alta eletronegatividade do átomo de oxigênio, combinada à grande deslocalização da nuvem eletrônica no solvente oxigenado, provavelmente fazem com que a estabilização das espécies de Pd seja menos eficaz, refletindo assim, em menores rendimentos da reação.

O fato da oxidação do valenceno ter ocorrido em acetonitrila e/ou DEC, na ausência de nucleófilos ou outro oxidante além do O₂ no meio reacional, indica que o oxigênio presente na molécula funcionalizada provém provavelmente do oxigênio molecular. Até onde temos conhecimento, não há trabalhos reportados na literatura que descrevem uma reação do tipo “*Pd-Solo*” semelhante a este trabalho.

Embora a catálise heterogênea seja amplamente empregada em diversos seguimentos industriais, pouco se sabe a respeito dos mecanismos que levam à formação dos produtos de interesse. Mecanismos de oxidação de olefinas, catalisadas por Pd, propostos na catálise homogênea, geralmente envolvem a formação de intermediários organometálicos η^3 -alil ou σ -alquil paládio obtidos pela interação entre a ligação C=C do substrato e o catalisador metálico, seguido de um ataque nucleofílico [18]. De modo geral, esses mecanismos podem ser adaptados para emprego em reações heterogêneas. No entanto, na catálise heterogênea, a presença de irregularidades superficiais como quinas, degraus, vacâncias e defeitos na estrutura do material podem contribuir com a otimização de transferência de elétrons e de certa forma, facilitar os processos oxidativo.[19,20].

O valenceno possui duas ligações duplas carbono-carbono, sendo uma interna endocíclica e a outra, terminal. Em todos os experimentos realizados, essa última ligação manteve-se aparentemente intacta, pois não foram observados produtos derivados da transformação dessa ligação. Nesse caso, somente o produto **2** foi obtido. Esse fato pode ser explicado pela alta reatividade do hidrogênio alílico à dupla cíclica. No trabalho publicado por Rothenberg e colaboradores, os autores puderam atribuir a obtenção de produtos procedentes da oxidação alílica endocíclica, de alguns terpenos, ao efeito da “ativação cíclica” [21] Nesse caso, o H- β à dupla ligação parece assumir uma conformação praticamente ortogonal à dupla ligação, dessa forma, a abstração do átomo de hidrogênio é

promovida pela efetiva sobreposição do orbital *p* da olefina e o novo orbital molecular que está se formando. Já a formação do epóxido, **3** segue uma rota competitiva à formação de **2**, já que obtenção desse composto é ocasionada pelo ataque à dupla ligação do substrato.

Ambos os produtos obtidos representam ingredientes valiosos para a indústria química. As reações de epoxidação são empregados como compostos de partida para diversos produtos de grande interesse comercial. Já a nootkatona, **2** é amplamente utilizada na indústria de aromas e fragrâncias, apresenta potente efeito cupinícida e também efeito repelente a vários insetos.

Os processos para obtenção da nootkanona, comumente empregados, apresentam tempos elevados para conversão, devido à necessidade inoculação e cultivo dos micro-organismos. Portanto, a oxidação do valenceno, por meio do sistema “*Pd-Solo*”, mostrou-se uma rota de pesquisa promissora.

4. Conclusões

Foi desenvolvido um método catalítico heterogêneo para a oxidação do substrato sesquiterpênico, valenceno, utilizando um sistema do tipo “*Pd Solo*” Esse sistema teve como vantagem o emprego apenas de oxigênio molecular como oxidante. O bom funcionamento do sistema “*Pd Solo*” está relacionado ao emprego de solventes coordenantes que evitam a formação do paládio elementar, além da estrutura do próprio substrato a ser oxidado. O emprego do solvente verde DEC, representou uma rota relevante para os princípios da “Química Verde”. A oxidação desse substrato gerou importantes produtos com inúmeras aplicações em indústrias de cosméticos e farmacêutica e agroindústria.

5. Agradecimentos

Fapemig, CNPq e Capes.

6. Referências

- [1] Arno Behr, P. N., *Applied Homogeneous Catalysis*. 1 ed.; Wiley-VCH: 2012.
- [2] ATKINS, P., *Química Inorgânica*. 4 ed.; Bookman: Porto alegre, 2008.
- [3] Tsuji, J., Organopalladium chemistry in the '60s and '70s[dagger]. *New Journal of Chemistry* **2000**, 24 (3), 127-135.

- [4] HENRY, P. M., *Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons*. Kluwer Academic Pub: Dordrecht, 1980.
- [5] HEUMANN, A. J., K. J.; RÉGLIER, M, *Progress in Inorganic Chemistry*. **1994**, *42*, 542-576.
- [6] Bäckvall, J.-E.; Gogoll, A., Evidence for (π -allyl)palladium(II)(quinone) complexes in the palladium-catalyzed 1,4-diacetoxylation of conjugated dienes. *Tetrahedron Letters* **1988**, *29* (18), 2243-2246.
- [7] Gonçalves, J. A.; Gusevskaya, E. V., Palladium catalyzed oxidation of monoterpenes: multistep electron transfer catalytic systems Pd(OAc)₂/benzoquinone/M(OAc)₂ (M=Cu, Co or Mn) for the allylic oxidation of limonene with dioxygen. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *258* (1), 93-98.
- [8] Gonçalves, J. A.; Bueno, A. C.; Gusevskaya, E. V., Palladium-catalyzed oxidation of monoterpenes: Highly selective syntheses of allylic ethers from limonene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *252* (1), 5-11.
- [9] Schmal, M., *CATALISE HETEROGENEA*. 1 ed.; Synergia: 2011.
- [10] Punniyamurthy, T.; Velusamy, S.; Iqbal, J., Recent Advances in Transition Metal Catalyzed Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen. *Chemical Reviews* **2005**, *105* (6), 2329-2364.
- [11] ten Brink, G.-J.; W. C. E. Arends, I.; Papadogianakis, G.; A. Sheldon, R., Catalytic conversions in water. Part 10.[dagger] Aerobic oxidation of terminal olefins to methyl ketones catalysed by water soluble palladium complexes. *Chemical Communications* **1998**, (21), 2359-2360.
- [12] Nishimura, T.; Kakiuchi, N.; Onoue, T.; Ohe, K.; Uemura, S., Palladium(II)-catalyzed oxidation of terminal alkenes to methyl ketones using molecular oxygen. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **2000**, (12), 1915-1918.
- [13] Bueno, A. C.; de Souza, Á. O.; Gusevskaya, E. V., Palladium-Catalyzed Oxidation of Phenyl-Substituted Alkenes using Molecular Oxygen as the Sole Oxidant. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2009**, *351* (14-15), 2491-2495.
- [14] BRINKER, C. J. S., G.W, *Sol-gel Science*. Academic Press Inc: New York, 1990.
- [15] ZAMPIERI, L. A. Bioxidação Fúngica de Valenceno a Nootkatona, Bioflavorizante de Grapefruit. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 2006.
- [16] Girhard, M.; Machida, K.; Itoh, M.; Schmid, R. D.; Arisawa, A.; Urlacher, V. B., Regioselective biooxidation of (+)-valencene by recombinant E. coli expressing CYP109B1 from *Bacillus subtilis* in a two-liquid-phase system. *Microbial Cell Factories* **2009**, *8*, 36-36.
- [17] Mitsudome, T.; Umetani, T.; Nosaka, N.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K., Convenient and Efficient Pd-Catalyzed Regioselective Oxyfunctionalization of Terminal Olefins by Using Molecular Oxygen as Sole Reoxidant. *Angewandte Chemie* **2006**, *118* (3), 495-499.
- [18] Mitsudome, T.; Mizumoto, K.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Wacker-Type Oxidation of Internal Olefins Using a PdCl₂/N,N-Dimethylacetamide Catalyst System under Copper-Free Reaction Conditions. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (7), 1238-1240.
- [19] Grasselli, R. K.; Burrington, J. D., Selective Oxidation and Ammoxidation of Propylene by Heterogeneous Catalysis. In *Advances in Catalysis*, Eley, D. D.; Pines, H.; Weisz, P. B., Eds. Academic Press: 1981; Vol. 30, pp 133-163.
- [20] Jason F. Weaver*†, F. Z., Li Pan‡, Tao Li†, and Aravind Asthagiri‡, Vacancy-Mediated Processes in the Oxidation of CO on PdO(101). *Acc. Chem. Res* **2015**, *48* (5), 1515-1523.
- [21] Rothenberg, G.; Yatziv, Y.; Sasson, Y., Comparative autoxidation of 3-Carene and α -Pinene: Factors governing regioselective hydrogen abstraction reactions. *Tetrahedron* **1998**, *54* (3), 593-598.

MATERIALES BIO-HÍBRIDOS A BASE DE ALGINATO E HIDRÓXIDO DOBLE LAMINAR MgAl COMO SISTEMA DE LIBERACIÓN DE CLOXACILINA

Alejandra Santana-Cruz^{a,*}, Diana Ceron-Neyra^a, Jorge Luis Flores-Moreno^a, María de Jesús Martínez-Ortiz^b, Enrique Aduna-Espinosa^a

^aLaboratorio del Área de Química de Materiales, Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

^bLaboratorio de Investigación en Materiales Porosos, Catálisis Ambiental y Química Fina, UPALM, ESIQUIE Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México.

*E-mail: sca@correo.azc.uam.mx

Resumen

En este trabajo se desarrolló la síntesis de un material híbrido, compuesto de hidróxidos dobles laminares utilizados para resguardar en el espacio interlaminar a la molécula biológicamente activa cloxacilina, un derivado sintético de la penicilina, en su forma aniónica. La incorporación de esta MBA a la estructura de los hidróxidos dobles laminares ocurre por la aplicación de la propiedad de sus precursores, óxidos mixtos MgAl sintetizados por el método de combustión, de reconstruirse por efecto memoria. Así, el material obtenido es nombrado híbrido, por la presencia de una parte orgánica (cloxacilina) y una inorgánica (hidróxidos dobles laminares). Después, el material híbrido fue caracterizado por diversas técnicas como, difracción de rayos-X, espectroscopia de infrarrojo, análisis termogravimétrico y espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X con el objetivo de elucidar algunas de sus propiedades. Finalmente, es encapsulado en alginato para crear un material bio-híbrido y evaluarlo como sistema de liberación controlada en una simulación in-vitro del tracto gastrointestinal. El material híbrido se obtuvo por la reconstrucción exitosa de los óxidos mixtos con la MBA y el bio-híbrido evaluado mostró la capacidad de proteger a la MBA en medios ácidos y alcanzar el 98% de liberación después de 8 h.

Palabras clave: bio-híbridos, cloxacilina, alginato, MgAl, liberación.

Abstract

In this work the synthesis of a hybrid material was developed, this material is composed of double layered hydroxides, used to protect the biologically active molecule cloxacillin, a synthetic derivate of penicillin, on its anionic form. The incorporation of this BAM into the structure of the double layered hydroxides occurs by the application of the property of its precursors, mixed oxydes MgAl synthetized by the combustion method, of being reconstructed by memory effect. Thus, the material obtained is named hybrid, due to the presence of an organic component (cloxacillin) and other inorganic (double layered hydroxides). Then, the hybrid material was characterized by multiple techniques such as X-Ray diffraction, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis and energy dispersive X-ray spectroscopy to elucidate some of its properties. Finally, it is capsulated in alginate to create a bio-hybrid material and evaluate it as a controlled delivery system in a in-vitro simulation of the gastrointestinal tract. The hybrid material was obtained because of the successful reconstruction of the mixed oxides with the BAM and the bio-hybrid evaluated showed the capacity to protect the BAM in acid medium and reach the 98% of delivery after 8h.

Keywords: bio-hybrid, cloxacillin, alginate, MgAl, delivery.

1. Introducción

La aplicación de los nanomateriales como sistemas de liberación controlada, particularmente de derivados sintéticos de la penicilina ha sido estudiada por múltiples autores [1-3] donde se genera, por distintos métodos, un material híbrido compuesto de hidróxidos dobles laminares HDLs como componente inorgánico que resguarda en el espacio interlaminar a una molécula aniónica, el componente orgánico.

Al estudiar estos materiales como sistema de liberación controlada, se ha encontrado que los nanohíbridos obtenidos no son resistentes a medios ácidos y como consecuencia surge la necesidad de reforzar a los materiales, haciéndolos resistentes a estas condiciones sin afectar sus propiedades biocompatibles, de resistencia mecánica, de síntesis sencilla, entre otras.

Así, se retomaron trabajos donde se utilizan biopolímeros para encapsular moléculas biológicamente activas (MBAs) [4-7], ya que este tipo de polímeros, por su procedencia, poseen las mismas características favorables de los materiales híbridos y de la fusión de ambos materiales surgen los materiales bio-híbridos [8],[3], con el objetivo de utilizar al biopolímero como matriz protectora del material híbrido en la primera etapa del tracto digestivo, el estómago, mientras que en las siguientes etapas, cuando el pH es casi neutro, es posible liberar de manera controlada la molécula interlaminar a partir de los materiales como los hidróxido dobles laminares.

Los HDLs, también conocidos como compuestos tipo hidrotalcita, son materiales bidimensionales pertenecientes a la familia de las arcillas aniónicas cuya estructura está representada por la fórmula $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2 (A^{n-})_{n/x}] \cdot m H_2O$. Estos materiales se forman a partir de láminas infinitas de alta simetría compuestas de unidades básicas tipo brucita unidas por sus aristas, donde cationes Mg^{2+} se encuentran coordinados octaédricamente con seis grupos OH [9]. Las láminas se encuentran apiladas y su interacción es debida a enlaces tipo puente de hidrógeno. Así, como consecuencia de una sustitución isomórfica parcial de los iones divalentes M(II) por iones trivalentes M(III), se genera un exceso de carga positiva a lo largo de las láminas que debe ser compensada por un anión que se aloja en el espacio interlaminar (A) de carga n, pero debido a que no todo el espacio es ocupado por aniones, una fracción es ocupada por moléculas de agua.

Los hidróxidos dobles laminares poseen propiedades únicas que son identificadas por Rives et al. [1]. La primera es la capacidad de intercambio

iónico que se rige por la selectividad de aniones interlaminares y la segunda es el efecto memoria.

Esta última consiste en la capacidad de reconstrucción de los hidróxidos dobles laminares; para ello se utilizan materiales que son productos de calcinación de éstos mismos, nombrados óxidos mixtos $Mg(Al)O$, o bien, es posible sintetizarlos y posteriormente reconstruirlos.

La obtención de óxidos mixtos a partir de su síntesis directa por el método de combustión donde una solución con dos sales metálicas, por ejemplo, Mg y Al para este trabajo, y la cantidad necesaria de combustible sufren una reacción de oxidación a altas temperaturas, obteniendo óxidos mixtos como producto final. Posteriormente éste se somete a tratamiento térmico para la eliminación de restos carbonosos [10].

Una vez obtenidos los óxidos mixtos, la reconstrucción de los hidróxidos dobles laminares ocurre por el contacto con una solución acuosa del nuevo anión interlaminar, donde también puede ser una MBA, en particular en este trabajo cloxacilina [11] y formar el material híbrido.

La cloxacilina pertenece al grupo de isoxazolilpenicilinas clasificación correspondiente a penicilinas resistentes a β -lactamasas staphylocócicas. Este derivado sintético de la penicilina, mostrado en la Figura 2, es empleado para el tratamiento de infecciones sistémicas, es decir que el patógeno se encuentra en todo el organismo, o localizadas, denominadas así cuando afectan solo una parte u órgano, provocada por estafilococos penicilin-resistentes [12]. La farmacocinética de esta molécula es muy similar a la descrita para la amoxicilina y tiene un tiempo de vida media de entre 0.4 y 0.6 horas, sin embargo, presenta un menor grado de absorción (entre 30 y 80 por ciento de la dosis suministrada vía oral). Así, alrededor del 12% es metabolizada por el hígado, mientras que el resto es excretado por la orina [13].

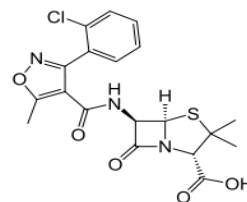


Figura 1. Fórmula estructural de la molécula de cloxacilina

Las sales de ácido alginico, también conocidas como alginato, son polisacáridos descubiertos en 1881 que se obtienen a partir de algas marinas, donde el ácido es el componente estructural en

mayor proporción de la pared celular de éstas. Las principales especies de alga marina parda de donde se extrae el biopolímero son *Ascophyllum nodosum*, *Macrocystis pyrifera* y *Laminaria hyperborea* a través de una secuencia de reacciones de intercambio iónico, para su extracción y purificación [14], [15].

La capacidad de retener agua, gelificar en presencia de iones polivalentes y sus cualidades como polímero biocompatible y biodegradable han despertado interés para desarrollar aplicaciones en la industria cosmética, dental, agrícola, de alimentos, textil, ambiental y farmacéutica [16-18].

Se han realizado múltiples estudios respecto a la utilización de hidróxidos dobles laminares como materiales portadores de moléculas aniónicas biológicamente activas que se depositan en el espacio interlaminares de la estructura, la cual protege a la molécula en las condiciones ácidas o básicas existentes en el tracto gastrointestinal.

A pesar de haber mejorado significativamente la concentración de MBA con respecto al tiempo durante su paso por el tracto digestivo se ha demostrado que en pH ácido la molécula es a menudo liberada en su totalidad y así degradada paulatinamente por las secreciones de las células parietales presentes en el epitelio del estómago (jugo gástrico) y diversas enzimas. De esta deficiencia comenzó la incursión de algunos polímeros para ser utilizados como matriz protectora de los materiales híbridos (MHs) en medios ácidos. Por tal motivo, el objetivo de este trabajo se centró en sintetizar y caracterizar materiales biohíbridos para estudiar su desempeño como sistemas de liberación de moléculas biológicamente activas en el tracto gastrointestinal.

2. Experimental

2.1 Síntesis de óxidos mixtos MgAl

El proceso de obtención de óxidos mixtos MgAl con relación molar de dos, parte de una solución con 17.5 mmol de glicina como combustible, 10.6 mmol de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y 7.7 mmol de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en 2 mL de agua que se coloca en un crisol para ser introducido en una estufa que se encuentra a 100 °C por 3.5 h. Una vez obtenida una solución viscosa, ésta se introduce en una mufla a 450 °C por 5 min [10].

2.2 Síntesis de material híbrido

Se tomaron 150 mg de los óxidos mixtos con 30 mL de una solución, previamente burbujeada con argón, que contenía cloxacilina sódica (4.8 mmol) y con un pH ajustado a un valor de 9 con NaOH (0.1 M). Durante 20 min la solución se mantuvo

con burbujeo directo de Ar, después la suspensión obtenida se dejó en agitación durante 7 días y con un suministro continuo del gas inerte. Transcurrido este tiempo, el sólido se separó de la solución por centrifugación a 60 RPM y en intervalos de 15 min, usando en total 500 mL de H₂O desionizada libre de CO₃²⁻ para finalmente secarlo a 50 °C durante 48 h [11]. El material obtenido fue nombrado MH.

2.3 Caracterización de materiales híbridos y bio-híbridos

La elucidación de la estructura de los materiales obtenidos fue realizada por difracción de Rayos X empleando un difractómetro Philips X'PERT PRO, en un intervalo de 4 a 80 en 2 θ . El análisis por espectrofotometría de infrarrojo (FTIR), fue en un espectrofotómetro NICOLET MAGNA IR 750. La cantidad y rapidez del cambio en peso de las muestras con respecto a la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada se estudió mediante un análisis termogravimétrico (TGA) ejecutado en un PerkinElmer STA6000 controlando atmósfera y temperatura desde 25 hasta 775 °C.

2.3 Síntesis del material bio-híbrido

La encapsulación del MH y de cloxacilina en alginato se logró mediante la disolución de 2 g del biopolímero en 80 mL de agua precalentada a 60 °C, mientras que, por otra parte, se preparó una solución con la cantidad necesaria de MH para tener un total de 60 mg de MBA en 20 mL de una solución de etanol-agua al 80 % v/v, que una vez homogenizada se añadió lentamente a la solución de alginato. Cuando se finalizó la adición, la solución final se mantuvo bajo agitación durante 12 h. El gel resultante se goteó mediante una bomba peristáltica a una velocidad de 2 mL/min en una solución al 2 % w de CaCl₂. Las perlas obtenidas se mantuvieron en dicha solución por 15 min y con agitación. Finalmente, se filtraron y lavaron con 700 mL de agua bidestilada, para ser secadas a 50 °C por 3 días [8]. El material bio-híbrido será nombrado ALG/MgAl(O)-C

2.4 Simulación in-vitro del paso por el tracto gastrointestinal

Para realizar el seguimiento en la simulación in-vitro de la liberación de MBA en el tracto gastrointestinal se generaron curvas de calibración con el apoyo de un espectrofotómetro UV-Vis marca SHIMADZU modelo PharmaSpec UV-1700 para posteriormente traducir la absorbancia registrada al cambio en la concentración de la MBA y poder comparar las distintas curvas de liberación.

Las perlas del material bio-híbrido se

mantuvieron por 2 h a un pH de 1.2 (0.1 g NaCl y 0.7 mL de HCl), simulando el fluido gástrico; después por 2 h a un pH de 6.8 (la solución fue preparada mediante la adición de 0.03 g NaOH, 0.40 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 0.62 g de NaCl a la solución de pH de 1.2), esta segunda simula el fluido intestinal; por último durante 4 h a un pH de 7.4 (se adicionó NaOH 1M a la solución de pH 6.8), asemejando la segunda zona del fluido intestinal[19].

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis y caracterización del óxido mixto y el material híbrido

En el difractograma obtenido del óxido mixto (Figura 3 superior), sintetizado por el método de combustión y con una relación molar igual a dos, se observa tres reflexiones características de estos materiales, que corresponden a los planos (111), (200) y (220).

Una vez que este material es obtenido por el método de combustión, se somete a tratamiento térmico con el objetivo de eliminar los restos carbonosos del material, resultando en una disminución importante en la intensidad de la reflexión (111).

Al comparar el difractograma del óxido mixto MgAl y los materiales híbridos reconstruidos por efecto memoria con cloxacilina ocurre la desaparición de las reflexiones (111), (200) y (220) de los óxidos mixtos una vez que la reconstrucción ha ocurrido, por lo tanto, en el difractograma del material híbrido (Figura 3 inferior) se observan las reflexiones armónicas (003), (006) y (009) del material híbrido en valores 4.4, 8.8 y 11.4, respectivamente, en 2θ .

A partir del empleo de la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño promedio de partícula igual a 12.63 nm, correspondiente a un nanomaterial y de menor tamaño que el del híbrido obtenido por intercambio iónico. Respecto a los valores $d_{003}=20.04 \text{ \AA}$ y $d_{110}=1.51 \text{ \AA}$, estos se determinaron aplicando la ley de Bragg y así se determinó que el parámetro de red c es igual a 60.12 \AA , mientras que el parámetro a tiene un valor de 3.02 \AA .

Adicionalmente, con el objetivo de hacer una aproximación del posicionamiento de la molécula en la región interlaminar, se calculó la distancia interlaminar con un valor de 15.24 \AA . Así, empleando la representación gráfica en ChemDraw de la molécula cloxacilina sódica, mostrada en la Figura 4, se determinó un posible posicionamiento en bicapa de la molécula en la galería interlaminar.

Al analizar los espectros de IR de la MBA sódica

y el material híbrido se observan bandas intensas en el espectro (a) que también aparecen en (b) indicando la intercalación de la MBA mediante el proceso de reconstrucción: la primera banda en 1640 cm^{-1} es ocasionada por las vibraciones por elongación de los enlaces C=C de los grupos aromáticos, mientras que en 1588 y 1523 cm^{-1} aparecen dos bandas por las vibraciones de elongación asimétrica y simétrica de los grupos carboxilo de la MBA. Respecto a la banda ancha de intensidad media observada en un valor de 1385 cm^{-1} se estima que está compuesta por la banda correspondiente a la vibración por elongación de aniones carbonato intercalados como consecuencia de un mal control de la atmósfera inerte y por la banda correspondiente a la vibración por elongación de los enlaces N-H y C-H de la cloxacilina (Figura 5).

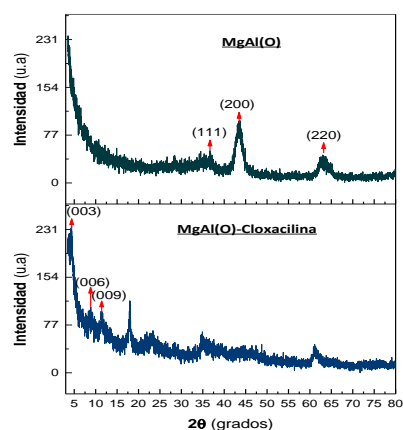


Figura 3 Difractograma de rayos x del material híbrido MgAl(O)-C (inferior) y su precursor MgAl(O) (superior).

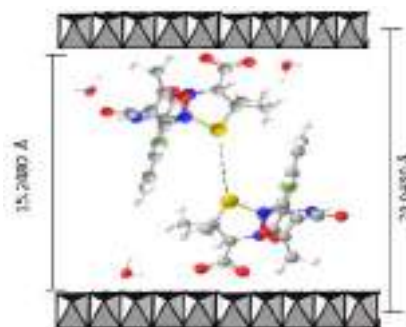


Figura 4. Representación gráfica de la predicción del posicionamiento de la MBA en el espacio interlaminar del material híbridos.

En el proceso de descomposición térmica del material estudiado a través de un análisis térmico y análisis térmico diferencial (Figura 6), ocurren cuatro pérdidas importantes de peso, la primera (1) de 17 % del peso total de la muestra por el desprendimiento de las moléculas de agua

adsorbida e interlaminar del MH, en una temperatura de 240 °C comienza la descomposición en dos etapas, (2) y (3), de los aniones interlaminares y por lo tanto, el colapso de las láminas, resultando en una disminución del 30% de la masa total y finalmente (4) la formación de óxidos mixtos provoca una última pérdida del 10 % a partir de 480 °C.

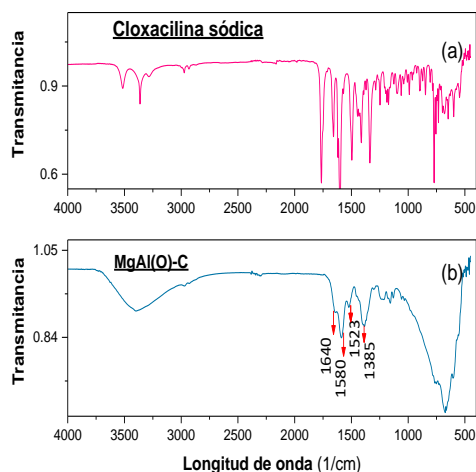


Figura 5. Espectro IR de los materiales: cloxacilina sódica (a), MgAl(O)-C (b).

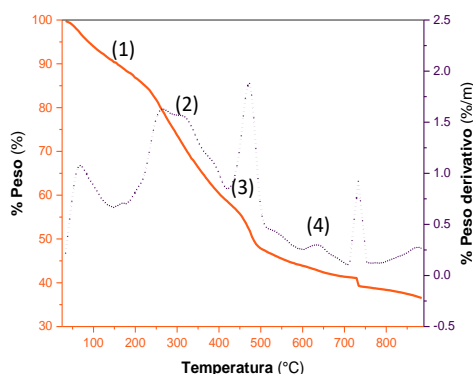


Figura 6. Análisis termogravimétrico (naranja) y análisis termogravimétrico diferencial (morado) del material MgAl(O)-C.

3.2 Evaluación de la liberación de cloxacilina del material bio-híbrido

El sistema alginato/cloxacilina se sintetizó con el objetivo de hacer una evaluación comparativa en el proceso de liberación con el material bio-híbridos. Así, cuando el material se encuentra inmerso en la solución con un pH de 1.2, a 36 °C y bajo agitación, se observa una tendencia ascendente en la absorbancia o porcentaje de MBA liberada (Figura 7), aunque este valor no es confiable por la presencia de cloxacilina suspendida que ha precipitado, ante un pH altamente ácido, en el proceso de recolección de alícuotas.

Después de dos horas, el pH de la solución se modifica a 6.8, asemejando la zona del duodeno, y es en esta sección del proceso de liberación donde se observa que 20 % de la MBA presente en el material se ha separado de las bioperlas de alginato; este acontecimiento continúa durante las dos horas siguientes, donde se mantiene el mismo pH y bajo estas condiciones se logra la liberación del 50 % de la MBA.

Cuando han transcurrido 240 minutos, mediante la adición de una solución 1 M de NaOH, el pH se regula a 7.4, para simular la zona del intestino delgado, y permanece así por cuatro horas; de esta forma, cuando el material ha permanecido durante 390 minutos en la prueba de liberación, se libera el 100 % de la MBA incorporada en las perlas de biopolímero y mantiene la misma concentración durante 1.5 horas por lo que se deduce que, aunque la MBA se liberó completamente, esta no se degradó.

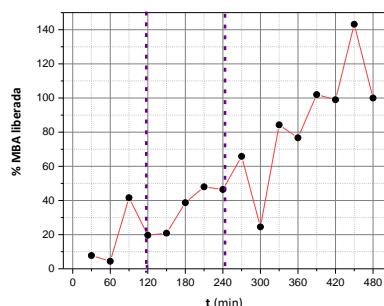


Figura 7. Curvas de liberación de alginato / cloxacilina.

El material bio-híbrido ALG/MgAl(O)-C se obtuvo a partir de la encapsulación de los óxidos mixtos reconstruidos exitosamente con la molécula cloxacilina, en el biopolímero alginato a través de un proceso de reticulación. Los materiales sintetizados se sometieron a una prueba de liberación de la MBA dividida en tres etapas, cuya diferencia principal es el pH de cada una.

En la primera sección del proceso las perlas se sumergieron en una solución con un pH de 1.2, a 36 °C y bajo agitación; a pesar de que se observa un comportamiento creciente del porcentaje de MBA liberada o absorbancia en el intervalo de tiempo de 30 a 90 minutos (Figura 8), no es un valor fiable por la tendencia de la MBA a perder su carácter iónico al encontrarse en un medio ácido y precipitar, en consecuencia, las alícuotas utilizadas para la medición de absorbancia tenían sólidos suspendidos que impidieron realizar una medición adecuada.

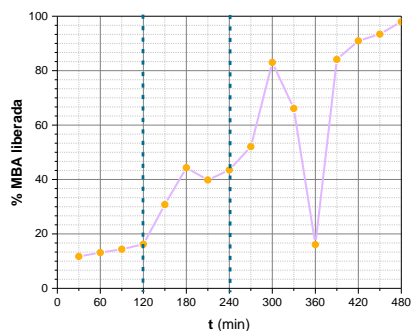


Figura 8. Curvas de liberación de ALG/MgAl(O)-C

En el minuto 120 se modificó el pH de la solución a 6.8, manteniendo la misma velocidad de agitación y temperatura, cambio con el cual fue posible identificar que hasta el minuto 120 se había liberado 16 % de la cloxacilina total y 2 horas después cuando el pH se modificó nuevamente a 7.4, se alcanzó un valor de 43.8 % de MBA liberada.

La evaluación del material continuó por 4 horas más, sin embargo, aun cuando se alcanzó el tiempo de 480 minutos y la prueba concluyó la absorbancia apenas comenzaba a estabilizarse, por lo que se concluye que las 8 horas de liberación no fueron suficientes para que se separara el 100 % de la MBA del material bio-híbrido.

4. Conclusiones

Se obtuvieron óxidos mixtos con una relación molar Mg/Al de 2 por el método de combustión.

El material híbrido con cloxacilina mostró un buen desempeño como sistema de liberación controlada ya que el 98 % de MBA incorporada al material se liberó hasta el minuto 480, mostrando aún hasta este tiempo una tendencia ascendente en el porcentaje de MBA liberada.

El ALG/MgAl(O)-C, conservo una tendencia creciente durante el proceso de liberación y mantiene una pequeña fracción de toda la MBA incorporada en su estructura, incluso al minuto 480, cuando la prueba de liberación finalizó. Lo cual permite concluir que el material logra una liberación controlada eficiente.

5. Referencias

[1] V. Rives, M. del Arco, C. Martín, *Appl. Clay Sci.* (2014) 88.
 [2] J. Wang, Q. Liu, G. Zhang, Z. Li, P. Yang, X. Jing, M. Zhang, T. Liu, Z. Jiang, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1597.

[3] S. Barkhordari, M. Yadollahi, *Appl. Clay Sci.* (2016), 77.
 [4] V. Sáez, E. Hernández, L. López, L. Rev. *Iberoam. Polímeros* 4 (2003) 11.
 [5] M. V. Leite, "Microcápsulas de alginato-quitosana contendo nanopartículas magnéticas para liberación controlada de progesterona" (2014) 104.
 [6] M. Preventiva, *Universidad complutense de Madrid.* 17 (2007)
 [7] A. Roy, J. Bajpai, A. K. Bajpai, *Carbohydr. Polym.* 76 (2009) 222.
 [8] A. Alcántara, P. Aranda, P. M. Darder, E. Ruiz-Hitzky, E. M. Darder, E. Ruiz-Hitzky, *Mater. Chem.* 20 (2010) 9495.
 [9] Q. Wang, D. O'Hare, *Chem. Rev.* 112 (2012) 4124.
 [10] A. Moran Velázquez, *Universidad Autónoma Metropolitana, México*, (2016).
 [11] V. Da, S. Bulbulian, P. Bosch, *Microporous and Mesoporous Materials*, 107 (2008) 240
 [12] D. Valdés, L. Hilev, D. Muguercia, L. Herrera, "Penicilinas", 8 (1998) 28.
 [13] C. Beltrán, *Rev Chil Infect* 21 (2004) 39.
 [14] D. L. Arvizu-Higuera, G. Hernández-Carmona, E. Rodríguez-Montesinos, D. L. Arvizu Higuera, *Ciencias Marinas Universidad Autónoma de Baja California México* (1996).
 [15] D.R. Fravel, J. J. Marois, R. D. Lumsden, W. J. Connick, *Pythopathology*, 75 (1985) 774.
 [16] D. Alexander et al., "Revisión Alginato de sodio en el desarrollo de películas comestibles Sodium alginate in the development of edible films", 5 (2015) 89.
 [17] R. Yabur, Y. Bashan, y G. Hern, "Alginate from the macroalgae *Sargassum sinicola* as a novel source for microbial immobilization material in wastewater treatment and plant growth promotion", (2007) 43.
 [18] M. Hamidi, A. Azadi, y P. Rafiei, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 60 (2008) 1638.
 [19] S. Barkhordari, M. Yadollahi, *Appl. Clay Sci.*, 121 (2016) 77.

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE α -DICETONAS SOBRE CATALIZADORES DE METALES DE TRANSICIÓN SOPORTADOS

Carrara Nicolás^{a,b,*}, Badano Juan Manuel^{a,c}, Lederhos Cecilia^a, Betti Carolina, Vera Carlos^{a,c}, Quiroga Mónica^{a,c}

^a Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-CONICET), Santa Fe, Argentina.

^b Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Santa Fe (UTN-FRSF), Santa Fe, Argentina.

^c Facultad de Ingeniería Química (FIQ-UNL), Santa Fe, Argentina.

* E-mail address: ncarrara@fiq.unl.edu.ar

Resumen

La hidrogenación de α -dicetonas permite obtener α -hidroxicetonas o vic-dioles, compuestos de gran interés en química fina, dado a que estos productos son empleados en la industria de aromas y fragancias o como intermediarios químicos. En este trabajo se ensayaron catalizadores comerciales de diferentes metales de transición (Pt, Pd, Ru y Rh) soportados sobre carbón activo. Las reacciones test fueron la hidrogenación en fase líquida de 2,3-butanodiona (molécula simétrica) y 2,3-pentanodiona (asimétrica); se evaluó también el efecto del solvente. El análisis de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores fue realizado por ICP, DRX, TEM, Fisorción N₂ y XPS. Todos los catalizadores resultaron activos en ambas reacciones. Para ambos sustratos se encontró que el Pt fue la fase más activa, el Pd fue el más selectivo hacia hidroxicetonas, mientras que el Ru fue muy selectivo hacia la formación del diol. Los patrones de actividad y selectividad alcanzados se corresponden con los antecedentes informados en bibliografía para este tipo de sustratos. La mayor actividad del Pt se atribuye a la gran dispersión de la fase activa en este catalizador. La elevada selectividad de los catalizadores de Pd hacia el producto intermediario de reacción se atribuye a varios efectos: (i) menor interacción de la hidroxicetona con el sitio activo en comparación con la dicetona; (ii) mayor afinidad de la hidroxicetona hacia el solvente, favoreciendo la desorción.

Palabras clave: hidrogenación, α -dicetonas, metales transición, Paladio, hidroxicetonas.

Abstract

The hydrogenation of α -diketones yields α -hydroxyketones or vic-diols, compounds of great interest in fine chemistry, with uses in the flavor and fragrance industry or as chemical intermediates. In this work different transition metal based commercial catalysts (Pt, Pd, Ru and Rh) supported on activated carbon were tested; also the solvent effect was evaluated. The reaction test was the liquid phase hydrogenation of 2,3-butanedione (symmetric) and 2,3-pentanedione (asymmetric). The physicochemical characterization of the catalysts was carried out by XRD, TEM, N₂ adsorption and XPS. All the catalysts were active in both reactions. For both reactants Pt was the most active phase, the highest selectivity towards hydroxy ketones was achieved with Pd, while Ru was the most selective towards the diol. Both the activity and selectivity achieved followed the patterns already reported in the literature. The greater activity of Pt is attributed to the high dispersion of the active metal phase in this catalyst. The high selectivity of the Pd catalysts towards the intermediate product is attributed to many effects: (i) a lower interaction of the hydroxyketone with the active site as compared to the diketone, (ii) a higher affinity of the hydroxyketone for the solvent, thus favouring desorption.

Keywords: hydrogenation, α -diketones, transition metals, Palladium, hydroxyketones.

1. Introducción

La hidrogenación de α -dicetonas es una reacción de gran interés en la industria de química fina y especialidades. Los productos son α -hidroxicetonas y/o vic-dioles. Las α -hidroxicetonas (por ejemplo acetoína, acetil etil carbinol, propionil metil carbinol, etc) suelen emplearse como intermediarios químicos o como principios activos en la industria de aromas y fragancias [1,2]. Los vic-dioles (por ejemplo 2,3-butanodiol, 2,3-pentanodiol, 2,3-hexanodiol, etc) suelen emplearse como solventes y humectantes en la industria cosmética, y como plastificantes o intermediarios para la producción de polímeros (Vulkollan) [3]. Si bien es un tema de gran interés en la actualidad, solo se han encontrado unos pocos reportes bibliográficos de hidrogenación simple de α -dicetonas [4–6] e hidrogenación quiral [7–9].

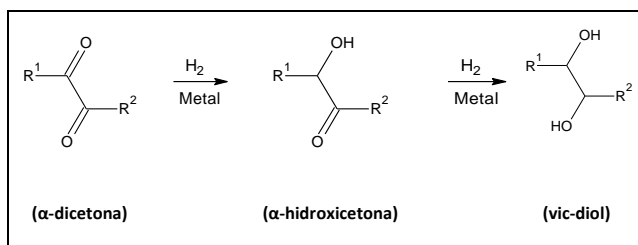


Figura 1. Esquema de hidrogenación consecutiva de α -dicetona

Duan y col. [4] llevaron a cabo estudios de hidrogenación de 2,3-butanodiona y acetoína sobre catalizadores de Ni, Co, Cu y Ag soportados sobre óxidos metálicos o carbón activado. Ellos emplearon un reactor de lecho fijo y llevaron a cabo las reacciones en fase gas, bajo las siguientes condiciones de reacción de $T = 150^{\circ}\text{C}$ y $P = 1$ Atm. Los resultados indicaron altas selectividades hacia 2,3-butanodiol (hidrogenación total), y baja selectividad hacia acetoína (producto intermedio). Las condiciones de reacción utilizadas por estos autores son elevadas temperaturas, lo cual puede conducir a la formación de productos indeseables, como a la desactivación y oligomerización del catalizador. Por esta razón, se escogieron metales nobles para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación de α -dicetonas. Por otro lado Zuo y col. [10] estudiaron la hidrogenación de butanodiona en fase líquida empleando catalizadores de Pt/ Al_2O_3 modificados con metales de transición. Nuestro grupo de trabajo ha estudiado la reacción de hidrogenación de 2,3-butanodiona sobre catalizadores de Pt, Pd y Ru sobre soportes Composite formado por un mix de fase inorgánica y orgánica, obteniendo buenos

resultados de selectividad hacia los dos productos posibles: acetoína y 2,3-butanodiol [3].

En la Figura 1 se observa el esquema de hidrogenación consecutiva de una α -dicetona genérica. En el presente trabajo se llevó a cabo la hidrogenación de una α -dicetona simétrica: 2,3-butanodiona (BD) y no simétrica: 2,3-pentanodiona (PD). En la hidrogenación de BD, los productos pueden ser acetoína (AC) y/o 2,3-butanodiol (BDO); mientras que en la hidrogenación de PD los productos de reacción pueden ser 2-hidroxi-3-pentanona (2H3P), 3-hidroxi-2-pentanona (3H2P) y/o 2,3-pentanodiol (PDO). El problema de estas reacciones radica en el control de la selectividad hacia el producto intermediario o hacia el producto de doble hidrogenación. Con objetivo de controlar la selectividad hacia el producto intermediario, se estudió el efecto de la fase activa, del solvente de reacción y de la simetría del sustrato. Se utilizaron diferentes catalizadores comerciales de base carbonosa.

2. Experimental

2.1 Preparación del catalizador

Para la preparación del catalizador 5Pt-C, se utilizó el método de impregnación por humedad incipiente. El soporte fue un carbón activado, NORIT RX3, impregnándose con una solución ácida del precursor metálico (H_2PtCl_6). La carga metálica teórica fue del 5% m/m.

Los catalizadores con otras fases activas (Pd, Ru y Rh) soportados sobre carbón activo, son variedades comerciales (BASF 5Pd-C, 5Ru-C y 5Rh-C).

Todos los catalizadores fueron reducidos *ex situ* en flujo de H_2 ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) durante 4 h a 673 K .

2.2 Caracterización del catalizador

Los catalizadores fueron caracterizados por ICP, DRX, XPS, TEM y fisiorción de N_2 . Previo a todos los ensayos de caracterización, se realizó sobre los catalizadores el tratamiento térmico de reducción: $T=673 \text{ K}$, Flujo $\text{H}_2 = 20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 4h.

2.3 Ensayos de actividad catalítica

El catalizador, en forma de polvo, fue ensayado en la reacción de hidrogenación de BD y PD. Las experiencias catalíticas se realizaron en un reactor tanque agitado tipo Parr de 100 mL con su interior revestido en teflón. Los solventes de reacción fueron isopropanol o ciclohexano (Cicarelli, 99.5%) y los sustratos BD y PD (Sigma-Aldrich, FLUKA, 99%). Tanto los reactivos como el

solvente fueron destilados previo a las experiencias catalíticas. La velocidad de agitación fue de 1200 rpm. El catalizador se molió a un tamaño de partícula menor de 10µm, para garantizar el control químico de la reacción. De acuerdo a trabajo previo del grupo [3] el reactor fue operado bajo las siguientes condiciones experimentales: 353 K, presión de H₂ 20 bar y concentración inicial de sustrato, 0,188 M. En las experiencias se emplearon 50 mg de catalizador. Reactivos y productos fueron analizados mediante cromatografía gaseosa empleando un equipo Shimadzu GC-2010 equipado con un detector FID y una columna capilar de 30 m J&W INNOWax 19091N-213.

3. Resultados y discusión

3.1 Resultados de caracterización

Los resultados de microscopía electrónica de transmisión (TEM) pueden observarse en las Figuras 2 y 3. En la Figura 2 las micrografías de los catalizadores pueden apreciarse claramente las fases del catalizador: metálica (puntos de color negro) y orgánica (soporte, color más claro). Las partículas metálicas son de forma esférica y se encuentran distribuidas uniformemente en el soporte.

En la Figura 3 pueden observarse los histogramas de distribución de tamaño de partícula.

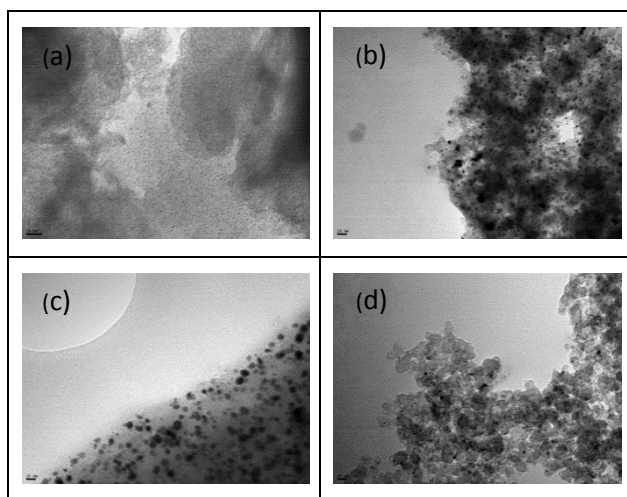


Figura 2. Imágenes TEM de los catalizadores. (a) 5Pt-C (b) 5Pd-C (c) 5Ru-C (d) 5Rh-C

Los difractogramas de los catalizadores se muestran en Figura 4. En todos se observa un pico largo a 26.4° que corresponde a la fase de grafito C(002) [11]. Luego un pico intenso a 2θ = 39.9° del catalizador 5Pd-C fue atribuido al plano (111) de Pd° [12]. Sobre el catalizador 5Pt-C un pico pequeño a 2θ = 39.7°, que correspondería al plano Pt(111) [13–15]. Para el catalizador 5Rh-C, el

pico del plano Rh(111) se observó a 2θ = 41.2°. Para el caso del catalizador de 5Ru-C, un pico intenso del plano principal de Ru(101) se observó a 2θ = 43.3°, según lo reportado por otros autores [16]. Las bajas intensidades de los difractogramas de los catalizadores 5Pt-C y 5Rh-C puede atribuirse a los pequeños tamaños de partículas observados por TEM.

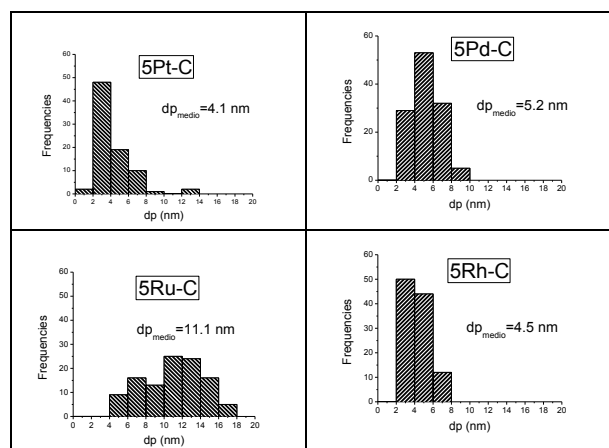


Figura 3. Distribución de tamaños de partícula en catalizadores soportados sobre Carbón.

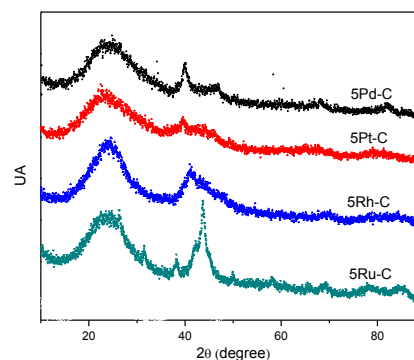


Figura 4. Difractogramas DRX de los catalizadores metálicos.

En la Tabla 1 también se muestran los resultados de carga metálica determinada por ICP, diámetro de partícula promedio calculada por TEM, dispersión metálica y XPS.

Los resultados de ICP indican que la carga metálica es en todos los casos muy próxima a la teórica, con un margen de error de hasta 2%.

Los valores de tamaño de partícula promedio fueron obtenidos del análisis de las micrografías TEM, a través del cálculo del promedio volumen/superficie:

$$dp_{TEM} = \frac{\sum n_i \cdot dp_i^3}{\sum n_i \cdot dp_i^2} \quad \text{Ec. (1)}$$

n_i: número de partículas de diámetro dp_i; dp_i: diámetro de partícula.

La dispersión metálica en los catalizadores fue calculada en base a los valores de la microscopía electrónica:

$$D(\%) = \frac{(6 \cdot \sigma \left[\frac{\text{at}}{\text{m}^2} \right] \cdot PA \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \cdot 10^{10})}{\rho \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right] \cdot dp[A] \cdot NA} \cdot 100\% \quad \text{Ec. (2)}$$

σ : n° de átomos metálicos por m²; PA: Peso atómico del metal; ρ : densidad del metal; d_p : diámetro de partícula (promedio) (Ref. [17])

En la Tabla 1 se observan los resultados del cálculo del diámetro de partícula promedio ($d_{p\text{TEM}}$) y la dispersión metálica (D), de las diferentes muestras de catalizador. El orden de tamaño de partícula promedio encontrado fue: 5Pt-C < 5Rh-C < 5Pd-C < 5Ru-C. El catalizador de Pt es el que presenta el menor tamaño de partícula medio ($d_p=4.1$ nm) y consecuentemente la mayor dispersión metálica (D=27.62%). Por otro lado, el catalizador de Ru es el que presenta el mayor tamaño de partícula medio ($d_p=11.1$ nm) y menor dispersión metálica de esta serie (D=12.02%). El Rh y el Pd tienen valores intermedios, con $d_p=4.5$ nm (D=24.32%) y 5.2nm (D=21.54%), respectivamente.

Tabla 1. Resultados de ICP, TEM y XPS de la serie de catalizadores Pt-Pd-Rh-Ru sobre Carbón.

| Cat. | Carga metal (% m/m) | $d_{p\text{TEM}}$ (nm) y D (%) | XPS | |
|-------|---------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------|
| | | | Región y Especies BE(eV) | |
| 5Pt-C | 5.1 | 4.1 27.62 | 4f _{7/2} | 71.3 (56.4%) |
| | | | | 73.2 (43.6%) |
| 5Pd-C | 4.9 | 5.2 21.54 | 3d _{5/2} | 335.4 (54.1%) |
| | | | | 336.7 (45.9%) |
| 5Rh-C | 5.0 | 4.5 24.32 | 3d _{5/2} | 307.0 (46.4%) |
| | | | | 308.8 (53.6%) |
| 5Ru-C | 4.9 | 11.1 12.02 | 3d _{5/2} | 280.4 (31.8%) |
| | | | | 283.7 (68.2%) |

Los resultados de XPS de los catalizadores reducidos a 673 K se observan en la Tabla 1. Se analizaron las regiones 3d_{5/2} para Pd, Rh y Ru, y 4f_{7/2} para Pt. Los picos observados en todos los casos indican la presencia de dos tipos de especies en la superficie: una especie metálica reducida Me^0 y otra especie electrodeficiente $Me^{\delta+}$, con $\delta=2$ de Pd o Pt, $\delta=3$ para Rh, y $\delta=6$ para el Ru). Para los casos del Pt y Pd, la especie mayoritaria fue la reducida, con valores de 54.6% y 54.1% respectivamente. Para el caso del Rh, la cantidad de especie reducida fue de 46.4%. Para el caso del Ru, la concentración de especie reducida (Ru⁰) fue la más baja con un 31.8%.

Soportes y catalizadores fueron caracterizados mediante fisisorción de N₂. Se obtuvieron isotermas tipo IV, lo cual indica la presencia de fenómenos de histéresis, característica de los sólidos microporosos. La distribución de poros fue obtenida por el método Barrett-Joyner-Halenda. La superficie específica, diámetro de poro y el volumen de poro de los catalizadores se detallan en la Tabla 2.

Los resultados indican que los catalizadores presentan superficie específica y volumen de poro menor que el soporte. Los catalizadores de Pd, Pt y Ru presentan valores de área superficial, diámetro de poro y volumen de poro similares. El catalizador de Rh posee un área superficial menor y un diámetro de poro mayor, en comparación al resto de los catalizadores de la serie.

Si se compara el volumen de poro del soporte con el de los catalizadores, se observa una disminución. Esta pérdida de porosidad puede asociarse al bloqueo de poros por aglomeración de partículas metálicas o al colapso de algunos de ellos durante los tratamientos térmicos de reducción a 673K.

Tabla 2. Resultados de ensayos de Fisisorción de N₂ de catalizadores Pt-Pd-Rh-Ru sobre carbón.

| Cat. | Superficie BET (m ² .g ⁻¹) | D _{poro} (nm) | V _{poro} (m ³ .g ⁻¹) |
|---------|---|------------------------|--|
| Support | 1034 | 2.59 | 0.69 |
| 5Pt-C | 896 | 2.41 | 0.59 |
| 5Pd-C | 809 | 2.68 | 0.56 |
| 5Rh-C | 360 | 7.34 | 0.54 |
| 5Ru-C | 797 | 2.87 | 0.57 |

3.1 Resultados de actividad catalítica

Previo a la realización de los ensayos catalíticos, se realizó la hidrogenación de BD y PD en ausencia de catalizador (blancos de reacción). La conversión fue menor del 1% luego de 8 h de reacción.

Los resultados de la hidrogenación catalítica de BD se observan en las Figuras 4, 5 y 6.

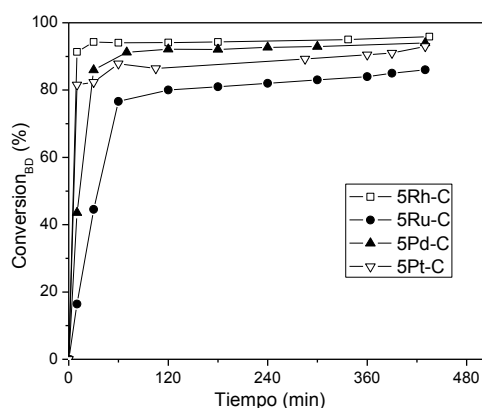


Figura 5. Actividad catalítica en la hidrogenación de BD.

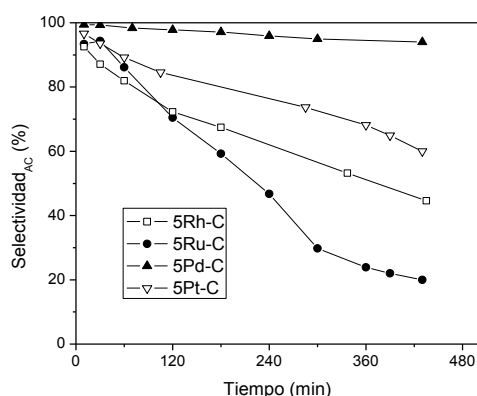


Figura 6. Selectividad a AC en la hidrogenación de BD.

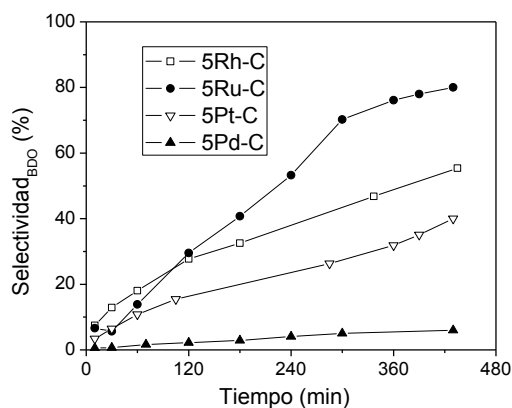


Figura 7. Selectividad a BDO en la hidrogenación de BD.

Como se observa en la Figura 5, todos los catalizadores resultaron activos en la hidrogenación de BD. La actividad sigue el orden: Rh > Pt > Pd > Ru. El patrón de actividad observado se corresponde con los resultados de dispersión metálica obtenida.

Con respecto a la selectividad hacia AC, en la Figura 6 se observa la selectividad de los diferentes catalizadores en función del tiempo. El

catalizador más selectivo de la serie fue el Pd. Se observa que la selectividad es muy alta en las primeras 3 h de reacción ($S_{AC}=98\%$), luego cae levemente para terminar en 95% a las 8 h de reacción. Los catalizadores de Pt y Rh son menos selectivos hacia AC, es especial luego de 8 h de reacción, mostrando selectividades de 59% y 45%, respectivamente. El catalizador de Ru es el menos selectivo a AC.

La Figura 7 muestra la selectividad a BDO. Se observa que el más selectivo al vic-diol es el Ru, alcanzando un 80% a las 8 h de reacción. Para los casos del Pt y Rh, se observa una selectividad siempre creciente, suponiéndose que si se los dejara reaccionar por periodos prolongados, las selectividades hacia el vic-diol serían aún mayores. En esta figura también se puede analizar el comportamiento del Pd, donde se observa que el mismo es poco selectivo a BDO.

Los resultados obtenidos en la hidrogenación de BD con catalizadores de Pd, Pt, Rh o Ru soportados sobre carbón, son similares a los obtenidos con catalizadores de estos metales soportados sobre soportes composite [3,5,6]. También coinciden con otros resultados informados en la literatura [9].

Tabla 3. Resultados hidrogenación de PD (Conversión X=50%)

| Cat. | Solvente | $S_{(2H3P + 3H2P)}$ | S_{otros} |
|-------|-------------|---------------------|--------------------|
| 5Pt-C | Ciclohexano | 81 | 19 |
| 5Rh-C | Ciclohexano | 75 | 25 |
| 5Ru-C | Ciclohexano | 66 | 34 |
| 5Pd-C | Ciclohexano | 90 | 10 |
| 5Pd-C | Isopropanol | 85 | 15 |

Otros: PDO, ésteres, subproductos pesados.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en la hidrogenación de BD y PD con catalizadores soportados en carbón activado indican que en ambas reacciones:

- La fase activa más apropiada para la obtención de la α -hidroxicetona es el Pd. Este resultado es coincidente con los resultados que se encuentran en bibliografía para reacciones de hidrogenación de α -dicetonas similares.

- La fase activa más promisorio para la obtención del vic-diol es Ru.

El efecto del solvente de reacción en la hidrogenación de PD no es relevante en la selectividad, dado a que se obtienen valores que difieren 5%.

La simetría del reactivo no afecta en principio a los patrones de selectividad, dado a que se obtiene resultados que obedecen la misma tendencia.

5. Agradecimientos

Se agradece el financiamiento económico de ANPCyT, CONICET y UNL.

6. Referencias

- [1] E. Toukoniitty, V. Nieminen, R. Sillanpää, I. Busygin, *Top. Catal.* 59 (2016) 1214–1226.
- [2] J.B. Hallagan, *Toxicology* 388 (2017) 1–6.
- [3] N. Carrara, J.M. Badano, F. Coloma-Pascual, C. Vera, M. Quiroga, *Chem. Pap.* 71 (2017) 1669–1683.
- [4] H. Duan, Y. Yamada, S. Sato, *Catal. Commun.* 99 (2017) 53–56.
- [5] N. Carrara, J.M. Badano, N. Bertero, G. Torres, C. Betti, L. Martínez-Bovier, M. Quiroga, C. Vera, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89 (2014) 265–275.
- [6] N. Carrara, J.M. Badano, C. Betti, C. Lederhos, I. Rintoul, F. Coloma-Pascual, C. Vera, M. Quiroga, *Catal. Commun.* 61 (2015) 72–77.
- [7] D.-Q. Zhou, M. He, Y.-H. Zhang, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *Polym. Adv. Technol.* 14 (2003) 287–291.
- [8] R.P.K. Wells, N.R. McGuire, X. Li, R.L. Jenkins, P.J. Collier, R. Whyman, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2839–2845.
- [9] V. Li, H.F. Liu, *Chinese Chem. Lett.* 12 (2001) 127–128.
- [10] X. Zuo, Y. Li, H. Liu, *Catal. Lett.* 71 (2001) 177–180.
- [11] C.R. Lederhos, J.M. Badano, N. Carrara, F. Coloma-Pascual, M.C. Almansa, D. Liprandi, M. Quiroga, *Sci. World J.* 2013 (2013) 1–9.
- [12] B. Ngamsom, N. Bogdanchikova, M.A. Borja, P. Praserthdam, *Catal. Commun.* 5 (2004) 243–248.
- [13] T. Onoe, S. Iwamoto, M. Inoue, *Catal. Commun.* 8 (2007) 701–706.
- [14] S.Y. Huang, S.M. Chang, C.T. Yeh, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 234–239.
- [15] Y.G. Shul, T. Sugiura, T. Tatsumi, H. Tominaga, *Appl. Catal.* 24 (1986) 131–143.
- [16] R. Marshall, G. Webb, S.D. Jackson, D. Lennon, *J. Mol. Catal. A* 226 (2005) 227–230.
- [17] J.J.F. Scholten, a. P. Pijpers, a. M.L. Hustings, *Catal. Rev.* 27 (1985) 151–206.

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 1-PENTINO CATALIZADA CON Pd SOPORTADO

Misael Cordoba^a, Carolina Betti^a, Edgardo Cagnola^b, Domingo Liprandi^b, Fernando Coloma-Pascual^c,
Mónica Quiroga^{a,b,*}, Cecilia Lederhos^a

^a Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ-UNL, CONICET), Colectora Ruta Nac. N° 168 Km 0, Pje El Pozo, 3000 Santa Fe, Argentina

^b Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina

^c Servicios Técnicos de Investigación, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080 Alicante, España

*E-mail: mquiroga@fiq.unl.edu.ar

Resumen

En este trabajo se evaluó la performance de catalizadores de nanopartículas de Pd soportadas sobre diferentes materiales tales como Al₂O₃, Al₂O₃ modificada con Mg y CaCO₃. Los catalizadores sintetizados se evaluaron en la reacción de hidrogenación selectiva de 1-pentino para la obtención de 1-penteno como producto principal bajo suaves condiciones (150 kPa y 303 K). A modo de referencia, el catalizador comercial de Lindlar fue utilizado bajo las mismas condiciones de operación. Los sólidos evaluados se prepararon a partir de una solución iónica acuosa del complejo tetraamminapaladio (II) [Pd(NH₃)₄]²⁺ a pH=10,5. Los resultados obtenidos indican que los catalizadores preparados presentan elevadas conversiones (~ 99,9 %) a cortos tiempos de reacción, con una selectividad de aproximadamente 90% hacia el producto deseado. La presencia de especies superficiales electrodeficientes parece jugar un rol importante para lograr un mejor comportamiento catalítico en este tipo de reacciones. No puede descartarse que el efecto del tipo de soporte puede tener influencia en la performance de los catalizadores sintetizados durante la reacción evaluada. Esto puede ser explicado en términos de variables micro: efectos electrónicos y geométricos, de las partículas de paladio y su interacción con el soporte.

Palabras clave: Hidrogenación Selectiva, Alquino, Alqueno, Paladio soportado, Lindlar.

Abstract

The performance of the palladium nanoparticles catalysts supported on different materials such as Al₂O₃, Al₂O₃ modified with Mg and CaCO₃. Synthetized catalysts were evaluated in the selective hydrogenation reaction at mild reaction conditions of 1-pentyne to obtain 1-pentene as main product. As reference, the Lindlar commercial catalyst was used under the same conditions. The evaluated solids were prepared from an aqueous ionic solution of tetraamminepalladium (II) complex [Pd(NH₃)₄]²⁺ at pH=10.5. The results obtained indicate that the prepared catalysts have high conversions (~ 99.9 %) at short reaction times with selectivity to the desired product of c.a. 90 %. The presence of electrodeficient superficial species seems to play an important role to achieve a better catalytic behavior in this type of reactions. It cannot be ruled out that the effect of the type of support can influence the performance of the catalysts synthesized during the evaluated reaction. This could be explained in terms of micro variables: electronic and geometric effects of the palladium particles and its interaction with the support.

Keywords: Selective Hydrogenation, Alkyne, Alkene, Supported palladium, Lindlar

1. Introducción

La hidrogenación es una de las reacciones químicas más antiguas que se llevan a cabo en la industria química y a nivel de investigación. De las diversas reacciones, la hidrogenación selectiva es indispensable en los procesos industriales a gran escala y en la industria farmacéutica. Además, las reacciones de hidrogenación selectiva son de gran interés considerando aspectos económicos y de química verde [1]. Un caso interesante es la hidrogenación selectiva de alquinos a alquenos, muy importantes para la química fina, industria petroquímica y de polímeros, entre otras.

Los catalizadores de paladio son los más ampliamente estudiados en reacciones de hidrogenación debido a su poder altamente hidrogenante, son considerados los más activos y selectivos a bajas temperaturas. Sin embargo, se requiere minimizar la sobre-hidrogenación y por ello debe tenerse un control cuidadoso de la selectividad. Los factores que ayudan a controlar estos parámetros están relacionados con: promotor, aleaciones, naturaleza de soporte, tamaño de partícula, dispersión, entre otros [2]. A nivel industrial, el catalizador de Lindlar ($\text{Pd}_{(5\%)}\text{CaCO}_3$ modificado con un promotor de plomo) es el más utilizado desde 1954 para este tipo de reacciones [3]. En los últimos años, la literatura expone la síntesis de diversos catalizadores de paladio para mejorar la performance de dichos materiales; así como también el agregado de un segundo metal tales como Pd-Ni [4], Pd-In, Pd-Bi, Pd sobre diferentes soportes Al_2O_3 , TiO_2 , carbón activado [5].

El objetivo de este trabajo es el estudio de catalizadores de paladio soportados sobre diferentes materiales, utilizando como precursor un complejo metálico iónico. Los mismos fueron evaluados en la hidrogenación selectiva de 1-pentino para la obtención de 1-penteno, en condiciones suaves (1,5 kPa; 303 K). Estos catalizadores son, además, comparados con el clásico catalizador comercial de Lindlar.

2. Sección Experimental

2.1. Preparación de los Catalizadores

Como soportes de los catalizadores se utilizaron: Al_2O_3 , Al_2O_3 modificada con Mg y CaCO_3 . El soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CK-300 en polvo, mesh 35-80) fue separado en dos porciones. Parte de la alúmina fue tratada con una solución de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de manera de obtener un 10 % de

Mg en el soporte. Ambos materiales, Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, fueron secados en estufa a 373 K durante 24 h y calcinados por 3 h a 823 K en mufla. En el caso del CaCO_3 , este soporte sólo fue secado en estufa a 373 K por 24 h.

Los catalizadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y Pd/CaCO_3 se obtuvieron utilizando como precursor una solución iónica acuosa del complejo $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Dicha solución posee una concentración tal que permite obtener 0,4 % $^m/m$ de paladio sobre el catalizador final. La solución del ion $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ fue preparada en un equipo de vidrio con agitación magnética y reflujo bajo una atmósfera de argón, adicionando 0,5 g de PdCl_2 y una mezcla de 55 mL de NH_3 comercial con 45 mL de solución buffer $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ a pH = 10,5, refrigerada a 278 K por 4 h. Posteriormente, una alícuota de la solución del ion tetraamminapaladio(II) se inmovilizó sobre los soportes mediante la técnica de impregnación por humedad incipiente. Una vez impregnados, los sólidos fueron secados durante 24 h a 393 K. Las muestras que contenían alúmina en su soporte fueron calcinadas durante 3 h a 773 K en flujo de aire. Mientras que, el catalizador soportado sobre CaCO_3 fue calcinado en N_2 durante 3 h a 673 K. Finalmente, previo a la reacción química, los catalizadores se sometieron a una reducción con H_2 usando un caudal de 50 mL min^{-1} en un reactor tubular de cuarzo de flujo continuo durante 1h a 573 K.

2.2. Caracterización de los Catalizadores

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron mediante diferentes técnicas. El contenido másico de Pd en los catalizadores se determinó por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-AES). El estado electrónico de las especies superficiales y sus relaciones atómicas se obtuvieron por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). La estructura cristalina de los catalizadores se determinó en un equipo de Difracción de Rayos X (DRX). El tamaño de partícula del metal soportado fue estudiado por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). El carácter reductivo de las especies superficiales fue evaluado por el análisis de Reducción a Temperatura Programada ($\text{H}_2\text{-RPT}$).

2.3. Evaluación Catalítica

Los catalizadores se evaluaron en la reacción de hidrogenación selectiva de 1-pentino a 150 kPa y 303 K. Como alimentación se utilizaron 50 mL de una solución de sustrato (1-pentino) al 2% $^v/v$ en

tolueno y una relación Sustrato/Metal: 1000. La reacción se llevó a cabo en un reactor batch de acero inoxidable recubierto en su interior con PTFE. Se utilizó una agitación de 750 rpm. Los reactivos y productos se analizaron por cromatografía gaseosa (CG) con un detector FID y columna capilar. Los valores de selectividad a 1-penteno y la conversión total se compararon con los resultados obtenidos con el catalizador de Lindlar (Aldrich, Cat. No. 20,573-7).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de Catalizadores

En la Tabla 1 se presentan los resultados del contenido metálico determinado por ICP, tamaño promedio de partícula y cálculo de dispersión de la fase activa en los catalizadores sintetizados. Se puede observar que el contenido de paladio en los catalizadores varía levemente según el soporte. En el caso de Pd/CaCO₃ se obtuvo menor cantidad de Pd en el catalizador final, lo que puede indicar que hay una menor interacción del metal con dicho soporte, además de que este soporte puede ofrecer una superficie específica menor a diferencia de la alúmina.

Tabla 1. Resultados de contenido de metal, tamaño promedio de partícula y dispersión de la fase activa en los catalizadores.

| Muestra | Pd (% m/m) | d (nm) | D (%) |
|---------------------------------------|---------------|-----------|----------|
| Pd/Al ₂ O ₃ | 0,38 | 2,9 | 40 |
| Pd/Al ₂ O ₃ -Mg | 0,30 | 3,0 | 39 |
| Pd/CaCO ₃ | 0,22 | 4,4 | 26 |
| Lindlar | 5 | -- | 2,5 |

El tamaño promedio de partícula (*d*) determinado por TEM fue de 2,9 y 3,0 nm para Pd/Al₂O₃ y Pd/Al₂O₃-Mg, respectivamente. Mientras que para Pd/CaCO₃ se obtuvo un tamaño de 4,4 nm. En la Figura 1 se observan las imágenes de TEM y la distribución de tamaños de partículas para los catalizadores en estudio. A partir de estos resultados, y considerando el modelo de partícula esférica ($\rho = 12,10^6 \text{ g cm}^{-3}$; $\sigma = 432 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ Pd}$), se calculó la dispersión metálica. En Pd/Al₂O₃ y Pd/Al₂O₃-Mg se observa una dispersión de sitios activos metálicos muy similar sobre ambos soportes (40%); mientras que para el catalizador Pd/CaCO₃ se obtiene una menor dispersión de 26%. La dispersión más baja (2,5%) fue para el catalizador de Lindlar. Su elevada carga de metal sobre el catalizador final conduce a una menor

dispersión debido a la formación de aglomerados de metal [4].

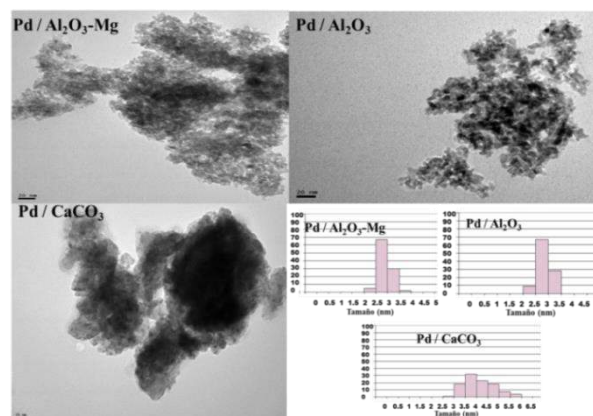


Figura 1. Imágenes TEM de catalizadores

Los resultados de XPS de los catalizadores nos permiten observar las especies presentes en la superficie de los catalizadores. En la Tabla 2 se observa que el catalizador Pd/Al₂O₃ presenta dos picos para la BE Pd 3d_{5/2} a 334,7 (62%, at/at) y 336,3 eV (38%, at/at), los cuales son asignados a especies superficiales de Pd⁰ y Pdⁿ⁺ (con *n* cercano a 2), respectivamente [5]. Mientras que, para los catalizadores Pd/Al₂O₃-Mg y Pd/CaCO₃ se observa la señal del paladio a una BE de 334,9 y 335,1 eV (100%, at/at), respectivamente; indicando la presencia del Pd totalmente reducido a nivel superficial. La deconvolución de la señal de Pd 3d_{5/2} para el catalizador de Lindlar indica dos picos a 335,2 (69%, at/at) y 336,9 eV (31%, at/at), asignadas a especies electrodeficientes Pd^{δ±} y Pdⁿ⁺ (con δ cercano a 0 y *n* cercano a 2) sobre la superficie del catalizador, respectivamente.

Tabla 2. Resultados XPS de catalizadores.

| Muestra | XPS | | |
|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| | Pd 3d _{5/2} BE (eV) | Pd/Al (%at/at) | Cl/Pd (%at/at) |
| Pd/Al ₂ O ₃ | 334,7 (62%) | 0,006 | 0,95 |
| | 336,3 (38%) | | |
| Pd/Al ₂ O ₃ -Mg | 334,9 (100%) | 0,001 | 2,09 |
| Pd/CaCO ₃ | 335,1 (100%) | --- | 5,14 |
| Lindlar | 335,2 (69%) | -- | -- |
| | 336,9 (31%) | | |

Para el catalizador Pd/Al₂O₃-Mg la BE para la señal de Mg 2p se observó a 51,6 eV, la cual es

atribuida a especies superficiales de óxido de magnesio [5]. La presencia de Mg fue comprobada por el análisis ICP la cual determinó un 9,2% m/m Mg durante la etapa de preparación del soporte. En cuanto a las relaciones atómicas determinadas por XPS se evidencia que la relación Pd/Al tiene un valor más alto de 0,0063 en Pd/Al₂O₃-Mg en comparación con Pd/Al₂O₃ indicando mayor presencia de Pd superficial expuesto como fase activa en el proceso catalítico. Para el catalizador Pd/CaCO₃ se encontró una relación atómica superficial de Pd/Ca= 0,0022, este valor puede estar relacionado con la baja superficie específica que aporta el CaCO₃ aumentando así la cantidad de Pd expuesto en la superficie. En cuanto a la relación atómica superficial Cl/Pd se observa el siguiente decrecimiento: Pd/CaCO₃ > Pd/Al₂O₃ > Pd/Al₂O₃-Mg. Estudios realizados de TPR-H₂ indican la presencia de especies oxiclورو superficiales Pd_xCl_yO_z provenientes de los iones Cl⁻ del complejo precursor. En varios reportes se ha detectado la presencia de estas especies[6]. La presencia de cloro en los catalizadores sintetizados puede tener alguna influencia en la dispersión metálica, así como en la performance de los catalizadores a evaluar.

La Figura 2 muestra los difractogramas de DRX de los catalizadores y los de referencia de base de datos para cada sustancia presente en el catalizador. Se observa la presencia de picos característicos de los soportes, con máxima intensidad a $2\theta = 37,7^\circ$; $45,9^\circ$ y $66,9^\circ$ para γ -alúmina; mientras que para el soporte de carbonato de calcio se observan a $2\theta = 12^\circ$; $29,4^\circ$; 36° y 43° . Los picos característicos del paladio a $2\theta = 40,1^\circ$; $46,7^\circ$ y $68,2^\circ$, se encuentran solapados por los picos de los soportes debido a la baja carga. En el catalizador de alúmina modificada (Pd/Al₂O₃-Mg), se confirma la presencia de MgO y MgSO₄ a picos a $2\theta = 24^\circ$ y 25° .

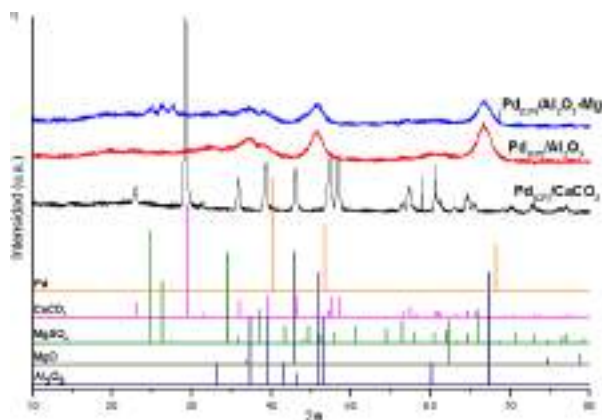


Figura 2. Difracción de Rayos X (DRX) de catalizadores

3.2. Test Catalítico

El análisis de caracterización por las diferentes técnicas nos permitió entender el comportamiento y la performance de los catalizadores sintetizados durante la reacción de hidrogenación selectiva de 1-pentino, un alquino terminal, y compararlos con el catalizador comercial de Lindlar.

En la figura 3 se presentan los valores de conversión total de 1-pentino (X_t , %) y selectividad a 1-pentino (S , %) en función del tiempo (t , min). Los resultados variaron en gran medida en todos los catalizadores siendo mucho más rápida la reacción para Pd/Al₂O₃ y Pd/Al₂O₃-Mg presentan mejor comportamiento que el clásico comercial de Lindlar; mientras que catalizador de Pd/CaCO₃ obtuvo la menor conversión. Es posible que el agregado de un segundo metal (Pb) en el catalizador de Lindlar sea la causa de su mejor comportamiento comparado con el catalizador sintetizado a partir del complejo, usando el mismo soporte.

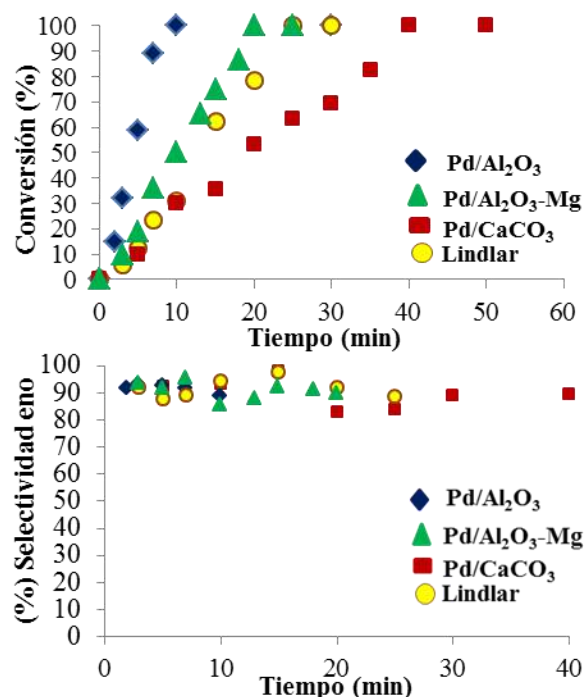


Figura 3. Conversión Total (%) y Selectividad a 1-pentino (%) en función del tiempo (min)

Durante la reacción, todos los catalizadores fueron altamente selectivos al alqueno correspondiente (~ 90%). Una vez hidrogenado todo el alquino, se observa la sobre-hidrogenación de 1-pentino a n-pentano y otros productos de isomerización, entre los cuales se pudieron mencionar el cis/trans 2-pentino. El catalizador comercial muestra buena selectividad

al producto deseado, muy similar a los catalizadores sintetizados.

En la Tabla 3 se presentan los tiempos a los que la conversión total llegó al ~100 % y los valores de TOF (s^{-1}) para los catalizadores preparados y para Lindlar. Los catalizadores sintetizados Pd/Al₂O₃-Mg, Pd/Al₂O₃ y Pd/CaCO₃ (Tabla 3), presentan diferencias en la actividad con el siguiente orden: Pd/Al₂O₃ > Pd/CaCO₃ > Pd/Al₂O₃-Mg.

Tabla 3. Resultados de hidrogenación de 1-pentino.

| Muestra | t (min) | X _r (%) | TOF (s ⁻¹) |
|---------------------------------------|---------|--------------------|------------------------|
| Pd/Al ₂ O ₃ | 10 | 99,9 | 4,4 |
| Pd/Al ₂ O ₃ -Mg | 20 | 99,9 | 1,6 |
| Pd/CaCO ₃ | 40 | 99,9 | 1,9 |
| Lindlar | 25 | 99,9 | 6,5 |

Estos resultados sugieren un mejor sinergismo entre las nanopartículas de Pd y los soportes, generando una ruptura más fácil del hidrógeno sobre centros metálicos con una mayor cantidad de electrones disponibles en los orbitales de valencia. En este caso los de tipo *d* por efectos de retrodonación de la Al₂O₃ y Al₂O₃-Mg o deslocalización de cargas por el CaCO₃.

Los catalizadores sintetizados obtuvieron altos porcentajes de conversión y selectividad con baja carga de Pd, debido a la influencia de efectos geométricos, en el presente caso puede estar asociado a varios factores: buena dispersión del paladio sobre los soportes. Este parámetro se ve favorecido por el complejo ion [Pd(NH₃)₄]²⁺ preparado para la impregnación debido a que permite estabilizar las nanopartículas de Pd, impidiendo la aglomeración de partículas, generando una impregnación más localizada. Reportes de Quesada y col. [7] muestran en gran medida la importancia de la implementación de complejos metálicos en la síntesis de catalizadores para reacciones de hidrogenación. La baja carga seleccionada del Pd (~0,3-0,4 % vs 5 % m/m de Pd para Lindlar) hace pensar en la posibilidad de una distribución del metal del tipo monocapa para los catalizadores sintetizados, mientras que en una de “apilamiento” para el catalizador de Lindlar; quedando, en este último, desaprovechados varios sitios activos. Además, para el catalizador

comercial, las especies de plomo presentes a nivel superficial pueden tener alguna influencia como segundo metal agregado, mejorando el comportamiento frente al sintetizado Pd/CaCO₃, a pesar de su baja dispersión de sitios activos.

4. Conclusiones

Se prepararon tres catalizadores de paladio soportados sobre diferentes soportes: Pd/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃-Mg y Pd/CaCO₃. Para ello se utilizó como precursor una solución acuosa del ion tetraamminapaladio(II) a pH=10,5, esta ayudó a obtener nanopartículas de Pd uniformemente dispersas y con tamaño de partícula de aproximadamente 3-4 nm. Los resultados de caracterizaron por ICP, TEM, TPR-H₂, DRX y XPS, permitieron observar las diferencias conferidas con cada soporte utilizado en la preparación de los catalizadores. La presencia de especies electrodeficientes, junto a especies metálicas totalmente reducidas, mejora el comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenación de 1-pentino.

El comportamiento de los catalizadores sintetizados muestra la siguiente tendencia Pd/Al₂O₃ > Pd/Al₂O₃-Mg > Pd/CaCO₃. El catalizador más activo y selectivo fue Pd/Al₂O₃, superando al clásico de Lindlar utilizado comercialmente en este tipo de reacciones. El comportamiento de los catalizadores sintetizados durante el presente trabajo puede ser explicado en términos de variables micro: efectos electrónicos y geométricos, de las partículas de paladio y su interacción con el soporte, durante las condiciones favorables (suaves) de presión y temperatura

5. Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero de los Proyectos de UNL, CONICET y ANPCyT.

6. Referencias

- [1] S.P. Thomas and M.D. Greenhalgh, Comprehensive Organic Synthesis II (Second Edition), Elsevier, Amsterdam, 2014, p. 564.
- [2] P. Mäki-Arvela and D.Y. Murzin, Applied Catalysis A: General, 451 (2013) 251.
- [3] H. Lindlar and R. Dubuis, Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc., 2003.

[4]C.R. Lederhos, J.M. Badano, M.E. Quiroga, P.C. L'Argentièrè and F. Coloma-Pascual, Química Nova, 33 (2010) 816.

[5]D.N.S.R.D.G. NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Md, USA, National Institute of Standards and Technology.

[6]J. Badano, C. Lederhos, M. Quiroga, P. L'Argentièrè and F. Coloma-Pascual, Química Nova, 33 (2010) 48.

MATERIALES DE CARBÓN BIFUNCIONALES IMPLICADOS EN LA SÍNTESIS DE 1,5-BENZODIACEPINAS

M. Godino-Ojer,^a L. Milla-Diez,^a I. Matos,^b C. J. Durán-Valle,^c I. Fonseca^{b*} y E. Pérez Mayoral^{a*}

^a *Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, UNED, Paseo Senda del Rey, 9, 28040-Madrid, (España).*

^b *2LAQV/REQUIMTE, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica (Portugal)*

^c *Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Extremadura, Avda de Elvas, s/n, E-06006 Badajoz (España)*

*E-mail: eperez@ccia.uned.es

Resumen

En esta comunicación, se presentan dos nuevas series de materiales de carbono funcionalizados con centros ácidos de Lewis y Brønsted activos en la síntesis de heterocícllos nitrogenados. Los materiales de carbono seleccionados son dos carbones comerciales con diferentes morfologías y texturas: i) Norit RX3 (N) principalmente microporoso y ii) un xerogel (X) de carácter mesoporoso. Estos materiales se emplearon como soporte de ZrO₂ (Zr) y ZrO₂/SO₄²⁻ (SZr). La combinación de la estructura porosa del material carbonoso junto con el carácter ácido de Zr o SZr les convierte en catalizadores de gran interés en la síntesis verde de benzodiazepinas, un tipo de compuestos heterocíclicos con propiedades terapéuticas.

Los catalizadores NZr-S y XZr-S condujeron a altos valores de conversión y selectividades a benzodiazepina, en comparación con Zr y SZr no soportadas, probablemente debido a sus propiedades texturales y composición. De especial interés son los resultados obtenidos en presencia de NZr o XZr, catalizadores capaces de promover la reacción con altas selectividades (80% aprox.; 2h), evitando el uso de H₂SO₄, altamente contaminante. Así, los materiales carbonosos que se presentan en esta comunicación son una alternativa sostenible y eficiente para la síntesis de benzodiazepinas, incluso más eficientes que las zeolitas y silices mesoporosas.

Palabras clave: Materiales carbonosos, Zirconia, Zirconia sulfatada, Catalizadores bifuncionales, Benzodiazepinas.

Abstract

We report herein two new series of carbon materials functionalized with Lewis and Brønsted acid sites for the synthesis of nitrogen heterocyclic compounds. The selected carbon materials were two commercial samples exhibiting different textures and morphologies: i) Norit RX3 (N) as microporous sample and ii) mesoporous xerogel (X), both used as supports of ZrO₂ (Zr) y ZrO₂/SO₄²⁻ (SZr). The combination of the carbon porous structure together the acid character of Zr o SZr make them excellent candidates for the green synthesis of benzodiazepines, a class of biologically active compounds.

The NZr-S y XZr-S catalysts led to high conversion values and selectivities to the corresponding benzodiazepine, compared to unsupported Zr y SZr, probably due to the textural properties and compositions. Especially relevant are the results concerning the NZr o XZr samples able to catalyze the reaction leading to the corresponding benzodiazepine with high selectivity (up to 80%; 2h), avoiding the use of highly polluting H₂SO₄ solutions. Therefore, the carbon materials herein reported can be considered as efficient and sustainable alternative bifunctional catalysts for the benzodiazepine synthesis, even more efficient than zeolites or mesoporous silicas.

Keywords: Carbon materials, Zirconia, Sulfated zirconia, Bifunctional catalysts, Benzodiazepines.

1. Introducción

Las 1,5-benzodiazepinas y compuestos relacionados son heterociclos nitrogenados presentes en gran número de productos naturales y sintéticos con interesantes propiedades farmacológicas [1]. Entre sus aplicaciones más recientes destacan el tratamiento enfermedades cardiovasculares, del cáncer e infecciones virales. Las benzodiazepinas se sintetizan, frecuentemente, por reacción entre *o*-fenilendiamina y compuestos carbonílicos α,β -insaturados, β -haloacetona o compuestos carbonílicos con grupos metileno activos, en presencia de catalizadores ácidos. En la mayoría de los casos se trata de tecnologías catalíticas que conllevan el uso de sales de metales lo que supone la contaminación del producto final, siendo necesario llevar a cabo procedimientos, a menudo tediosos, para el aislamiento y purificación de los productos finales generando gran cantidad de residuos altamente contaminantes. Entre los catalizadores heterogéneos descritos para la síntesis de 1,5-benzodiazepinas están las zeolitas, Al-MCM-41 y Cu(BDC) H-MCM-22, $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ bajo irradiación microondas, $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$, bentonita, Mont K-10, Zn^{2+} -mont y $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$.

El desarrollo de nuevas tecnologías catalíticas que emplean nanomateriales de carbono es un tema de gran actualidad [2]. Más concretamente, los materiales carbonosos con metales soportados se han investigado muy extensamente en las últimas décadas [3].

Una de nuestras líneas de investigación activas es la preparación de heterociclos nitrogenados con propiedades terapéuticas en presencia de diferentes sistemas catalíticos porosos, entre ellos los materiales carbonosos, tanto ácidos [4-5] como básicos [6]. Muy recientemente hemos descrito nuevas familias de aerogeles de carbón dopados con metales de transición [7-8] capaces de catalizar la condensación de Friedländer para la síntesis de quinolinas y compuestos relacionados. En este contexto, en esta comunicación describimos dos nuevas series de materiales de carbono bifuncionales modificados con diferentes centros ácidos, Lewis y Brønsted. Se trata de materiales de carbón con zirconia (Zr) o zirconia sulfatada (SZr) soportadas capaces de catalizar la formación de benzodiazepinas. SZr es un material de gran acidez [9], incluso mayor que en el caso de las zeolitas [10] ampliamente investigado en síntesis orgánica [11].

2. Experimental

Los materiales de carbón seleccionados en este estudio son dos carbones comerciales, i) Norit RX3 (NORIT Nederland B.V.), ii) un carbón mesoporoso (Xerolutions S.L.).

2.1. Síntesis de Zr y SZr

La preparación de Zr se llevó a cabo siguiendo el procedimiento experimental descrito por Scurrall [12]. Brevemente, a una disolución de ZrCl_4 (1 g en 10 mL) se le añadió, gota a gota, amoníaco hasta pH 10. El precipitado obtenido (1.08 g; 100%) se filtró y se lavó con abundante agua y se secó a 110 °C. A continuación, una porción de Zr (1 g) se trató con una disolución de H_2SO_4 1N (15 mL) durante 30 min con agitación mecánica. El sólido obtenido se secó, a 110 °C, durante 12 h y se calcinó, en flujo de aire, a 600 °C durante 4 h [13]

2.2. Síntesis de materiales de carbón modificados con zirconia.

A una disolución de ZrCl_4 (1 g), en de agua (100 mL) se le añadió del correspondiente carbón (1 g). La mezcla se mantuvo con agitación durante 1h y, posteriormente, se llevó a pH 10 o superior empleando amoníaco. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 1 h. El carbón obtenido se lavó con de agua (5 x 250 mL) y se secó a 110 °C durante 12 h.

2.3. Sulfonación de materiales de carbón modificados con zirconia

Metodo A (NZr-S1): Una suspensión del correspondiente carbón modificado con zirconia (1 g) se trató con H_2SO_4 comercial (15 mL) y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 90 min. Posteriormente, el sólido se filtró y lavó con abundante agua y se secó a 110 °C, durante 12 h.

Metodo B (NZr-S2): Una suspensión del correspondiente carbón modificado con zirconia (1 g) se trató con una disolución de H_2SO_4 0,5M (15 mL) y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 30 min. Posteriormente, el sólido obtenido se filtró, lavo con agua y se secó a 110 °C, durante 12 h.

Se obtuvieron dos series de materiales carbonosos: i) NZr, NZr-S1 NZr-S2 y ii) XZr, XZr-S1 XZr-S2, en los que N es Norit RX3 y X xerogel, Zr es ZrO_2 , Zr-S1 es $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ sintetizada por el método A y Zr-S2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ sintetizada por el método B.

2.4. Caracterización de las muestras

Los materiales sintetizados se caracterizaron por adsorción de N_2 , porosimetría de Hg,

termogravimetría, análisis elemental, WDXRF, XPS y SEM.

2.5. Actividad catalítica

Las reacciones se llevaron a cabo en un equipo multirreacción StarFish, MR Hei-End Heidolph, provisto de matraces de fondo redondo de dos o tres bocas, de 25 y 10 mL de capacidad, acoplados a los correspondientes refrigerantes de reflujo. En un experimento típico, a una mezcla de *o*-fenilendiamina (**2**) (1 mmol) y acetona (10 mmol), a 50°C, se le añade el catalizador correspondiente (100 mg) y la mezcla de reacción se mantiene con agitación durante 240 minutos. Para llevar a cabo el seguimiento de la reacción se tomaron muestras a diferentes tiempos (15, 30, 60, 120, 180 y 240 min). Las muestras se diluyeron en acetato de etilo (0,5 mL) y se filtraron utilizando una jeringa de vidrio, provista de un filtro (Millipore, 0,45 µm HV). Seguidamente, se eliminó el disolvente y los reactivos en exceso mediante evaporación a presión reducida. Las reacciones se siguieron por cromatografía en capa fina (DC-Aulofolien/Kieselgel 60, F245, Merck) empleando como disolventes mezclas de CH₂Cl₂/EtOH, en una proporción de 98:2.

La caracterización de las benzodiazepinas sintetizadas se realizó por Resonancia Magnética Nuclear de Protón, ¹H RMN (Bruker AVANCE, DPX-300, 300 MHz para ¹H) usando DMSO-d₆ como disolvente y tetrametilsilano como referencia interna.

3. Resultados y discusión

Síntesis y caracterización de los materiales. En primer lugar, se prepararon los materiales Zr y SZr a partir de ZrCl₄ por tratamiento con amoníaco siguiendo el procedimiento experimental descrito por Scurrall [12]. Zr fue posteriormente sulfatada en presencia H₂SO₄ [13]. La síntesis de NZr y XZr se llevó a cabo adaptando el procedimiento experimental utilizado para la preparación de Zr en presencia del correspondiente material carbonoso. Los materiales de carbón seleccionados son dos carbones comerciales con diferentes morfologías y texturas: i) Norit RX3 principalmente microporoso y un xerogel de carácter mesoporoso. NZr y XZr fueron finalmente sulfatados empleando disoluciones de H₂SO₄ de diferente concentración.

La textura de los materiales sintetizados cambia sustancialmente con la modificación del soporte carbonoso (Tabla 1). Todos los materiales de la serie N son muestras principalmente microporosas (radio < 0.1 nm), algunas de ellas presentando

algunos mesoporos en el rango de 0,1 a 25 nm. Las isothermas de adsorción de estos materiales son de tipo IV mostrando una histéresis tipo H4, típica de materiales micro- y mesoporosos. En general, el área superficial, S_{BET}, y el volumen de micro- y mesoporo, V_{micro} y V_{meso} disminuyen en los materiales con Zr soportada, mientras que el volumen de macroporo, V_{macro} aumenta drásticamente. El tratamiento con H₂SO₄, en general, hace que se produzca desarrollo de la porosidad, la micro y la mesoporosidad en el caso de las muestras tratadas con disoluciones concentradas y de la microporosidad en las muestras tratadas con disoluciones diluidas.

Tabla 1. Características texturales de los materiales carbonosos.

| Muestra | V _{micro} | V _{meso} | V _{macro} | S _{BET} | R |
|---------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|------|
| | cm ³ /g | | | m ² /g | nm |
| N-RX3 | 0,721 | 0,104 | 0,464 | 1587 | 1,09 |
| NZr | 0,351 | 0,038 | 1,76 | 888 | 0,71 |
| NZr-S1 | 0,536 | 0,112 | 0,512 | 1247 | 0,88 |
| NZr-S2 | 0,414 | 0 | 1,147 | 952 | 0,89 |

En la Figura 1 se muestra la distribución de tamaño de poro determinada por porosimetría de mercurio para la serie de materiales N. En general la presencia de Zr en los materiales produce una disminución de V_{meso} y un incremento de V_{macro}. Sin embargo, el tratamiento de NZr con H₂SO₄ concentrado que dio lugar a la muestra NZr-S1 dio lugar al incremento de V_{meso} y a la disminución de V_{macro}, muy probablemente debido a la solubilización parcial de Zr en el medio de reacción. En el caso de NZr-S2 se observó la desaparición total de la mesoporosidad aumentando considerablemente la macroporosidad de la muestra (Tabla 1). En las Tablas 2 y 3 se recoge la composición de las muestras determinada por análisis elemental y XPS. Todas las muestras de la serie N presentan Zr tal y como era de esperar. Sin embargo, la muestra NZr-S1 presentó una cantidad de Zr y S muy inferior al que presenta el carbón NZr-S2. Por otra parte, el aumento en %H en las muestras NZr a NZr-S2 podrían indicar la presencia de láminas de grafeno de menor tamaño, particularmente en NZr-S2. En este mismo contexto, el análisis por TXRF confirmó la presencia de %Zr similares para las muestras NZr y NZr-S2, por lo que se puede afirmar que el tratamiento con H₂SO₄ diluido apenas afecta al contenido de Zr. Sin embargo, en el caso de NZr-S1 fue considerablemente inferior (1,1 %).

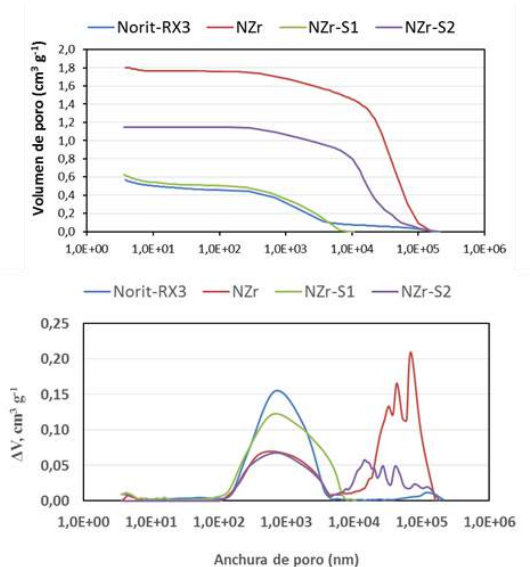


Figure 1. Distribución de tamaño de poro obtenida por porosimetría de mercurio para las muestras Norit-RX3, NZ, NZr-S1 y NZr-S2.

Tabla 2. Composición superficial (% masa) de las muestras determinada por XPS.

| Muestras | C | N | Si | Zr | S |
|----------|-------|------|------|-------|------|
| | 1s | 1s | 2p | 3d | 2p |
| NZr | 46,71 | 0,35 | 1,09 | 34,90 | 0,00 |
| NZr-S1 | 82,68 | 0,65 | 3,28 | 1,56 | 0,82 |
| NZr-S2 | 43,12 | 0,22 | 0,00 | 35,89 | 2,17 |

Tabla 3. Composición de la fase orgánica de los carbonos investigados determinada por análisis elemental (% peso).

| Muestra | C | H | N | S | O |
|---------|-------|------|------|------|-------|
| N-Zr | 81,62 | 2,54 | 0,71 | 0,40 | 14,73 |
| NZr-S1 | 71,97 | 3,03 | 0,47 | 0,84 | 23,69 |
| NZr-S2 | 74,03 | 3,75 | 0,49 | 2,27 | 19,47 |

Tal y como está descrito en la literatura, la preparación de Zr a partir de $ZrCl_4$ conduce a muestras en las que Si está presente, entre otros elementos minoritarios. Obviamente, las muestras que contienen Zr contienen también altos %O debido a la presencia de ZrO_2 aunque no se puede descartar la formación de grupos oxigenados superficial generados por tratamiento ácido.

La composición de los xerogeles X fue determinada por WDXFR conduciendo a resultados similares. Así, todos los resultados obtenidos están de acuerdo con las propiedades de adsorción de estos materiales que están

influenciadas por la presencia de Zr.

Los materiales investigados se estudiaron también por XRD (Figura 2). Los difractogramas confirman la baja cristalinidad de Zr comparada con SZr, compuesta fundamentalmente por la forma tetragonal de SZr, ya que la muestra Zr no fue sometida a calcinación. La forma amorfa de Zr se puede observar también en XZr-S2 mientras que el difractograma correspondiente a la XZr-S1 tan solo muestra los picos de difracción asignados al soporte carbonoso, lo que está de acuerdo con los datos de caracterización anteriormente comentados.

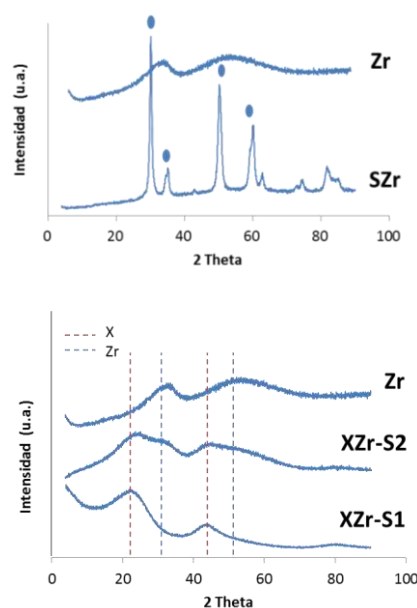
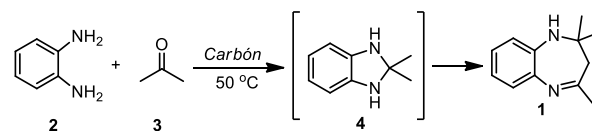


Figura 2. Difractogramas XRD de Zr, SZr y XZr-S1 y XZr-S2.

Síntesis de benzodiazepinas. Los materiales investigados se ensayaron en la síntesis de benzodiazepinas **1** entre *o*-fenilendiamina **2** y acetona **3**, a 50 °C, en ausencia de disolvente (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de benzodiazepina **1** catalizada por materiales de carbón con Zr y SZr soportadas.

Inicialmente, se llevó a cabo la reacción en presencia de Zr y SZr, ya descrita por Reddy y col. [14-15]. Los autores prepararon, aislaron y purificaron, por cromatografía en columna sobre sílica gel, una serie de benzodiazepinas a partir de *o*-fenilendiamina **2** y diferentes cetonas, a temperatura ambiente. Sin embargo, en nuestro caso encontramos algunas diferencias relevantes. La reacción tanto en presencia de Zr como de SZr,

empleando cantidades de catalizador análogas a las soportadas sobre los materiales de carbón condujo a valores de conversión altos, superiores al 70 %, en tan solo 15 min de tiempo de reacción (Figura 3).

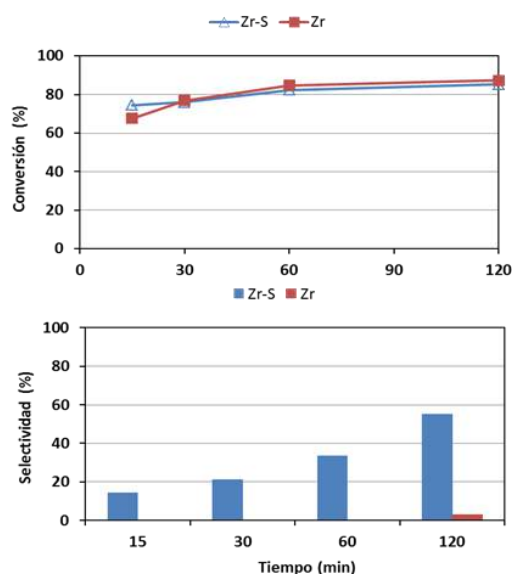


Figura 3. Síntesis de benzodiazepina **1** catalizada por Zr y SZr, a 50 °C.

El análisis por ^1H RMN de las muestras recogidas durante los diferentes tiempos de reacción, confirmó la formación exclusiva de un nuevo producto de reacción cuya estructura se asignó al intermedio **4**. El compuesto **4** también se observó cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de SZr, aunque en menor proporción, conduciendo a la benzodiazepina **1** con casi 60% de selectividad después de 120 min de tiempo de reacción. Estos resultados sugieren que la primera etapa de la reacción que consiste en la reacción de iminación entre reactivos es catalizada principalmente por sitios ácidos de Lewis, ZrO_2 , mientras que la reacción de electrociclación o incluso ambas etapas son promovidas por sitios ácidos de Brönsted, $-\text{SO}_3\text{H}$.

Por otra parte, se investigó el comportamiento de la muestra comercial Norit-RX3 dando lugar a 55% de conversión con una selectividad de 85% después de 1h de tiempo de reacción. Teniendo en cuenta ambos resultados, se podría pensar que la combinación de la estructura porosa del material de carbón junto a la alta acidez de SZr podría incrementar la conversión y selectividad del proceso. Aunque SZr se investigado ampliamente en síntesis orgánica, tan solo se han descrito algunos ejemplos recientes de Zr o SZr soportadas sobre materiales carbonosos [16-19]. Tal y como se puede observar en las Figuras 4 y 5, en presencia de los catalizadores de la serie N, los valores de conversión de **2** son en todos los casos

superiores al 80% después de 15 min. Si se analizan las selectividades a benzodiazepina **1**, se puede observar que las mejores selectividades se obtuvieron cuando se emplearon las muestras NZr-S1 y NZr-S2, debido fundamentalmente a la presencia de Zr, grupos $-\text{OSO}_3\text{H}$ y el soporte carbonoso, todos y cada uno de ellos implicados en la reacción.

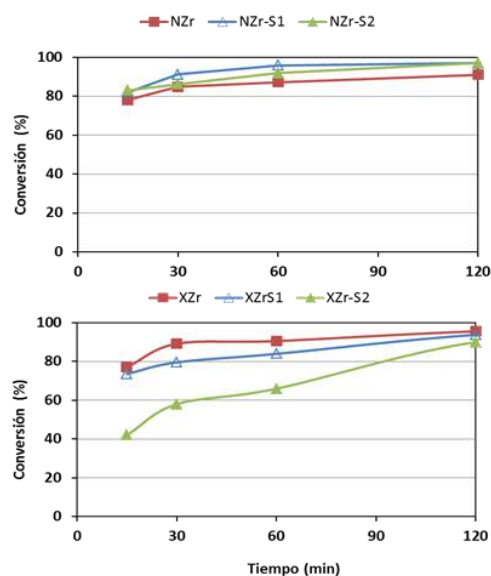


Figura 4. Síntesis de benzodiazepina **1** catalizada por materiales de la serie N y X, a 50 °C.

Teniendo en cuenta las propiedades estructurales del catalizador, las diferentes selectividades podrían deberse tanto a la composición de las muestras como a sus características texturales. Mientras que NZr-S1 presenta bajos %Zr y S y, por lo tanto mayor % de soporte carbonoso, NZr-S2 muestra altos %Zr y S (Tabla 2). Los resultados obtenidos sugieren que existe una concentración óptima de SZr capaz de catalizar el proceso permitiendo además la implicación del soporte carbonoso. Por otra parte, NZr-S1 es una muestra fundamentalmente microporosa con gran S_{BET} en comparación con NZr-S2 que presenta un bajo V_{micro} y alto V_{macro} , ambos parámetros influenciando la selectividad del proceso. Un resultado especialmente interesante es el obtenido en presencia de NZr o XZr. Ambos materiales condujeron a la correspondiente benzodiazepina **1** con selectividades en torno al 80% después de 2h de tiempo de reacción, evitando el uso de H_2SO_4 , altamente contaminante.

Por otra parte, investigamos también los catalizadores de la serie X, materiales de carbón mesoporosos (Figuras 4 y 5). En este caso, los valores de conversión siguen el orden: $\text{XZr} > \text{XZr-S1} > \text{XZr-S2}$ mientras que la selectividad sigue la tendencia opuesta hasta los 60 min de

reacción. A tiempos prolongados de reacción se observó la formación de la benzodiazepina **1** con selectividades superiores al 80 %. En este caso, la mayor proporción de Zr en XZr-S2 afecta considerablemente a las características texturales disminuyendo tanto el área superficial como V_{meso} .

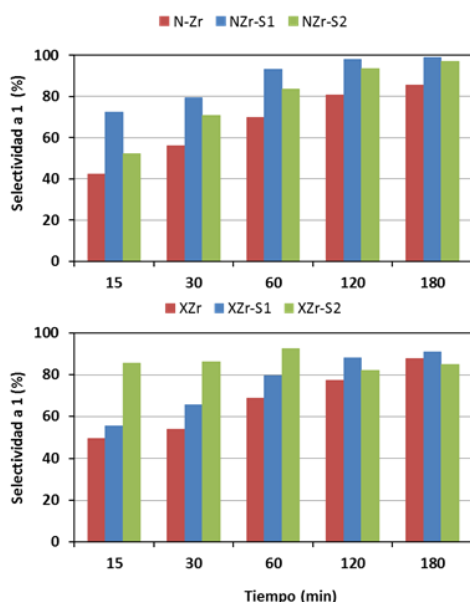


Figura 5. Selectividades en la síntesis de benzodiazepina **1** catalizada por materiales de las serie N y X, a 50 °C

4. Conclusiones

En esta comunicación se presentan los primeros ejemplos de materiales carbonosos con Zr o SZr soportadas con diferente composición, morfología y propiedades texturales capaces de catalizar la síntesis eficiente de la benzodiazepina **1**. Los catalizadores NZr-S y XZr-S condujeron a altos valores de conversión de **2** y selectividades (superiores a 80%), en comparación con Zr y SZr no soportadas, probablemente influenciadas por las características texturales y composición de las muestras. De especial interés son los resultados obtenidos en presencia de los materiales con Zr soportada, ya que son capaces de catalizar la reacción de formación de la benzodiazepina **1** con altas selectividades (80% aprox.; 2h), evitando el uso de H_2SO_4 , altamente contaminante. Así, los materiales carbonosos que se presentan en esta comunicación son una alternativa sostenible y eficiente para la síntesis de benzodiazepinas, incluso más eficientes que las zeolitas y sólidos mesoporosos como por ejemplo (Al)SBA-15.

5. Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por MICINN (CTM 2014-56668-R) y la Junta de Extremadura (IB16167).

6. Referencias

- [1] J. B. Bariwal, K. D. Upadhyay, A. T. Manvar, J. C. Trivedi, J. S. Singh, K. S. Jain, A. K. Shah, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43 (2008) 2279.
- [2] P. Serp, J. L. Figueiredo, in *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2009.
- [3] E. Pérez-Mayoral, V. Calvino-Casilda, E. Soriano, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 1265.
- [4] J. López-Sanz, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, D. Omenat-Morán, C. J. Durán, R. M. Martín-Aranda, I. Matos, I. Fonseca, *ChemCatChem*, 5 (2013) 3736.
- [5] M. Godino-Ojer, E. Soriano, V. Calvino-Casilda, F. J. Maldonado-Hódar, E. Pérez-Mayoral, *Chemical Engineering Journal*, 314 (2017) 488.
- [6] M. Godino-Ojer, A. J. López Peinado, R. M. Martín Aranda, J. Przepiorski, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, *ChemCatChem*, 6 (2014) 3440.
- [7] M. Godino-Ojer, R. M. Martín-Aranda, F. J. Maldonado-Hódar, A. F. Pérez-Cadenas, E. Pérez-Mayoral, *Molecular Catalysis*, 445 (2018) 223.
- [8] E. Pérez-Mayoral, M. Godino-Ojer, A. J. López Peinado, F. J. Maldonado-Hódar, *ChemCatChem*, 9 (2017) 1422.
- [9] J. Macht, R. T. Carr, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, 264 (2009) 54.
- [10] D. Fraenkel, N. R. Jentsch, C. A. Starr, P. V. Nikrad *Journal of Catalysis*, 274 (2010) 29.
- [11] K. Arata, *Green Chemistry*, 11 (2009) 1719.
- [12] M. S. Scurrill, *Applied Catalysis*, 34 (1987) 109.
- [13] K. Saravanan, B. Tyagi, H. C. Bajaj, *Applied Catalysis B: Environmental*, 192 (2016) 161.
- [14] B. M. Reddy, P. M. Sreekanth, *Tetrahedron Letters*, 44 (2003) 4447.
- [15] B. M. Reddy, P. M. Sreekanth, P. Lakshmanan, *Journal of Molecular Catalysis A*, 237 (2005) 93.
- [16] P. Dhanasekaran, S. R. Williams, D. Kalpana, D. S. Bhat, *RSC Advances*, 8 (2018), 472.
- [17] P. Madkikar, X. Wang, T. Mittermeier, A. H. A. Monteverde Videla, C. Denk, S. Specchia, H. A. Gasteiger, M. Piana, *Journal of Nanostructure Chemistry* 7 (2017) 133.
- [18] K. Wu, M. Yang, W. Pu, Y. Wu, Y. Shi, and H. Hu, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017) 3509.
- [19] C. Liu, L. D. Pfefferle, G. L. Haller, *Topics in Catalysis*, 57 (2014) 774.

HIGHLY EFFICIENT AND SELECTIVE SYNTHESIS OF BENZODIAZEPINES CATALYZED BY ACID CARBON MATERIALS

M. Godino-Ojer,^a I. Matos,^b C. Durán-Valle,^c I. Fonseca,^b E. Pérez Mayoral^{a*}

^a*Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, UNED, Paseo Senda del Rey, 9, 28040-Madrid, España.*

^b*LAQV/REQUIMTE, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica (Portugal)*

^c*Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Extremadura, Avda de Elvas, s/n, E-06006 Badajoz (España)*

*E-mail: eperez@ccia.uned.es

Resumen

Las benzodiazepinas y sus derivados son compuestos de química fina de gran importancia por sus propiedades terapéuticas. Existen un gran número de publicaciones que describen nuevas metodologías para síntesis de benzodiazepinas empleando catalizadores porosos; sin embargo, apenas hay estudios sobre el proceso de obtención de estos compuestos en presencia de materiales carbonosos.

Los materiales de carbón pueden ser muy diversos debido a la gran variedad de materias primas y métodos de síntesis disponibles. Su gran estabilidad térmica y química, y sus propiedades texturales modulables, hacen que estos materiales sean útiles en campos de aplicación muy diversos, entre ellos la catálisis. En este contexto, nuestro interés se centra actualmente en la síntesis y caracterización de nuevos materiales de carbón para su aplicación como catalizadores en la síntesis de benzodiazepinas. Para ello se emplearon diferentes tipos de carbones: i) un carbón activado comercial, Norit RX3, ii) un xerogel de carbón, y iii) un carbón meso-ordenado; todos ellos se modificaron por tratamiento con diferentes ácidos minerales para modular su química superficial. Así, en esta comunicación presentamos una familia de materiales carbonosos que promueven la síntesis de benzodiazepinas, como catalizadores alternativos y altamente eficientes, de reducido impacto ambiental y bajo coste.

Palabras clave: Carbones activados, Xerogeles de carbón, Carbones mesordenados, Benzodiazepinas

Abstract

Benzodiazepines and derivatives are fine chemicals exhibiting interesting therapeutic properties. A huge number of synthetic methodologies for the preparation of benzodiazepines using porous catalysts have been reported. However, the carbon materials have been barely investigated in the synthesis of this type of compounds.

Carbons showing different nature can be prepared from a great variety of available raw materials and diverse preparation methods. In general, carbon materials exhibit unique characteristics such as thermal and chemical stability and tunable textural properties and surface chemistry, which make them promising materials in multiple application fields, catalysis among them. In this context, in continuation with our ongoing investigations, we seek to develop a new family of carbon materials as porous catalytic systems active for the green synthesis of benzodiazepines. Based on that, we selected three carbon types: i) a commercial activated carbon, particularly Norit RX3, ii) a xerogel, and iii) a meso-ordered carbon, all of them modified by acid treatments. In this communication, we report a new family of carbon materials found to be highly efficient, environmental-friendly and alternative catalysts for the synthesis of benzodiazepines under mild reaction conditions.

Keywords: Activated Carbons, Carbon xerogels, Meso-ordered carbons, Benzodiazepines

1. Introducción

En la actualidad, el desarrollo de nuevas tecnologías catalíticas que emplean nanomateriales de carbono es un campo de investigación de gran actualidad [1]. Entre los materiales de carbón más estudiados se encuentran los carbones activados (CAs), los nanotubos de carbono (NTC) y los aerogeles de carbón [2]. En este contexto, en nuestro grupo de investigación estamos interesados en el desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos, basados en materiales de carbón con diferente textura, morfología y composición, activos en la síntesis de heterociclos con actividad biológica [3-7].

Por otra parte, las benzodiazepinas son heterociclos nitrogenados presentes en gran número de productos naturales y sintéticos con interesantes propiedades farmacológicas y físicas. En la Figura 1 se muestran algunos ejemplos de benzodiazepinas relevantes [8]. Particularmente, las 1,5-benzodiazepinas son compuestos bicíclicos con dos átomos de nitrógeno en las posiciones 1- y 5- del anillo de siete miembros fusionado a un anillo bencénico.

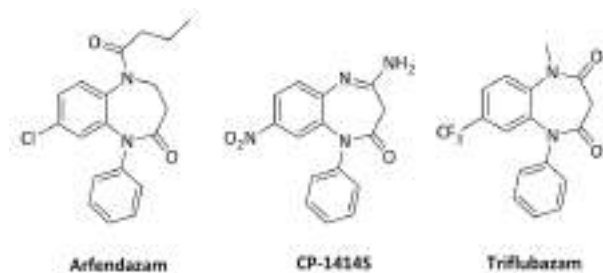


Figura 1. Ejemplos de benzodiazepinas de interés farmacológico.

En esta comunicación se presentan tres tipos de materiales carbonosos con diferente química superficial – CA, xerogel de carbón y carbón mesordenado – modificados por tratamiento con diferentes ácidos, y su aplicación como catalizadores altamente eficientes en la síntesis de benzodiazepinas bajo condiciones suaves de reacción.

2. Experimental

2.1 Síntesis y caracterización de los materiales carbonosos

Los materiales de carbón seleccionados en este estudio son i) un carbón comercial, Norit RX3, ii) un carbón meso-ordenado y, iii) un xerogel de carbón comercial, CX5, suministrado por Xerolutions S.L.

Síntesis del carbón mesoordenado. Este material se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito por Deng et al. [9]; para ello se empleó el

método “soft template” que se detalla a continuación. Inicialmente, se preparó el polímero denominado RESOL 1. En un experimento típico, a una disolución de 0.36 g de NaOH en 1.7 g de agua destilada, se le añadieron 8 g de fenol hasta total disolución. Posteriormente, se adicionaron, gota a gota, 14.5 g de formaldehído y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 10 min. La mezcla obtenida se introdujo en un baño a 75 °C durante 90 min, se dejó enfriar a temperatura ambiente dando lugar a una mezcla con pH = 7. RESOL 1, se trató con etanol y con el surfactante F127 Pluronic, en las proporciones 1:20:1, respectivamente. A continuación, la mezcla homogénea obtenida se distribuyó en placas Petri y se secó durante 18 h, a temperatura ambiente, y después a 100 °C durante 24 h. El producto se extrajo de las placas y se sometió a carbonización, en atmósfera de nitrógeno, empleando una rampa de calentamiento de 1 °C/min. El tratamiento llevado a cabo para la calcinación fue el siguiente: 350 °C-2 h, 500 °C-2 h y 700 °C- 5h.

Tratamiento ácido de los materiales carbonosos. Los materiales carbonosos obtenidos se funcionalizaron con HNO₃ y H₂SO₄ según los procedimientos que se detallan a continuación:

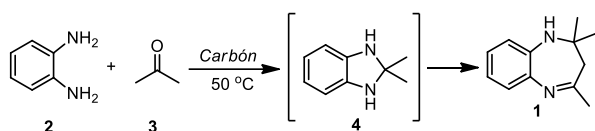
Tratamiento con ácido nítrico: una suspensión de 1g de carbón en 20 mL de disolución de HNO₃ 13 M se mantuvo con agitación durante 6 h a 90 °C. Posteriormente, se decantó y se lavó el carbón hasta pH = 5.

Tratamiento con ácido sulfúrico: Una suspensión de 1g de carbón en 20 mL de una disolución de H₂SO₄ concentrado comercial se mantuvo con agitación durante 90 min a temperatura ambiente. Posteriormente, se decantó y lavó el carbón hasta obtener un pH=5.

Así, se obtuvieron una serie de materiales derivados de los carbones Norit RX3 (N), xerogel de carbón (X) y carbón meso-ordenado (CZ). En el caso de los materiales funcionalizados se le añade al nombre del soporte carbonoso, descrito anteriormente seguido de N o S, dependiendo si el material fue tratado con ácido nítrico o ácido sulfúrico, respectivamente.

La caracterización de los sólidos sintetizados se llevó a cabo por determinación de sus características texturales - área superficial, volumen y distribución de tamaño de poro - mediante adsorción/desorción de N₂ a 77 K y por porosimetría de Hg, su composición química por análisis elemental y su estabilidad térmica por termogravimetría, su composición superficial por espectroscopia fotoelectrónica de R-X. La acidez de las muestras se calculó por determinación de pH_{pcc} (punto de carga cero).

2.2. Actividad catalítica. La síntesis de la benzodiazepina **1** se realizó partiendo de una mezcla de *o*-fenilendiamina (**2**) (1 mmol) y acetona (**3**) (0.736 mL) (Esquema 1), a 50°C, añadiendo 100 mg del catalizador correspondiente y manteniendo la mezcla de reacción con agitación durante 240 minutos. Para llevar a cabo el seguimiento de la reacción se tomaron muestras a diferentes tiempos (15, 30, 60, 120, 180 y 240 min). Las muestras se diluyeron en 0.5 mL de acetato de etilo y se filtraron utilizando una jeringa de vidrio, provista de un filtro (Millipore, 0.45 µm HV). Seguidamente, se eliminó el disolvente y los reactivos en exceso mediante evaporación a presión reducida. Las reacciones se siguieron por cromatografía en capa fina (DC-Aulofolien/Kieselgel 60, F₂₄₅, Merck) empleando como disolventes mezclas de CH₂Cl₂/EtOH, en una proporción de 98:2.



Esquema 2. Síntesis de la benzodiazepina **1** y el intermedio **4** a partir de *o*-fenilendiamina (**2**) y acetona (**3**).

La caracterización de los productos de reacción se realizó por Resonancia Magnética Nuclear de Protón, ¹H RMN (Bruker AVANCE, DPX-300, 300 MHz para ¹H) usando DMSO-d₆ como disolvente y tetrametilsilano como referencia interna.

3. Resultados y discusión

Los principales parámetros texturales se muestran en la Tabla 1. El carbón Norit RX3 es microporoso, mientras que en el xerogel X predominan los mesoporos y macroporos, presentando una superficie específica menor que en el carbón microporoso. El tratamiento con ácidos disminuye el valor de S_{BET}, en la mayoría de los casos de forma apreciable. Esta variación de la superficie específica va en paralelo con la variación del volumen de microporos, V_{micro}. Los valores del radio medio de poro (R, calculado por el método DR) no experimentan variaciones significativas. En cuanto al volumen de meso, V_{meso}, y macroporos, V_{macro}, varía de forma distinta en el carbón Norit dependiendo del ácido empleado. En cambio, siempre disminuye en el xerogel X, especialmente V_{macro}.

En cuanto a la composición elemental de las muestras, los resultados se muestran en la Tabla 2. Obviamente se observan elevados contenidos en C, típicos de los carbones. El mayor % H en el

xerogel X indica un tamaño menor en la molécula de grafeno media de este carbón

Tabla 1. Parámetros texturales de los materiales carbonosos.

| Muestra | V _{micro} | V _{meso} | V _{macro} | S _{BET} | R |
|---------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|------|
| | cm ³ /g | | | m ² /g | nm |
| N-RX3 | 0,721 | 0,104 | 0,464 | 1587 | 1,09 |
| N-N | 0,524 | 0,135 | 0,479 | 1178 | 0,89 |
| N-S | 0,650 | 0,093 | 0,829 | 1114 | 0,92 |
| X | 0,243 | 0,789 | 0,701 | 484 | 0,72 |
| X-N | 0,176 | 0,742 | 0,358 | 347 | 0,81 |
| X-S | 0,225 | 0,753 | 0,387 | 448 | 0,81 |
| CZ | 0,20 | 0,16 | 0,054 | 739 | 1,30 |
| CZN | 0,145 | 0,149 | 0,051 | 576 | 1,30 |

Al realizar el tratamiento de los materiales carbonosos con ácidos se observan cambios significativos en la composición. En aquellos en los que se ha empleado HNO₃ se produce un aumento en el contenido en N, probablemente debido a restos de ácido adsorbidos, formación de grupos nitro y a especies parcialmente reducidas obtenidas como consecuencia de la reacción de oxidación provocada por el ácido nítrico. También aumenta el contenido en S cuando se emplea H₂SO₄. En este caso, la fuerte acidez encontrada en el producto final sugiere que se pueden haber formado grupos sulfónicos.

Tabla 2. Composición de los materiales carbonosos.

| Muestra | C (%) | H (%) | N (%) | S (%) | O _{diff} (%) |
|---------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|
| N-RX3 | 89,05 | 1,36 | 0,50 | 0,47 | 8,62 |
| N-N | 90,08 | 0,59 | 1,02 | 0,31 | 8,01 |
| N-S | 89,19 | 0,98 | 0,51 | 1,09 | 8,23 |
| X | 85,67 | 2,34 | 0,00 | 0,04 | 12,0 |
| X-N | 74,69 | 2,10 | 1,43 | 0,00 | 21,8 |
| X-S | 81,20 | 2,59 | 0,00 | 0,67 | 15,5 |
| CZ | 91,96 | 0,66 | 0,00 | 0,00 | 7,38 |
| CZ-N | 73,34 | 1,16 | 0,70 | 0,00 | 24,8 |

El tratamiento con ácido nítrico aumenta el contenido en oxígeno en los dos carbones mesoporosos, lo que indica la existencia de un proceso de oxidación que creará nuevos grupos funcionales. Esto no sucede en el carbón microporoso, lo cual puede ser debido a que la destrucción de grupos funcionales iguala a la creación de los mismos.

En la Figura 2 se muestran los espectros FTIR de los carbones meso-ordenados CZ y CZ-N. Estas muestras presentan unos espectros más definidos que los carbones amorfos. Las bandas a 3000-2800 cm^{-1} se pueden asignar a las vibraciones de tensión C-H simétricas y asimétricas, ν_s y ν_a , correspondientes a grupos alifáticos. Por otra parte, las bandas a 1744 y 1217 cm^{-1} se corresponden con ν_s de los grupos quinona, vibraciones de grupos C-O en grupos carboxilo, alcoholes, fenoles, éteres y/o ésteres. Ambas muestras presentan una apariencia similar, excepto por la presencia de la banda a 1585 cm^{-1} característica de materiales carbonosos sometidos a tratamiento con HNO_3 que pone de manifiesto la presencia de grupos oxigenados en la superficie del carbón, pero también se podría corresponder con algunos compuestos nitrogenados.

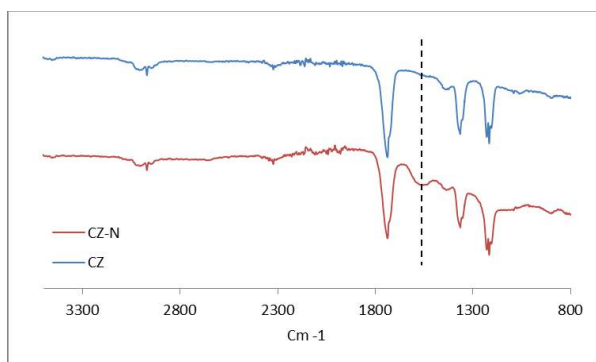


Figura 2. FTIR de las muestras CZ y CZ-N.

La actividad catalítica de los materiales preparados se ensayó en la preparación de la benzodiazepina **1** por reacción entre *o*-fenilendiamina (**2**) y acetona (**3**) en ausencia de disolvente, a 50 °C (Esquema 1). En primer lugar se probaron algunos de los soportes carbonosos utilizados como precursores de los materiales modificados – N y CZ – (Figura 3). Tal y como se puede observar los materiales de carbón puros son activos en la reacción, observándose unos valores altos de conversión incluso a tiempos cortos de reacción. Sin embargo, la benzodiazepina **1** se obtuvo, en ambos casos, con baja selectividad, en torno a 40% en el caso de CZ, carbón principalmente mesoporoso, y 60% cuando se utilizó N, carbón principalmente microporoso, lo que sugiere que la porosidad de los carbones precursores tiene gran influencia en la reacción. Es importante mencionar que el análisis de los espectros de ^1H RMN demostró la presencia de un nuevo compuesto, además de benzodiazepina **1**, que se podría asignar al intermedio de reacción **4** (Esquema 1), resultante de la reacción de iminación entre **2** y **3** y posterior ciclación.

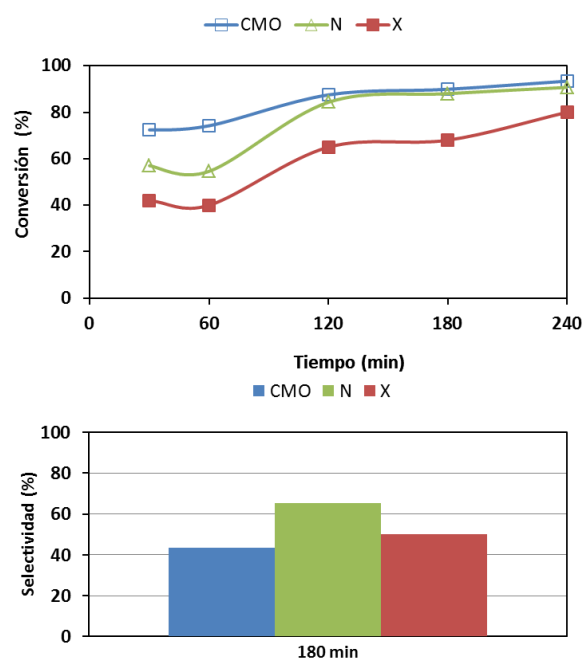


Figura 3. Síntesis de la benzodiazepina **1** a partir de *o*-fenilendiamina (**2**) y acetona (**3**), a 50°C, en ausencia de disolvente, catalizada por N y CZ.

En las Figura 4 y 5 se muestra la influencia del tratamiento ácido, H_2SO_4 o HNO_3 , de los soportes carbonosos en la síntesis de la benzodiazepina **1** – N-S y X-S y N-N, X-N, CZ-N –.

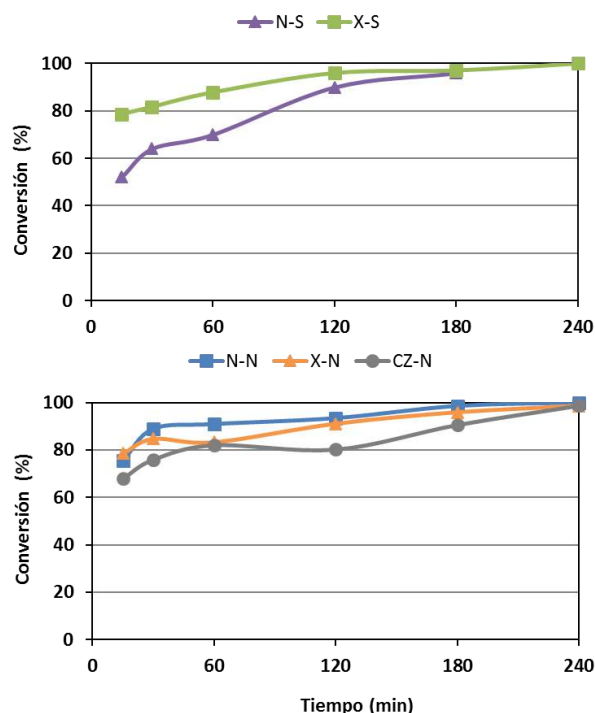


Figura 3. Síntesis de benzodiazepina **1** por reacción entre *o*-fenilendiamina (**2**) y acetona (**3**) catalizada por N-S y X-S (arriba) y N-N, X-N y CZ-N (abajo).

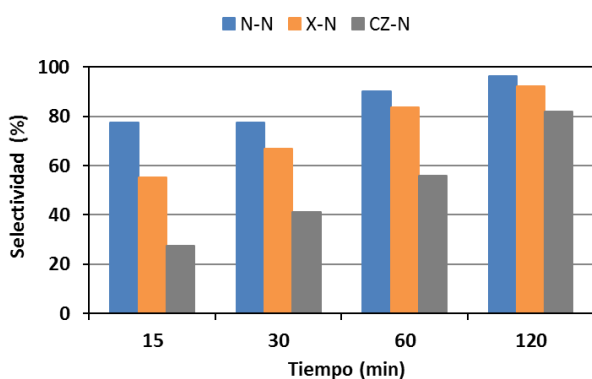


Figura 4. Síntesis de benzodiazepina **1** por reacción entre *o*-fenilendiamina (**2**) y acetona (**3**) catalizada por N-N, X-N y CZ-N. Selectividad a benzodiazepina **1**.

Tal y como se puede observar, la introducción de grupos oxigenados superficiales en los soportes carbonosos aumenta considerablemente tanto la conversión de **2** como la selectividad hacia benzodiazepina **1**. De forma general, los materiales de carbón sometidos a tratamiento ácido presentan una actividad ligeramente mayor que los materiales de carbón sin modificar dando lugar a mayores conversiones de **2**, a tiempos cortos de reacción, y una mayor selectividad. Los materiales N-N y N-S, microporosos y, por tanto, con mayor área superficial, son los carbones que mayor selectividad presentan conduciendo a benzodiazepina **1** con conversiones próximas a 80%, en tan solo 15 min de tiempo de reacción, y selectividades del 80 y 90%, respectivamente. Además, el material N-S es reutilizable durante al menos dos ciclos consecutivos sin pérdida de actividad. Es importante mencionar que todos estos materiales presentaron una selectividad hacia la formación de **1** iguales o superiores al 80 %, transcurridos 120 min de tiempo de reacción.

Los resultados obtenidos demuestran que la porosidad de las muestras influencia considerablemente la selectividad del proceso. Aunque se obtuvieron valores de conversión similares cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de las muestras tratadas con HNO₃ – N-N, X-N y CZ-N –, los materiales que presentan una porosidad mayor condujeron a selectividades notablemente inferiores, siguiendo el orden N-N > X-N > CZ-N (Figura 4). Un comportamiento análogo se observó también en el caso de las muestras tratadas con H₂SO₄ – N-S y X-S – (Figura 5). Sin embargo, aunque el catalizador X-S es el catalizador más activo, su análogo N-S resultó ser el más selectivo.

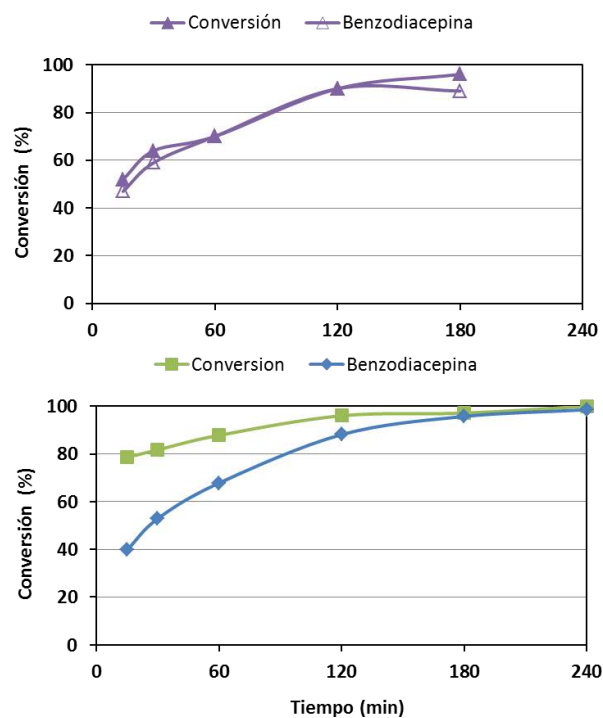


Figura 5. Síntesis de benzodiazepina **1** por reacción entre *o*-fenilendiamina (**2**) y acetona (**3**) catalizada por N-S (arriba) y X-S (abajo).

4. Conclusiones

En esta comunicación se describen una serie de catalizadores basados en materiales carbonosos – xerogeles de carbón, carbones meso-ordenados y Norit - con diferentes estructuras, morfologías y química superficial, altamente eficientes en la síntesis de benzodiazepinas, heterociclos nitrogenados de aplicación en la industria farmacéutica. Aunque los soportes carbonosos están implicados en la reacción conduciendo a altos valores de conversión, aunque con baja selectividad hacia la formación de **1**, los grupos funcionales en superficie y la porosidad de las muestras son responsables del aumento de la selectividad del proceso. Es destacable que aunque X-S es el catalizador más activo en la reacción, su análogo N-S resultó ser más selectivo, lo que demuestra la importancia de la porosidad de las muestras. Finalmente, algunos de los sólidos que aquí se describen son incluso más eficientes y de preparación más sencilla y económica que otros catalizadores heterogéneos, de carácter ácido, como son las zeolitas, sílices mesoporosas y redes metaloorgánicas, recientemente descritos para esta transformación [13].

5. Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por MICINN (Proyecto CTM2014-5668-R).

6. Referencias

- [1] P. Serp y J. L. Figueiredo, in *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2009.
- [2] F. J. Maldonado-Hódar, *Catalysis Today*, 43 (2013) 218.
- [3] M. Godino-Ojer, A. J. López Peinado, R. M. Martín Aranda, J. Przepiorski, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, *ChemCatChem*, 6 (2014) 3440.
- [4] J. López-Sanz, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, D. Omenat-Morán, C. J. Durán, R. M. Martín-Aranda, I. Matos, I. Fonseca, *ChemCatChem*, 5 (2013) 3736.
- [5] M. Godino-Ojer, A. J. López Peinado, F. J. Maldonado-Hódar, E. Pérez-Mayoral, *ChemCatChem*, 9 (2017) 1422.
- [6] M. Godino-Ojer, E. Soriano, V. Calvino-Casilda, F. J. Maldonado-Hódar, E. Pérez-Mayoral, *Chemical Engineering Journal*, 314 (2017) 488.
- [7] M. Godino-Ojer, R. M. Martín-Aranda, F. J. Maldonado-Hódar, A. F. Pérez-Cadenas, E. Pérez-Mayoral, *Molecular Catalysis*, 445 (2018) 223.
- [8] J. B. Bariwal, K. D. Upadhyay, A. T. Manvar, J. C. Trivedi, J. S. Singh, K. S. Jain, A. K. Shah, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43 (2008) 2279.
- [9] Y. Deng, T. Yu, Y. Wan, Y. Shi, Y. Meng, D. Gu, L. Zhang, Y. Huang, C. Liu, X. Wu, D. Zhao, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 1690.
- [10] I. Matos, P. D. Neves, J. E. Castanheiro, E. Pérez-Mayoral, R. Martín-Aranda, C. Durán-Valle, J. Vital, A. M. Botelho do Rego, I. M. Fonseca, *Applied Catalysis A*, 439-440 (2012) 24.
- [11] C. Lin, J. A. Ritter, *Carbon*, 35 (1997) 1271.
- [12] I. Matos, S. Fernandes, L. Guerreiro, S. Barata, A. M. Ramos, I. M. Fonseca, *Microporous and Mesoporous Materials*, 92 (2006) 38.
- [13] M. Jeganathan, K. Pitchumani, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2 (2014) 1169.

CATALIZADORES BIMETÁLICOS OBTENIDOS A PARTIR DE TITANATOS DE COBALTO DOPADOS CON PALADIO PARA HIDROGENACIÓN DE HALONITROARENOS DE INTERÉS FARMACÉUTICO

Tatiana M. Bustamante^a, Robinson B. Dinamarca^a, Cecilia C. Torres^b, Gina Pecchi^a, Cristian H. Campos^{a,*}

^a Dpto. de Físico-Química – Facultad de Ciencias Químicas/Universidad de Concepción, Concepción, Chile

^b Departamento de Ciencias Químicas – Facultad de Ciencias Exactas/Universidad Andres Bello, Sede Concepción, Talcahuano, Chile

*E-mail: ccampos@udec.cl

Resumen

Este trabajo presenta la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de catalizadores bimetálicos (y)Pd-Co@TiO₂ (y = 0, 0.05, 0.1, 0.3 y 0.5 % en masa) obtenidos a partir de la reducción térmica de materiales basados en titanatos de cobalto dopados con Pd de fórmula general Pd_xCo_{1-x}TiO₃. Estos sistemas fueron probados como sistemas catalíticos en la reacción de hidrogenación selectiva de halonitroarenos para obtener las correspondientes haloaren-aminas. La reducción térmica de los catalizadores a 500°C muestra una completa reducción del precursor dando paso a la formación de catalizadores metálicos Co@CoO_x-TiO₂ y Pd-Co@CoO_x-TiO₂. La actividad catalítica de los catalizadores mostró para la hidrogenación de 4-cloronitrobenzenu, que un alto contenido de Pd (> 0.1% en masa) disminuye la actividad catalítica y selectividad hacia la producción de 4-cloroanilina debido a la aparición de anilina como producto de hidrodehalogenación. El sistema 0.1Pd-Co@CoO_x-TiO₂ se empleó como catalizador modelo para la producción de haloanilinas empleadas como building block en la producción de los fármacos linezolid, loxapina, lapatinib y sorafenib mostrando conversiones superiores al 95% y selectividades del orden del 90% descartándose la hidrodehalogenación como reacción lateral.

Palabras clave: Hidrogenación, Halonitroarenos, Paladio, Hidrodehalogenación

Abstract

This work presents the synthesis, characterization and catalytic evaluation of bimetallic catalysts (y)Pd-Co@CoO_x-TiO₂ (y = 0, 0.05, 0.1, 0.3 and 0.5 wt%) obtained from the thermal reduction of materials based on cobalt titanates doped with Pd (Pd_xCo_{1-x}TiO₃). These systems were tested as catalytic systems in the selective hydrogenation reaction of halonitroarenes to obtain the corresponding haloarenamines. The thermal reduction of the catalysts at 500 ° C shows an incomplete reduction of the precursor giving way to the formation of metal catalysts Co@CoO_x-TiO₂ and Pd-Co@ CoO_x-TiO₂. The catalytic activity of the catalysts showed, for the hydrogenation of 4-chloronitrobenzene, that a higher Pd content (> 0.1 wt%) decreases the catalytic activity and selectivity towards the production of 4-chloroaniline due to the appearance of aniline as a hydrodehalogenated product. The 0.1Pd-Co@CoO_x-TiO₂ system was used as a model catalyst for the production of haloanilines used as a building block in the production of linezolid, loxapine, lapatinib and sorafenib, showing conversions above 95% and selectivities upper to 94% discarding hydrodehalogenation as undesired reaction

Keywords: Hydrogenation, Halonitroarenes, Palladium, hydrodehalogenation

1. Introducción

La síntesis de compuestos de interés en química fina, a partir de reacciones que involucran catalizadores heterogéneos, es un área muy explorada en los últimos años. En particular, la producción de haloaril-aminas por procesos de reducción de halonitroarenos ha sido una excelente estrategia sintética que permite obtener una serie de compuestos building blocks para la preparación de pigmentos, colorantes, pesticidas y en la síntesis de intermedios de fármacos. Una amplia gama de catalizadores heterogéneos ha sido estudiados destacándose los sistemas basados en basados en metales nobles, algunos metales no-nobles como Ni y Co, además de algunas combinaciones entre ellos para formar fases activas intermetálicas [1-3]. En relación a las fases activas basadas en metales nobles, el Au soportado en una serie de materiales ha mostrado los resultados más promisorios logrando producir haloaril-aminas en rendimientos y selectividades superiores al 98% [4-7]. Lamentablemente el empleo de Au, u otros metales nobles como fase activa, limita su proyección en el tiempo debido a su elevado costo.

Los metales no-nobles Ni y Co han surgido como fases activas alternativas para su empleo como sistemas catalíticos en la hidrogenación de halonitroarenos [8-12]. Ambos metales no-nobles han mostrado promisorios resultados en relación a la selectividad que muestran en la producción de haloaril-aminas. Sin embargo, la principal desventaja que muestran estos sistemas es la baja actividad catalítica lo que promueve el empleo de condiciones más drásticas de operación en comparación con los sistemas basados en metales nobles [4-6,13]. Para remediar este inconveniente, Este trabajo busca proponer el uso de catalizadores bimetalicos, que incorpore en su formulación de un metal noble como dopante, para promover la actividad catalítica del catalizador sin perjudicar la selectividad en la producción de la correspondiente aril-amina [14-16].

Este trabajo propone la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de sistemas bimetalicos Pd-Co soportados en $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ obtenidos a partir de la reducción de un precursor del tipo titanato de cobalto de fórmula general $\text{Pd}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ que incluye en su formulación pequeñas cantidades de Pd como metal promotor. Los catalizadores se diseñaron para obtener sistemas del tipo $(y)\text{Pd-Co}/\text{TiO}_2$ (y : 0, 0.05, 0.1, 0.3 y 0.5 1.0% en Pd) para ser evaluados en la hidrogenación en fase líquida de halonitroarenos,

empleando como sustrato test 4-clorobenceno (4-CNB) para obtener 4-cloroanilina como (4-CAN) en condiciones de operación optimizadas. El mejor sistema se evaluó en la hidrogenación quimioselectiva de cuatro halonitroarenos de interés farmacéutico en condiciones operacionales óptimas. Las moléculas estudiadas fueron: 4-(2-fluoro-4-nitrofenil)morfolina (NFM) precursor del fármaco linezolid de acción antibacteriana, 1-(4-clorofenoxi)-2-nitrobenzoceno (CFN) precursor del fármaco loxapina de acción antipsicótica, 2-cloro-1-((3-fluorobenzil)oxi)-4-nitrobenzoceno (FBN) precursor del fármaco lapatinib de acción antineoplásica en el tratamiento del cáncer de mamas y 1-cloro-4-nitro-2-(trifluorometil)benzoceno (CNF) precursor del fármaco sorafenib de acción antineoplásica en el tratamiento del cáncer de riñón.

2. Experimental

2.1 Síntesis de los precursores de fármacos

Algunos de los precursores de fármacos estudiados no se encuentran disponibles en forma comercial siendo sintetizados y caracterizados algunos de ellos.

2.1.1 Síntesis y caracterización de NFM

En un matraz de fondo redondo se agregó acetonitrilo (40 mL) y 1,2-difluoro-4-nitrobenzoceno (30.0 mmol) y se adicionaron a 33.0 mmol de morfolina en conjunto con 60 mmol de N,N-diisopropiletilamina por 48h. Posteriormente se seca a vacío y el sólido obtenido se disuelve diclorometano y se lava con agua (x3). Finalmente la fase orgánica se seca con Na_2SO_4 por 1 noche, se filtra y seca a vacío. El producto obtenido es un sólido de color amarillo-naranja el que se caracterizó por ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (1H, d, J = 7.5 Hz), 7.84 (1H, d, J = 10.5 Hz), 6.89 (1H, t, J = 8.0 Hz), 3.84 (4H, t, J = 5.0 Hz), 3.25 (4H, t, J = 9.5 Hz).

2.1.2 Síntesis y caracterización de CFN

El compuesto se sintetizó de acuerdo a los reportes de Wang y col [17]. En un matraz de fondo redondo se agregó DMSO (40 mL) y KOH (66.0 mmol) y se adicionaron a 66.0 mmol de 4-clorofenol a 90 °C, la disolución se agito a esta temperatura por 15 minutos. Posteriormente se agregó con goteo lento 60.0 mmol de 2-cloronitrobenzoceno y la disolución se calentó hasta 150 °C y se mantuvo en agitación por 2h. Finalmente el producto se separó por extracción con acetato de etilo y se purifico por cromatografía en columna empleando como fase estacionaria sílice y mezcla de separación acetato de etilo/n-hexano (1/9). El producto obtenido es

líquido de color amarillo el que se caracterizó por $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 6.96 (3H, m), 7.21 (1H, t, $J = 8.0$ Hz), 7.31 (2H, m), 7.51 (1H, dt, $J = 8.4$ Hz, $J = 1.6$ Hz), 7.95 (1H, dd, $J = 8.4$ Hz, $J = 1.6$ Hz).

2.1.3 Síntesis y caracterización de FBN

El compuesto se sintetizó de acuerdo a los reportes de Bugge y col [18]. 2-cloro-nitrofenol (86.4 mmol) se mezclaron con K_2CO_3 (259 mmol) y después se agregaron 200 mL de DMF bajo atmosfera de N_2 . La mezcla de reacción se calentó a 75°C y se agregó lentamente una disolución de cloruro de 3-fluorobencilo (130 mmol) y se agitó por 23h y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente. Se agregan 150 mL de agua a 5°C y se filtra el precipitado obtenido el que se lava con acetoniitrilo/agua (1:1) y n-hexano. El producto obtenido es un sólido blanco el que se caracterizó por $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ : 8.35 (d, $J = 2.8$, 1H), 8.25 (dd, $J = 8.8$, 2.8, 1H), 7.52e7.44 (m, 2H), 7.35e7.30 (m, 2H), 7.24e7.17 (m, 1H), 5.42 (s, 2H).

2.2 Síntesis de los precursores $\text{Pd}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$

La síntesis de los precursores de formula $\text{Pd}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ se llevó acabo empleando la metodología reportada por Qu y col con algunas modificaciones [19]. De forma general se disolvieron en una mezcla de etilenglicol/isopropanol (50/50) las cantidades necesarias de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$ en una relación molar de $(\text{Co}+\text{Pd})/\text{Ti} = 1$. Los contenidos nominales de Pd empleados corresponden a x : 0, 0.007, 0.011, 0.033 y 0.055. La mezcla anterior, se agitó por un periodo de 24 h hasta que se obtuvo una dispersión lechosa color rosado. El material obtenido se añejo por un periodo de 24 h a temperatura ambiente y posteriormente se sometió a un calentamiento en estufa a 70°C por 24 h. Finalmente el material obtenido se agito por 10 minutos y se lavó con etanol absoluto (x3) para eliminar el exceso de etilenglicol. El sólido recuperado se seca en estufa a 100°C por 12 h y se calcina en atmosfera de aire estático desde temperatura ambiente hasta 700°C a una rampa de velocidad de 5°min^{-1} .

2.2 Síntesis de los catalizadores $(y)\text{Pd-Co}@CoO_x\text{-TiO}_2$

Los catalizadores $(y)\text{Pd-Co}@CoO_x\text{-TiO}_2$ con contenido nominal de Pd $y = 0, 0.05, 0.1, 0.3$ y 0.5 % en masa se sintetizaron siguiendo la metodología reportada por Morales y col [20]. El material calcinado, se sometió a un tratamiento de

reducción *ex-situ* a 500°C empleando H_2 como agente reductor por un periodo de 3 h.

2.3 Caracterización de los precursores calcinados y catalizadores reducidos

Los precursores calcinados $\text{Pd}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ y catalizadores reducidos $(y)\text{Pd-Co}@CoO_x\text{-TiO}_2$ fueron caracterizados empleando análisis elemental por ICP-OES, difracción de rayos en X en polvo, isotermas de adsorción de N_2 a -196°C para determinar la superficie específica (S_{BET}) y microscopía electrónica d transmisión (TEM). Los materiales titanatos de cobalto dopados con paladio calcinadas se caracterización por reducción térmica programada (TPR).

2.4 Actividad catalítica en fase líquida

La actividad catalítica de los sistemas $(y)\text{Pd-Co}@TiO_2$ fue evaluada en la reacción de hidrogenación de CNB utilizando 20 mg de catalizador y 300 mg de sustrato en un reactor batch tipo Parr®, con 40 mL de etanol a una presión H_2 (g) de 40 Bar y 100°C . Los productos de reacción fueron identificados por cromatografía gaseosa, usando equipo GC Hewlett Packard HP 4890 D equipado con una columna capilar HP-5 y un detector de ionización de llama (FID). Para la reacción de hidrogenación de los sustratos NFM, CFN, FBN y CNF las condiciones operacionales empleadas fueron las estandarizadas para la reacción de CNB. Los productos de todas las reacciones se siguieron empleando cromatografía de gases acoplado a detector de masas (Perkin Elmer GCMS-SQ8T). Para confirmar la estructura química de los productos de reacción, una vez alcanzado el máximo de conversión la reacción se enfría y se separa el catalizador del medio y los productos de reacción se purificaron y caracterizaron por RMN ^1H y ^{13}C .

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra la caracterización para los precursores $\text{Pd}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ calcinados. En relación a los perfiles de DRX de la Figura 1A se observa la formación de la estructura típica de CoTiO_3 tipo ilmenita (JCPDS 15-0866) [21]. Con la incorporación de Pd, en todos los contenidos estudiados, no se observa la aparición de fases segregadas de TiO_2 rutilo (JCPDS 76-1940), PdO (JCPDS 41-1107) y/o CoO (JCPDS 43-1004) lo que se atribuye a la alta tolerancia que muestra la inserción de Pd en la estructura tipo titanato de cobalto en relación al método de preparación de los óxidos. Los perfiles de TPR para los 3 sistemas $\text{Pd}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ preparados se muestran en la Figura 1B. Para todos se observan temperaturas

de reducción superior a los 550°C y un desplazamiento de la temperatura de reducción con la incorporación del metal noble atribuido al efecto sinérgico entre la reducción del Pd que favorece la reducibilidad del Co [22]. En relación a la reducción de Pd, no se observan picos de reducción, a bajas temperaturas, atribuidos a especies de Pd que no se encuentren insertos en la estructura cristalina del precursor. En base a estos resultados, se determinó que la temperatura de reducción a la que se prepararon los catalizadores (y)Pd-Co fue de 500 °C para favorecer la formación de clusters metálicos de Pd y Co además de la presencia de CoO_x-TiO₂ en la superficie del material.

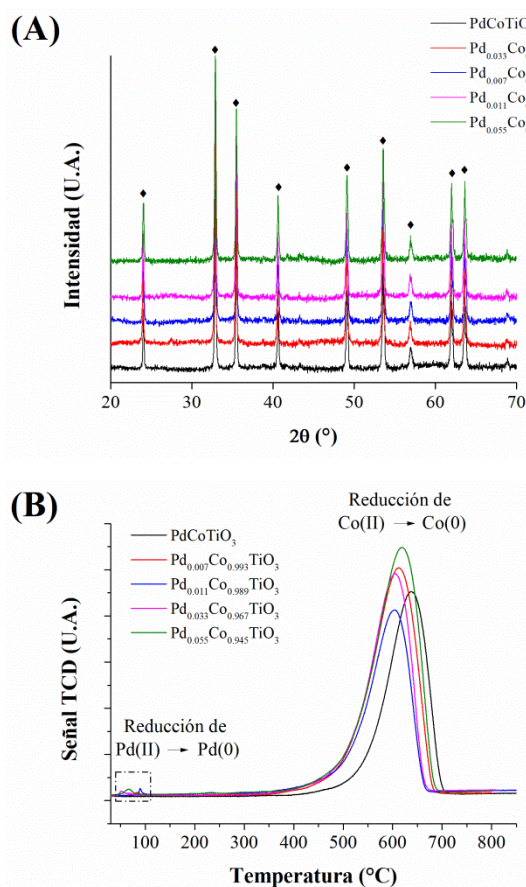


Figura 1. Caracterización de los sistemas precursores Pd_xCo_{1-x}TiO₃ calcinados. (A) DRX ♦ perovskita (JCPDS 15-0866) y (B) TPR

En relación a la caracterización textural de los precursores y catalizadores en la Tabla 1 se muestra los valores de S_{BET}. Los titanatos de cobalto sustituidos con Pd calcinados y los catalizadores reducidos mostraron valores de S_{BET} del orden de 40 m²g⁻¹ característicos de materiales no porosos. Sólo para el caso de los catalizadores reducidos, se cuantificaron las cantidades de Co y Pd para tener un valor verdadero del contenido metálico en los catalizadores sintetizados. Se observa en la Tabla 1 que el contenido de Co es

de alrededor de un 30% en masa en relación al compuesto obtenido. La cantidad de Pd determinada alcanzó valores muy cercanos a los nominales.

Tabla 1. Caracterización por S_{BET} y ICP-OES de los catalizadores sintetizados.

| Catalizador (y)Pd-Co@CoO _x -TiO ₂ | S _{BET} (m ² g ⁻¹) ^a | %Co | %Pd |
|--|--|-----|------|
| 0.00 | 32 (25) | 32 | - |
| 0.05 | 38 (28) | 32 | 0.04 |
| 0.10 | 24 (20) | 31 | 0.09 |
| 0.30 | 30 (15) | 30 | 0.25 |
| 0.50 | 36 (32) | 30 | 0.47 |

^a Valores en paréntesis corresponde a los precursores.

En la Figura 2 se muestran los DRX de los catalizadores (y)Pd-Co@TiO₂ reducidos *ex-situ* a 500 °C. En todos ellos se detecta la formación de los compuestos (y)Pd-Co@CoO_x-TiO₂ debido a la aparición de las fases cristalinas de Co metálico (JCPDS 15-0806), TiO₂ rutilo y CoO (JCPDS 43-1004). En los catalizadores (y)Pd-Co@CoO_x-TiO₂ con y: 0.0, 0.05 y 0.1 se detectaron difracciones atribuidas a residuos de CoTiO₃. Con el incremento del contenido de Pd en los precursores se observa una mayor reducibilidad del precursor lo que se condice con la información obtenida por TPR de los precursores. No se detecta la formación de especies de Pd (en forma de metal y/u óxido) o aleaciones PdCo asumiéndose que, de encontrarse presentes en los catalizadores, están altamente dispersas en la superficie.

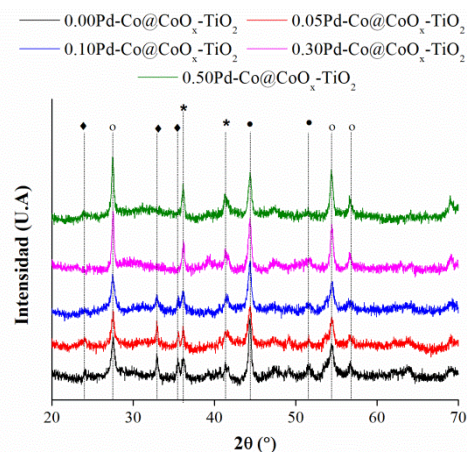


Figura 2. DRX para los catalizadores (y)Pd-Co@CoO_x-TiO₂. ♦ perovskita (JCPDS 15-0866), * CoO (JCPDS 43-1004), ● Co metálico (JCPDS 15-0806), ○ TiO₂ rutilo (JCPDS 76-1940)

La caracterización por TEM se muestra en la Figura 3. En todos los casos se observa la presencia de estructuras tipo varillas de diámetros

superiores a 1 μm para los sistemas precursores. En el caso de los catalizadores reducidos a 500 $^{\circ}\text{C}$ la morfología inicial se conserva pero se detecta la aparición de cluster de tamaños de alrededor de los 60 ± 2 nm que podrían ser atribuidas a Co metálico y del orden de 2.1 ± 0.4 nm para especies que podrían ser Pd en estado elemental. Lo anterior se especula en relación a los resultados obtenidos por DRX. En relación al tamaño de los clusters que se asumen como Co metálico se observa un incremento en tamaño atribuido al acoplamiento de la reducción de Pd, que promueve la adsorción de H_2 en la superficie favoreciendo la reducción de las especies $\text{CoO}_x\text{-CoTiO}_3$ para generar Co metálico.

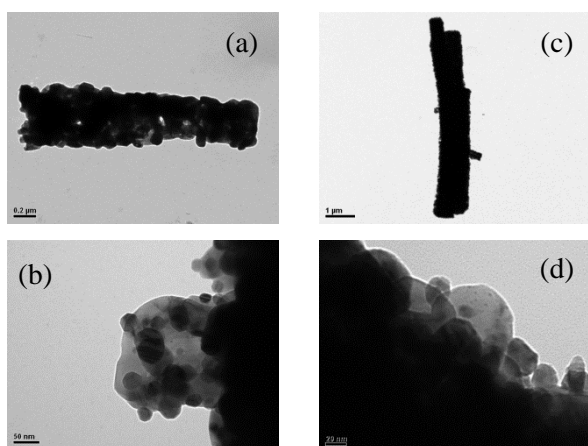


Figura 3. Imágenes de TEM para los sistemas precursores $\text{Pd}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ y los catalizadores $(y)\text{Pd-Co@TiO}_2$. (a) CoTiO_3 , (b) $0.00\text{Pd-Co@CoO}_x\text{-TiO}_2$, (c) $\text{Pd}_{0.055}\text{Co}_{0.945}\text{TiO}_3$ y (d) $0.50\text{Pd-Co@CoO}_x\text{-TiO}_2$

La actividad catalítica de los sistemas $(y)\text{Pd-Co@TiO}_2$ reducidos ex-situ a 500 $^{\circ}\text{C}$ se muestra en la Figura 4. Todos ellos muestran cinéticas de conversión de pseudo-primer orden con respecto al consumo de 4-CNB en el tiempo. A medida que se incorpora Pd en la estructura del catalizador se observa un incremento significativo de velocidad de reacción. En relación a la selectividad de la reacción, el catalizador $0.00\text{Pd-Co@CoO}_x\text{-TiO}_2$ muestra como único producto 4-CAN y como intermedio se detecta la acumulación de N-(4-clorofenil)-hidroxilamina (4-NHOH).

Con el aumento de la cantidad de Pd en los catalizadores se observan dos tendencias, primero la desaparición del intermedio 4-NHOH y segundo la aparición del producto de hidrohaleogación anilina (An) el cual aumenta significativamente en los catalizadores $0.30\text{Pd-Co@CoO}_x\text{-TiO}_2$ y $0.50\text{Pd-Co@CoO}_x\text{-TiO}_2$ respectivamente tal como se resumen en la Tabla 2.

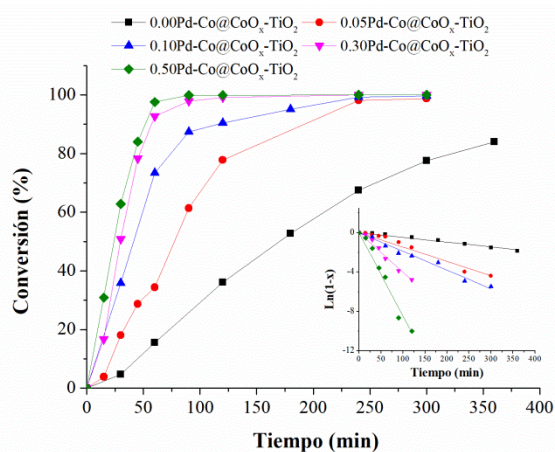


Figura 4. Curva de actividad catalítica para la hidroheación de 4-CNB empleando los catalizadores $(y)\text{Pd-Co@TiO}_2$.

De todos los sistemas catalíticos empleados, el que muestra la mayor selectividad al producto de interés es $0.10\text{Pd-Co@CoO}_x\text{-TiO}_2$ el que se ha testado en 4 reacciones de interés en la producción de fármacos derivados de halonitroarenos.

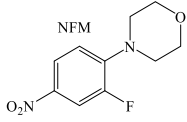
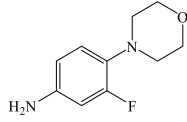
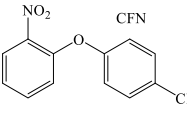
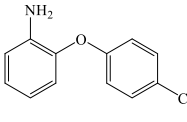
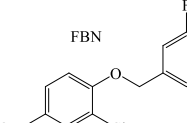
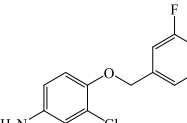
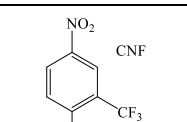
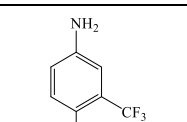
Tabla 2. Selectividad y constante de velocidad aparente para la hidrogenación de 4-CNB.

| Catalizador $(y)\text{Pd-Co@CoO}_x\text{-TiO}_2$ | S(%) ^a | k (min^{-1}) |
|---|---------------------|----------------------------|
| 0.00 | 95.9 ^b | 4.8×10^{-3} |
| 0.05 | 97.0 ^{b,c} | 1.5×10^{-2} |
| 0.10 | 99.4 ^{b,c} | 1.9×10^{-2} |
| 0.30 | 95.3 ^c | 4.0×10^{-2} |
| 0.50 | 90.1 ^c | 8.4×10^{-2} |

^aDeterminado al 50% de conversión, ^bSe detecta 4-NHOH, ^cSe detecta An.

En la Tabla 3 se muestra la actividad y selectividad del catalizador en las condiciones de operación óptimas testeadas para 4-CNB. Todos los sustratos mostraron altas conversiones a las 3 h de reacción y en todos ellos se observó selectividades superiores al 95% y el único sub-producto detectado fue la N-(haloaril)-hidroxilamina, descartándose la hidrohaleogación como reacción secundaria. Sólo en el caso del sustrato FBN se observaron, a parte de los productos de hidrogenación del grupo $-\text{NO}_2$, dos productos de reacción atribuidos a la hidrogenólisis del enlace C-O, típica para moléculas derivadas de bencil-eteres cuando se usa Pd como fase activa en reacciones de hidrogenación.

Tabla 3. Hidrogenación de halonitroarenos empleando el catalizador 0.10Pd-Co@CoO_x-TiO₂ a 4 horas de reacción en etanol a 100°C.

| Substrato | Producto | X (%) | S ^a (%) |
|---|---|-------|--------------------|
|  |  | 100 | 100 |
|  |  | 98 | 99.7 |
|  |  | 95 | 95.1 ^b |
|  |  | 100 | 100 |

^aSelectividad a la N-haloarilamina, ^bproductos detectados 1-fluor-3-metilbenceno y 4-amino-2-clorofenol.

4. Conclusiones

Fue posible sintetizar catalizadores soportados bimetalicos en base a Pd-Co a partir de titanatos de cobalto sustituidos con paladio que son activos y selectivos en reacciones de hidrogenación de halonitroarenos de interés farmacéutico. Todos ellos mostraron un incremento en la actividad hidrogenante con la incorporación de paladio en comparación con el catalizador monometálico abase de cobalto. Además se determinó que existe una composición óptima en Pd donde se inhibe la acumulación de intermedios de hidrogenación del grupo -NO₂ y produce muy baja cantidad de sub-productos que siguen la ruta de hidrodehalogenación.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a proyecto FONDECYT iniciación 11170095, FONDECYT iniciación 11160468, proyecto PAI79170027, proyecto FONDECYT 1170083 y Proyecto DIUC-VRID 217.022.028.OIN. R. Dinamarca agradece Beca CONICYT 21150092 y T. Bustamante a beca de estudios de postgrado de la Universidad de Concepción.

6. Referencias

- [1] J.-W. Zhang, G.-P. Lu, C. Cai, *Catalysis Communication* 84 (2016) 25.
- [2] H. Yang, X. Cui, Y. Deng, F. Shi, *ChemCatChem* 5 (2013) 1739.
- [3] H. Chen, T. Li, F. Jiang, Z. Wang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 421 (2016) 167.
- [4] P. Serna, A. Corma, *ACS Catalysis* 5 (2015) 7114.
- [5] A. Corma, P. Serna, *Science* 313 (2006) 332.
- [6] C.H. Campos, M. Jofré, C.C. Torres, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, P. Reyes, *Applied Catalysis A* 482 (2014) 127.
- [7] C.C. Torres, J.B. Alderete, G. Pecchi, C.H. Campos, P. Reyes, B. Pawelec, E.G. Vaschetto, G.A. Eimer, *Applied Catalysis A* 517 (2016) 110.
- [8] J. Wang, Z. Yuan, R. Nie, Z. Hou, X. Zheng, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 4664.
- [9] G. Hahn, J.-K. Ewert, C. Denner, D. Tilgner, R. Kempe, *ChemCatChem* 8 (2016) 2461.
- [10] Z. Liu, Y. Li, X. Huang, J. Zuo, Z. Qin, C. Xu, *Catalysis Communication* 85 (2016) 17.
- [11] L. Liu, P. Concepción, A. Corma, *Journal of Catalysis* 340 (2016) 1.
- [12] T. Schwob, R. Kempe, *Angewandte Chemie International Edition* 55 (2016) 15175.
- [13] F. Cárdenas-Lizana, D. Lamey, N. Perret, S. Gómez-Quero, L. Kiwi-Minsker, M.A. Keane, *Catalysis Communication* 21 (2012) 46.
- [14] S. Jian, Y. Li, *Chinese Journal Catalysis* 37 (2016) 91.
- [15] P. Serna, P. Concepción, A. Corma, *Journal of Catalysis* 265 (2009) 19.
- [16] H. Bao, D. Wang, X. Wang, C. Cheng, Y. Li, Y. Hu, *RSC Advances* 5 (2015) 47125.
- [17] C. Wang, Z. Ma, X.-L. Sun, Y. Gao, Y.-H. Guo, Y. Tang, L.-P. Shi, *Organometallics* 25 (2006) 3259.
- [18] S. Bugge, I.U. Moen, K.-O. Kragseth Sylte, E. Sundby, B.H. Hoff, *European Journal of Medicinal Chemistry* 94 (2015) 175.
- [19] Y. Qu, W. Zhou, H. Fu, *ChemCatChem* 6 (2014) 265.
- [20] R. Morales, C.H. Campos, J.L.G. Fierro, M.A. Fraga, G. Pecchi, *Molec Catal* 436 (2017) 182.
- [21] Y.-J. Lin, Y.-H. Chang, W.-D. Yang, B.-S. Tsai, *J Non-Cryst Solids* 352 (2006) 789.
- [22] W. Yu, M.D. Porosoff, J.G. Chen, *Chemical Reviews* 112 (2012) 5780.

SINTESIS DE HIDROTALCITAS $\text{Cu}^{+2}/\text{Al}^{+3}$ Y SU EVALUACION FOTOCATALITICA EN EL ABATIMIENTO DE 2,4,6-TRICLOROFENOL

Sorelis Nieto-Zambrano^a, Esthela Ramos-Ramírez^{a,*}, Francisco Tzompantzi-Morales^b, Norma Gutiérrez Ortega^c, José Colina Márquez^d

^a Laboratorio de Materiales y Procesos Avanzados: Materiales Catalíticos, Adsorbentes y Cerámicos/Departamento de Química/División de Ciencias Naturales y Exactas (DCNE)/Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México

^b Ecocatal/Departamento de Química/Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Ciudad de México, México

^c Laboratorio de Ingeniería Ambiental/Departamento de Ingeniería Civil/ División de Ingenierías (DI)/Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México

^d Ingeniería Química/Departamento de Ingeniería Química/Universidad de Cartagena, Cartagena, Colombia
*E-mail: ramosre@ugto.mx

Resumen

Con el propósito de aplicarlos en remediación de aguas contaminadas con clorofenoles, se han sintetizado hidrotalcitas (HT) de $\text{Cu}^{+2}/\text{Al}^{+3}$. La HT fue obtenida por coprecipitación a pH variable con $r = \text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} = 3$ y en el rango $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{III}} + \text{M}^{\text{II}}$ entre 0.2-0.4. Las síntesis procedieron adicionando el precipitante ($3\text{M NaOH} + 2\text{M Na}_2\text{CO}_3$) a la mezcla de soluciones de los nitratos metálicos. DRX, determinación de energía de banda prohibida (E_g) por UVVis-DRS y evaluación fotocatalítica con 2,4,6-triclorofenol (TCF) fueron realizadas. Dos métodos de síntesis empleados produjeron sólidos con características estructurales y de cristalinidad diferente. Por DRX se identificaron fases altamente cristalinas y características de HT. Las E_g indicaron cambios electrónicos importantes con respecto al pH y $t_{\text{maduración}}$. El monitoreo de fotocatalisis procedió usando un espectrofotómetro UVVis a $\lambda = 310.5$ nm. La HT de $r=3$ a pH9 y secada a 70 °C (H3/9/70) presentó una relevante capacidad de adsorción (ADS) de TCF en ausencia de luz, con subsecuente y moderada fotoactividad a 2h. El sólido calcinado a 300 °C (H3/9/300) presentó un ligero incremento en absorbancia (Abs) durante la ADS y posterior disminución a 16.45 % en 2h. Estos resultados serán convalidados por HPLC y COT en futuras contribuciones.

Palabras clave: remediación, hidrotalcita de $\text{Cu}^{+2}/\text{Al}^{+3}$, 2,4,6-triclorofenol, fotocatalisis, adsorción.

Abstract

$\text{Cu}^{+2}/\text{Al}^{+3}$ hydrotalcites (HT) had been synthesized with the purpose of using them in environmental remediation of waters contaminated with chlorophenols. The HT was synthesized by coprecipitation method at variable pH, with a molar ratio ($\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$), $r=3$ and $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}}$ between 0.2-0.4. The synthesis was performed by adding the precipitant ($3\text{M NaOH} + 2\text{M Na}_2\text{CO}_3$) to an aqueous mixture of the metallic nitrates. XRD, band gap energy (E_g) determination by UVVis-DRS and photocatalytic evaluation with 2,4,6-trichlorophenol (TCP) were carried out. The two synthesis methods used, produced solids with different structural characteristics. By coprecipitation at variable pH, the obtained XRD pattern were distinctive of HT and highly crystalline. The E_g were an indication of important electronic changes with respect to pH and aging time. The photocatalysis was monitored by UVVis spectroscopy at $\lambda = 310.5$ nm. The HT of $r=3$, pH=9 and dried at 70 °C (H3/9/70), presented a significant adsorption (ADS) of TCP in absence of light, with subsequent and moderate photoactivity in 2 hours. The calcined solid at 300 °C (H3/9/300) presented a slight increase in absorbance during the ADS previous time and later diminution to 16.45 % in 2 hours. These results will be complemented with HPLC and TOC in future contributions.

Keywords: remediation, $\text{Cu}^{+2}/\text{Al}^{+3}$ hydrotalcites, 2,4,6-trichlorophenol, photocatalysis, adsorption.

1. Introducción

Gran parte de clorofenoles tienen como destino favorito cuerpos acuosos, sedimentos y suelos y en menor cantidad el aire. La exposición a clorofenoles puede causar daño al hígado y al sistema inmune [1-4]. Varios de ellos, están listados como sustancias prioritarias para eliminar por la EPA (Environmental Protection Agency) y en Europa debido a su alta toxicidad y riesgo carcinogénico [5,6]. Además, existen regulaciones US y europeas que normalizan aspectos relacionados a la calidad del recurso hídrico para todos los usos desde vertidos industriales hasta agua para consumo humano y han generado un marco legislativo ambiental imperativo cada vez más internacional en materia de aguas [7,9].

Por otro lado, las HT o hidróxidos dobles laminares (HDL) son una familia de sólidos laminares, los cuales, han recibido reciente interés debido a su potencial uso como catalizadores básicos [10], soportes catalíticos [11], adsorbentes [12], intercambiadores iónicos [13] y usos en medicina [14]. Ellas consisten de capas similares a la brucita cargadas positivamente y poseen la fórmula general $[M^{+2}_{(1-x)}M^{+3}_{(x)}(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}]^{n-} \cdot mH_2O$, donde M^{+2} y M^{+3} son iones metálicos divalentes y trivalentes, respectivamente. Dichos iones deben estar en una relación $M^{II}/M^{II}+M^{III}$ entre 0.2-0.4. A es un anión intercalado, el cual, con moléculas de H_2O compensa la carga positiva creada por la sustitución parcial de los M^{+2} [15].

En el presente trabajo, se reporta la síntesis de HT de Cu^{+2}/Al^{+3} por el método de coprecipitación a pH variable, se optimizan sus condiciones de síntesis y se evalúa su actividad fotocatalítica en el abatimiento del 2,4,6-triclorofenol. La caracterización de los materiales fue llevada a cabo por difracción de rayos X (DRX), microscopía de escaneo de electrones (SEM), análisis térmico y textural para determinación de área superficial por el método BET, espectroscopía UVVis-DRS y Raman. El monitoreo fotocatalítico fue seguido con espectroscopía UVVis.

2. Experimental

2.1. Síntesis

Se usaron soluciones acuosas de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (todos los reactivos fueron comprados a J.T. Baker Analyzed Reagents). Las síntesis se realizaron en relación M^{II}/M^{III} de 3, por coprecipitación a pH variable y constante,

Tabla 1. Variables de la Síntesis de HT por el Método de Coprecipitación.

| Sólido Obtenido | t | T °C | Precipitante | pH Método |
|-----------------|----|------|------------------------|-----------|
| H3/5/70 | 2 | 95 | NaOH 10M | Const. |
| H3/6/70 | 2 | 95 | NaOH 10M | Const. |
| H3/8/70 | 96 | 75 | 3M NaOH +2M Na_2CO_3 | Variable |
| H3/8/70 | 24 | 75 | .. | Variable |
| H3/8/70 | 24 | 82 | .. | Variable |
| H3/9/70 | 96 | 75 | .. | Variable |
| H3/9/300 | 96 | 75 | .. | Variable |
| H3/11/70 | 96 | 75 | .. | Variable |

t: tiempo de maduración (h)

T: temperatura de maduración (°C)

La nomenclatura general se describe así: antes de la primera barra oblicua se describe la hidrotalcita de Cu^{+2}/Al^{+3} como H y el número 3 corresponde a la relación molar Cu^{+2}/Al^{+3} . Antes de la segunda barra oblicua se indica el pH al que fue sintetizada y posterior a la última barra se indica la temperatura de secado o calcinación.

partiendo con la mezcla de las soluciones de los nitratos metálicos. Esta mezcla se colocó en un balón de 500 mL a 350 rpm. Posteriormente, se procedió a adicionar la solución precipitante (3M NaOH + 2M Na_2CO_3) gota a gota hasta un determinado pH (tabla 1).

Consecutivo al ajuste de pH, el sistema de reacción fue colocado en una plancha de calentamiento a 350 rpm y a diferentes temperaturas. Luego, se mantuvo en reflujo a diferentes tiempos de maduración. Al cabo de dicho tiempo, se filtra y se lava con agua desionizada calentada a 100 °C y subsiguiente secado a 70 °C en una estufa por 16 horas.

2.2 Caracterización y Pruebas fotocatalíticas

El producto con patrones de difracción de rayos X (DRX) similar al de HT, fue calcinado a 300 °C en un horno thermolyne a una tasa de 1 °C/minuto. Este y 2 adicionales fueron sometidos a pruebas fotocatalíticas con una solución acuosa 50 ppm de 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCF 98 %, CAS # 88-06-2, Sigma Aldrich) según el esquema

fotocatalítico ilustrado en figura 1.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos con un difractómetro Brucker D8 Advance con una radiación monocromática de Cu-K α (1.54184 Å) y velocidad de barrido de 0.6 °/s. La energía del salto de banda prohibida fue calculada de los espectros de absorción obtenidos con un espectrofotómetro CARY 100 equipado con una esfera de integración. La evaluación de Eg para las diferentes muestras fue calculada usando la función kubelka-Munk [$F_R = (1-R)^2/2R$], donde R es el porcentaje de reflectancia.

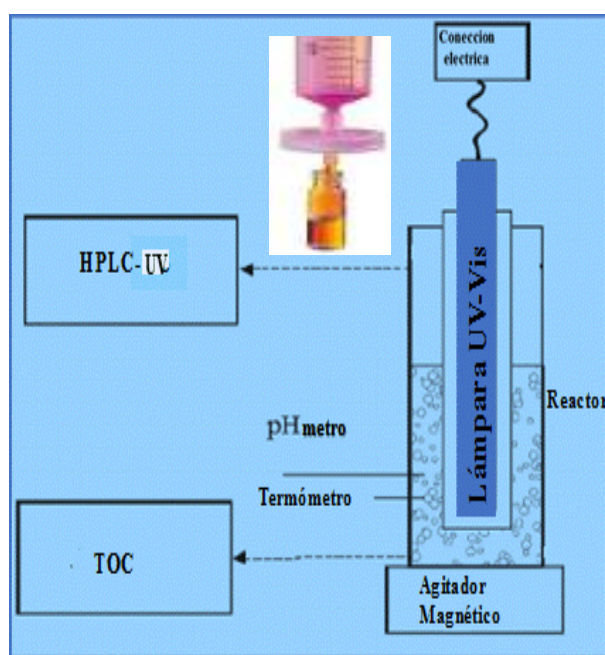


Figura 1. Esquema de los Ensayos Fotocatalítico.

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron con una solución acuosa 50 ppm del 2,4,6-TCF y usando como catalizador, la H3/9.0 secada a 70 °C y calinada a 300 °C (tabla 1). Adicionalmente, se hicieron pruebas fotocatalíticas con el producto obtenido a pH8.0 secado a 70 °C. La fotoactividad fue monitoreada con espectroscopía UV-Vis siguiendo la λ de absorción del 2,4,6-TCF en 310.5 nm con un $\log \epsilon = 3.69$ (log del coeficiente de extinción molar). Estos ensayos se llevaron a cabo en un fotorreactor tipo batch de pyrex con capacidad de 250 mL. 200 mL de solución 50 ppm del 2,4,6-TCF fue puesta en contacto con el catalizador en una relación de 1 mmol 2,4,6-TCF/g catalizador. La solución fue irradiada con una lámpara Pen-Ray (UVP products) con una $\lambda = 254$ nm e intensidad 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Inicialmente, la solución del contaminante con el catalizador fue agitada en la oscuridad por 1h y una alícuota tomada para verificar adsorción del sustrato (figura 1).

3. Resultados y discusión

Se ha logrado obtener un patrón de **DRX** similar a una estructura tipo hidróxido doble laminar (HDL) [16] de MgAl (PDF # 22-0700) bajo condiciones de pH 9.0, tiempo de 96 h y 75 °C como temperatura de maduración (tabla 1). Los picos de difracción principales se muestran en tabla 2 con los parámetros de red. El pico de DRX en 11.09 (2 θ) corresponde a la reflexión del plano [003] de una estructura tipo hidrotalcita con un empaquetamiento 3R romboedral de sus capas. Dicha reflexión corresponde con la distancia interlaminar entre tales planos en el sólido carbonatado y su intensidad indica su grado de cristalinidad. El pico en 23.81 y 35.78 (2 θ) corresponden con las reflexiones de sus planos [0 0 6] y [0 0 9], respectivamente (figura 2). Asumiendo un empaquetamiento hexagonal, los parámetros de celda fueron calculados por medio de las reflexiones [0 0 3] y [1 1 0] usando las ecuaciones $c = 3d_{003}$ y $a = 2d_{110}$, donde c equivale a 3 veces la distancia interplanar [003] y a es la distancia metal-metal promedio en la estructura interlaminar (tabla 2)

Tabla 2. Parámetros de Celda y Distancias Interplanares, H3/9/70

| [hkl] | 2 θ | d (nm) | I (%) |
|----------------------|------------|----------------------|-------|
| [0 0 3] | 11.91 | 0.7427 | 99.86 |
| [0 0 6] | 23.81 | 0.3737 | 34.84 |
| [0 0 9] | 35.78 | 0.2510 | 41.41 |
| [1 1 0] | 61.98 | 0.1497 | 15.32 |
| c = 2.2281 nm | | a = 0.2994 nm | |

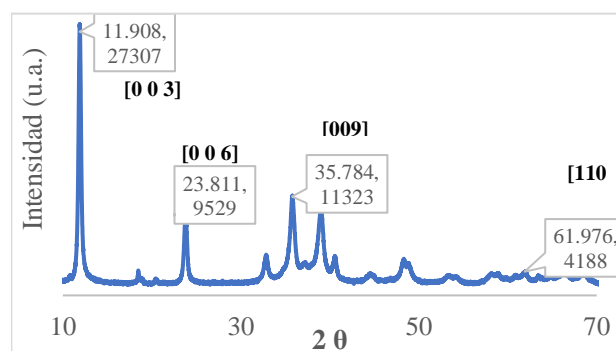


Figura 2. Difractograma de la H3/9/70

Los saltos de banda prohibida (E_g) se presentan en tabla 3. Se puede observar que los valores de E_g corresponden con la región visible, excepto para el H3/7/70. Si mantenemos el $t_{\text{maduración}}$ e incrementamos el pH, se nota una disminución en el E_g . Indicando que, a mayor pH, los iones OH^- que se espera se incorporen a la estructura laminar del precipitado, estarían más débilmente enlazados al Cu^{+2} , al tiempo, que éste estaría más propenso a ser lixiviado. Adicionalmente, para un

Tabla 3. E_g para los Sólidos Obtenidos

| E_g (eV) | Condiciones |
|--------------|---|
| 2.62 | H3/6/70, 60 h, 75 °C maduración |
| 2.99 | H3/7/70, 60 h, 75 °C maduración |
| *2.91 | H3/8/70, 96 h, 75 °C maduración |
| *1.29 | H3/8/70, 24 h, 82 °C maduración |
| 1.36 | H3/8.5/70, 24 h, 82 °C maduración |
| *2.10 | H3/9/70, 96 h, 75 °C maduración |
| *1.22 | H3/11/70, 96 h, 75 °C maduración |
| 1.34 | H3/9/300, 96 h, 75 °C maduración |

mismo pH (pH = 8) y temperatura de

secado, se halló una diferencia importante en E_g al disminuir el tiempo de maduración y esto podría atribuirse a que los iones OH^- cuentan con más tiempo para acomodarse en la estructura laminar, vencer interacciones repulsivas y mejor coordinarse en la estructura. Adicionalmente, en la tabla 3, es notable una disminución en el E_g de 2.10 a 1.34 eV para la H3/9/70 con respecto a la calcinada a 300 °C (H3/9/300).

Con respecto a los resultados de la fotocatalisis, con un tiempo de reacción de 2 h, la intensidad del pico de absorción del sustrato en aproximadamente 310.5 nm, disminuyó gradualmente con un pequeño pero notable desplazamiento hipsocrómico similar a la fotólisis [17], lo que evidencia formación de intermediarios [18]. Previo a los fotoensayos se llevó a cabo la fotólisis y 1 h de adsorción (ADS). Con H3/9/70 se observa una significativa disminución en absorbancia desde el inicio hasta casi no-detección (fig. 3) al culminar la hora de ADS. No obstante, el subsiguiente monitoreo de las muestras de éste ensayo, señalaron un paulatino incremento en absorbancia (fig.3). Se podría inferir que ocurre liberación progresiva del 2,4,6-TCF al iniciar la irradiación. De la curva de fotocatalisis para H3/9/70 (fig.3), se podría

suponer que después de la hora de ADS en ausencia de luz, ocurre una fotodesorción progresiva hasta (fig. 3) el final de 2 horas, mostrando una absorbancia final de 25.35 % con una posible simultánea y rápida fotogradación del 2,4,6-TCF dentro de la hora sucesiva a la ADS. No sucede igual con H3/9/300, con la que se observaron ligeros incrementos en absorbancia durante la etapa de ADS y luego disminución de la absorbancia hasta aproximadamente 16,45 % en el mismo tiempo de ensayo [19]. Para éste caso, probablemente el aumento en absorbancia al final de la ADS, se atribuye a la formación de alguna especie química con mayor coeficiente

de extinción molar, de acuerdo con Tzompanzti y col.[20, 21]. Es evidente que la H3/9/300 tienen menos sitios de ADS que la HT fresca (H3/9/70). Del fotoensayo con H3/8/70, no hay evidencia de notable ADS. No obstante, al iniciar la irradiación se notó una consecutiva disminución

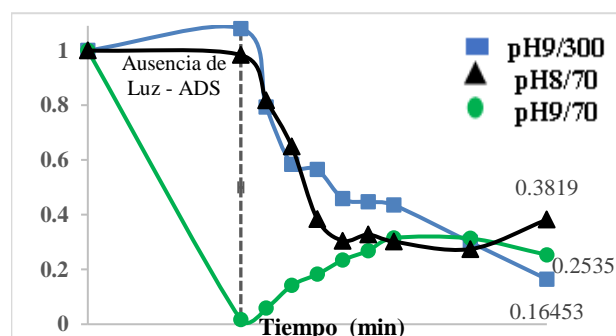


Figura 3. Desempeño Fotocatalítico para HT con $r=3$. Absorbancia Normalizada en 310.5 nm versus tiempo (minutos).

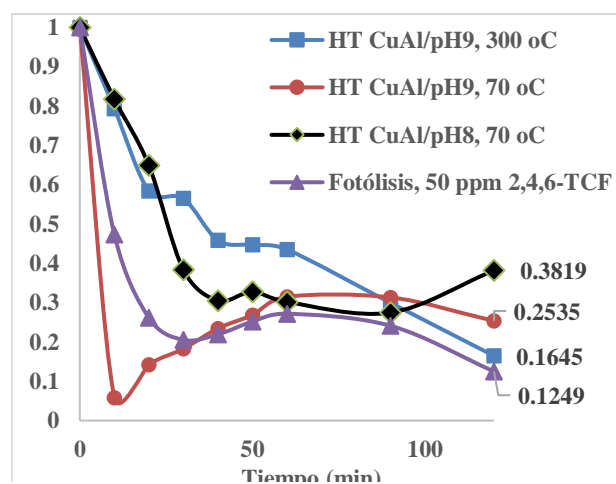


Figura 4. Desempeño Fotocatalítico para HT, $r=3$ en absorbancia (27.44 %) al culminar casi 2 horas.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos hasta ahora muestran que

1. Las condiciones de síntesis para hidrotalcitas se han mejorado y exitosamente obtenido la HT CuAl de acuerdo con su identificación por DRX, por el método de coprecipitación a pH variable con una mezcla precipitante de 3M NaOH+ 2M Na₂CO₃.
2. La H3/9/70 posee una significativa capacidad de adsorción de 2,4,6-TCF en ausencia de luz UV.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado DAIP, de la Universidad de Guanajuato por el financiamiento y al CONACYT por la beca recibida para la realización de estudios de Doctorado y a la UAMI por su apoyo.

6. Referencias

- [1] Pepelko. W.E., Gaylor. D.W. and Mukerjee. D. *Toxicology and Industrial Health*. 21 (2005) (5-6): p. 93-111. doi:10.1191/0748233705th204oa.
- [2] Health, W. and O. (WHO). Chlorophenols in drinking water. (2004). Geneva, Switzerland. p.9-12. Available from http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chlorophenols.pdf
- [3] Sustancias, U.A.P. and T.y.e.R.d.E. (ATSDR). *Resumen de salud pública: Clorofenoles CAS #95- 57-8*. (1999), US Department of Health & Human Services: Atlanta, GA (USA). Available from https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs107.pdf
- [4] Navarro-Villoslada, F. Tesis Doctoral. (1997) Universidad Complutense de Madrid. España.
- [5] Blanco. J., Malato. S., Estrada.C., Bandala. E., Gelover.S., Leal.T. *CYTED*. (2001) 243-266.
- [6] (EPA), U.E.P.A. National Priority List by Status and Milestone (2016). Available from: <https://www.epa.gov/superfund/nplsite-status-information>.
- [7]<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/2-4-6-ichlorophenol.pdf>
- [8] Europea, C. and (CE), Real Decreto 952/1997, Ley 20/1986, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, (Boletín Oficial del Estado, número 160, de 5 de julio de 1997). C. Europea and (CE), Editors. 2013 updated, Comunidad Europea (CE): Andalucía, España. Available from

<https://www.uam.es/servicios/ecocampus/especifica/descargas/legislaciones>

[9]<http://proyectos2.iingen.unam.mx/LACClimateChange/PrimerInformeTec/.pdf>

[10] Abello. S., Medina. F., Tichit. D., Perez-Ramirez. J., Sueiras. J.E., Salagre. P., Cesteros. Y. *Appl Catal B Environ*. 70 (2007) 577.

[11] He. F.A., Zhang. L.M. *J. Colloid Interf. Sci.* (2007) 315:439.

[12] Cardoso. L.P., Valim. J.B. *J. Phys. Chem. Solids*. (2006) 67:987.

[13] Goh. H., Lima. T-T., Dong. Z. *Water Res.* (2008) 42:1343.

[14] Xia. S-J., Ni. Z-M., Xu. Q., Hu. B-X., Hu. J. *J. Solid State Chem.* (2008) 181:2610.

[15] Evans. D. G., Slader. R.C.T. in *Structural aspects of layered double hydroxides in Structural Bonds*. Verlag, Berlin, Ed. Springer. (2006). 119:1-87.

[16] Ramos-Ramírez. E., Gutiérrez-Ortega. N.L., Tzompantzi-Morales. F., Martínez-Gómez. C., Pabón-Gelves. E. *International Journal of Photoenergy*. (2017) 201. Article ID 5373482.

[17] Pandiyan. T., Martinez-Rivas, O., Orozco-Martínez, J., Burillo-Amezcuca. G., Martinez-Carrillo, M.A. *J. Photochem. & Photobiol. A: Chem.* (2002) 146, 149-155.

[18] Cheng.J.P., Ma. R., Li.M., Wu. J.S., Liu. F., Zhang. X.B. *Chem. Eng J.* (2012) 210, 80-86.

[19] Herrera. A., Reyes. A., Márquez-Colina. J. *J. of Physics: Conference Series*. (2016) 687. 1-4.

[20] Mantilla. A., Tzompantzi. F., Fernández. J.L., Diaz-Gongora, J.A.I., Gómez, R. *CatalysisToday*. (2010) 150, 353-357.

[21] Tzompantzi. F., Mantilla. A., Banuelos. F., Fernández. J.L., Gómez. R. *Top. Catal.* (2011) 54 257-263.



**OUTROS TÓPICOS EM BIOCATÁLISE,
CATÁLISE HOMOGÉNEA
OU CATÁLISE HETEROGÉNEA**

ORAIS



DESACTIVACION DE CATALIZADORES DE ESPINELA NiAl_2O_4 EN EL REFORMADO OXIDATIVO CON VAPOR (OSR) DE BIO-OIL

A. Arandia, B. Valle, A. Remiro, N. García-Gómez, J. Bilbao, A. G. Gayubo

Dpto. Ingeniería Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apartado 644, 48080, Bilbao, España

**E-mail: naiara.garciag@ehu.eus*

Resumen

Se han evaluado las causas de la desactivación (sinterización del Ni y la deposición de coque encapsulante) de dos catalizadores de Ni con estructura espinela (NiAl_2O_4) durante el reformado oxidativo con vapor (OSR) de bio-oil (producto líquido de la pirólisis de serrín de pino). Los catalizadores se prepararon mediante impregnación (10NiLaAl soportado) y co-precipitación (CP33 másico). Las reacciones se han llevado a cabo en un equipo con dos etapas en línea: i) térmica (a 500 °C) para separar la lignina pirolítica y; ii) catalítica (reformado a 700 °C). La evolución con el tiempo de los índices de reacción (conversión de los oxigenados y rendimientos de H_2 , CO_2 , CO , CH_4 e hidrocarburos) se ha relacionado con la de las propiedades de los catalizadores. La evolución de las propiedades se ha analizado mediante adsorción-desorción de N_2 , difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y el contenido, naturaleza y ubicación del coque se ha determinado mediante oxidación a temperatura programada (TPO). La menor desactivación del catalizador CP33 másico (con mejor dispersión de Ni que el 10NiLaAl soportado) se explica porque la velocidad de sinterización del Ni es más lenta y gran parte del coque es depositado sobre el soporte, sin encapsular los centros de Ni.

Palabras clave: desactivación, espinela NiAl_2O_4 , reformado, bio-oil, hidrógeno

Abstract

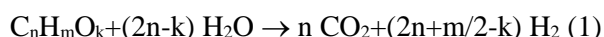
The causes of deactivation (sintering of Ni and deposition of encapsulating coke) of two Ni-based catalysts with spinel structure (NiAl_2O_4) have been evaluated during the oxidative steam reforming (OSR) of bio-oil (liquid product of pine sawdust pyrolysis). The catalysts were prepared by impregnation (supported 10NiLaAl) and co-precipitation (bulk CP33). The reactions have been carried out in an equipment with two steps in line: i) thermal (at 500 °C) to separate the pyrolytic lignin and; ii) catalytic (steam reforming at 700 °C). The evolution with time on stream of the reaction indices (conversion of oxygenates and yields of H_2 , CO_2 , CO , CH_4 and hydrocarbons) has been related to the catalyst properties evolution. These properties have been analyzed by adsorption-desorption of N_2 , X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and the coke content, nature and location has been determined by temperature programmed oxidation (TPO). The lower deactivation of the bulk CP33 catalyst (with better Ni dispersion than the supported 10NiLaAl) is attributed to the slower Ni sintering rate and to the fact that the coke is mainly deposited on the support, avoiding encapsulation of Ni sites.

Keywords: deactivation, NiAl_2O_4 spinel, reforming, bio-oil, hydrogen

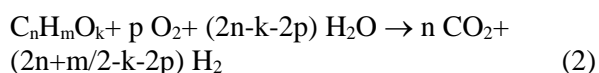
1. Introducción

La creciente demanda de hidrógeno para su uso directo como combustible, como materia prima en unidades de hidropcesado de refinería y como vector energético en celdas de combustible, exige el desarrollo de procesos catalíticos alternativos a los actuales (reformado de fuentes fósiles) para reducir las emisiones de CO₂. Las rutas desde biomasa lignocelulósica tienen un indiscutible interés para la producción renovable y sostenible de H₂ [1], y entre éstas, el reformado con vapor (SR) de bio-oil (producto líquido de la pirólisis rápida de biomasa) tiene un gran atractivo para su implantación a medio plazo y a gran escala. Sin embargo, debido a los problemas para la valorización del bio-oil completo (elevada desactivación del catalizador e incluso bloqueo del flujo por la deposición de lignina pirolítica), la mayoría de los estudios sobre SR se han realizado con oxigenados modelo o con la fracción acuosa del bio-oil [2].

Un sistema de reacción con dos etapas en línea (térmica y catalítica) ha demostrado su eficacia para atenuar la desactivación en el SR del bio-oil completo [3], cuya estequiometría es:



Entre las alternativas para el reformado del bio-oil, la adición de O₂ (reformado oxidativo con vapor, OSR) tiene las ventajas de disminuir el requerimiento energético del reformado y atenuar la deposición de coque, por la combustión parcial de componentes del medio de reacción y de precursores del coque. La estequiometría del OSR es una combinación de las correspondientes a la oxidación parcial y SR [4]:



Con la alimentación de O₂ adecuada, el reformado auto-térmico (ATR), evita el aporte externo de energía.

Uno de los principales retos del OSR del bio-oil es la preparación de catalizadores estables, para lo que se dispone de la experiencia en el reformado con vapor y seco de otras alimentaciones. Así, para atenuar la desactivación de los catalizadores de Ni/Al₂O₃ se han modificado sus propiedades superficiales con óxidos y promotores metálicos que aumentan la dispersión del Ni y atenúan la deposición de coque [5]. Los catalizadores de espinela NiAl₂O₄ muestran una mayor resistencia a la sinterización y deposición de coque que los catalizadores soportados de Ni/Al₂O₃ en el reformado seco de CH₄, debido a la fuerte interacción de los centros de Ni con el soporte [6].

El objetivo de este trabajo ha sido determinar las causas de la desactivación en el OSR de bio-oil, y comparar la estabilidad de dos catalizadores de Ni con estructura tipo espinela NiAl₂O₄, preparados a partir de diferentes precursores y mediante diferentes métodos de síntesis (impregnación y co-precipitación). Para ello, se ha relacionado la evolución de los índices de reacción (conversión de los oxigenados y rendimientos de H₂, CO₂, CO, CH₄ e hidrocarburos) durante la reacción, con la evolución de las propiedades de los catalizadores y del contenido y naturaleza del coque depositado. Esto ha permitido determinar las causas de la desactivación, y su importancia relativa en el comportamiento cinético de los dos catalizadores.

2. Experimental

El catalizador soportado de Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ (denominado 10NiLaAl) se ha preparado con 10 % en masa de Ni y 9 % de La, mediante impregnación a humedad incipiente [7]. El catalizador másico (denominado CP33) se ha preparado con un 33 % en masa de Ni mediante co-precipitación [8]. Ambos catalizadores se han calcinado a 850 °C, para obtener la espinela NiAl₂O₄ [7].

Los catalizadores frescos y en diferentes estados de desactivación se han caracterizado mediante: adsorción-desorción de N₂ (*AutoChem II 2920 Micromeritics*) para analizar la estructura porosa; espectroscopía de difracción de rayos X (XRD, *Bruker D8 Advance*) para analizar las especies metálicas, y estimar el tamaño medio de partícula metálica; microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Philips SuperTwin CM200*) para analizar la estructura del coque, y estimar la distribución de tamaño de partícula de Ni. El contenido, naturaleza y ubicación del coque se ha determinado mediante oxidación a temperatura programada (TPO) con una termobalanza *TGA Q5000 IR-TA Instrument*, conectada en línea a un espectrómetro de masas (*Thermostar Balzers Instrument*) para seguimiento de la señal de CO₂.

El bio-oil, obtenido por pirólisis rápida de serrín de pino (suministrado por *BTG Bioliquids BV*, Holanda), tiene 26 % en masa de agua (determinado mediante valoración Karl-Fischer), una densidad de 1,105 g ml⁻¹, y su fórmula empírica (determinada por análisis elemental) es C_{4,6}H_{6,2}O_{2,4}.

Las reacciones se han realizado en un equipo automatizado *MicroActivity Reference de PID Eng&Tech* que consiste en dos unidades en serie [3]: 1) etapa térmica, para deposición controlada de la *lignina pirolítica* (sólido carbonoso formado por repolimerización de algunos oxigenados del bio-oil durante su volatilización); 2) etapa de reformado,

consistente en un reactor de lecho fluidizado, con el catalizador diluido en sólido inerte (CSi), con relación másica inerte/catalizador > 8/1, para asegurar la correcta fluidización. En la etapa térmica (a 500 °C) se deposita alrededor del 11 % en masa de los oxigenados del bio-oil, de manera que la composición de la corriente de oxigenados que accede al reactor de reformado (sin considerar el H₂O) es C_{3,8}H_{7,7}O_{2,9}. Antes de cada reacción, el catalizador se reduce *in situ* en corriente de H₂-N₂ (10 vol. % de H₂) a 850 °C durante 4 h, formándose Ni⁰/La₂O₃-Al₂O₃ o Ni⁰/Al₂O₃ en los catalizadores 10NiLaAl y CP33, respectivamente.

Los productos de reacción se analizan en un *MicroGC 490 de Agilent*, equipado con 4 canales analíticos: tamiz molecular MS5 para cuantificar H₂, N₂, O₂, CH₄ y CO; Plot Q para determinar CO₂, H₂O e hidrocarburos C₂-C₄; CPSIL para hidrocarburos C₅-C₁₁ (no detectados en este estudio) y Stabilwax para los oxigenados.

Las condiciones de operación, seleccionadas en base a estudios previos, han sido: 700 °C; presión atmosférica; relaciones molares vapor/carbono (S/C) de 6, y oxígeno/carbono (O/C) de 0,34; tiempo espacial de 0,75 y 0,15 g_{catalizador}·h(g_{bio-oil})⁻¹, para los catalizadores 10NiLaAl y CP33, respectivamente (establecido en base a la mayor actividad del segundo). El O₂ se alimenta a la entrada del reactor de reformado para evitar la oxidación de la alimentación durante la primera etapa, lo que maximiza el rendimiento de H₂ en el sistema de reacción de dos etapas [9].

El comportamiento cinético se ha cuantificado con los siguientes índices: conversión de los oxigenados del bio-oil (X_{bio-oil}), y rendimientos de H₂ (R_{H2}) y productos carbonados (R_i, i= CO₂, CO, CH₄ e hidrocarburos ligeros, HC), definidos con las siguientes expresiones:

$$X_{\text{bio-oil}} = \frac{F_e - F_s}{F_e} \quad (3)$$

$$R_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2}}{F_{\text{H}_2}^0} \quad (4)$$

$$R_i = \frac{F_i}{F_e} \quad (5)$$

donde F_e y F_s son los caudales molares de oxigenados en las corrientes de entrada y salida del reactor, respectivamente (en unidades de C contenido); F_{H2} es el caudal molar de H₂ en la corriente de productos y F_{H2}⁰ es el caudal molar máximo estequiométrico correspondiente a la Ecuación 1 (2,25 F_e, dada la composición de la corriente que entra al reactor); F_i es el caudal molar

de cada compuesto.

3. Resultados y discusión

3.1 Desactivación de los catalizadores

En la Figura 1 se muestra la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados del bio-oil y de los rendimientos de productos. Cada gráfica corresponde a un catalizador. Con ambos catalizadores se obtiene a tiempo cero conversión completa y la distribución de productos es prácticamente igual, siendo muy elevados los rendimientos de H₂ (0,79) y CO₂ (0,9), bajo el rendimiento de CO (≈ 0,1) e insignificantes los de CH₄ e HCs.

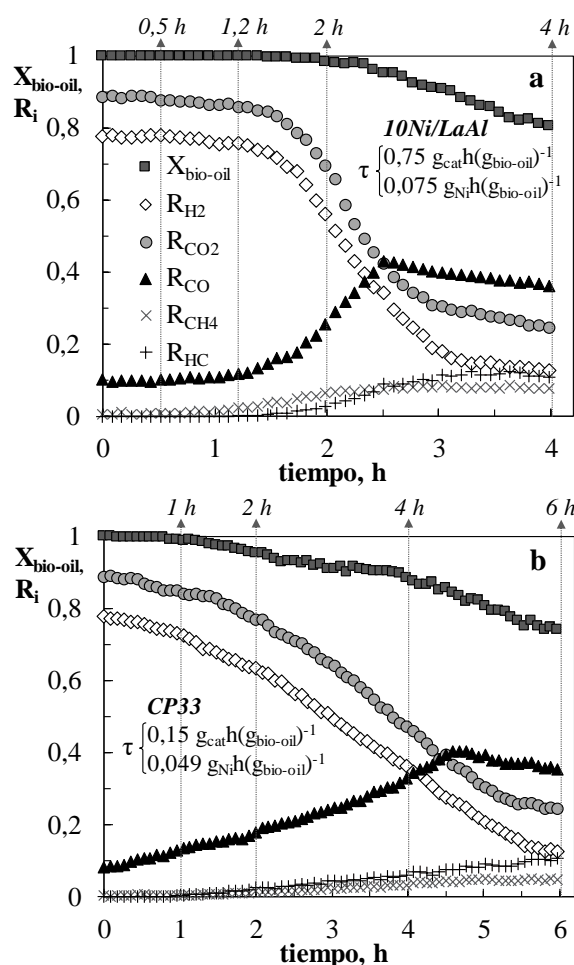


Figura 1. Evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados y rendimiento de productos en el OSR de bio-oil con catalizador soportado 10NiLaAl (a) y másico CP33 (b). Condiciones: 700 °C, S/C = 6, O/C = 0,34.

Sin embargo, se observan diferencias en la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados y de los rendimientos de productos para ambos catalizadores. El catalizador 10NiLaAl (Figura 1a) está en exceso en las condiciones de reacción y en consecuencia su desactivación no se pone de manifiesto en un cambio de los índices de reacción, que se mantienen constantes durante 0,5

h. Después de ese tiempo, la desactivación afecta selectivamente a las reacciones de gas de agua (WGS) y de reformado de CH_4 (disminuyendo ligeramente los rendimientos de H_2 y CO_2 y aumentando los de CO y CH_4). A partir de 2 h la desactivación afecta también al reformado de HCs (aumentando su rendimiento) y de oxigenados (disminuyendo la conversión). Tras 3 h de reacción el catalizador está muy desactivado, se ralentiza la velocidad de desactivación, y los índices de reacción tienden lentamente a los valores obtenidos mediante rutas térmicas (en ausencia de catalizador).

Con el catalizador másico CP33 (Figura 1b) no se aprecia un periodo inicial estable (debido al menor el tiempo espacial), y desde el comienzo de la reacción disminuyen progresivamente los rendimientos de H_2 y CO_2 y aumenta el de CO . Así, todos los índices de reacción evolucionan con el tiempo, como consecuencia de la desactivación, pero ésta es más lenta que la observada con el catalizador 10NiLaAl (Figura 1a).

En vista de los resultados de la Figura 1, se han seleccionado los siguientes tiempos de reacción para obtener las muestras de catalizador desactivado a analizar:

- Catalizador soportado 10NiLaAl: 0,5 h (sin pérdida de actividad apreciable); 1,2 h (desactivación incipiente); 2 h (desactivación intermedia, y máxima velocidad de variación de los rendimientos de H_2 , CO_2 y CO); 4 h (catalizador desactivado).
- Catalizador másico CP33: 1, 2 y 4 h (correspondientes a estados progresivos de desactivación); 6 h (catalizador desactivado).

Para obtener las muestras correspondientes, se han llevado a cabo reacciones con cada tiempo seleccionado. Los catalizadores utilizados se han caracterizado (técnicas descritas en la Sección 2).

3.2. Evolución de las propiedades de los catalizadores en su desactivación

En la Figura 2 se muestran los perfiles TPO del coque depositado a diferentes tiempos sobre los catalizadores 10NiLaAl (Figura 2a) y CP33 (Figura 2b), indicando los valores de contenido total de coque. Se pueden distinguir hasta 3 picos en ambos catalizadores: dos picos en el intervalo de combustión del coque encapsulante o coque I (temperaturas inferiores a 500°C , porque la combustión es catalizada) y un tercer pico, a alta temperatura (coque II). El coque I, de naturaleza amorfa, se ubica sobre el metal, encapsulándolo, por lo que tiene gran capacidad de desactivación, mientras que el coque II, estructurado, se localiza

sobre el soporte y por tanto tiene menor capacidad desactivante [10,11].

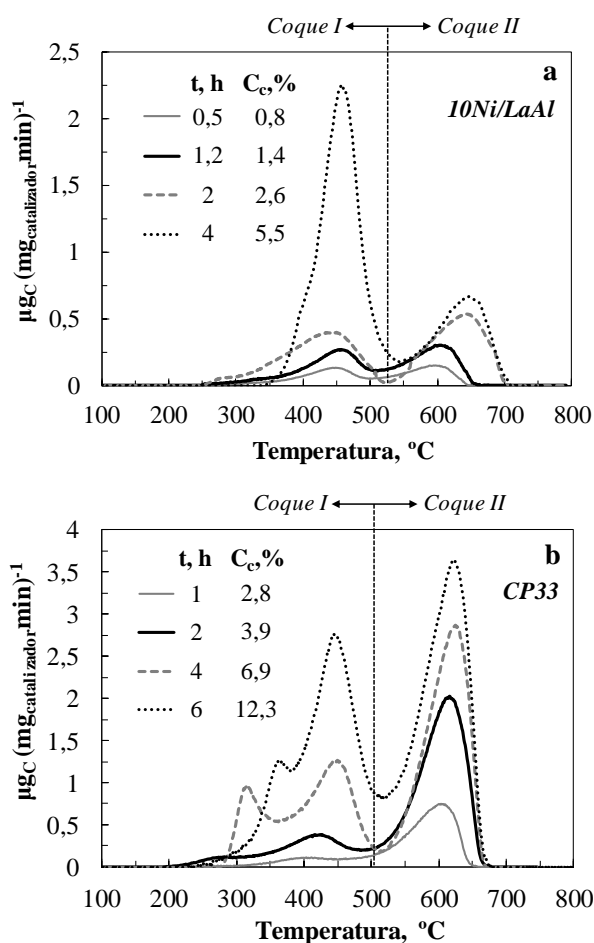


Figura 2. Perfiles TPO y contenido total de coque de los catalizadores soportado 10NiLaAl (a) y másico CP33 (b) desactivados a diferente tiempo de reacción. 700°C , S/C = 6, O/C = 0,34.

Comparando los resultados en la Figura 2 para los dos catalizadores, se observa que el contenido de coque depositado en el catalizador 10NiLaAl es menor que en el catalizador CP33, a lo que puede contribuir la presencia de La_2O_3 en el primero, que promueve la gasificación del coque [12]. Además, destaca que la dinámica de evolución de los dos tipos de coque es diferente en los dos catalizadores (en particular después de 2 h), de forma que en 4 h se ha desarrollado un elevado contenido de coque I (encapsulante) en el catalizador 10NiLaAl, con un bajo contenido de coque II (sobre el soporte) (Figura 2a), mientras que en el mismo tiempo (4 h) la fracción mayoritaria en el catalizador CP33 es la de coque II (Figura 2b). Cuando el catalizador CP33 está completamente desactivado (6 h), al igual que con 10NiLaAl, también es mayoritario el coque I, lo que es acorde con su responsabilidad directa en la desactivación.

Además de la diferente ubicación de las fracciones de coque respecto a los cristales de Ni,

la naturaleza del coque también contribuye a las diferencias en los perfiles TPO. La diferente estructura del coque en ambos catalizadores se ha corroborado mediante imágenes TEM (Figura 3). En las imágenes del 10NiLaAl utilizado 4 h (Figura 3a) se observa la presencia de filamentos de carbono con partículas de Ni en sus extremos, debido al mecanismo de formación de este tipo de coque [13]. Sin embargo, no se identifican estos filamentos de carbono en las imágenes del catalizador CP33 utilizado 6 h (Figura 3b, en el que el coque es amorfo y está depositado sobre el Ni y en el soporte de Al_2O_3).

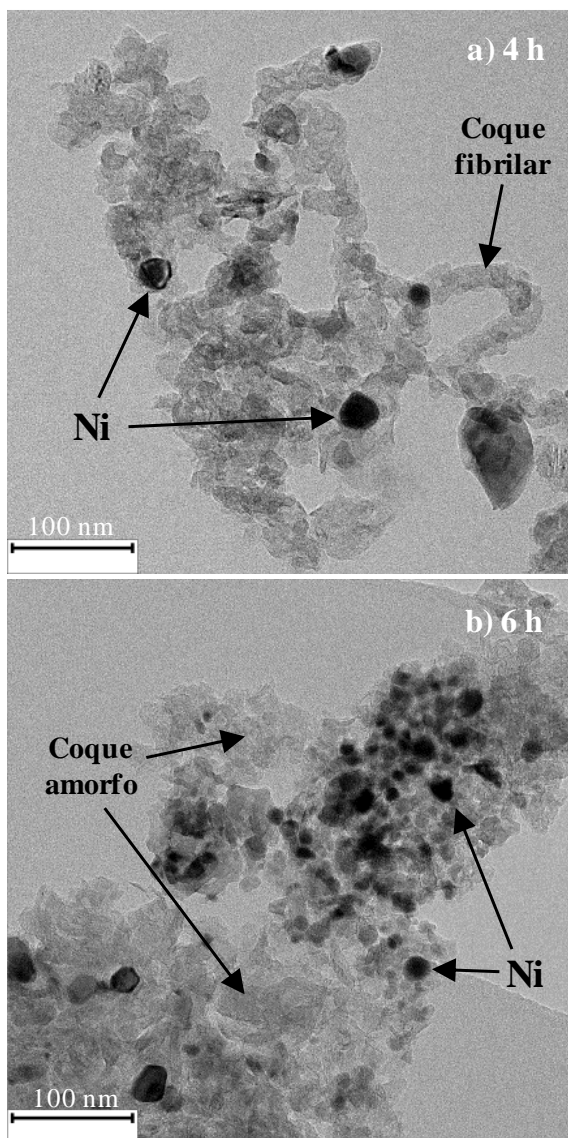


Figura 3. Imágenes TEM de los catalizadores soportado 10NiLaAl (a) y másico CP33 (b) desactivados.

Además, los resultados de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores desactivados (resultados no mostrados) no muestran cambios significativos en la estructura porosa, con solo una ligera disminución de la superficie BET y del volumen de poros en los

catalizadores muy desactivados. Por lo tanto, puede concluirse que el bloqueo de los centros de Ni por coque encapsulante tiene mucha mayor responsabilidad en la desactivación que el bloqueo de los poros. Igualmente, la ausencia de especies de Ni oxidadas en los difractogramas XRD de todos los catalizadores desactivados (no mostrados) permite excluir la oxidación del Ni como causa de la desactivación.

Para evaluar la importancia de la sinterización, se ha determinado la evolución con el tiempo de reacción del tamaño de partícula de Ni^0 , a partir de los análisis de XRD y TEM de las muestras de catalizador en diferentes estados de desactivación (Tabla 1). Los resultados ponen de manifiesto una importante sinterización del Ni en ambos catalizadores, que puede atribuirse a la elevada temperatura de reacción ($700\text{ }^\circ\text{C}$) en un medio con elevado contenido de vapor de agua. La sinterización es más lenta en el catalizador másico CP33 (aumento del tamaño de partícula del 45 % frente al 72 % para el 10NiLaAl), debido a la mayor dispersión y menor tamaño inicial de las partículas metálicas, lo que atenúa su aglomeración. También es diferente la evolución de la velocidad de sinterización de ambos catalizadores, muy rápida al inicio de la reacción en el 10NiLaAl para disminuir a medida que las partículas están agrupadas, y con una dinámica más lineal y progresiva con el tiempo en el CP33.

Tabla 1. Evolución con el tiempo de reacción del tamaño medio de cristal de Ni^0 (en nm) determinados mediante XRD y TEM, para los dos catalizadores.

| 10NiLaAl | | | CP33 | | |
|----------|------|------|------|------|------|
| t, h | XRD | TEM | t, h | XRD | TEM |
| 0 | 21,0 | 18,9 | 0 | 11,7 | 10,8 |
| 0,5 | 27,2 | 30,8 | 1 | 13,8 | 14,5 |
| 1,2 | 29,0 | 31,9 | 2 | 14,5 | 15,7 |
| 2 | 29,3 | 32,4 | 4 | 15,1 | 17,0 |
| 4 | 29,6 | 33,5 | 6 | 16,0 | 17,7 |

3.3. Discusión

La deposición del coque encapsulante de los centros de Ni (coque I) y la migración y aglomeración de estos centros son las causas de la desactivación de los dos catalizadores, siendo la dinámica y la importancia relativa de ambas causas diferente para los dos catalizadores. Así, en el catalizador 10NiLaAl la sinterización es muy rápida al inicio de la reacción, siendo responsable de la rápida desactivación inicial. Esta sinterización favorece la deposición de coque

encapsulante, que contribuye a la desactivación completa del catalizador y que entonces es mayoritaria (Figura 2a).

La sinterización del Ni en el catalizador CP33 es más lenta y progresa con una velocidad constante, siendo también la principal responsable de la desactivación al inicio de la reacción, dado que la fracción mayoritaria de coque inicialmente es coque II, ubicado en el soporte y con menor incidencia en la desactivación. Posteriormente, el coque encapsulante (coque I), cuya deposición es favorecida por la sinterización, pasa a contribuir a la desactivación, aunque en menor medida que en el catalizador 10NiLaAl, debido a la mayor dispersión de las partículas metálicas en el catalizador másico CP33 y mayor interacción con el soporte, lo que dificulta su encapsulamiento.

Además, comparando la evolución con el tiempo del contenido de cada fracción del coque (Figura 2) con la evolución de la concentración del medio de reacción, se pueden identificar los posibles orígenes y mecanismos de formación de estas fracciones. En el catalizador 10NiLaAl el contenido de coque I aumenta en paralelo a la concentración de oxigenados no convertidos, lo que evidencia que éstos son los precursores de su formación, en concordancia con estudios previos [10]. El contenido de coque II en este catalizador, que es de naturaleza fibrilar, aumenta en paralelo al rendimiento de CH₄ e HCs, pero sin relación con el rendimiento de CO, lo que evidencia su formación por descomposición de CH₄ e HCs, pero no a partir de CO (por reacción de Boudouard) en las condiciones estudiadas.

En el catalizador CP33, se observa una coincidencia en el tiempo entre el aumento de la concentración de los coques I y II y el aumento de la concentración de oxigenados, que por tanto pueden considerarse precursores de los dos tipos de coque. Al inicio de la reacción el coque se ubica preferentemente en el soporte (coque II), y crece migrando hacia el metal. Cabe interpretar que después de 2 h contribuya a la formación de coque II la descomposición de CH₄ e HCs, cuando su concentración es significativa.

4. Conclusiones

Los catalizadores de espinela NiAl₂O₄, tanto soportado (10NiLaAl) como másico (CP33), no sufren cambios apreciables en su estructura porosa ni oxidación del Ni⁰ en las condiciones de OSR de bio-oil utilizadas en este estudio (700 °C), siendo las únicas causas de su desactivación la sinterización de Ni y la deposición de coque de naturaleza encapsulante, depositado sobre el metal. Esta deposición es favorecida por la sinterización y

los precursores son los oxigenados no convertidos.

El catalizador másico se desactiva más lentamente, debido a que la sinterización es más lenta (sobre todo al inicio de la reacción), y a que su estructura desfavorece la formación de coque encapsulante, debido al menor tamaño y mayor dispersión de las partículas de Ni⁰ respecto al catalizador soportado.

5. Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con financiación del Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno Español y fondos FEDER (Proyecto CTQ2015-68883 y beca pre-doctoral de A. Arandia).

6. Referencias

- [1] P. Nikolaidis, A. Poullikkas. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67 (2017) 597.
- [2] W. Nabgan, T.A.T. Abdullah, R. Mat, B. Nabgan, Y. Gambo, M. Ibrahim, A. Ahmad, A.A. Jalil, S. Triwahyono, I. Saeh. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79 (2017) 347.
- [3] A. Remiro, B. Valle, A.T. Aguayo, J. Bilbao, A.G. Gayubo. *Energy Fuels* 27 (2013) 7549.
- [4] V. Paasikallio, A. Azhari, J. Kihlman, P. Simell, J. Lehtonen. *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 12088.
- [5] Li, D., Li, X., Gong, J. Catalytic reforming of oxygenates: State of the art and future prospects. *Chemical Reviews* 116 (2016) 11529.
- [6] L. Zhou, L. Li, N. Wei, J. Li, J.M. Basset. *ChemCatChem* 7 (2015) 2508.
- [7] B. Valle, B. Aramburu, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo. *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 402.
- [8] C. Jiménez-González, Z. Boukha, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca. *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 5281.
- [9] A. Arandia, A. Remiro, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo. *Chemical Engineering Transactions* 57 (2017) 217.
- [10] A. Ochoa, B. Aramburu, B. Valle, D.E. Resasco, J. Bilbao, A.G. Gayubo, P. Castaño. *Green Chemistry* 19 (2017) 4315.
- [11] B. Valle, B. Aramburu, M. Olazar, J. Bilbao, A.G. Gayubo. *Fuel* 216 (2018) 463.
- [12] B. Valle, A. Remiro, A.T. Aguayo, J. Bilbao, A.G. Gayubo. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 1307.
- [13] C. Montero, A. Ochoa, P. Castaño, J. Bilbao, A.G. Gayubo. *Journal of Catalysis* 331 (2015) 181.

INTERCAMBIO ISOTÓPICO DE $^{18}\text{O}_2$ Y C^{18}O_2 SOBRE CATALIZADORES Pt/CePO₄: IMPLICACIONES MECANÍSTICAS EN LAS REACCIONES DE WGS/R-WGS

S. Navarro-Jaén^{a*}, N. Bion^b, M.A. Centeno^a, O.H. Laguna^a, J.A. Odriozola^a

^a Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Avda. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España

^b CNRS UMR 7285, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), University of Poitiers, 4 rue Michel Brunet, 86022 Poitiers Cedex, France

*E-mail: snavarro3@us.es

Resumen

El presente trabajo aborda el estudio de catalizadores de Pt soportados en CePO₄ mediante las técnicas de intercambio isotópico con $^{18}\text{O}_2$ y C^{18}O_2 . Los resultados muestran que el intercambio con $^{18}\text{O}_2$ es despreciable tanto en los soportes como en los catalizadores con Pt, excluyendo la intervención del oxígeno de los soportes y la formación de vacantes de oxígeno asociadas al mecanismo *redox* en la reacción WGS. Este resultado concuerda con la presencia únicamente de Ce³⁺ en todos los sólidos, que evidencia la no intervención del par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺ en el mecanismo de reacción. En cambio, el intercambio de C^{18}O_2 se da a gran velocidad en todos los sólidos evaluados, sugiriendo que tiene lugar la formación de intermedios de reacción tales como formatos o carbonatos como resultado de la interacción de la molécula de CO con los grupos hidroxilo de los soportes, lo cual concuerda con el mecanismo *asociativo* descrito para la reacción de WGS. Las diferencias en el número de oxígenos intercambiados entre los soportes evaluados parece estar relacionada con las diferencias en la población de grupos hidroxilo en cada uno de ellos, mientras que la presencia de Pt parece no tener una influencia importante en la magnitud del intercambio.

Palabras clave: Intercambio isotópico de $^{18}\text{O}_2$ y C^{18}O_2 , WGS, RWGS, reciclado de CO₂, catalizadores de Pt/CePO₄.

Abstract

The aim of the present work is the study of a series of catalytic systems based on CePO₄ using $^{18}\text{O}_2$ and C^{18}O_2 isotopic exchange techniques. The obtained results show that the $^{18}\text{O}_2$ exchange is not significant both in supports and Pt catalysts, excluding the participation of the oxygen contained in the support and the oxygen vacancies associated to the *redox* mechanism in the WGS reaction. This result is in concordance with the presence of Ce³⁺ on the studied solids, demonstrating that the redox pair Ce³⁺/Ce⁴⁺ is not involved in the reaction mechanism. However, the C^{18}O_2 exchange takes place rapidly in the studied solids, which indicates that the formation of reaction intermediates as formates or carbonates is taking place as a result of the interaction with the hydroxyl groups of the supports, in good agreement with the description of the *associative* mechanism of the WGS reaction. The differences on the number of exchanged atoms in every solid seem to be related to the hydroxyl groups population on them, whereas the presence of Pt is not influencing the magnitude of the exchange.

Keywords: $^{18}\text{O}_2$ and C^{18}O_2 isotopic exchange, WGS, RWGS, CO₂ recycling, Pt/CePO₄ catalysts.

1. Introducción

Los fenómenos de movilidad superficial han demostrado jugar un papel crucial en catálisis heterogénea en procesos como el reformado húmedo de hidrocarburos aromáticos, el almacenamiento de oxígeno en catalizadores de tres vías o ciertas reacciones de oxidación selectiva [1]. En este sentido, las técnicas de intercambio isotópico usando D, ^{14}N , ^{18}O ó ^{13}C proponen soluciones eficaces para caracterizar el comportamiento de los catalizadores en cuanto a la movilidad y reactividad de los átomos del sólido, así como a la elucidación de mecanismos de reacción. Particularmente, el intercambio isotópico con $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ y $\text{C}^{18}\text{O}_2/\text{C}^{16}\text{O}_2$ resulta de gran utilidad en reacciones que implican movilidad de especies reactivas que contienen oxígeno. Las diferencias en la velocidad de intercambio de oxígeno en función de la molécula marcada utilizada son atribuidas a una diferencia de mecanismo: en el caso del O_2 , un mecanismo disociativo en el que la etapa limitante es la disociación del oxígeno de la molécula O_2 , y en el caso del CO_2 , un mecanismo asociativo vía formación y descomposición de especies intermedias tales como formiatos, carbonilos o carbonatos en la superficie del sólido [2].

Particularmente, este tipo de intercambio resulta de gran interés en el estudio de la reacción de desplazamiento de gas de agua o su inversa (WGS o R-WGS), en la que la presencia de vacantes de oxígeno en el soporte ha demostrado jugar un papel crucial, y que obedece a un mecanismo de reacción en el cual los procesos de difusión superficial constituyen pasos determinantes de la velocidad [1]. De manera general, es aceptado que esta reacción puede transcurrir a través de dos mecanismos: el mecanismo *redox* y el mecanismo *asociativo*. Ambos mecanismos son bifuncionales, implicando la participación de las partículas metálicas y del soporte como sitios activos. En el mecanismo *redox*, el CO adsorbido en las especies metálicas reacciona con un átomo de oxígeno del soporte para producir CO_2 y, en consecuencia, la molécula de agua se sitúa en la vacante de oxígeno generada. En el mecanismo *asociativo*, se han descrito distintas rutas de reacción que implican la formación de especies intermedias tales como formiatos, carbonatos o carbonil/ carboxilatos [3]. No obstante, el mecanismo por el cual transcurre esta reacción es aún objeto de debate [4].

Entre los catalizadores empleados, aquéllos constituidos por partículas de Pt soportadas sobre óxidos han sido ampliamente estudiados debido a su excelente comportamiento catalítico en las reacciones de WGS/R-WGS [5]. Sin embargo, los

soportes tipo fosfato, que han mostrado ser interesantes para este tipo de reacciones [6], no han sido estudiados en profundidad. Particularmente el CePO_4 resulta ser un compuesto de interés para su uso en WGS considerando su alta estabilidad química y térmica, así como su uso previo como conductor protónico en celdas de combustible. Esta conducción protónica podría estar asociada a una predisposición de la estructura que quizá pueda influir en la difusión y disociación de la molécula de agua, de gran importancia en la reacción de WGS. A ello se añade la posible influencia del par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ y la consecuente formación de vacantes [3]. Adicionalmente, el CePO_4 presenta dos posibles fases cristalinas: la fase hexagonal o *rhabdophane* y la fase monoclinica o *monazita*, que se diferencian en el ordenamiento atómico y el grado de hidratación del sólido y, en consecuencia, en la población de grupos hidroxilo superficiales que podrían intervenir durante las reacciones de WGS/R-WGS e igualmente influenciar el mecanismo y magnitud del intercambio isotópico en estos sólidos.

De acuerdo con el panorama descrito anteriormente, en el presente trabajo se propone el estudio de la movilidad superficial de oxígeno en ambas fases del CePO_4 , así como de los catalizadores de Pt soportados, haciendo uso de las técnicas de intercambio isotópico $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ y $\text{C}^{18}\text{O}_2/\text{C}^{16}\text{O}_2$, con el fin de elucidar el mecanismo de reacción en las reacciones de WGS/R-WGS.

2. Experimental

2.1. Preparación de los soportes y catalizadores

Los reactivos utilizados para la síntesis fueron H_3PO_4 85% (Panreac), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), NH_3 30% (Panreac), citrato sódico dihidrato (Sigma) y una solución de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ al 9.25% (p/p) en metal (Johnson Matthey). La síntesis de CePO_4 se llevó a cabo por medio de un procedimiento hidrotermal previamente descrito [7]. En primer lugar, se añadieron 50 mL de disoluciones acuosas equimolares de H_3PO_4 y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que se mantuvieron a 40°C bajo agitación magnética. Tras ello, se adicionaron 50 mL de una disolución acuosa de citrato sódico dihidrato, y el pH se ajustó a 10 por medio de la adición de NH_3 30%. La disolución resultante se mantuvo a 40°C durante 8 horas bajo agitación y fue posteriormente transferida a un reactor hidrotermal, donde se envejeció a 100°C durante 8 horas. El sólido obtenido fue filtrado, lavado abundantemente con agua destilada y finalmente secado a 100°C durante toda la noche. El material

obtenido (CeP) se dividió en dos fracciones que fueron calcinadas a 400 y 600°C respectivamente, dando lugar a los soportes denominados CeP400 y CeP600.

Los catalizadores al 2% (p/p) en Pt fueron preparados por impregnación húmeda. Los soportes se añadieron a una disolución acuosa 0.053 M del precursor metálico. La mezcla se mantuvo bajo agitación durante 24 horas y el sólido fue posteriormente secado a 60°C. Por último, los sólidos obtenidos fueron calcinados a 350°C en aire, obteniéndose los catalizadores denominados Pt/CeP400 y Pt/CeP600.

2.2. Caracterización de los soportes y catalizadores

El análisis de muestras por difracción de Rayos X se realizó haciendo uso de un difractor Panalytical X'PERT PRO con ánodo de Cu (45 kV y 40 mA) en modo de trabajo continuo desde 10 a 90 °2 θ , empleando un paso de 0.05° y un tiempo de paso de 300 s.

Los estudios por XPS de los sólidos se llevaron a cabo utilizando un instrumento Phoibos HSA3500 150 R6 MCD-9 con una fuente de radiación con ánodo AlK α (1486.6 eV) trabajando a 250 W. La presión de trabajo utilizada fue 5x10⁻⁹ mbar. Los espectros fueron referidos a la señal del C 1s a 284.6 eV, correspondiente al carbón residual.

2.3. Experimentos de intercambio isotópico

Para las experiencias de intercambio isotópico X*/X (X=O₂, CO₂) un reactor de cuarzo en U fue situado en un sistema de recirculación cerrado conectado de un lado a un espectrómetro de masas, asegurando el análisis continuo de la fase gaseosa en función del tiempo, y del otro, a una bomba de vacío. Una bomba de recirculación eliminó las limitaciones debidas a la difusión de la fase gaseosa.

En ambos tipos de experiencias, 20 mg del sólido fueron introducidos en el reactor y sometidos a un proceso de activación a 400 y 600 °C para los soportes CeP400 y CeP600 respectivamente, bajo flujo de ¹⁶O₂ a una velocidad de 50 mL min⁻¹ a presión atmosférica. Para los catalizadores de Pt, la activación tuvo lugar a 350 °C bajo un flujo de H₂ a una velocidad de 50 mL min⁻¹, con el fin de asegurar la reducción de las especies metálicas.

Tras esto, la temperatura fue bajada y el gas de activación evacuado, para posteriormente cargar la molécula isotópica en el sistema. Para los estudios de heterointercambio, 65 mbar de ¹⁸O₂ ó C¹⁸O₂ fueron introducidos en el sistema. Se llevaron a cabo dos tipos de experiencias:

-Intercambio isotópico en temperatura programada, donde la temperatura fue aumentada progresivamente a lo largo del experimento a una velocidad de 2 °C min⁻¹.

- Intercambio isotópico en régimen isoterma, donde la temperatura se mantuvo constante a lo largo del análisis.

Durante la reacción de intercambio ¹⁸O₂/¹⁶O₂ se registraron las masas m/z 32 (¹⁶O₂), 34 (¹⁶O¹⁸O) y 36 (¹⁸O₂), mientras que para los experimentos de intercambio isotópico C¹⁸O₂/C¹⁶O₂ se registraron las masas m/z 44 (C¹⁸O₂), 46 (C¹⁶O¹⁸O) y 48 (C¹⁸O) con el fin de seguir la distribución de isotómeros formados durante el transcurso de la reacción. En ambos procesos se comprobó la ausencia de aire y CO₂ al inicio de las experiencias.

Las fracciones atómicas de X*X en la fase gas (α_g), la velocidad de intercambio (R_e), y el número de O intercambiados (N_e) fueron calculados según:

$$\alpha_g = \frac{\frac{1}{2}P_{X^*X} + P_{X^*_2}}{P_{X^*_2} + P_{X^*X} + P_{X_2}} \quad (1)$$

Donde P se refiere a las presiones parciales de las especies gaseosas;

$$R_e = -N_g \frac{d\alpha_g}{dt} \quad (2)$$

Donde N_g es el número de átomos *X en fase gas al comienzo de la reacción;

$$N_e = N_g (1 - \alpha_g) \quad (3)$$

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los soportes y catalizadores

La Figura 1 recoge los difractogramas de los soportes calcinados, así como las líneas de difracción principales de los patrones de ambas fases del CePO₄. El patrón de difracción del sólido CeP400 corresponden a la fase *rhabdophane* del CePO₄ (JCPDS-ICDD 01-075-1880), que presenta estructura hexagonal, perteneciendo al grupo espacial P6₂22. Sin embargo, el sólido CeP600 presenta la estructura tipo *monazita* del CePO₄ (JCPDS-ICDD 01-077-0429), con estructura monoclinica y grupo espacial P2₁/n. Esta transformación de fase tras calcinación a 600 °C es irreversible y da lugar a una compactación de la estructura del soporte.

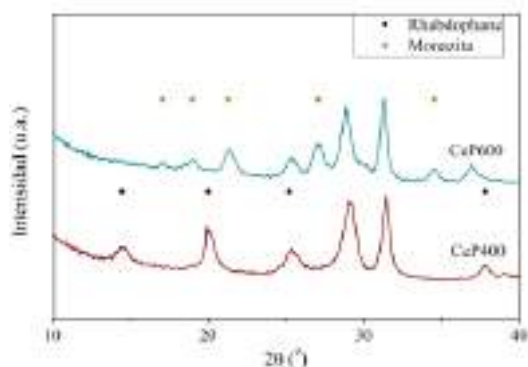


Figura 1. Patrones de difracción de los soportes preparados.

Tras la deposición de Pt y la subsecuente calcinación a 350 °C, la estructura de ambos soportes se mantiene y no se aprecian picos asociados a especies de Pt, indicando el pequeño tamaño de cristalito de las especies metálicas.

La Figura 2 muestra el espectro XPS Ce 3d de los soportes preparados. El espectro de ambos soportes presenta cuatro picos, dos de ellos correspondientes a los niveles Ce 3d_{5/2} y Ce 3d_{3/2} y dos satélites, atribuidos a la existencia de diferentes estados finales. El espaciado entre los picos principales y satélites es de 3.8 eV, similar a los valores reportados previamente en la literatura [8]. En ningún caso se observan picos cercanos a 915 eV, generalmente asignados al ion Ce⁴⁺ en CeO₂ [9]. Por consiguiente, el par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺ comúnmente descrito en la estructura del CeO₂ [10] no se presenta en los sistemas tipo fosfato estudiados.

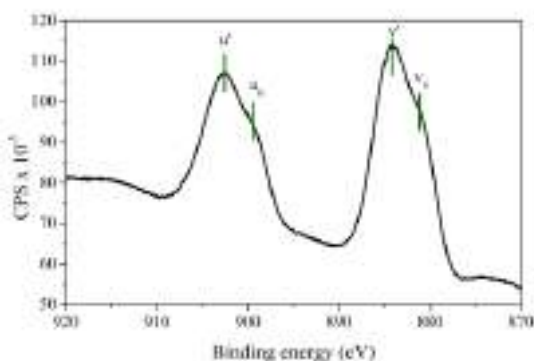


Figura 2. Espectro XPS del nivel Ce 3d en CePO₄.

3.2. Experimentos de intercambio isotópico ¹⁸O₂/¹⁶O₂

La Figura 3 recoge la evolución de la distribución isotópica de O₂ en función de la temperatura para los soportes CeP400 y CeP600. En ambos casos, el intercambio de oxígeno no es significativo en el rango de temperaturas de interés, comprendido entre 200 y 400 °C. No obstante, el sólido CeP600 intercambia a partir de 400 °C para alcanzar un

valor de N_e de 1.5x10²¹ átomos por gramo de soporte a 600 °C, que corresponde a un 15% de los átomos de oxígeno totales del sólido.

Los catalizadores de Pt evaluados mostraron un comportamiento similar. El Pt no permite mejorar la actividad de intercambio, demostrando que el paso limitante sería la incorporación de O en la red del CePO₄ o la movilidad de átomos de O en la red, lo cual concuerda con la ausencia de vacantes de O en la superficie, relacionada con la presencia únicamente de Ce³⁺. De la misma manera, los resultados de intercambio isotópico ¹⁸O₂/¹⁶O₂ en régimen isoterma mostraron que en el rango de temperaturas de interés para la reacción, ni los soportes ni los catalizadores evaluados intercambian O₂. Este resultado permite afirmar que ambas fases del CePO₄ carecen de vacantes de oxígeno en su estructura, de acuerdo con la no existencia del par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺ confirmada por XPS. Por tanto, el mecanismo *redox* propuesto para la reacción RWGS, que implica el concepto de ciclos de oxidación-reducción así como la participación de los átomos de oxígeno del soporte [3], parece no tener gran influencia en este tipo de sólidos.

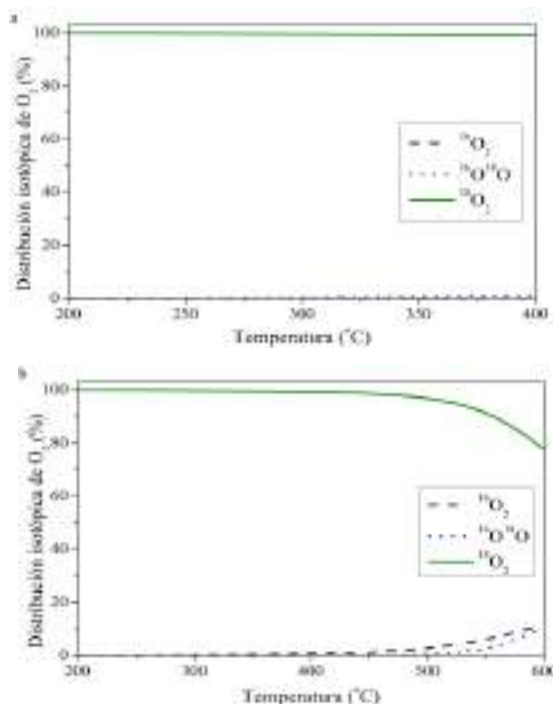
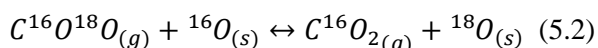
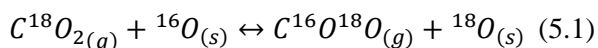


Figura 3. Distribución isotópica de O₂ en función de la temperatura durante la reacción de intercambio isotópico sobre los soportes, a) CeP400, b) CeP600.

3.3. Experimentos de intercambio isotópico C¹⁸O₂/C¹⁶O₂

La Figura 4 muestra la evolución de la distribución isotópica de CO₂ a 300 °C para CeP400 (Fig. 4a) y CeP600 (Fig. 4b).

En ambos soportes se observa que, contrariamente a los resultados obtenidos utilizando O₂, el proceso de intercambio tiene lugar a gran velocidad, dando lugar inicialmente a la formación del isótopo C¹⁶O¹⁸O, seguida por la aparición de C¹⁶O₂. De acuerdo con estos resultados, el mecanismo para el intercambio de C¹⁸O₂ parece proceder en ambos casos a través de dos mecanismos de intercambio simples consecutivos vía transferencia de un solo átomo de oxígeno del sólido en cada etapa. Esto es:



La segunda etapa, que conlleva la formación de C¹⁶O₂ tiene lugar casi instantáneamente a la primera, lo cual demuestra una rápida activación del CO₂ en los soportes y una gran movilidad del oxígeno de la red del sólido. No obstante, aunque la velocidad inicial de intercambio es alta, se requieren largos tiempos para alcanzar el equilibrio.

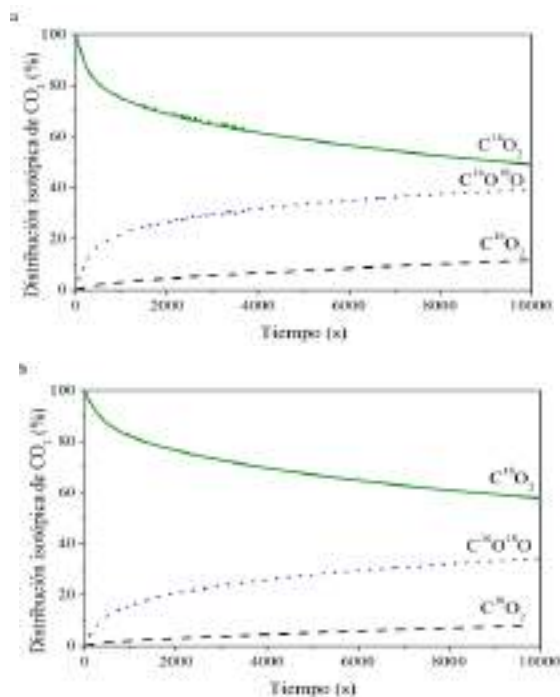


Figura 4. Distribución isotópica de CO₂ en función del tiempo durante la reacción de intercambio isotópico sobre los soportes a 300 °C, a) CeP400, b) CeP600.

La Figura 5 muestra el número de átomos de oxígeno intercambiados (N_e) en función del tiempo en ambos soportes. Los datos de N_e tras 2 horas de reacción y V_e de los soportes se recogen en la Tabla 1. Estos resultados demuestran que la activación de la molécula de CO₂ en la superficie de los soportes estudiados no es un proceso limitante, contrariamente a la activación de O₂. No obstante,

los valores de N_e y V_e son superiores para el sólido CeP400, indicando que la activación del CO₂ en este soporte es más favorable que en el sólido CeP600, probablemente debido a las diferencias en la población de grupos hidroxilo en ambos soportes.

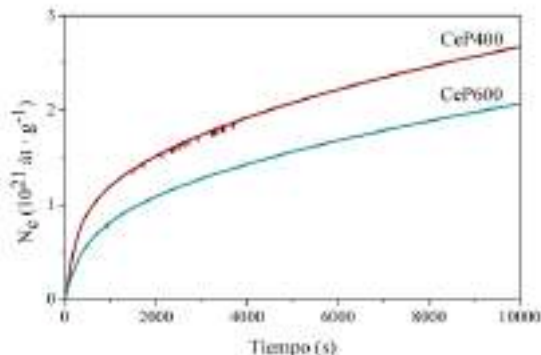


Figura 5. Evolución de N_e con respecto al tiempo para los soportes CeP400 y CeP600.

La Figura 6 recoge las distribuciones isotópicas de CO₂ durante la reacción de intercambio para los catalizadores Pt/CeP400 y Pt/CeP600. Las diferencias entre los catalizadores de Pt y los respectivos soportes son prácticamente insignificantes, lo cual sugiere que el intercambio de C¹⁸O₂ ocurre principalmente en el soporte por medio de un proceso directo [2].

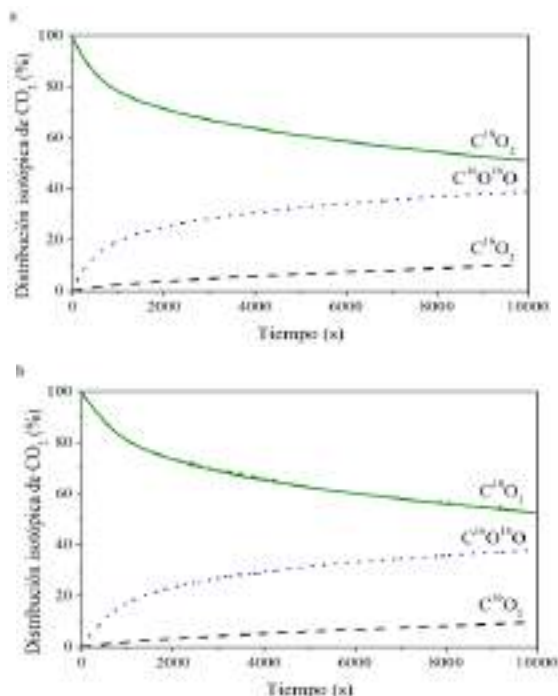


Figura 6. Distribución isotópica de CO₂ en función del tiempo durante la reacción de intercambio isotópico sobre los catalizadores de Pt a 300 °C, a) Pt/CeP400, b) Pt/CeP600.

La Figura 7 muestra la evolución de N_e con respecto al tiempo de los catalizadores Pt/CeP400

y Pt/CeP600 durante la reacción de intercambio isotópico a 300 °C. Se observa que en presencia de Pt, el número de átomos intercambiados se iguala para ambos catalizadores, aunque el catalizador soportado sobre CeP400 muestra un intercambio ligeramente mayor, al igual que se observaba en el caso de los soportes. De acuerdo con estos resultados, el mecanismo de reacción de las reacciones WGS/R-WGS parece proceder en estos sólidos mayoritariamente a través de un mecanismo asociativo, implicando la formación de especies intermedias como formiatos, carbonilos o carbonatos como resultado de la interacción de la molécula de CO con los grupos hidroxilo terminales del CePO₄. Con el fin de estudiar los intermedios de reacción formados, se están llevando a cabo experimentos seguidos por espectroscopía IR.

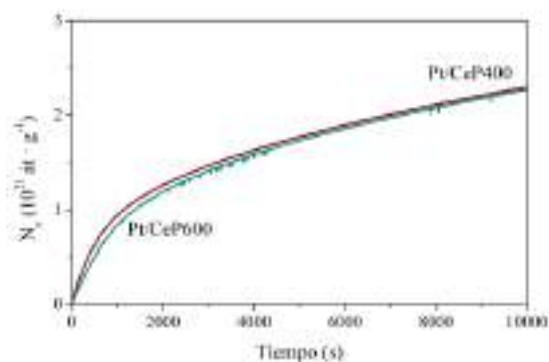


Figura 7. Evolución de N_e con respecto al tiempo para los catalizadores Pt/CeP400 y Pt/CeP600.

Tabla 1. Número de átomos de oxígeno intercambiados (N_e) y velocidades de intercambio de $C^{18}O_2$ los materiales estudiados a 300 °C.

| Muestra | N_e (át·g ⁻¹) | Re (át·g ⁻¹ ·s ⁻¹) |
|-----------|-----------------------------|---|
| CeP400 | 2.7×10^{21} | 4.6×10^{18} |
| CeP600 | 2×10^{21} | 2.7×10^{18} |
| Pt/CeP400 | 2.3×10^{21} | 2.6×10^{18} |
| Pt/CeP600 | 2.3×10^{21} | 2×10^{18} |

4. Conclusiones

En el presente trabajo se presentó el estudio de reacciones de intercambio isotópico $^{18}O_2/^{16}O_2$ y $C^{18}O_2/C^{16}O_2$ sobre sistemas basados en CePO₄ previamente caracterizados, con el fin de elucidar el mecanismo de reacción en los procesos de WGS/R-WGS.

Mientras que los sistemas estudiados no intercambian oxígeno haciendo uso de la molécula marcada $^{18}O_2$, este intercambio es significativo cuando la molécula isotópica utilizada es $C^{18}O_2$. Además, la medida en que estos sistemas intercambian oxígeno parece estar relacionada con las diferencias estructurales entre ellos, principalmente la población de grupos hidroxilo superficiales.

Adicionalmente, la caracterización por XPS demuestra que el estado de oxidación del Ce es 3+ en todos los sistemas. Dado que el intercambio de $^{18}O_2$ no tiene lugar, y los sólidos evaluados no presentan el par Ce^{3+}/Ce^{4+} en su estructura, es posible situar al mecanismo *redox* propuesto para la reacción WGS como minoritario, a la vez que el intercambio con $C^{18}O_2$ parece posicionar al mecanismo *asociativo* como predominante en este tipo de sistemas.

5. Referencias

- [1] D. Duprez, *Catalysis Today*, 112 (2006) 17.
- [2] S. Ojala, N. Bion, S.R. Gomes, R.L. Keiski, D. Duprez, *ChemCatChem*, 2 (2010) 527.
- [3] J. Vecchietti, A. Bonivardi, W. Xu, D. Stacchiola, J.J. Delgado, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 2088.
- [4] Y.A. Daza, J.N. Kuhn, *RSC Advances*, 6 (2016) 49675.
- [5] M. González-Castaño, S. Ivanova, T. Ioannides, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Catalysis Science and Technology*, 7 (2017) 1556.
- [6] D. Miao, A. Goldbach, H. Xu, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 775.
- [7] F. Romero-Sarria, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Applied Catalysis B: Environmental*, 107 (2011) 268.
- [8] J.F. Herbst, J.M. Burkstrand, J.K. Wilkins, *Physical Review B*, 22 (1980) 531.
- [9] J.M. Pemba-Mabiala, M. Lenzi, J. Lenzi, A. Lebugle, *Surface and Interface Analysis*, 15 (1990) 663.
- [10] V.M. Orera, R.I. Merino, F. Peña, *Solid State Ionics*, 72 (1994) 224.

ESTUDIO CINÉTICO DE LA CONVERSIÓN DE TRIOSAS SOBRE CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS DE LEWIS Y DE BRØNSTED

Eduardo A. Pighin, J. Isabel Di Cosimo, Verónica K. Díez*

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE- (UNL-CONICET). Predio CCT CONICET SANTA FE “Dr. Alberto Cassano”, Colectora Ruta Nacional 168, Km 0, Paraje “El Pozo”, (3000) Santa Fe, Argentina.

**E-mail: verodiez@fiq.unl.edu.ar*

Resumen

Se realizó el modelado cinético de la síntesis en fase líquida de lactato de etilo (EL) y de dietilacetal del aldehído pirúvico (PADA) a partir de dihidroxiacetona y etanol sobre catalizadores sólidos ácidos de Brønsted y de Lewis. Se prepararon y caracterizaron sólidos basados en Sn soportado sobre Al_2O_3 (SnAl) con distinto contenido de Sn y una sal césica del ácido tungstofosfórico. También se empleó una resina comercial Amberlyst 35W. Los sólidos Brønsted favorecieron la síntesis de PADA sobre la de EL, alcanzándose rendimientos finales de hasta 93%. Por otro lado, los catalizadores SnAl permitieron obtener selectivamente EL con rendimientos de hasta 68%. El estudio cinético se realizó postulando un modelo pseudohomogéneo que describiera el complejo sistema reaccionante. Este estudio permitió identificar las etapas del esquema de reacción que son promovidas por sitios ácidos de Lewis y las que se favorecen sobre sitios Brønsted. El efecto de la carga de Sn (1-8%) y de la temperatura de reacción (343-373K) sobre la cinética de la reacción también fue investigado empleando los sólidos SnAl. Los valores de las constantes cinéticas asociadas a la formación de EL aumentan con el número de sitios de ácidos de Lewis confirmando que las especies de Sn superficiales están involucradas en las etapas cinéticamente relevantes de reacción.

Palabras clave: lactato de etilo, dietilacetal del aldehído pirúvico, dihidroxiacetona, sólidos ácidos de Lewis y de Brønsted, modelado cinético.

Abstract

The reaction kinetics of the liquid-phase synthesis of ethyl lactate (EL) and pyruvic aldehyde diethylacetal (PADA) from dihydroxyacetone and ethanol was studied on Brønsted and Lewis acid solid catalysts. Sn-based solids supported on Al_2O_3 (SnAl) with different tin content and a cesium salt of the tungstophosphoric acid were prepared and characterized. A commercial resin Amberlyst 35W was also employed. Brønsted solids favored the synthesis of PADA over EL, reaching final yields of up to 93%. On the other hand, SnAl catalysts selectively produced EL with yields of up to 68%. The kinetic study was carried out postulating a pseudohomogeneous model that would describe the complex reaction system. This study allowed identifying the steps of the reaction scheme that are promoted by Lewis acid sites and those favoring by Brønsted sites. The effect of Sn loading (1-8%) and reaction temperature (343-373K) on the kinetics of the reaction was also investigated using SnAl solids. The values of the kinetic constants associated with the formation of EL increase with the number of Lewis acid sites confirming that the surface Sn species are involved in the kinetically relevant reaction steps.

Keywords: ethyl lactate, pyruvic aldehyde diethyl acetal, dihydroxyacetone, Lewis and Brønsted acid solids, kinetic modeling.

1. Introducción

Existe un creciente interés mundial en la obtención de productos químicos a partir de biomasa. Los materiales que contienen celulosa y almidón se pueden convertir en azúcares en las biorrefinerías. Los azúcares a su vez pueden transformarse por fermentación en compuestos plataforma para la obtención de valiosos derivados C3-C6. En particular, la glucosa puede convertirse en compuestos polifuncionales de cadena corta que contienen grupos C=O y OH, como la triosa dihidroxiacetona (DHA). La DHA puede transformarse en oxigenados valiosos como lactato de etilo (EL) y dietil acetal de aldehído pirúvico (PADA), Fig.1. El EL posee alto punto de ebullición, es biodegradable, reciclable y no corrosivo, lo que lo convierte en un excelente solvente verde (industria de plastificantes, herbicidas, fármacos y cosméticos). El PADA se emplea como intermedio en la síntesis de ácido fólico y de un inhibidor de la osteoporosis.

En los últimos años, diferentes trabajos describen reacciones entre triosas y alcoholes de cadena corta sobre catalizadores sólidos ácidos, tales como zeolitas, óxidos mixtos y materiales mesoporosos (MCM-41). Trabajos recientes han demostrado la efectividad de materiales tipo MCM-41 y zeolita BEA, funcionalizados con Sn para la síntesis de lactatos de alquilo. Sin embargo, la utilización de estos sólidos se encuentra limitada por el costo y los largos tiempos de síntesis.

En un trabajo previo, estudiamos la conversión de DHA y etanol sobre catalizadores de Sn soportado sobre Al_2O_3 , los que permitieron obtener rendimientos a EL de $\approx 70\%$ [1]. Se investigó el rol de las especies de Sn en la generación de sitios ácidos superficiales y la participación de dichas especies en las etapas

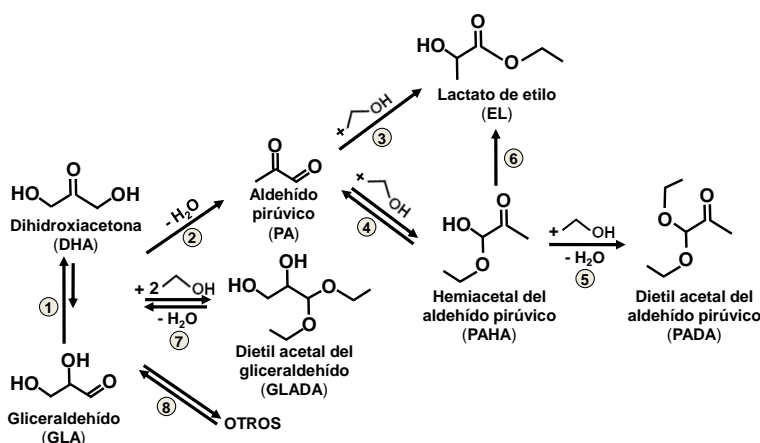


Figura 1. Esquema de reacción para la síntesis de EL y PADA a partir de DHA sobre catalizadores sólidos ácidos.

cinéticamente relevantes de la reacción.

En este trabajo, continuamos investigando la síntesis de EL y PADA pero poniendo énfasis en la cinética de la reacción. Se estudió comparativamente el rendimiento catalítico de sólidos con propiedades ácidas de Brønsted (resina Amberlyst 35W) y de Lewis (ZSnAl). Nos enfocamos en las rutas competitivas que conducen a PADA y EL (Fig. 1) e identificamos las etapas de reacción promovidas por los sitios ácidos de Lewis o Brønsted. Además, empleando los catalizadores de Sn soportado sobre Al_2O_3 se investigó el efecto de la carga de Sn y la temperatura de reacción sobre la cinética de reacción y el rendimiento a lactato de etilo y se postuló un mecanismo pseudohomogéneo que permitió describir adecuadamente el complejo sistema reaccionante. Se calcularon los parámetros cinéticos y se analizó su dependencia con las propiedades ácidas del catalizador.

2. Experimental

Se prepararon catalizadores de Sn soportado sobre Al_2O_3 por impregnación a humedad incipiente usando soluciones acuosas de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Las muestras impregnadas fueron calcinadas en aire a 573K. Los catalizadores se llamaron ZSnAl, siendo Z el contenido de Sn en % en peso ($Z = 1.4, 4.2, 6.9$ y 7.6 %). La sal césica del ácido tungstofosfórico (Cs-HPA), se preparó añadiendo una solución acuosa de Cs_2CO_3 a otra de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPA). El precipitado obtenido se secó y calcinó en N_2 a 573K. También se usó una resina comercial Amberlyst 35W previamente tratada en N_2 a 373K.

Las superficies específicas BET (S_A) fueron medidas por fisisorción de N_2 a 77K. Las propiedades estructurales se determinaron por difracción de rayos X (XRD). La coordinación y tamaño de las especies de Sn se analizaron por espectroscopía UV-Vis-DRS. El número de sitios ácidos (n_a) se midió por desorción a temperatura programada (TPD) de NH_3 adsorbido a 373K. La naturaleza química de los sitios ácidos superficiales se investigó por espectroscopía infrarroja (FTIR) usando piridina (Py) como molécula sonda.

La reacción de conversión de DHA (Aldrich, 97%), con etanol (Merck, 99.8%) se llevó a cabo entre 343-373K y a presión autógena en un reactor discontinuo. Se usó una concentración de DHA de 0.4M. Los productos se analizaron por cromatografía gaseosa. Los principales productos fueron

gliceraldehído (GLA), aldehído pirúvico (PA), lactato de etilo (EL), hemiacetal del aldehído pirúvico (PAHA) y dietilacetal del aldehído pirúvico (PADA).

El estudio cinético se llevó a cabo empleando un modelo pseudohomogéneo de primer orden. El sistema de ecuaciones diferenciales se resolvió numéricamente utilizando el software Microsoft Excel Solver y el método de Euler. Los parámetros cinéticos (k_i) de cada una de las etapas de reacción de la Fig. 1 se estimaron minimizando la suma de los errores al cuadrado (*SSE*) [2] entre los datos experimentales y los del modelo. La discriminación entre modelos se llevó a cabo usando el criterio de selección modelo (*MSC*) [3].

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los catalizadores

El análisis por XRD de las muestras ZSnAl no mostró ninguna fase cristalina de Sn (Tabla 1), sugiriendo que las especies de Sn están bien dispersas sobre la superficie de la alúmina incluso a cargas cercanas a 8% en peso. Por otro lado, el patrón XRD de la sal Cs-HPA resultó consistente con los reportados previamente en la literatura [4]. Los espectros UV-Vis DRS de las muestras ZSnAl (no mostrados) presentan las características típicas de las nanopartículas de SnO₂. Es de esperar que el valor de energía de banda prohibida (*E_g*) aumente al disminuir el tamaño de partícula [5]. Los valores de *E_g* (Tabla 1) disminuyen a medida que Z aumenta sugiriendo un aumento del tamaño de las partículas de SnO₂.

El perfil de TPD de NH₃ de la sal Cs-HPA (no mostrado) exhibió varios picos de desorción entre 450 y 850K, lo que refleja la presencia de especies ácidas superficiales que interactúan con el NH₃ con diferente fuerza. Además, Cs-HPA exhibió los sitios ácidos más fuertes, con NH₃ aún desorbiendo a temperaturas superiores a 815K. Por otro lado, los perfiles de desorción de NH₃ de

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de las muestras ZSnAl.

| Catalizador | SA (m ² /g) | Fases detectadas por XRD | n_a^a (μmol/g) | <i>E_g</i> ^c (eV) |
|----------------------------------|---------------------------|----------------------------------|---------------------|---|
| 1.4SnAl | 216 | γ-Al ₂ O ₃ | 103 | 4.98 |
| 4.2SnAl | 188 | γ-Al ₂ O ₃ | 121 | 4.93 |
| 6.9SnAl | 184 | γ-Al ₂ O ₃ | 165 | 4.86 |
| 7.6SnAl | 222 | γ-Al ₂ O ₃ | 201 | 4.83 |
| γ-Al ₂ O ₃ | 230 | γ-Al ₂ O ₃ | 24 | - |
| Cs-HPA | 143 | Cs-HPA | 47 | - |
| Amberlyst | 52 | - | 5200 ^b | - |

^a por TPD de NH₃; ^b suministrado por el proveedor; ^c por UV-Vis DRS.

los sólidos ZSnAl (no mostrados) exhiben un amplio pico de desorción asimétrico alrededor de 580-600K. El número de sitios ácidos (n_a) determinado por TPD de NH₃ para las muestras ZSnAl mostró valores más altos que los del γ-Al₂O₃ pura y aumentan linealmente con Z (Tabla 1), confirmando que las especies de Sn superficiales son responsables de la generación de nuevos sitios ácidos sobre el soporte.

La naturaleza química de los sitios ácidos se investigó por FTIR de Py adsorbida a 298K y evacuada a 423K. El espectro FTIR de Cs-HPA (no mostrado) exhibió las bandas típicas del ion piridinio formadas por protonación de piridina sobre sitios ácidos de Brønsted: 1636, 1608, 1537 y 1485 cm⁻¹. Por otro lado, sólo las bandas a 1622, 1615 y 1455 cm⁻¹, asignadas a piridina coordinada sobre los cationes de óxido, se detectaron en los espectros de las muestras de ZSnAl y Al₂O₃. Además, la banda a 1450 cm⁻¹ se desplazó hacia mayores frecuencias con el aumento de Z, indicando un incremento de la fuerza del sitio de Lewis a altas cargas de Sn.

3.2. Efecto de la naturaleza del sitio ácido durante la conversión de DHA.

Se investigó el efecto de la naturaleza química de los sitios ácidos del catalizador durante la conversión de DHA. La Fig. 2 muestra los ensayos catalíticos llevados a cabo sobre Amberlyst y 6.9SnAl, que representan sólidos ácidos de Brønsted y Lewis típicos, respectivamente. En acuerdo con las etapas de reacción postuladas en la Fig.1, la forma de las curvas de rendimiento vs. tiempo de la Fig. 2 muestran que PA y PAHA son productos intermediarios de reacción. Por otro lado, las pendientes iniciales nulas de las curvas de rendimiento a EL y PADA y el hecho de que estas curvas no presentan máximos, sugiere que son productos secundarios y terminales de la reacción. De esta manera, la conversión de DHA y etanol procedería a través de una etapa inicial de deshidratación y posterior reordenamiento a PA. PA luego se convierte en EL o PAHA a través de la adición de etanol. Finalmente, PAHA, puede sufrir una esterificación consecutiva a PADA o isomerizarse a EL.

La Tabla 2 resume los resultados catalíticos obtenidos sobre los sólidos ácidos investigados. Los rendimientos (*Y_j*) finales a EL y PADA, resultaron fuertemente dependientes de la naturaleza ácida de los sitios activos. De esta manera, los sólidos Brønsted favorecieron la síntesis de PADA sobre la de EL, y así sobre Cs-HPA y la resina Amberlyst, se alcanzaron

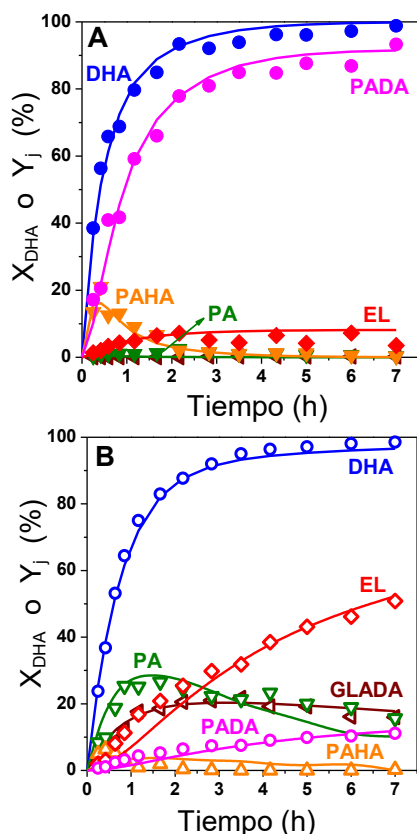


Figura 2. X_{DHA} y Y_j vs. tiempo sobre Amberlyst 35W (A) y 6.9SnAl (B). Puntos, resultados experimentales; líneas sólidas, predicciones del modelo.

rendimientos finales a PADA de hasta 93%. Por otro lado, los catalizadores ZSnAl permitieron obtener selectivamente EL. En particular, 6.9SnAl convirtió completamente la DHA a las 7h de reacción, alcanzando un Y_{EL} moderado de 51% (Fig. 2(B)).

3.3. Resultados catalíticos obtenidos sobre los sólidos ZSnAl: Efecto del contenido de Sn.

Los resultados catalíticos en la Tabla 2 muestran que tanto la conversión final de DHA (X_{DHA}) como el rendimiento a EL obtenidos sobre las muestras de ZSnAl aumentan con la carga de Sn. El mayor número de sitios ácidos (n_a) y la mayor fuerza del sitio ácido de Lewis a medida que Z

Tabla 2. Resultados catalíticos obtenidos sobre los sólidos ácidos.

| Catalizador | EL/PADA ^a | Resultados catalíticos a t=7h | | |
|--|----------------------|-------------------------------|------------------|------|
| | | X_{DHA} (%) | Rendimientos (%) | |
| | | | EL | PADA |
| γ -Al ₂ O ₃ | - | 11.0 | 3.0 | 0.0 |
| 1.4SnAl | 1.8 | 85.1 | 16.8 | 9.4 |
| 4.2SnAl | 1.7 | 98.4 | 40.6 | 20.1 |
| 6.9SnAl | 3.9 | 98.6 | 50.9 | 11.1 |
| 7.6SnAl | 2.9 | 99.4 | 67.8 | 9.1 |
| Cs-HPA | - | 70.9 | 0.3 | 41.9 |
| Amberlyst | 0.1 | 98.8 | 3.5 | 93.1 |

T = 353K; etanol/DHA = 43 (molar); 1g de catalizador.

^arelación de selectividades a $X_{DHA} = 85\%$.

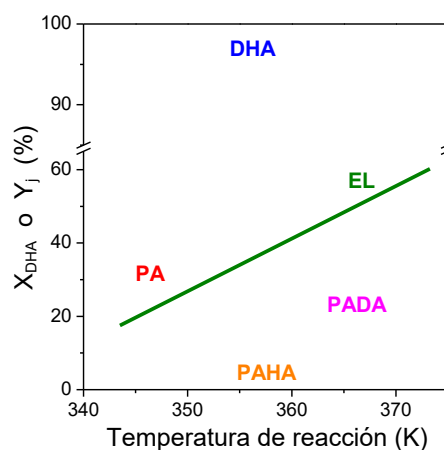


Figura 3. X_{DHA} y Y_j vs. temperatura de reacción sobre 7.6SnAl [etanol/DHA(molar)=43; 0.5g catal.; 7h].

aumenta explican estos altos rendimientos a EL. Pareciera que la naturaleza bimolecular de las reacciones involucradas en la conversión de DHA (Fig. 1) requiere no sólo una alta concentración de especies de Sn sino también la proximidad de dichas especies para permitir la quimisorción vecinal de los diferentes intermediarios de reacción. La alúmina resultó poco activa bajo nuestras condiciones de reacción a pesar de ser un sólido ácido de Lewis, sugiriendo que los cationes Al³⁺ no son lo suficientemente ácidos como para transformar la DHA. De esta manera, en las muestras ZSnAl, las especies altamente dispersas de Sn⁴⁺ con propiedades ácidas de Lewis, son responsables de promover la formación de EL.

El efecto de la temperatura de reacción sobre el rendimiento a EL y los otros productos se investigó empleando la muestra 7.6SnAl. La Fig. 3 presenta los resultados finales obtenidos a 343, 353, 363 y 373K. Los rendimientos a ambos productos finales, EL y PADA, aumentan con la temperatura a expensas del intermediario PA. La contribución de PAHA, el intermedio a partir del cual se forman PADA y EL, es irrelevante a cualquier temperatura y la X_{DHA} final aumenta gradualmente a medida que la temperatura crece.

3.4 Modelado cinético de la conversión de DHA sobre catalizadores con acidez Brønsted y Lewis.

Se postuló un modelo cinético siguiendo el esquema de reacción de la Fig. 1. El mismo involucró ocho ensayos catalíticos que comprenden las experiencias realizadas sobre Amberlyst 35W y sobre ZSnAl variando la carga de Sn y la temperatura de reacción, con un total de ~850 datos experimentales. El objetivo fue calcular las constantes cinéticas (k_i) y analizar su dependencia con la naturaleza (Brønsted o Lewis) y el número de sitios ácidos presentes en los catalizadores y con la temperatura de reacción.

En primer lugar, se asumió que los productos de la conversión de DHA y GLA fueron PA, EL, PAHA, PADA, GLADA y OTROS. Se utilizaron ecuaciones de primer orden respecto de la DHA y los productos. Inicialmente, el modelado se llevó a cabo empleando un gran número de parámetros porque todas las etapas del esquema de la Fig. 1 se consideraron reacciones reversibles. Como resultado, se obtuvieron valores pequeños de las constantes cinéticas para las reacciones inversas de las etapas 2, 3, 5 y 6. Por lo tanto, los cálculos se repitieron asumiendo que estas constantes cinéticas eran iguales a cero. Luego, se trató de dilucidar cuál de las dos etapas promovidas por sitios ácidos de Lewis involucradas en la formación de EL (etapas 3 y 6) estaba favorecida cinéticamente bajo las condiciones de reacción empleadas. Los resultados mostraron que el mejor ajuste se obtiene considerando nula la constante cinética de la etapa 3 ($k_3 = 0$) y se concluyó que la formación de EL se lleva a cabo a través del intermediario PAHA.

Teniendo en cuenta las suposiciones previas, los balances de masa para los componentes j de la mezcla de reacción (antes de la re-parametrización de las concentraciones C_j a concentraciones relativas adimensionales C_j^* , siendo $C_j^* = C_j/C_{DHA}^0$) están dados por las ec. diferenciales (1)-(7):

$$\frac{n_{DHA}^0}{W} \frac{dC_{DHA}^*}{dt} = -r_2 - r_7 - r_8 \quad (1)$$

$$\frac{n_{DHA}^0}{W} \frac{dC_{PA}^*}{dt} = r_2 - r_4 \quad (2)$$

$$\frac{n_{DHA}^0}{W} \frac{dC_{EL}^*}{dt} = r_6 \quad (3)$$

$$\frac{n_{DHA}^0}{W} \frac{dC_{PAHA}^*}{dt} = r_4 - r_5 - r_6 \quad (4)$$

$$\frac{n_{DHA}^0}{W} \frac{dC_{PADA}^*}{dt} = r_5 \quad (5)$$

$$\frac{n_{DHA}^0}{W} \frac{dC_{GLADA}^*}{dt} = r_7 \quad (6)$$

$$\frac{n_{DHA}^0}{W} \frac{dC_{OTROS}^*}{dt} = r_8 \quad (7)$$

donde r_2 , r_4 , r_5 , r_6 , r_7 y r_8 son las velocidades de reacción de las etapas 2, 4, 5, 6, 7 y 8, respectivamente, del esquema de la Fig. 1 expresadas en mol/h kg. Las expresiones cinéticas de las velocidades para el modelo propuesto se presentan en las ecuaciones (8)-(13):

$$r_2 = k_2 C_{DHA} \quad (8)$$

$$r_4 = k_4^* C_{PA} - k_{-4} C_{PAHA} \quad (9)$$

$$r_5 = k_5^* C_{PAHA} \quad (10)$$

$$r_6 = k_6 C_{PAHA} \quad (11)$$

$$r_7 = k_7^* C_{DHA} - k_{-7} C_{GLADA} \quad (12)$$

$$r_8 = k_8 C_{DHA} - k_{-8} C_{OTROS} \quad (13)$$

donde k_i y k_{-i} representan las constantes cinéticas de la reacción directa e inversa, respectivamente, y k_4^* , k_5^* y k_7^* son parámetros que involucran la constante cinética y la concentración de etanol:

$$k_4^* = C_{EtOH}^0 k_4 \quad (14)$$

$$k_5^* = C_{EtOH}^0 k_5 \quad (15)$$

$$k_7^* = C_{EtOH}^0 k_7 \quad (16)$$

Las ec. (1)-(7) se integraron a través del método Runge-Kutta. Se realizó un análisis comparativo del estudio cinético realizado con los datos catalíticos de la Fig. 2. El propósito del mismo fue identificar cuáles de las etapas de reacción propuestas en la Fig. 1 son promovidas por sitios ácidos de Lewis y cuáles sobre sitios Brønsted. En la Tabla 3 se presentan los nueve parámetros cinéticos (k_i y k_{-i}) calculados. El valor de k_2 resultó similar para ambos catalizadores, lo que sugiere que la deshidratación inicial de DHA se ve favorecida tanto sobre los sitios ácidos de Lewis de 6.9SnAl como sobre los sitios ácidos de Brønsted de la resina. La ruta hacia PADA desde el intermediario PA ocurre más rápido sobre los ácidos de Brønsted que sobre los de Lewis, como lo indican los valores más altos de k_4^* (etapa 4) y k_5^* (etapa 5) calculados para la resina. La ruta hacia EL a través de isomerización de PAHA (etapa 6) está claramente más favorecida sobre los catalizadores con propiedades ácidas de Lewis. En efecto, k_6 resultó 10 veces mayor para 6.9SnAl respecto de la resina Amberlyst. Este resultado está de acuerdo con los obtenidos durante la experiencia catalítica realizada sobre 6.9SnAl (Fig. 2B, Tabla 2), ya que el EL se obtiene como producto principal y con alto rendimiento sobre sitios ácidos de Lewis.

Con los valores de k_i obtenidos al modelar las experiencias realizadas sobre 7.6SnAl a distintas

Tabla 3. Parámetros cinéticos obtenidos del modelado usando 6.9SnAl y Amberlyst 35W.

| Parámetro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$) | Catalizador | |
|--|------------------|-------------------|
| | 6.9SnAl | Amberlyst 35W |
| k_2 | 43.20 ± 3.19 | 87.50 ± 5.30 |
| k_4^* | 1160.00 ± 568.00 | 7220.00 ± 5590.00 |
| k_5^* | 51.60 ± 27.10 | 275.00 ± 45.90 |
| k_6 | 235.00 ± 109.00 | 24.50 ± 6.33 |
| k_7^* | 17.90 ± 3.05 | 0.00 ± 0.00 |
| k_8 | 16.40 ± 4.33 | 31.90 ± 10.80 |
| k_{-4} | 8650.00 ± 441.00 | 0.00 ± 0.00 |
| k_{-7} | 6.79 ± 4.26 | 0.00 ± 0.00 |
| k_{-8} | 25.60 ± 11.60 | 90.30 ± 42.80 |
| R^2 | 0.98410 | 0.99332 |
| SSE | 0.07425 | 0.05569 |
| MSC | 3.10374 | 5.11438 |

Condiciones de reacción: T=353K; P=250 kPa; DHA/etanol (molar) = 0.023, W_{cat}/W_{DHA} = 43 %

temperaturas (Fig. 3), se calcularon las energías de activación (E_a) correspondientes usando la ec. de Arrhenius. Los valores de E_a más altos se obtuvieron para la etapa 6, que conduce a EL y para la formación competitiva de PADA (etapa 5), Tabla 4. Así, estas son las etapas cinéticamente relevantes mostrando valores de E_a similares.

Tabla 4. E_a obtenidas del modelado a distintas temperaturas sobre 7.6SnAl.

| Etapa de reacción | E_a (Kcal/mol) |
|-------------------|------------------|
| 2 | 10.5 |
| 4 | 0.0 |
| -4 | 0.0 |
| 5 | 24.2 |
| 6 | 22.9 |
| 7 | 16.6 |
| -7 | 7.4 |
| 8 | 6.6 |
| -8 | 10.3 |

Las ec. (1)-(7) se integraron numéricamente también para las experiencias realizadas a 353K sobre los sólidos ZSnAl. Los parámetros cinéticos más relevantes, k_5 y k_6 , se representan en la Fig. 4 en función de n_a . El hecho de que la constante cinética de la ruta principal para la formación de EL (k_6) dependa fuertemente del número de sitios ácidos de Lewis confirma la participación de las especies de Sn en la isomerización de PAHA. Por otra parte, k_5 , la constante cinética para la formación de PADA, no depende de n_a . Los grupos OH superficiales que quedan en los óxidos ZSnAl luego de la calcinación a 573K, se comportarían como sitios ácidos de Brønsted débiles y promoverían la etapa 5.

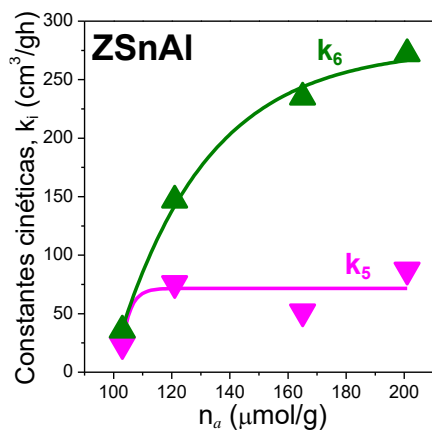


Figura 4. k_5 y k_6 en función de n_a para ZSnAl.

La Fig. 5 relaciona las concentraciones relativas experimentales ($C_j^*{}_{obs}$) y las calculadas con el modelo ($C_j^*{}_{calc}$). A pesar de que el modelo incluyó 850 datos experimentales y se llevó a cabo con cinco catalizadores en cuatro condiciones de reacción diferentes, la Fig. 5 muestra que el modelo pseudohomogéneo propuesto representa adecuadamente los datos catalíticos, siendo el valor del coeficiente de correlación (R^2) de 0.980.

4. Conclusiones

Los catalizadores sólidos ácidos de Brønsted y

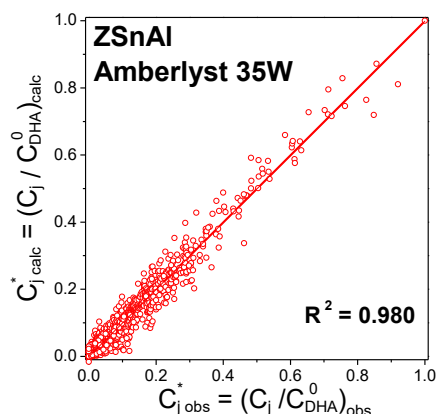


Figura 5. Gráfica de paridad entre las concentraciones relativas observadas y las calculadas con el modelo.

de Lewis promueven eficientemente la conversión de dihidroxiacetona. La reacción transcurre a través de un complejo esquema que comprende una secuencia de etapas consecutivas y paralelas con formación de lactato de etilo y dietil acetal de aldehído pirúvico como productos finales. La actividad catalítica de estos materiales depende de la naturaleza química (Brønsted o Lewis) de los sitios ácidos. Los sólidos con acidez Brønsted favorecen la síntesis de dietil acetal de aldehído pirúvico, mientras que el lactato de etilo es el producto principal sobre ácidos de Lewis.

La cinética de conversión de dihidroxiacetona sobre sólidos ácidos de Lewis y Brønsted puede describirse adecuadamente con un mecanismo pseudohomogéneo y expresiones de velocidad de primer orden. Los sitios Brønsted y Lewis promueven la deshidratación inicial de la triosa a aldehído pirúvico con velocidades similares. Las constantes cinéticas para las etapas siguientes confirman que sobre sólidos Brønsted, la ruta al dietilacetal de aldehído pirúvico se produce con altas velocidades. En los sólidos de Lewis, predomina la síntesis de lactato de etilo. El parámetro cinético asociado con su formación (k_6) crece con el número de sitios ácidos de Lewis y así, las especies de Sn son las responsables por la actividad catalítica de estos sólidos.

5. Referencias

- [1] E. Pighin, V.K. Díez, J.I. Di Cosimo, *Appl. Catal. A: General*, 517 (2016) 151.
- [2] R.E. Walpole, R.H. Myers, S.L. Myers, K.E. Ye, *Probability & Statistics for Engineers & Scientists*, Pearson Prentice Hall, 8th. Ed., 2007.
- [3] S. Armenise, E. García-Bordeje, J. L. Valverde, E. Romeo, A. Monzón, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 12104.
- [4] S. Soled, S. Míseo, G. McVicker, W.E. Gates, A. Gutierrez, J. Paes, *Chem. Eng. Journal*, 64 (1996) 247.
- [5] G. Pang, S. Chen, Y. Koltypin, A. Zaban, S. Feng, *Nano Lett.*, 1 (12) (2001) 723.

HIDROGENACIÓN SELECTIVA EN FASE LÍQUIDA DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL A 2,5-BIS(HIDROXIMETIL)FURANO SOBRE CATALIZADORES DE COBRE SOPORTADOS

Juan Zelin^{a*}, Camilo Meyer^a, Silvina Regenhardt^a, Victor Sebastian^b, Teresita Garetto^a y Alberto Marchi^a.

^a GICIC (Grupo de Investigaciones en Ciencia e Ingeniería catalíticas) – INCAPE (UNL-CONICET) Colectora Ruta Nac. N° 168 Km 0, 3000 Santa Fe, Argentina.

^b Departamento de Ingeniería Química, Instituto de Nanociencias de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, Campus Río Ebro-Edificio I+D, C/ Poeta Mariano Esquillor S/N, 50018 Zaragoza, España)

*E-mail: jzelin@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se estudió la hidrogenación selectiva de 5-hidroximetilfurfural (HMF) en fase líquida sobre catalizadores de Cu, empleando tetrahydrofuran (THF), isopropanol (IPA) y agua (H₂O) como solventes. Los catalizadores fueron preparados por: impregnación a humedad incipiente (Cu/SiO₂-I y Cu/Al₂O₃-I), precipitación-deposición (Cu/SiO₂-PD) y co-precipitación (CuMgAl). En los precursores Cu/SiO₂-I y Cu/Al₂O₃-I calcinados, se detectó por DRX una fase tipo tenorita, mientras que en el precursor Cu/SiO₂-PD, solamente se observó la formación de una fase cuasi-amorfa perteneciente a la sílice. En cambio, en el precursor óxido CuMgAl, se detectó una única fase policristalina tipo espinela. La dispersión metálica, determinada por titulación con N₂O, fue un orden mayor para Cu/SiO₂-PD, CuMgAl y Cu/Al₂O₃-I que para Cu/SiO₂-I. El análisis por TEM de Cu/SiO₂-PD mostró que la fase metálica está compuesta por nanopartículas de Cu de 3-4 nm altamente dispersas sobre la sílice. Cu/SiO₂-PD, resultó el más activo y selectivo de la serie, alcanzándose una conversión de HMF de 99% y una selectividad a 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF) de 99%, luego de 5 h de reacción en THF. Se determinó además que a mayor polaridad del solvente, menor es la velocidad inicial de hidrogenación. Por lo tanto, THF fue el solvente con el que Cu/SiO₂-PD alcanzó la mejor performance.

Palabras clave: 5-hidroximetilfurfural, 2,5-bis(hidroximetil)furano, hidrogenación, catalizadores de cobre, precipitación-deposición

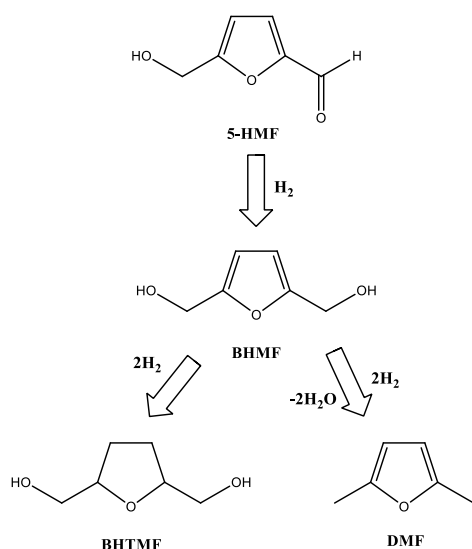
Abstract

Selective liquid-phase hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) was studied using Cu-based catalyst, and tetrahydrofuran (THF), isopropyl alcohol (IPA) and water (H₂O) as solvents. The catalysts were prepared by three different methods: incipient wetness impregnation (Cu/SiO₂-I and Cu/Al₂O₃-I), precipitation-deposition (Cu/SiO₂-PD) and coprecipitation (CuMgAl). A tenorite-like phase was detected by XRD in calcinated Cu/SiO₂-I and Cu/Al₂O₃-I precursors. On the contrary, after calcination, only a quasi-amorphous phase due to silica was observed in Cu/SiO₂-PD. Instead, a unique polycrystalline spinel-like phase was detected in CuMgAl oxide precursor. The metal dispersion, determined by N₂O titration after reduction in H₂ flow, was one order higher for Cu/SiO₂-PD, CuMgAl and Cu/Al₂O₃-I than for Cu/SiO₂-I. TEM analysis showed that the metallic phase in Cu/SiO₂-PD is constituted for Cu nanoparticles of 3-4 nm in size, highly dispersed over silica surface. Cu/SiO₂-PD, was the most active and selective, reaching 99% HMF conversion and a 2,5-bihydroxymethylfuran (BHMF) selectivity of 99%, after 5 h reaction in THF. It was also determined that the higher is the solvent polarity, the lower is the initial hydrogenation rate. Therefore, THF was the solvent where Cu/SiO₂-PD got the best performance.

Keywords: 5-hydroxymethylfurfural, 2,5-bihydroxymethylfuran, hydrogenation, Cu catalysts, precipitation-deposition.

1. Introducción

La biomasa es un recurso abundante, renovable, de distribución en todo el mundo y las dos terceras partes de la misma están constituidas por carbohidratos. La transformación de carbohidratos en compuestos químicos con valor agregado ha adquirido gran importancia [1]. Los carbohidratos de seis átomos de carbono (hexosas), como por ejemplo fructosa, glucosa y galactosa, son los monosacáridos más abundantes en la naturaleza y pueden ser transformados en compuestos furánicos 2,5-di-sustituídos. Entre ellos podemos mencionar el 5-hidroximetilfurfural (HMF), el cual se produce por deshidratación de hexosas, y se considera una molécula plataforma renovable muy importante para la obtención de bio-productos que reemplacen derivados de fuentes no renovables. Precisamente, el HMF es considerado uno de los doce gigantes dormidos (Sleeping Giants) en el campo de los intermediarios químicos obtenidos a partir de recursos renovables [2]. Algunos derivados del HMF se emplean como materia prima para obtener polímeros. Uno de ellos es el 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF), también considerados entre los doce gigantes dormidos, que puede ser usado en la elaboración de polímeros como espumas de poliuretanos y poliésteres [3-5]. Otros polímeros novedosos y de mucho interés en la actualidad son los polímeros autocicatrizantes debido a su amplio campo de posibles aplicaciones industriales. La policodensación de BHMF y ácido succínico y posterior entrecruzamiento con bismaleimida generan un polímero con excelentes propiedades



Esquema 1: Reacciones de hidrogenación a partir de HMF.

autocicatrizantes [6].

El BHMF se puede obtener por hidrogenación selectiva del grupo C=O del HMF (Esquema 1). Entre los catalizadores más utilizados para la obtención de BHMF están los basados en metales nobles soportados, por ejemplo, Ru y Pt [7]. Sin embargo, además de su costo elevado, los catalizadores basados en estos metales nobles tienen baja selectividad a BHMF, produciéndose bis(hidroximetil)tetrahydrofurano (BHMTF) y dimetil furano (DMF). Con catalizadores de metales no nobles como Ni, tanto másicos como soportados, se obtuvo baja conversión de HMF y baja selectividad a BHMF, inclusive empleando altas temperaturas y presiones de H₂ [8].

En este trabajo se evaluará y analizará el comportamiento de catalizadores a base de Cu sobre distintos soportes, preparados por diferentes métodos, en la hidrogenación en fase líquida de HMF. El objetivo es analizar la influencia de las propiedades físico-químicas y estructurales de estos catalizadores sobre la velocidad de hidrogenación de HMF y la selectividad a BHMF. Por otra parte, se evaluará la influencia del solvente sobre la velocidad de hidrogenación de HMF y la selectividad a BHMF.

2. Experimental

2.1. Preparación y caracterización

Los precursores hidratados Cu/SiO₂-I y Cu/Al₂O₃-I se prepararon por impregnación a humedad incipiente, agregando gota a gota sobre el soporte una solución acuosa, de Cu(NO₃)₂·3H₂O hasta formar una pasta. Luego, estas muestras se secaron en estufa a 90 °C y posteriormente se calcinaron en flujo de aire a 400 °C durante 2 h.

El precursor hidratado Cu/SiO₂-PD fue preparado por el método de precipitación-deposición, mediante el agregado simultáneo de las soluciones de Cu(NO₃)₂·3H₂O y K₂CO₃, SiO₂ en suspensión acuosa, manteniendo el pH en 7,2±0,2 a 65 °C. Luego se filtró, se lavó y se secó en estufa a 90 °C y posteriormente se calcinó en aire a 500 °C durante 2 h.

CuMgAl fue preparado por coprecipitación a 65 °C y pH= 10,0 ±0,2. El precipitado obtenido fue lavado, filtrado, secado en estufa a 90 °C. Finalmente, fue tratado térmicamente en N₂ a 500 °C durante 4 h.

La composición elemental de las muestras calcinadas fue determinada por absorción atómica (AA) usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 3110. La superficie específica (Sg) se determinó

por fisisorción de N₂ a -196 °C, en un sortómetro Quantachrome Autosorb I.

La identificación de las especies policristalinas en las muestras calcinadas, se llevó a cabo por difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro Shimadzu XD-1.

Los perfiles de reducción a temperatura programada (RTP), se obtuvieron en flujo de H₂ (5%) / Ar (60 cm³.min⁻¹) utilizando un sistema Micromeritics Auto Chem 2920 equipado con un detector TCD.

La dispersión metálica de Cu fue determinada por titulación de N₂O a 90°C luego de reducción en flujo de H₂. El efluente del reactor durante la titulación fue analizado por espectroscopía de masa con una unidad Balzers Omnistar.

Las muestras reducidas en flujo de H₂ y posteriormente pasivadas con O₂(2%)/N₂, se analizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un microscopio Tecnai G2-F30.

La quimisorción de hidrógeno se realizó en el rango de presiones de 0 a 0,15 bar, aplicando el método de la doble isoterma [9].

2.2. Actividad catalítica

La hidrogenación de HMF se llevó a cabo en fase líquida, en un reactor discontinuo de acero inoxidable de 500 mL, a 120 °C y a 15 bar de presión de H₂. Teniendo en cuenta que el HMF y BHMF son poco solubles en solventes no polares, se utilizaron tetrahidrofurano (THF), isopropanol (IPA) y agua como solventes en esta reacción. Previo a las experiencias catalíticas, las muestras (0,5 g) fueron reducidas ex situ en H₂ a 300 °C y luego trasvasadas en atmósfera inerte al reactor conteniendo el solvente y el HMF. El sistema se llevó hasta la temperatura de reacción agitando a 700 rpm. A continuación, se ingresó H₂ al reactor hasta alcanzar la presión de trabajo. Se tomaron muestras del sistema de reacción cada 15-30 min, utilizando un sistema de extracción que evita la evaporación selectiva de los componentes más volátiles por despresurización. Las muestras extraídas durante el transcurso de la reacción, fueron analizadas con un gromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización fisicoquímica

En la Tabla I se resumen los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica de las muestras de Cu. La carga de Cu en las muestras varió entre 8 y 10 %, excepto en la

muestra de CuMgAl que tiene 18% de Cu. La superficie específica (S_g) de Cu/SiO₂-I, Cu/SiO₂-PD and Cu/Al₂O₃-I fue ligeramente inferior a la de los soportes empleados, SiO₂ (230 m².g⁻¹) y γ-Al₂O₃ (190 m².g⁻¹). Esto indica que la adición del Cu, ya sea por impregnación o por precipitación-deposición, no modifica significativamente las propiedades texturales de dichos soportes. Por otro lado, la superficie específica de CuMgAl resultó igual a 291 m².g⁻¹, algo mayor a la S_g de las muestras soportadas.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de las muestras preparadas en este trabajo.

| Muestra | Cu (%p/p) | S _g (m ² .g ⁻¹) | V _{HI} (cm ³ .g ⁻¹) | D _{Cu} (%) | L (nm) |
|--------------------------------------|-----------|---|---|---------------------|--------|
| Cu/SiO ₂ -I | 11,4 | 221 | 0,016 | 2 | 32 |
| Cu/SiO ₂ -PD | 11,3 | 225 | 0,144 | 21 | 3,3 |
| Cu/Al ₂ O ₃ -I | 10,0 | 175 | 0,170 | 3 | 6,5 |
| CuMgAl | 17,9 | 291 | 0,289 | 11 | - |

Los difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas se presentan en la Figura 1. Los picos de difracción observados en Cu/SiO₂-I, se asignan a una fase policristalina de CuO (PDF 47-254). En cambio, en la muestra Cu/SiO₂-PD solo se observó el halo amorfo de la sílice, lo cual indica que la fase de Cu obtenida, luego de la descomposición térmica, es cuasi-amorfa o que los dominios cristalinos de las especies formadas son menores a 4 nm y no pueden ser detectados por DRX. CuMgAl y Cu/Al₂O₃-I presentan líneas de difracción que se corresponden con fases cristalinas de estructuras tipo espinela (MgAl₂O₄ PDF48-1548, Al₂O₃ PDF 29-0063). En estas muestras, no se observaron segregación de óxidos metálicos, como CuO y/o MgO. Esto indicaría que los cationes Cu²⁺ y Mg²⁺ están altamente

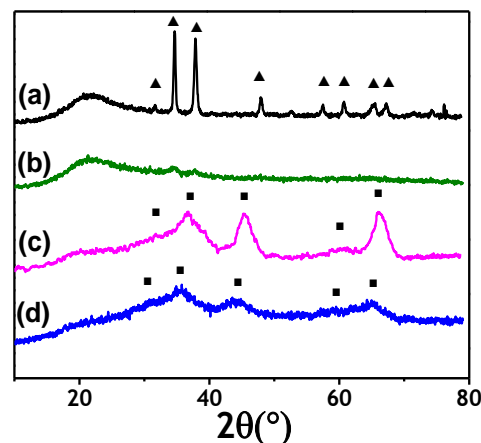


Figura 1. DRX de los precursores óxidos. (a) Cu/SiO₂-I, (b) Cu/SiO₂-PD, (c) Cu/Al₂O₃-I, (d) CuMgAl. ▲ CuO, ■ fase tipo espinela.

interdispersos en la estructura tipo espinela en ambos casos.

Los perfiles de RTP de los precursores calcinados, se muestran en Figura 2. En todos los casos, se observó un único pico de consumo de H₂ entre 400 y 600 K, que fue asignado a la reducción de CuO. En base a las temperaturas del máximo consumo de H₂ (Tabla 1) se determinó el siguiente patrón de reducibilidad para el CuO: Cu/SiO₂-I < Cu/Al₂O₃-I < Cu/SiO₂-PD < CuMgAl

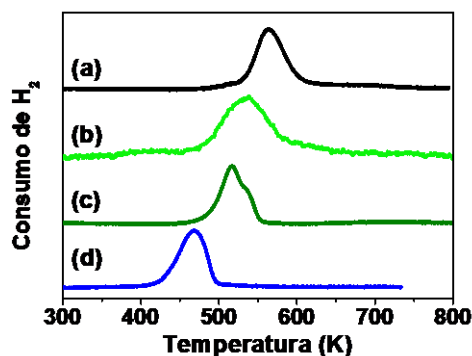


Figura 2. Perfiles de reducción de los precursores calcinados. (a) Cu/SiO₂-I, (b) Cu/Al₂O₃-I, (c) Cu/SiO₂-PD, (d) CuMgAl.

La dispersión de la fase metálica de Cu (D_{Cu}) de las muestras preparadas en este trabajo, determinadas por descomposición de N₂O, luego de reducción en flujo de H₂ a 300°C, se muestran en Tabla 1. El mayor valor de D_{Cu} fue obtenido con Cu/SiO₂-PD (21%), el cual es dos veces mayor que para la muestra CuMgAl (11%). Cu/Al₂O₃-I presentó una dispersión metálica intermedia (16%), mientras que para Cu/SiO₂-I fue un orden de magnitud menor, es decir alrededor de 2%. En resumen, el patrón para la dispersión de cobre metálico es: Cu/SiO₂-PD > Cu/Al₂O₃-I > CuMgAl >> Cu/SiO₂-I. Con los valores de dispersión metálica se estimó (el

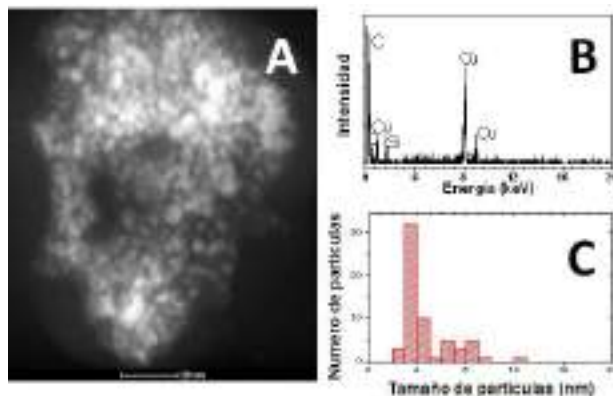


Figura 3. STEM-EDS de Cu/SiO₂-PD, reducido y pasivado A) Imagen HAADF-STEM; B) Análisis por EDS; C) Distribución de tamaño de partículas metálicas de Cu.

tamaño promedio de partícula) para Cu/SiO₂-PD, Cu/Al₂O₃-I y Cu/SiO₂-I, asumiendo partículas cúbicas y utilizando una densidad superficial de átomo de Cu de 1.08×10^{15} at.cm⁻² (Tabla 1).

La muestra con mayor dispersión, Cu/SiO₂-PD, fue analizada por TEM y los principales resultados son presentados en la Figura 3. Las imágenes HAADF-STEM muestran que la fase de cobre metálico está altamente dispersa sobre la superficie de la SiO₂ y compuesta principalmente por nanopartículas de 3 a 5 nm (Figura 3, A y C). El análisis por espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva confirma que las nanopartículas son de Cu (Figura 4B). Todos estos resultados están en concordancia con el tamaño medio determinado por titulación con N₂O (Tabla 1).

La capacidad de quimisorción irreversible de hidrógeno por gramo de Cu para las muestras reducidas sigue la tendencia: CuMgAl > Cu/Al₂O₃-I > Cu/SiO₂-PD > Cu/SiO₂-I (Tabla 1). CuMgAl es la muestra con mayor reducibilidad y capacidad de quimisorber H₂, mientras que Cu/SiO₂-I presentó el menor valor. En cambio, Cu/Al₂O₃-I y Cu/SiO₂-PD mostraron un comportamiento intermedio.

3.2. Ensayos de actividad catalítica

3.2.1. Actividad de los catalizadores de Cu.

Los catalizadores fueron evaluados en la hidrogenación de 5-hidroximetilfurfural (HMF) en fase líquida. La evolución de la conversión de HMF (X_{HMF}) en función del tiempo se representa en la Figura 4. Todos los catalizadores fueron activos en la hidrogenación de HMF en las condiciones de trabajo empleadas, dando como único producto 2,5-bis(hidroximetil)furano

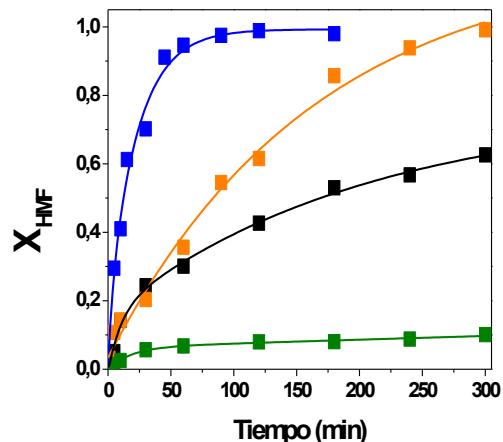


Figura 4. Conversión de HMF en función del tiempo en la hidrogenación catalítica de HMF en fase líquida sobre catalizadores soportados basados en Cu. ■ Cu/SiO₂-PD, ■ Cu/Al₂O₃-I, ■ CuMgAl, ■ Cu/SiO₂-I.

(BHMF). Sin embargo, la evolución observada con cada catalizador fue diferente. La mayor velocidad inicial de hidrogenación (r_{HMF}^0), de la serie de catalizadores estudiados, se alcanzó con Cu/SiO₂-PD (Tabla 2). El catalizador preparado por impregnación a humedad incipiente sobre SiO₂, Cu/SiO₂-I, mostró un valor de r_{F}^0 unas veinte veces menor (0,05 g.h.mol⁻¹) que el obtenido con el catalizador preparado por precipitación-deposición. La mayor actividad de Cu/SiO₂-PD respecto a Cu/SiO₂-I puede atribuirse a las nanopartículas (3-5 nm) de Cu⁰ altamente dispersas sobre la sílice, las que tienen una mayor capacidad para quimisorber H₂ irreversiblemente (Tabla 1). La actividad catalítica de Cu/Al₂O₃-I y CuMgAl fue de 2 a 2,5 veces menor que la de Cu/SiO₂-PD, a pesar de su alta capacidad de quimisorción de H₂. Esto se puede explicar en base a que Cu/Al₂O₃-I y CuMgAl poseen menor dispersión metálica que Cu/SiO₂-PD, y a que es posible la adsorción fuerte del HMF sobre sitios ácidos y básicos, presentes en la superficie de la fase óxido de estos catalizadores. El HMF

Tabla 2. Velocidad inicial de hidrogenación de HMF (r_{HMF}^0), conversión de HMF (X_{HMF}), rendimiento en BHMF (η_{BHMF}) y selectividad a BHMF (S_{BHMF}) a 2 h de reacción.

| Muestra | r_{HMF}^0 (g.h.mol ⁻¹) | X_{HMF} (%) | η_{BHMF} (%) | S_{BHMF} (%) |
|--------------------------------------|--|-------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Cu/SiO ₂ -I | 0,05 | 10 | 9 | 99 |
| Cu/SiO ₂ -PD | 1,00 | 99 | 98 | 99 |
| Cu/Al ₂ O ₃ -I | 0,47 | 61 | 60 | 98 |
| CuMgAl | 0,40 | 43 | 41 | 97 |

adsorbido sobre los sitios ácidos en la interfase con las partículas metálicas dificulta la adsorción y disociación de H₂ sobre los sitios metálicos y, por lo tanto, la hidrogenación de HMF. En consecuencia, el patrón de actividad inicial sigue la tendencia: Cu/SiO₂-PD > Cu/Al₂O₃-I > CuMgAl > Cu/SiO₂-I.

Cu/SiO₂-PD alcanzó una X_{HMF} de 95%, en sólo 60 min de reacción, mientras que con Cu/Al₂O₃-I, luego de 2 h de reacción, la conversión de HMF fue de sólo 61%. La menor X_{HMF} se alcanzó con Cu/SiO₂-I, llegando solamente a 10% al cabo de 2 h de reacción. La X_{HMF} alcanzada en el mismo tiempo con el catalizador CuMgAl fue de un 43%, intermedia respecto a la obtenida con los otros catalizadores. En resumen, el patrón para la X_{HMF} a las 2 h de reacción es similar al obtenido para la actividad catalítica inicial.

En todos los casos, la selectividad a BHMF fue superior al 96%, por lo que el patrón para el

rendimiento en BHMF a las 2 h de reacción es el mismo que el obtenido para la conversión de HMF (Tabla 2). La hidrogenación selectiva del grupo C=O del HMF, y el hecho de que los enlaces C=C del anillo furánico no reaccionen con H₂ (Esquema 1), se puede explicar en base a la adsorción preferencial de HMF sobre Cu metálico a través de su grupo C=O. Dicho modo de adsorción está favorecido por la repulsión entre los orbitales *d* del Cu y el anillo insaturado, en este caso el anillo furánico, de HMF [10].

3.2.2. Influencia del solvente

En este trabajo, el efecto del solvente sobre la actividad catalítica de Cu/SiO₂-PD también se investigó. En la Figura 5 se muestra la evolución de la X_{HMF} en función del tiempo para los distintos solventes empleados.

Inicialmente, se observó que la r_{HMF}^0 en THF es sólo un 10% mayor que en IPA (Tabla 3). Sin embargo, con THF se alcanzó una conversión de HMF del 95% en solo 60 min, mientras que para alcanzar este nivel de conversión con IPA fueron necesarios 180 min de reacción (Figura 5). Este comportamiento se podría explicar considerando la adsorción competitiva entre las moléculas de solvente y de HMF por los sitios activos del catalizador. Es posible que inicialmente el HMF se adsorba más fuertemente que el solvente, y a medida que el HMF se hidrogena y se desorbe como BHMF, entonces el IPA se absorbe sobre los sitios activos libres bloqueándolos. A su vez, es probable que la interacción IPA-catalizador sea mayor que la interacción THF-catalizador, lo cual condice con que la influencia sobre la velocidad de hidrogenación de HMF, sea más importante con IPA que con THF (Figura 5). Con agua, la r_{HMF}^0 fue la mitad que con THF (Tabla 3). Este resultado puede ser atribuido a dos efectos: menor solubilidad de H₂ en agua y mayor interacción

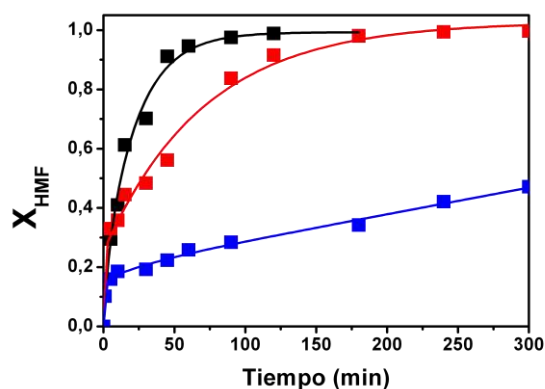


Figura 5. Conversión de HMF en función del tiempo en la hidrogenación catalítica de HMF en fase líquida sobre Cu/SiO₂-PD. ■ THF, ■ IPA, ■ H₂O.

H₂O-catalizador respecto a los solventes orgánicos empleados, IPA y THF. Esta alta interacción H₂O-catalizador podría causar la desactivación del catalizador por oxidación parcial del Cu metálico. Por lo tanto, se concluye que el aumento de la polaridad del solvente conduce a una caída de la velocidad de

Tabla 3. Velocidad inicial de hidrogenación (r_{HMF}^0), conversión final de HMF (X_{HMF}), rendimiento final en BHMF (η_{BHMF}) y selectividad a BHMF (S_{BHMF}) a 10% de conversión de HMF y a 5 h de reacción.

| Stes | r_{HMF}^0 (g.h.mol ⁻¹) | X_{HMF} (%) | $S_{\text{BHMF}}^{(X=10\%)}$ (%) | $S_{\text{BHMF}}^{(\text{final})}$ (%) |
|------------------|--|-------------------------|-------------------------------------|---|
| THF | 1,00 | 10 | 99 | 99 |
| IPA | 0,89 | 99 | 98 | 98 |
| H ₂ O | 0,52 | 47 | 98 | 35 |

hidrogenación de HMF, e incluso posiblemente a la desactivación de la superficie metálica de Cu.

Respecto a la distribución de productos, no se observaron diferencias significativas para una conversión de HMF del 10%, alcanzándose en todos los solventes empleados selectividades a BHMF superiores a 98% (Tabla 3). Con THF e IPA, la selectividad a BHMF se mantuvo a lo largo de toda la reacción, mientras que con H₂O cayó con el aumento de X_{HMF} , disminuyendo a 35% luego de 5 h de reacción, debido a la formación de otros productos que no pudieron ser identificados. Alamillo y col. estudiaron la hidrogenación de HMF en fase acuosa sobre catalizadores de Ru, Pt y Pd soportados [7]. Ellos sugieren que el H₂O se adiciona al doble enlace del anillo del BHMF, produciendo la ruptura de éste y la posterior hidrogenación para la obtención de polioles. Es probable que en las condiciones empleadas en este trabajo, el H₂O también reaccione con el BHMF para dar productos similares a los observados por Alamillo y col.

4. Conclusiones

Se hidrogenó selectivamente el 5-hidroximetilfurfural (HMF) a 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF) empleando diferentes catalizadores basados en Cu. El catalizador más activo resultó ser Cu/SiO₂ preparado por el método de precipitación-deposición a pH controlado. La alta actividad y el rendimiento en BHMF obtenidos con este catalizador se atribuye a una fase de Cu metálico constituida por nanopartículas de 3 a 5 nm altamente dispersas sobre un soporte con muy baja acidez superficial como SiO₂. Con Cu/SiO₂ preparado por impregnación, de baja dispersión metálica, la velocidad de hidrogenación de HMF en fase líquida fue menor. Cuando el Cu se

soporta sobre óxidos con sitios ácidos y/o básicos en su superficie, como Al₂O₃ y óxidos mixtos de Mg-Al, se tiene una alta dispersión de Cu metálico, pero la actividad de estos es menor que la del catalizador Cu/SiO₂ preparado por precipitación-deposición, probablemente debido a la adsorción fuerte del reactivo sobre los sitios ácidos y/o básicos que se encuentran en la interfase con las nanopartículas de Cu metálico, dificultando el acceso del H₂ a los sitios activos para la hidrogenación.

El estudio de la influencia del solvente muestra que la velocidad de hidrogenación de HMF disminuye a medida que aumenta la polaridad de estos. Por lo tanto, Cu/SiO₂PD presenta el mejor desempeño catalítico en THF, el solvente con menor polaridad de esta serie. La selectividad a BHMF fue similar con IPA y THF. En cambio, cuando se usa H₂O como solvente, se produce una disminución drástica del rendimiento y la selectividad a BHMF, posiblemente debido a que éste reacciona con el agua en las condiciones empleadas en este trabajo.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral, a CONICET y ANPCyT por el apoyo económico

6. Referencias

- [1] A. Onda, T. Ochi, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa, *Applied Catalysis A: General* 343 (2008) 49.
- [2] M. Bicker, J. Hirth, H. Vogel, *Green Chemistry*, 5 (2003) 280.
- [3] A. Gandini, M.N. Belgacem, *Progress in Polymer Science* 22 (1997) 1203.
- [4] A. Gandini, M.N. Belgacem, *Journal of Polymers and the Environment* 10 (2002) 105.
- [5] C. Moreau, M. Belgacem, A. Gandini, *Topics in Catalysis* 27 (2004) 11.
- [6] C. Zeng, H. Seino, J. Ren, K. Hatanaka, N. Yoshie, *Macromolecules* 46 (2013) 1794.
- [7] R. Alamillo, M. Tucker, M. Chia, Y. Pagán-Torres, J. Dumesic, *Green Chemistry*, 14 (2012) 14, 1413.
- [8] Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catalysis Communications* 12 (2010) 154.
- [9] A.J. Marchi, D.A. Gordo, A.F. Trasarti, C.R. Apesteguía, *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 53.
- [10] N.M. Bertero, C.R. Apesteguía, A.J. Marchi, *Applied Catalysis A: General* 349 (2008) 100.

HIDROPROCESSAMENTO DE 1,2:3,5-DI-O-ISOPROPILIDENO- α -D-XILOFURANOSE PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS SATURADOS USANDO CATALISADORES DE PALÁDIO SUPORTADO EM ZEÓLITAS

Sérgio Castro Pereira^{a,b}, **Alessandra Vieira**^{a,c}, **Laura M. Esteves**^d, **Nuno Batalha**^a, **Marcelo Maciel Pereira**^{a,b*}

^a Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

^b Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

^c Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

^d Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Niterói-Rio de Janeiro, Brasil.

*E-mail: s.fcpereira5@gmail.com

Resumo

A produção de hidrocarbonetos verdes usando a estrutura convencional da refinaria pode encurtar o caminho para a sustentabilidade. Recentemente, foi proposta uma alternativa para a produção de biocombustíveis. O bagaço de cana-de-açúcar foi transformado (combinando hidrólise catalítica ácida com reações de acetilização) em um bio-óleo, quimicamente distinto de qualquer outra bio-carga. Este trabalho tem como objetivo demonstrar a capacidade de se converter este bio-óleo em hidrocarbonetos saturados sob condições típicas de hidroprocessamento. Assim, um composto representativo deste bio-óleo baseado em acetais derivados de açúcares (1,2:3,5-di-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose-DX) foi hidroprocessado com *n*-hexano usando catalisadores de paládio suportados em zeólitas (HUSY, HY, HBEA e HZSM-5) em condições de regime contínuo (350°C, 50 bar H₂) e descontínuo (250 °C, 40 bar H₂). O DX foi convertido em hidrocarbonetos saturados e particularmente, naqueles que apresentaram na sua constituição sete ou mais átomos de carbono, obtendo-se um rendimento em DX de parafinas e naftenos C₇₊ entre 7-12% e 9-12%, respectivamente. Além disso, foi obtida uma pequena fração “drop-in” pois apenas foi produzida uma pequena quantidade de oxigenados. Os testes em reator descontínuo demonstraram a viabilidade dessa classe de compostos puderem ser transformados em hidrocarbonetos saturados.

Palavras chave: hidroconversão, bio-petróleo, acetal, zeólita, paládio, bio-hidrocarbonetos.

Abstract

The production of green hydrocarbons by using the standard refinery structure can remarkably shorten our path to sustainability. Recently, a new approach to biofuel production was proposed. Sugar cane bagasse was transformed (through combination of acid-catalyzed hydrolysis and ketalization reaction) into a bio-crude that is chemically distinct from any bio-feed. The aim of this work is to demonstrate the capacity of the bio-crude to be converted into saturated hydrocarbons under standard hydroprocessing conditions. So, a representative compound of this bio-crude based on ketal-sugar derivative (1,2:3,5-di-O-isopropylidene- α -D-xylofuranose-DX) was hydro-processed with *n*-hexane with palladium-zeolite catalysts in flow (350 °C, 50 bar H₂) and batch conditions (250 °C, 40 bar H₂) in the presence of palladium zeolite catalysts (HUSY, HY, HBEA and HZSM-5). DX was highly converted into saturated hydrocarbons and particularly in those containing more than six carbons, achieving a DX yield of C₇₊ paraffins and naphthenes between 7-12% and 9-12%, respectively. Also, an almost drop-in fraction was obtained as low amount of oxygenated are produced. Additionally, batch reactor demonstrated the feasibility of this class of compounds to be transformed into green-saturated hydrocarbons.

Keywords: hydroconversion, bio-crude, ketal, zeolite, palladium, bio-hydrocarbons.

1. Introdução

Para além de questões ambientais e de saúde, a diminuição das fontes de petróleo e consequentemente, a instabilidade dos preços dos barris de petróleo têm afetado as economias mundialmente. Estes problemas vêm associados ao aumento da população mundial e ao aumento da demanda energética necessária para suprir as muitas atividades dos seres humanos. Uma dessas atividades, que representa um grande consumo de energia primária (aproximadamente 25%) são os meios de transporte, fortemente dependentes de combustíveis fósseis. Em contraste, hoje em dia, a energia renovável representa apenas uma pequena fração, cerca de 10%. Uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis é a utilização de fontes de energia verdes e renováveis, como a biomassa, como insumo na estrutura convencional de uma refinaria, sem ser necessário uma reformulação da mesma. Entre todos os tipos de biomassa, a biomassa lignocelulósica está emergindo como o principal recurso para a produção de biocombustíveis [1], sendo que a principal rota utilizada para a sua conversão em bio-óleo é por pirólise rápida [2]. Contudo, por este processo, é obtido um óleo peculiar o qual se mostra como uma mistura complexa de substâncias as quais são em sua maioria muito oxigenadas e corrosivas, para além de imiscíveis em hidrocarbonetos. Dada a dificuldade de introdução deste bio-óleo nas refinarias, outras rotas de conversão da biomassa têm sido estudadas [3,4]. Nesse âmbito, o grupo de pesquisa no laboratório de catálise e energia sustentável (LaCES-UFRJ) obteve êxito na implementação de um método de conversão de biomassa em líquidos, neste caso a conversão do bagaço de cana-de-açúcar em um bio-óleo, chamado de bio-petróleo. Esse processo foi realizado através de uma combinação de hidrólise ácida catalítica com reações de acetilização e o óleo apresentou um teor considerável de acetais isopropilidênicos de monossacarídeo, tais como da xilose e glicose [1,2:3,5-di-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose ($C_{11}H_{18}O_5$ -DX), 1:2-5:6-di-O-isopropilideno- α -D-glucofuranose ($C_{12}H_{20}O_6$ -DG)] que foram os compostos majoritários, representando até 40% do total. Além da conversão de biomassa, demonstrou-se ainda que os acetais contidos no bio-petróleo podem ser convertidos a hidrocarbonetos aromáticos de alta octanagem utilizando catalisadores comumente empregados na indústria petroquímica (faujasita) e sob condições típicas de FCC [5]. Assim, a demonstração da conversão dos acetais isopropilidênicos de monossacarídeos cria uma nova ponte entre a biomassa e o refino de petróleo. Tendo isto em consideração, uma nova proposta de

refino destes acetais será discutida neste trabalho, ou seja, a aplicação de parâmetros de hidroprocessamento (utilizando DX como composto representativo do bio-petróleo) e catalisadores típicos desse processo como paládio suportado em várias zeólitas (HY, HUSY, HBEA e HZSM-5) em busca de se alcançar a produção de bio-hidrocarbonetos saturados.

2. Experimental

2.1 Preparação de catalisadores

As zeólitas usadas como suporte foram fornecidas pela empresa Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS). Para se ativar as funções ácidas das zeólitas foi necessário realizar o processo de troca iônica onde os íons sódio foram substituídos por íons amônio provenientes de uma solução de sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$ 1M) a 70 °C por 1h em uma proporção de 50 mL/g zeólita. Este procedimento foi realizado quatro vezes. Após este passo, seguiu-se a etapa de secagem da amostra, mantendo-a em uma estufa durante aproximadamente 12 horas e a 120 °C e, de seguida, procedeu-se à calcinação a 450 °C durante 4h, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A adição do paládio sobre o suporte foi realizada usando o método de impregnação a seco e utilizou-se nitrato de paládio (II) dihidratado [$Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, VETEC] como sal precursor. A solução do sal precursor foi preparada de modo a se obter um teor metálico de 0,5% em peso. Após a impregnação, o precipitado foi mantido na estufa durante aproximadamente 12 horas e a 120 °C. A amostra foi posteriormente calcinada na mufla a 450 °C durante 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Por fim, deu-se a seguinte denominação aos catalisadores: Pd/HUSY, Pd/HY, Pd/HBEA e Pd/HZSM-5.

2.2 Caracterização de catalisadores

O processo de adsorção e dessorção de N_2 foi realizado em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. O pré-tratamento dos catalisadores foi realizado a 220 °C sob vácuo durante 4 h e as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 foram realizadas a -196 °C. A área específica e a área específica externa foram determinadas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e *t*-plot, respetivamente. O volume total de poros foi determinado a 0,98 P/P₀ e o volume de microporos pelo método *t*-plot. As análises de difração de raios-X do suporte e de todos os catalisadores preparados serviram para se analisar as suas estruturas cristalinas e foram realizadas em um equipamento Rigaku Ultima IV através do método dos póis. Este equipamento utiliza radiação $CuK\alpha 1$

($\lambda = 0.15406$ nm), voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. As análises foram realizadas segundo uma variação do ângulo 2θ entre 5° e 80° , usando um passo de $0,02^\circ$ (tempo de contagem de 1 s/passos).

A quantidade de coque no catalisador após o teste catalítico foi determinada por análise termogravimétrica em um equipamento Netzsch TG-IRIS. As amostras foram secas sob fluxo de nitrogênio a 250°C durante 30 min a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Após esse tempo, aqueceu-se a amostra até 700°C mudando a atmosfera para ar sintético e mantendo essa temperatura durante mais 30 min. A quantidade de coque correspondeu à perda de peso das amostras sob o fluxo de ar sintético.

2.3 Hidroprocessamento

Em relação aos testes catalíticos, foram realizados testes iniciais em um reator de leito fixo e utilizou-se o DX como composto representativo do bio-petróleo. O DX foi misturado com *n*-hexano para ser possível o seu processamento na unidade, visto que este apresenta uma certa viscosidade. Fizeram-se dois testes para cada catalisador: em 20% DX em *n*-hexano e em *n*-hexano puro. Este último será um teste em branco para se poder distinguir os produtos que são provenientes do DX dos que são provenientes do *n*-hexano. Assim, carregou-se, inicialmente, o reator de leito fixo com 1 g de catalisador. A etapa de redução do catalisador ocorreu a 450°C durante 1 hora, sob uma vazão de $50\text{ mL}/\text{min}$ de H_2 . De seguida procedeu-se ao hidroprocessamento durante 2 horas, a uma temperatura de 350°C e a 50 bar, sob uma vazão de $100\text{ mL}/\text{min}$ de H_2 . A carga foi admitida ao reator através de uma bomba HPLC (Waters modelo 515) sob uma vazão de $0,1\text{ mL}/\text{min}$.

Os produtos de reação dividem-se em gasosos, líquidos e coque. Os produtos gasosos (H_2 , CO , CO_2 e hidrocarbonetos até C_5) foram quantificados usando um Mico-GC (Agilent Technologies modelo 490) ao longo da reação. Os produtos líquidos, tanto orgânicos como aquosos, foram obtidos por condensação (0°C) a partir de um condensador colocado à saída do reator. A quantidade de produtos líquidos foi obtida por pesagem do líquido recolhido na base do condensador. A fase orgânica foi analisada por um GC-MS (Agilent Technologies 7890A e 5975C) para identificação dos compostos presentes que foram quantificados usando um GC-FID (Agilent Technologies 7890A acoplado com um detetor FID). Os produtos líquidos foram congelados a -20°C e a fase aquosa foi medida por pesagem após separação da fase orgânica. O rendimento em

produtos líquidos e gasosos foram calculados de acordo com a equação 3. O coque foi, tal como dito, foi quantificado por análise termogravimétrica (TG).

De modo a se ter uma melhor compreensão acerca do mecanismo de reação do hidroprocessamento do DX, foram realizados testes sob regime descontínuo e com uma maior quantidade de carga. Assim, a hidroconversão do DX foi realizada em um reator de autoclave de 600 mL com agitação fabricado pela Parr Instrument Company. Para se realizarem os testes, foram admitidos ao reator, 200 ml de DX (10% em peso) em *n*-hexano e 5 g de catalisador. Antes da reação, o reator foi purgado três vezes com hidrogênio e depois preenchido com 40 bar de H_2 . De seguida, aqueceu-se o reator desde a temperatura ambiente até 250°C a uma velocidade de agitação de 300 rpm. Atingida esta temperatura, a reação foi realizada durante 2 e 15 h. A conversão, rendimento e seletividade foram calculados pelas seguintes expressões apresentadas na Figura 1:

$$\begin{aligned} \text{Conversão (\%)} &= \frac{\text{massa inicial do reagente} - \text{massa final do reagente}}{\text{massa inicial do reagente}} \times 100 \quad (1) \\ \text{Seletividade do produto } i \text{ (\%)} &= \frac{\text{peso do produto } i}{\text{peso total dos produtos}} \times 100 \quad (2) \\ \text{Rendimento da fração de produto } i \text{ (\%)} &= \frac{\text{massa da fração de produto}}{\text{massa do reagente}} \times 100 \quad (3) \\ \text{Rendimento do produto } i \text{ (\%)} &= \text{Seletividade do produto } i \text{ (\%)} \times \text{Rendimento da fração de produto } i \text{ (\%)} \quad (4) \\ \text{Rendimento em } n\text{-hexano (\%)} &= \text{peso de } n\text{-hexano} \times \text{Rendimento da fase orgânica (\%)} \quad (5) \end{aligned}$$

Figura 1. Expressões para o cálculo da conversão, do rendimento e da seletividade.

3. Resultados e discussão

Na Tabela 1 apresentam-se os resultados referentes às propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores. É importante referir que as diferenças nas propriedades texturais entre os tipos de zeólitas recaem principalmente na diferença entre as suas estruturas (“framework”) e na morfologia dos cristais. Dessa forma, pela Tabela 1, verifica-se que a área específica e volume de microporos é superior nos catalisadores de paládio suportados em BEA e FAU (Y e USY), estando diretamente relacionado com uma maior abertura

Tabela 1. Área específica e área específica externa, volume total dos poros e microporos dos suportes e dos catalisadores.

| Amostra | S _{BET} (m ² . g ⁻¹) | S _{ext} (m ² . g ⁻¹) | V _p (cm ³ . g ⁻¹) | V _{micro} (cm ³ . g ⁻¹) |
|-----------|--|--|---|---|
| HUSY | 651 | 64 | 0,37 | 0,27 |
| Pd/HUSY | 633 | 66 | 0,39 | 0,26 |
| HY | 692 | <i>n.d.</i> | 0,30 | <i>n.d.</i> |
| Pd/HY | 684 | 82 | 0,30 | 0,24 |
| HBEA | 740 | 223 | 0,80 | 0,30 |
| Pd/HBEA | 645 | 235 | 0,87 | 0,17 |
| HZSM-5 | 384 | 118 | 0,20 | 0,12 |
| Pd/HZSM-5 | 358 | 137 | 0,20 | 0,10 |

de anel, ou seja, composta por 12 membros. A zeólita ZSM-5, por sua vez, apresenta uma abertura de anel composta por apenas 10 membros pelo que explica a sua menor área específica. Em relação à área específica externa, os seus valores estão ligados ao tamanho do cristal da zeólita de acordo com a seguinte ordem: BEA << ZSM-5 < Y ≈ USY. Em relação ao volume de poros, este encontra-se entre valores de 0,2 e 0,4 cm³.g⁻¹ para todos os catalisadores exceto para o Pd/HBEA. O maior volume de poros neste catalisador está relacionado com o volume intercrystalino mesoporoso, que é típico de zeólitas nanocristalinas [6]. Os difratogramas (não apresentados) correspondem ao que era esperado para cada tipo de zeólita. Isto evidencia que a estrutura do suporte se manteve preservada com a adição do metal. Para além disso, não foram observáveis os picos relativos ao paládio ou óxido de paládio, devido à provável boa dispersão deste no suporte e/ou ao baixo teor metálico (0,5% em peso), abaixo do limite de deteção do equipamento utilizado nesta técnica (<4 nm).

O rendimento em líquido, gás e coque para todas as reações (*n*-hexano puro e 20% DX em *n*-hexano) está apresentado na Tabela 2. Observando a Tabela 2, é possível verificar que o balanço de massa não fechou completamente em nenhuma das reações, estando aproximadamente entre 70 e 80%. A perda de massa é provavelmente devido à vaporização de compostos leves dissolvidos na fase líquida após a diferença de pressão que ocorre durante a extração do líquido no condensador. Para além disso, é possível observar que não existe relação entre o tipo de carga e o rendimento total dos produtos. Verificou-se ainda que a fração líquida é a mais abundante em todos os testes (entre 65 e 75%) seguido pela fração gasosa (entre 2 e 6%) e por fim, o coque (entre 0,1 e 3,3%). Quando o DX está

Tabela 2. Rendimento em líquido (fase orgânica e aquosa), gás e coque (C) para todas as reações. hex-*n*-hexano puro; DX- 20%DX/*n*-hexano.

| Amostra | | Líquido | | Gás | C | Total |
|---------|-----|---------|-----|-----|-----|-------|
| | | Or | Aq | | | |
| Pd/H | hex | 67,8 | — | 2,0 | 0,1 | 70,0 |
| USY | DX | 65,9 | 4,3 | 4,2 | 3,3 | 77,7 |
| Pd/H | hex | 72,6 | — | 3,9 | 0,1 | 76,6 |
| Y | DX | 62,0 | 3,2 | 5,6 | 1,7 | 72,6 |
| Pd/H | hex | 75,1 | — | 2,9 | 0,1 | 78,0 |
| BEA | DX | 67,9 | 3,7 | 5,0 | 0,7 | 77,4 |
| Pd/HZ | hex | 67,5 | — | 2,6 | 0,1 | 70,2 |
| SM-5 | DX | 72,6 | 2,4 | 5,5 | 0,6 | 81,1 |

presente na carga, o rendimento em gás e coque aumenta, independentemente do tipo de zeólita. No entanto, não se consegue estabelecer uma relação entre o rendimento em gás e o tipo de zeólita. O mesmo não acontece com a formação de coque, onde existe uma clara tendência em relação ao tipo de zeólita, estando de acordo com a seguinte ordem: ZSM-5 ≈ BEA < Y < USY. O baixo valor de coque observado na ZSM-5 está, provavelmente, relacionado com o menor diâmetro de poros, típico da estrutura das zeólitas MFI, que limita reações bimoleculares [7] e também a difusão do DX dentro dos poros da zeólita. Além disso, a relativa alta área específica externa desta amostra (Tabela 1) pode limitar a sua formação. Em relação à zeólita BEA os cristalitos de pequena dimensão permitem uma difusão mais rápida dos precursores de coque na estrutura da zeólita, levando a uma menor formação de coque na superfície [8]. Por outro lado, o alto volume de poros das zeólitas Y e USY contribui para um maior rendimento em coque, principalmente na USY, onde os cátions de alumínio extra-estruturais promovem a formação de coque [9]. Contudo, o maior rendimento em coque observado no Pd/HUSY corresponde a apenas 3,3% do rendimento total. Supondo que a formação de coque esteja apenas relacionada ao DX, nesse catalisador, é possível afirmar que apenas 16,5% do DX presente na carga foi convertido em coque enquanto o restante é distribuído entre as frações líquida e gasosa. Seguindo esta ideia, no caso do Pd/HZSM-5 este valor é notavelmente menor e apenas 3% de DX foi transformado em coque.

A fase aquosa (apenas observada quando o DX estava presente na alimentação) apresentou-se incolor e não foram observados produtos quando injetada no GC-MS. Esta fase foi ligeiramente superior no catalisador Pd/HUSY e Pd/HBEA seguido pelo Pd/HY e Pd/HZSM-5. A formação de água é causada pela remoção de oxigênio do DX,

principalmente, por hidrogenação nos sítios metálicos. Essa tendência é inversamente proporcional à concentração de produtos oxigenados na fração líquida.

Em relação à fase orgânica, para uma discussão mais fácil dos resultados, os rendimentos dos vários produtos desta fração foram normalizados para 100%. Os resultados dos produtos obtidos da fase orgânica não serão apresentados neste trabalho, mas serão discutidos, visto ser a fração mais importante. Como esperado, os principais produtos observados a partir dos testes com *n*-hexano puro resultaram da sua isomerização (2,2-dimetilbutano, 2-metilpentano e 3-metilpentano), uma vez que o craqueamento por cisão no carbono β é altamente desfavorável nesta molécula nas condições reacionais utilizadas [10]. Além disso, a ocorrência de hidrogenólise no Pd pode levar à clivagem da ligação σ C-C [11] que justifica a formação de parafinas leves na fração gasosa. Em relação aos testes com DX, a sua conversão foi completa em todos os testes. É importante mencionar que não foram observadas olefinas em nenhum teste. Na presença de DX, a conversão de *n*-hexano foi inibida, diminuindo até 3 vezes. Consequentemente, a formação de isômeros C_6 foi menor na presença de DX, indicando que o mecanismo de reação de *n*-hexano é afetado pelo DX. A formação de CO e CO₂ em todos os testes com DX apresentaram uma proporção de CO/CO₂ entre 1,6 e 2,7. A produção de água, coque e compostos oxigenados são todos responsáveis pela remoção de oxigênio do DX levando à formação de hidrocarbonetos. Os compostos oxigenados foram identificados em pequenas quantidades em todas as reações com DX. Por exemplo, o rendimento em oxigenados foi de apenas 0,9% no catalisador Pd/HY. As parafinas e naftenos com 7 ou mais carbonos (C_{7+}), produtos da fração líquida (orgânica), foram produzidos apenas na presença da mistura de 20% DX em *n*-hexano. Apesar do DX ser o principal responsável pela formação destes compostos, não se pode excluir reações de alquilação entre o *n*-hexano e o DX. O rendimento total em hidrocarbonetos C_{7+} se encontra entre 3,4 e 4,4%. Dessa forma, em uma base de DX, é possível afirmar que 17 a 22% do DX foi transformado em naftenos e parafinas C_{7+} . Este valor é notavelmente alto se observamos a molécula de DX ($C_{11}H_{18}O_5$), onde 65% é o rendimento máximo em hidrocarbonetos a partir do DX, visto que 35% da massa molecular é devido ao oxigênio. Para além disso, o oxigênio é também liberado na forma de CO e CO₂. O rendimento de DX em produtos C_{7+} por tipo de família, ou seja, parafinas, naftenos e compostos oxigenados está representado na Figura 2.

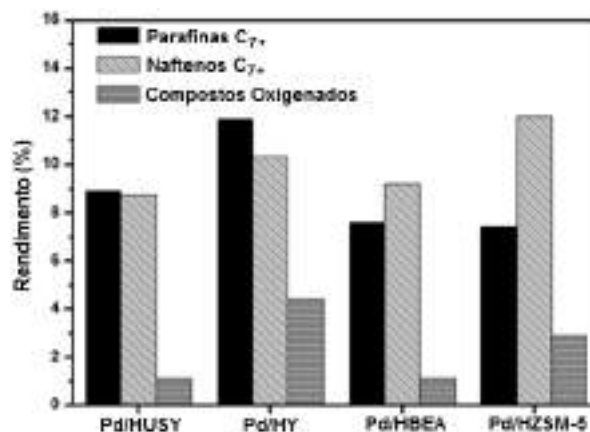


Figura 2. Rendimento de DX em parafinas C_{7+} , naftenos C_{7+} e compostos oxigenados para os vários testes de hidroprocessamento de 20% DX em *n*-hexano.

Analisando a Figura 2, é possível observar que a proporção relativa entre parafinas e naftenos depende do catalisador. Por exemplo, os catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/HBEA foram 24% e 9% mais seletivos na formação de naftenos, respetivamente. Pelo contrário, o catalisador Pd/HY foi 7% mais seletivo na formação de parafinas e o catalisador Pd/HUSY foi igualmente seletivo em parafinas e naftenos. Para se obterem mais informações sobre a conversão DX, a hidroconversão de DX e *n*-hexano foi realizada em condições de batelada com o catalisador Pd/HZSM-5. A escolha deste catalisador recaiu no fato de este ter apresentado uma maior seletividade em naftenos C_{7+} e, tal como já foi comentado, este catalisador ter apresentado uma menor formação de coque (menor desativação). A mistura de DX (10% em peso) em *n*-hexano foi convertida em condições brandas (250 °C, 40 bar de H₂) durante 2 e 15 h. Estes testes serão comparados a partir do rendimento de DX nas frações contendo produtos com 7 ou mais carbonos (C_{7+}), compostos oxigenados e aromáticos. Estes resultados estão apresentados na Figura 3.

Pela Figura 3, verifica-se que, após 15 horas, os compostos oxigenados diminuíram notavelmente acompanhado por um aumento de parafinas, naftenos e aromáticos quando comparados com a reação de 2 horas. A diminuição ao longo do tempo dos compostos oxigenados é uma consequência das reações de desoxigenação promovidas pelo catalisador. Estes compostos oxigenados são progressivamente transformados em aromáticos, parafinas e naftenos, bem como produtos C_6 , CO e CO₂. Os compostos aromáticos podem facilmente e rapidamente sofrer hidrogenação nos sítios metálicos levando à formação de naftenos que, de

forma sequencial, podem sofrer abertura do anel formando parafinas [12].

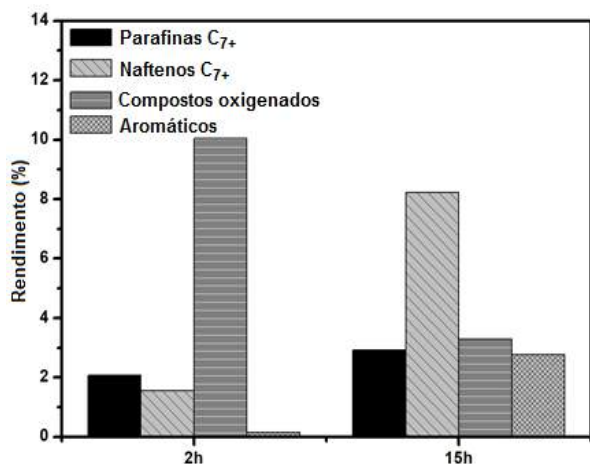


Figura 3. Rendimento de DX em parafinas C₇₊, naftenos C₇₊, compostos oxigenados e aromáticos obtidos pela hidroconversão de 10% DX em *n*-hexano usando o catalisador Pd/HZSM-5 em condições de batelada durante 2 e 15 horas.

De fato, a transformação de DX em aromáticos em zeólitas, já foi demonstrada em condições de craqueamento catalítico [5]. A formação precoce de naftenos e parafinas indica que estes compostos também podem ser produzidos diretamente a partir de DX após desoxigenação consecutiva sem intermediário aromático. Após 15 horas de reação, os compostos oxigenados diminuíram cerca de 3 vezes e os naftenos aumentaram em torno de 4 vezes. A fração aromática que quase não foi observada após 2 h de reação correspondeu a um rendimento de cerca de 3% após 15 h de reação.

4. Conclusões

O DX foi convertido com sucesso em parafinas e naftenos até 12 carbonos, que podem ser utilizados diretamente como uma fração “drop-in” na faixa de gasolina. Além disso, foram produzidos hidrocarbonetos leves contendo um a cinco carbonos. A hidroconversão de DX foi sensível aos diferentes catalisadores em estudo. Pd/HBEA e Pd/HZSM-5 foram menos propícios à formação de coque, sendo que o catalisador Pd/HZSM-5 foi o mais seletivo para a formação de naftenos. Em contraste, Pd/HY foi mais seletivo para parafinas C₇₊. Os testes catalíticos realizados em condições de batelada revelaram que pelo menos dois mecanismos diferentes são responsáveis pela formação de parafinas e naftenos. Estes compostos podem ser formados diretamente por desoxigenação ou através de aromáticos (intermediários) a partir da sua hidrogenação

(naftenos) e seguido pela abertura do anel (parafinas). A presença de DX reduziu a conversão de *n*-hexano e afeta notavelmente o mecanismo da reação de *n*-hexano. O *n*-hexano puro não foi convertido em compostos com mais de seis carbonos. No entanto, na mistura, não foi possível excluir que o *n*-hexano e o DX sofram uma reação bimolecular produzindo hidrocarbonetos pesados.

5. Agradecimentos

Sérgio Pereira, Alessandra Vieira e Laura Esteves agradecem à CAPES pela bolsa de estudo, Marcelo Maciel Pereira agradece à CNPq e Faperj.

6. Referências

- [1] M. Patel, A. Kumar, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 58 (2016) 1293–1307.
- [2] J.A.C. Durange, M.O. De Souza, M.R.L. Santos, M. Nele, E.B. Caramão, N.M.F. Carvalho, M.M. Pereira, *Energy and Fuels.*, 29 (2015) 917–921.
- [3] L.M. Esteves, M.H. Brijaldo, F.B. Passos, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 422 (2016) 275–288.
- [4] J. Wildschut, J. Arentz, C.B. Rasrendra, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, *Environ. Prog. Sustain. Energy.*, 28 (2009) 450–460.
- [5] N. Batalha, J. Pinto, H. Ferreira, D.C. Baptista, L.S.M. Miranda, M.M. Pereira, *Energy Technol.*, 5 (2017) 428–441.
- [6] N. Batalha, S. Morisset, L. Pinard, I. Maupin, J.L. Lemberon, F. Lemos, Y. Pouilloux, *Microporous Mesoporous Mater.*, 166 (2013) 161–166.
- [7] Corma, V. González-Alfaro, Orchillés, *Appl. Catal. A Gen.*, 187 (1999) 245–254.
- [8] A. Simon-Masseron, J.P. Marques, J.M. Lopes, F.R. Ribeiro, I. Gener, M. Guisnet, *Appl. Catal. A Gen.*, 316 (2007) 75–82.
- [9] A. Corma, A. Martinez, C. Martinez, *Appl. Catal. A Gen.* 134 (1996) 169–182.
- [10] J. Weitkamp, S. Ernst, *Catal. Today.*, 19 (1994) 107–149.
- [11] G.C. Bond, *Appl. Catal. A Gen.*, 191 (2000) 23–34.
- [12] S. Albertazzi, E. Rodríguez-Castellón, M. Livi, A. Jiménez-López, A. Vaccari, *J. Catal.*, 228 (2004) 218–224.

CONVERSÃO DE COMPOSTOS FURÂNICOS DERIVADOS DA BIOMASSA USANDO CATALISADORES COM TOPOLOGIA MFI

Margarida M. Antunes^{a*}, Sérgio Lima^b, Auguste Fernandes^c, Ana L. Magalhães^a, Patrícia Neves^a, Carlos M. Silva^a, Maria F. Ribeiro^c, David Chadwick^b, Klaus Hellgardt^b, Martyn Pillinger^a, Anabela A. Valente^a

^a Departamento de Química, CICECO - Instituto de Materiais de Aveiro, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal

^b Departamento de Engenharia Química, Imperial College London, Londres, Reino Unido

^c Instituto de Biotecnologia e Bioengenharia, Centro de Engenharia Biológica e Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal

*E-mail: margarida.antunes@ua.pt

Resumo

Zeólitos do tipo ZSM-5 com diferentes tamanhos de cristalite, micro e mesoporosidade foram sintetizados, caracterizados e testados na conversão catalítica de compostos furânicos derivados da biomassa. Mais especificamente, estudou-se a reação da α -angelica lactona e do 5-(hidroximetil)furfural em ésteres levulinatos e em éteres furânicos, respetivamente. Estes catalisadores foram preparados através de tratamentos ácido-base pós-síntese, partindo de um zeólito comercial ZSM-5. Estudou-se a influência das condições dos tratamentos de síntese nas propriedades dos materiais. Verificou-se que as características morfológicas e texturais, bem como as propriedades ácidas dos materiais, influenciam o desempenho catalítico. Para estudos comparativos, sintetizou-se e testou-se um catalisador ZSM-5 nanocristalino, usando condições hidrotérmicas com agitação, e uma resina comercial macroreticular de troca iónica, como catalisador de referência.

Palavras chave: biomassa, catálise heterogénea, zeólitos, mesoporosidade, biocombustíveis

Abstract

Solid acid catalysts possessing MFI topology and different crystal sizes and porosities were explored for the conversion of carbohydrate-biomass derived α -angelica lactone and 5-(hydroxymethyl)furfural to give levulinate esters and furanic ethers. Micro/mesoporous microcrystalline catalysts were prepared by post-synthesis base/acid treatments of commercial ZSM-5 zeolite. The influence of conditions of the treatments on the material properties was investigated. A comparison of the catalytic performances of the materials featuring different morphological, textural, and acid properties highlights a complex interplay between the acid and textural properties. For comparative studies, a nanocrystalline ZSM-5 sample was synthesised by using hydrothermal and dynamic conditions, and tested. A commercial macroreticular ion-exchange resin was chosen as a benchmark solid acid catalyst, in the two reaction systems.

Keywords: biomass, heterogeneous catalysis, zeolites, mesoporosity, biofuels

1. Introdução

O uso crescente de combustíveis para transportes apela por fontes de energia química renováveis para evitar o aquecimento global atribuído, em parte, às emissões de dióxido de carbono antropogénico. Neste sentido, e por uma questão de segurança energética, a biomassa vegetal é de grande interesse como fonte renovável de carbono orgânico.

De entre os constituintes da biomassa vegetal, destacam-se os carboidratos, como, por exemplo, as hemiceluloses e a celulose. Estes sofrem uma série de reações químicas, como hidrólise e desidratação em meio ácido, para dar o furfural (Fur) e o 5-(hidroximetil)furfural (Hmf), respetivamente [1, 2]. Estes aldeídos furânicos podem ser convertidos em meio álcool, numa grande variedade de produtos de valor acrescentado para a indústria química, dos quais se destacam os éteres furânicos (FEs), o ácido levulínico (LA) e os levulinatos de alquila (LEs).

A reação do Fur em FEs e LEs envolve um passo inicial de hidrogenação do Fur em álcool furfurílico (FA), seguindo-se várias reações ácidas que levam à formação de FEs e da α -angelica lactona (AnL), e finalmente LEs. A reação do Hmf em LEs envolve apenas reações ácidas, com a formação do 5-(alcoximetil)furfural (5AMF), como intermediário (Figura 1).

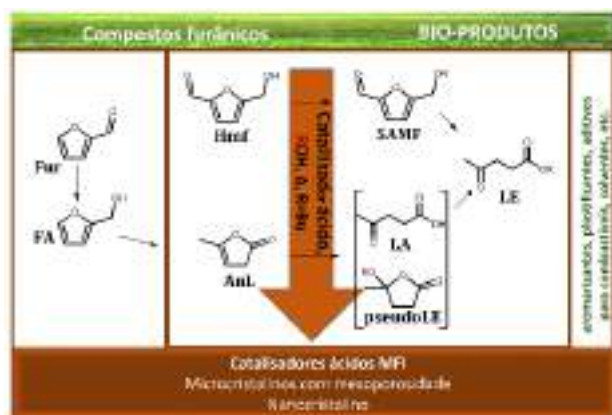


Figura 1. Valorização de compostos furânicos, na presença de catalisadores do tipo ZSM-5.

Para estes processos catalíticos, os catalisadores devem ser preferencialmente heterogêneos para facilitar a separação (por processos simples como a decantação e filtração) e reutilização dos catalisadores.

Zeólitos, como, por exemplo, o ZSM-5 (utilizado em processos catalíticos industriais), são catalisadores ácidos versáteis. Contudo, por serem materiais microporosos, os seus centros

ativos podem-se tornar inacessíveis e apresentar limitações difusionais internas quando usados em reações químicas que envolvem moléculas relativamente volumosas. Com o objetivo de evitar estes problemas, foram desenvolvidas diversas metodologias para modificar as propriedades texturais dos zeólitos. De entre as diversas metodologias, destaca-se a síntese de catalisadores nanocristalinos (com maior razão de área externa para volume microporoso do que os correspondentes materiais microcristalinos), e a introdução de mesoporosidade em zeólitos comerciais através de tratamentos ácidos e básicos. Neste trabalho, estudou-se o desempenho de catalisadores ácidos do tipo ZSM-5 com diferentes tamanhos de cristalite e propriedades texturais, na reação da AnL e do Hmf com 1-butanol, a 120 °C ou 170 °C. Os catalisadores testados foram o ZSM-5 nanocristalino (nanoZS) e materiais com topologia MFI, possuindo micro e mesoporosidade, (MZO.2, MZO.6) [3].

2. Experimental

As condições de síntese dos materiais encontram-se resumidas na Figura 2 (lado esquerdo). A estrutura cristalina e as propriedades texturais dos materiais foram estudadas, usando os equipamentos Empyrean PAN (para a difração de raios X de pós) e Micromeritics Tristar (para as isotérmicas de equilíbrio de adsorção-desorção de nitrogénio).

A Figura 2 (lado direito) representa, simplificada, as condições utilizadas para os testes catalíticos. As reações foram realizadas a 120 °C ou 170 °C, usando 1-butanol (1-BuOH) como solvente em reatores descontínuos e sob agitação.



Figura 2. Condições experimentais das sínteses dos materiais (lado esquerdo), e dos testes catalíticos em reatores descontínuos (lado direito).

3. Resultados e discussão

A topologia MFI típica dos materiais ZSM-5 preparados foi comprovada por difração de raios-

X de pós (exemplificada para o catalisador MZS0.6 na Figura 3B). Os picos principais do difratograma de raios X foram entre $7-8^\circ 2\theta$ e entre $22-23^\circ 2\theta$. Os tratamentos de pós-síntese aplicados ao zeólito comercial ZSM-5 levaram à introdução de mesoporosidade nos materiais MZS0.2 e MZS0.6, com áreas específicas mesoporosas (S_{meso}) de $88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e de $198 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respetivamente. A presença de mesoporosidade foi confirmada através das isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de nitrogénio apresentadas na Figura 4.

A reação da AnL foi completa (100 % de conversão) em apenas 30 minutos na presença de MZS0.2 ou MZS0.6, a 120°C . O rendimento total em bio-produtos (BL (levulinato de butilo) pseudoBL e LA) aumentou após a conversão da AnL atingir 100 %, o que pressupõe a existência de passos reacionais intermediários mais lentos do que a reação da AnL. Através de estudos cinéticos, verificou-se que, enquanto o rendimento em BL aumentou ao longo do tempo, os rendimentos de LA e do pseudoBL diminuíram, sugerindo que estes eram intermediários da reação da AnL em BL.

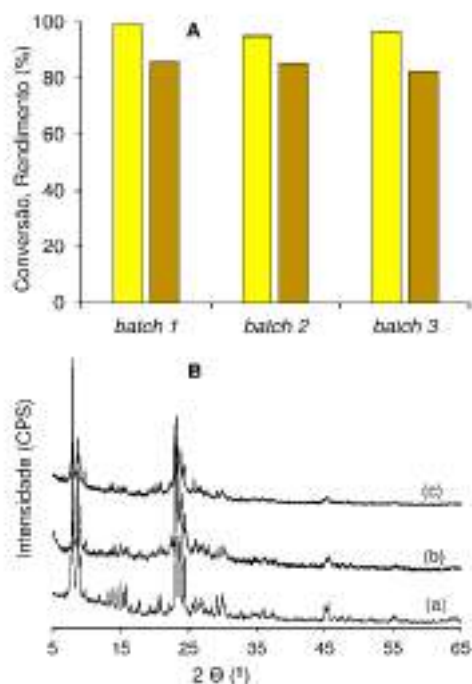


Figura 3. (A) Conversão do Hmf e rendimentos em bio-produtos, a 170°C , para três *batch* (5 h cada), para o MZS0.6. (B) Difração de raios-X de pós para commZS (a), MZS0.6 (b) e MZS0.6 reutilizado (c).

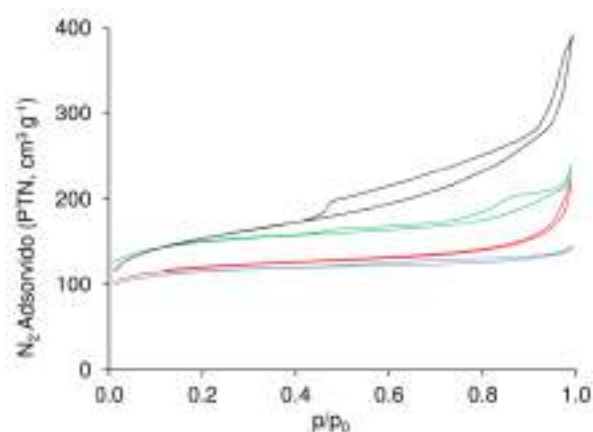


Figura 4. Isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de nitrogénio, a -196°C , para MZS0.2 (verde), MZS0.6 (preto), nanoZS (vermelho) e ZSM5 comercial (azul).

É de salientar que os catalisadores MZS0.6 e MZS0.2 apresentaram atividades catalíticas superiores ao zeólito comercial ZSM-5 (CommZS) a partir do qual foram preparados. Estes resultados podem estar relacionados com a mesoporosidade introduzida nestes materiais, sendo mais pronunciada para o MZS0.6. O rendimento em BL mais elevado foi obtido na presença do catalisador MZS0.6 (97 % às 3 h a 170°C).

A reação do Hmf foi estudada, usando os catalisadores CommZS, MZS0.2 e MZS0.6. A 120°C , o produto maioritário obtido foi o 5-(butoximetil)furfural (5BMF). A velocidade da reação do Hmf em 5BMF seguiu a ordem: CommZS ($3.5 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) < MZS0.2 ($4.6 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) < MZS0.6 ($10.2 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). A velocidade reacional aumentou com o aumento da S_{meso} . O catalisador MZS0.6 levou ao maior rendimento em bio-produtos formados a partir do Hmf (92 % a 120°C às 24 h), tal como se verificou para a reação da AnL. A produção de BL a partir do Hmf é mais exigente do que a partir da AnL; no primeiro caso, obteve-se um rendimento máximo de 32 % BL, às 24 h e 170°C . Este resultado pressupõe a necessidade de catalisadores com uma maior força ácida para a reação do Hmf.

O material nanoZS foi muito menos ativo do que os catalisadores MZSs, tanto para a reação da AnL, como para a do Hmf. Estes resultados podem ser explicados pelo facto do catalisador nanoZS possuir menor quantidade de centros ácidos.

Para o melhor catalisador (MZS0.6) foram feitos estudos de estabilidade na reação do Hmf, a 170°C

°C. Para isso, recuperou-se o catalisador da mistura reacional por centrifugação, lavagem, secagem e subsequente calcinação. Seguidamente, o catalisador foi reutilizado três vezes consecutivas nas mesmas condições reacionais, e não se verificou perda de atividade catalítica (Figura 3A). A estrutura cristalina do MZS0.6 manteve-se após a reutilização (confirmado por difração de raios-X de pós, Figura 3B), assim como as suas características mesoporosas ($S_{\text{meso}}=192 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

4. Conclusões

Foram preparadas diferentes versões do zeólito ZSM-5 no sentido de melhorar a acessibilidade dos centros ativos às moléculas dos reagentes. Os materiais foram testados como catalisadores ácidos heterogéneos na conversão da AnL e do Hmf, a 120 °C ou a 170 °C (1-butanol como solvente). Os desempenhos catalíticos dos materiais MZS0.2 e MZS0.6 foram superiores ao do zeólito comercial ZSM-5. A presença de mesoporosidade contribuiu para um melhor desempenho catalítico. O nanoZS apresentou uma menor atividade devido às suas propriedades ácidas fracas. O melhor catalisador, MZS0.6, demonstrou ser estável através de testes de caracterização e de reutilização do catalisador.

Diversos tratamentos pós-síntese podem ser estrategicamente aplicados a zeólitos com uma estrutura do tipo MFI de forma a melhorar os desempenhos catalíticos e a produtividade.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto CICECO- Instituto de Materiais de Aveiro, POCI-01-0145-FEDER-007679 (FCT ref. UID/CTM/50011/2013) financiado por fundos nacionais através da FCT/MEC e cofinanciado por FEDER com a parceria de PT2020. Agradece-se à FCT e a União Europeia pelas bolsas de pós-doutoramento concedidas a M.M.A (SFRH/BPD/89068/2012), A. F. (SFRH/BPD/91397/2012), A. L. M. (SFRH/BPD/953393/2013) e P. N. (SFRH/BPD/73540/2010), cofinanciado por MCTES e ESF através do programa POPH de QREN. S. L., K. H. e D. C. agradecem à EPSRC (UK) pelo financiamento suportado sob EP/KD14749/1. Os autores agradecem à Dr^a Rosário Soares (CICECO) pela assistência com as medidas de difração de raios-X de pós e processamento de dados.

6. Referências

- [1] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2411.
- [2] R. Rinaldi, R. Jastrzebski, M. T. Clough, J. Ralph, M. Kennema, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *Angewandte Chemie International Edition*, 55 (2016) 8164.
- [3] M. M. Antunes, S. Lima, A. Fernandes, A. L. Magalhães, P. Neves, C. M. Silva, M. F. Ribeiro, D. Chadwick, K. Hellgardt, M. Pillinger, A. A. Valente, *ChemCatChem*, 9 (2017) 2747.

CATALISADORES DE NICKEL SUPORTADOS EM FIBRAS DE CARBONO PARA A DEPOLIMERIZAÇÃO DE LIGNINA KRAFT EM ÁGUA SUPERCRÍTICA: INFLUÊNCIA DE PROMOTORES REDOX

Aderlano Cardoso^{a*}, Tomas Ramires Reina^b, Isabel Suelves^c, José Luis Pinilla^c, Marcos Millan^a, Klaus Hellgardt^a

^a*Departamento de Engenharia Química, Imperial College London, Londres SW7 2AZ, Reino Unido*

^b*Departamento de Engenharia Química e de Processos, Universidade de Surrey, Guildford GU2 7XH, Reino Unido*

^c*Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Espanha*

*E-mail: a.da-silva-cardoso15@imperial.ac.uk

Resumo

A estabilidade catalítica é um problema relevante em processos em água supercrítica (ASC). Em relação à conversão termo-catalítica de biomassa em ASC, materiais oxigenados tais como alumina e zeólitas apresentam baixa estabilidade nesta condição. Neste trabalho, a influência do CeO₂ e MgO em catalisadores de Ni suportados em nanofibras de carbono (NFC) para a depolimerização de lignina Kraft (LK) foi estudado. O método de co-impregnação úmida em excesso de acetona foi utilizado e Ni na forma reduzida foi obtido sem o uso de H₂. Uma ótima liquefação da LK para produtos solúveis em DCM (Ps-DCM) foi obtido com o uso de um reator em batelada operando a 400 °C, 230 bar e catalisador. Um rendimento de 62,24 wt. % de Ps-DCM, o qual consiste principalmente de (metóxi)fenóis (> 90 mol %), foi obtido quando Ni-MgO/CNF foi utilizado. Ambos catalisadores apresentaram alto grau de estabilidade quando utilizado em ASC. Podemos demonstrar que NiMgO/NFC e Ni-CeO₂/NFC promoveram a conversão de LK a compostos aromáticos oxigenados. Neste trabalho, demonstramos que uma alta conversão a compostos aromáticos leves, com uma baixa formação de gases e carvão, pode ser obtido da LK em ASC, sem a adição de co-solventes e H₂.

Palavras chave: Nanofibras de carbono, céria, óxido de magnésio, lignina Kraft, água supercrítica.

Abstract

Catalyst stability is a particularly relevant issue in catalytic process carried out in supercritical water (SCW). When it comes to thermo-catalytic conversion of wet biomass in SCW, most of the oxygenated materials such as alumina and zeolite present low stability in this condition. In this work, the influence of CeO₂ and MgO on Ni carbon nanofibers-based catalysts for the depolymerization of Kraft lignin (KL) in SCW was studied. Wet-impregnation method with acetone was used to synthesise the catalysts and Ni reduced was obtained without the use of H₂. A successful liquefaction of KL to DCM-soluble products was obtained by using a batch reactor at 400 °C, 230 bar and catalyst. 62.24 wt.% yield of DCM-soluble product, which consisted mainly of (methoxy)phenols (> 90 mol %), was obtained when Ni-MgO/CNF was used. Both catalysts presented high degree of stability when working in SCW. We demonstrated that Ni-MgO/CNF and Ni-CeO₂/CNF promoted the conversion of KL to lighter oxygenated aromatic compounds. In this work, we could demonstrate that a high conversion to lighter aromatic compounds and low gas and char formation can be obtained from KL in SCW, without addition of co-solvents and H₂.

Keywords: carbon nanofiber, ceria, magnesium oxide, Kraft lignin, supercritical water.

1. Introdução

Pesquisas na área de catálise heterogênea tem sido desenvolvidas a fim de converter biomassa água subcrítica e água supercrítica (ASC) [1,2]. Por possuir alto potencial de corrosão e reatividade, tem sido difícil encontrar materiais que possam ser utilizados como suporte para catalisadores utilizados em ASC. A maioria dos materiais oxigenados que são utilizados como suporte tais como alumina [3,4] e zeólitas tem apresentado baixa estabilidade em ASC [1]. Materiais alternativos tais como nanofibras de carbono (NFC) tem sido cotados como potenciais suportes para catalisadores operando em água em condições subcríticas e supercríticas [5] para a conversão de biomassas vegetais e altamente recalcitrantes.

Lignina Kraft (LK) é uma biomassa de alto peso molecular e resistente a decomposição a compostos leves. Uma grande quantidade dessa biomassa vem sendo produzida através do processo Kraft nas indústrias de papel e celulose. Atualmente, esta biomassa residual é geralmente queimada para a geração de eletricidade [6]. Em princípio, um processo termo-catalítico com o uso de água como solvente em condições supercríticas poderia ser utilizado para a conversão dessa biomassa em produtos químicos de valor no mercado. Entretanto, devido às características da água quando em condições supercríticas e devido à complexidade estrutural e à presença de enxofre em sua composição, o desenvolvimento de tal processo continua sendo um desafio. Outrossim, o uso de processos catalíticos para a conversão de biomassas lignocelulósicas tem como desvantagem a deposição de carbono sobre o catalisador, o que pode reduzir a atividade catalítica.

Uma das estratégias que tem sido utilizadas para reduzir a formação e deposição de carbono sobre o catalisador é a utilização de promotores redox tais como CeO_2 e MgO . Devido às suas propriedades redox, CeO_2 e MgO podem também ser utilizados para aumentar a estabilidade do catalisador e aumentar a dispersão dos sítios ativos sobre o suporte. Além disso, tais promotores podem auxiliar na produção de H_2 via reação de deslocamento gás-água, quando o catalisador está sendo utilizado na presença de água e uma fonte de CO. Logo, a síntese de um catalisador para trabalhar em ASC tem que ser composto por um material estável à altas temperaturas e pressões tais como materiais à base de carbono e deve-se utilizar promotores para auxiliar na manutenção da estabilidade e na dispersão dos sítios ativos.

Neste trabalho, a influência de CeO_2 e MgO sobre as características, estabilidade e atividade dos

catalisadores de Ni suportado em NFC foi estudada. A atividade do catalisador foi testada pelo uso de LK em ASC. Uma análise detalhada dos catalisadores foi realizada a fim de se obter um melhor entendimento do efeito da ASC sobre as características do catalisador (*e.g.*, estabilidade). Análise dos produtos solúveis em DCM (PsDCM) e dos gases foi realizada a fim de obter um melhor entendimento da influência dos promotores redox na atividade catalítica.

2. Experimental

2.1. Síntese dos catalisadores

NFC foram produzidas através da decomposição catalítica da mistura $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (1:1) em um reator rotativo descrito previamente [7], com o uso de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisador. Catalisadores de Ni suportados em NFC foram preparados com o uso do método de co-impregnação úmida em excesso de acetona ($\geq 99.8\%$, Sigma Aldrich). A quantidade necessário de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (≥ 97.0 , Sigma Aldrich) para a obtenção de uma concentração 15 wt.% de NiO foi dissolvida em acetona. Em seguida, a quantidade necessária de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma Aldrich) ou $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich) para a obtenção de uma concentração 15 wt.% de CeO_2 ou MgO foi adicionada na solução, em seguida o suporte foi adicionado e a mistura resultante foi agitada por 1 hour a 300 rpm. Depois da etapa de impregnação, o solvente foi removido pelo uso de um rotaevaporador a $60\text{ }^\circ\text{C}$ e, subsequentemente, seca a $80\text{ }^\circ\text{C}$, durante toda a noite. Depois desse tempo, a amostra seca foi calcinada em atmosfera inerte e a temperatura foi aumentada até $500\text{ }^\circ\text{C}$ a $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e com isoterma de 4 horas a esta temperatura. Para facilitar o entendimento da influência de CeO_2 e MgO no catalisador, Ni/NFC foi sintetizado também pelo uso do mesmo método de impregnação e utilizando a mesma concentração de NiO.

2.2. Caracterização dos catalisadores

Análises de difração de raio X (XRD) foram realizadas com o uso de um D8 difractômetro (Bruker, Germany) com uma radiação $\text{CuK}\alpha$ monocromática ($\lambda = 0.1542\text{ nm}$), ângulos Bragg de 5° a 90° e um detector sensível a posição com step size de 0.05° e um step time de 120 s. Os difratogramas foram processados pelo uso do software X'Pert Highscore Plus.

As características texturais dos catalisadores novos e após a utilização no processo foram

obtidas pelo uso do equipamento Micromeritics TriStar 3000 V6.07.A apparatus at -196 °C. A área superficial foi determinada pelo uso do método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o volume e diâmetro do poro foram calculados pelo uso do método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Além disso, a composição elementar dos catalisadores novos e usados no processo foi determinada pelo uso do equipamento X-Ray Fluorescence (XRF) Epsilon 3XLE.

2.3. Estabilidade e atividade dos catalisadores

O processo de depolimerização de LK em ASC foi realizado em um reator em batelada feito de aço inoxidável e com volume de 18 mL, previamente descrito, com poucas adaptações na zona de reação (Figura 1). 0,25 g de LK (Sigma Aldrich) foi utilizado nesse trabalho, em reações com e sem catalisador. Nas reações com catalisador, 0,25 g de NFC, Ni/NFC, Ni-CeO₂/NFC ou Ni-MgO/NFC foi também introduzida no reator. A quantidade de água deionizada utilizada para atingir uma pressão de 230 bar a 400 °C nesse reator foi de 4,3 mL. Depois de colocado a LK, água e catalisador, o reator foi purgado com He por 2 min, totalmente fechado e aquecido até 400 °C com um tempo de aquecimento de 3 min.

Todos os experimentos foram conduzidos em um tempo de reação de 0 min (a reação foi parada imediatamente após atingido a temperatura de 400 °C). Assim que a temperatura desejada foi atingida, o reator foi rapidamente colocado em água fria e deixado por 30 min. O teste de estabilidade dos catalisadores e NFC foram conduzidos nas mesmas condições reacionais sem LK. Todos os experimentos, com ou sem LK, foram repetidos pelo menos duas vezes e o efeito dos catalisadores no processo foi avaliado com o uso do teste estatístico análise de variância com um fator (one-way ANOVA) com $p = 0.05$.

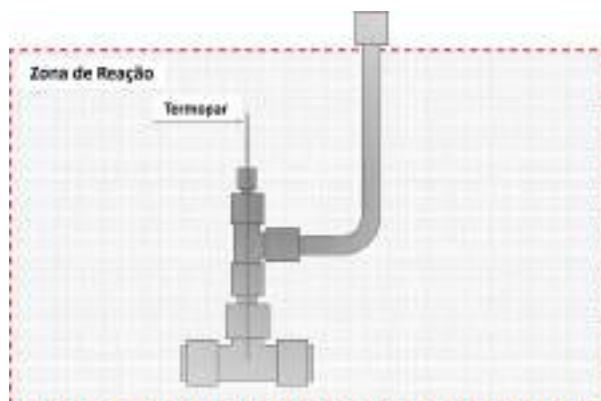


Figura 1. Diagrama esquemático da parte do reator microbomb que é imersa na areia fluidizada. O tubo e conexões são feitos de aço inoxidável e obtidos da Swagelok UK.

Depois da reação, os produtos foram recuperados seguindo as seguintes etapas. Primeiramente, duas amostras de 100 µL da quantidade total de gás formado foram separadas para análise. Em seguida, o reator foi aberto e diclorometano (DCM) (100 mL) ($\geq 99.7\%$, Sigma Aldrich UK) foi adicionado em todas as partes internas da zona de reação. A mistura formada por água, PsDCM e sólidos foi filtrada pelo uso de sistema de filtração Büchner. PsDCM foi separado da água com o uso de um funil de decantação e DCM foi removido dos produtos primeiramente pelo uso de evaporador rotativo a 50 °C, seguido de secagem em fluxo de N₂ por 1 hora. Depois de remover esses produtos, acetona (C₃H₆O) (150 mL) ($\geq 99.8\%$, Sigma Aldrich UK) foi misturada aos sólidos a fim de remover os produtos solúveis em acetone (PsC₃H₆O). Os sólidos remanescentes foram secos a 80 °C por 15 horas e em seguida tiveram sua massa medida.

A quantidade de carbono depositada nos catalisadores foi determinada pelo uso de análise termogravimétrica (TGA – Perkin Elmer Pyris 1 TGA). O rendimento de sólidos produzido foi calculado também por diferença (sólido_{catalisador pós reação} – sólido_{catalisador antes reação}) e os resultados foram similares aos obtidos via TGA. Os rendimentos (R) dos PsDCM, PsC₃H₆O e sólidos foram calculados de acordo com as Equações 1 a 3. A quantidade de gás produzida foi calculada por diferença.

$$R (\text{wt. } \%)_{PsDCM} = \left(\frac{\text{Massa PsDCM}}{\text{Massa LK}_{(inicial)}} \right) * 100 \quad (1)$$

$$R (\text{wt. } \%)_{PsC_3H_6O} = \left(\frac{\text{Massa PsC}_3\text{H}_6\text{O}}{\text{Massa LK}_{(inicial)}} \right) * 100 \quad (2)$$

$$R (\text{wt. } \%)_{Sólidos} = \left(\frac{\text{Massa sólidos}}{\text{Massa LK}_{(inicial)}} \right) * 100 \quad (3)$$

Todos os PsDCM obtidos nesse trabalho foram analisados com o uso do equipamento de cromatografia HP 1800a GCD equipado com uma coluna capilar Elite-5MS (L: 30m, I.D: 0.25 mm, 0.25 mm) e espectrômetro de massas (CG-EM). Os compostos foram identificados qualitativamente com o uso da biblioteca NIST e quantificados com o uso de padronização externa, utilizando bifenilo para a curva de calibração.

3. Resultados e discussão

A Tabela 1 mostra algumas características texturais do suporte e catalisadores utilizados. A área superficial, o volume dos poros e o diâmetro dos poros dos catalisadores não apresentaram grande variação após teste em ASC. Quando o

catalisador é composto por MgO, a área superficial e o volume dos poros reduziram após uso em ASC e LK, provavelmente devido à formação e deposição de carbono e a processo de sinterização do promotor. Além disso, a redução da área superficial pode estar relacionada ao lixiviamento de NiO-MgO, uma vez que a concentração de MgO e NiO foi reduzida em aproximadamente 5 wt.% (dado obtido via análise XRF) após a reação.

Quando CeO₂ foi utilizado como promotor, o tamanho cristalito do Ni foi maior (19,6 nm) (calculado via análise XRD e utilizando a equação Scherrer), quando comparado com o catalisador de Ni sem promotor (17,6 nm). Além disso, a concentração em massa de Ni em Ni-CeO₂/NFC permaneceu em torno de 15 wt.% após a reação, sem e com LK. O mesmo não foi observado em Ni/NFC (redução para em torno de 10 wt.% após teste com e sem LK), o que mostra que CeO₂ não somente auxiliou na atividade catalítica como na estabilidade do catalisador.

Tabela 1. Propriedades texturais do suporte e dos catalisadores.

| Catalisador | A | B | C |
|--|-----|------|-------|
| <i>Catalisador novo - após síntese</i> | | | |
| NFC | 89 | 0,39 | 16,59 |
| Ni/NFC | 83 | 0,39 | 16,12 |
| Ni-CeO ₂ /NFC | 76 | 0,33 | 16,85 |
| Ni-MgO/NFC | 104 | 0,42 | 13,25 |
| <i>Após teste em ASC</i> | | | |
| NFC | 75 | 0,38 | 17,17 |
| Ni/NFC | 81 | 0,37 | 15,23 |
| Ni-CeO ₂ /NFC | 75 | 0,33 | 15,70 |
| Ni-MgO/NFC | 74 | 0,41 | 18,19 |
| <i>Após teste em ASC/LK</i> | | | |
| NFC | 67 | 0,25 | 17,35 |
| Ni/NFC | 70 | 0,31 | 18,53 |
| Ni-CeO ₂ /NFC | 55 | 0,30 | 23,95 |
| Ni-MgO/NFC | 71 | 0,27 | 13,69 |

^AA_{BET} (m².g⁻¹); ^BV_{poro} (cm³.g⁻¹); ^CD do Poro (nm).

A Tabela 2 mostra os rendimentos dos produtos obtidos a partir da LK em ASC, com e sem catalisador. A presença de promotores redox nos catalisadores de Ni suportado em NFC auxiliou na conversão da LK a PsDCM, com o melhor rendimento sendo obtido quando Ni-MgO/NFC foi

utilizado como catalisador. Entretanto, a maior concentração de sólidos foi obtida quando MgO foi utilizado como promotor, em contraste com Ni-CeO₂/NFC, o qual não promoveu a conversão de macromoléculas a partir da LK (PsC₃H₆O) à PsDCM. Além disso, o maior rendimento de metóxi-fenóis (*e.g.*, guaiacol) foi obtido quando Ni-MgO/NFC foi utilizado (Figura 2).

Tabela 2. Rendimento dos produtos (wt.% ± DP) obtido a partir de LK em ASC.

| | A | B | C |
|---|------------|------------|------------|
| 1 | 40,96±2,15 | 33,72±1,02 | 13,94±1,33 |
| 2 | 30,2±1,13 | 32,38±2,29 | 14,48±0,74 |
| 3 | 49,8±0,29 | 32,02±1,95 | 6,94±0,37 |
| 4 | 55,93±1,31 | 20,87±2,99 | 13,40±0,57 |
| 5 | 62,24±3,53 | 7,00±2,52 | 23,69±4,00 |

^APs-DCM; ^BPs-C₃H₆O; ^Csólidos.

¹Sem catalisador; ²NFC; ³Ni/NFC; ⁴Ni-CeO₂/NFC; ⁵NiMgO/NFC.

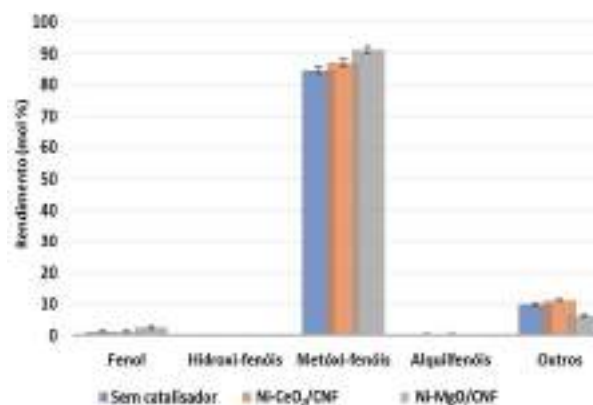


Figura 2. Compostos identificados via CG-EM presentes nos Ps-DCM.

Em relação aos produtos gasosos, o maior rendimento foi obtido quando somente NFC e LK foi utilizada no processo reacional (22,94 wt. %). Entretanto, quando a presença dos metais sobre o suporte auxiliou a reduzir a formação de gases. Ni/NFC (11,24 wt. %), Ni-CeO₂/NFC (9,79 wt. %) e Ni-MgO/NFC (7,08 wt. %). Os gases predominantes foram CO₂ e CH₄, quando catalisadores foram utilizados. Além disso, uma maior concentração de H₂ foi detectada quando Ni-Mg/NFC foi utilizado, quando comparado à Ni-CeO₂/NFC, o que pode ter sido formado via reação de deslocamento gás-água, em ambos catalisadores.

4. Conclusões

Neste trabalho, a influência de CeO₂ e MgO nas características, estabilidade e atividade dos catalisadores de Ni suportado em NFC foi estudado. Os catalisadores utilizados apresentaram melhor estabilidade e atividade na conversão de biomassa em ASC, quando comparado a catalisadores suportados em materiais oxigenados. Ni no estado reduzido estava presente em Ni/NFC e Ni-CeO₂/NFC mesmo após a reação em ASC, entretanto somente com a presença de CeO₂ foi possível reduzir a ocorrência de lixiviamento. Ni-CeO₂/NFC e Ni-MgO/NFC aumentaram o rendimento de compostos monoaromáticos a partir de LK, quando comparado ao processo sem catalisador. Um rendimento maior que 50 wt.% de PsDCM a partir de LK em ASC a 400 °C e 230 bar pode ser obtido sem o uso de co-solventes e H₂, quando utilizado catalisador.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico brasileiro (CNPq) pela bolsa de doutorado do Aderlano Cardoso e ao financiamento do projeto pela EPSRC, UK, (Grant No. EP/K014676/1), pelo FEDER e pelo Ministério da Economia e Competitividade da Espanha (MINECO) (ENE2014-52189-C02-01-R). O Dr. José Luis Pinilla também agradece à MINECO pelo seu contrato de pesquisa Ramon y Cajal (RYC-2013-12494).

6. Referências

- [1] Xiong H, Pham HN, Datye AK, *Green Chemistry*, 11 (2014) 4627–43.
- [2] Azadi P, Farnood R, *Int J Hydrog Energy*, 16 (2011) 9529–41.
- [3] Ravenelle RM, Copeland JR, Kim W-G, Crittenden JC, Sievers C, *ACS Catalysis*, 5 (2011) 552–61.
- [4] Onwudili JA, Williams PT, *Appl Catalysis B Environmental*, (2013) 32–133:70–9.
- [5] Remón J, Arauzo J, García L, Arcelus-Arillaga P, Millan M, Suelves I, et al, *Fuel Process Technology*, 87 (2016) 178–87.
- [6] Cardoso M, de Oliveira ÉD, Passos ML, *Fuel*, 88 (2009) 756–63.
- [7] Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Palacios JM, *International Journal Hydrogen Energy*, 34 (2009) 8016–22.

PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL (FAEEs) A PARTIR DE MICROALGAS MEDIANTE CATÁLISIS ENZIMÁTICA HETEROGÉNEA

Alejandra Sánchez-Bayo, Daniel López, Victoria Morales, Rosalía Rodríguez, Gemma Vicente, Luis Fernando Bautista*

Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica. Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid

*E-mail: fernando.bautista@urjc.es

Resumen

La producción de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAEEs) para su uso como biodiésel a partir de microorganismos oleaginosos, microalgas, presenta grandes oportunidades, ya que constituye una fuente atractiva para la producción de combustibles renovables sin competir con la alimentación humana. Para asegurar la viabilidad económica y la sostenibilidad ambiental de la biomasa microbiana como materia prima se requiere la integración de su producción y transformación en el ámbito del concepto de biorrefinería. En este trabajo, se presenta la extracción de lípidos presentes en la biomasa húmeda de la microalga *Isochrysis galbana* a temperatura ambiente utilizando tres disolventes: acetato de etilo (EA), cloroformo: metanol (CM) y ciclopentilmetiléter (CPME). Con los lípidos extraídos, la producción de FAEEs se realizó a 50°C durante 24 h con las lipasas CALB y *Pseudomonas cepacia*, que actúan como catalizadores tanto de forma independiente como combinadas, soportadas en un material mesoporoso SBA-15 modificado con grupos amino. La producción de FAEEs en presencia de los catalizadores enzimáticos tuvo conversiones similares tanto a partir de biomasa húmeda como seca, independientemente del disolvente utilizado en la extracción. Las conversiones de FAEEs a partir de las lipasas por separado, así como combinadas entre sí (60-75%) fueron superiores a los resultados obtenidos con la enzima comercial Novozyme 435 (50%).

Palabras clave: FAEEs, biodiésel, biocatálisis, lipasas

Abstract

The production of fatty acids methyl esters (FAEEs) to be used as biodiesel from oleaginous microorganisms, microalgae, presents great opportunities as an attractive source for the production of renewable fuels without competing with human food. To ensure the economic viability and environmental sustainability of the microbial biomass as a raw material, the integration of its production and transformation into the biorefinery concept is required. In this work, the extraction of lipids in the wet biomass of the microalga *Isochrysis galbana* at room temperature is presented using three solvents: ethyl acetate (EA), chloroform: methanol (CM) and cyclopentylmethylether (CPME). With the lipids extracted, the production of FAEEs was carried out at 50°C for 24 h with CALB and *Pseudomonas cepacia* lipases supported both in a SBA-15 mesoporous material modified with amino groups. Both catalysts act independently and in combination during the reaction. The production of FAEEs in the presence of the enzymatic catalysts had similar conversions in wet and dry biomass, independently of the solvent used in the extraction. The conversions of FAEEs from the lipases separately, as well as combined with each other (60-75%), were superior to the results obtained with the commercial enzyme Novozyme 435 (50%).

Keywords: FAEEs, biodiesel, biocatalysis, lipases

1. Introducción

Actualmente, nos encontramos ante una gran crisis energética no sólo causada por la disminución de las reservas fósiles sino también por los problemas ocasionados de su uso. Es por ello que existe la necesidad de buscar nuevas fuentes de energía más limpias, seguras y renovables. Actualmente, la investigación se centra en la obtención de biocombustibles a partir de biomasa para asegurar la viabilidad económica y la sostenibilidad ambiental de la biomasa como materia prima [1]. Una buena materia de partida son las microalgas, microorganismos oleaginosos donde más de un 20% de su peso seco son lípidos, ya que constituyen una fuente atractiva para la producción de combustibles como el biodiésel sin competir con la alimentación humana [2].

El biodiésel es un biocombustible que se genera a partir de aceites y/o grasas de origen vegetal o animal que son transesterificados en ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos (FAMES o FAEEs, respectivamente) en presencia de un catalizador. Debido a su elevado contenido en ácidos grasos libres, la forma más común de llevar a cabo el proceso de transesterificación de los lípidos extraídos de las microalgas es utilizando catalizadores ácidos, lo que genera ciertos inconvenientes no sólo en el proceso como son un alto consumo energético y la dificultad de transesterificar los triglicéridos con un alto contenido de ácidos grasos libres (FFA), así como en los tratamientos posteriores a la reacción como son la recuperación del catalizador o del glicerol formado [3]. Es por ello, que se están desarrollando nuevos catalizadores basados en enzimas para evitar dichos inconvenientes [4]. Las lipasas pueden suponer una alternativa debido a que son capaces de llevar a cabo la transformación a menor temperatura, generando un menor coste energético y permitiendo la recuperación tanto del catalizador como del glicerol. Sin embargo, el principal problema que presentan es que la presencia de agua en el medio de reacción puede ocasionar la reacción de hidrólisis además que el uso de ciertos disolventes como el metanol pueden conllevar a la inactivación del catalizador [5,6].

En este trabajo, se presenta la extracción de los lípidos de la microalga *I. galbana* utilizando disolventes orgánicos para, posteriormente, convertirlos en ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEEs), biodiésel, utilizando dos lipasas de distinta naturaleza, procedentes del hongo *Candida antarctica* (CalB) y de la bacteria *Pseudomonas cepacia*. Con el fin de poder reutilizar los biocatalizadores, las lipasas se inmovilizaron sobre soportes sólidos modificados en su superficie con

grupos amino.

2. Experimental

2.1. Extracción de lípidos

Los experimentos de extracción se llevaron a cabo en tubos de vidrio de 12 mL. Para cada experimento, a 0.5 g de biomasa seca se le adicionan 10 mL del disolvente (Tabla 1) que se utilizará para la prueba en seco. Por otro lado, las extracciones húmedas se desarrollan con una concentración de microalgas de 50 g/L (4.5% en peso seco) y luego se añaden 10 mL de disolvente a la muestra, para tener en ambos casos una relación 1:20 microalga:disolvente. Las muestras se agitan vigorosamente en vortex (FINECORP, Corea) durante 5 min a temperatura ambiente. Posteriormente, la muestra se centrifuga durante 5 min a 11000 rpm (Centrifuge 5810, Eppendorf, Alemania) para separar la fracción orgánica rica en lípidos de la fase acuosa y el residuo sólido. La fase orgánica se extrae y el solvente se elimina a 60°C durante 24 h. El rendimiento de extracción se obtuvo por diferencia de peso.

Tabla 1. Características de los disolventes

| Disolvente | CPME | AE | C | M |
|-----------------------------|----------------------------------|--|-------------------|-------------------|
| Casa comercial | Sigma-Aldrich | Sigma-Aldrich | Sigma-Aldrich | Sigma-Aldrich |
| Fórmula | C ₆ H ₁₂ O | C ₄ H ₆ O ₃ | CHCl ₃ | CH ₄ O |
| Pureza | > 99 | > 99.8 | > 99 | > 99.9 |
| ρ (g/cm ³) | 0.86 | 0.90 | 1.48 | 0.79 |
| T _{eb} (°C) | 106 | 77.1 | 61 | 65 |
| S (g/L) | 11 | 83 | 8.22 | Miscible |
| Polaridad | - | 0.228 | 0.259 | 0.762 |

CPME: ciclopentilmetileter
AE: acetato de etilo
C: cloroformo
M: metanol
S: solubilidad

Los lípidos extraídos fueron analizados mediante cromatografía en capa fina siguiendo el método desarrollado por Vicente y col. [7]. La placa de TLC se revela en yodo y se digitaliza para su

análisis utilizando el software Un-Scan-It Gel 6.1 (Silk Scientific Inc. Orem, UT, EE. UU.). Las concentraciones lipídicas se cuantificaron con las curvas de calibración correspondientes utilizando distintos patrones en función del tipo de lípidos. Los productos no saponificables (lípidos no saponificables y compuestos no lipídicos) presentes en el aceite extraído se determinaron mediante un procedimiento gravimétrico [8].

El perfil de ácidos grasos se lleva a cabo por cromatografía de gases (GC). Para ello, es necesaria la metilación total de los ácidos grasos que se lleva a cabo con KOH/MeOH y BF₃ [9]. Los ésteres metílicos se analizaron con cromatógrafo Varian CP-3800 (Varian, EE.UU.) provisto de una columna capilar de sílice fundida Zebron ZB-WAX (0,32 mm x 30 m, película estándar de 0,25 μm, Teknokroma, España) y un detector de ionización por llama (FID). La identificación de los picos cromatográficos fue realizada a partir de una mezcla estándar de FAMES (Sigma-Aldrich, EE.UU.).

El índice yodo de los aceites extraídos se determinó de acuerdo con la norma europea UNE-EN 14214.

2.2. Producción de ésteres etílicos (FAEEs)

Los ensayos para la producción de FAEEs fueron realizados utilizando como catalizador la lipasa CalB (Sigma-Aldrich) y la procedente de *Pseudomonas cepacia* (Sigma-Aldrich) soportada en SBA-15 modificada con grupos amino y glutaraldehído siguiendo los protocolos descritos [10, 11, 12] (Figura 1). Además de ello, con el fin de realizar un estudio comparativo se utilizó la enzima comercial soportada Novozyme 435®.

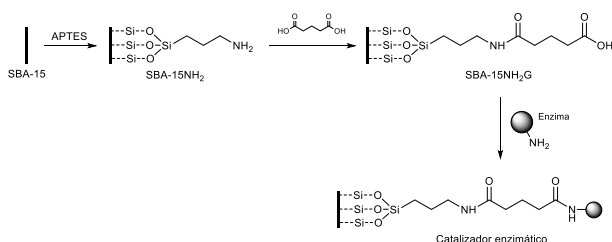


Figura 1. Síntesis del catalizador enzimático a partir de SBA-15

Estas reacciones se realizan en tubos de presión de vidrio de 12 mL siguiendo las condiciones mostradas en la Tabla 2. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente generando dos fases. La fase orgánica se lava dos veces con 10 mL de agua y seguidamente con 10 mL de mezcla hexano:dietileter (80:20).

El análisis de los FAEEs obtenidos se puede

realizar mediante cromatografía de capa fina (TLC) siguiendo el método descrito por Bautista y col. y mediante resonancia magnética nuclear de protón [11, 14].

Tabla 2. Condiciones de reacción para la producción de FAEEs

| | |
|-----------------|-------|
| Lípidos (g) | 0.1 |
| Catalizador (g) | 0.015 |
| Etanol (mL) | 2 |
| T (°C) | 50 |
| Tiempo (h) | 24 |
| Agitación (rpm) | 300 |

3. Resultados y discusión

3.1. Extracción lipídica

La extracción de lípidos de *I. galbana* se realizó con el fin utilizarlos posteriormente en la producción de FAEEs para su uso como biodiésel. La Figura 2 muestra los rendimientos obtenidos de la extracción de lípidos en húmedo y seco. En general, el proceso por vía seca da lugar a mayores rendimientos. En la extracción con la mezcla de cloroformo:metanol en húmedo, se obtienen rendimientos superiores al porcentaje de lípidos presentes en la biomasa, debido principalmente a la acción del metanol. En vía húmeda, sin embargo, no ocurre lo mismo con dicha mezcla debido a que el metanol es parcialmente soluble en agua lo que provoca una disminución del rendimiento.

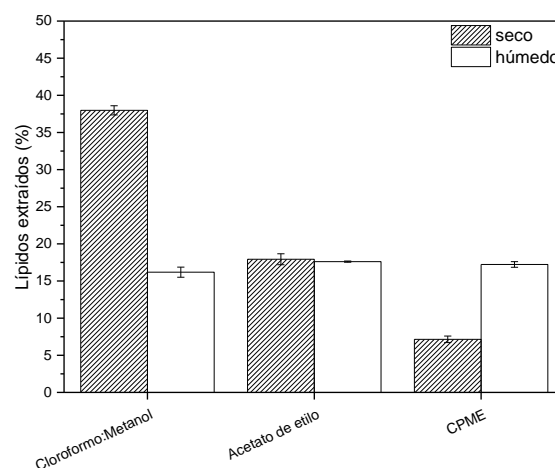


Figura 2. Porcentaje de lípidos extraídos con los distintos disolventes por vía seca y húmeda.

En cuanto a la extracción realizada con CPME, en vía húmeda es más eficiente debido a una

limitación cinética a menudo encontrada cuando la biomasa seca debe impregnarse por fases apolares [15]. Este tipo de limitación no se observó en la ruta seca, ya que la porosidad y la impregnación no se ven involucradas.

Finalmente, en la extracción con acetato de etilo se obtiene un 17% tanto en seco como en húmedo. Siendo en ambos casos un porcentaje similar al obtenido con la mezcla cloroformo:metanol en seco 16 % y CPME en húmedo 18 %. Por tanto, se puede decir que independientemente del disolvente utilizado se consigue una extracción completa de los lípidos en vía húmeda cuya composición viene recogida en la Tabla 3. Los resultados muestran que los lípidos extraídos por vía húmeda contienen una mayor concentración de ácidos grasos libres, en su mayoría insaturados (Tabla 5) que en vía seca y con mayor cantidad de insaturaciones en su composición (Tabla 5). Todo ello provoca un aumento en el total de lípidos saponificables en los procesos por vía húmeda, siendo superior al 90% para los tres disolventes, favoreciendo así su posterior utilización para la producción de biodiésel.

Tabla 3. Composición de los lípidos extraídos de la *I. galbana* en seco (S) y en húmedo (H).

| Comp. (%) | CPME | | AE | | CM | |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| | S | H | S | H | S | H |
| AGL | 25.9 | 57.7 | 57.7 | 77.8 | 28.9 | 62.2 |
| TG | 40.8 | 31.3 | 20.4 | 15.5 | 12.4 | 29.6 |
| EE | 2.4 | 2.7 | 1.1 | 1.9 | 0.6 | 2.2 |
| TLS | 69,0 | 91.7 | 79.2 | 95.1 | 41.9 | 94.0 |
| CT | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.0 | 0.1 | 0.3 |
| E | 0.1 | 0.1 | 0.6 | 0.9 | 0.5 | 0.9 |
| TLNS | 0.4 | 0.3 | 0.8 | 0.9 | 0.6 | 1.1 |
| CNL | 30.5 | 8.0 | 20.0 | 4.0 | 57.5 | 4.9 |

AGL: ácidos grasos libres
 TG: triglicéridos
 EE: ésteres de esteroles
 TLS: total de lípidos saponificables
 CT: carotenoides
 E: esteroides
 TLNS: total lípidos no saponificables
 CNL: compuestos no lipídicos

En cuanto a la calidad de los lípidos obtenidos se puede ver que en todos los casos los valores obtenidos de índice de yodo muestran valores por debajo de 120 gI₂/100g, máximo permitido según

la normativa europea EN 14214.

Tabla 4. Contenido en insaponificables e índice de yodo de los lípidos extraídos de la *I. galbana*

| | CPME | | AE | | CM | |
|-------------------------------|------|------|------|-----|------|-----|
| | S | H | S | H | S | H |
| NS (%) | 27.0 | 16.1 | 22.0 | 7.3 | 33.9 | 9.9 |
| IY (gI ₂ /100g) | 73 | 78 | 73 | 69 | 67 | 69 |

NS: no saponificables
 IY: índice de yodo

Tabla 5. Perfil de ácidos grasos de los lípidos extraídos de la *I. galbana*

| | Concentración (%) | | | | | |
|-------|-------------------|------|------|------|------|------|
| | CPME | | AE | | CM | |
| | S | H | S | H | S | H |
| C8:0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.1 |
| C10:0 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.1 |
| C12:0 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.1 |
| C14:0 | 14.3 | 11.5 | 12.7 | 15.9 | 14.1 | 14.1 |
| C16:0 | 18.2 | 14.9 | 19.4 | 18.7 | 20.8 | 18.7 |
| C16:1 | 11.7 | 10.1 | 11.4 | 11.4 | 10.2 | 9.6 |
| C18:0 | 0.6 | 0.5 | 0.6 | 0.4 | 0.5 | 0.5 |
| C18:1 | 14.6 | 20.2 | 15.4 | 14.0 | 13.9 | 16.2 |
| C18:2 | 4.7 | 5.1 | 5.1 | 4.8 | 5.1 | 5.0 |
| C18:3 | 15.7 | 16.0 | 15.3 | 14.6 | 14.0 | 14.1 |
| C20:0 | 5.8 | 6.0 | 6.0 | 6.2 | 6.2 | 6.3 |
| C22:0 | 3.3 | 3.6 | 2.8 | 3.2 | 3.9 | 2.8 |
| C22:1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.2 |
| C24:0 | 5.3 | 4.9 | 5.5 | 5.6 | 5.5 | 6.4 |
| Otros | 5.3 | 7.0 | 5.4 | 4.9 | 5.5 | 5.8 |

3.2. Producción de FAEEs

Los rendimientos en peso obtenidos en las reacciones llevadas a cabo tanto a partir de los lípidos extraídos en húmedo como en seco con los distintos disolventes para las lipasas inmovilizadas en SBA-15 modificada con grupos amino, así como la enzima comercial Novozyme 435 se recogen en la Figura 3. Los resultados muestran como utilizando acetato de etilo como disolvente

para la extracción de lípidos se obtiene una mayor producción de FAEEs lo que se debe a que estos presentan un mayor contenido en AGL (57 y 77% en seco y húmedo) en comparación con los obtenidos para los disolventes restantes (< 60%). Atendiendo a la conversión mediante RMN-1H, se corroboran los resultados obtenidos en peso, obteniendo mejores conversiones cuando se utiliza acetato de etilo como disolvente de la extracción (60-70%) frente a <50% obtenido cuando se utiliza cloroformo:metanol o CMPE.

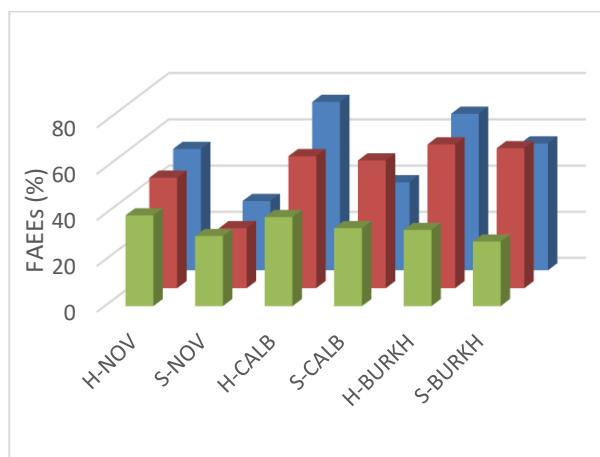


Figura 3. Rendimiento en peso de los FAEEs producidos a 50°C, 24h, 300rpm, 15% catalizador. Disolventes de la extracción lipídica: ■ CM, ■ CPME y ■ AE.

De los resultados anteriores se concluye que la mejor conversión y el mejor rendimiento se obtiene a partir de los lípidos extraídos en húmedo con acetato de etilo.

Atendiendo a los catalizadores utilizados se puede ver como la enzima comercial obtiene resultados similares independientemente del disolvente utilizado pero la conversión es el doble cuando se parte de lípidos extraídos en húmedo, aquellos con mayor contenido en AGL. En el caso de las lipasas inmovilizadas en SBA-15 se puede ver que las variaciones no son tan elevadas dependiendo si la extracción fue realizada en vía seca o húmeda siendo más determinante el disolvente utilizado.

La reutilización del catalizador enzimático CalB inmovilizado en SBA-15 modificado con grupos amino y glutaraldehído fue llevado a cabo utilizando lípidos extraídos con acetato de etilo por vía húmeda dando lugar a una producción constante de ésteres etílicos durante los primeros 6 ciclos con el mismo catalizador sin obtener una pérdida significativa de ésteres. A partir del ciclo 7, se puede ver una pérdida de un 10 % del contenido en éster con respecto al anterior hasta

llegar al décimo ciclo donde se produce una reducción del 60 %, lo que puede deberse a una desactivación de la enzima por la contaminación de la enzima o su separación del soporte mesoporoso.

4. Conclusiones

La enzima CalB soportada en SBA-15 modificada con grupos amino y glutaraldehído favorece la conversión de los AGL en FAEE frente a la utilización de la enzima comercial Novozyme 435 y permite la utilización del catalizador enzimático durante 6 ciclos sucesivos sin perder actividad. Además de ello, se ha podido comprobar que la extracción de lípidos en medio húmedo favorece una mayor concentración de AGL en la muestra aumentando posteriormente el rendimiento de la reacción.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la investigación al Ministerio de Educación y Ciencia a través el proyecto (CTQ2013-44447-R) y al proyecto S2013/ABI-2783 financiado por la Comunidad de Madrid y cofinanciado por FEDER "Una manera de hacer Europa".

6. Referencias

- [1] Fatih Demirbas, M. *Appl. Energy*, 86 (2009) S151.
- [2] Vicente, G.; Bautista, L. F.; Rodríguez, R.; Gutiérrez, F. J.; Sádaba, I.; Ruiz-Vázquez, R. M.; Torres-Martínez, S.; Garre, V. *Biochem. Eng. J.* 48 (2009) 22.
- [3] Carrero, A.; Vicente, G.; Rodríguez, R.; Peso, G. L. del; Santos, C. *Biochem. Eng. J.* 97 (2015) 119.
- [4] Bautista, L. F.; Vicente, G.; Mendoza, Á.; González, S.; Morales, V. *Energy and Fuels* 29 (2015) 4981.
- [5] Navarro López, E.; Robles Medina, A.; Esteban Cerdán, L.; González Moreno, P. A.; Macías Sánchez, M. D.; Molina Grima, E. *Biomass and Bioenergy* 93 (2016) 6.
- [6] Park, J.-Y.; Park, M. S.; Lee, Y.-C. *Bioresour. Technol.* 184 (2015) 267.
- [7] Vicente, G.; Bautista, L. F.; Gutiérrez, F. J.; Rodríguez, R.; Martínez, V.; Rodríguez-Frómata, R. A.; Ruiz-Vázquez, R. M.; Torres-Martínez, S.; Garre, V. *Energy and Fuels* 24 (2010) 3173.
- [8] Panreac Quimica, S. *Panrec Quim. S.A.* (1999) 1.
- [9] Szczesna-Antczak, M.; Antczak, T.; Piotrowicz-Wasiak, M.; Rzycka, M.; Binkowska,

- N.; Bielecki, S. *Enzyme Microb. Technol.* 6 (2006) 1214.
- [10] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Glenn, H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D.; Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. 279 (1998) 548.
- [11] Lai, J. Q.; Hu, Z. L.; Wang, P. W.; Yang, Z. *Fuel* (2012), 95, 329–333.
- [12] Salis, A.; Pinna, M.; Monduzzi, M.; Solinas, V. *J. Biotechnol.* 3 (2005) 291.
- [13] Melero, J. A.; Bautista, L. F.; Iglesias, J.; Morales, G.; Sánchez-Vázquez, R. *Catal. Today* 1 (2012) 44–53.
- [14] Jaiswal, S. K.; Tejo Prakash, N.; Prakash, R. *Anal. Chem. Lett.* 5 (2016) 518.
- [15] Angles, E.; Jaouen, P.; Pruvost, J.; Marchal, L. *Algal Res.* 21 (2017) 27.

CATALISADORES DERIVADOS DE MACROCICLOS PIRRÓLICOS PARA ATIVAÇÃO DE OXIGÉNIO E DIÓXIDO DE CARBONO

Lucas D. Dias*, Rui M. B. Carrilho, Vanessa A. Tomé, Carolina S. Vinagreiro, Mário J. F. Calvete, Mariette M. Pereira

CQC, Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 3004-535, Portugal;

**E-mail: lucasdanillodias@gmail.com*

Resumo

Nesta comunicação descrevemos processos catalíticos sustentáveis para promover a transformação de olefinas em carbonatos cíclicos usando O₂ e CO₂ como reagentes renováveis e complexos metálicos de macrociclos baseados em pirrol como catalisadores. São, primeiramente, descritas as estratégias sintéticas para obter metaloporfirinas, metaloftalocianinas e metalosubftalocianinas funcionalizadas. Os efeitos do metal e da estrutura do macrociclo serão apresentados e discutidos. Para evitar a degradação do catalisador e permitir a sua reutilização, apresentamos ainda os resultados da síntese de materiais magnéticos híbridos, bem como da sua aplicação como catalisadores de reações de epoxidação de olefinas e de adição de CO₂ a epóxidos. Em ambas as reações, foi possível efetuar 5 ciclos consecutivos realizados sem decréscimo significativo da atividade catalítica e seletividade. Finalmente, a aplicação dos catalisadores em estratégias sequenciais para promover a epoxidação de olefinas seguida da cicloadição de CO₂ a epóxidos será apresentada e discutida.

Palavras-chave: oxigénio molecular; ativação de CO₂; macrociclo pirrólico; catalisador híbrido magnético; reação sequencial

Abstract

In this communication we describe sustainable catalytic processes to promote the transformation of olefins into cyclic carbonates using O₂ and CO₂ as renewable reagents, using metal complexes of pyrrole-based macrocycles as catalysts. Synthetic strategies for obtaining appropriately functionalized metalloporphyrins, metallophthalocyanines and metalosubphthalocyanines are first described. The effects of the metal and the macrocycle structure will be presented and discussed. In order to avoid the catalyst's degradation and its reuse, we present the results of the synthesis of hybrid magnetic materials, as well as their application as catalysts in olefin epoxidation reactions and CO₂ addition of to epoxides. In both reactions, it was possible to perform 5 consecutive cycles performed without significant loss of the catalytic activity or selectivity. Finally, the application of the catalysts in sequential strategies to promote the epoxidation of olefins followed by the cycloaddition of CO₂ to epoxides is presented and discussed.

Keywords: molecular oxygen; CO₂ activation; pyrrol-based macrocycles, hybrid magnetic nanoparticles, sequential reactions

1. Introdução

O desenvolvimento de métodos sintéticos sustentáveis para preparar epóxidos, recorrendo a processos catalíticos e a oxidantes não poluentes, tais como o oxigénio molecular, é ainda um tema de grande atualidade [1]. As vantagens de termos catalisadores capazes de promoverem reações sequenciais para transformar olefinas em carbonatos cíclicos, usando O₂ e CO₂ como matérias-primas renováveis, tornam este tema ainda mais promissor [2,3], pois os carbonatos orgânicos têm inúmeras aplicações [4,5]. Contudo, a relativa estabilidade das moléculas de O₂ e CO₂ requer o desenvolvimento de catalisadores capazes de promover a sua ativação. De entre os vários catalisadores descritos na literatura tanto para epoxidações como para adições de CO₂, os complexos metálicos de macrociclos pirrólicos são considerados como excelentes alternativas [6-9].

Assim, o desenvolvimento de processos sequenciais usando os mesmos catalisadores ou similares para implementar a epoxidação de olefinas seguido de adição catalítica CO₂ em epóxidos é uma abordagem atraente e desafiadora, uma vez que nos permite transformar olefinas em produtos de alto valor acrescentado [10].

Nesta comunicação apresentamos um estudo sistemático do *design*/síntese de catalisadores do tipo macrociclo pirrólico, com estruturas diversificadas e sua avaliação catalítica tanto em fase homogénea como heterogénea, em reações de epoxidação de olefinas e de adição de CO₂ a epóxidos. Serão discutidas a atividade, seletividade e potencialidade de reutilização dos catalisadores.

2. Experimental

2.1 Reagentes e equipamentos

Todos os reagentes e solventes foram adquiridos da Sigma-Aldrich Portugal. Os espectros de ¹H-RMN foram obtidos num espectrómetro Bruker Avance III operando a 400,13 MHz usando TMS como padrão interno. Os espectros de absorção UV-vis foram realizados num espectrofotómetro Hitachi U-2010 e num Cary 5000 UV-Vis-NIR. Os espectros de infravermelho foram obtidos usando um espectrómetro Pike Miracle. Para as análises de quantificação de metais foi utilizado um aparelho Thermo X Series apparatus (ICP-MS). As análises termogravimétricas foram obtidas utilizando um instrumento TG/DSC de Parkin-Elmer STA6000. Para o cálculo de conversão e seletividade, um cromatógrafo HP-Agilent 6890, equipado com detector de ionização (FID) equipado com uma coluna HP-5 MS (30 m × 0,25 mm x 0,25 µm)

utilizando clorobenzeno como padrão interno foi utilizado. Os espectros GC-MS foram obtidos em um espectrómetro Hewlett-Packard 5973 MSD, utilizando EI (70 eV). Um aparelho Bruker Microtof foi utilizado para análises espectrais de massa exata.

2.2 Síntese de catalisadores homogéneos

As porfirinas 5,10,15,20-tetra(2,6-difluorofenil) porfirina (TDFPP), 5,10,15,20-tetra (2,6-diclorofenil) porfirina (TDCPP) e 5,10,15, 20-tetra (4-trifluorometilfenil) porfirina (pCF₃TPP) e 5-(4-aminofenil)-10,15,20-tri(2,6-diclorofenil) porfirina (NH₂-TDCPP) foram preparadas e caracterizadas de acordo com os nossos métodos anteriormente descritos [11-13]. Posteriormente, as porfirinas livres foram submetidas a reação de complexação com vários sais metálicos, de acordo com os procedimentos da literatura [14,15], para obter os correspondentes catalisadores homogéneos **1-7**, com rendimentos entre 80 a 95%. As ftalocianinas e subftalocianinas foram sintetizadas por autocondensação dos ftalonitrilos na presença dos correspondentes sais metálicos [16] ou BF₃.Et₂O [17], respetivamente.

2.3 Catalisadores híbridos magnéticos

As porfirinas imobilizadas em nanopartículas magnéticas foram sintetizadas e caracterizadas de acordo com os nossos métodos recentes [18,19].

2.4 Procedimento geral para epoxidação catalítica usando O₂ como oxidante

Uma solução de olefina (0,5 mmol), catalisador (4,7 x 10⁻⁵ mmol), isobutiraldeído (2,5 mmol) e clorobenzeno (0,19 mmol) em diclorometano (2 mL) foi introduzida em uma autoclave. Em seguida, borbulhou-se oxigénio molecular e agitou-se a reação, à temperatura ambiente (25 °C) durante 90 minutos (catálise homogénea) ou 140 min (catálise heterogénea). O evoluir da reação foi efetuado por cromatografia gasosa, utilizando clorobenzeno com padrão interno.

2.5 Procedimento geral para cicloadição de CO₂ em epóxidos

O catalisador homogéneo ou heterogéneo (1,2×10⁻² mmol) e co-catalisador (0.07 %) (quando indicado) foram adicionados em uma autoclave e mantidos por 3 h sob vácuo, a 80 °C. Em seguida, o epóxido de estireno (2 mL, 17,5 mmol), foi

adicionado na autoclave *via* cânuia e pressurizado com CO₂ (10 bar) a 80°C por 24 h. No final da reação, a autoclave foi arrefecida e depressurizada. Os catalisadores híbridos magnéticos foram isolados usando uma barra magnética, lavados com diclorometano (4 mL) (três vezes) e secos sob vácuo por 2h a 60 °C e reutilizados para os próximos ciclos catalíticos.

3. Resultados e discussão

3.1 Síntese de catalisadores

Os catalisadores homogêneos (**1-7**) foram preparados através da condensação de pirrol com derivados de benzaldeídos, usando zeólito (NaY) como catalisador ácido [13,15], seguida da reação de complexação do metal desejado utilizando DMF como solvente (**Figura 1**).

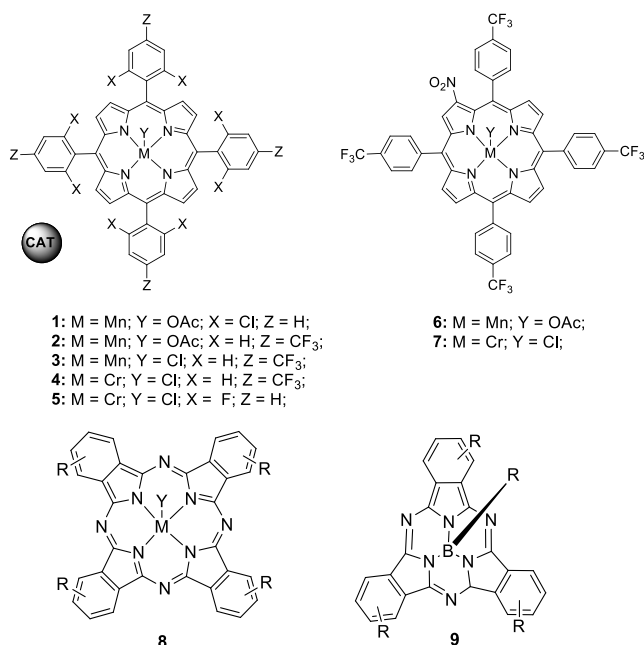


Figura 1. Catalisadores homogêneos do tipo macrociclos pirrólicos.

Os catalisadores do tipo ftalocianina **8** e subftalocianinas **9** foram sintetizados por condensação do respectivo ftalonitrilo na presença de um sal metálico ou BF₃.Et₂O, respectivamente.

Os catalisadores híbridos magnéticos foram preparados através de ligação covalente dos catalisadores homogêneos **1-9** a nanopartículas de revestidas com sílica funcionalizadas (**Figura 2**).

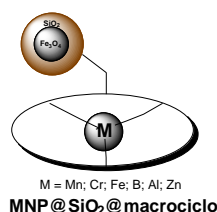
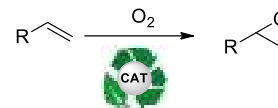


Figura 2. Catalisadores híbridos magnéticos.

3.2 Reação de epoxidação de olefinas

Inicialmente, os catalisadores homogêneos foram avaliados na reação de epoxidação do estireno usando O₂ como oxidante, a fim de avaliar os efeitos do centro de metal e a estrutura do catalisador (Esquema 1).

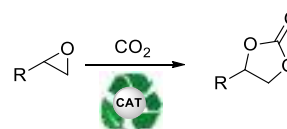


Esquema 1. Reação de epoxidação de olefinas

As reações utilizando O₂ como oxidante foram realizadas com a quantidade apropriada de estireno, catalisador e isobutiraldeído como co-redutor. A solução foi agitada à temperatura ambiente (25 °C), borbulhando oxigênio, durante 90 min. A conversão do substrato juntamente com os cálculos TON e a seletividade foram determinadas por análise de GC, utilizando clorobenzeno como padrão interno. Na maioria das reações obtivemos conversões de até 98% e seletividade de até 90% para o epóxido de estireno como modelo. O efeito do metal e da estrutura serão discutidos na comunicação. Até ao momento, nos resultados de epoxidação homogênea, as metaloporfirinas de Mn(III), independentemente dos grupos substituintes presentes na estrutura da metaloporfirina, foram os catalisadores de epoxidação mais promissores quando se usou o O₂ como oxidante. Já nas reações de epoxidação com H₂O₂ como oxidante, a atividade catalítica foi altamente dependente da estrutura da porfirina. Estes aspetos serão discutidos em detalhe na comunicação. Em seguida efetuámos estudos reutilização dos catalisadores utilizando os complexos de manganês imobilizados em nanopartículas magnéticas (**MNP@SiO₂@macrociclo**) e aplicação em diferentes tipos de olefinas.

3.3 Reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos

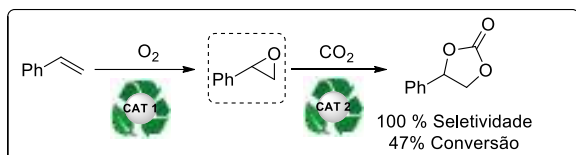
Os catalisadores homogêneos do tipo macrociclo pirrólico foram avaliados na reação de adição de CO₂ a epóxidos, utilizando o epóxido de estireno como substrato modelo.



Esquema 2. Reação de cicloadição de CO₂ em epóxidos

Os efeitos dos substituintes na estrutura do macrociclo e do metal foram estudados na atividade catalítica e na seletividade. As reações foram realizadas em condições moderadas (10 bar de CO₂, 80 °C), usando 0.07% de catalisador e PPNCl como co-catalisador, quando indicado. Todos os catalisadores de Mn(III) apresentaram baixa atividade catalítica na ausência de co-catalisador, mas a adição de PPNCl resultaram em um aumento significativo de sua atividade catalítica. Por outro lado, os catalisadores de crômio demonstraram ser muito mais ativos, em ambas condições, com ou sem co-catalisador. Na ausência de qualquer aditivo, os catalisadores **4** e **5** originaram conversões de 88% e 86% em 24h. Os estudos em fase heterogênea da reação de cicloadição de CO₂ em epóxidos, iniciaram-se com a imobilização do melhor catalisador homogêneo de crômio com grupos 4-trifluorometil (**4**) nas posições *meso* em nanopartículas magnéticas, apresentando conversão de 55% em 24h, com 100% de seletividade para a formação do carbonato cíclico, em quatro ciclos consecutivos.

Após otimização das condições reacionais e escolha dos sistema catalíticos mais ativos, seletivos e estáveis para cada uma das reações de epoxidação e de cicloadição de CO₂, desenvolveu-se uma metodologia sequencial para levar a cabo a transformação de olefinas em carbonatos cíclicos (Esquema 3). Estes aspetos serão discutidos em detalhe na comunicação.



Esquema 3. Reação sequencial de epoxidação de olefinas/cicloadição de CO₂, usando catalisadores heterogêneos reutilizáveis.

4. Conclusões

Os complexos metálicos de macrociclos pirrólicos revelaram ser excelentes catalisadores para promover a ativação de O₂ e gerar seletivamente epóxidos de uma ampla família de olefinas, com elevadas conversões. A baixa estabilidade dos catalisadores homogêneos foi ultrapassada através da sua imobilização em nanopartículas magnéticas. Catalisadores do mesmo tipo também permitiram ativar CO₂ e obter os respetivos produtos da sua adição a epóxidos, previamente preparados, com rendimentos elevados e boa seletividade para carbonatos cíclicos.

Serão discutidos, em detalhe, os efeitos do metal e da estrutura dos macrociclos pirrólicos na atividade catalítica e seletividade, bem como na possibilidade de efetuar reações sequenciais que permitam transformar sequencialmente olefinas em carbonatos cíclicos com reutilização dos catalisadores.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao projeto *SunStorage - Harvesting and storage of solar energy* (POCI-01-0145-FEDER-016387) e ao Centro de Química de Coimbra (Pest-OE/QUI/UI0313/2014). LDD agradece ao CNPq (Brasil) por concessão da bolsa de doutorado GDE 232620/2014-8. RMBC e MJFC agradecem a FCT pela concessão pós-doc SFRH/BPD/100537/2014 e SFRH/BPD/99698/2014, respetivamente.

6. Referências

- [1] A. Fingerhut, O.V. Serdyuk, S.B. Tsogoeva, *Green Chemistry* 17 (2015) 2042.
- [2] Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, *Nature Communication*, 6 (2015) 5933.
- [2] M. Peters, B. Kohler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T.E. Muller, *ChemSusChem*, 4 (2011) 1216.
- [3] P. Ramidi, C.M. Felton, B.P. Subedi, H. Zhou, Z.R. Tian, Y. Gartia, B.S. Pierce, A. Ghosh, *Journal of CO₂ Utilization*. 9 (2015) 48.
- [4] L. Cuesta-Aluja, J. Castilla, A. M. Masdeu-Bultó, C. A. Henriques, M. J. F. Calvete, M. M. Pereira, *Journal of Molecular Catalysis A*, 423 (2016) 489.
- [5] R.M.B. Carillho, L.D. Dias, R. Rivas, M.M. Pereira, C. Claver, A.M. Masdeu-Bultó, *Catalysts*, 7 (2017) 210.
- [6] M. Chihiro, T. Tomoya, O. Kanae, E. Tadashi, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 1.
- [7] J. C. Barona-Castaño, C. C. Carmona-Vargas, T. J. Brocksom, K. T. de Oliveira, *Molecules*. 21 (2016) 310.
- [8] S. L. H. Rebelo, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, A. M. S. Silva, J. A. A. Cavaleiro, A. F. Peixoto, M. M. Pereira, M. R. Silva, J. A. Paixão, A. M. Beja, *European Journal Organic Chemistry*, (2004) 4778.
- [9] S. L. H. Rebelo, A. R. Gonçalves, M. M. Pereira, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Caveleiro, *Journal of Molecular Catalysis A*, 256 (2006) 321.

- [10] J. Sun, L. Liang, J. Sun, Y. Jiang, K. Lin, X. Xu, R. Wang, *Catalysis Surveys from Asia*, 15 (2011) 49.
- [11] C.A. Henriques, S.M.A. Pinto, G.L.B. Aquino, M. Pineiro, M.J.F. Calvete, M.M. Pereira, *ChemSusChem*. 7 (2014) 2821.
- [12] C.A. Henriques, S.M.A. Pinto, M. Pineiro, J. Canotilho, M.E.S. Eusébio, M.M. Pereira, M.J.F. Calvete, *RSC Advances*. 5 (2015) 64902.
- [13] R.A.W. Johnstone; M.L.P.J. Nunes, M.M. Pereira, A.M.A.R. Gonsalves, A.C. Serra, *Heterocycles* 43 (1996) 1423.
- [14] P. Chen, M. H. Chisholm, J.C. Gallucci, X. Zhang, Z.Zhou, *Inorganic Chemistry*, 44 (2005) 2588.
- [15] A. Giraudeau, H. J. Callot, J. Jordan, I. Ezhar, M. Gross, *Journal of American Chemical Society*, 101(1979) 3857.
- [16] M.F. Calvete, M. J. Hanack, Symmetrically and Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines. In *Materials Syntheses*, Vienna: Springer Vienna. (2008). 217
- [17] S. Mori, N. Shibata, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 13 (2017) 2273.
- [18] L.D. Dias, R.M.B. Carrilho, C.A. Henriques, G. Piccirillo, A. Fernandes, L.M. Rossi, M. Filipa Ribeiro, M.J.F. Calvete, M.M. Pereira, A Recyclable Hybrid Manganese(III) Porphyrin Magnetic Catalyst for Selective Olefin Epoxidation using Molecular Oxygen, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* (2018). Artigo aceito.
- [18] L.M. Rossi, L.L.R. Vono, F.P. Silva, P.K. Kiyohara, E.L. Duarte, J.R.Matos. *Applied Catalysis A: General*. 330 (2007) 139.
- [19] C. A. Henriques, A. Fernandes, L. M. Rossi, M. Filipa Ribeiro, M. J. F. Calvete, M. M. Pereira, *Advanced Functional Materials* 26 (2016) 3359.

SINTESIS MECANO-QUIMICA DE CATALIZADORES PMoV_x PARA UNA ESCISION AEROBICA MAS EFFICIENTE DE MODELOS DE LIGNINA**Louay Al-Hussaini^{a,b}, Franck Launay^a, María Elena Gálvez^{b,*}**^a Sorbonne Université, CNRS, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), F-75005 Paris, Francia^b Sorbonne Université, CNRS, UMR 7190, Institut Jean le Rond d'Alembert, F-75005 Paris, Francia

*E-mail: elena.galvez_parruca@upmc.fr

Resumen

La producción de compuestos químicos a partir de lignina requiere de la utilización de catalizadores activos y selectivos que permitan la escisión aeróbica bajo condiciones de reacción relativamente suaves. Con este objetivo, en el presente trabajo se consideró una nueva vía de síntesis mecano-química para la preparación de polioxometalatos de tipo PMoV_x (de fórmula $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$, $n\text{H}_2\text{O}$). Dicho procedimiento consiste en una primera etapa de molienda mediante la técnica de ball-milling de los óxidos de partida, V_2O_5 y MoO_3 . El material resultante pudo ser atacado con H_3PO_4 de una forma más rápida y eficaz, resultando en un mayor rendimiento y en una síntesis mucho más rápida, i.e. 2.5 h vs. 24 h necesarias por vía hidrotermal. Los diferentes materiales preparados se utilizaron como catalizadores en la oxidación de dos modelos de lignina, K1_{HH} y A1_{HH} , buscando en cualquier caso la escisión selectiva del enlace de tipo $\beta\text{-O-4}'$. Los PMoV_x preparados mediante el procedimiento mecano-químico resultaron en general más activos y selectivos que sus análogos preparados siguiendo una vía hidrotermal clásica. Se estudió igualmente la influencia de la presencia de diferentes concentraciones de ácido acético en la mezcla de reacción, así como la influencia de la concentración de vanadio en el PMoV_x utilizado. Los ensayos de oxidación se llevaron a cabo a presión atmosférica y a 6 bar. La oxidación del modelo A1_{HH} requiere precisamente de condiciones de reacción más estrictas, de cara a alcanzar conversiones aceptables y garantizar la selectividad del proceso.

Palabras clave: lignina, polioxometalatos, oxidación selectiva, síntesis mecano-química.**Abstract**

Lignin valorization to bio-chemicals requires the utilisation of active and selective catalysts allowing aerobic cleavage at relatively mild reaction conditions. In this aim, the present work considers a novel mechano-chemical synthesis route for the preparation of polyoxometalates PMoV_x (general formula $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$, $n\text{H}_2\text{O}$). In this synthesis route, the initial V_2O_5 and MoO_3 oxides are previously ball-milled, in order to be more easily attacked in the presence of H_3PO_4 . Consequently, the final yield of PMoV_x was increased, and the overall duration of its synthesis was considerably reduced, i.e. 2.5 h vs. 24 h needed in conventional hydrothermal synthesis. The different PMoV_x synthesized were used as catalysts in the oxidative cleavage of the $\beta\text{-O-4}'$ bonds in two lignin models, K1_{HH} and A1_{HH} . The PMoV_x prepared through the mechano-chemical route generally showed increased activity and selectivity vis-à-vis the analogous materials prepared through a conventional hydrothermal method. The influence of the concentration of acetic acid in the reaction media, as well as of the concentration of vanadium in the PMoV_x , was also studied. The oxidative cleavage was performed at atmospheric pressure and at a pressure of 6 bar. The oxidation of the A1_{HH} model requires indeed stringent reaction conditions, in order to achieve acceptable conversions while preserving selectivity.

Keywords: lignin, polyoxometalates, oxidative cleavage, mechano-chemical synthesis.

1. Introducción

La lignina es el segundo polímero más abundante de origen natural. Junto con la celulosa y la hemicelulosa conforma la pared celular de las plantas, aportando estructura y rigidez. Hoy en día, la lignina se considera una fuente de carbono renovable, asequible y de potencial uso industrial. En el contexto actual, en el que la mayor parte de los compuestos utilizados en la industria química tienen como origen el petróleo y sus derivados, la lignina puede además considerarse una materia prima alternativa y renovable para la síntesis de compuestos aromáticos altamente funcionalizados (*platform molecules*), como por ejemplo la vainillina [1,2]. La despolimerización o escisión oxidativa de este polímero es la vía de síntesis preferida. Estos procesos requieren condiciones de presión y temperatura bastante exigentes, así como el uso de oxidantes como H_2O_2 [3,4]. El uso de oxígeno molecular, O_2 , en lugar de este peróxido supone una opción más verde y sencilla. Sin embargo, la menor reactividad de O_2 requiere condiciones aún más exigentes y/o el uso de catalizadores cada vez más activos y selectivos [4].

Entre los diferentes sistemas catalíticos que se pueden emplear para la escisión aeróbica de la lignina, los compuestos de tipo polioxometalatos $PMoV_x$ (POMs, $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, nH_2O) han mostrado últimamente ser bastante eficaces en la ruptura del enlace C-C en cetonas [5]. Los polioxometalatos poseen una estructura cristalina de tipo Keggin y un carácter oxidante fuerte, lo que hace que hayan sido empleados tradicionalmente como catalizadores en reacciones de oxidación de diferentes compuestos orgánicos. Estos compuestos pueden obtenerse generalmente a partir de los óxidos correspondientes, V_2O_5 y MoO_3 , mediante ataque ácido con H_3PO_4 . La duración de dicho ataque suele ser larga dada la estabilidad química de los óxidos empleados en esta síntesis. Entre 24 y 48 horas son normalmente necesarias.

En el presente trabajo se propone una ruta innovadora para la síntesis de dichos $PMoV_x$, que parte de una primera etapa mecano-química en la que V_2O_5 y MoO_3 son conjuntamente procesados mediante ball-milling (molino de bolas planetario), para después ser atacados con H_3PO_4 . Los diferentes materiales preparados mediante esta vía de síntesis fueron comparados con catalizadores análogos preparados mediante una ruta hidrotermal. Solamente un estudio, publicado en el año 2003, presenta ciertas evidencias de la posibilidad de sintetizar este tipo de

polioxometalatos mediante la técnica de ball-milling [6].

Puesto que la estructura de la lignina resulta altamente compleja, se decidió evaluar la actividad y la selectividad de los diferentes catalizadores preparados en la oxidación aeróbica de diferentes compuestos modelo: los dímeros 2-fenoxiacetofenona, $K1_{HH}$, y 2-fenoxi-1-feniletanol, $A1_{HH}$. Ambos modelos contienen el enlace de tipo β -O-4', de aparición recurrente en diferentes tipos de lignina (Figura 1).

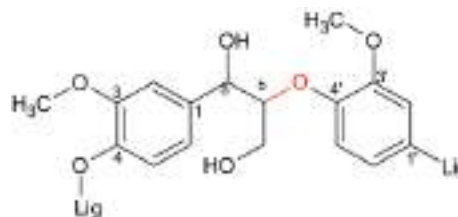


Figura 1. Unión de tipo β -O-4' presente en la lignina.

2. Experimental

2.1. Síntesis y caracterización de los catalizadores $PMoV_x$

Dos rutas de síntesis se siguieron en la preparación de los diferentes polioxometalatos $PMoV_x$: una ruta hidrotermal clásica y una ruta mecano-química.

En la preparación de los materiales por vía hidrotermal se utilizaron las cantidades correspondientes de V_2O_5 y de MoO_3 (para valores de x de 1, 2 y 3), que se mezclaron con una solución de H_3PO_4 manteniendo la mezcla en condiciones de ebullición y bajo reflujo durante 24 horas, tal y como se describe en detalle en [7].

En la vía mecano-química, las cantidades correspondientes de los óxidos V_2O_5 y de MoO_3 se introdujeron en un autoclave fabricado en ZrO_2 de capacidad total 80 mL, junto con una determinada cantidad de bolas fabricadas también en ZrO_2 , con un diámetro individual de 10 mm. La cantidad de sólidos con respecto a la cantidad de bolas puede tener un efecto en el resultado final del tratamiento. Se eligieron dos proporciones de masa de bolas con respecto a masa de sólidos: $r = 50$ y $r = 20$. El proceso de molienda se llevó a cabo en un molino de bolas planetario Fritsch, Pulverisette 7. La velocidad de giro se fijó en 700 rpm, mientras que el tiempo de molienda se varió entre 1 y 4 horas. Tras la etapa mecano-química, el sólido recuperado del molino de bolas se atacó con una disolución acuosa de H_3PO_4 a una temperatura de $80^\circ C$. La duración de este ataque se hizo variar entre 1.5 y 3 horas.

Tras el ataque en medio ácido, y tanto en vía

hidrotermal como mecano-química, la solución resultante se llevó a cristalización mediante evaporación, obteniéndose así el PMoV_x correspondiente, en forma sólida.

Los diferentes materiales sintetizados se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), termogravimetría (TGA) y resonancia magnética nuclear (^{31}P RMN). Los análisis de difracción de rayos X permitieron la determinación de la estructura cristalina (presencia o ausencia de estructura tipo Keggin). Los resultados de XRF y TGA permitieron el cálculo de los parámetros x y n en la fórmula general $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}, n\text{H}_2\text{O}$. El estudio mediante RMN permitió determinar la presencia o ausencia de restos de H_3PO_4 .

2.2. Oxidación aeróbica de modelos de lignina

La actividad y selectividad de los diferentes catalizadores preparados en la oxidación aeróbica de los modelos de lignina K1_{HH} y A1_{HH} se llevó a cabo en un dispositivo volumétrico (experiencias a presión atmosférica) y en un autoclave cerrado (experiencias a 6 bar), continuamente agitados. En todos los ensayos se utilizó acetonitrilo (MeCN) como disolvente, al que se añadió una determinada cantidad de ácido acético (z , entre 0 y 20 % vol.). Todos los experimentos se realizaron a una temperatura de 80°C . La concentración inicial de modelo K1_{HH} y A1_{HH} fue de 10 mM. Los productos principales de la reacción de oxidación, fenol, benzaldehído y ácido benzoico, se analizaron mediante cromatografía en fase líquida HPLC.

3. Resultados y discusión

3.1. Características de los catalizadores PMoV_x : vía hidrotermal vs. síntesis mecano-química

La Tabla 1 contiene los resultados de la caracterización de los catalizadores preparados mediante la vía hidrotermal. En dicha tabla se muestran las condiciones de síntesis junto con los valores de x calculados, x_{exp} , (entre paréntesis el valor de x nominal, x_{nom}), los valores de n , así como la señal de H_3PO_4 observada en el análisis RMN.

Todos los materiales preparados poseen estructura de tipo Keggin (XRD). En todos los casos el valor de x obtenido experimentalmente fue inferior al nominal. En el caso del catalizador preparado con un valor nominal de x de 3, así como en el caso de la síntesis llevada a cabo durante únicamente 3 horas, la señal correspondiente a la presencia de H_3PO_4 en el

espectro ^{31}P de RMN fue relativamente fuerte, indicando la presencia de importantes restos de este compuesto tras el proceso de preparación. Cuanto mayor fue la proporción de vanadio utilizada en la síntesis mayores problemas se encontraron para llevar a cabo el ataque ácido de forma exitosa, incluso para una duración de este ataque de 24 horas.

Tabla 1. Catalizadores preparados mediante la vía hidrotermal

| | | | |
|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Duración ataque ácido | 24 h | 24 h | 3 h |
| $x_{\text{exp}}(x_{\text{nom}})$ | 0.7 (1) | 1.5 (3) | 1.2 (2) |
| Señal H_3PO_4 | Débil | Fuerte | Fuerte |
| n | 8.4 | 13 | 13 |
| Catalizador | V_{0.7}-HT | V_{1.5}-HT | V_{1.2}-HT |

La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos para los catalizadores preparados mediante la vía mecano-química, utilizando una proporción de masa de bolas respecto a la masa de sólidos $r = 50$.

Tabla 2. Catalizadores preparados mediante la vía mecano-química, para $r = 50$.

| | | | |
|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Duración molienda | 1 h | 1 h | 1 h |
| Duración ataque ácido | 1.5 h | 1.5 h | 1.5 h |
| $x_{\text{exp}}(x_{\text{nom}})$ | 0.5 (1) | 1.0 (2) | 1.7 (3) |
| Señal H_3PO_4 | Ausente | Muy débil | Muy débil |
| n | 12 | 15 | 12 |
| Catalizador | V_{0.5}-BM | V_{1.0}-BM | V_{1.7}-BM |

De nuevo, todos los materiales poseen estructura tipo Keggin (XRD). La ausencia, o la presencia en forma muy débil, del pico correspondiente a restos de H_3PO_4 tras la síntesis de los catalizadores mediante la vía mecano-química, apunta a un ataque mucho más eficaz de los óxidos de partida cuando estos han sido sometidos a una etapa previa de molienda. Además, el tiempo total para la obtención de estos materiales se redujo notablemente, pasando de 24 horas a 2.5 horas de síntesis.

La Figura 2 presenta los difractogramas de rayos X obtenidos para los dos óxidos de partida V_2O_5 y MoO_3 , así como para una mezcla manual de los mismos (en mortero) y para el sólido resultante del tratamiento en molino de bolas (ball-milling). El difractograma correspondiente a esta última presenta unos picos de difracción más anchos y menos definidos que los determinados para tanto los óxidos V_2O_5 y MoO_3 , como para la mezcla manual de ambos. Esto indicaría una reducción importante del tamaño de cristal en la mezcla tras el tratamiento mecano-químico. Además, los picos correspondientes a la fase MoO_3 aparecen desplazados hacia ángulos de difracción más bajos, mientras que los picos característicos de V_2O_5 prácticamente desaparecen, lo que apunta a la formación de un óxido mixto. Estos resultados explican la mayor facilidad de ataque y la alta eficacia de la ruta de síntesis mecano-química.

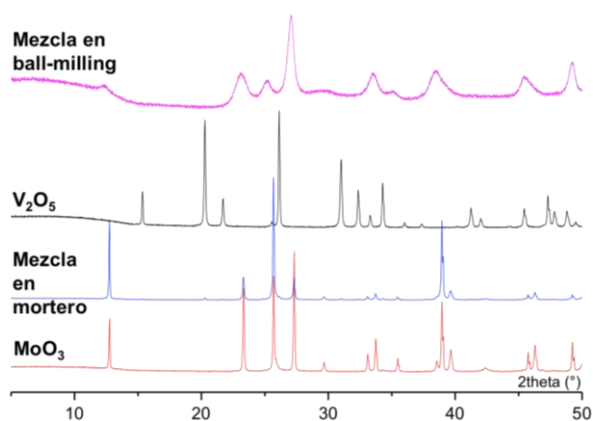


Figura 2. Difractogramas para los óxidos de partida, V_2O_5 y MoO_3 y para las mezclas de ambos en mortero y en ball-milling.

Cabe destacar, sin embargo, que la síntesis de materiales con un mayor contenido en vanadio, $x = 4$ no fue posible, puesto que los compuestos sintetizados no presentaron la deseada estructura de Keggin. Igualmente, al reducir la masa de bolas introducida en los autoclaves de molienda, es decir para $r = 20$ ($x_{nom} = 2$), el compuesto obtenido tras 1 hora de tratamiento mecano-químico, y 1.5 horas de ataque ácido, tampoco presentó estructura de tipo Keggin. Por lo tanto, una menor proporción de masa de bolas respecto a la masa de sólidos resultó en un proceso de molienda menos eficaz.

Las síntesis mecano-químicas realizadas en presencia de una menor cantidad de bolas, $r = 20$, resultaron eficaces para tiempos de molienda y/o tiempos de ataque superiores, como se indica en la Tabla 3. Al prolongar la duración del ataque ácido, para el mismo tiempo de molienda (1 h), se consiguió sintetizar el compuesto $PMoV_x$ con $x_{nom} = 2$. Una mayor duración del tratamiento mecano-

químico, junto con una mayor duración del ataque ácido resultaron en valores de x_{exp} ligeramente superiores, apuntando a una mayor incorporación de V en el polioxometalato final.

Tabla 3. Catalizadores preparados mediante la vía mecano-química, para $r = 20$.

| | | | |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Duración molienda | 1 h | 4 h | 4 h |
| Duración ataque ácido | 3 h | 1.5 h | 3 h |
| $x_{exp}(x_{nom})$ | 1.3 (2) | 1.3 (2) | 1.4 (2) |
| Señal H_3PO_4 | Débil | Débil | Débil |
| N | 12 | 15 | 12 |
| Catalizador | $V_{1.3}$ - BM' - 1/1.5 | $V_{1.3}$ - BM' - 4/1.5 | $V_{1.4}$ - BM' - 4/3 |

Adicionalmente, se realizó una síntesis mecano-química sometiendo a molienda únicamente V_2O_5 en una primera etapa (durante 2 horas), seguida de una segunda etapa de molienda del sólido resultante junto con MoO_3 (2 horas). Las mezclas se sometieron a ataque ácido durante 1.5 y 3 horas. Los materiales obtenidos presentaron estructura de Keggin y ausencia de restos de H_3PO_4 . Sin embargo, el valor de x calculado experimentalmente fue incluso ligeramente inferior (1.1-1.2) que el determinado para el catalizador $V_{1.4}$ - BM' . Las propiedades mecánicas de V_2O_5 (dureza) no explicarían en principio su menor inclusión en el polioxometalato.

3.2. Actividad y selectividad en la escisión aeróbica del enlace β -O-4' en compuestos modelos de lignina

Los resultados de las experiencias de oxidación del modelo $K1_{HH}$ (Figura 3) se presentan en la Tabla 4.

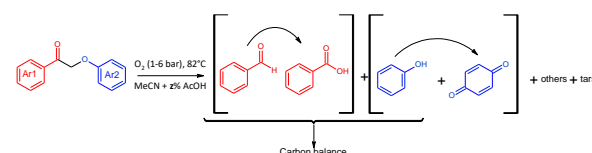


Figura 3. Escisión oxidativa del modelo $K1_{HH}$.

En la serie de ensayos A1-A4 se utilizaron cantidades de ácido acético diferentes, entre 0 y 20 % vol. En la serie B1-B4 se varió la cantidad de catalizador, así como el contenido en vanadio en

el P_{MoV_x}. Los ensayos C1-C4 se realizaron en presencia de los catalizadores preparados mediante síntesis mecano-química. Una última experiencia, D1, se llevó a cabo a 6 bar en lugar de a presión atmosférica.

Los resultados de conversión (%) y de balance de carbono (%) se muestran en la Figura 4. El balance de carbono se calculó de acuerdo a partir de las concentraciones de fenol, benzaldehído y ácido benzoico:

$$CB (\%) = 100 \frac{6n_{PhOH} + 7(n_{PhCHO} + n_{PhCOOH})}{14n_{K1HH,0}}$$

Tabla 4. Ensayos de oxidación del modelo K1_{HH}, Mo+V en % mol., z: concentración de ácido acético, en % vol.

| Exp. | Catalizador | Mo+V | z | Rendimiento (%) | | |
|------|---|------|-----|-----------------|-------|--------|
| | | | | PhOH | PhCHO | PhCOOH |
| A1 | | | 10 | 55 | 12 | 44 |
| A2 | | | 5 | 47 | 20 | 38 |
| A3 | V _{1.5} -HT | 14.5 | 2.5 | 34 | 17 | 28 |
| A4 | | | 0 | 32 | 2.5 | 19 |
| A5 | | | 20 | 67 | 0 | 47 |
| B1 | V _{1.5} -HT | 7 | | 36 | 8 | 24 |
| B2 | | 36 | 10 | 47 | 2.2 | 50 |
| B3 | H ₃ PMo ₁₂ O ₄ | 14.5 | | 41 | 11 | 38 |
| B4 | V _{0.7} -HT | | | 46 | 16 | 36 |
| C1 | V _{0.5} -BM | | | 35 | 16 | 42 |
| C2 | V _{1.0} -BM | | | 54 | 19 | 49 |
| C3 | V _{1.7} -BM | 14.5 | 10 | 48 | 14 | 47 |
| C4 | V _{1.3} -BM'- 4/1.5 | | | 45 | 17 | 41 |
| D1 | V _{1.5} -HT | 14.5 | 10 | 46 | 16 | 36 |

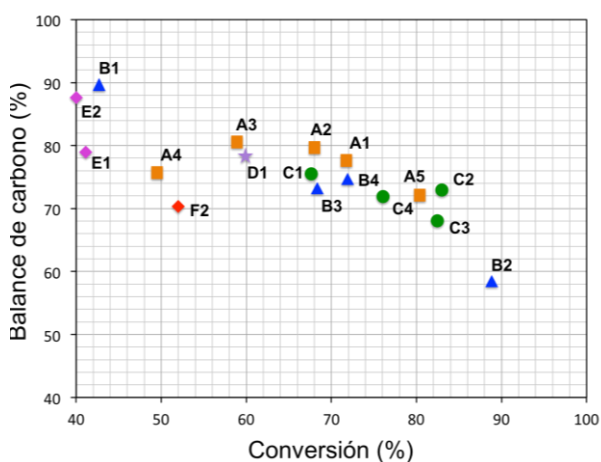


Figura 4. Balance de carbono vs. conversión.

Es necesario tener en cuenta que el valor máximo de balance de carbono no alcanza el

100% sino que resulta en un 93%, dado que los productos de tipo C1 (CO₂, formaldehído, ácido fórmico; procedentes), provenientes de la oxidación del grupo CH₂ en el compuesto K1_{HH}, no han sido tenidos en cuenta. Asimismo, cabe destacar que una cuantificación rigurosa del producto p-quinona no fue posible debido al sistema de análisis utilizado. Sin embargo, las cantidades formadas de este producto fueron en todo caso minoritarias.

La Figura 4 indica que la adición de ácido acético junto al medio de reacción debe realizarse en concentraciones moderadas. La ausencia de ácido, así como un exceso del mismo (20 % vol.) resultan en menores conversiones, así como en valores inferiores de balance de carbono. Un balance de carbono pobre puede indicar la formación de compuestos de polimerización de tipo alquitrans. El rendimiento a benzaldehído fue siempre inferior a los rendimientos a fenol y ácido benzoico. La presencia de ácido acético en el medio podría favorecer la oxidación de benzaldehído a ácido benzoico. Cuando el contenido en ácido acético es demasiado importante la escisión de los enlaces C-O puede activarse dando lugar a una mayor producción de fenol. En esta experiencia, A4, se detectaron en HPLC otros productos como 2-hidroxiacetofenona y fenilgloxal.

La cantidad de catalizador empleado tiene igualmente una influencia notable en la actividad y selectividad. Bajas cantidades de catalizador, 7 %mol. experiencia B1, resultan en conversiones mas bajas. Al aumentar la carga catalítica, 36 %mol. experiencia B2, la conversión aumenta mientras que el balance de carbono disminuye. La presencia de vanadio en los polioxometalatos utilizados como catalizador resulta positiva. Tanto la conversión como el balance de carbono obtenidos en presencia del compuesto H₃PMo₁₂O₄ (B3) resultaron inferiores que las determinadas en presencia de los diferentes sistemas P_{MoV_x}. Una mayor presencia de vanadio, x = 0.7 vs x = 1.5, experiencias B4 y A1, resulta también positiva.

Los diferentes catalizadores preparados mediante la ruta mecano-química mostraron mayores conversiones y mayores valores de balance de carbono que sus análogos preparados mediante la vía hidrotermal.

El ensayo realizado a una presión de 6 bar resulto en menor porcentaje de conversión, posiblemente debido a la existencia de reacciones paralelas.

Los experimentos realizados utilizando el modelo A1_{HH} se llevaron a cabo tanto a presión

atmosférica como a una presión de 6 bar. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 4. Ensayos de oxidación del modelo A1_{HH}, condiciones: 14.5 Mo+V % mol., z = 10 % vol., a presión P = 1 o 6.

| Exp. | Catalizador | P | Rendimiento (%) | | | |
|-----------|----------------------|---|-----------------|-------|--------|------------------|
| | | | PhOH | PhCHO | PhCOOH | K1 _{HH} |
| E1 | V _{0.7} -HT | 1 | 5.8 | 2.4 | 2.3 | 16 |
| E2 | V _{1.5} -HT | 1 | 4.6 | 2.0 | 2.1 | 17 |
| F2 | V _{1.5} -HT | 6 | 16 | 7.1 | 9.8 | 8.7 |

Las conversiones obtenidas en los ensayos de oxidación del modelo A1_{HH} fueron en cualquier caso inferiores que las determinadas en la oxidación de K1_{HH}. Únicamente trabajando a presión (6 bar, experiencia F2) se consiguió convertir un 54% de la cantidad inicial de A1_{HH} (balance de carbono 70%). El modelo de tipo alcohol A1_{HH} es mucho menos reactivo que el modelo de tipo cetona K1_{HH}. Puesto que K1_{HH} se identificó como producto de, una de las etapas determinantes podría ser la oxidación de dicho grupo -OH a =O.

4. Conclusiones

El presente trabajo muestra que la síntesis de polioxometalatos de tipo PMoV_x puede llevarse a cabo de manera más rápida y eficaz si en lugar de seguir una síntesis hidrotermal clásica se sigue una ruta mecano-química, que implica una primera etapa de molienda de los óxidos V₂O₅ y MoO₃ mediante la técnica de ball-milling. El ataque con H₃PO₄ de los sólidos resultantes de esta etapa de molienda se ve facilitado debido a la reducción del tamaño de cristal (y de grano), así como a la posible formación de una fase mixta de los dos óxidos.

Los diferentes materiales preparados tanto por vía hidrotermal como por vía mecano-química se utilizaron como catalizadores en la oxidación aerobia de modelos de lignina K1_{HH} y A1_{HH}, buscando en ambos casos la escisión selectiva de los enlaces de tipo β-O-4'. Los catalizadores preparados mediante la vía mecano-química resultaron mas activos y selectivos que sus análogos preparados mediante la ruta hidrotermal. La adición de ácido acético resultó francamente positiva, así como la presencia de vanadio en el PMoV_x. El modelo de tipo alcohol A1_{HH} resulto mas difícil de oxidar que el modelo K1_{HH}, si bien a una presión de 6 bar se consiguió oxidar

selectivamente un 54% de este compuesto. La oxidación de compuestos mas complejos, y por lo tanto mas próximos a la lignina real, requerirá condiciones de operación más estrictas, así como la utilización de catalizadores más activos y selectivos. La intensificación de este proceso mediante la utilización de ultrasonidos (intensificación sonoquímica) es una opción prometedora de cara a mejorar su rendimiento.

5. Agradecimientos

Louay Al-Hussaini agradece al programa de formación doctoral "Génie des Procédés" de Sorbonne Université la adjudicación de su beca de doctorado.

6. Referencias

- [1] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G.W. Huber, T. Zhang, *Chem. Rev.*, 115 (2015) 11559–11624.
- [2] J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 3552–3599.
- [3] C. Crestini, M. Crucianelli, M. Orlandi, R. Saladino, *Catal. Today*, 156 (2010) 8–22.
- [4] R. Behling, S. Valange and G. Chatel, *Green Chem.* 18 (2016) 1839–1854.
- [5] L. El Aakel, F. Launay, J-M. Brégeault, A. Atlamsani, *J. Mol. Catal. A*, 212 (2004) 171-182.
- [6] V.V. Molchanov, G.M. Maksimov, R.I. Maksimovskaya, V.V. Goidin, R.A. Buyanov, *Inorg. Mater.* 39 (3003) 687-693.
- [7] F. Kern, S. Ruf, G. Emig, *App. Catal. A* 150 (1997) 143-151.

OXIDACIÓN SELECTIVA DE ETANOL SOBRE CATALIZADORES V-MCM-41

Analía L. Cánepa^a, Virginia M. Vaschetti^a, Karen C. Pájaro^b, Sandra G. Casuscelli^a, Vicente Cortés Corberán^{b,*}

^a Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) UTN-CONICET, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, España.

*E-mail: vcortes@icp.csic.es

Resumen

Catalizadores tipo MCM-41 con diferentes contenidos de V, sintetizados por el método de intercambio ión-plantilla (TIE), han sido investigados para la obtención de acetaldehído por oxidación selectiva de etanol con oxígeno, estudiando los efectos de la temperatura, la razón molar de alimentación O₂/etanol y el contenido de V del catalizador. Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de absorción atómica (AAS), espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa (DR UV-Vis) y adsorción de N₂. Todos ellos presentaron buena regularidad estructural y elevadas áreas superficiales. Los espectros DR UV-Vis mostraron la presencia de distintas especies de V: cationes de V incorporados a la estructura silíceo, “clusters” de distintos tamaños y nano-óxidos segregados. En las condiciones investigadas los mejores resultados, un rendimiento a acetaldehído cercano al 50%, se obtuvieron a 673K con el catalizador con un contenido real de 0,27 %p/p V, usando una razón O₂/etanol = 1.

Palabras clave: Vanadio, Intercambio ion-plantilla, V-MCM-41, Acetaldehído, Oxidación selectiva de etanol.

Abstract

Catalysts V-MCM-41 with different V contents, synthesized using the template ion-exchange (TIE) method, have been investigated for acetaldehyde production by selective oxidation of ethanol, studying the effects of temperature, O₂/ethanol molar ratio and V content of the catalyst. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic absorption spectroscopy (AAS), diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy (DR UV-Vis), and N₂ adsorption. All the catalysts showed good structural regularity and high specific areas. Analysis by DR UV-Vis showed the presence of different V species: V cations incorporated to the siliceous structure, clusters with different sizes and segregated nano-oxides. Under the operation conditions used, the best results, reaching an acetaldehyde yield close to 50%, were obtained at 673K with the V-TIE(0.5%) catalyst with an analytical V content of 0.27% w/w, using a molar ratio O₂/ethanol = 1.

Keywords: Vanadium, Template-ion Exchange, V-MCM-41, Acetaldehyde, Ethanol selective oxidation.

1. Introducción

El desarrollo de procesos más sostenibles para la síntesis de productos químicos a granel a partir de recursos renovables es uno de los desafíos de nuestro tiempo, ya que reduce la dependencia de los recursos fósiles. Su implantación requiere una mejora tanto ambiental como económica, lo que apunta a procesos cada vez más selectivos y eficientes. En este marco, el etanol es considerado una de las materias primas de base biológica más prometedoras, debido a su amplio potencial para convertirse en una plataforma renovable y su alto volumen de producción. Desde el punto de vista económico, el uso de bioetanol para la obtención de productos químicos oxigenados de alto valor agregado sería más viable que su empleo en la síntesis de biocombustible, ya que evita la etapa de eliminación del oxígeno presente en la biomasa, lo que reduce el costo del proceso [1]. Un número importante de productos a granel pueden obtenerse a partir de etanol: acetaldehído, eteno, butanol y otros [2]. De entre ellos, el acetaldehído es un importante solvente e intermediario para la síntesis de una amplia gama de compuestos orgánicos: ácido acético, anhídrido acético, alquil aminas, piridina, etc. [3] La oxidación catalítica de etanol en fase gaseosa empleando oxígeno (del aire), es un proceso económico y con tecnologías amigables con el medio ambiente.

Los catalizadores heterogéneos basados en óxidos de vanadio tienen numerosas aplicaciones en procesos industriales de oxidación. Por ello se han dedicado grandes esfuerzos a obtener materiales con elevadas áreas específicas que sirvan como soporte para una buena dispersión de las especies de V. En particular, los materiales V-MCM-41 son muy estudiados por su potencial catalítico para oxidación selectiva de olefinas y alcoholes [4, 5]. Takehira et al. [6-9] aplicaron dos métodos para la síntesis de Mn, Cr y V-MCM-41: el hidrotérmico directo (DHT), donde la fuente de metal se agrega al gel de síntesis de la matriz MCM-41, y el intercambio ion-agente plantilla (TIE) en el que los iones de surfactantes se pueden sustituir parcialmente por los iones metálicos [10]. Este último se caracteriza por la elevada dispersión de los iones de metal en las paredes superficiales de los mesoporos [7].

En este trabajo se presentan la síntesis y la caracterización de nanomateriales del tipo MCM-41 modificados con vanadio sintetizados con el método de intercambio ion plantilla (TIE) y se investiga su aplicación en oxidación selectiva de etanol (EtOH) con oxígeno.

2. Experimental

2.1. Síntesis de catalizadores

La matriz de silicio pura (MCM-41) fue sintetizada por el método descrito en [11], usando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Merck 99%) como agente director de la estructura, tetraetoxisilano (TEOS) (Aldrich 98%) como fuente de silicio y solución acuosa 2M de NaOH. La composición molar del gel fue: CTAB/Si=0,12; OH/Si=0,5; H₂O/Si=132. Los materiales modificados con V se sintetizaron por el método TIE. El procedimiento consistió en agregar 3,16 g de matriz sin calcinar a soluciones de VO(SO₄).H₂O (Aldrich, 99,99%) de distintas concentraciones; la mezcla fue agitada 1 h a temperatura ambiente, filtrada y secada a 60°C durante la noche. A los sólidos sintetizados se les aplicó un tratamiento hidrotérmico, colocando la mezcla de matriz y solución de fuente de metal en un reactor de acero recubierto internamente con teflón a 80°C durante 20 h bajo presión autógena. Después las muestras fueron desorbidas en atmósfera de N₂ a 500°C por 6 h y calcinadas en aire a esa temperatura durante 6 h. Los materiales se denotan como: V-TIE(x), donde "x" es el % en peso teórico de V en el gel de síntesis.

2.2. Caracterización fisicoquímica

El contenido de metal en el sólido se determinó por absorción atómica (AAS), previa disgregación de la muestra, en un equipo VISTA-MPX CCP Simultaneous ICP-OES Varian. Los patrones de XRD se obtuvieron con un difractómetro PANalytical X'Pert PRO. Los espectros de RD UV-Vis se obtuvieron con un espectrómetro Jasco V650 equipado con esfera integradora. Las medidas de adsorción de N₂ se realizaron con un equipo Micromeritics ASAP2000, calculando el área superficial específica (S_{BET}) por el método Brunauer, Emmett y Teller (BET).

2.3. Evaluación catalítica

La oxidación de EtOH se evaluó en un reactor continuo de lecho fijo de acero inoxidable en un equipo Microactivity Reference (PID Eng & Tech), usando 0,08 g de catalizador diluido en SiC en proporción catalizador/SiC = 1/3 v/v y una alimentación con composición molar EtOH/O₂/He 7,1/27,2/67,1 y W/F=1,55 g cat. h/mol EtOH. La cuantificación de reactivos y productos se realizó por cromatografía gaseosa en un equipo Varian Star 3400 CX, con dos columnas (tamiz molecular y Porapak Q), y detector de conductividad térmica. El rendimiento a los productos se calculó en función de los átomos de carbono, y se definió como la razón entre los átomos de C en el

producto y los átomos de C del etanol alimentado. La conversión de EtOH se calculó como la suma de los rendimientos de productos carbonados obtenidos. Los balances de masa obtenidos de C y O fueron de $100 \pm 5\%$.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización fisicoquímica

Todos los difractogramas a bajo ángulo de los catalizadores V-TIE(x) y la matriz de silicio pura (Fig. 1(a)) exhibieron una intensa reflexión a 2θ entre $2,2^\circ$ y $2,8^\circ$ asignada al plano (100), y dos menos intensas entre $3,8^\circ$ y 5° , correspondientes a los planos (110) y (200), características de materiales mesoporosos con estructura tipo MCM-41 [12], que permanecen estables incluso tras ser el proceso de desorción/calcinación [13]. Sin embargo, el aumento del contenido de V redujo la intensidad y aumentó la anchura del pico principal, lo se atribuye a la disminución de la regularidad estructural a largo alcance, y lo desplazó hacia menores ángulos de difracción, aumentando el parámetro de la celda unidad (a_0) (Tabla 1), lo que indica la incorporación de iones de V en la estructura silícea [14, 15]. La ausencia de las reflexiones a alto ángulo (Fig. 1(b)) de las fases óxido V_2O_5 ($2\theta = 20,31^\circ$ y $26,15^\circ$) y V_2O_3 ($2\theta = 33,13^\circ$ y $54,17^\circ$) sugieren un alto grado de dispersión de las fases de vanadio en el soporte silíceo; de existir dichas especies, serían *clusters* y/o partículas de óxido de un tamaño inferior al límite de detección de XRD (5 nm). Asimismo, todos los materiales exhibieron un pico ancho a $2\theta = 23^\circ$, característico del carácter amorfo a largo alcance de este tipo de sólidos [16].

Todos los catalizadores mostraron $S_{BET} > 1000$ m^2/g típicas de materiales MCM-41 (Tabla 1), que disminuyen con el aumento de la carga de V, lo que se puede correlacionar con la disminución observada de la mesoestructura.

Las especies de V presentes y su entorno de coordinación se estudió por UV-Vis-RD (Fig. 2).

Tabla 1. Composición química, área específica y parámetro de celda unidad de V-TIE(x).

| Muestra | V (%p/p) ^a | S_{BET} (m^2/g) | a_0 (nm) ^b |
|-------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| MCM-41 | - | 1190 | 4,13 |
| V-TIE(0,1%) | 0,04 | 1140 | 4,43 |
| V-TIE(0,5%) | 0,27 | 1115 | 4,40 |
| V-TIE(1%) | 0,60 | 1080 | 4,53 |

^a Determinado por AA

^b $a_0 = (2/\sqrt{3})d_{100}$

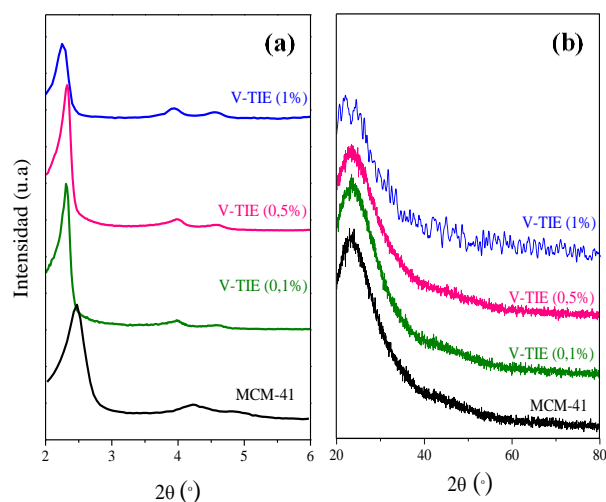


Figura 1. Patrones de XRD a bajo ángulo (a), y a alto ángulo (b) de los catalizadores V-TIE(x).

Los espectros fueron deconvolucionados en bandas de absorción centradas en ~ 250 , 290 , 320 , 380 y 450 nm, asignadas a diferentes especies de V para estudiar su distribución (Tabla 2). Las dos primeras se asignan a iones de $V^{\delta+}$ aislados en coordinación tetraédrica con ligandos de O en las paredes y sobre la superficie de las mismas, respectivamente, [17, 18] y la centrada a 320 nm a especies con mayor grado de coordinación, nanoclusters ($V^{\delta+}\dots O^{\delta-}\dots V^{\delta+}$)_n, producto de la oligomerización incipiente de las especies de V. Estas especies podrían incrementar su tamaño cuando el contenido de V aumenta, a juzgar por la banda de absorción a mayor longitud de onda (380 nm) para la muestra V-TIE(1%), que además presenta una banda a 450 nm asignada a iones V en nanocristales de V_xO_y con simetría octaédrica.

3.2. Evaluación catalítica

Todos los catalizadores fueron activos para la oxidación de EtOH, cuya conversión aumentó con el aumento de la temperatura de reacción (T) y el contenido en V del catalizador. La Fig. 3 muestra la influencia de T en la conversión de EtOH y los rendimientos a producto sobre V-TIE(1%), similar

Tabla 2. Proporción de áreas de bandas en los espectros UV-Vis-RD de catalizadores V-TIE(x)

| Banda λ (nm) | % area del total | | |
|-------------------------|------------------|--------------|------------|
| | V-TIE (0,1%) | V-TIE (0,5%) | V-TIE (1%) |
| ~ 250 | 77 | 71 | 42 |
| ~ 290 | 16 | 15 | 13 |
| ~ 320 | 7 | 12 | 26 |
| ~ 380 | - | - | 15 |
| ~ 450 | - | - | 4 |

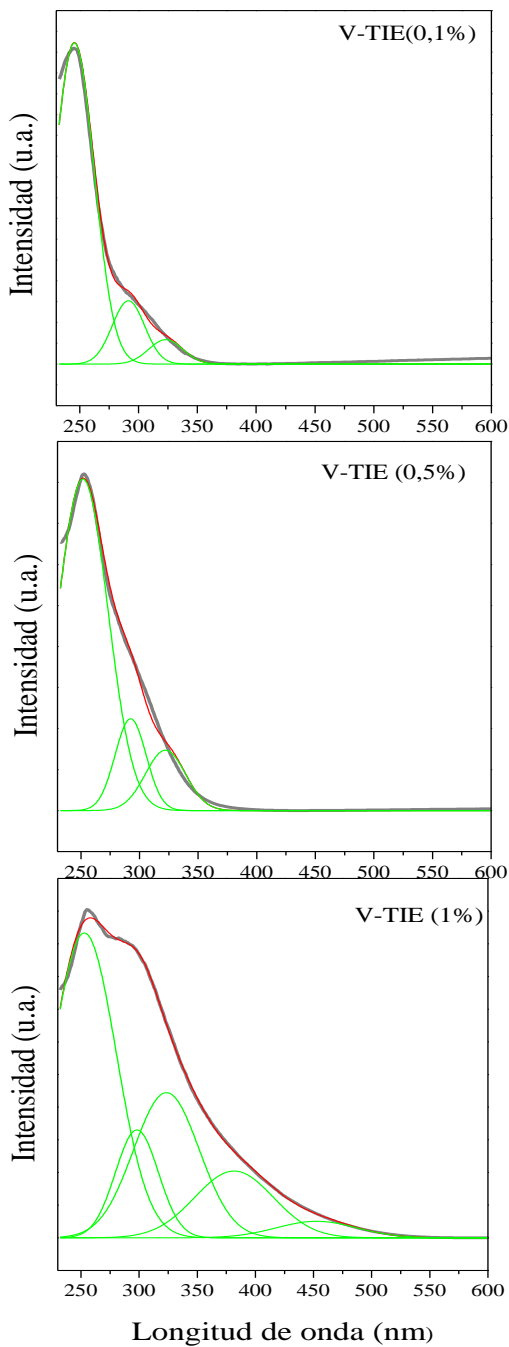


Figura 2. Espectros UV-Vis-RD de V-TiE(x).

a la observada con los otros dos catalizadores. El producto mayoritario fue acetaldehído (AcH), con un rendimiento máximo a 673 K, pero su selectividad disminuyó al aumentar T por su transformación a óxidos de carbono (CO_2 y CO), de modo similar a lo reportado para la oxidación de EtOH sobre otros catalizadores relacionados, V/SiO_2 y $\text{V}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [19]. La evolución de los productos con la conversión (Fig.3) se puede explicar mediante el esquema reactivo:

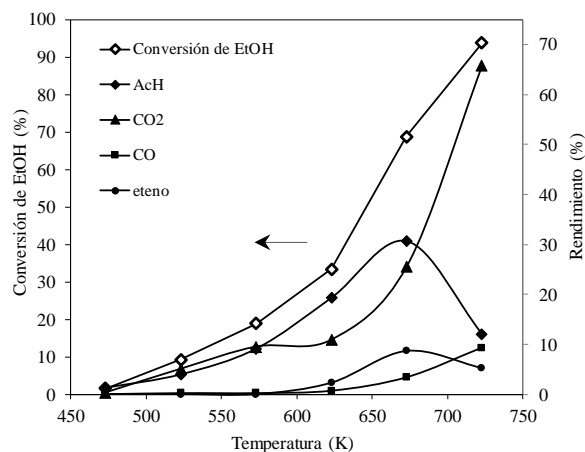
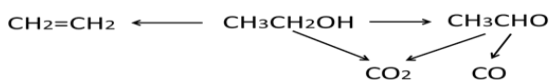


Figura 3. Oxidación de EtOH sobre V-TiE(1%): efecto de T en su conversión y los rendimientos a productos.

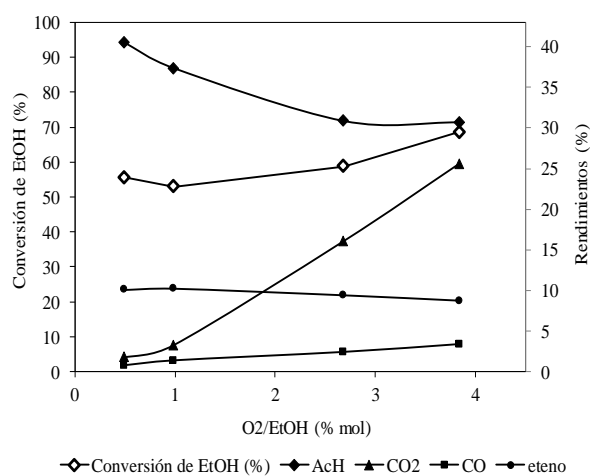


Figura 4. Conversión de EtOH y rendimiento a productos sobre V-TiE(1%) a 673 K en función de la composición del alimentación

donde la formación del eteno a alta temperatura indicaría la presencia de centros ácidos y la del resto tiene lugar por vía oxidativa. El efecto de la composición de alimentación se estudió a la T del máximo rendimiento de AcH (Fig. 4). El aumento de la razón O_2/EtOH por encima de 1 aumentó la conversión pero redujo la obtención de AcH por su sobreoxidación a CO_2 . La influencia de la carga de V de los catalizadores en su desempeño catalítico se estudió a 673 K (Fig. 5), con una alimentación con razón $\text{O}_2/\text{EtOH} = 1$. Aunque la máxima conversión de EtOH (65 %) se alcanzó con el catalizador con el menor contenido de V, el mejor rendimiento a AcH se obtuvo con V-TiE(0,5%), con un 0,27 % p/p de V. Este resultado indicaría que al aumentar el contenido de V del 0,04 al 0,27 % p/p parte del V no es accesible a los reactivos, posiblemente debido a un mayor grado de polimerización de las especies de V, que forman clusters $(\text{V}^{\delta+} \dots \text{O}^{\delta-} \dots \text{V}^{\delta+})_n$ de mayor tamaño detectados por UV-Vis-RD en este material, pero

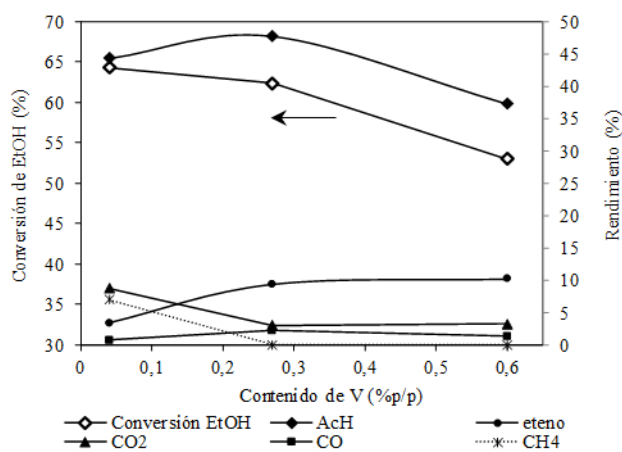


Figura 5. Conversión de EtOH y rendimientos a productos en función del contenido de V (% p/p), $T = 673 \text{ K}$, $\text{O}_2/\text{EtOH} = 1$.

que favorecerían la obtención del producto de interés. De ello se podría inferir que los sitios de V aislados y pequeños clusters presentan alta actividad catalítica, y que los clusters de mayor tamaño son más aptos para la obtención de AcH.

4. Conclusiones

Los catalizadores V-MCM-41 sintetizados por el método TIE, tienen gran regularidad estructural y elevadas S_{BET} , y son activos en la oxidación de etanol a $T > 473 \text{ K}$. Este método de síntesis permite la incorporación de cationes de V a la estructura silíceo, altamente dispersos, ubicados en las paredes de los mesoporos y sobre su superficie interna; al aumentar la carga de V se forman otras especies: *nanoclusters* producto de la oligomerización incipiente de las especies de V, y en el V-TIE(1%) dominios de V_xO_y con simetría octaédrica.

Los mejores resultados, con un rendimiento al producto de interés, AcH, próximo al 50% y 78% de selectividad) se obtuvieron con V-TIE(0,5%) a 673 K con alimentación $\text{O}_2/\text{EtOH}=1$.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Secretaría de Políticas Universitarias, M^o. de Educación de Argentina, a la UTN y a CONICET, por el soporte financiero recibido (Redes Interuniversitarias), y a la Unidad de Apoyo del ICP (CSIC) por su soporte técnico.

6. Referencias

- [1] J. Rass-Hansen, H. Falsig, B. Jørgensen, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 82 (2007) 329.
- [2] C. Angelici, B. Weckhuysen, P. Bruijninx, *ChemSusChem*, 6 (2013) 1595.
- [3] T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta, *Catal. Surv. Asia*, 15 (2011) 80.
- [4] A. Cánepa, V. Elías, V. Vaschetti, E. Sabre, G. Eimer, S. Casuscelli, *Appl. Catal. A*, 545 (2017) 72.
- [5] S. Shylesh, A. Singh, *J. Catal.*, 233 (2005) 359.
- [6] Y. Wang, Q. Zhang, Y. Ohishi, T. Shishido, K. Takehira, *Catal. Lett.*, 72 (2001) 215.
- [7] Q. Zhang, W. Yang, X. Wang, Y. Wang, T. Shishido, K. Takehira, *Microporous Mesoporous Mater.*, 77 (2005) 223.
- [8] Y. Wang, Y. Ohishi, T. Shishido, Q. Zhang, W. Yang, Q. Guo, K. Takehira, *J. Catal.* 220 (2003) 347.
- [9] Q. Zhang, Y. Wang, S. Itsuki, T. Shishido, K. Takehira, *J. Mol. Cat. A.*, 188 (2002) 189.
- [10] A. Kowalczyk, Z. Piwowarska, D. Macina, P. Kustrowski, A. Rokicinska, M. Michalik, L. Chmielarz, *Chem. Eng. J.*, 295 (2016) 167.
- [11] V. Elías, M. Crivello, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer, *J. Non-Cryst. Solids*, 355 (2009) 1269.
- [12] M. Jia, R. X. Valenzuela, P. Amorós, D. Beltrán-Porter, J. El-Haskouri, M. D. Marcos, V. Cortés Corberán, *Catal. Today* 91–92 (2004) 43
- [13] N. Cuello, V. Elías, C. Rodríguez Torres, M. Crivello, M. Oliva, G. Eimer, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 203 (2015) 106.
- [14] J. George, S. Shylesh, A. Singh, *Appl. Catal. A*, 290 (2005) 148.
- [15] G. Eimer, C. Chanquía, K. Sapag, E. Herrero, *Microporous Mesoporous Mater.*, 116 (2008) 670.
- [16] Q. Zhang, Q. Guo, X. Wang, T. Shishido, Y. Wang, *J. Catal.*, 239 (2006) 105.
- [17] A. Cánepa, C. Chanquía, V. Vaschetti, G. Eimer, S. Casuscelli, *J. Mol. Catal. A*, 404 (2015) 65.
- [18] C. Chanquía, A. Cánepa, E. Winkler, E. Rodríguez-Castellón, S. Casuscelli, G. Eimer, *Mater. Chem. Phys.*, 175 (2016) 172.
- [19] N. Quaranta, J. Soria, V. Cortés Corberán, J.L.G. Fierro, *J. Catal.*, 171 (1997) 1.

FORMAÇÃO DE ETILENO A PARTIR DE ETANOL CATALISADA POR [Al]- E [Al,V]-MAGADIITE

Heloise O. Pastore*, Gizeuda L. Paz, Ramon K. S. Almeida

Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 270, Rua Monteiro Lobato, Cidade Universitária Zeferino Vaz, CEP 13083-861, Campinas, Brazil

**E-mail: gpmmm@iqm.unicamp.br*

Resumo

Este trabalho trata de um estudo inédito do comportamento catalítico de catalisadores a base do silicato lamelar magadiita na reação de desidratação de etanol. As amostras foram sintetizadas através da inserção dos átomos de alumínio e vanádio na estrutura da magadiita pelo método de cristalização induzida por semente. A obtenção desses materiais sem fases contaminantes ou amorfização foi observada pela difração de raios X e as amostras na forma ácida foram testadas na reação de desidratação de etanol. As amostras se mostraram muito efetivas para obtenção de eteno a partir da desidratação de etanol na temperatura de reação de 350 °C, uma vez que apresentou boas porcentagens de conversão catalítica, seletividade a eteno, não desativou durante 75 h de reação, além de baixa formação de coque.

Palavras chave: Magadiita, alumínio, vanádio, desidratação de etanol, eteno.

Abstract

This work deals with an original study of the catalytic behavior of catalysts based on the lamellar magadiite silicate in relation to the ethanol dehydration reaction. The samples were synthesized by insertion of the aluminum and vanadium atoms into the magadiite structure by the seed-induced crystallization method. The preparation of these materials without phase contaminants or amorphization was observed by the X-ray diffraction and the samples in the acid form were tested in the ethanol dehydration reaction. The samples afforded ethylene from the ethanol dehydration at 350 °C, with good catalytic conversion, selectivity to ethylene, they did not deactivate for 75 h of reaction and presented low coke formation.

Keywords: Magadiite, aluminum, vanadium, ethanol dehydration, ethylene.

1. Introdução

A magadiita tem sua estrutura formada por lamelas nas quais átomos de silício encontram-se tetracoordenados a átomos de oxigênio, sendo o excesso de carga negativa presente em sua superfície, contrabalanceado por íons de sódio hidratados localizados no espaço interlamelar [1], sendo sua fórmula $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot (5-10)\text{H}_2\text{O}$.

Dentre as propriedades deste silicato lamelar, é interessante destacar sua alta capacidade de troca iônica, em que íons sódio podem ser trocados por prótons, outros cátions ou íons quaternários de amônio. Além de ser um excelente trocador iônico, pode ainda ser aplicada em adsorção [2] e como precursor para a obtenção de outros materiais [3].

Os grupos silanóis na superfície deste material são sítios ácidos de Brønsted, porém extremamente fracos [4]. No entanto, a acidez desses materiais pode ser melhorada pela substituição isomórfica dos átomos de silício por átomos trivalentes, como por exemplo, alumínio, criando assim um sítio negativo para cada átomo substituído. Além da geração de sítios ácidos, é possível ainda substituir silício por outros elementos e obter sítios de diferentes naturezas. Neste sentido, a substituição desse heteroátomo por estanho e vanádio, por exemplo, resulta na obtenção de sítios redox.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo estudar a atividade catalítica de catalisadores a base do silicato lamelar magadiita modificados pela introdução de alumínio e vanádio em posição estrutural frente à reação de desidratação de etanol.

2. Experimental

2.1 Preparação dos catalisadores

A magadiita puro silício, maga-(Si), foi sintetizada de acordo com o procedimento descrito na literatura [1], com algumas adaptações. Todo procedimento foi realizado sob atmosfera inerte até a transferência da mistura reacional para a autoclave.

As sínteses de [Al]- e [Al,V]-maga foram semelhantes a do material silício, diferindo pela adição de 0,0098 mol de $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ e/ou 0,0045 mol de $\text{VOSO}_4 \cdot 4,2 \text{H}_2\text{O}$, respectivamente, ao gel após o envelhecimento, sendo as razões molares Si/Al=15 e Si/V=33. Após a adição da fonte metálica (Al e/ou V), uma pequena quantidade de semente de magadiita foi

acrescentada ao gel – método denominado de cristalização induzida por semente (SIC) [5]. Por fim, o gel foi submetido a tratamento hidrotérmico por 66 h a 150 °C. O sólido obtido foi lavado com água destilada até atingir pH neutro e seco à temperatura ambiente.

Para obter as amostras na forma ácida, realizou-se a troca dos íons sódio por íons amônio. As amostras na forma amoniaca foram submetidas a tratamento térmico para decomposição do íon amônio e formação do material ácido. Este tratamento foi realizado nas seguintes condições: os materiais foram aquecidos, a 5 °C min⁻¹, sob atmosfera de argônio, da temperatura ambiente a 450 °C. Nessa mesma temperatura, o fluxo de gás foi trocado para O₂ e a amostra foi tratada por 3h.

As amostras foram nomeadas como [M]-maga-[M'] onde M = Al ou Al e V, e M' é a semente utilizada e caracterizadas por difração de raios X e análises termogravimétricas.

2.2 Caracterização dos catalisadores

A estrutura a longo alcance dos catalisadores foi analisada por difração de raios X, as medidas foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 7000, com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5408 \text{ \AA}$) obtida por 40 kV em corrente de filamento de 30 mA com monocromador de grafite. Os dados foram coletados na faixa de 1,5 – 55 2 θ , com uma velocidade de varredura de 2° min⁻¹, em temperatura ambiente usando fendas de 0,5 mm para entrada e espalhamento. A distância interplanar foi calculada através da equação de Bragg:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

Análises termogravimétricas foram realizadas para determinar a quantidade de coque formado durante a reação catalítica, sendo as mesmas realizadas em um equipamento da marca Setaram SETSYS Evolution 16/18 em cadinhos de alumina sob atmosfera de oxigênio (16 mL min⁻¹), na faixa de temperatura de 20 a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

2.3 Atividade Catalítica

A atividade catalítica das amostras foram estudadas através da reação de desidratação de etanol, a qual pode ocorrer por dois caminhos competitivos [6]: através da desidratação intramolecular de etanol a etileno, como mostra a reação (1).



e através da desidratação intermolecular de etanol a dietil-éter (DEE), como mostra a reação (2).



Além disso, acetaldeído é também obtido em altas temperaturas como um produto de reação lateral, como mostra a reação (3).



Para isso, os testes foram realizados em um reator catalítico Microactivity-Effi, PID Eng&Tech, Modelo MAEPGLIM3. Para cada experimento aproximadamente 100 mg de amostra foram colocadas em um reator de leito fixo de quartzo e foram secas a 250 °C por 3 h sob fluxo contínuo de N₂ (20 mL/min). Em seguida, a temperatura do reator foi ajustada para a temperatura de reação e, após estabilização desta, hélio como gás de arraste (20 mL/min) foi passado por um saturador contendo etanol líquido, onde a quantidade de etanol em hélio foi de 0,88 μmol dm⁻³ [7]. Os produtos das reações foram determinados e quantificados em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrofotômetro de massas (GCMS-QP2010 Ultra) da Shimadzu equipado com coluna HP-Plot Q (30m x 0,32 mm x 20 μm) e detector BID. Assim, a conversão de etanol e seletividade de etileno foram calculados da seguinte forma:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{(n_{\text{EtOH(entrada)}} - n_{\text{EtOH(saída)}})}{n_{\text{EtOH(entrada)}}} \times 100$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\frac{\text{C}}{\text{C}_t} n_{\text{etileno}}}{\frac{\text{C}}{\text{C}_t} n_t} \times 100$$

onde n_{EtOH(entrada)} e n_{EtOH(saída)} são os números de mols do etanol que entra e saída do reator, respectivamente. E n_{etileno} e n_t é o número de mols de etileno e total, respectivamente.

A amostra [Al]-maga-(Al) foi escolhida para ser usada em um segundo ciclo de reação. Para isso, ao final do primeiro teste catalítico, a amostra foi resfriada e após 24h foi usada novamente em um segundo ciclo de reação sob as mesmas condições do primeiro ciclo, sendo assim, denominada de [Al]-maga-(Al)-ciclo2.

Com a intenção de avaliar a capacidade regenerativa dos catalisadores, a amostra [Al]-maga-(Si) foi usada como exemplo. Neste caso, essa amostra após o teste catalítico foi resfriada e retirada do reator e em seguida foi calcinada (conforme descrito no item 2.1) novamente para

retirada do coque. Após, remoção do coque, a amostra foi submetida a uma nova reação nas mesmas condições que as anteriores.

3. Resultados e discussão

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 1(a) mostram o perfil característico da magadiita [8,9], com picos em 5,6°, 11,3° e 17,11 2θ correspondentes aos planos de difração (001), (002) e (003), respectivamente. Além disso, os picos entre 23 e 30 2θ indicam a natureza cristalina da lamela.

A adição de heteroátomos como alumínio (Figura 1, curvas (b), (c) e (d)), ou alumínio e vanádio (Figura 1, curvas (e), (f) e (g)) não causou o surgimento de fases contaminantes ou amorfização, sendo seus perfis semelhantes ao da magadiita silícica (Figura 1(a)).

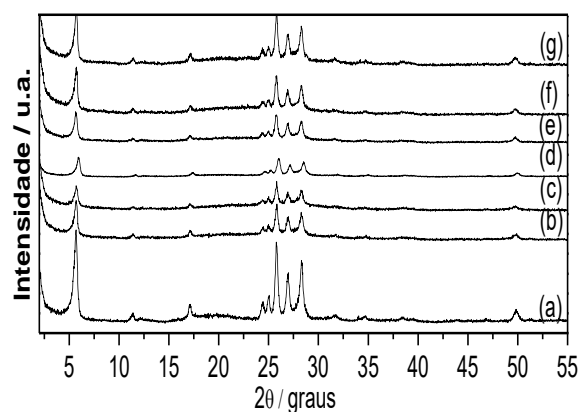


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras na forma sódica: (a) maga-(Si), (b) [Al]-maga-(Si), (c) [Al]-maga-(V), (d) [Al]-maga-(Al), (e) [V,Al]-maga-(Si), (f) [V,Al]-maga-(Al) e (g) [V,Al]-maga-(V).

Após a troca iônica e tratamento térmico para a remoção dos íons amônio, a distância interplanar reduziu de 1,36 para 1,15 nm, devido a eliminação de amônia. Os padrões de difração de raios mostrados na Figura 2, típicos de magadiita ácida, mostram a manutenção do empilhamento das lamelas, indicado pela presença do pico em 5,6°.

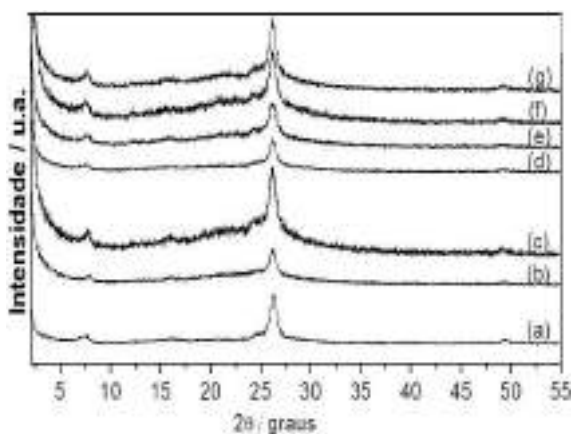


Figura 2. Difratogramas de raios X das amostras na forma protônica: (a) maga-(Si), (b) [Al]-maga-(Si), (c) [Al]-maga-(V), (d) [Al]-maga-(Al), (e) [V,Al]-maga-(Si), (f) [V,Al]-maga-(Al), e (g) [V,Al]-maga-(V).

Todas as amostras foram testadas na reação de desidratação de etanol e os perfis de conversão de conversão e seletividade para eteno são mostrados na Figura 3. Conversão muito baixa, em torno de 10%, foi obtida para o catalisador puro silício (maga-Si) como era esperado, uma vez que esta amostra não contém sítios ácidos fortes. Este fato é seguido também pela baixa seletividade a eteno, a qual varia de 40 a 35%.

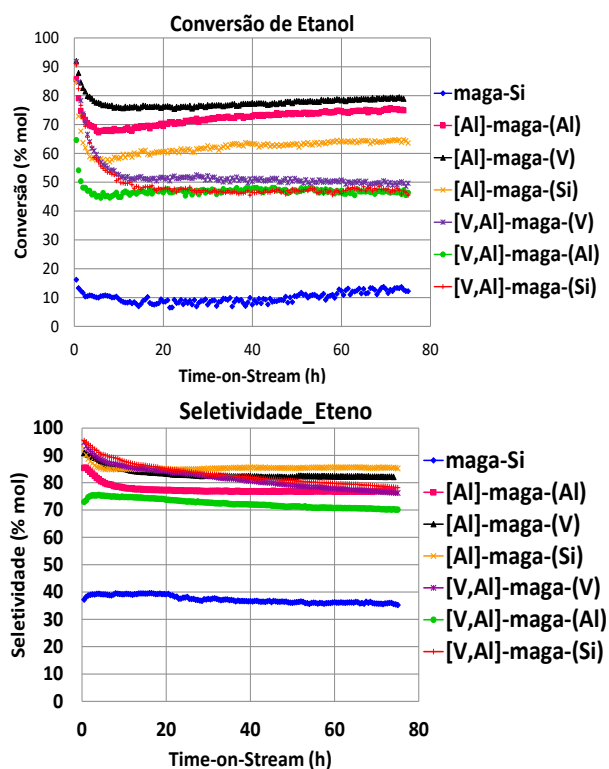


Figura 3. Conversões catalíticas e seletividade dos catalisadores a base do silicato lamelar magadiita.

Os melhores resultados de conversões foram obtidos para os catalisadores sintetizados quando se adicionou-se alumínio e sementes de magadiita contendo Al, V e magadiita puro silício ao gel de síntese, onde os valores de conversão foram 75, 80 e 65% para as amostras [Al]-maga-(Al), [Al]-maga-(V) e [Al]-maga-(Si), respectivamente. Já os catalisadores contendo V e Al ([V,Al]-maga-(Si), [V,Al]-maga-(Al) e [V,Al]-maga-(V)), apresentaram valores de conversão entre 46 e 50%. Estes valores menores podem ser atribuídos a uma maior quantidade de defeitos na estrutura. A inserção de Al na estrutura da magadiita causa o aumento dos grupos silanol, considerados defeitos. É possível que a entrada de vanádio na estrutura desses materiais signifique o uso desses defeitos como pontos de reação. Também é plausível considerar a necessidade desses sítios de silanol para a reação de conversão do etanol. Se o vanádio os ocupa ou elimina, então a conversão pode ser prejudicada pela entrada de vanádio.

Este conjunto de catalisadores modificados com Al ou Al/V apresentou valores de seletividade a eteno bastante interessantes para catalisadores lamelares, uma vez que as seletividades estão entre 70 e 85,5%. Estes resultados juntamente com as conversões catalíticas mostram o desempenho desses catalisadores em um tempo longo de reação, 75 h.

O conteúdo de coque de todas as amostras foi encontrado considerando a perda de massa entre 300 e 800 °C nas curvas termogravimétricas das amostras 75 h de teste catalítico. Esses dados são resumidos na Tabela 1. Os maiores conteúdos de coque foram encontrados nos catalisadores contendo vanádio na estrutura. Isso explica os menores valores de conversão catalítica dessas amostras.

Tabela 1. Valores de coque determinado por análises termogravimétricas.

| Amostra | Coque (%) |
|------------------|-----------|
| maga-(Si) | 2,3 |
| [Al]-maga-(Al) | 3,0 |
| [Al]-maga-(V) | 2,0 |
| [Al]-maga-(Si) | 2,7 |
| [V,Al]-maga-(Al) | 4,3 |
| [V,Al]-maga-(V) | 4,0 |
| [V,Al]-maga-(Si) | 3,0 |

A manutenção das estruturas das amostras após testes catalíticos é evidenciada pelos difratogramas de raios X apresentados na Figura 4. Eles são similares àqueles da estrutura na forma protônica apresentados na Figura 2.

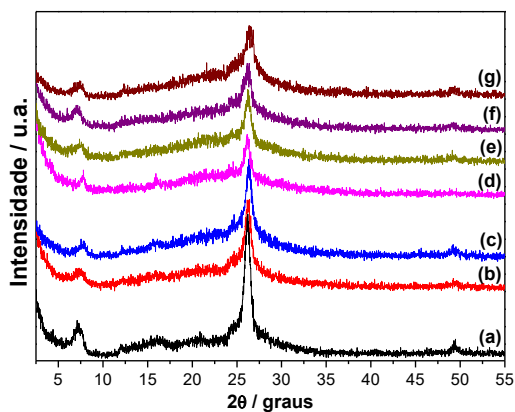


Figura 4. Difratogramas de raios X das amostras após reação: (a) maga-(Si), (b) [Al]-maga-(Al), (c) [Al]-maga-(V), (d) [Al]-maga-(Si), (e) [V,Al]-maga-(Si), (f) [V,Al]-maga-(Al), e (g) [V,Al]-maga-(V).

A fim de avaliar o comportamento catalítico frente a um segundo ciclo de reação, a amostra [Al]-maga-(Al) foi usada como exemplo. A Figura 5 mostra que o perfil de conversão do segundo ciclo de reação é semelhante ao primeiro ciclo, onde ocorreu apenas uma pequena diminuição da conversão, de 75 para 70%. Comportamento similar ocorreu na seletividade a eteno, onde ocorreu diminuição de 77 para 66%.

Outro estudo realizado foi a avaliação da capacidade regenerativa dos catalisadores, ou seja, fazer um novo ciclo de reação após a amostra ser reativada por tratamento térmico. Neste caso, a amostra [Al]-maga-(Si) foi usada como exemplo. Como se pode ver na Figura 6, a amostra ainda apresenta boa atividade, uma vez que a conversão ficou em torno de 58%. Além disso, a boa seletividade para eteno é mantida, sendo neste caso foi de 71,6%.

A pequena perda de atividade catalítica nos testes de reciclo e de regeneração é explicada possivelmente devido à mudanças na estrutura. Mais especificamente devido à desaluminação (ou migração de alumínio). Esse é um comportamento bastante comum em zeólitos, onde procedimentos de calcinação provocam desaluminação e, conseqüentemente, perda de sítios ácidos com simultânea perda da atividade catalítica.

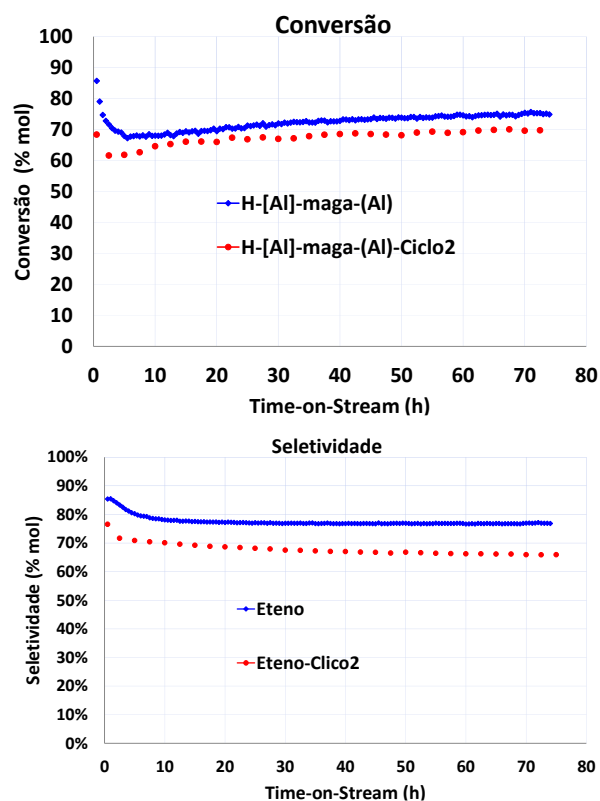


Figura 5. Conversões catalíticas de etanol e seletividade a eteno do primeiro e do segundo ciclo de reação da amostra [Al]-maga-(Al).

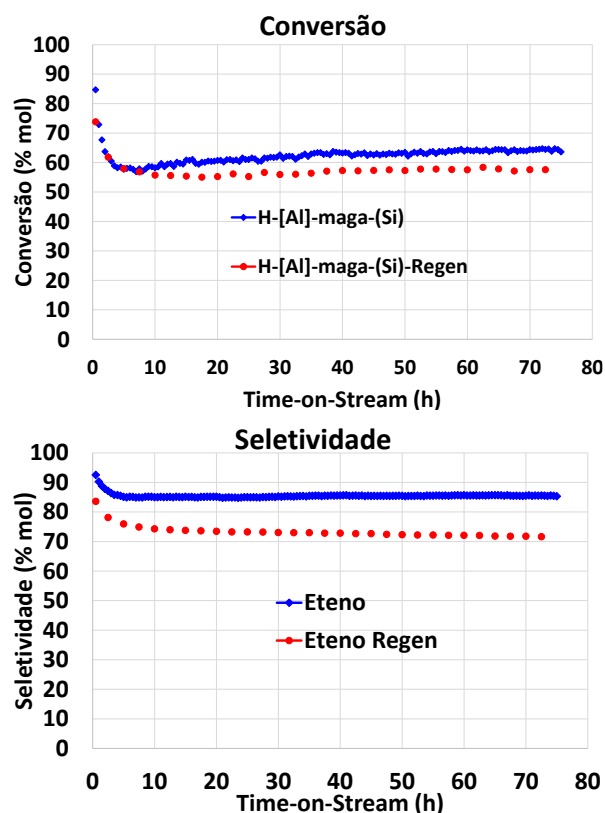


Figura 6. Conversões catalíticas de etanol e seletividade a eteno do primeiro ciclo de reação ([Al]-maga-(Si)) e com a amostra regenerada ([Al]-maga-(Si)-Regen).

Não existem na literatura trabalhos que tenham estudado esta reação sobre catalisadores a base de magadiita, assim não é possível fazer uma comparação direta destes resultados. No entanto, os resultados de conversão destes catalisadores, 80% não estão muito distantes daquele obtido para o silicato lamelar HUS-2 [10], 86%.

4. Conclusões

Neste trabalho foram usados catalisadores inéditos a base do silicato lamelar magadiita, em que a acidez foi modificada pela inserção dos átomos de alumínio e vanádio na estrutura cristalina.

Por se tratarem de materiais lamelares, as atividades catalíticas destas amostras se mostram muito interessantes, uma vez que apresentaram conversões catalíticas entre 50 e 80%, e seletividade para eteno entre 70 e 85,5%. Vale destacar que as conversões e as seletividades foram maiores para os catalisadores sintetizados apenas adicionando alumínio ao gel de síntese contendo semente de [V]-magadiita.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo - FAPESP (Projeto temático:2014/06942-0) e R.K.S.A. também agradece a FAPESP (Projeto: 013/25706-3) pela bolsa recebida. G.L.P. e H.O.P. agradecem ao Conselho Nacional para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas de estudo.

6. Referências

- [1] H. M. Moura, F. A. Bonk, R. C. G. Vinhas, R. Landers, H. O. Pastore, *CrystEngComm*, 23 (2011) 5428.
- [2] R. B. Vieira, H. O. Pastore, *Environmental Science & Technology*, 28 (2014) 2472.
- [3] Y. Wang, Y. Yang, M. Cui, J. Sun, L. Qi, S. Ji, C. Meng, *Solid State Sciences*, 13 (2011) 2124.
- [4] G. Crépeau, V. Montouillout, A. Vimont, L. Mariey, T. Cseri, F. Maugé, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 15172.
- [5] G. L. Paz, E. C. O. Munsignatti, H. O. Pastore, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 422 (2016) 43.
- [6] W. Alharbi, E. Brown, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.* 319 (2014)174.
- [7] J. Lee, E. J. Jang, J. H. Kwak, *Journal of Catalysis*, 345 (2017) 135.

[8] Y. Bi, J. Blanchard, J.-F. Lambert, Y. Millot, S. Casale, S. Zeng, H. Nie, D. Li, *Appl. Clay Sci.* 57 (2012) 71.

[9] H. O. Pastore, M. Munsignatti, A. J. S. Mascarenhas, *Clays Clay Miner.* 48 (2000) 224.

[10] N. Tsunoji, K. Takahashi, M. Sadakane, T. Sano, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 67 (2014) 1379.

EMPLEO DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA EN LA REACCIÓN DE ACETALIZACIÓN DE LA GLICERINA CON ACETONA, PARA LA OBTENCIÓN DE SOLKETAL EN FASE LÍQUIDA

Rafael Estevez*, Ana Romero, Felipa M. Bautista, Diego Luna

Dpto. Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Córdoba, España

*E-mail: rafa_20_15@hotmail.com; q72estor@uco.es

Resumen

En el presente trabajo, se ha estudiado la reacción de acetalización de la glicerina (G) con propanona (P) empleando catálisis heterogénea. Por un lado, se ha empleado un fosfato de aluminio amorfo sintético (AlPO_4) calcinado a diferentes temperaturas (450 y 650 °C). Asimismo, se ha empleado a modo comparativo una serie de zeolites comerciales tipo HY y HZSM-5. Además, a efectos comparativos se ha estudiado la reacción en fase homogénea empleando ácido sulfúrico. En ambas fases, el único producto obtenido ha sido el cetal de cinco miembros, 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-metanol (solketal). La reacción se ha llevado a cabo empleando las siguientes condiciones (temperatura: 60 °C; relación molar P/A= 3 y un 10% en peso de catalizador respecto de la glicerina inicial). En general, se han obtenido mejores rendimientos empleando catálisis heterogénea. Concretamente, los mejores rendimientos (en torno al 40% de rendimiento a solketal) se han alcanzado con el fosfato de aluminio calcinado a 650 °C y con la zeolita HY. Estos sólidos presentan una mayor densidad de centros ácidos, de naturaleza Lewis y de fortaleza débil-media. Además de la acidez, las propiedades texturales de los sólidos presentan una especial relevancia en el rendimiento a solketal.

Palabras clave: glicerina, acetalización, solketal, fosfato de aluminio, zeolitas.

Abstract

In this research, the acetalisation of glycerol with propanone employing heterogeneous catalysts has been studied. On one hand, an amorphous aluminum phosphate (AlPO_4), calcined at two different temperatures (450 and 650 °C) has been employed. Likewise, with comparative purposes different commercial zeolites (HY and HZSM-5) have been also employed. Furthermore, also with comparative purposes, sulfuric acid has been tested as homogeneous catalyst. Independently on the phase that the reaction had been carried out, the 2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-methanol (solketal) has been the only product obtained. The reaction conditions were: (temperature: 60 °C; P/A molar ratio= 3 and 10 wt.% of catalyst respect the initial amount of glycerol). In general, the best catalytic results have been obtained under heterogeneous catalysis, especially, over the AlPO_4 calcined at 650 °C and also over the HY zeolite around the 40% of yield to solketal in both cases. These solids exhibited the highest amount of Lewis acid sites of weak-medium strength. In addition to the acidity, the textural properties of the solids (size of pores in the aluminum phosphate and size of the channels in the zeolites) could also explain the catalytic results obtained.

Keywords: Glycerol, acetalisation, solketal, aluminum phosphate, zeolites.

1. Introducción

En las últimas décadas, el biodiésel ha emergido como una alternativa competitiva a los combustibles fósiles [1], dado que presenta una serie de propiedades ventajosas respecto de los mismos, como es su baja toxicidad, su carácter biodegradable y renovable. En la actualidad, la formación de biodiésel se lleva a cabo por transesterificación de los ácidos grasos con metanol, generándose un subproducto de glicerina (G) del 10% en peso respecto a la cantidad de biodiésel producido. El aumento en la producción de biodiésel, principalmente en las últimas dos décadas, ha provocado que en la actualidad exista un exceso de glicerina que el mercado no puede abarcar, resultando en una disminución en el precio de mercado de dicha glicerina [2], y por consecuencia en un aumento en el coste del proceso de producción de biodiésel. En este sentido, con el objetivo de paliar este exceso de glicerina, se están llevando a cabo numerosas investigaciones que emplean la glicerina como reactivo para obtener productos de alto valor añadido en Química Fina e Industrial empleando catalizadores heterogéneos. Entre estos procesos catalíticos se pueden destacar reacciones de deshidratación, hidrogenolisis, eterificación, oxidación, etc. [3]. Concretamente, en este trabajo se estudia la reacción de acetalización de la glicerina con propanona (P) que da lugar a cetales cíclicos de seis (2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol) o cinco (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-metanol, denominado solketal) miembros. El solketal puede ser empleado como aditivo a los combustibles, como surfactante, como disolvente en preparaciones farmacéuticas y como agente potenciador del sabor [4].

Tradicionalmente el solketal se ha obtenido mediante catálisis homogénea empleando disolventes y catalizadores ácidos como el ácido p-toluenosulfónico o el ácido sulfúrico, con tiempos de reacción de aproximadamente 40 h [5]. En la actualidad, esta reacción se ha estudiado con diferentes catalizadores ácidos heterogéneos como zeolitas, resinas de intercambio iónico tipo Amberlita, sílices mesoestructuradas sulfonadas, heteropoliácidos inmovilizados en sílice, carbones, etc. [4, 6-11], obteniéndose en algunos casos valores de rendimiento a solketal cercanos al 85-90%.

En el presente trabajo de investigación, se muestran los resultados obtenidos en la reacción de acetalización de la glicerina con propanona, empleando diferentes catalizadores ácidos como fosfato de aluminio mesoporos sometido a

diferentes tratamientos térmicos y una serie de zeolitas comerciales de diferente relación silicio/aluminio (Si/Al) y diferentes tamaño de celda y canales, con el fin de conocer la influencia no solo de las propiedades ácidas sino también de las propiedades texturales sobre el comportamiento catalítico. Estudios previos llevados a cabo por nuestro Grupo de Investigación pusieron de manifiesto el buen comportamiento del fosfato de aluminio en reacciones de acetalización homologas entre el 1,2-propanodiol y diferentes cetonas y aldehídos [12], si bien las reacciones se llevaron a cabo empleando disolventes. Además, a modo comparativo, la reacción de acetalización se ha llevado mediante catálisis homogénea empleando ácido sulfúrico como catalizador.

2. Experimental

2.1 Síntesis de los catalizadores

El fosfato de aluminio (AlPO_4) ha sido sintetizado mediante un procedimiento sol-gel previamente reportado [13]. Para ello, se mezclan ácido ortofosfórico (85% en peso) y una disolución acuosa 1 M de tricloruro de aluminio en cantidad estequiométrica a fin de obtener una relación molar $\text{P/Al} = 1$, neutralizando con hidróxido amónico hasta alcanzar un pH final de 7. El gel se filtra a vacío, lavándolo varias veces con isopropanol. Una vez filtrado, el sólido es secado a temperatura ambiente, y se mantiene adicionalmente, en estufa a 120 °C, entre 7 y 24 horas. Posteriormente, el sólido es calcinado, en aire, a 450 °C (AlPO_4 -450) o 650 °C (AlPO_4 -650) durante 3-4 horas, y, finalmente, tamizado para obtener un tamaño de partícula inferior a 0.149 mm.

Por su parte, las zeolitas empleadas fueron comerciales de la casa Zeolyst, dos de ellas del tipo ZSM-5 con distinta relación Si/Al (30 y 50) y una zeolita tipo Y con relación Si/Al de 5.2. Se nombrarán como HZSM-5 y HY y entre paréntesis la relación Si/Al.

2.2 Caracterización de los catalizadores

Las propiedades texturales de los sólidos han sido determinadas a partir de las isoterms de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C en un equipo Micromeritics ASAP 2000. Previo a la medida, las muestras fueron desgasificadas a 0.1 Pa. La superficie BET ha sido calculada asumiendo que la molécula de nitrógeno tiene un área transversal de 0.162 nm².

Los difractogramas de rayos X se han llevado a cabo en un difractómetro Siemens D-500 (40kV, 30 mA) con una velocidad de barrido de 2°/min

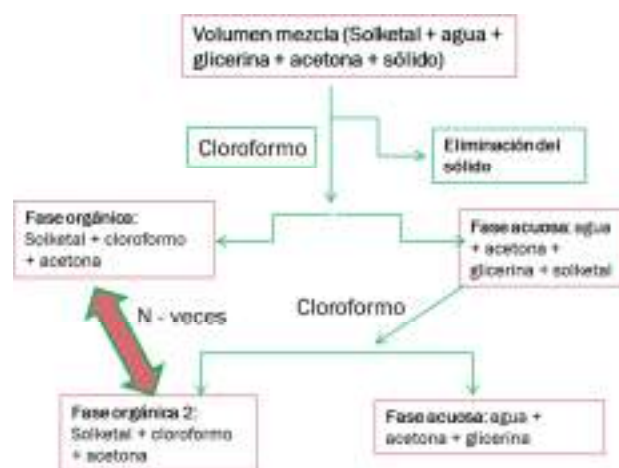
($2\theta = 2-80^\circ$).

Las medidas de TPD de piridina se han llevado a cabo en un aparato PID Eng&Tech equipado con un detector TCD empleando helio como gas portador. En primer lugar, el sólido (30 mg) es sometido a un pre-tratamiento térmico a 400-500 °C, dependiendo de la temperatura de calcinación del mismo. A continuación, se satura la muestra con piridina a temperatura ambiente y seguidamente se elimina la piridina fisisorbida a 50 °C durante 60 min y posteriormente se aumenta la temperatura para ir desorbiendo la piridina quimisorbida.

La Espectrometría Infrarroja de Reflectancia Difusa por Transformadas de Fourier (DRIFT) se ha llevado a cabo empleando piridina como molécula sonda en un instrumento Bomem MB-3000) equipado con una “cámara ambiental” (Spectra Tech) que incluye un dispositivo de reflexión difusa (Spectra Tech Collector). Los espectros se han registrado en un intervalo de número de onda de 400-4000 cm^{-1} en forma de absorbancia. Antes del análisis, la muestra es sometida a un tratamiento térmico durante 1.5 h a 350 °C y a continuación se mide la referencia a dicha temperatura. Para la adsorción de la piridina sobre los centros ácidos, los sólidos se mantienen en atmósfera saturada de piridina 0.5 h y a continuación se registran los espectros a diferentes temperaturas 50, 150, 200 y 300 °C, a dos tiempos diferentes 30 y 60 min.

2.3 Reacción de acetalización

La reacción se ha llevado a cabo a reflujo con agitación magnética en un matraz de fondo redondo, empleando calefacción convencional, en ausencia de disolvente, a distintas condiciones. Las condiciones óptimas de reacción halladas son: Temperatura, 60°C; % peso de catalizador respecto a la (G), 10% de sólido en heterogénea; relación G/P, 1:3; tiempo de reacción, 3.5 horas. La (P) se ha puesto en exceso con el fin de desplazar el equilibrio hacia la formación de productos. La identificación de los productos se ha llevado a cabo mediante patrones cromatográficos y/o por CG-MS. Se ha realizado la monitorización de la reacción mediante análisis de las muestras por CG. El rendimiento final a solketal (R% solk) se ha calculado referido a la cantidad inicial de (G) y en base al volumen de solketal puro aislado, lo cual conlleva diferentes etapas de extracción con cloroformo (C) y posteriormente una destilación para eliminar el (C) y la (P), obteniendo finalmente el (S) puro, Esquema 1.



Esquema 1. Protocolo de separación y aislamiento del solketal.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores

En la Tabla 1 se encuentran recogidas las propiedades texturales de los sólidos. Se puede observar como para el fosfato de aluminio, al aumentar la temperatura de calcinación, la S_{BET} y el volumen de poro disminuyen, mientras que el diámetro de poro aumenta. Por otra parte, el área superficial de las zeolitas tipo HZSM-5 es prácticamente igual mientras que la HY exhibe un área más elevada.

Tabla 1. Propiedades texturales de los sólidos

| Catalizador | S_{BET} (m^2/g) | V_p (cm^3/g) | d_p (Å) |
|----------------------|---|-------------------------------------|-------------------------|
| AlPO_4 -450 | 199 | 0.80 | 165.0 |
| AlPO_4 -650 | 159 | 1.09 | 275.0 |
| HZSM-5(50) | 425 ^a | 0.27 (0.15) ^b | 19.3 |
| HZSM-5(30) | 400 ^a | 0.27 (0.12) ^b | 22.6 |
| HY(5.2) | 660 ^a | 0.36 (0.20) ^b | 23.0 |

^{a)} Datos de la casa Zeolyst

^{b)} Volumen de microporos obtenido por método t-plot

En cuanto a los rayos X de los sólidos (difractogramas no mostrados), el AlPO_4 , con independencia de la temperatura de calcinación exhibe carácter amorfo. Por su parte, las zeolitas muestran la cristalinidad característica de su

morfología, MFI y Faujasite, para las HZSM-5 y la HY respectivamente, ya que el tratamiento térmico empleado para su activación no modifica su estructura.

Con respecto a las propiedades ácidas, en la Tabla 2 se recogen los valores de acidez ($\mu\text{mol/g}$) obtenidos a partir de los perfiles de TPD de piridina, así como la fortaleza de los centros ácidos clasificados en función de la temperatura de desorción de piridina siguiendo el criterio: centros ácidos débiles (80-200 °C), medios (200-300 °C) y fuertes (> 300 °C).

Tabla 2. Acidez de los diferentes sólidos empleados, obtenida a partir del perfil de TPD de piridina, y fortaleza de los centros ácidos.

| Catalizador | Acidez ($\mu\text{mol/g}$) | Fortaleza (%) | | |
|------------------------|---------------------------------|---------------|-----|------|
| | | Déb | Med | Fuer |
| AlPO ₄ -450 | 144 | 72 | 20 | 8 |
| AlPO ₄ -650 | 130 | 72 | 17 | 11 |
| HZSM-5(50) | 202 | 80 | 3 | 17 |
| HZSM-5(30) | 187 | 81 | 6 | 13 |
| HY(5.2) | 281 | 67 | 11 | 22 |

Como era de esperar, los valores de acidez recogidos en la tabla 1 ($\mu\text{mol/g}$) están de acuerdo a los valores de S_{BET} obtenidos para los diferentes sólidos. En relación a la fortaleza de los centros, los catalizadores exhibieron, principalmente, centros ácidos de fortaleza débil-media. El AlPO₄ calcinado a ambas temperaturas exhibió centros de similar fortaleza, mientras que las zeolitas HZSM-5(50) y HY(5.2) presentaron el mayor porcentaje de centros ácidos fuertes, 17 y 22%, respectivamente.

La espectroscopia DRIFT nos permite diferenciar la naturaleza de los centros ácidos ya que la piridina adsorbida muestra bandas a diferentes longitudes de onda en función de si ha sido adsorbida sobre centros ácidos de Bronsted (B) (banda en torno a 1550 cm^{-1}) o de Lewis (L) (banda en torno a 1440-1460 cm^{-1}). En general, todos los sólidos exhiben espectros similares al obtenido para la zeolita HY(5.2) (Figura 1), con bandas asociadas a ambos tipos de centros, B o L, aunque con diferente fortaleza. En este sentido, para estimar que tipo de centros son los más abundantes en los catalizadores empleados, así como su fortaleza, se ha calculado la relación

entre las bandas asociadas a los centros ácidos de B y de L a dos temperaturas diferentes, 150 y 300 °C que son las correspondientes a los centros ácidos débiles y medios que son los más abundantes, Tabla 1. De acuerdo a los resultados recogidos en la Tabla 3, asumiendo el error experimental en la medida, los centros ácidos de Lewis son predominantes y también los que presentan una mayor fortaleza en el AlPO₄, independientemente de la temperatura de calcinación. En las zeolitas, los centros ácidos de Lewis incrementaron con el contenido de Al₂O₃. De hecho, es en la zeolita HZSM-5(50) donde los centros de Bronsted son predominantes.

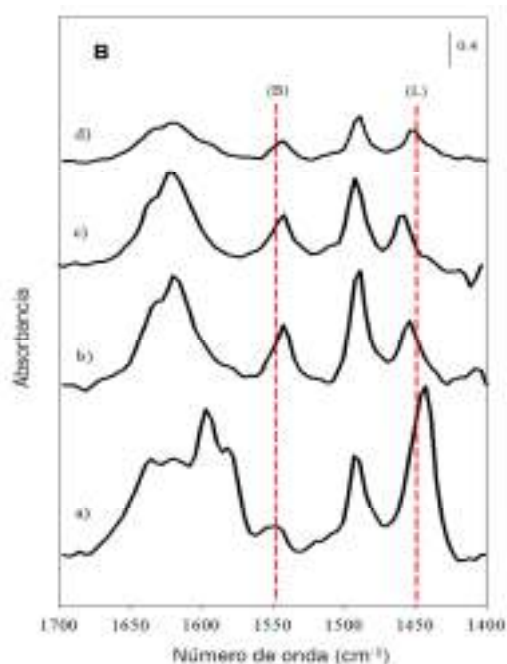


Figura 1. Espectros de la piridina adsorbida después de desgasificar a a) 50°C, b) 150°C, c) 200°C y d) 300 °C durante 30 minutos para la zeolita HY(5.2).

Tabla 3. Relación L/B para todos los sólidos tras desgasificar durante 1 hora a 150 y 300 °C.

| Catalizador | L/B | L/B |
|------------------------|----------|----------|
| | (150 °C) | (300 °C) |
| AlPO ₄ -450 | 1.2 | 1.6 |
| AlPO ₄ -650 | 3.7 | 1.2 |
| HZSM-5(50) | 0.2 | 0.1 |
| HZSM-5(30) | 1.1 | 0.6 |
| HY(5.2) | 1.5 | 0.9 |

3.2 Reacción de acetalización

En primer lugar, se ha estudiado la influencia del peso de catalizador en el rendimiento a solketal en el fosfato de aluminio calcinado a ambas temperaturas. Como se puede observar en la Figura 2, un aumento en la cantidad de catalizador provoca rendimientos más altos a solketal, siendo el cambio más acusado para el fosfato de aluminio calcinado a 650 °C.

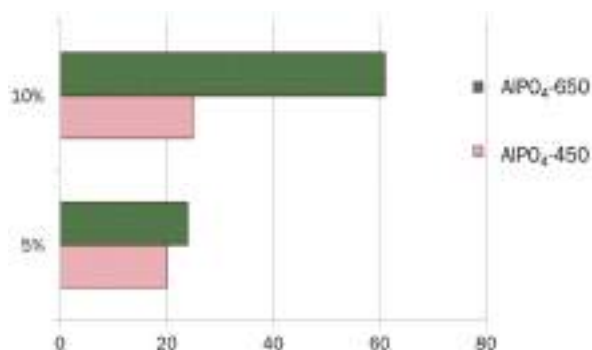


Figura 2. Influencia del peso de catalizador sobre el rendimiento a solketal a los 15 min.

En la Figura 3 se puede observar la evolución del rendimiento a solketal con el tiempo de reacción para la zeolita HY(5.2).

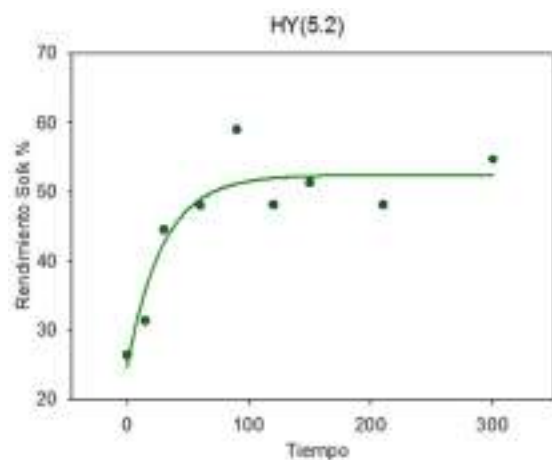


Figura 3. Variación del rendimiento a solketal con el tiempo de reacción.

Como se puede observar, tras 60 minutos de reacción se produce una estabilización en la obtención de solketal. Cabe destacar que con el resto de sólidos se ha obtenido una tendencia análoga. Con el fin de conocer si esta estabilización en la obtención de solketal a partir de un tiempo reacción determinado se debe a la pérdida de propanona que, inevitablemente ocurre, se han llevado a cabo experiencias en las cuales se adiciona propanona a diferentes tiempos con el fin de reponer tales pérdidas.

Como se puede observar en la Figura 4, tras la adición de propanona tiene lugar un ligero

aumento del rendimiento, aun teniendo en cuenta el error experimental que pueda cometerse en la toma de la muestra y en el análisis, si bien no se consigue un aumento notable del rendimiento. Por lo tanto, la causa principal de la estabilización es que se alcanza el estado de equilibrio.

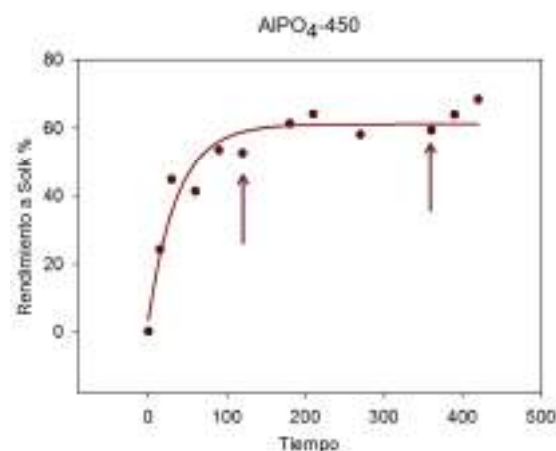


Figura 4. Variación del rendimiento a solketal con el tiempo de reacción. Adición de acetona (↑)

De esta forma, más tiempo de reacción no implica más conversión de la glicerina en las condiciones experimentales en las que se ha trabajado. Este hecho ha sido previamente reportado en literatura en la acetalización de la glicerina, no solo con propanona sino también con formaldehído [7, 14]. Con el fin de evaluar el comportamiento catalítico de los sólidos en las etapas previas de la reacción, cuando aún está lejos el estado de equilibrio, se llevó a cabo una reacción con cada uno de los sólidos durante 15 minutos, Figura 5. Como se puede observar, el fosfato de aluminio calcinado a 650 °C es el que presenta los mejores resultados de rendimiento a solketal (60%). El orden de actividad obtenido es el siguiente:

$\text{AlPO}_4\text{-650} \gg \text{HY}(5.2) \geq \text{HZSM-5}(30) \geq \text{AlPO}_4\text{-450} \gg \text{HZSM-5}(50)$

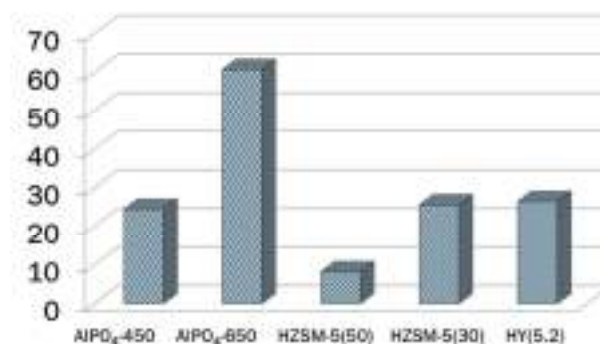


Figura 5. Rendimiento a solketal obtenido con cada uno de los sólidos tras 15 min.

Este mismo orden catalítico es el que se obtiene si se comparan los resultados de rendimiento obtenidos a partir del volumen final de solketal aislado (Esquema 1) tras 330 minutos de reacción. En este tiempo de reacción, los rendimientos oscilan entre un 25 y un 40% (Figura 6), siendo este último el máximo al que se llega en las condiciones experimentales empleadas. La diferencia entre el rendimiento obtenido a partir del volumen de solketal puro aislado y el obtenido por cromatografía de gases se debe fundamentalmente al proceso de manipulación en las diferentes etapas de aislamiento del solketal.

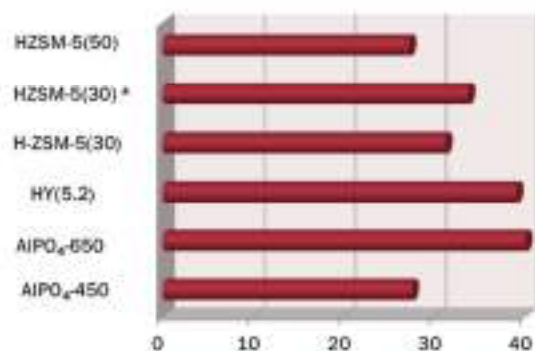


Figura 6. Rendimientos a solketal.

(*) Experiencia llevada a cabo sin monitorización

Teniendo en cuenta los valores de acidez de los sólidos, Tabla 2, y el orden de actividad mostrado, la reacción parece favorecerse por centros ácidos de fortaleza débil y media y, preferentemente, de naturaleza Lewis, Tabla 3. De hecho, entre las zeolitas, la HZSM-5(50) presenta una mayor cantidad de centros de naturaleza Bronsted y es la que exhibió peores resultados. No obstante, el tamaño de poro, Tabla 1, debe influir también de manera decisiva. No en vano, los dos sólidos que exhiben mayores valores de actividad son los que poseen un tamaño de poro y una dimensión de canales mayor (AlPO₄-650 y HY(5.2)). Este hecho, junto con la mayor proporción de centros Bronsted que exhibe el AlPO₄-450, explicaría el peor comportamiento del mismo en relación con el calcinado a 650 °C, cuando ambos presentan valores de acidez similares. Además, el mayor tamaño de los poros facilitaría mejor difusión de los productos de reacción, evitándose la reacción inversa de hidrólisis del cetal formado. De esta forma, una combinación de los centros ácidos con las propiedades texturales explicaría el comportamiento catalítico observado.

4. Conclusiones

En el presente trabajo, se ha estudiado la reacción de acetalización de la glicerina con propanona en presencia de catalizadores heterogéneos con propiedades ácidas. Por un lado, un fosfato de aluminio amorfo sintético, sometido

a diferentes tratamientos térmicos, y una serie de zeolitas comerciales tipo HZSM-5 y tipo HY. Los mejores rendimientos a solketal (alrededor de un 40% molar) se han obtenido con el fosfato de aluminio calcinado a 650 °C y con la zeolita HY. El mejor comportamiento de los sólidos está relacionado no solo con la acidez de los sólidos, preferentemente centros ácidos de Lewis de fortaleza débil-media, sino también con el tamaño de los poros y/o dimensión de los canales de las zeolitas.

5. Agradecimientos

MEIC (ENE 2016-81013-R); Junta de Andalucía y fondos FEDER (P11-TEP-7723).

6. Referencias

- [1] M. Verziu, S.M. Coman, R. Richards, V.I. Parvulescu, *Catalysis today*, 167 (2011) 64-70.
- [2] C.A. Quispe, C.J. Coronado, J.A. Carvalho Jr, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27 (2013) 475-493.
- [3] C.-H.C. Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan, G.M. Lu, *Chemical Society Reviews*, 37 (2008) 527-549.
- [4] L. Li, T.I. Korányi, B.F. Sels, P.P. Pescarmona, *Green Chemistry*, 14 (2012) 1611-1619.
- [5] A. Krief, L. Provins, A. Froidbise, *Tetrahedron letters*, 39 (1998) 1437-1440.
- [6] C.X. da Silva, V.L. Gonçalves, C.J. Mota, *Green Chemistry*, 11 (2009) 38-41.
- [7] G. Vicente, J.A. Melero, G. Morales, M. Paniagua, E. Martín, *Green Chemistry*, 12 (2010) 899-907.
- [8] P. Ferreira, I. Fonseca, A. Ramos, J. Vital, J. Castanheiro, *Applied Catalysis B: Environmental*, 98 (2010) 94-99.
- [9] B. Mallesham, P. Sudarsanam, G. Raju, B.M. Reddy, *Green Chemistry*, 15 (2013) 478-489.
- [10] S.B. Umbarkar, T.V. Kotbagi, A.V. Biradar, R. Pasricha, J. Chanale, M.K. Dongare, A.-S. Mamede, C. Lancelot, E. Payen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 310 (2009) 150-158.
- [11] R. Rodrigues, M. Gonçalves, D. Mandelli, P.P. Pescarmona, W.A. Carvalho, *Catalysis Science & Technology*, 4 (2014) 2293-2301.
- [12] F. Bautista, J. Campelo, A. Garcia, J. Leon, D. Luna, J. Marinas, *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung*, 336 (1994) 620-622.
- [13] R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F. Bautista, *Chemical Engineering Journal*, (2015).
- [14] V.R. Ruiz, A. Velty, L.L. Santos, A. Leyva-Pérez, M.J. Sabater, S. Iborra, A. Corma, *Journal of Catalysis*, 271 (2010) 351-357.

NUEVA RUTA PARA LA REDUCCIÓN SELECTIVA DE NITROARENOS CON CATALIZADORES BASADOS EN METALES NO NOBLES.

Reisel Millán Cabrera*, Mercedes Boronat, Avelino Corma

Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de Valencia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. de los Naranjos, s/n, 46022 Valencia, España

**E-mail: reimilca@itq.upv.es*

Resumen

En el siguiente trabajo se ha estudiado el mecanismo completo de la hidrogenación del nitrobenzenceno sobre la superficie Ni(111) usando cálculos DFT. La disociación consecutiva de los dos enlaces N-O, seguida por dos etapas de hidrogenación, $\text{Ph-NO}_2 \rightarrow \text{Ph-NO} \rightarrow \text{Ph-N} \rightarrow \text{Ph-NH} \rightarrow \text{Ph-NH}_2$, es la ruta más probable. A diferencia de los metales nobles, el carácter oxofílico de los metales no nobles como el Ni facilita la ruptura del enlace N-O produciendo nitrosobenceno como intermedio inicial de la reacción. La superficie del catalizador se oxida parcialmente durante el curso de la reacción lo cual favorece la adsorción vertical de los nitroarenos y, por tanto, también la selectividad. Sin embargo, la oxidación total provoca la desactivación del catalizador. La actividad catalítica y la selectividad del Ni y probablemente la de otros metales no nobles se puede optimizar controlando el grado de oxidación de la superficie del catalizador.

Palabras clave: reducción catalítica quimoselectiva, Ni, nitroarenos, metal no noble, DFT.

Abstract

The complete mechanism of nitrobenzene hydrogenation on a Ni(111) surface has been theoretically investigated using periodic DFT calculations, and a direct pathway involving successive dissociation of the two N-O bonds of the nitro group followed by two hydrogenation steps, $\text{Ph-NO}_2 \rightarrow \text{Ph-NO} \rightarrow \text{Ph-N} \rightarrow \text{Ph-NH} \rightarrow \text{Ph-NH}_2$, has been found as most favorable. At difference with noble metals, the oxophilic character of non-noble metals like Ni strongly facilitates the rupture of the N-O bonds, yielding nitrosobenzene as primary reaction intermediate, and shifting the rate determining step of the global process to the final hydrogen transfer reactions. The catalyst surface becomes partially oxidized during reaction, which favors the vertical adsorption of the nitroaromatic compounds and enhances selectivity, but total oxidation leads to catalyst deactivation. It is proposed that both the catalytic activity and the selectivity of Ni and probably of other non-noble metals can be tuned by controlling the degree of oxidation of the metal surface.

Keywords: chemoselective catalytic reduction, Ni, nitroarenes, non-noble metals, DFT.

1. Introducción

En la producción industrial de compuestos químicos como polímeros, tintes, productos farmacéuticos se usan con frecuencia los derivados de la anilina como material de partida [1]. La síntesis de estos derivados de la anilina se lleva a cabo comercialmente a través de la reducción catalítica quimoselectiva de compuestos nitroaromáticos sustituidos. La reducción catalítica selectiva ha sido investigada por motivos medioambientales, y se han desarrollado catalizadores heterogéneos basados en metales soportados como el Pd, Pt, Ru, Rh, Ir y Ni. La reducción catalítica es especialmente difícil cuando hay grupos C=C, C=C o C≡N presentes como sustituyentes, requiriéndose en estos casos la adición de modificadores o promotores como Pb, H₃PO₂, FeCl₂ [2,3]. Un método diferente consiste en aprovechar el tamaño de partícula y la fuerte interacción metal-soporte para preparar catalizadores altamente selectivos dispersando metales nobles como el Au y el Pt en óxidos como el TiO₂ y Fe₂O₃ [4-10]. En este caso la selectividad es debida a que la adsorción de los nitrocompuestos se produce preferentemente a través del grupo nitro. Sin embargo, debido al alto costo de los metales nobles, cada vez hay más interés por obtener el mismo rendimiento catalítico usando metales no nobles. Se han publicado resultados prometedores utilizando Ni y Co (así como sus óxidos y aleaciones entre ellos) en la reducción catalítica selectiva de compuestos nitroaromáticos [11-20].

A pesar de todo el trabajo anterior, aún no está claro cuál es el mecanismo de la reducción catalítica selectiva. El mecanismo actualmente aceptado fue propuesto por Haber [21] en 1898 para la hidrogenación del nitrobenzono. Existen dos rutas en este mecanismo, una directa y otra indirecta. En la ruta directa se forma nitrosobenceno, fenilhidroxilamina y finalmente anilina. En la ruta indirecta, ocurre la condensación del nitrosobenceno y la fenilhidroxilamina para dar azoxybenzono, el cual sigue la secuencia azo, hidrazo y anilina.

A pesar de la relevancia de esta reacción hay muy pocos trabajos teóricos en los que se hayan estudiado todas las posibles etapas del mecanismo [24, 25,26]. Sheng et al. [24] concluyeron que la ruta para la reducción de nitrobenzono en Pt (111) involucra la disociación de los enlaces N-O previamente activados por transferencias de H. La disociación del enlace N-O es la etapa de determinante en este caso. En cuanto a metales no-nobles, Mahata et al.[26] estudiaron las rutas directas e indirectas para la reducción de

nitrobenzono sobre Ni(111) considerando las mismas etapas elementales publicadas sobre Pt(111), concluyendo que aunque la reacción puede transcurrir por ambas rutas, la ruta directa es la más favorable.

Generalmente se asume que el mismo mecanismo se aplica a metales nobles y no nobles y el mayor o menor carácter oxofílico y mayor o menor reducibilidad del Ni y otros metales no nobles no se tiene en cuenta. A partir de todo lo anterior, presentamos un estudio más detallado del mecanismo de reducción del nitroestireno sobre Ni (111) usando H₂ como agente reductor. En este estudio incluimos algunas rutas alternativas que no se han considerado hasta el momento y explicamos el efecto de las sustancias reaccionantes y productos en la actividad y selectividad del catalizador.

2. Experimental

Los cálculos periódicos se realizaron usando el funcional de correlación PW91 bajo la aproximación de Gradiente Generalizado implementado en el paquete VASP. El número de ondas planas se fijó con una energía de corte de 450 eV.

La superficie del catalizador se simuló usando una supercelda de 5 capas orientadas en la dirección del plano (111) con una región de vacío de 15Å para evitar la interacción entre superceldas periódicas. En la modelación de la disociación del H₂ se usaron dos superceldas de tamaño 2x2 y 3x3 para tener en cuenta diferentes valores de recubrimiento (1, 0.5, 0.22). Para estas superceldas se usó un muestreo de puntos k (6x6x1 y 3x3x1) generados con el procedimiento Monkhorst-Pack. La hidrogenación del grupo nitro y del doble enlace del grupo vinilo se estudió usando nitrobenzono y estireno respectivamente en una supercelda 4x6 usando un punto gamma. Las dos capas superiores se dejaron relajar mientras que las otras tres inferiores se dejaron fijas en todas las optimizaciones.

3. Resultados y discusión

Existen dos geometrías fundamentales mediante las cuales el nitroestireno se puede adsorber sobre la superficie: horizontal y vertical (ver Figura 1). En la horizontal todos los grupos funcionales (grupo nitro, grupo vinilo y anillo aromático) están formando enlaces con los átomos de Ni de la superficie. En la geometría vertical el nitroestireno se adsorbe solo a través del grupo nitro. Por

motivos de coste computacional se estudió el mecanismo de reducción del grupo nitro en la molécula de nitrobeneno.

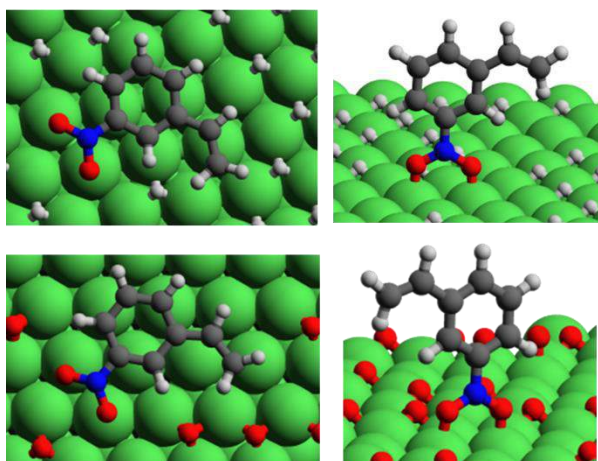


Figura 1. Geometría optimizada del nitroestireno adsorbido sobre la superficie Ni (111) con geometría horizontal (izquierda) y vertical (derecha) en presencia de átomos de H (arriba) y O (debajo) coadsorbidos.

De acuerdo con estudios previos sobre Ni(111) y Pt(111), la reacción comienza con la transferencia de un H de la superficie del Ni a uno de los átomos de hidrógenos del grupo nitro, formando C_6H_5-NOOH . Las energías de activación y de reacción calculadas son 15.6 y -3.2 kcal/mol, respectivamente. La segunda transferencia de H hacia el otro átomo de O del grupo nitro tiene energía de activación y de reacción de 22.3 y 8.9 kcal/mol respectivamente, siendo esta etapa más desfavorable cinéticamente que la primera transferencia de H. La distancia de enlace N-O en $C_6H_5-N(OH)_2$ es 1.43 Å, lo cual indica que este enlace ha sido activado (en comparación con 1.32 Å en el nitrobeneno). Esta activación se refleja en la baja barrera cinética para romper este enlace, la cual es de 4.7 kcal/mol. Además, de manera simultánea se forma un enlace muy estable Ni-O al liberarse el OH del $C_6H_5-N(OH)_2$. La energía de formación de este enlace compensa la energía de disociación del N-O resultando en un proceso muy exotérmico (-36.9 kcal/mol). Esto es un resultado esperable dado el carácter oxofílico del Ni. De hecho, la activación del segundo átomo de O (del grupo nitro) no es siquiera necesaria. La ruptura del enlace N-O a partir del C_6H_5-NOOH para formar C_6H_5-NOH es favorable requiriéndose solo 7.9 kcal/mol para superar la barrera de activación, la cual es mucho más baja que la energía de activación de la segunda transferencia de H (22.3 kcal/mol). En esta etapa se liberan 24.3 kcal/mol de energía.

A partir de C_6H_5-NOH existen dos posibles etapas: ruptura del enlace N-O y transferencia de H hacia el N. La energía de activación para romper el enlace N-O es, de nuevo, mucho más baja (6.8 kcal/mol) que la transferencia de H al N (28.9 kcal/mol) y además es muy exotérmica (-30 kcal/mol) mientras que la segunda es ligeramente endotérmica (2.2 kcal/mol). Finalmente, se necesitan dos transferencias de H para formar la anilina. Ambas presentan energías de activación altas (24.8 y 22.7 kcal/mol respectivamente).

Teniendo en cuenta que el carácter oxofílico del Ni permite la ruptura de los enlaces N-O, consideramos la formación del nitrosobenceno directamente a partir de nitrobeneno sin involucrar transferencias de H, es decir por disociación de uno de los enlaces N-O de grupo nitro. Curiosamente, esta etapa también presenta una baja energía de activación (8.6 kcal/mol) y es exotérmica. Todas las etapas consideradas están incluidas en la Tabla 1. En ella se aprecia claramente que en todos los casos las rupturas de enlaces N-O son más favorables que las transferencias de H, de modo que la ruta más probable es: $Ph-NO_2 \rightarrow Ph-NO \rightarrow Ph-N \rightarrow Ph-NH \rightarrow Ph-NH_2$.

Tabla 1. Energías de reacción y de activación calculadas para todas las etapas elementales de la reducción del nitrobeneno sobre la superficie Ni (111) con geometría horizontal. Todas las energías están dadas en kcal/mol.

| Reacción | E_{act} | ΔE |
|--|-----------|------------|
| $C_6H_5-NO_2 + H^* \rightarrow C_6H_5-NOOH$ | 15.6 | -3.2 |
| $C_6H_5-NOOH + H^* \rightarrow C_6H_5-N(OH)_2$ | 22.3 | 8.9 |
| $C_6H_5-N(OH)_2 \rightarrow C_6H_5-NOH + OH$ | 4.7 | -34.0 |
| $C_6H_5-NOOH \rightarrow C_6H_5-NOH + O^*$ | 7.9 | -28.3 |
| $C_6H_5-NOH \rightarrow C_6H_5-N + OH^*$ | 6.8 | -28.5 |
| $C_6H_5-NOH + H^* \rightarrow C_6H_5-NHOH$ | 28.9 | 2.2 |
| $C_6H_5-N + H^* \rightarrow C_6H_5-NH$ | 24.8 | -4.2 |
| $C_6H_5-NHOH \rightarrow C_6H_5-NH + OH^*$ | 11.4 | -31.6 |
| $C_6H_5-NH + H^* \rightarrow C_6H_5-NH_2$ | 22.7 | -1.8 |
| $C_6H_5-NO_2 \rightarrow C_6H_5-NO + O^*$ | 8.6 | -31.0 |
| $C_6H_5-NO + H^* \rightarrow C_6H_5NOH$ | 17.8 | 4.4 |
| $C_6H_5-NO \rightarrow C_6H_5-N + O^*$ | 15.0 | -24.3 |
| $C_6H_5-NO + H^* \rightarrow C_6H_5NHO$ | 22.2 | 1.2 |
| $C_6H_5-NHO + H^* \rightarrow C_6H_5-NHOH$ | 18.8 | 5.4 |
| $C_6H_5-NHO \rightarrow C_6H_5-NH + O^*$ | 8.5 | -34.5 |

Los átomos de O, y quizás los hidroxilos liberados a la superficie del catalizador en el curso de la reacción podrían bloquear los sitios activos para la disociación del H₂ si no son desorbidos del catalizador. Dado que el agente reductor es H₂, la manera más simple de eliminar los átomos oxígenos es mediante la formación y desorción de agua. No hemos encontrado en la literatura ninguna referencia en la que se tenga en cuenta el efecto de esta etapa en el proceso de global de reducción, de modo que la incluimos en el presente estudio (ver Figura 2).

El sistema reaccionante inicial consiste en un átomo de O y dos átomos de H adsorbidos en los sitios activos de la superficie del Ni (111). En una primera etapa un átomo de hidrógeno reacciona con el átomo de oxígeno para formar un hidroxilo adsorbido en un hueco octaédrico (o tetraédrico). La energía de activación calculada es 23.8 kcal/mol y en la reacción se liberan 4.6 kcal/mol. En la segunda etapa, el otro átomo de H reacciona con el grupo hidroxilo el cual se desplaza del hueco octaédrico para formar agua, la cual queda adsorbido sobre un átomo de Ni. La energía de activación de esta etapa es ligeramente más alta que la primera (25.3 kcal/mol). Finalmente la desorción de la molécula de agua requiere 8 kcal/mol.

Es importante resaltar que las energías de activación de la formación de agua son ligeramente mayores que la energía de activación de la etapa determinante de la reducción del nitrobenzeno. Esto sugiere que despejar los sitios activos mediante el transcurso de la reacción es un proceso lento y por tanto, se espera que la superficie del catalizador esté parcialmente oxidada. La consecuencia inmediata será un aumento de la selectividad. A pesar de que la orientación horizontal (todos los grupos funcionales están formando enlaces con los átomos de Ni la superficie) es la geometría más estable, al haber una fracción importante de sitios activos bloqueados, la molécula de nitroestireno estará obligada a adsorberse con una geometría vertical, es decir, a través del grupo nitro. Con lo cual, el grupo vinilo quedará demasiado lejos de la superficie y por tanto de los átomos de H activos. A medida que aumenta el número de átomos de O adsorbidos en la superficie, disminuye considerablemente la energía de adsorción de la geometría horizontal mientras que la energía de adsorción de la geometría vertical aumenta ligeramente. Cuando hay 10 átomos de O por celda unidad, la energía de adsorción de la geometría horizontal es de -4.4 kcal/mol y de la vertical es -18.4 kcal/mol. Las estructuras verticales y horizontales se muestran en la figura 1.

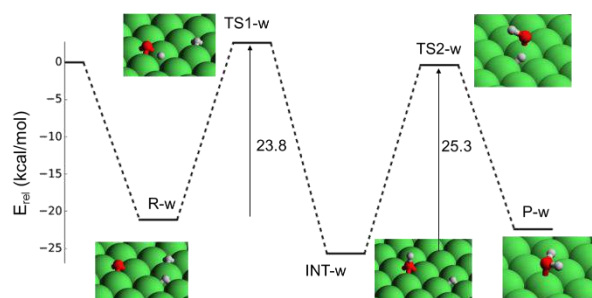


Figura 2. Geometrías optimizadas y perfil energético correspondiente a la formación de agua sobre la superficie Ni (111).

4. Conclusiones

La hidrogenación del nitrobenzeno sigue rutas diferentes en los metales nobles y no nobles. El carácter oxofílico de los metales nobles favorece la disociación del enlace N-O. La ruta más favorable encontrada para el Ni (111) es la siguiente: Ph-NO₂ → Ph-NO → Ph-N → Ph-NH → Ph-NH₂.

El estudio del mecanismo muestra que los átomos de oxígeno inicialmente presentes en el nitrobenzeno son adsorbidos en la superficie Ni(111) y su eliminación mediante la formación de agua es costoso en términos de energía. Esto provoca una oxidación parcial de la superficie que favorece la adsorción vertical del nitroestireno y por tanto, la selectividad hacia los derivados de la anilina. Sin embargo, la oxidación total de la superficie del catalizador debe ser evitada pues conlleva a su inactivación.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el MINECO a través del “Programa Severo Ochoa” (SEV-2016-0683) y por la Generalitat Valenciana a través del proyecto AICO/2017/153. Se agradecen los recursos computacionales y el soporte técnico de la Red Española de Supercomputación (RES) y el Centre de Càlcul de la Universitat de València. R. M. agradece a “La Caixa – Severo Ochoa” International PhD Fellowships (call 2015).

6. Referencias

- [1] *Aromatic Nitro Compounds: Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*. H. U. Blaser, U. Siegrist, H. Steiner (Eds.), Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 2001.
- [2] H.-U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, *ChemCatChem*, 1 (2009) 210.
- [3] A. M. Tafesh, Weiguny, *J. Chem. Rev.*, 96 (1996) 2035.

- [4] A. Corma, P. Serna, *Science*, 313 (2006) 5785.
- [5] M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, S. González, F. Illas, P. Serna, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 16230.
- [6] P. Serna, P. Concepción, A. Corma, *J. Catal.*, 265 (2009) 19.
- [7] M. Boronat, A. Corma, *Langmuir*, 26 (2010) 16607.
- [8] P. Serna, M. Boronat, A. Corma, *Top. Catal.*, 54 (2011) 439.
- [9] H. Wei, X. Liu, A. Wang, L. Zhang, B. Qiao, X. Yang, Y. Huang, S. Miao, J. Liu, T. Zhang, *Nat. Commun.*, 5 (2014) 5634.
- [10] A. Corma, P. Serna, P. Concepción, Calvino, J. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 8748.
- [11] F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, G. Wienhöfer, M.-M. Pohl, J. Radnik, A.-E. Surkus, J. Rabeah, K. Junge, H. Junge, M. Nielsen, A. Brückner, M. Beller, *Nat. Chem.*, 5 (2013) 537.
- [12] R. V. Jagadeesh, A.-E. Surkus, H. Junge, M.-M. Pohl, J. Radnik, J. Rabeah, H. Huan, V. Schünemann, A. Brückner, M. Beller, *Science*, 342 (2013) 1073.
- [13] O. Beswick, A. Parastaev, I. Yuranov, T. LaGrange, P. J. Dyson, L. Kiwi-Minsker, *Catal. Today*, 279 (2017) 29.
- [14] Z. Wei, J. Wang, S. Mao, D. Su, H. Jin, Y. Wang, F. Xu, H. Li, Y. Wang, *ACS Catal.*, 5 (2015) 4783.
- [15] L. Liu, P. Concepción, A. Corma, *J. Catal.*, 340 (2016) 1.
- [16] G. Hahn, J.-K. Ewert, C. Denner, D. Tilgner, R. Kempe, *ChemCatChem*, 8 (2016) 2461.
- [17] Y. Ren, H. Wei, G. Yin, L. Zhang, A. Wang, T. Zhang, *Chem. Commun.*, 53 (2017) 1969.
- [18] L. Liu, F. Gao, P. Concepción, A. Corma, *J. Catal.*, 350 (2017) 218.
- [19] J. Zhang, G. Lu, Cai, *C. Catal. Commun.*, 84 (2016) 25.
- [20] D. R. Petkar, B. S. Kadu, R. C. Chikate, *RSC Adv* 4 (2014) 8004.
- [21] F. Haber, *Elektrochem.*, 4 (1898) 506.
- [22] G. E. A.elder, S. D Jackson, C. M. Lok, *Chem. Commun.*, 0 (2005) 522.
- [23] A. Corma, P. Concepción, P. Serna, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 7266.
- [24] T. Sheng, Y.-J. Qi, X. Lin, P. Hu, S.-G. Sun, W.-F. Lin, *Chem. Eng. J.*, 293 (2016) 337.
- [25] L. Zhang, J. Jiang, W. Shi, S. Xia, Z. Ni, X. Xiao, *RSC Adv.*, 5 (2015) 34319.
- [26] A. Mahata, R. K. Rai, I. Choudhuri, S. K. Singh, B. Pathak, *Phys Chem Chem Phys*, 16 (2014) 26365.

DISEÑO DE REACTORES PARA LA REACCIÓN DE WATER GAS SHIFT CON CATALIZADORES ALTERNATIVOS A BASE DE CERIA

Eduardo A. Poggio-Fraccari^{a*}, Pablo D. Giunta^a, Luis Alemany^b, Fernando J. Mariño^a

^a Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles, ITHES (UBA-CONICET), Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina

^b Tecnologías de Procesos Catalíticos, PROCAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga, Málaga, España

*E-mail: eduardoaristidespf@di.fcen.uba.ar

Resumen

Muestras a base de Cu y/o Ni (10 %p/p) soportadas sobre ceria promovida con Pr fueron probadas como catalizadores para la reacción de Water Gas Shift (WGS). La actividad de las muestras en reacción mostró la siguiente tendencia, de acuerdo a su fase metálica activa: Ni>CuNi>Cu. No obstante, en las muestras que contienen Ni en su formulación, se encontró CH₄ en la salida gaseosa del reactor, sugiriendo que la metanación de CO también tiene lugar, reacción que además consume H₂. Para todas las muestras, se ha determinado una expresión cinética, ajustando en simultáneo la reacción de WGS y la metanación de CO. Luego, estas expresiones fueron empleadas para modelar un esquema de reactores isotérmicos donde el mayor objetivo fue la minimización de la masa requerida de catalizador para una dada conversión de CO. Se observó que el esquema más adecuado consiste en dos reactores, donde el primero opera con un catalizador de CuNi y el segundo con uno de Cu a menor temperatura. De esta manera se logró balancear la conversión de CO y el rendimiento global a H₂.

Palabras clave: Water Gas Shift, Ceria, Diseño de reactores

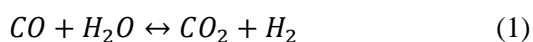
Abstract

Cu and/or Ni (10 wt.%) samples over Pr-promoted ceria were studied as catalysts for Water Gas Shift (WGS) reaction. The activity of the samples followed the trend (according to active metal phase) Ni>CuNi>Cu. However, for Ni-containing samples, CH₄ was found at the reactor outlet stream, showing that CO methanation also takes place, by consuming H₂ as reactant. For all samples, kinetic expressions were proposed and fitted simultaneously for both WGS and the CO methanation reaction. Then, the kinetic expressions were used to model a reactor scheme where the main goal was the minimization of the required catalyst mass for a given CO conversion. It can be concluded that the most promissory scheme consists of two reactors, the first operating with the CuNi catalyst at high temperature and the second with the Cu catalyst at a lower temperature. By this means is was balanced the CO conversion and the H₂ yield.

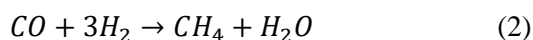
Keywords: Water Gas Shift, Ceria, Reactors desing

1. Introducción

En los últimos años se ha generado un interés por las aplicaciones de H₂ como alimentación para celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM), tanto para instalaciones fijas como para vehículos. Una propuesta es producir el H₂ para estas celdas a partir del reformado de bioetanol debido a su abundancia en Argentina y en la región [1]. Esta materia prima produce, entre algunos subproductos, CO que es un veneno para la celda PEM. Debido a esto, se ha motivado el desarrollo de catalizadores para la reacción de Water Gas Shift (WGS), ec. 1, dado que se propone emplearla como una etapa de purificación de la corriente gaseosa [2].



Considerando que dicha reacción se encuentra limitada por el equilibrio termodinámico, es deseable desarrollar catalizadores de elevada actividad. En el presente trabajo, se estudian sólidos basados en ceria promovida con una pequeña cantidad de Pr (como soporte), impregnados con bajos contenidos de Cu y/o Ni como fase activa. Estos sólidos alternativos, en comparación a los comerciales existentes, poseen una buena actividad [3], no presentan problemas de piroforicidad y no requieren largos pre-tratamientos de reducción [4]. En el presente trabajo se estudiaron tres sólidos, dos monometálicos y un bimetálico con relación Cu:Ni 1:1 peso en peso. Ambos sólidos con Ni en su formulación mostraron tendencia a producir CH₄, indicando la presencia de una reacción lateral indeseada. Si bien dicha reacción ayuda a disminuir los niveles de CO de la corriente gaseosa, también consume H₂ que es el producto de interés.



Su buscó ajustar un cinética tipo ley de la potencia con órdenes coincidentes con los coeficientes estequiométricos, en concordancia con lo reportado en la literatura [4]. Esta expresión cinética se empleó como primera aproximación al diseño de reactores considerando la posibilidad de usar dos reactores en serie con enfriamiento intermedio, con la finalidad de optimizar la masa de catalizador para alcanzar una conversión determinada con la mayor selectividad posible hacia la reacción de interés (WGS).

2. Experimental

El soporte de ceria promovida con 5 %p/p de Pr fue obtenido por co-precipitación mediante la

descomposición térmica de la urea. Los catalizadores fueron obtenidos por impregnación incipiente del soporte con sales de Cu y Ni de acuerdo a resultados previos, dando un valor de 10 %p/p [4]. Los ensayos de actividad catalítica fueron llevados a cabo en un reactor de acero inoxidable de lecho fijo usando 120 mg de sólido y 150 ml/min de caudal gaseoso total dando un tiempo de residencia experimental $\theta_{exp}=0,8$ (mg min)/ml. La composición de la corriente gaseosa fue 8% CO, 24% H₂O, 45 % H₂ y N₂ como balance. Para determinar la performance en reacción, se definen la conversión de CO, la selectividad hacia WGS y la producción adimensional de H₂, notados como x_{CO} , S , y ΔF_{H_2} respectivamente.

$$x_{CO} = \frac{F_{CO}^{ent} - F_{CO}^{sal}}{F_{CO}^{ent}} \quad (3)$$

$$Selectividad = \frac{F_{CO_2}^{sal}}{F_{CO_2}^{sal} + F_{CH_4}^{sal}} \quad (4)$$

$$\Delta F_{H_2} = \frac{F_{H_2}^{ent} - F_{H_2}^{sal}}{F_{CO}^{ent}} \quad (5)$$

Los superíndices “ent” y “sal” indican flujos molares a la entrada y salida respectivamente.

A partir de los datos experimentales se ajustaron dos expresiones cinéticas en simultáneo, considerando la reacción de WGS (ec. 6) y la presencia de la metanación de CO (ec.7).

$$r_1 = k_1 \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_{eq1}} \right) \quad (6)$$

$$r_2 = k_2 \left(p_{CO} p_{H_2}^3 - \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}}{K_{eq2}} \right) \quad (7)$$

El propósito de las simulaciones de los reactores es hallar la mínima masa de catalizador necesaria para alcanzar una conversión requerida bajo condiciones isotérmicas, las cuales son útiles como primera aproximación a reactores sin control de temperatura [6]. Dos análisis fueron considerados y sus resultados comparados: un único reactor y dos reactores en serie con enfriamiento intermedio.

3. Resultados y discusión

Los ensayos de actividad catalítica mostraron que el catalizador de Ni fue el más activo (Figura 1), aunque gran parte del CO fue convertido a CH₄, ver Figura 2. Por otro lado, el catalizador monometálico de Cu presentó una conversión moderada y una selectividad perfecta hacia WGS en las condiciones del ensayo. Cabe destacar que el sólido bimetálico mostró una actividad apreciable y muy buena selectividad, debido a la presencia de una mezcla íntima entre Cu y Ni [7] favorecido por la presencia del promotor [3]. De acuerdo a la

estequiometría de las ecuaciones 1 y 2, se puede observar que si la reacción de WGS ocurre al menos tres veces más rápido que la de metanación, entonces la cantidad de H₂ consumido por la última es igual o menor a la cantidad generada por WGS, sin pérdida neta en el reactor. Ello equivale a una selectividad límite igual a 0,75, marcada con línea punteada en la Figura 2. Se puede notar que únicamente el catalizador monometálico de Ni, en el rango 300-450 °C, no cumple con dicha condición.

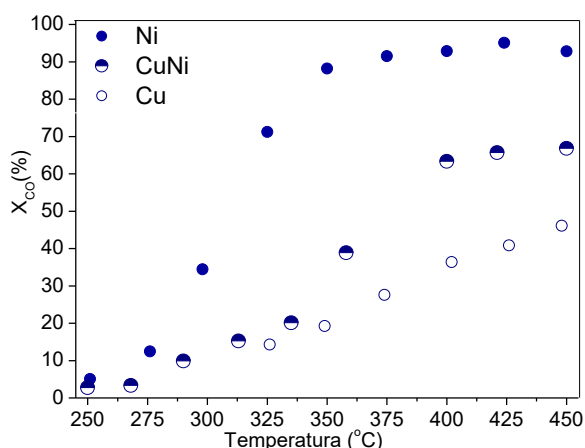


Figura 1. Conversión total de CO vs. temperatura.

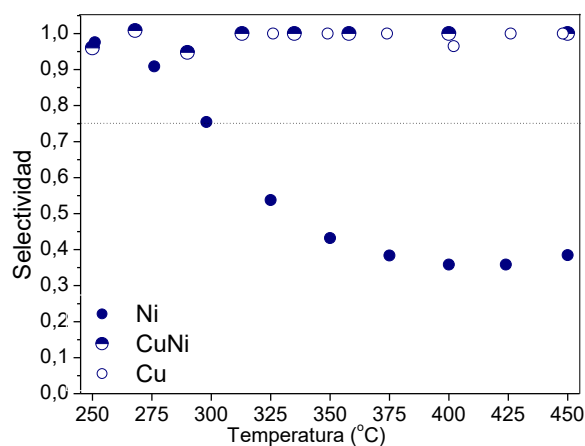


Figura 2. Selectividad vs. temperatura.

A partir de los resultados de actividad catalítica, se ajustaron los valores de la constante específica de reacción y de la energía de activación de las expresiones cinéticas ecs. 6 y 7, ver Tablas 1 y 2. Además, se puede observar la bondad del ajuste en un gráfico de paridad conversión experimental versus conversión calculada, Figura 3.

Las energías de activación halladas para la reacción de WGS para los catalizadores monometálicos se encuentran en el mismo rango de valores que los reportados en literatura para sistemas catalíticos similares [8,9]. No obstante, no

hay aún magnitudes reportadas para el sólido bimetalico.

Tabla 1. Resultados del ajuste para la reacción de Water Gas Shift

| Muestra | Ln(k*) | E _{act} (kJ/mol) | R ² |
|---------|--------|---------------------------|----------------|
| Cu | 1,23 | 42 | 0,99 |
| CuNi | 9,16 | 82 | 0,96 |
| Ni | 6,98 | 70 | 0,99 |

*las dimensiones de k son mol/(g s atm²)

Tabla 2. Resultados del ajuste para la reacción de metanación

| Muestra | Ln(k*) | E _{act} (kJ/mol) | R ² |
|---------|--------|---------------------------|----------------|
| Cu | - | - | - |
| CuNi | 17,13 | 142 | 0,99 |
| Ni | 15,66 | 105 | 0,98 |

*las dimensiones de k son mol/(g s atm⁴)

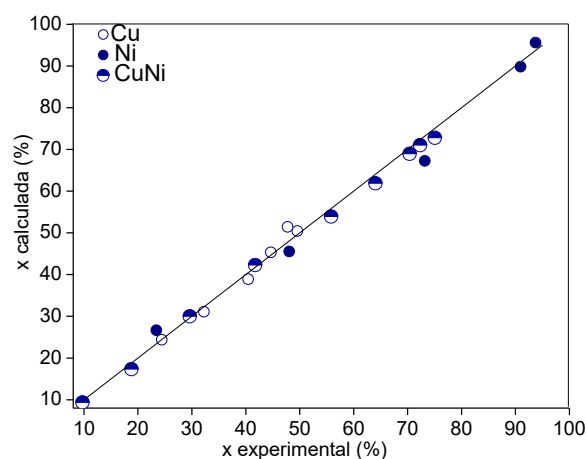


Figura 3. Gráfico de paridad del ajuste de las expresiones cinéticas 6 y 7 con los datos experimentales.

El diseño de reactores se llevó a cabo en condiciones de control químico considerando la ocurrencia simultánea de las reacciones 1 y 2, buscando la masa óptima que permite alcanzar una conversión deseada para la alimentación ya analizada. La temperatura, entonces, resulta ser una variable de optimización del sistema matemático,

limitada dentro del rango de validez de las expresiones de velocidad. En el caso de los catalizadores que contienen Ni, la ocurrencia de la reacción de metanación desplaza el equilibrio termodinámico original (debido únicamente a la reacción de WGS) y permite la operación a temperaturas más elevadas respecto del rango estudiado en la WGS. Se ha fijado como límite de operación el valor de 450°C. Los resultados se reportan en la Figura 4 en términos del tiempo de residencia adimensional (respecto del valor experimental) en función de la conversión de CO buscada.

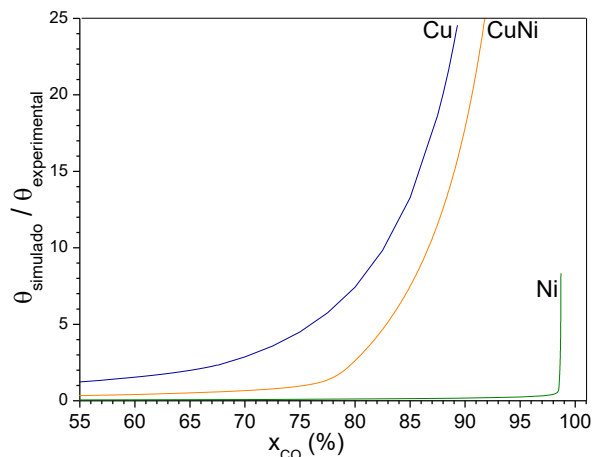


Figura 4. Optimización del tiempo de residencia en un reactor en función de la conversión de CO buscada.

Se observa que, para cualquier x_{CO} deseada, la menor masa requerida de catalizador siempre se alcanza con un reactor operando con el sólido de Ni. Sin embargo la conversión de CO trae aparejada una gran pérdida de H_2 , debido a la ocurrencia de la reacción de metanación, como muestra la Figura 5. Un comportamiento intermedio se observó con el sólido bimetálico, para el cual la conversión se alcanza con un tiempo de residencia moderado y para valores de $x_{CO} < 83\%$, no hay pérdida neta de H_2 . Finalmente sigue el reactor que opera con el catalizador de Cu, el cual requiere la mayor masa de sólido pero muestra la mayor producción de H_2 .

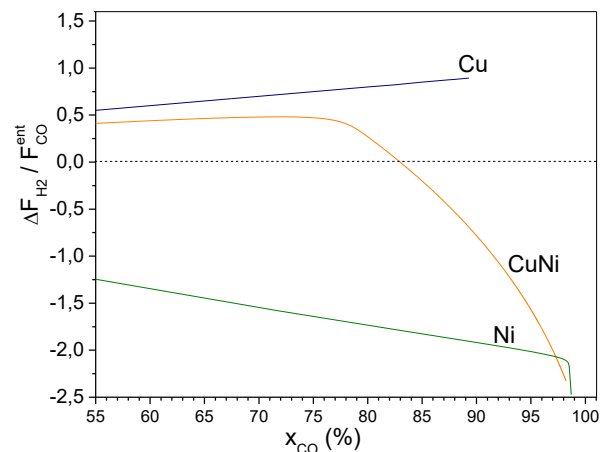


Figura 5. Producción neta de H_2 en un reactor como resultado de la optimización en función de la conversión de CO buscada.

Cabe destacar que la producción de H_2 disminuye con una mayor conversión de CO demandada, dado que la reacción de metanación se ve favorecida por sobre la WGS a mayor tiempo de residencia debido al mayor orden global de la misma, (ec. 7). Es importante notar que la curva correspondiente al catalizador bimetálico en la Figura 4 tiene un fuerte cambio en su pendiente, cerca del 78% de conversión. Para explicar este comportamiento se analiza el grado de avance relativo (X_i / F_{CO}^{ent}) de ambas reacciones en función del tiempo de residencia adimensional, ver Figura 6.

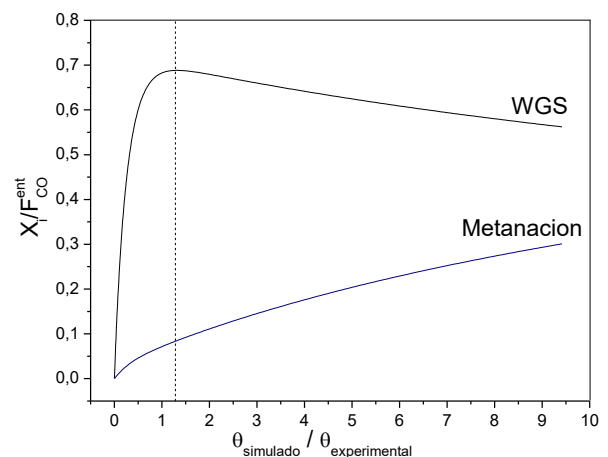


Figura 6. Grado de avance relativo de las reacciones WGS y metanación en función del tiempo de residencia adimensional.

A partir del análisis de la derivada de estas curvas se puede notar que la velocidad de reacción de WGS crece para pequeños tiempos de residencia y luego se anula para un valor cercano a 1,3 en la escala de tiempo de residencia adimensional. Luego, la derivada se vuelve negativa indicando que la reacción tiene lugar en sentido opuesto. Por

otro lado la velocidad de reacción de metanación se incrementa siempre con el crecimiento del tiempo de residencia. El comportamiento del grado de avance para la reacción de WGS está relacionado con la cercanía a su equilibrio termodinámico. En la Figura 7 se presenta la aproximación al equilibrio Q (ec. 8), es decir, la relación entre la composición de la corriente gaseosa y la constante de equilibrio para ambas reacciones, WGS y metanación.

$$Q_i = \frac{\prod_j p_j^{v_{ij}}}{K_{eq,i}} \quad (9)$$

donde v_{ij} es el coeficiente estequiométrico del componente j en la reacción i , y p_j su presión parcial.

Las Figuras 6 y 7 explicarían el motivo por el cual, a partir del 78 % de conversión de CO, se incrementa abruptamente el tiempo de residencia requerido para una determinada remoción de CO (Figura 4) y, además, comienza a disminuir la producción de H_2 (Figura 5). Se puede notar que para un valor de conversión cercano al 78%, la reacción de WGS supera el valor estipulado por su equilibrio y luego procede de manera inversa. En cambio, se puede observar que la reacción de metanación se encuentra siempre lejana a su correspondiente valor de equilibrio, explicando el motivo por el cual su grado de avance es siempre creciente (Figura 7). Cabe aclarar que, dada la coexistencia de las dos reacciones, la WGS puede sobrepasar su propio valor de equilibrio y además cambiar de sentido [10].

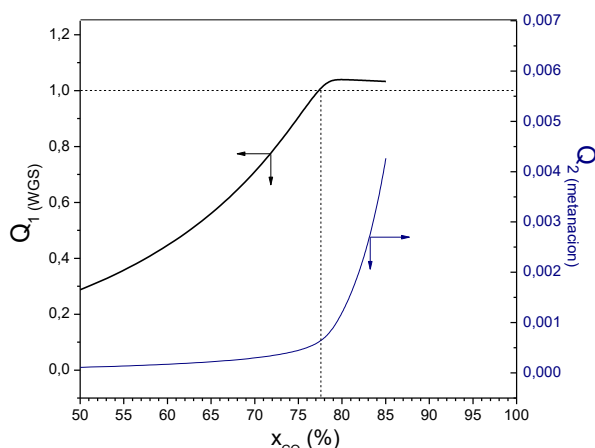


Figura 7. Cociente de reacción para la WGS (eje izquierdo) y metanación (eje derecho) en función de la conversión de CO.

A partir del análisis conjunto de los resultados de las Figuras 4 y 5 se concluye que el uso de un reactor de Ni carece de utilidad por la pérdida de H_2 que conlleva y acoplar este a un segundo reactor no tendría ventaja alguna desde el punto de vista de la minimización del tiempo de residencia. En cambio, sí resulta de utilidad una combinación con catalizadores de CuNi y Cu. Este esquema posee la ventaja de aprovechar la mayor velocidad de reacción del sólido de CuNi hasta alcanzar conversiones moderadas y luego evitar la disminución en la producción de H_2 que se observó con este catalizador para conversiones más elevadas, ver Figuras 8 y 9. Para tal fin el primer reactor operó a 450 °C mientras que aquel con el sólido monometálico varió su temperatura de trabajo según la conversión requerida, Figura 10.

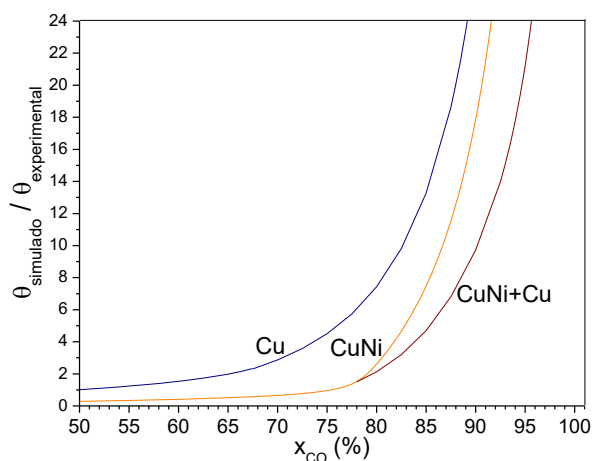


Figura 8. Optimización del tiempo de residencia en función de la conversión de CO buscada.

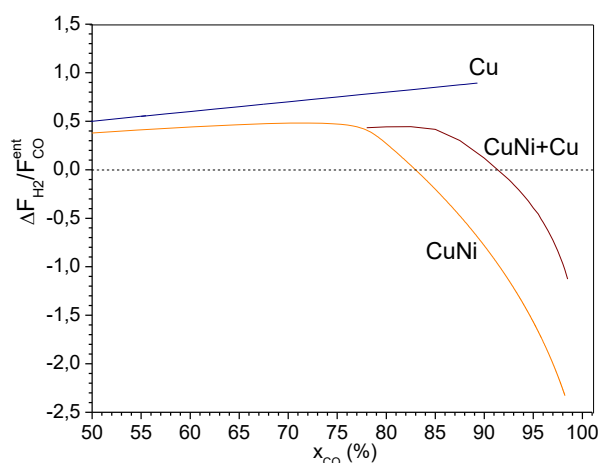


Figura 9. Producción neta de H_2 como resultado de la optimización en función de la conversión de CO buscada.

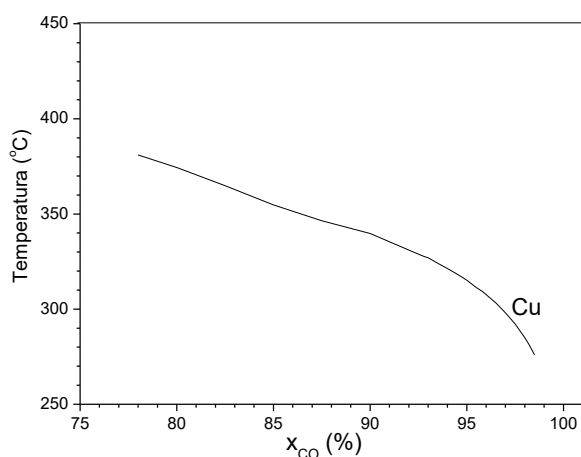


Figura 10. Temperatura de operación del reactor de Cu en función de la conversión de CO deseada para el tren de reactores CuNi + Cu.

La minimización del tiempo de residencia mostró que para valores de $x_{CO} < 78\%$ la mejor opción es trabajar con un único reactor con un catalizador de CuNi. Sin embargo, si se desean conversiones más elevadas resulta conveniente el esquema de dos reactores, dado que de trabajarse con un único reactor de CuNi, la WGS cambiaría de signo y se perdería H_2 tanto por esta reacción como por la de metanación (Figuras 6 y 7). Otra característica de interés es que el esquema de operación con CuNi+Cu permite extender el rango de producción de H_2 positiva desde un valor de 83 a 95 % de conversión, ver Figura 9.

4. Conclusiones

Todos los catalizadores ensayados mostraron una performance apreciable en reacción, siendo aquel que balanceó mejor la relación actividad-selectividad el sólido bimetálico. El modelo cinético propuesto consideró la presencia simultánea de las reacciones de WGS y metanación, usualmente evitada en la literatura.

La optimización del tiempo de residencia de los reactores permitió comprobar que un esquema de un único reactor operando con Ni alcanza el objetivo de mínima masa pero genera una gran pérdida de H_2 . El reactor operando con el catalizador bimetálico mostró un súbito incremento en el tiempo de residencia requerido cuando la conversión buscada superaba el 78%. El análisis del grado de avance y la aproximación al equilibrio mostró que esto ocurre debido a la disminución de la velocidad de reacción de la WGS dada su cercanía al equilibrio en las condiciones de operación. De hecho, la producción de H_2 se vuelve negativa para conversiones mayores al 83% debido a la creciente velocidad de reacción de metanación

con el mayor tiempo de residencia, y a la inversión de la WGS. Finalmente, el reactor operando con el sólido de Cu mostró la mejor producción de H_2 pero la mayor masa de catalizador requerida. Un esquema que mejore esta situación consiste en el uso de dos reactores en serie con enfriamiento intermedio. Dicho esquema resulta conveniente cuando se opera el primer reactor a $450^\circ C$ con el catalizador bimetálico y el segundo con un monometálico de Cu a menor temperatura. Comparado con un único reactor con CuNi el tren de reactores fue superior en términos de la menor masa requerida y la mayor producción de H_2 , de hecho se extiende el rango en la cual resulta positiva, desde $x_{CO}=83\%$ (con un único reactor de CuNi) a 95% (con dos reactores CuNi+Cu).

5. Agradecimientos

Se agradece a UBA y CONICET por el financiamiento recibido.

6. Referencias

- [1] M. Laborde, Producción y purificación de hidrógeno y a partir de bioethanol y su aplicación en pilas de combustible, en: M. Laborde, M. Abello, P. Aguirre, N. Amadeo, J. Bussi, H. Corti, E. González-Suarez, M. Ortiz, V. Kafarov, A. Rodríguez (Eds.). Buenos Aires CYTED, 2006
- [2] J. Comas, F. Mariño, M. Laborde, N. Amadeo, *Chem. Eng. J.*, 98 (2004) 61-68.
- [3] E. Poggio-Fraccari, F. Mariño, M. Laborde, G. Baronetti, *Appl. Catal A: Gen.* 460 (2013) 15-20.
- [4] C. Ratnasamy, J. Wagner, Water Gas Shift Catalysis, *Catal. Rev.*, 51 (2009) 325-440.
- [5] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B: Environ.*, 27 (2000) 179-191.
- [6] L. Jeifetz, P. Giunta, F. Mariño, N. Amadeo, M. Laborde, *Int. J. Chem. Reactors Eng.*, 12 (2014) 1-12.
- [7] J. Lin, P. Biswas, V. Gulians, S. Misture *Appl. Catal. A: Gen.*, 387 (2010) 87-94.
- [8] C. Wheeler, A. Jhalani, E. Klein, S. Tummala, L. Schmidt, *J Catal* 223 (2004) 191-199.
- [9] N. Koryabkina, A. Phatak, W. Ruettinger, R. Farrauto, F. Ribeiro, *J. Catal.*, 217 (2003) 233-239.
- [10] S. de Groot, P. Mazur in *Non-equilibrium thermodynamics*, New York, Dover Publications Inc., 1985.

REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO SUZUKI-MIYAUURA PARA LA OBTENCIÓN DE BIARILOS DE INTERÉS EN LA INDUSTRIA FARMACÉUTICA

María Consuelo Hernández*, Urbano Díaz, Candela Segarra, Andrea Erigoni, Fernando Rey

Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Valencia, España

**E-mail:maherso1@itq.upv.es*

Resumen

En este trabajo, se ha llevado a cabo el estudio del efecto de diferentes bases y catalizadores, en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura entre organoborados y haluros de distinta naturaleza. Se han conseguido excelentes resultados de rendimiento trabajando en condiciones medias de reacción (60 – 100 °C) y en fase acuosa. Los resultados han mostrado que la mezcla de disolventes formada por etanol/agua es una elección óptima, independientemente del catalizador y la base utilizados. Por otro lado, se comprobó que el grupo amino activaba el anillo aromático en el compuesto halogenado, al ser electrón-donador. También se consiguió reducir la cantidad de catalizador, alcanzándose rendimientos al biarilo correspondiente cercanos al 80% a las 2.5 horas de reacción con el catalizador 1 y del 100% a la hora de reacción con el catalizador 3. Finalmente, se comprobó que la presencia de grupos electrón-donadores tanto en el compuesto borónico como en el catalizador, mejoraba los resultados de rendimiento al biarilo deseado.

Palabras clave: reacción Suzuki-Miyaura, complejos de paladio, reacciones de acoplamiento, biarilos.

Abstract

In this work, the study of the effect of different bases and catalysts has been carried out in the coupling reaction of Suzuki-Miyaura between organoborates and halides of different nature. Excellent performance results have been achieved by working under mild conditions (60 - 100 °C) and in aqueous phase. The results have shown that the solvent mixture formed by ethanol / water is a good choice regardless of the catalyst and base used. On the other hand, it was found that the amino group activated the aromatic ring in the halogenated compound, due to its electron-donor property. The amount of catalyst was reduced also, achieving yields of about 80% of the corresponding biaryl at 2.5 hours of reaction with catalyst 1 and 100% with catalyst 3. Finally, it was found that the presence of electron-donor groups in both, the boronic compound and the catalyst, improved the performance to the desired biaryl.

Keywords: Suzuki-Miyaura reaction, palladium complex, cross-coupling reactions, biaryl.

1. Introducción

Las reacciones de acoplamiento suponen una herramienta fundamental en la química orgánica, ya que a partir de ellas se pueden generar enlaces C-C, C-O, C-N, etc. tan importantes en la industria química y en especial, en la industria farmacéutica.

La reacción de Suzuki-Miyaura, ha sido una de las reacciones de acoplamiento más empleadas para la síntesis de moléculas con actividad biológica que son precursoras de diversos principios activos en fármacos [1] [2] [3].

Esta reacción se presenta como una herramienta muy utilizada en la síntesis de biarilos [4] a partir de derivados halogenados y compuestos organoborónicos. La reacción de Suzuki-Miyaura, está catalizada generalmente por compuestos de paladio en presencia de una base (Cs_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , etc.) [5] [6].

La principal función de la base consiste en la activación del compuesto borónico, facilitando así la transmetalación de dicho compuesto en una especie tipo boronato mucho más activa que puede reaccionar con el paladio [7]. Además, se utiliza para activar el catalizador de paladio reduciéndolo desde Pd(II) a Pd(0) que es la especie activa que cataliza la reacción. A lo largo de los años, se han empleado muchos complejos de paladio basado en diferentes ligandos para este tipo de reacciones, como por ejemplo las fosfinas, las aminas o los carbenos N-heterocíclicos [8].

Por otro lado, el empleo de distintos derivados halogenados (Br, Cl, I, etc.) ejerce un efecto muy importante sobre la actividad catalítica, siendo los compuestos basados en cloro, los menos activos en las reacciones de acoplamiento. Esto es debido principalmente a la mayor fuerza química de los enlaces C-Cl y a su naturaleza electrón-aceptora [9]. Sin embargo, existe un gran interés en desarrollar sistemas de reacción que permitan el acoplamiento de este tipo de compuestos debido a su bajo precio y su gran disponibilidad, comparado con su equivalente de bromo o yodo [10].

En el caso de los compuestos organoborados, se ha podido comprobar como sus ésteres son más estables en presencia de un mayor número de grupos funcionales y, además, son más fáciles de manejar que los ácidos organoborados [11]. Sin embargo, aquellos que contienen un grupo piridina en su estructura, son particularmente difíciles de activar, por lo que no han sido utilizados en exceso en reacciones de acoplamiento [12]. El principal problema de estos compuestos, es su baja velocidad de transmetalación, que es atribuida a la deficiencia electrónica causada por el nitrógeno en

el anillo aromático [13]. Dada la importancia de los compuestos que contienen piridina en la industria farmacéutica, es necesario desarrollar métodos que permitan el uso de estos compuestos.

Por todo ello, en este trabajo se ha estudiado el efecto de distintos catalizadores basados en complejos de paladio (ligandos tipo imina y tipo fosfina) en la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura, así como la influencia del uso de distintas bases, compuestos halogenados y ácidos borónicos de distinta naturaleza, y el efecto de diferentes disolventes.

2. Experimental

Las reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura, se llevaron a cabo en un matraz de fondo redondo de dos bocas, equipado con un agitador magnético y un baño de silicona con control de temperatura. El catalizador de paladio (0.025 mmol) se añadió a una disolución compuesta por el disolvente, el compuesto halogenado (1 mmol), el compuesto borónico (1.3 mmol), la base (2 mmol) y bromuro de tetrabutilamonio (TBABr 1.5 mmol) sólo en los casos en los que el halógeno era un compuesto clorado. Las reacciones se mantuvieron durante 24 horas a 60 - 100°C, según se indique en cada caso.

El avance de las reacciones en las que el compuesto halogenado era bromotolueno, se siguió por cromatografía gaseosa en un equipo GC Shimadzu equipado con un detector tipo FID y una columna capilar HP-5 (5% metil-fenil-silicona, 30 m.) y las reacciones con compuestos clorados, se siguieron mediante Espectroscopía de RMN ^1H de líquidos.

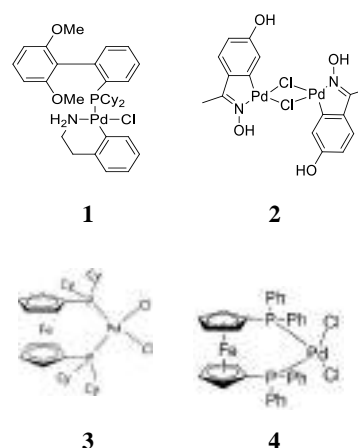


Figura 1. Catalizadores comerciales de paladio

Para llevar a cabo las reacciones, se eligieron cuatro catalizadores basados en complejos de paladio comerciales (Figura 1), el SPhos Palladacycle, 98% (1), suministrado por la empresa

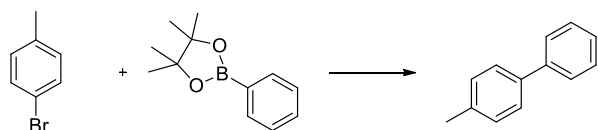
ABCR, el Najera catalyst II, 98%, proporcionado por Sigma Aldrich (**2**), y dos catalizadores tipo Pd-ferroceno: el catalizador PdCl₂(dcpf) suministrado por la empresa ABCR (**3**) y el catalizador Pd(dppf)Cl₂ suministrado por Sigma Aldrich (**4**).

3. Resultados y discusión

En primer lugar, se estudió la influencia de diferentes disolventes y bases en la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura entre el bromotolueno y el ácido fenilborónico pinacol éster, a las 24 horas de reacción y a 60°C.

Como puede observarse en la Tabla 1, con la mezcla de disolvente formada por etanol/agua se obtuvieron buenos resultados de rendimiento al biarilo deseado con las distintas bases estudiadas (Na₂CO₃, K₂CO₃, Cs₂CO₃). Dichas bases, ofrecieron resultados muy similares en todas las condiciones estudiadas, salvo en el caso de la reacción llevada a cabo en tolueno del catalizador **2**, en la que el rendimiento al producto deseado fue muy inferior al resto (Tabla 1, entrada 3). En cuanto al comportamiento catalítico de los dos complejos evaluados, con ambos catalizadores se obtuvieron excelentes rendimientos.

Tabla 1. Reacción de Suzuki de bromotolueno



| Entrada | Disolvente | Base | Cat. | Rend. (%) |
|---------|-------------|---------------------------------|----------|-----------|
| 1 | Etanol | Cs ₂ CO ₃ | 1 | 77 |
| 2 | Etanol | Cs ₂ CO ₃ | 2 | 53 |
| 3 | Tolueno | Cs ₂ CO ₃ | 1 | 9 |
| 4 | Tolueno | Cs ₂ CO ₃ | 2 | 78 |
| 5 | Etanol/agua | Na ₂ CO ₃ | 1 | 84 |
| 6 | Etanol/agua | Na ₂ CO ₃ | 2 | 89 |
| 7 | Etanol/agua | Na ₂ CO ₃ | 3 | 98 |
| 8 | Etanol/agua | K ₂ CO ₃ | 1 | 75 |
| 9 | Etanol/agua | K ₂ CO ₃ | 2 | 74 |
| 10 | Etanol/agua | Cs ₂ CO ₃ | 1 | 92 |
| 11 | Etanol/agua | Cs ₂ CO ₃ | 2 | 80 |

A continuación, se evaluó el acoplamiento de compuestos halogenados que contenían cloro con el ácido 3-piridilborónico pinacol éster (B1). Como se ha comentado anteriormente, es más complicado llevar a cabo el acoplamiento de halogenados con cloro. Por este motivo, en estas reacciones se

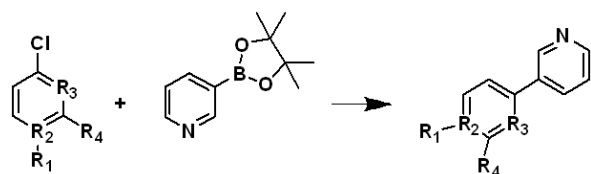
añadió bromuro de tetrabutylamonio (TBABr) que actúa como agente de transferencia de fase y ayuda a la activación del compuesto clorado.

Se estudiaron tres tipos diferentes de halógenos con cloro: 4-clorotolueno (CT), 4-cloropirimidina (CP) y 2-amino-4-cloropirimidina (ACP), a fin de evaluar también el efecto de distintos sustituyentes en la molécula.

En las reacciones con 4-clorotolueno (CT) se utilizó una mezcla de disolventes formada por etanol/agua con una relación 2:1.5 (v:v mL) y se mantuvo la reacción a 100°C durante 24 horas. En cambio, en las reacciones de la 4-cloropirimidina (CP) y la 2-amino-4-cloropirimidina (ACP) se sustituyó la mezcla de disolventes por ACN/agua, ya que en experimentos previos se comprobó que dichos reactivos reaccionaban con el etanol que formaba parte de la mezcla disolventes.

En la Tabla 2, se resumen los resultados de las reacciones que se realizaron con los distintos compuestos clorados.

Tabla 2. Reacción de Suzuki de compuestos clorados



R₁ = H, CH₃; R₂ = C, N; R₃ = C, N; R₄ = H, NH₂

| Entrada | Haloareno | Base | Cat. | Rend. (%) |
|---------|-----------|---------------------------------|----------|-----------|
| 1 | CT | Na ₂ CO ₃ | 1 | 67 |
| 2 | CT | Na ₂ CO ₃ | 2 | 13 |
| 3 | CT | Na ₂ CO ₃ | 3 | 59 |
| 4 | CP | K ₂ CO ₃ | 1 | 82 |
| 5 | CP | K ₂ CO ₃ | 2 | 0 |
| 6 | CP | K ₂ CO ₃ | 3 | 90 |
| 7 | ACP | K ₂ CO ₃ | 1 | 99 |
| 8 | ACP | K ₂ CO ₃ | 2 | 43 |
| 9 | ACP | K ₂ CO ₃ | 3 | 100 |

En el caso de las reacciones llevadas a cabo con 4-clorotolueno (CT) (Tabla 2, entradas 1, 2 y 3), se observa una clara disminución del rendimiento respecto a los resultados obtenidos con 4-bromotolueno empleando la misma base y el mismo catalizador (Tabla 1, entradas 5, 6 y 7). Esto puede deberse, por un lado, a la menor reactividad

del 4-clorotolueno (CT) y a la dificultad de realizar el acoplamiento con el compuesto borónico que contiene el grupo piridina y, por otro lado, a que la base utilizada (Na_2CO_3) no es lo bastante fuerte.

Por este motivo, en las siguientes reacciones se decidió utilizar K_2CO_3 ya que es una base más fuerte [6].

Los resultados de rendimiento de las reacciones de acoplamiento de la 4-cloropirimidina (CP) y la 2-amino-4-cloropirimidina (ACP), muestran como los catalizadores **1** y **3** (Tabla 2, entrada 4,6,7 y 9) son muy activos en las condiciones estudiadas, llegándose a alcanzar rendimientos similares a los conseguidos con el 4-bromotolueno, especialmente al usar la 2-amino-4-cloropirimidina (ACP) como reactivo, ya que el grupo amino activa el anillo aromático al ser electrón-donador. Por otro lado, aunque el catalizador **2** no es capaz de llevar a cabo el acoplamiento de la 4-cloropirimidina, sí que es activo en la reacción con la 2-amino-4-cloropirimidina, pero mucho menos que los catalizadores **1** y **3**. Esto confirma el efecto que tiene el grupo amino como activador del anillo aromático.

En vista de los resultados obtenidos, se decidió llevar a cabo la reacción con la mitad de catalizador (0.0125 mmol) para comprobar si seguían siendo activos para la reacción de acoplamiento de la 2-amino-4-cloropirimidina.

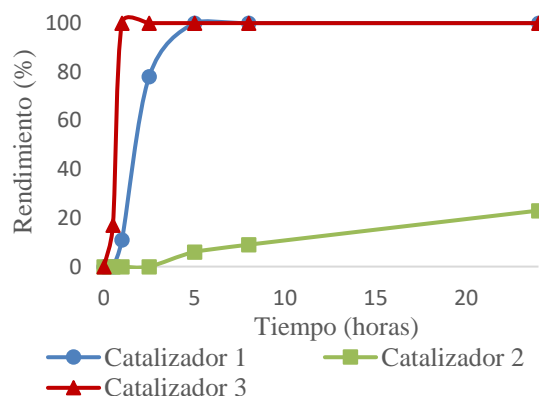


Figura 2. Rendimiento de la 2-amino-4-cloropirimidina con el catalizador **1**, **2** y **3**

Como puede apreciarse en la Figura 2, los catalizadores seleccionados seguían siendo activos: con el catalizador **1**, a las 2.5 horas de reacción ya se había alcanzado un rendimiento al biarilo deseado de prácticamente el 80%. Sin embargo, con el catalizador **2** el rendimiento era mucho menor (cercano al 20%). El catalizador **3** fue el más activo llegando a alcanzar un 100 % de rendimiento a 1 hora de reacción.

Puesto que la presencia de un grupo electrón-donador en el compuesto halogenado, había mejorado los resultados de rendimiento en las reacciones de acoplamiento, se decidió utilizar otro grupo electrón-donador (el grupo metilo) pero esta vez en el compuesto borónico (ácido 2-metilpiridina-5-borónico pinacol éster, B2) para estudiar su efecto en el acoplamiento de compuestos con grupos piridina.

Los resultados observados en la Figura 3, muestran que con el compuesto borónico con el grupo metilo en posición para, se consiguen mejores resultados de rendimiento en el acoplamiento de la 2-amino-4-cloropirimidina (ACP), debido al carácter electrón-donador del grupo metilo. Este efecto es mucho más pronunciado con el catalizador **2**, llegando a aumentar el rendimiento de un 23% a un 73% a las 24 horas de reacción.

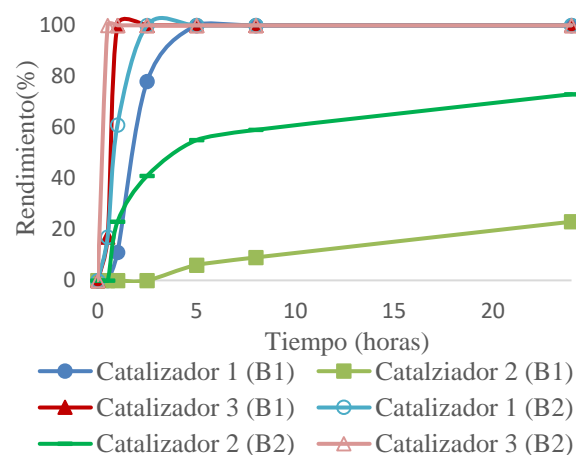


Figura 3. Rendimiento de la 2-amino-4-cloropirimidina con distintos ácidos borónicos

Dado los resultados obtenidos con el catalizador **3**, que mostraban una gran actividad en todos los experimentos realizados, también se llevaron a cabo ensayos con el catalizador **4**, que es otro catalizador con ligando tipo ferroceno-fosfina muy similar al catalizador **3**, pero con grupos fenilo en vez de grupos ciclohexil.

En la tabla 3, se presentan los resultados con los dos catalizadores tipo Pd-ferroceno, donde se observa que los sustituyentes tienen una gran influencia en la actividad de este tipo de catalizadores, siendo el catalizador con grupos fenilo en el ligando, el más activo. Esto puede ser causado por el mayor carácter electrón-donador de los grupos fenilo. En esta ocasión también se comprobó que en ambos casos, las reacciones llevadas a cabo con el compuesto borónico que

contenía el grupo metilo (B2), eran las que ofrecían mejores resultados.

Tabla 3. Reacción de Suzuki con catalizadores tipo Pd-ferroceno

| Entrada | Ácido borónico | Cat. | Rend. (%) ^a | TON |
|---------|----------------|------|------------------------|------|
| 1 | B1 | 1 | 4 | 320 |
| 2 | B1 | 2 | 92 | 7360 |
| 3 | B2 | 1 | 8 | 640 |
| 4 | B2 | 2 | 100 | 8000 |

^a Rendimiento a los 15 minutos de reacción

4. Conclusiones

Los resultados en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura, muestran que pueden alcanzarse excelentes resultados de rendimiento trabajando en condiciones de reacción medias (60 – 100 °C) y en fase acuosa. Se ha comprobado también que la mezcla de disolventes formada por etanol/agua es una buena elección, independientemente del catalizador y la base utilizados.

Por otro lado, se consiguió reducir la cantidad de catalizador a 0.0125 mmol, alcanzándose rendimientos al biarilo deseado cercanos al 80% a las 2,5 horas de reacción con el catalizador **1** y del 100% a la hora de reacción con el catalizador **3**.

Se ha observado también, que tanto el grupo amino en el halógeno como el grupo metilo en el compuesto borónico, activaban el anillo aromático, al ser moléculas electrón-donadoras, consiguiendo mejores resultados de rendimiento al biarilo deseado.

Finalmente, en cuanto a la actividad catalítica de los catalizadores de tipo Pd-ferroceno, se comprobó que el carácter electrón-donador del grupo fenilo del ligando (catalizador **4**), ofrecía rendimientos del 100% a los 15 minutos de reacción.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación obtenida a través del proyecto MULTI2HYCAT HORIZON2020 Grant Agreement nº 720783.

6. Referencias

- [1] B. H. Patel, A. G. M. Barrett, *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77*, 11296-11301.
[2] T.-W. Mei, Y. Luo, X.-J. Feng, W. Lu, B. Yang, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 2927-2932.

- [3] B. Schmidt, M. Riemer, *The Journal of Organic Chemistry* **2014**, *79*, 4104-4118.
[4] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev* **1995**, *95*, 2457-2483.
[5] J. Zhang, L. Zhao, M. Song, T. C. W. Mak, Y. Wu, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 1301-1306.
[6] A. F. Asachenko, K. R. Sorochkina, P. B. Dzhevakov, M. A. Topchiy, M. S. Nechaev, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2013**, *355*, 3553-3557.
[7] A. A. Braga, N. H. Morgon, G. Ujaque, F. Maseras, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 9298-9307.
[8] (a) D. A. Alonso, C. Nájera, M. C. Pacheco, *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 5588-5594; (b) J. F. Jensen, M. Johannsen, *Organic Letters* **2003**, *5*, 3025-3028; (c) W. A. Herrmann, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1290-1309.
[9] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, S. J. Coles, T. Gelbrich, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Organometallics* **2003**, *22*, 987-999.
[10] R. B. Bedford, S. L. Hazelwood, M. E. Limmert, *Chemical Communications* **2002**, 2610-2611.
[11] S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633-9695.
[12] N. Kudo, M. Perseghini, G. C. Fu, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 1304-1306.
[13] T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4685-4696.

ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE CATALIZADORES ESTRUCTURADOS BASADOS EN ÓXIDOS DE MANGANESO PARA LA ELIMINACIÓN DE NO_x MEDIANTE NH₃-SCR**A. Serrano-Lotina^a, M. Monte^b, A. Iglesias-Juez^a, P. Pavón-Cadierno^a, R. Portela^a, P. Ávila^a**^a *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP (CSIC), Madrid, España*^b *ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), Grenoble, Francia**E-mail: pavila@icp.csic.es**Resumen**

En catalizadores conformados, con aplicación industrial directa, el efecto del aglomerante y del método de síntesis puede ser determinante en su funcionamiento y debe ser evaluado para su optimización. Con esta premisa en este trabajo se sintetizaron catalizadores conformados basados en óxidos de manganeso soportados sobre mezclas de TiO₂ y sepiolita. Se emplearon dos métodos de síntesis diferentes (impregnación a humedad incipiente y a equilibrio), y con el fin de determinar el papel de la sepiolita en la estructura y reactividad de los catalizadores se prepararon cuatro modelos de soporte. Todas las muestras se caracterizaron mediante análisis químico, difracción de rayos X, isotermas de adsorción/desorción de N₂, TPD-NH₃ y XAS. Además, se realizaron ensayos DRIFTS con los catalizadores y dos de los modelos. Los ensayos catalíticos mostraron que el método de síntesis de impregnación a equilibrio fue el más efectivo a la hora de conseguir un catalizador más activo y selectivo a N₂ a baja temperatura. La presencia de sepiolita en el soporte no sólo dotó al catalizador de las propiedades reológicas necesarias para su conformado, sino que además le confirió una mayor actividad catalítica a bajas temperaturas, probablemente debido a la mayor reducibilidad del óxido de manganeso. El menor tamaño de partícula del óxido de manganeso parece favorecer una mayor selectividad a N₂. Los ensayos DRIFTS mostraron que la presencia de sepiolita disminuye la capacidad de adsorción de nitritos/nitratos pero, sin embargo, aumenta la fortaleza de la interacción.

Palabras clave: NH₃-SCR, baja temperatura, manganeso, DRIFTS, XAS**Abstract**

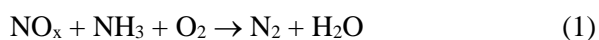
Two structured catalysts based on manganese oxides supported on a mixture of TiO₂ and sepiolite were synthesized. Two different synthesis methods were used (wet incipient impregnation and wet equilibrium impregnation). In order to determine the role of sepiolite in the structure and reactivity of the catalysts, four models were prepared. All samples were characterized by chemical analysis, X-ray diffraction, adsorption / desorption isotherms of N₂, TPD-NH₃ and XAS. In addition, DRIFTS tests were carried out with the catalysts and two of the models. The catalytic tests showed that wet equilibrium impregnation was the most effective method in achieving a more active and selective catalyst to N₂ at low temperature. The presence of sepiolite in the support not only gave the catalyst the rheological properties necessary for its shaping, but also gave it a greater catalytic activity at low temperatures, probably due to the higher reducibility of manganese oxide. The smaller particle size of the manganese oxide seems to favor a greater selectivity to N₂. The DRIFTS tests showed that the presence of sepiolite decreases the adsorption capacity of nitrites / nitrates but, nevertheless, they increase their strength.

Keywords: NH₃-SCR, low temperature, manganese, DRIFTS, XAS

1. Introducción

La contaminación atmosférica es un problema social y medioambiental muy complejo que plantea múltiples desafíos en términos de su gestión y mitigación [1]. Los NO_x son uno de los principales contaminantes atmosféricos y resultan muy dañinos debido a sus transformaciones químicas en la atmósfera, lo que contribuye a la lluvia ácida, la destrucción de la capa de ozono, el smog fotoquímico y el efecto invernadero. Además, tiene consecuencias negativas sobre la salud humana: inflamación de las vías aéreas, afecciones de órganos, como hígado o bazo, o de sistemas, como el circulatorio o el inmunitario, que propician a su vez infecciones pulmonares e insuficiencias respiratorias [2].

La reducción catalítica selectiva de NO_x con NH₃ (1) es el método más efectivo para el tratamiento de las emisiones de fuentes estacionarias [3]. Sin embargo, se puede generar N₂O como producto secundario, el cual es indeseable debido a su potencial como agente destructor de la capa de ozono y a que es un gas de efecto invernadero [4].



Los catalizadores comerciales más empleados son los basados en V₂O₅ y mezclas de WO_x o MoO_x soportadas sobre TiO₂ [5]. Sin embargo, estos sistemas no permiten operar por debajo de 250 °C y la temperatura a la salida de las unidades de combustión está por debajo de 150 °C [6]. Los catalizadores que contienen óxidos de manganeso como fase activa parecen los más prometedores [7]. Estos materiales se han evaluado en polvo, pero son pocos los estudios empleando sólidos estructurados, necesarios para su aplicación industrial. Para la conformación de los catalizadores se necesitan aglomerantes que pueden cambiar las propiedades fisicoquímicas del catalizador y, por tanto, su actividad catalítica.

El objetivo de este trabajo es obtener un catalizador con aplicación industrial directa. Para ello se sintetizaron dos catalizadores estructurados y varios catalizadores modelo para evaluar la influencia del aglomerante y del método de síntesis. Para correlacionar las medidas de actividad catalítica y las propiedades estructurales se realizaron ensayos XAS *in situ*. Ensayos *in situ* DRIFTS permitieron determinar la interacción de los reactantes con la superficie de cada catalizador.

2. Experimental

2.1 Síntesis

Con objeto de determinar el efecto de la sepiolita como aglomerante (Pansil 100, Tolsa S.A.) en las propiedades estructurales y catalíticas, se sintetizaron diversos catalizadores modelo conformados (T, S, TS and ST) mediante impregnación a humedad incipiente. La carga de Mn fue 5%. T and S son los catalizadores con soportes puros (T para TiO₂ y S para sepiolita). TS and ST son mezclas TiO₂:Sepiolita (70:30) donde la sal de Mn se impregnó sobre el TiO₂ y luego se mezcló con la sepiolita (TS) o se impregnó sobre la sepiolita y se mezcló con TiO₂ (ST).

Además se prepararon dos catalizadores conformados con generación de macroporosidad: Cat 1 y Cat 2. La relación TiO₂:sepiolita en peso fue 70:30. Para conferir macroporosidad a los catalizadores se añadió un 10% en peso de agente generador de poros (PGA), que se elimina en la calcinación. El contenido de Mn fue nuevamente 5% en peso. El catalizador Cat 1 se sintetizó mediante impregnación a humedad incipiente, impregnando la sal de manganeso sobre la titania y luego adicionando la sepiolita para conformar el catalizador. La muestra Cat 2 se sintetizó mediante impregnación a equilibrio, impregnándose la sal de manganeso sobre el soporte titania-sepiolita previamente conformado.

2.2 Caracterización

La composición de los catalizadores se determinó mediante el equipo ICP-OES Analytic Jena PlasmaQuant PQ 9000 tras la digestión ácida de las muestras. La estructura cristalina se estudió con el difractor de rayos X XPERT-PRO (PANalytical) y las propiedades texturales se evaluaron con el equipo de adsorción de N₂ Micromeritics TriStar 3000. La acidez fue evaluada con el equipo ASAP 2010 Micromeritics.

2.3 Ensayos catalíticos

Los ensayos de actividad catalítica se realizaron en una planta piloto empleando un reactor de vidrio de lecho fijo con los catalizadores conformados. Dos termopares controlan la temperatura a la entrada y la salida del lecho catalítico. La composición del gas de entrada fue 1000 ppm NO, 1000 ppm NH₃, 10% O₂ y N₂ como balance. La velocidad espacial (GHSV) fue de 18.500 h⁻¹ y la velocidad lineal 0,5 m·s⁻¹. Se

realizó un barrido de temperaturas desde 300°C hasta la temperatura mínima capaz de alcanzar conversiones del 40-50%. Las concentraciones de NO_x, NH₃ y N₂O se monitorizaron con los analizadores 4000VM NO_x analyser, el 418 LUFT IR analyser y el MGA1000 multi-gas analyser, respectivamente.

2.4 XAS

Las medidas *in situ* mediante espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) se realizaron en el línea BM23 [Mathon 2015] del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble). Por una parte, se realizaron ensayos de reducción a temperatura programada para determinar las propiedades electrónicas de cada muestra. Se empleó una corriente de gas de H₂ al 10% y se evaluó la reducción hasta una temperatura de 500 °C. Para ello se registraron espectros XANES a una velocidad de 3 minutos por espectro (1 s por punto, con un paso de 5 eV en la región anterior al borde, 0,5 eV en la región del borde y 0,03 Å⁻¹ por encima del borde). También se realizaron espectros EXAFS de las muestras calcinadas (3 espectros por cada muestra para realizar un promediado y obtener una mayor relación señal-ruido). La normalización de los espectros se realizó mediante el programa Athena. Para la deconvolución de los EXAFS se empleó el programa Artemis.

2.5 DRIFTS

Los experimentos *in situ* monitorizados mediante espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa (DRIFTS) se realizaron en un espectrómetro de FTIR Bruker Equinox 55 provisto de un detector MCT y una celda DRIFTS (Harrick). Las muestras evaluadas fueron: T, S, Cat1 y Cat2 pulverizadas. En el primer experimento se estudió la adsorción de NO (1000 ppm), seguida por la introducción secuencial de O₂ (10%), NH₃ (1000 ppm) y la posterior retirada de NO and O₂. En el segundo tipo de experimentos se estudió la adsorción de NH₃ (1000 ppm) seguida por la introducción secuencial de NO (1000 ppm), O₂ (10%) y la posterior retirada de NH₃ y O₂. Los experimentos se realizaron a 150 °C y una GHSV cercana a 18.000 h⁻¹.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización

La composición química de los catalizadores coincidió con la composición teórica. Las áreas BET de todas las muestras fueron similares, entre 110 (Cat1 y Cat2) y 134 (S) m²·g⁻¹, presentando las restantes muestras valores intermedios. Los difractogramas de rayos X mostraron la presencia de la fase TiO₂-anatasa (JCPDS 00-021-1272) en los catalizadores Cat1 and Cat2 y los modelos T, TS and ST, mientras que el modelo S mostró los picos característicos de la sepiolita anhidra y otras impurezas tales como calcita, ilita o paligorskita. También se detectó la fase hexagonal de MnO₂ (JCPDS 00-24-0735) en el catalizador Cat2 y en los modelos T, S and ST. En Cat1 y TS no se detectó ninguna fase relativa a alguna especie de manganeso. De acuerdo con las medidas de acidez, el modelo T mostró la mayor acidez, mientras que Cat1, Cat2 y S son los que menor capacidad de adsorción de NH₃ mostraron.

3.2 Ensayos catalíticos

La Figura 1 muestra la selectividad a N₂ y la temperatura a la que la conversión de NO es del 50% (T50). El Cat2 (sintetizado mediante impregnación a equilibrio) es más activo que Cat1, alcanzando una conversión del 50% a 130 °C. Sin embargo, Cat1 (sintetizado mediante impregnación a humedad incipiente) fue más selectivo. Con respecto a los catalizadores modelos, las mejores actividades las mostraron S y T, aunque en ambos casos peores que Cat2. Por tanto, la presencia de sepiolita no solo permite la extrusión de los catalizadores sino que mejora la actividad catalítica con solo una ligera pérdida de selectividad.

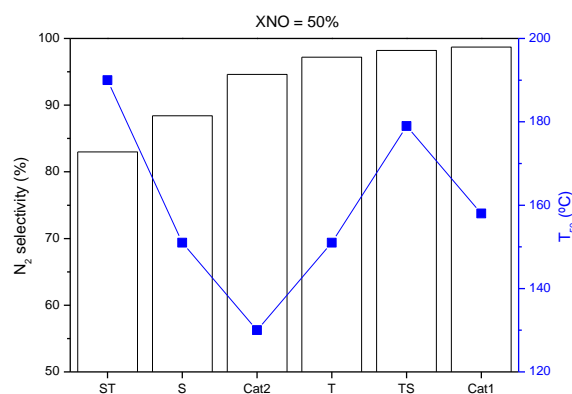


Figura 1. Selectividad a N₂ y T50 durante la reacción NH₃-SCR. Condiciones de reacción: 1000 ppm NO, 1000 ppm NH₃, 10% O₂, GHSV = 18.462 h⁻¹.

3.3 XAS

La evolución del estado de oxidación del manganeso para cada muestra se estudió mediante TPR, realizando espectros XANES *in situ*. En la Figura 2 pueden observarse a modo de ejemplo los espectros de tres de las muestras junto a las referencias para distintas especies de Mn.

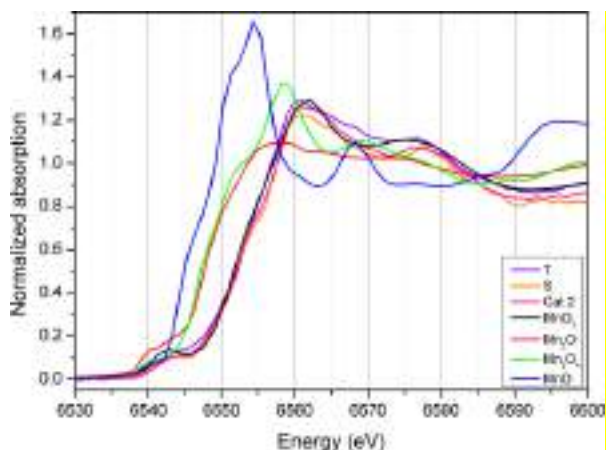


Figura 2. Espectros XANES del catalizador Cat2, de los modelos T y S y de las referencias.

El catalizador Cat2 y los modelos están compuestos por Mn en estado de oxidación +4, mientras que el catalizador Cat1 tiene mezcla de los estados de oxidación +3 y +4. El soporte TiO₂ permite la reducción del manganeso a temperaturas inferiores que el soporte sepiolita (90 frente a 150 °C). El modelo ST muestra un comportamiento similar al de S, lo que indica que la adición posterior de la titanía no tiene efecto sobre las propiedades electrónicas del manganeso. En estas muestras, el estado de oxidación final es 2-3. Sin embargo, cuando se adiciona la sepiolita tras la impregnación del TiO₂ (TS, Cat1) o se mezcla inicialmente con la titanía previa impregnación (Cat2), la temperatura a la que comienza la reducción disminuye, observándose una dominancia del estado de oxidación +2 a las temperaturas finales. Por tanto, la naturaleza del soporte tiene un gran impacto en las propiedades electrónicas, detectándose una mayor reducibilidad de los óxidos de manganeso en presencia de sepiolita.

Los espectros EXAFS permitieron estimar las diferencias relativas en los tamaños de partícula de los óxidos de manganeso, mediante el número de átomos de oxígeno en la primera esfera de coordinación (O1): S > Cat 2 > ST > Cat1 > TS ≈ T. Comparando este orden con el de selectividad a N₂ puede observarse que cuanto menor es el tamaño de partícula mayor es la selectividad a N₂. Esta relación se cumple en todos los casos salvo

en el modelo ST que mostró la peor selectividad a pesar de tener un tamaño de partícula inferior a S y Cat2.

3.4 DRIFTS

Inicialmente, se estudió la adsorción de NO sobre las diferentes muestras, detectándose únicamente la aparición de especies nitrito monodentadas (1340 cm⁻¹) en el modelo T. Al co-adsorber NO y O₂ (Figura 3), se observa la aparición de nuevas bandas asociadas a nitratos puente (1640 cm⁻¹), mono (1550 cm⁻¹) y bidentados (1585 cm⁻¹), además de los nitritos monodentados, en las muestras T, Cat1 y Cat2 y de nitratos en el modelo S. La formación de especies nitrato/nitrito fue mayor en T > Cat1 > Cat2 > S. También se observó la aparición de bandas relativas a grupos hidroxilo como consecuencia de la adsorción de los nitritos/nitratos.

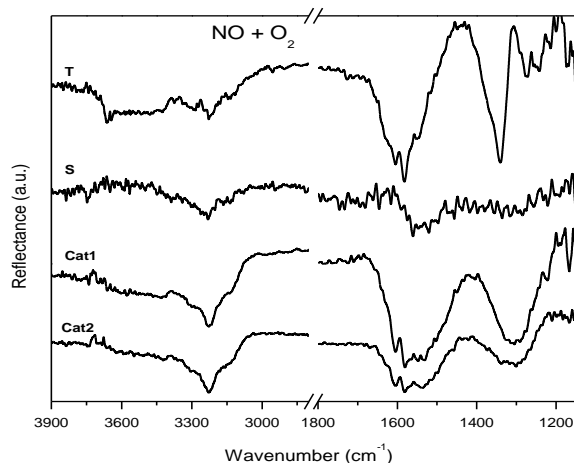


Figura 3. Co-adsorción de NO + O₂ sobre los catalizadores Cat1 y Cat2 y los modelos T y S.

Cuando se adicionó también NH₃ a la alimentación, se detectó un consumo de nitritos monodentados y nitratos puente en el modelo T, es decir, son las especies más reactivas. En el modelo S también se observó consumo de nitratos. Sin embargo, las bandas relativas a especies nitrito/nitrato no disminuyeron prácticamente en los catalizadores Cat1 y Cat2 lo que indica una mayor fortaleza de dichas especies cuando ambos soportes están presentes. En todas las muestras se observó la aparición de una nueva banda relacionada con especies NH₄⁺ adsorbidas sobre centros Brønsted (1690 cm⁻¹), es decir, la adsorción de nitratos y especies NH₄⁺ se da en diferentes centros. El catalizador Cat2 fue el que menor intensidad en esta banda mostró. La posterior eliminación de NO y O₂ no provocó

ningún cambio significativo en los espectros.

La adsorción de NH_3 sobre catalizadores frescos (Figura 4) mostró la presencia de especies NH_4^+ adsorbidas sobre centros Brønsted (bandas a 1720 cm^{-1}). Entre 1580 y 1610 cm^{-1} , se observe una banda relativa a la deformación asimétrica de NH_3 coordinado adsorbido sobre centros ácidos Lewis. El modo simétrico ($\sim 1250\text{ cm}^{-1}$) se observó sobre todo en el modelo S. El catalizador Cat2 fue la muestra con una menor adsorción de NH_3 , lo que está en consonancia con los resultados determinados en la caracterización de la acidez. En todas las muestras puede observarse una banda ancha positiva entre 3760 and 3410 cm^{-1} debido al consumo de grupos hidroxilo tras la interacción con NH_3 . También se observaron bandas relativas a grupos $-\text{NH}$ y nuevos grupos hidroxilo (bandas a $3410\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$). El modelo S mostró también una banda positiva a 1630 cm^{-1} debido al consumo de grupos OH presentes en la superficie o en las láminas octaédricas de sepiolita. Esta banda se observa también en menor medida en las otras muestras. El modelo T mostró también una banda positiva a 1330 cm^{-1} que pueden asociarse a grupos carboxilato.

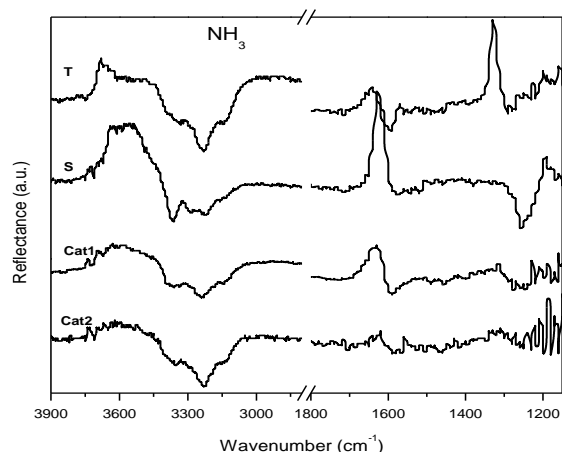


Figura 4. Adsorción de NH_3 sobre los catalizadores Cat1 y Cat2 y los modelos T y S.

La coadsorción de NO y NH_3 y de NO , NH_3 y O_2 no mostró cambios significativos en los espectros. Al eliminar el NH_3 de la corriente, aparecieron las bandas nitrito/nitrato correspondientes, sin poderse dilucidar si el $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ adsorbido se consumió o no debido a la proximidad con las bandas de nitrato/nitrito.

4. Conclusiones

Se ha conseguido sintetizar dos catalizadores conformados empleando sepiolita como aglomerante. El estado de oxidación del óxido de

manganeso fue +4 en todas las muestras salvo en el Cat 1, donde fue mezcla de +4 y +3. El método de síntesis de impregnación a equilibrio fue el más efectivo a la hora de conseguir un catalizador más activo y selectivo a N_2 a baja temperatura. La presencia de sepiolita en el soporte no sólo confiere las propiedades reológicas necesarias para el conformado de los catalizadores, sino que además confiere al catalizador una mayor actividad catalítica a bajas temperaturas, probablemente debido a la mayor reducibilidad del óxido de manganeso. Los resultados de XAS parecen indicar que un menor tamaño de partícula del óxido de manganeso favorece una mayor selectividad a N_2 . Los ensayos DRIFTS mostraron que la presencia de sepiolita disminuye la capacidad de adsorción de nitritos/nitratos pero, sin embargo, aumentan la fortaleza de la interacción. El catalizador Cat2 fue el que menor capacidad de adsorción de nitratos y de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ presentó.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del Ministerio (LTNOx, CTQ2014-57578-R y RIEN20 CTM2017-82335-R) y por la Comunidad de Madrid (AlcCones, S2013/MAE-2985). También se agradece al Profesor A. Martínez-Arias del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) que nos prestase el equipo para realizar los experimentos DRIFTS. Por último, nos gustaría agradecer la ayuda de la Dr. Debora Meira por su ayuda durante los experimentos XAS.

6. Referencias

- [1] *Air quality in Europe — 2016 report*. European Environment Agency, 2016. ISSN 1977-8449
- [2] *Óxidos de Nitrógeno - Efectos en salud y ecosistemas - Calidad y evaluación ambiental*. Ministerio de Agricultura y Pesca, alimentación y Medioambiente (www.mapama.es).
- [3] C. Liu, J.-W. Shi, C. Gao, C. Niu, *Appl. Catal. A* 522 (2016) 54–69
- [4] *Drawing Down N_2O To Protect Climate and the Ozone Layer*. A UNEP Synthesis Report, 2013. ISBN: 978-92-807-3358-7
- [5] J. Due-Hansen, S. B. Rasmussen, E. Mikolajska, M. A. Bañares, P. Ávila, R. Fehrmann, *Appl. Catal. B* 107 (2011) 340-346
- [6] Md. Azhar Uddin K. Shimizu, K. Ishibe, E. Sasaoka, *J. Mol. Catal. A* 309 (2009) 178-183
- [7] P.G. Smirniotis, D.A. Peña, B.S. Uphade, *Angew Chem Int Ed* 40 (2001) 2479-2482

APLICACIÓN DE CATALIZADORES DE Pd SOPORTADO EN ORGANOSÍLICES PERIÓDICAS MESOPOROSAS FUNCIONALIZADAS CON GRUPOS TIOLES EN LA REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO CRUZADO DE SUZUKI

M. I. López^a, D. Esquivel^a, J. Amaro-Gahete^a, D. Cosano^a, R. Klee^a, J. R. Ruiz^a, C. Jiménez-Sanchidrián^a, P. Van Der Voort^b, F. J. Romero-Salguero^{a,*}

^a *Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica IUIQFN, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Córdoba, Spain*

^b *COMOC, Department of Chemistry, Ghent University, Ghent, Belgium*

*E-mail: qo2rosaf@uco.es

Resumen

Este trabajo describe la síntesis de organosílices mesoporosos periódicos (PMOs) funcionalizados con grupos tioles preparadas a partir del precursor 1-tiol-1,2-bis(trietoxisilil)etano, solo o mezclado con 1,2-bis(trietoxisilil)etano. Los grupos tioles incorporados en la estructura fueron eficientes para el atrapamiento de Pd. Los materiales obtenidos fueron completamente caracterizados mediante diferentes técnicas. Los resultados de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno han mostrado que los materiales resultantes tienen una estructura mesoporosa hexagonal bien ordenada con elevadas superficies específicas y distribuciones de tamaño de poro estrechas, mientras que la presencia de grupos tioles y Pd se confirmó mediante espectroscopia Raman y espectroscopia de absorción atómica, respectivamente. Finalmente, estos materiales se han utilizado como catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki entre bromobenceno y ácido fenilborónico y su actividad se ha comparado con la de varias (organo)sílices mesoporosas periódicas con Pd soportado. Para comprobar la naturaleza homogénea/heterogénea de la reacción, se llevaron a cabo diferentes ensayos de heterogeneidad, tales como ensayos de filtración en caliente y experimentos de envenenamiento.

Palabras clave: Organosílices mesoporosos periódicos, organosílices funcionalizadas con grupos tioles, catalizadores de Pd soportado, reacción de acoplamiento de Suzuki.

Abstract

This work describes the synthesis of thiol-functionalized periodic mesoporous organosilicas (PMOs) prepared using the new precursor 1-thiol-1,2-bis(triethoxysilyl)ethane, alone or mixed with 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane. The thiol groups incorporated in the structure were found to be efficient for palladium entrapment. The materials obtained in this way were thoroughly characterized by different techniques. The results of X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and nitrogen adsorption/desorption porosimetry showed that the resultant materials had well-ordered hexagonal mesoporous structures with high surface areas and narrow pore size distributions, while the presence of thiol groups and palladium was confirmed by Raman spectroscopy and atomic absorption spectroscopy (AAS), respectively. Finally, these materials were used as catalysts in the Suzuki cross-coupling reaction of bromobenzene and phenylboronic acid and their activity was compared with that of several palladium-supported periodic mesoporous (organo)silicas. In order to test the homogeneous/heterogeneous nature of the system, different heterogeneity tests, such as hot filtration test and poisoning experiments, were carried out.

Keywords: Periodic mesoporous organosilicas, thiol-functionalized organosilicas, Pd-supported catalysts, Suzuki cross-coupling reaction.

1. Introducción

Las organosílices periódicas mesoporosas (PMOs) son un tipo de organosílices mesoporosas que se preparan a partir de silsesquioxanos puenteados [1,2]. En su estructura se encuentran fragmentos orgánicos e inorgánicos. A diferencia de las organosílices sintetizadas mediante anclaje o co-condensación, los PMOs muestran claras ventajas, como la distribución homogénea y la elevada carga de unidades orgánicas y la ausencia de bloqueo de los poros. Las unidades orgánicas en estos materiales pueden ser de muy diferente naturaleza y complejidad. Incluso los más simples les imparten características interesantes, tales como una mayor hidrofobia y también mayores estabildades mecánicas e hidrotermales en comparación con sus análogos silíceos.

Los grupos funcionales pueden incorporarse en los PMOs bien mediante síntesis directa a partir de precursores apropiados o bien mediante post-funcionalización de puentes reactivos. Habitualmente, solo los precursores puenteados cortos y/o relativamente rígidos pueden dar lugar a estructuras ordenadas con 100% del silsesquioxano. Los precursores puenteados grandes y/o flexibles tienen que ser co-condensados con otros precursores simples, tales como TEOS o bis(trietoxisilil)etano, para obtener materiales periódicos.

Ambas rutas han sido utilizadas para preparar PMOs con S, que son materiales interesantes para la coordinación de metales tanto pesados como nobles. Así, los precursores puenteados bis[3-(trietoxisilil)propil] disulfuro y bis[3-(trietoxisilil)propil] tetrasulfuro se han incorporado en PMOs y se han usado para la adsorción de Hg [3-6]. También, el precursor (3-mercaptopropil)-trietoxisilano se ha empleado con frecuencia para introducir grupos tioles en (organo)sílices. En particular, los materiales con ligandos orgánicos que contienen S pueden estabilizar complejos y nanopartículas de Pd con el fin de preservar su actividad catalítica.

De Jong et al. [7] han informado que catalizadores consistentes en nanopartículas de Pd inmovilizadas en SBA-15 eran más estables para la reacción de Heck cuando este soporte se funcionalizó con grupos tioles anclados en su superficie. Estos mismos autores encontraron que el confinamiento de partículas de Pd en los mesoporos restringía su crecimiento, evitando la formación de partículas de Pd de gran tamaño [8].

En este trabajo, se describe la síntesis de organosílices mesoporosas periódicas

funcionalizadas con tioles utilizando el precursor 1-tiol-1,2-bis(trietoxisilil)etano, solo o mezclado con 1,2-bis(trietoxisilil)etano. Tras la incorporación de Pd, estos materiales, así como (organo)sílices mesoporosas periódicas con Pd soportado, se han ensayado como catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki. El material con el mayor contenido de grupos tioles ha actuado como un excelente complejante de Pd y se ha usado para comprobar la heterogeneidad del proceso.

2. Experimental

El precursor 1-tiol-1,2-bis(trietoxisilil)etano se sintetizó mediante una reacción tiol ácido-eno entre el diastereoisómero *E* del bis(trietoxisilil)-eteno [9] y ácido tioacético en condiciones fotoquímicas [10]. Este precursor, solo o mezclado con bis(trietoxisilil)etano, fue utilizado para obtener los materiales SH-PMO y SH-E-PMO, respectivamente. La síntesis se realizó empleando el surfactante Pluronic P123 como agente director de la estructura.

La adsorción de Pd se realizó mediante un procedimiento similar al descrito por Crudden et al. [11]. Brevemente, 0.51 mmol de acetato de Pd(II) se disolvieron en 75 mL de tetrahidrofurano seco en atmósfera de Ar. A continuación, se añadió la cantidad de material necesaria para tener 1.03 mmol de S. La mezcla se agitó en Ar durante 1 h a temperatura ambiente. Finalmente, el sólido se filtró y secó a vacío a 120 °C.

Los materiales obtenidos se han caracterizado mediante diferentes técnicas. La difracción de rayos X se realizó en un equipo BrukerD8 Discover A25 usando la radiación Cu K α . La microscopía electrónica de transmisión se realizó en un equipo de alta resolución JEOL JEM 1400. Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ se determinaron en un analizador Micromeritics ASAP 2010 a -196 °C. La superficie específica de cada material se determinó usando el método BET en el intervalo de presiones relativas (P/P₀) entre 0.05–0.30. Antes de realizar las medidas, las muestras se desgasificaron a 120 °C durante 24 h. La espectroscopia infrarroja se llevó a cabo en un espectrómetro Thermo Nicolet 6700 FT-IR. Los espectros Raman se adquirieron en un microscopio inVia Raman de Renishaw utilizando un láser verde (532 nm) y una red de 1800 líneas/mm. La composición elemental se obtuvo en un analizador Thermo Flash 2000 usando V₂O₅ como catalizador. La espectroscopia de absorción atómica se registró en un Varian SpectraAA 220FS. Los espectros de XPS se registraron con un SPECS Phoibos HAS 3500 150 MCD. La

presión residual en la cámara de análisis fue de $5 \cdot 10^{-9}$ Pa.

La actividad catalítica se estudió en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki entre bromobenceno y ácido fenilborónico [12]. Antes de la reacción, el catalizador (2.5% mol Pd²⁺) fue tratado a 120 °C durante una noche. A continuación, se añadió a una mezcla de bromobenceno (0.5 mmol), ácido fenilborónico (0.75 mmol), K₂CO₃ (1.0 mmol), dodecano (0.5 mmol) y EtOH (5.0 mL), que se agitó a 80 °C. El análisis de los productos se llevó a cabo mediante cromatografía de gases en una columna capilar VF-5ms 30 m x 0.25 mm ID.

3. Resultados y discusión

Los difractogramas de rayos X de las muestras sintetizadas (Figura 1), tanto antes como después de incorporar Pd, exhibieron un pico intenso (100) a bajo ángulo y dos picos (110) y (200) a mayores ángulos, que indican la formación de mesoestructuras hexagonales 2D. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión confirmaron la estructura mesoporosa de estos materiales (Figura 2).

Ambos materiales, SH-PMO y SH-E-PMO, experimentaron una importante reducción de área superficial, volumen y tamaño de poro tras la adsorción de Pd (Tabla 1).

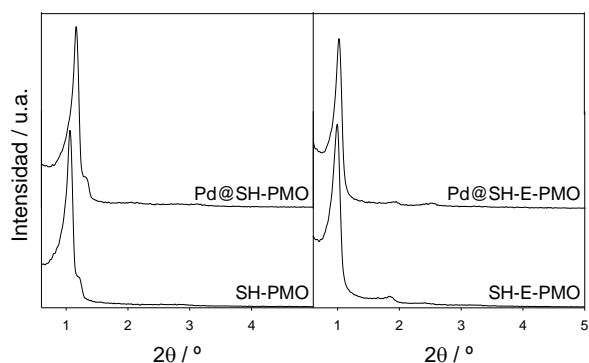


Figura 1. Difractogramas de rayos X de los materiales sintetizados.

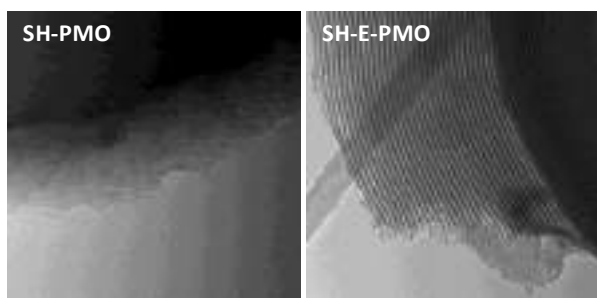


Figura 2. Imágenes TEM representativas de los materiales sintetizados SH-PMO y SH-E-PMO.

El análisis elemental de las muestras reveló un porcentaje en peso de S del 12.0 y 5.7% para los materiales Pd@SH-PMO y Pd@SH-E-PMO, respectivamente.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los PMOs, antes y después de la incorporación de Pd.

| Material | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _{poro} (cm ³ g ⁻¹) | D _{poro} (Å) |
|-------------|---|---|--------------------------|
| SH-PMO | 448 | 0.49 | 45 |
| Pd@SH-PMO | 202 | 0.22 | 36 |
| SH-E-PMO | 637 | 0.61 | 66 |
| Pd@SH-E-PMO | 269 | 0.31 | 58 |

La presencia de los puentes orgánicos en la estructura se demostró mediante DRIFT. Las bandas a 1276, 1411, 2900 y 2978 cm⁻¹ corresponderían a vibraciones C-H de los puentes etileno [13]. Además, una pequeña señal alrededor de 2560 cm⁻¹ se asignó a vibraciones de tensión S-H en los materiales SH-PMO y SH-E-PMO. La presencia de grupos S-H se confirmó claramente mediante espectroscopia Raman (Figura 3). Así, la banda a 2570 cm⁻¹ se asignó a vibraciones de tensión S-H. Adicionalmente, la banda a 520 cm⁻¹ se correspondería a vibraciones S-S, lo que indica que el azufre se encuentra presente en forma tanto de grupos tioles como de grupos disulfuro [10]. Los últimos se forman por oxidación de dos grupos tioles. Esta técnica también permitió detectar la existencia de enlaces Pd-S en los materiales Pd@SH-PMO y Pd@SH-E-PMO.

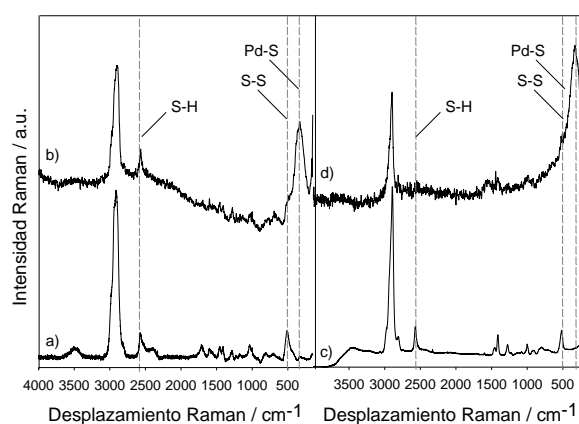


Figura 3. Espectros Raman de los materiales SH-PMO (a), Pd@SH-PMO (b), SH-E-PMO (c) y Pd@SH-E-PMO (d).

Asimismo, mediante XPS se pudo confirmar la presencia de Pd en los materiales sintetizados. En los espectros XPS de dichos materiales se observa

claramente la presencia de dos picos a una energía de enlace de 339 y 343 eV, aproximadamente, los cuales corresponden al Pd 3d.

Los materiales sintetizados se emplearon como catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki entre bromobenceno y ácido fenilborónico. En la Tabla 2 se compara su actividad con la de varios PMOs no funcionalizados impregnados con Pd al 1% [14].

Tabla 2. Actividad de varios PMOs con Pd soportado en el acoplamiento cruzado de Suzuki.

| Material | Pd (%peso) | Conversión (%), t = 5 h |
|------------------------|------------|-------------------------|
| Pd@SH-PMO | 5.3 | 0 |
| Pd@SH-E-PMO | 2.3 | 41.5 |
| Pd@PMS ^a | 1.0 | 45.3 |
| Pd@E-PMO ^b | 1.0 | 53.8 |
| Pd@Ph-PMO ^c | 1.0 | 84.8 |

^a Sílice mesoporosa periódica; organosílices mesoporosas periódicas: ^b etanosílice y ^c bencenosílice

El material Pd@SH-E-PMO es activo en la reacción, al contrario que el sólido Pd@SH-PMO. No obstante, el material Pd@Ph-PMO fue el más activo.

Los ensayos de filtración en caliente revelaron que tras la filtración la reacción se detuvo (Figura 4). Aunque este hecho suele interpretarse como una prueba de heterogeneidad, este no es el caso para reacciones catalizadas por Pd [15]. Esto puede deberse a varias razones tales como la redistribución de partículas de Pd, desactivación de especies metálicas activas [16] e incluso la eliminación de reactantes poco solubles, como los ácidos borónicos [17]. Esto último se descartó adicionando nuevos reactantes en el medio de reacción y confirmando la ausencia de actividad catalítica.

Dada su nula actividad con Pd soportado, el material SH-PMO se ha utilizado en ensayos de envenenamiento con otros catalizadores activos. Uno de estos ensayos se muestra en la Figura 5. Este material se mezcló con el catalizador al comienzo de la reacción. La velocidad de reacción y la conversión se redujeron de forma importante para el material Pd@Ph-PMO. Para comprobar la influencia de la funcionalización, se sustituyó el material SH-PMO por un material E-PMO, con puentes etileno, que también se mezcló al inicio con el catalizador (Figura 6). En este caso, aunque la velocidad de reacción se redujo con respecto a

la reacción sin material E-PMO, la conversión a bifenilo a las 24 h fue prácticamente la misma.

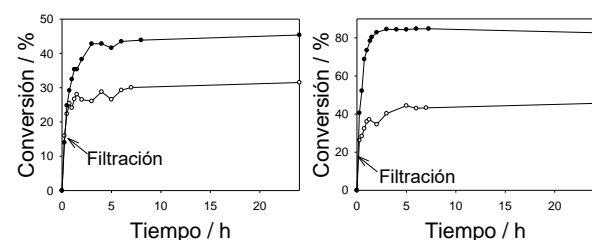


Figura 4. Resultados de los ensayos de filtración en caliente para los materiales Pd@SH-E-PMO (izquierda) y Pd@Ph-PMO (derecha) en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki entre bromobenceno y ácido fenilborónico. La filtración en caliente se llevó a cabo a los 15 min en el primer caso y a los 5 min en el segundo.

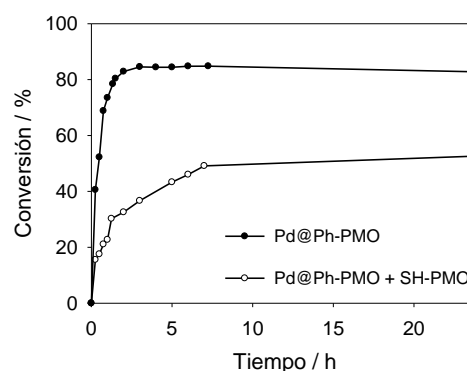


Figura 5. Ensayo de envenenamiento del catalizador Pd@Ph-PMO con el material SH-PMO en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki entre bromobenceno y ácido fenilborónico.

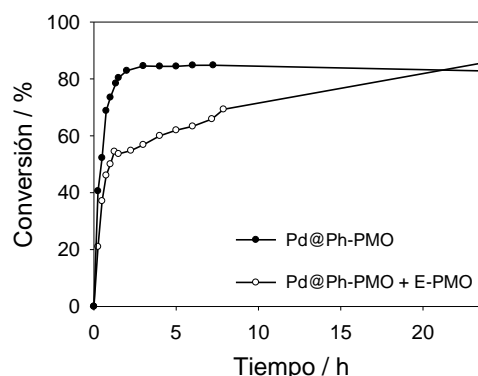


Figura 6. Ensayo de envenenamiento del catalizador Pd@Ph-PMO con el material E-PMO en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki entre bromobenceno y ácido fenilborónico.

Estos y otros experimentos podrían explicarse mediante el mecanismo “liberación-captura” (Figura 7), en el que las especies de Pd, ya sea Pd²⁺ o nanopartículas de Pd⁰, se solubilizan,

catalizando así la reacción de acoplamiento de Suzuki. Posteriormente, estas especies se depositan de nuevo en la organosílice.

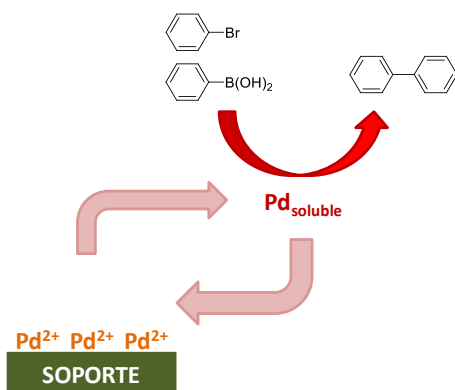


Figura 7. Representación esquemática del mecanismo “liberación-captura” propuesto para la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki catalizada por paladio.

Por tanto, para que un material sea activo como catalizador, el soporte debe permitir el intercambio de especies de Pd con la disolución. Esto ocurre en el caso de materiales como Pd@SH-E-PMO y Pd@Ph-PMO, entre otros. Este no es el caso para el material Pd@SH-PMO, donde las especies de Pd están tan bien coordinadas al soporte que no pueden escapar a la disolución. Las relaciones S/Pd en los materiales Pd@SH-PMO y Pd@SH-E-PMO son similares, alrededor de 8, por lo que la diferencia en sus actividades catalíticas podría deberse a la diferente densidad de grupos funcionales con S en la superficie de ambos materiales. Así, mientras que el material Pd@SH-E-PMO tiene alrededor de 4 átomos de S/nm², el sólido Pd@SH-PMO tiene 11 átomos de S/nm², lo que podría justificar su diferente comportamiento.

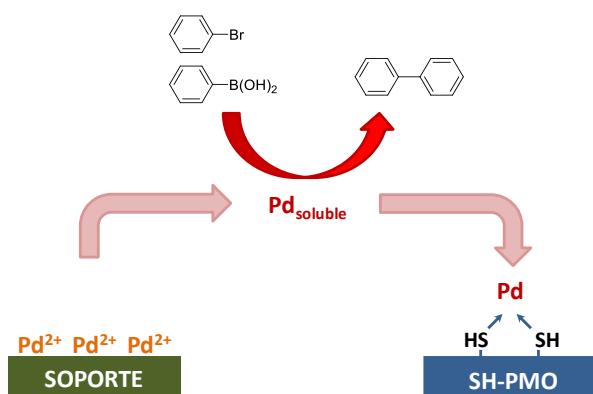


Figura 8. Representación esquemática del mecanismo “liberación-captura” propuesto para la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki catalizada por paladio cuando el material SH-PMO se añade a la mezcla de reacción, actuando como “secuestrador” de paladio.

Al añadir un segundo soporte a la mezcla de reacción, la velocidad disminuye porque el Pd tiene más superficie sobre la que depositarse, si bien la conversión final permanece al mismo nivel. Sin embargo, la organosílice SH-PMO es tan eficiente atrapando las especies de Pd que al añadirla al medio de reacción evita que la reacción siga progresando (Figura 8).

4. Conclusiones

Se han sintetizado materiales híbridos orgánico-inorgánicos de la familia de las organosílices mesoporosas periódicas dotados de un alto contenido de S. Estos materiales han mostrado una alta capacidad para adsorber Pd. Los sólidos resultantes se han ensayado en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki y su actividad se ha comparado con la de varias (organo)sílices mesoporosas periódicas impregnadas con Pd.

El material con mayor contenido de S es completamente inactivo en la reacción y, además, puede usarse como veneno para reducir la actividad de los catalizadores, apoyando por tanto un mecanismo de tipo “liberación-captura” para esta reacción.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero de la Fundación Ramón Areces, la Junta de Andalucía (grupo FQM-346), el Ministerio de Economía y Competitividad de España (Proyecto MAT2013-44463-R) y los Fondos Feder.

6. Referencias

- [1] P. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 3216.
- [2] P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero, *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 3913.
- [3] B. E. Grabicka, M. Jaroniec, *Microporous Mesoporous Materials*, 119 (2009) 144.
- [4] N. Hao, L. Han, Y. X. Yang, H. T. Wang, P. A. Webley, D. Y. Zhao, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 5334.
- [5] O. Kwon, S. Park, G. Seo, *Chemical Communications*, 40 (2007) 4113.
- [6] M. M. Teng, H. T. Wang, F. T. Li, B. R. Zhang, *Journal of Colloid and Interface Science*, 355 (2011) 23.

- [7] R. L. Oliveira, J. B. F. Hooijmans, P. E. de Jongh, R. J. M. Klein Gebbink, K. P. de Jong, *ChemCatChem*, 6 (2014) 3223.
- [8] R. L. Oliveira, W. He, R. J. M. Klein Gebbink, K. P. de Jong, *Catalysis Science and Technology*, 5 (2015) 1919.
- [9] C. Vercaemst, M. Ide, B. Allaert, N. Ledoux, F. Verpoort, P. Van Der Voort, *Chemical Communications*, 22 (2007) 2261.
- [10] D. Esquivel, O. van den Berg, F. J. Romero-Salguero, F. Du Prez, P. Van Der Voort, *Chemical Communications*, 49 (2013) 2344.
- [11] J. D. Webb, S. MacQuarrie, K. McEleney, C. M. Crudden, *Journal of Catalysis*, 252 (2007) 97.
- [12] X. Le, Z. Dong, Z. Jin, Q. Wang, J. Ma, *Catalysis Communications*, 53 (2014) 47.
- [13] D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero, *Materials Letters*, 65 (2011) 1460.
- [14] J. A. Corral, M. I. López, D. Esquivel, M. Mora, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero, *Materials*, 6 (2013) 1554.
- [15] J.M. Richardson, C.W. Jones, *Journal of Catalysis*, 251 (2007) 80.
- [16] N.T. Phan, M. Van Der Sluys, C.W. Jones, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 348 (2006) 609.
- [17] J.D. Webb, S. MacQuarrie, K. McEleney, C.M. Crudden, *Journal of Catalysis*, 252 (2007) 97.

**AUTOCONDENSACIÓN DE ACETONA EN PRESENCIA DE H₂ SOBRE TiO₂ Y Pt/TiO₂:
ACTIVIDAD, ESTABILIDAD, Y SELECTIVIDAD HACIA CETONAS SATURADAS****Salvador Ordóñez*, Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz***Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, Oviedo, España***E-mail: sordonez@uniovi.es***Resumen**

En el presente trabajo se lleva a cabo un análisis del efecto de la presencia de Pt sobre TiO₂ anatasa (1.5 % en peso) y de hidrógeno en el medio de reacción en la autocondensación de acetona en fase gaseosa (573 K). El objetivo es obtener un catalizador que presente una buena actividad hacia la formación de cetonas saturadas: metil-isobutil-cetona (MIBK) y diisobutil-cetona (DIBK), mostrando al mismo tiempo una buena estabilidad. Las condiciones óptimas de actividad del material bifuncional (Pt/TiO₂) se determinaron mediante análisis previos a diferentes tiempos de residencia. La presencia de hidrógeno parece tener un efecto estabilizante, reduciendo la desactivación del TiO₂ masivo, aun no teniendo éste la capacidad de activar la molécula de hidrógeno. Estos resultados son congruentes con una adsorción competitiva entre el hidrógeno molecular y los productos de reacción. El Pt/TiO₂, en ausencia de hidrógeno, sigue un comportamiento parecido al TiO₂. Sin embargo, cuando se alimenta hidrógeno, su actividad aumenta de un 10 a más de un 45 %, mostrando una selectividad conjunta a MIBK+DIBK superior al 96 % (68 % MIBK).

Palabras clave: aldolización, catalizador bifuncional, hidrogenación, valorización de biomasa**Abstract**

In the present work, an analysis of the effect of Pt presence on anatase TiO₂ (1.5 wt.%) and hydrogen in the reaction medium on the acetone gas phase self-condensation (573 K) is carried out. The aim is to propose a catalyst showing good activity towards saturated ketones formation: methyl-isobutyl-ketone (MIBK) and diisobutyl-ketone (DIBK), exhibiting at the same time good stability. The optimum working conditions with the bifunctional catalyst (Pt/TiO₂) were selected by changing the residence time while working with the parent TiO₂. The hydrogen presence has a positive effect in the TiO₂ stability, due to a competitive adsorption between hydrogen molecules and products. This effect is clearly observed despite not owning the ability of activating the hydrogen molecule. Pt/TiO₂ follows the same trend as parent TiO₂ in absence of hydrogen. However, when hydrogen is supplied, its activity increases from 10 to more than 45 %, showing MIBK+DIBK global selectivity higher than 96 % (68 % MIBK).

Keywords: aldolization, bifunctional catalyst, hydrogenation, biomass valorization

1. Introducción

La valorización de la acetona ha sido objeto de estudio recurrente en las últimas décadas. Sin embargo, el desarrollo de catalizadores selectivos y estables sigue siendo aún un desafío. La acetona es uno de los compuestos químicos base más utilizados actualmente a nivel mundial. Su valorización en productos de mayor complejidad química, si bien potencialmente es posible, está altamente condicionada por la viabilidad de los procesos, más económicos a partir de otros precursores. Este hecho se contradice con la elevada disponibilidad de la materia prima, obtenida en grandes cantidades como subproducto en la síntesis del fenol por oxidación del cumeno. De este modo, la acetona tiene un coste inferior a otros precursores químicos, haciendo que su valorización sea muy interesante desde el punto de vista económico. Esta situación es, si cabe, más relevante en el contexto de las biorrefinerías. La acetona puede obtenerse también a partir de biomasa, mediante procesos de fermentación (p.e., fermentación ABE). Es, por tanto, una de las pocas moléculas plataforma que se obtiene tanto por vía petroquímica como mediante procesos verdes. Su valorización, por tanto, se englobaría dentro de los esfuerzos por reducir el impacto ambiental del uso de recursos fósiles [1].

En general, la valorización de la acetona requiere una primera etapa de aumento de la longitud de la cadena carbonosa, normalmente mediante condensación aldólica. Mediante la autocondensación de acetona se pueden obtener diferentes productos de interés industrial, como el óxido de mesitilo y las isoforonas (disolventes) [2]. Por otro lado, si se combinan las reacciones de condensación aldólica con hidrogenaciones, se pueden producir muchos más compuestos, entre los que destacan (como valiosos disolventes en numerosas aplicaciones) la metil-isobutil-cetona (MIBK) y la diisobutil-cetona (DIBK).

De entre los numerosos y diferentes catalizadores heterogéneos que se han estudiado para las reacciones de condensación aldólica, destacan los óxidos mixtos; materiales de sencilla preparación y elevada actividad catalítica en esta reacción [3]. Si, además de condensar, se quiere hidrogenar, es necesario llevar a cabo la reacción en presencia de una fuente de hidrogeno (generalmente hidrógeno molecular), utilizando un catalizador bifuncional. Es decir, un material que disponga de centros activos que permitan activar ese hidrógeno (generalmente un metal precioso o de transición) aparte de la componente que promueva las etapas de condensación.

En este trabajo, se emplea un catalizador bifuncional de Pt/TiO₂ (1.5 % de Pt en peso) en la condensación de acetona en fase gaseosa con el objetivo de crear un material altamente selectivo hacia las cetonas saturadas (MIBK y DIBK). Los resultados obtenidos se comparan con los alcanzados únicamente con el soporte de TiO₂. Asimismo, se lleva a cabo la reacción en ausencia y presencia de hidrógeno. De este modo, se realiza un análisis completo del efecto de la presencia de Pt sobre el TiO₂ y del hidrógeno sobre la actividad, estabilidad, y selectividad del material en la reacción.

2. Experimental

El TiO₂ (> 96 % TiO₂ anatasa, Alfa Aesar) empleado como soporte se sometió a un pretratamiento térmico en flujo de aire (50 NmL·g⁻¹) desde temperatura ambiente hasta 723 K con rampa de temperatura de 10 K·min⁻¹ manteniendo la temperatura final durante 3 h. Posteriormente, el precursor del catalizador de 1.5 % en peso de Pt sobre TiO₂ se preparó mediante impregnación incipiente utilizando una disolución de Pt (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, Aldrich). Seguidamente, el material se volvió a someter a un tratamiento térmico, bajo el mismo procedimiento empleado con el TiO₂.

Muestras de TiO₂ de diferentes cantidades, con un incremento progresivo del 25 % en masa (64, 80, 100, 125, 156, y 195 mg), se introdujeron en cada uno de los experimentos en un reactor de cuarzo en forma de U de 4 mm de diámetro. El reactor se ubicó en el interior de un horno eléctrico que permite controlar la temperatura mediante un termopar colocado cerca del lecho del catalizador. Previo a cada análisis, la muestra de TiO₂ se pretrató *in situ* a 623 K durante 2 horas en flujo de He (20 NmL·min⁻¹). Pasado ese tiempo, la temperatura se regula a 573 K, temperatura de reacción en todos los casos. La acetona (1.0 mL·h⁻¹) se inyectó con una bomba de jeringa sobre una corriente de 20 NmL·min⁻¹ He puro o 20 % en volumen H₂/He en el caso de los experimentos en presencia de H₂. Cuando se trabajó con el catalizador de Pt/TiO₂ (100 mg), la muestra, una vez introducida en el reactor, se pretrató durante 2 horas en flujo de 20 % en volumen H₂/He (20 NmL·min⁻¹). Todas las líneas de gases se calefataron a 523 K para asegurarse de que no se produjese condensación de los productos pesados de la reacción. La corriente gaseosa a la salida del reactor se analizó on-line mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) en un HP

3. Resultados y discusión

Los primeros experimentos se realizaron con el óxido de titanio masivo, estudiando la influencia del tiempo espacial en la actividad del mismo. Estos resultados serán tomados como punto de partida para los expuestos posteriormente con el material bifuncional. Cabe destacar que, en ninguno de los casos se identificó, entre los productos de reacción, el diacetón alcohol, formado a partir de la acetona en la etapa de aldolización. De esta forma se confirma que la subsiguiente reacción de deshidratación es una etapa rápida en las condiciones de trabajo, observándose directamente el óxido de mesitilo y óxido de isomesitilo.

La Figura 1 muestra los principales resultados de este estudio, representando los valores calculados para tiempo cero por extrapolación de los resultados obtenidos a partir de las secuencias de análisis con el tiempo de reacción. Para facilitar la comprensión, la distribución de productos se presenta agrupada por familias, agrupando los compuestos de seis (C6: óxido de mesitilo, y óxido de isomesitilo) y nueve (C9: foronas, isoforonas, y mesitileno) átomos de carbono en dos series de datos. No se detectó ningún compuesto secundario, obteniendo balances al carbono de, aproximadamente, 100 % en todos los casos. Consecuentemente, la distribución de selectividades a C6 y C9 son complementarias.

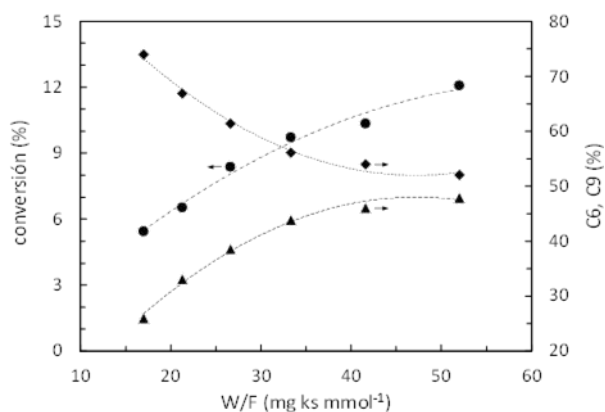


Figura 1. Evolución de la conversión (●) y selectividades hacia C6 (◆) y C9 (▲) en la condensación de acetona en fase gaseosa en ausencia de H₂ a 573 K sobre TiO₂ en función del tiempo espacial.

Tal y como cabría esperar, a medida que aumenta la masa de catalizador y, por tanto, el tiempo de residencia, las conversiones de acetona obtenidas son superiores, al igual que las selectividades a los compuestos de doble condensación (C9). En concreto, la conversión pasa de 5.5 a 12.1 % (aumento del 120 %) cuando se compara entre la menor y mayor masa de catalizador empleadas (64 y 195 mg). Sin embargo, se puede apreciar como a partir del tercer punto de conversión ($W/F = 26.6 \text{ mg} \cdot \text{ks} \cdot \text{mmol}^{-1}$; 100 mg), la tendencia de la evolución comienza a no ser lineal, indicando que el mismo aumento de masa no conlleva a un incremento proporcional de la conversión. En efecto, para la masa de 100 mg se produce el mayor aumento de conversión relativo al incremento de masa de catalizador (1.2). En cuanto a la selectividad hacia C9, se produce un aumento del 85 % (26.1 y 48.0 % con 64 y 195 mg, respectivamente). Al igual que en el caso de la conversión, a medida que se aumenta la masa por encima de los 100 mg, se obtienen cambios no muy significativos (aumento del 9.3 % de la selectividad a C9 cuando se pasa de 125 a 195 mg).

Este cambio en las tendencias motiva la elección de 100 mg (relación W/F de $26.6 \text{ mg} \cdot \text{ks} \cdot \text{mmol}^{-1}$) como punto de partida para los posteriores análisis introduciendo fase metálica. Esta elección está reforzada, además, por el mayor valor añadido del aducto obtenido tras la hidrogenación del óxido de mesitilo (MIBK) en comparación con el correspondiente de hidrogenación de C9 (DIBK).

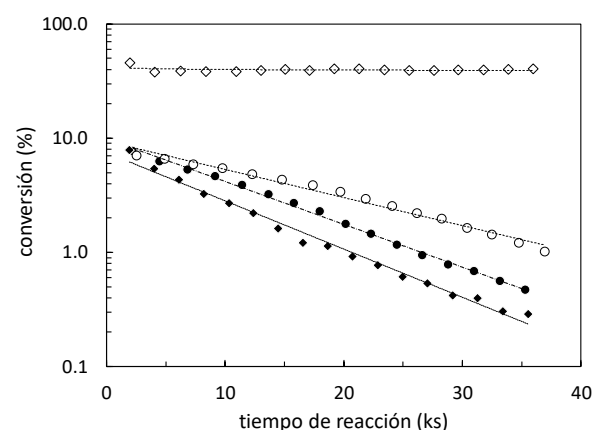


Figura 2. Evolución de la conversión con el tiempo de reacción en la condensación de acetona en fase gaseosa a 573 K sobre TiO₂ (círculos) y Pt/TiO₂ (rombos). Símbolos negros se corresponden con condiciones inertes; símbolos blancos, condiciones reductoras.

Una vez determinadas las condiciones experimentales, se abordó el estudio de la influencia de la introducción de una fase metálica en los resultados anteriores, considerando tanto condiciones reductoras como inertes. La evolución de la conversión con el tiempo, bajo las diferentes condiciones estudiadas, se muestra en la Figura 2. Comparando el comportamiento del TiO_2 , se concluye que el hidrógeno no influye en la actividad inicial del material (misma conversión a tiempos cortos) pero sí tiene un claro efecto en la estabilidad, reduciéndose la pérdida de actividad en más de un 58 % (comparación entre la pérdida observada con y sin hidrógeno). Esta mejora de la estabilidad del TiO_2 cuando se trabaja con alimentación de hidrógeno, también se observa en las selectividades hacia C6 y C9 (Figura 3 y 4).

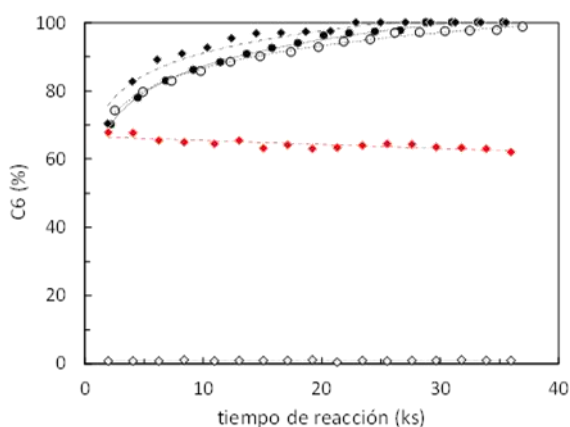


Figura 3. Evolución de la selectividad hacia C6 utilizando TiO_2 como catalizador (círculos) o Pt/TiO_2 (rombos). Resultados en atmósfera inerte (blancos) o reductora (negros). Se destaca en rojo la evolución individual del MIBK (C6 hidrogenado) en condiciones reductoras utilizando Pt/TiO_2 .

En general, a medida que se produce la desactivación de los centros activos del catalizador con el tiempo de reacción como consecuencia de la adsorción de oligómeros (formados por continuas reacciones de condensación aldólica), la selectividad hacia los productos de cadena de carbono más larga (C9 en este caso) disminuye. Sin embargo, debido a la mejora de la estabilidad del material en presencia de hidrógeno, la disminución de la selectividad hacia C9 con el tiempo es menos pronunciada. Así, antes de los 30 ks de tiempo de reacción, se llega a selectividad cero hacia C9 cuando se trabaja en ausencia de hidrógeno. Por el contrario,

con alimentación de hidrógeno, la selectividad a C9 llega a un valor mínimo de 1.2 %.

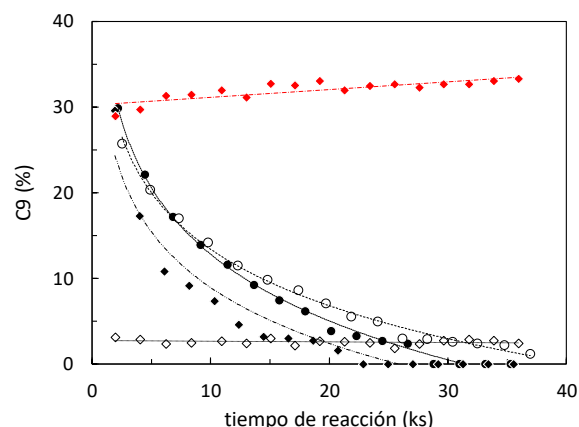


Figura 4. Evolución de la selectividad hacia C9 utilizando TiO_2 como catalizador (círculos) o Pt/TiO_2 (rombos). Resultados en atmósfera inerte (blancos) o reductora (negros). Se destaca en rojo la evolución individual del DIBK (C9 hidrogenado) en condiciones reductoras utilizando Pt/TiO_2 .

Teniendo en cuenta que el TiO_2 no es capaz de activar la molécula de hidrógeno (no se observan productos de hidrogenación: MIBK, DIBK), se establece la hipótesis de que el hidrógeno molecular se adsorbe de forma competitiva a la acetona sobre centros activos específicos. En concreto, se sugiere que los centros en los que se adsorbe el hidrógeno molecular son los de carácter ácido, ya que son éstos los que estabilizan los intermedios de reacción de la etapa de aldolización (etapa que parece dificultarse). Asimismo, esta hipótesis estaría apoyada por trabajos previos en los que se observaron dos hechos relacionados: (i) óxidos similares eran capaces de equilibrar $\text{H}_2\text{-D}_2$ por intervención de centros activos ácidos (OH superficiales) [4]; (ii) materiales de carácter ácido (zeolitas) también pueden catalizar la condensación de acetona [5].

Respecto a los resultados con el catalizador Pt/TiO_2 , si la reacción se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno, se observa un comportamiento similar al del material original, partiendo de conversiones similares en los primeros momentos de reacción y alcanzando una desactivación más acusada. El cambio en el comportamiento en reacción se justifica en función de las modificaciones sufridas por la superficie original del TiO_2 al introducir el platino sobre la misma, tanto en lo referido a propiedades morfológicas como a la concentración y distribución de centros activos (disminución considerable de los mismos).

Es coherente por tanto que, al disminuir la capacidad de llevar a cabo la condensación aldólica, la selectividad hacia C9 sea siempre menor que la lograda con el TiO₂. Esto hace que se lleguen a alcanzar valores cero de selectividades hacia C9 antes de los 25 ks de tiempo de reacción.

Bajo condiciones reductoras, el catalizador de Pt/TiO₂ tiene un comportamiento completamente diferente al observado en ausencia de hidrógeno. Mientras que las conversiones se encuentran alrededor del 10 % con el TiO₂ (independientemente del tipo de atmósfera) y con el Pt/TiO₂ en ausencia de hidrógeno, la conversión lograda a tiempos iniciales con el Pt/TiO₂ cuando se alimenta hidrógeno es cercana al 46 %. Además, la distribución de productos de reacción es totalmente diferente. Tal y como se observa en las dos figuras referidas a la evolución de las selectividades, la mayoría de lo que se produce en la reacción es una mezcla de MIBK (67.8 %) y DIBK (28.9 %), alcanzando una selectividad en su conjunto (MIBK+DIBK) superior al 96 %. Estos resultados logrados son superiores, por ejemplo, a los ya publicados utilizando Pd soportados sobre óxidos mixtos de Zn-Cr [6]. Se puede apreciar como la hidrogenación de los compuestos C6 insaturados (óxido de mesitilo e isomesitilo) se lleva a cabo prácticamente en su totalidad (selectividad hacia C6 menores del 1.1 %). No obstante, la hidrogenación de compuestos C9 es más difícil de conseguir, observándose aún selectividades a C9 (familia de condensados de 9 carbonos) de alrededor del 3 %, debidas principalmente a mesitileno y foronas. La formación de isoforonas, el principal componente del conjunto de C9, se ve inhibida por la presencia de hidrógeno cuando se usa el material bifuncional.

Además de los compuestos mencionados anteriormente, cuando se trabaja con Pt/TiO₂ en presencia de hidrógeno, se observan pequeñas cantidades de metil-isobutil-carbinol (MIBC; producto de hidrogenación del MIBK), 2-propanol (producido por hidrogenación de acetona), ácido acético (formado por escisión β del óxido de mesitilo), y isobutano (escisión β del óxido de mesitilo a isobuteno, y posterior hidrogenación). Es de destacar también, además del gran aumento de actividad y de la alta selectividad a cetonas saturadas, la estabilidad mostrada por el Pt/TiO₂ en condiciones reductoras. La conversión se mantiene constante durante todo el tiempo de reacción y las diferencias en las selectividades de MIBK y DIBK son mínimas (menores del 8 %).

4. Conclusiones

La adición de Pt sobre la superficie del TiO₂ proporciona un material con unos resultados prometedores para la valorización de acetona hacia cetonas saturadas (MIBK, DIBK). Con este catalizador bifuncional, y utilizando H₂ molecular, se aumenta tanto la actividad como la selectividad, (conv. > 45 %; MIBK+DIBK > 96 %). Además, se confirmó que la presencia de hidrógeno mejora la estabilidad del TiO₂, estableciéndose como hipótesis la adsorción competitiva de hidrógeno molecular sobre los centros activos ácidos como causa de esta mejoría. Todo ello conlleva que la conversión y las selectividades hacia MIBK y DIBK se mantengan en valores estables después de más de 35 ks de tiempo de reacción.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España (CTQ2014-52956-C3-1-R). Jorge Quesada agradece al Gobierno del Principado de Asturias por su beca predoctoral (PA-14-PF-BP14-105).

6. Referencias

- [1] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Applied Catalysis B*, 142-143 (2013) 387.
- [2] J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, S. Bennici, A. Auroux, S. Ordóñez, *Journal of Catalysis*, 329 (2015) 1.
- [3] Z. D. Young, S. Hanspal, R. J. Davis, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 3193.
- [4] J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguía, M. J. L. Ginés, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, 190 (2000) 261.
- [5] S. Herrmann, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, 346 (2017) 134
- [6] F. Al-Wadaani, E. F. Kzhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Journal of Catalysis*, 257 (2008) 199.

METODOLOGIAS SUSTENTÁVEIS PARA O DESENVOLVIMENTO DE REAÇÕES CATALÍTICAS SEQUENCIAIS DE AMINOCARBONILAÇÃO/HIDROFORMILAÇÃO

Liliana Damas*, Rui M. B. Carrilho, Marta Pineiro, Mariette Pereira

Centro de Química de Coimbra, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade de Coimbra, Rua Larga, 3004-535 Coimbra, Portugal

**E-mail: liliana.damas@hotmail.com*

Resumo

As reações de carbonilação são consideradas uma ferramenta fundamental em síntese e têm sido amplamente aplicadas na preparação *one-pot* de uma ampla gama de compostos. Neste trabalho apresentam-se os nossos resultados recentes da aplicação da reação de aminocarbonilação de haletos de arilo catalisada por paládio em ambiente micro-ondas como uma estratégia eficiente para a síntese de carboxamidas e ceto-carboxamidas num reduzido tempo de reação. As condições de reação e o sistema catalítico foram otimizados de forma a modular a seletividade da reação. Foi ainda estudada a reação de hidroformilação de alil-carboxamidas catalisada por ródio que permitiu a obtenção dos respetivos aldeídos com bons rendimentos. Por fim, foi ainda estudado um processo sequencial de aminocarbonilação/hidroformilação para obtenção de carboxamidas funcionalizadas com aldeídos a partir de haletos de arilo.

Palavras chave: micro-ondas, carbonilação, paládio, carboxamidas.

Abstract

Carbonylation reactions have become a valuable tool for organic synthesis and have been extensively applied in the one-pot preparation of a wide range of chemical compounds. Herein we report our recent results regarding the Pd-catalyzed aminocarbonylation of aryl halides under microwave irradiation as an effective strategy to synthesize carboxamides and keto-carboxamides in shorter reaction times. The reaction conditions and catalytic system were optimized to modulate the selectivity towards carboxamides and keto-carboxamides. The hydroformylation of allyl-carboxamide also reported proceeded successfully, affording the corresponding aldehydes in good yields. A new sequential approach of aminocarbonylation/hydroformylation was studied to obtain carboxamides with aldehydes moieties starting from aryl-halides.

Keywords: microwave irradiation, carbonylation, palladium, carboxamides.

1. Introdução

De entre as várias reações catalíticas utilizadas no desenvolvimento de processos mais sustentáveis, as reações de carbonilação envolvendo gás de síntese (*syngas*) ou monóxido de carbono (CO) que permitem a obtenção de produtos de valor acrescentado partindo de substratos mais acessíveis têm particular interesse a nível académico e industrial. [1,2] Estas têm sido amplamente utilizadas para a síntese de aldeídos, ésteres, amidas e compostos heterocíclicos. [2]

De entre os processos de síntese sustentáveis, a síntese assistida por micro-ondas tem sido alvo de inúmeros estudos dadas as suas vantagens não só em termos de consumo energético, mas também, e em especial, devido à redução dos tempos de reação, ao aumento considerável de rendimento e seletividade observados em várias reações e à possibilidade de realizar reações na ausência de solvente, promovendo uma diminuição dos custos e resíduos gerados nas mesmas. [3] A aplicação da radiação micro-ondas a vários processos catalíticos que utilizam CO como reagente tem sido descrita na literatura, e recentemente têm sido avaliadas outras alternativas à utilização de CO gasoso, em particular a utilização de complexos metálicos carbonílicos, tais como o $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ou $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. [3]

Neste trabalho apresentam-se os resultados do estudo da reação de aminocarbonilação de haletos de arilo em ambiente micro-ondas, utilizando uma fonte alternativa de CO, e os resultados do estudo da reação de hidroformilação de alil-carboxamidas catalisada por ródio tendo em vista um potencial processo sequencial de aminocarbonilação/hidroformilação para obtenção de carboxamidas funcionalizadas com aldeídos a partir de haletos de arilo.

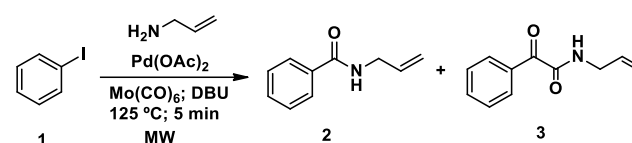
2. Experimental

Todos os reagentes foram diretamente adquiridos da Merck, Fluka, Strem ou Sigma-Aldrich. As experiências em ambiente micro-ondas foram realizadas usando um equipamento micro-ondas *CEM Discover* conectado a um kit de adição de gases, usando *vials* de 10 mL. Numa experiência típica o substrato (**1**) (0,4 mmol, 45 μL), a amina (0,6 mmol, 45 μL), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (0,4 mmol, 105,6 mg), a base DBU (1,2 mmol, 0,18 mL) e o solvente (dioxano, 3 mL) são colocados no *vial* de micro-ondas. As reações decorreram a uma temperatura de 125 °C durante 5 min aplicando uma potência de radiação de 150

W. Procedeu-se à análise de cada experiência por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ou Cromatografia Gasosa (GC).

3. Resultados e discussão

Este estudo iniciou-se usando como reação modelo a aminocarbonilação do iodobenzeno catalisada por paládio usando a alilamina como nucleófilo, e DBU como base, na ausência de ligando. Como fonte alternativa de monóxido de carbono (CO) utilizou-se o $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (Esquema 1).



Esquema 1. Reação de aminocarbonilação do iodobenzeno catalisada por paládio em ambiente micro-ondas.

A otimização das condições de reação iniciou-se com o estudo da relação catalisador/substrato (Pd/S) (Gráfico 1). Os melhores resultados foram obtidos com um aumento da relação Pd/S, observando-se uma conversão de 99% e 76% de seletividade para a formação do produto carboxamida (**2**). Em condições de aquecimento convencional, a mesma reação conduziu a uma conversão de 99% após 1 h e seletividade semelhante à observada anteriormente (80% carboxamida (**2**)).

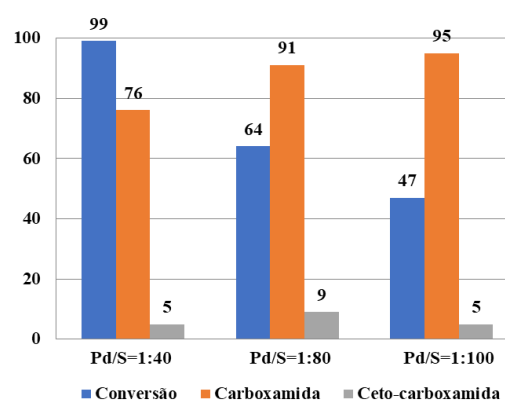


Gráfico 1. Conversão e seletividade observados na reação modelo usando diferentes relações Pd/S.

A utilização da trifenilfosfina (PPh_3) como ligando na reação modelo foi também estudada, tendo-se observado um aumento da atividade catalítica e um aumento da seletividade para o

produto carboxamida (2) (Gráfico 2).

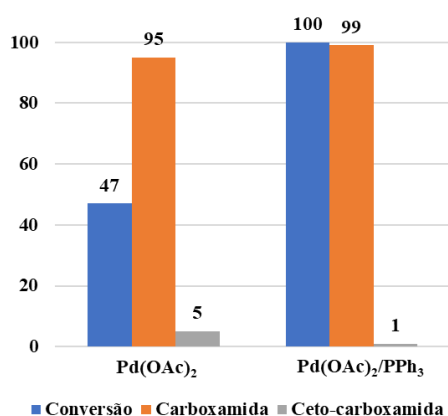


Gráfico 2. Conversão e seletividade observados na reação modelo na ausência e presença de ligando (PPh₃).

Seguidamente estudou-se o efeito da pressão de CO usando uma pressão de 10 bar de CO (gasoso), na presença do mesmo sistema catalítico (Gráfico 3). Este aumento resultou numa inversão da seletividade favorecendo a formação de ceto-carboxamidas (3). A ligeira redução na conversão obtida pode ser atribuída à formação preferencial de ceto-carboxamidas que é geralmente caracterizada por velocidades de reação baixas devido à dupla inserção do monóxido de carbono.

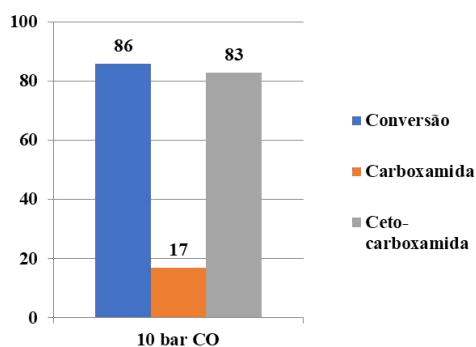
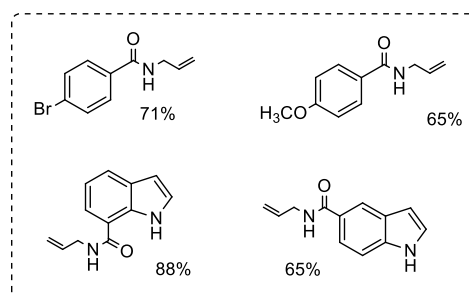


Gráfico 3. Conversão e seletividade observados na reação modelo catalisada por Pd(OAc)₂/PPh₃ aplicando uma P(CO)=10 bar.

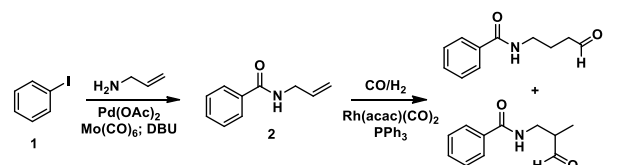
O *scope* da reação de síntese de carboxamidas foi alargado usando diferentes haletos de arilo como substrato, incluindo halo-indóis, uma classe com elevado interesse dado a sua potencial atividade biológica [4,5]. Usando as condições previamente otimizadas (Pd/S=1:40, Mo(CO)₆ como fonte alternativa de CO, Pd(OAc)₂ como catalisador) observaram-se valores de conversão

elevados (>99 %) e valores de seletividade entre 65 – 88 % (Esquema 4).



Esquema 4. Reação de aminocarbonilação em ambiente micro-ondas aplicada a diferentes haletos de arilo

Neste trabalho estudou-se ainda o desenvolvimento de um potencial processo sequencial de aminocarbonilação/hidroformilação, tendo como ponto de partida a reação de aminocarbonilação já otimizada, de modo a obter aldeídos a partir de haletos de arilo. A reação de hidroformilação do produto *N*-alilbenzamida (2) foi também estudada (em reator convencional) por forma a otimizar as condições de reação. Utilizando como sistema catalítico Rh/PPh₃, a hidroformilação da *N*-alilbenzamida (2) procedeu com conversão completa aplicando-se uma temperatura de 50 °C e uma pressão de 8 bar H₂/CO durante 5 h tendo-se observado a formação dos respetivos aldeídos com uma seletividade de 91% (*ratio r:l* = 65:35).



Esquema 3. Reação sequencial de aminocarbonilação/hidroformilação

Tendo os dois passos da reação sequencial sido otimizados (separadamente), encontra-se em avaliação a aplicação do processo sequencial em ambiente micro-ondas.

4. Conclusões

A aplicação do sistema micro-ondas na reação de aminocarbonilação estudada permitiu num curto tempo de reação a obtenção de carboxamidas e cetocarboxamidas com bons rendimentos. A utilização de uma fonte alternativa de CO (Mo(CO)₆) constitui uma estratégia

sustentável para a síntese de carboxamidas partindo de vários haletos de arilo, incluindo halo-indóis. A seletividade da reação pode ser modulada para a síntese de ceto-carboxamidas através da utilização de PPh_3 como ligando e de um aumento da pressão de CO aplicada (usando CO gasoso).

A aplicação do processo *tandem* para obtenção de aldeídos a partir de haletos de arilo encontra-se em avaliação.

5. Agradecimentos

Os autores manifestam o seu agradecimento à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) pelo financiamento ao Centro de Química de Coimbra (PEst-OE/QUI/UI0313/2014), FEDER PTDC/QUI-QUI/112913/2009 e ao Projeto REEQ/481/QUI/2006. Agradecemos ainda ao projeto SunStorage (POCI-01-0145-FEDER-016387) pelo financiamento. L. Damas agradece o financiamento por parte da FCT (PD/BD/106020/2014 Programa Doutoral CATSUS).

6. Referências

- [1] G. T. Whiteker, C. J. Cobley, *Top. Organomet. Chem.* 42 (2012) 35–46
- [2] X. Wu, X. Fang, L. Wu, R. Jackstell, H. Neumann, M. Beller, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 47, 1041–1053
- [3] M. Pineiro, L.D. Dias, L. Damas, G.L.B. Aquino, M.J.F. Calvete, M.M. Pereira, *Inorganica Chimica Acta*, 455 (2017), 364
- [4] A. Takács, D. Marosvolgyi-Haskó, Z. Kabak-Solt, L. Damas, F.M.S. Rodrigues, R.M.B. Carrilho, M. Pineiro, M.M. Pereira, L. Kollár, *Tetrahedron* 72 (2016) 247-256
- [5] N. K. N. Kaushik, N. Kaushik, P. Attri, N. Kumar, C. H. Kim, A. K. Verma, E. H. Choi, *Molecules*, 18, (2013) 6620–6662



**OUTROS TÓPICOS EM BIOCATÁLISE,
CATÁLISE HOMOGÉNEA
OU CATÁLISE HETEROGÉNEA**

ORAIS CURTAS



INMOVILIZACIÓN DEL HETEROPOLIÁCIDO PREYSSLER EN ESTRUCTURAS NÚCLEO-CORAZA PARA LA SÍNTESIS DE 5,5'(OXI-BIS(METILENO) BIS-2-FURFURAL (OBMF)

Oscar H. Pardo*^[a], **Hugo A. Rojas**^[a], **Gustavo P. Romanelli**^[b], **Jairo A. Cubillos**^[a], **José J. Martínez**^[a]

^a Grupo Catálisis/Escuela de Ciencias Químicas/Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia.

^b Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J.J. Ronco” (CINDECA) /Departamento de Química/Universidad Nacional de la Plata, La plata, Argentina.

*E-mail: oscarhernando.pardo@uptc.edu.co

Resumen

Se inmovilizó exitosamente el heteropoliácido tipo preyssler (HPA-Preyssler) en SiO₂ y diferentes compositos con estructura núcleo-coraza, (núcleo con carácter magnético). El desempeño catalítico de estos materiales fue evaluado en la síntesis de OBMF a partir de 5-hidroximetilfurfural (HMF). Según los resultados, el composito (Fe₃O₄-APTES-G-PEI-P-G), en el cual se utilizó polietilen imina (PEI) y glutaraldehído (G) para aumentar la densidad de grupos amino y como agente reticulante respectivamente, demostró ser el más eficiente, alcanzando un rendimiento del 70.1 % y 100 % de selectividad en condiciones óptimas de reacción. El catalizador se recuperó fácilmente mediante un imán externo y fue reutilizado tres veces sin pérdida apreciable de su actividad catalítica inicial. Este composito se caracterizó mediante espectroscopia FTIR, por magnetometría de muestra vibrante (VSM) y seguimiento de adsorción de piridina por FTIR.

Palabras clave: Preyssler, Composito, HMF, OBMF.

Abstract

Preyssler eteropolyacid (HPA-Preyssler) was successfully immobilized on SiO₂ and different composites with core@shell structure (core with magnetic character). Their catalytic performance was evaluated in the synthesis of OBMF from 5-hydroxymethylfurfural (HMF). According to the results, the composite (Fe₃O₄-APTES-G-PEI-P-G) proved to be the most efficient. In this, polyethylene imine (PEI) and glutaraldehyde (G) were used to increase the density of amino groups and as a crosslinking agent, respectively. A yield of 70.1% and 100% selectivity was achieved under the optimal reaction conditions. The catalyst was easily recovered by an external magnet and three reaction cycles were done keeping its initial catalytic activity. The composite was characterized by FTIR spectroscopy, vibrating sample magnetometry (VSM) and monitoring of pyridine adsorption by FTIR.

Keywords: Preyssler, Composite, HMF, OBMF.

1. Introducción

El HMF es considerado como una molécula plataforma renovable con potencial uso para ser modificado a biocombustibles y moléculas específicas para la industria farmacéutica [1]. Uno de esos compuestos es el Bis(5-metilfurfuril) éter o 5,5'(oxi-bis(metileno)) bis-2-furfural (OBMF), el cual tiene un alto valor agregado debido a que presenta actividad biológica y propiedades térmicas especiales. El OBMF que resulta ser el compuesto que se origina mediante la eterificación de dos moléculas de HMF, es de mucho interés debido a sus aplicaciones versátiles. Este compuesto puede ser utilizado como un monómero para la preparación de algunos polímeros a base de iminas con alta conductividad térmica y eléctrica [2], y también se puede utilizar para la síntesis de ligandos heterocíclicos que actúan como precursores antivirales de la hepatitis [3]. Las rutas más conocidas que se utilizan para la síntesis de OBMF, son mediante la reacción de eterificación de dos moléculas de HMF catalizada por ácidos orgánicos homogéneos como el ácido *p*-toluensulfónico, en solventes orgánicos como el tolueno [4] y mediante la reacción de Williamson entre el HMF y 5-cloro-metil-2-furfural en exceso de una base [3].

Con el fin de desarrollar procesos catalíticos más amigables con el medio ambiente y mejorar los rendimientos de OBMF, en los últimos 7 años se han ensayado una serie de sólidos ácidos, que incluyen, aluminosilicatos mesoporosos [5], óxido de grafeno [6], Amberlyst 15 [7] y estaño soportado en motmorillonita [8], con excelentes rendimientos (50 -99 %). Sin embargo, en algunos casos las condiciones de reacción son fuertes (altas temperaturas y tiempos de reacción prolongados).

Recientemente, el HPA-preyssler másico y soportado en alúmina fue evaluado en la eterificación de HMF a OBMF bajo condiciones de reacción suaves, obteniendo un rendimiento del 85 % en 5 horas a 80 °C [9]. Sin embargo, para recuperar el catalizador fue necesario filtrar antes de cada reutilización, lo que condujo a pérdidas de partículas de catalizador y la contaminación del producto.

Por otro lado, se ha demostrado que partículas magnéticas (PM) son soportes prometedores para la inmovilización de catalizadores, debido a que pueden separarse fácilmente del medio de reacción utilizando un campo magnético externo, lo que proporciona una separación fácil del catalizador sin tener que filtrar, centrifugar o utilizar otras formas de separación más engorrosas [10]. Además de una separación fácil, una propiedad interesante de las

PM es que una modificación superficial apropiada proporciona una amplia gama de catalizadores funcionalizados magnéticamente que muestran una actividad igual y en ocasiones mayor que su contraparte homogénea [11]. Tanhaei et al., [12] inmovilizaron HPA-preyssler en una estructura con núcleo magnético para utilizarlo como adsorbente de naranja de metilo y Eshghi et al., [11] soportaron HPA-preyssler en ferrita de níquel recubierta con sílice e hicieron ensayos mediante la reacción de Biginelli. Sin embargo, se ha demostrado que la reutilización de heteropoliácidos incluidos o soportados disminuye a causa del proceso de lixiviación de la fase activa. Por ejemplo, la actividad del $H_3PW_{12}O_{40}$ incluido en una estructura núcleo-coraza cae alrededor de un 50 % en cada reutilización a causa del proceso de lixiviación de la fase activa [13]. Este mismo fenómeno ha sido observado por Ayati et al. [14] con $H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMo) en estructuras (PMo/quitosano/ Fe_3O_4), donde la actividad disminuyó hasta el 10 % en la quinta reutilización, causada posiblemente por el bajo número de grupos amino que aporta el quitosano. En heteropoliácidos soportados, la situación es más crítica puesto que puede existir una pérdida del 33 % del heteropoliácido Keggin cuando se soporta en óxidos inertes, tales como la sílice [15].

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en nuestra investigación anterior [9], con el fin de facilitar la recuperación del HPA-preyssler; el objetivo de este trabajo fue inmovilizar el HPA-preyssler en SiO_2 y diferentes compositos con núcleo magnético para evaluar su desempeño catalítico en la síntesis de OBMF a partir de HMF.

2. Experimental

Se preparó el HPA-preyssler y la Fe_3O_4 según metodologías reportadas previamente [16,17]. Posteriormente, la Fe_3O_4 se funcionalizó con 3-Aminopropiltriétoxosilano (APTES) [18]. Paralelamente, la Fe_3O_4 se recubrió con SiO_2 utilizando tetraetil ortosilicato (TEOS) según el método Stöber. Para la síntesis de los soportes reticulados, se utilizó PEI y G siguiendo la metodología propuesta por Lizarazo et al., [19]. Finalmente, para la inmovilización del HPA-Preyssler se siguió la metodología propuesta por Ayati et al., [13].

El seguimiento a los productos de reacción se realizó mediante cromatografía de gases (CG). Los catalizadores se caracterizaron mediante técnicas, tales como: FTIR, FTIR-Piridina y curvas de magnetización.

3. Resultados y discusión

3.1 Estudio catalítico en la eterificación de HMF a OBMF

La tabla 1 muestra los resultados de la actividad de diferentes catalizadores utilizados en la eterificación HMF. La conversión con los composites magnéticos disminuyó en relación al HPA-preyssler másico, mientras que la selectividad se mantuvo. Por otro lado, se obtuvo baja retención de HPA-preyssler en Fe₃O₄ funcionalizado con APTES debido a que posiblemente los grupos amino en la superficie de la magnetita neutralizan los protones del HPA. Además, el gran tamaño molecular de HPA-preyssler puede evitar que un gran número de moléculas de este se inmovilicen en la superficie de la magnetita, lo cual se refleja en la baja conversión de HMF (tabla 1, entrada 1). Cuando la densidad de los grupos amino se incrementa haciendo reaccionar los grupos amino del APTES con glutaraldehído (G) y polietilén imina (PEI), la conversión aumenta considerablemente (tabla 1, entrada 2), debido a la mayor cantidad de HPA-preyssler inmovilizado. Sin embargo, cuando se prueba la reutilización de este catalizador, la conversión disminuyó en un 35% debido a la lixiviación del HPA-preyssler. Por otro lado, cuando se añadió G como agente de entrecruzamiento después de inmovilizar el HPA-preyssler, la conversión disminuyó (tabla 1, entrada 3). Sin embargo, cuando se prueba la reutilización de este sólido, ocurre menor lixiviación de HPA, lo que causa la reducción en la conversión de solo el 18%.

Tabla 1. Resultados del desempeño catalítico del HPA-preyssler soportado en la eterificación de HMF.

| E | Catalizador | α (%) | S (%) | R (%) |
|---|---|--------------|-------|-------|
| 1 | Fe ₃ O ₄ @APTES-P | 2 | 100 | 2 |
| 2 | Fe ₃ O ₄ @APTES-G-PEI-P | 62 | 100 | 62 |
| 3 | Fe ₃ O ₄ @APTES-G-PEI-P-G | 43 | 100 | 43 |
| 4 | Fe ₃ O ₄ @TEOS-P | 78 | 83 | 65 |
| 5 | P/SiO ₂ | 79 | 97 | 76 |
| 6 | HPA-P | 85 | 100 | 85 |

Condiciones de reacción: 0.26 mmol HMF, 30 mg de catalizador, 80 °C, 2.5 horas, 2 mL de diclorometano. α = Conversión, S = Selectividad, R = Rendimiento.

Aunque el sólido P/SiO₂ permite obtener OBMF con buenos resultados (entrada 5), la reutilización de este catalizador soportado no se estudió debido a su difícil separación del medio de reacción. También se estudió la posibilidad de incorporar características magnéticas con el objetivo de facilitar la separación del catalizador. Se puede observar que la conversión de Fe₃O₄@TEOS-P fue similar a la lograda por P/SiO₂ (tabla 1, entrada 4),

pero se evidenció la formación de productos oxigenados, posiblemente debido a la cobertura incompleta de las partículas magnéticas que pueden actuar como catalizadores de oxidación, disminuyendo su selectividad. Aunque es posible la separación de este sólido, se observó una fuerte caída de la conversión en el primer reuso.

3.2 Optimización de las condiciones de reacción y reutilización del catalizador

Se realizaron experimentos con el Fe₃O₄-APTES-G-PEI-P-G utilizando diclorometano como solvente. En primer lugar, se estudió el efecto del tiempo de reacción (10 mg de catalizador, 0.26 mmoles de HMF, 100 °C y 2 mL de diclorometano). Como se ilustra en la figura 1 (a), el rendimiento a OBMF aumentó notablemente con el tiempo de reacción hasta las 5 horas, después de lo cual permaneció constante. Por esta razón el tiempo de reacción de 5 horas se consideró adecuado para realizar los siguientes experimentos. El efecto de la temperatura de reacción (10 mg catalizador, 0.26 mmoles de HMF, 5 horas y 2 mL de diclorometano) se muestra en la figura 1 (b). El rendimiento a OBMF aumentó significativamente con la temperatura, alcanzando un máximo de 25.4 % a 120 °C. Sin embargo, se observaron problemas difusionales provocados por la pérdida de solvente a esta temperatura en comparación a la reacción llevada a 100 °C. Como consecuencia, la temperatura de reacción de 100 °C se consideró como la adecuada. Como se puede apreciar en la figura 1(c) la masa de catalizador utilizada en la reacción de HMF a OBMF (0.26 mmoles de HMF, 100 °C, 2 horas y 2 mL de solvente), también tiene un efecto significativo. El rendimiento aumentó considerablemente hasta un 36.7 % con el aumento del catalizador desde 0.015 g hasta 0.045 g debido al aumento de la disponibilidad y el número de sitios activos, posteriormente disminuyó a 33.5 % a causa de problemas difusionales, es decir que 0.045 g de catalizador fue suficiente para lograr el mayor rendimiento de OBMF a las condiciones empleadas. Finalmente se estudió el efecto de la cantidad de HMF a las condiciones establecidas (0.045 g de catalizador, 100 °C, 5 horas y 2 mL). Como se puede ver en la figura 1(d) el porcentaje de rendimiento del OBMF aumenta con la disminución de la cantidad de HMF inicial hasta un 73.1% con 0.2 mmol de HMF, debido a la disminución de la competencia por los sitios activos del catalizador. Al parecer la cantidad de catalizador necesaria para obtener un alto rendimiento de OBMF, fue un poco alta en comparación a nuestro trabajo anterior [9], en el cual se utilizaron 0.02 g de HPA-preyssler

(TON=134). Sin embargo, en este trabajo la cantidad de HPA-preyssler utilizada para la inmovilización en la estructura núcleo-coraza correspondía a un 23%, de tal forma que los 0.045 g de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APTES-G-PEI-P-G}$ contienen solamente 13 mg de HPA-preyssler (TON=175). A pesar de que las condiciones establecidas son similares a las reportadas por Páez et al., [9], la cantidad HPA-preyssler que se utilizó en este trabajo fue mucho menor, además de la ventaja que representa la fácil recuperación y reutilización del catalizador.

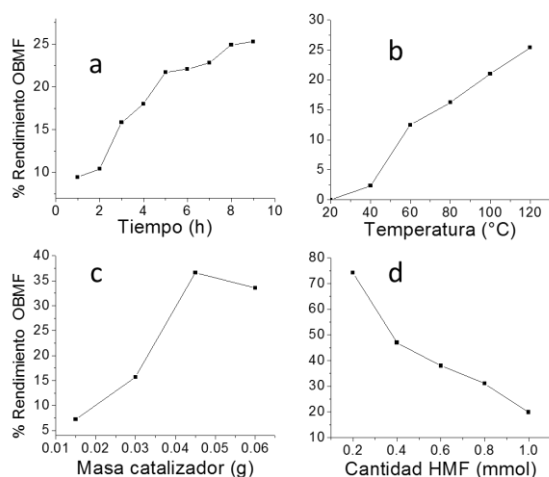


Figura 1. Desempeño catalítico del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APTES-G-PEI-P-G}$ en función de a) tiempo, b) temperatura, c) masa de catalizador y d) cantidad de HMF.

Para la prueba de reúso del catalizador, este se separó mediante un imán externo después de finalizada la reacción, se lavó con diclorometano (3x3 ml) y se secó. Los porcentajes de rendimiento y selectividad de cada ciclo de reacción se muestran esquemáticamente en la Figura 2.

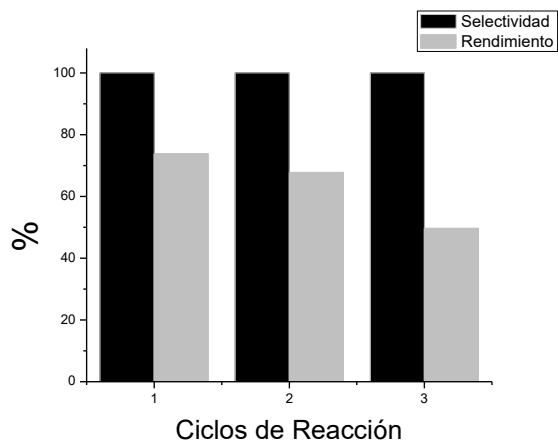


Figura 2. Reúso del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APTES-G-PEI-P-G}$. 45 mg de catalizador, 0.2 mmol de HMF, 100 $^{\circ}\text{C}$, 2 mL CH_2Cl_2 y 5 horas de reacción.

En el segundo ciclo de reúso se evidenció solo una modesta disminución en el rendimiento catalítico, posiblemente debido a la lixiviación de HPA-preyssler con un menor grado de interacción con los grupos amino de la PEI en la red. Mientras que, en el tercer ciclo, el porcentaje de rendimiento disminuyó un poco más debido a la adsorción de reactivos y productos sobre la superficie del catalizador, que puede estar asociado con la disminución de la intensidad de las bandas características del HPA-preyssler y la aparición de nuevas bandas en el FTIR del catalizador utilizado durante 3 ciclos consecutivos. Por otro lado, la selectividad permaneció constante durante las pruebas de reutilización; indicando que la reutilización del compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APTES-G-PEI-P-G}$ fue satisfactoria.

3.3 Caracterización del catalizador

Estudios FT-IR

En la figura 1 se muestran los espectros FT-IR de los compuestos sintetizados. Las fuertes bandas de absorción alrededor de 560 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de estiramiento de los enlaces Fe-O del núcleo de Fe_3O_4 , mientras que la banda en 3218 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento de los enlaces O-H [20]. Se observan dos bandas alrededor de 894 y 792 cm^{-1} que se pueden asignar a las vibraciones de flexión del enlace Fe-OH en el $\alpha\text{-FeOOH}$ [21] (figura 1a). La funcionalización de la magnetita se corroboró por la presencia de bandas alrededor de 2972 y 2923 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los enlaces en los grupos CH_2 del APTES y las bandas alrededor de 992 y 1042 cm^{-1} se deben a la presencia de grupos Si-O-H y Si-O-Si, respectivamente. Además, el pico en 1626 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de flexión del enlace N-H del grupo NH_2 libre [20] (figura 1b). El reticulado con polietilenimina se manifiesta con el incremento de las bandas en 2970 y 2929 cm^{-1} de los grupos CH_2 y la aparición de una banda en 1652 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=N de los grupos imina formados (figura 1c). El HPA-tipo preyssler sintetizado, mostró vibraciones a 1160 , 1086 y 1021 cm^{-1} para el estiramiento en los enlaces P-O, 957 y 901 cm^{-1} para vibraciones de estiramiento en los enlaces W-O-W, 733 cm^{-1} para vibraciones de estiramiento en los enlaces W=O. También se observó una banda alrededor de 1630 cm^{-1} , que se atribuyó a agua adsorbida [22] (figura 1d). El anclaje exitoso del HPA-tipo preyssler en la estructura núcleo coraza se corroboró por la presencia de bandas a 1165 , 1088 , 1025 , 960 , 906

y 766 cm^{-1} características de este compuesto y una banda a 548 cm^{-1} característica de la magnetita (figural (e)).

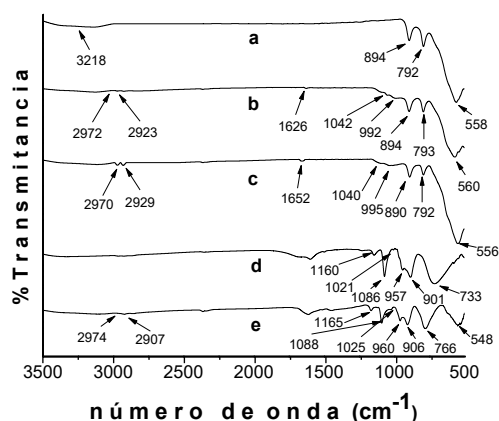


Figura 3. Espectros infrarrojo de a) Fe_3O_4 , b) Fe_3O_4 -APTES, c) Fe_3O_4 -APTES-G-PEI, d) Fe_3O_4 -APTES-G-PEI-P-G y e) HPA-Preyssler.

Mediciones Magnéticas

Se analizaron las características magnéticas de las nanopartículas Fe_3O_4 , Fe_3O_4 -APTES, Fe_3O_4 -APTES-G-PEI-G y Fe_3O_4 -APTES-G-PEI-G-P por magnetometría de muestra vibrante (VSM). Las curvas de histéresis se muestran en la Figura 2. Se observó muy poca remanencia o coercitividad magnética en las muestras, típico de un comportamiento superparamagnético y por lo tanto pueden dispersarse fácilmente cuando el campo magnético aplicado es retirado [23]. Los valores de magnetización de saturación (MS) de las cuatro muestras son 46.3, 38.2, 29.7 y 22.3 emu/g, respectivamente. La distinta disminución de la magnetización por saturación de masa puede atribuirse al aumento gradual de la proporción de componentes no magnéticos, tales como: el APTES, PEI y HPA-Preyssler [12][24][25]. Sin embargo, los sólidos se pueden separar fácilmente del medio de reacción cuando se aplica un campo magnético externo.

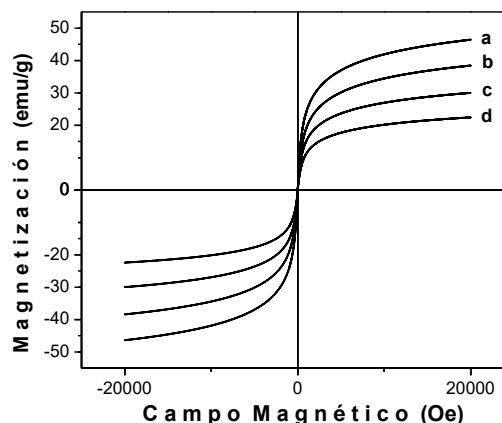


Figura 4. Curvas de histéresis de magnetización ($25\text{ }^\circ\text{C}$) de (a) Fe_3O_4 , (b) Fe_3O_4 -APTES, (c) Fe_3O_4 -APTES-G-PEI, (d) Fe_3O_4 -APTES-G-PEI-P-G.

Evaluación de la acidez por FTIR-piridina

La naturaleza de los sitios ácidos de los catalizadores utilizados en la eterificación del HMF juegan un papel clave en la determinación del rendimiento catalítico. Para obtener esta información se realizó el seguimiento por adsorción de piridina utilizando espectroscopia infrarroja (FTIR) a los componentes de la estructura núcleo-coraza, al sólido final y al HPA-preyssler. En la Fe_3O_4 sin recubrimiento, las bandas alrededor de 1610 y 1447 cm^{-1} se asignan a la piridina adsorbida sobre sitios ácidos Lewis [26], los cuales pueden ser relacionados con la presencia de iones Fe^{+3} en la estructura de la magnetita [27], mientras que la banda alrededor de 1486 cm^{-1} se asigna a la interacción de la piridina sobre sitios ácidos Brönsted y Lewis [26], los cuales se pueden asociar con la presencia de grupos hidroxilo en la superficie de la magnetita (figura 3a). En el Fe_3O_4 -APTES-G-PEI-G, estas mismas bandas disminuyen notablemente, debido posiblemente al recubrimiento de la magnetita con los componentes de carácter básico como la PEI (figura 3b). En el Fe_3O_4 -APTES-G-PEI-G-P, las bandas alrededor de 1634 y 1538 cm^{-1} se asigna a sitios ácidos Brönsted, la banda a 1610 cm^{-1} corresponde a sitios ácidos Lewis y la banda a 1486 cm^{-1} corresponde a sitios ácidos Brönsted-Lewis característicos del HPA-preyssler [9] (figura 3d). Además, aparece una banda pequeña alrededor de 1447 cm^{-1} asociada a sitios ácidos Lewis aportados por el ion Fe^{+3} de la magnetita, lo cual indica que no hubo un recubrimiento total de la misma (figura 3c).

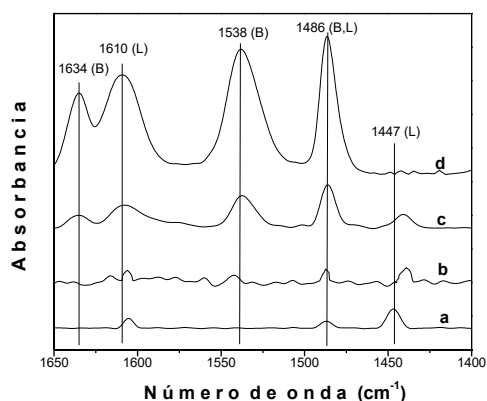


Figura 5. Espectro FT-IR de adsorción con piridina de (a) Fe_3O_4 , (b) Fe_3O_4 -APTES-G-PEI, (c) Fe_3O_4 -APTES-G-PEI-P-G, (d) HPA-Preyssler.

4. Conclusiones

Se inmovilizó exitosamente el HPA-Preyssler en un material compuesto tipo núcleo-corza (núcleo con carácter magnético). Se evidenció el efecto que tiene la densidad de los grupos amino que aporta el PEI y G como agente reticulante en la inmovilización del HPA-preyssler en los diferentes compositos. La eterificación de HMF a OBMF se optimizó con el composito Fe_3O_4 -APTES-G-PEI-P-G, obteniendo una selectividad del 100 % y un rendimiento del 73.1 % a 100°C, 0.2 mmoles de HMF, 13 mg de HPA-preyssler durante 5 horas, utilizando 2 ml de diclorometano como disolvente. El catalizador se pudo recuperar fácilmente y reutilizar en tres ciclos sin pérdida apreciable de su actividad catalítica inicial.

5. Agradecimientos

Agradecemos a COLCIENCIAS por el apoyo financiero a través del proyecto No. 110965843004, a CONICET, UNLP, MINCYT y a la Red del Área de Investigación Europea; ERANet LAC (ref. ELAC2014 / BEE-0341).

6. Referencias

[1] R. Van Putten, J.C. Van Der Waal, E. De Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. De Vries, *Chem. Rev.*, 113 (2013) 1500.
 [2] C. Moreau, M. N. Belgacem, and A. Gandini, *Top. Catal.*, 27 (2004) 15.
 [3] L. R. Wen, F. Yu, X. Dong, Miao Y., P. Zhou, Z. Lin, Zheng J., H. Wang, D.Q. Huang, CN 1456556. (2003).
 [4] Musau Richard M., Munavu Raphael M., *Biomass*, 13 (1987) 67
 [5] O. Casanova, S. Iborra, and A. Corma, *J. Catal.*, 275 (2010) 236.

[6] H. Wang, Y. Wang, T. Deng, G. Chen, Y. Zhu, and X. Hou, *Catal. Commun.*, 59 (2015) 127.
 [7] K. Mliki and M. Trabelsi, *Ind. Crops Prod.*, 78 (2015) 91.
 [8] S. Shinde and C. Rode, *Catal. Commun.*, 88 (2017) 77.
 [9] A. Paez, H.A. Rojas, O. Portilla, C.A.M. Afonso, G.P. Romanelli, J.J. Martínez, *ChemCatChem*, 9 (2017) 3322.
 [10] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, and J. M. Basset, *Chem. Rev.*, 111 (2011) 3036.
 [11] H. Eshghi, A. Javid, A. Khojastehnezhad, F. Moeinpour, F. F. Bamoharram, M. Bakavoli, and M. Mirzaei, *Chinese J. Catal.*, 36 (2015) 299.
 [12] B. Tanhaei, A. Ayati, F. F. Bamoharram, M. Lahtinen, and M. Sillanpää, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 91 (2016) 1452.
 [13] S. Li, S. R. Zhai, J. M. Zhang, Z. Y. Xiao, Q. Da An, M. H. Li, and X. W. Song, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 31 (2013) 5428.
 [14] A. Ayati, M. M. Heravi, M. Daraie, B. Tanhaei, F. F. Bamoharram, and M. Sillanpää, *J. Iran. Chem. Soc.*, 1 (2016) 4.
 [15] B. Hamad, R. O. Lopes de Souza, G. Sapaly, M. G. Carneiro Rocha, P. G. Pries de Oliveira, W. A. Gonzalez, E. Andrade Sales, and N. Essayem, *Catal. Commun.*, 10 (2008) 92.
 [16] I. Creaser, M.C. Heckel, R.J. Neitz, M.T. Pope, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 1573.
 [17] Y.S. Kang, S. Risbud, J.F. Rabolt, P. Stroeve, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 2209.
 [18] P. Díez, R. Villalonga, M.L. Villalonga, J.M. Pingarrón, *J. Colloid Interface Sci.*, 386 (2012) 181.
 [19] A.Y. Vargas, H.A. Rojas, G.P. Romanelli, J.J. Martínez, *Green Process. Synth.*, 6 (2017) 377.
 [20] S. Saif, B., Wang, C., Chuan, D., & Shuang, *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, 6 (2015) 267.
 [21] S. Musić, S. Krehula, S. Popović, and Ž. Skoko, *Mater. Lett.*, 57 (2003) 1096.
 [22] H. Eshghi, A. Javid, A. Khojastehnezhad, F. Moeinpour, F. F. Bamoharram, M. Bakavoli, and M. Mirzaei, Cuihua Xuebao, *Chinese J. Catal.*, 36 (2015) 299.
 [23] J. Sun, G. Yu, L. Liu, Z. Li, Q. Kan, Q. Huo, and J. Guan, *Catal. Sci. Technol.*, 4 (2014) 1246.
 [24] F. Hosseini, M. Seyedsadjadi, and N. Farhadyar, *Oriental Journal of Chemistry*, 30 (2014) 1609.
 [25] Z. Zhang, F. Zhang, Q. Zhu, W. Zhao, B. Ma, and Y. Ding, *J. Colloid Interface Sci.*, 360 (2011) 194.
 [26] R. Ferwerda, vol. 104, no. 95, 1996.
 [27] Y. Tao, W. E. N. Xiao-dong, C. A. O. Dongbo, L. I. Yong-wang, W. Jian-guo, and H. U. O. Chun-fang, *J. Fuel Chem. Technol.*, 37 (2009) 509.

APLICAÇÃO DE MATERIAIS MCM-41 E SBA-15 COMO SINTETIZADOS E MODIFICADOS COM ÍONS NIQUEL E PRATA NA DESSULFURIZAÇÃO ADSORTIVA DE DIESEL

Rafael V. Sales^a, Luciene S. Carvalho^{a*}, Leila M. A. Campos^b, Maritza M. Urbina^c, Anne B. F. Camara^a, Clenildo de Longe^a, Enrique Rodríguez-Castellón^d

^a Laboratório de Tecnologias Energéticas, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Avenida Senador Salgado Filho, Lagoa Nova Campus Universitário, Cep 59.072-970, Brasil.

^b Núcleo de Química Verde, Escola de Arquitetura, Engenharia e TI, Universidade Salvador, Departamento de Engenharia Química, Salvador, Avenida Cardeal da Silva, Federação, Cep 40.220-141, Brasil.

^c Laboratório de Síntese de Catalisadores/Engenharia Química/Centro de Tecnologia/Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Al, 57072-900, Brazil

^d Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071, Málaga, Spain

*E-mail: luciene_car@hotmail.com

Resumo

Neste trabalho, foram estudados processos adsorptivos de compostos sulfurados decorrentes de cargas industriais de diesel provenientes da Refinaria, com alto teor de enxofre, utilizando sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15, sendo esta primeira obtida por método hidrotérmico, a partir de sílica amorfa MP1, oriunda de fonte alternativa de baixo custo. Os adsorventes sintetizados foram avaliados quanto as capacidades de adsorção de compostos sulfurados, utilizando colunas de leito fixo, seguido de modificação com cátions metálicos. Diferentes composições químicas dos compostos metálicos foram testadas, para a obtenção de sítios ativos e avaliação da complexação π , entre o enxofre dos compostos orgânicos e os cátions metálicos inseridos nos adsorventes. Os adsorventes foram caracterizados através das técnicas DRX, FTIR, TG/DTG, BET/BJH, MEV/EDS e XPS. O monitoramento do teor de enxofre ocorreu por técnica de espectrometria de fluorescência na região do ultravioleta. Isotermas de equilíbrio foram obtidas para as avaliações das capacidades máximas de adsorção desses adsorventes. Foram obtidas capacidades máximas adsorptivas, em mg.g^{-1} , de 16,64 e 20,30, respectivamente, para os adsorventes testados: 2%AgSMCM-41 e 2%AgSSBA-15. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich. A remoção de enxofre presente no diesel foi significativa, atingindo o máximo de adsorção de 89,2%, em relação à concentração inicial deste contaminante.

Palavras chave: Dessulfurização, Diesel, MCM-41, SBA-15, adsorção, complexação π .

Abstract

In this work, were studied the fuels adsorption erived from the Potiguar Clara Camarão Refinery with high sulfur content, using mesoporous sieves MCM-41 and SBA-15, which was obtained by hydrothermal method from an amorphous silica MP1, alternative silica from low cost source. The adsorbents were evaluated for the adsorption capacity of sulfur compounds using fixed bed columns, and afterwards, they were modified, with metallic impregnation and physical dispersion. Different chemical compositions of the metallic materials were tested to obtain active sites and evaluation of the π complexation, between the sulfur of the organic compounds and the metallic cations inserted in the adsorbents. The adsorbents were characterized by XRD, FTIR, TG/DTG, BET/BJH, SEM/EDS and XPS. The monitoring of the sulfur content in diesel during the adsorption process occurred by ultraviolet fluorescence spectroscopy (FUV) technique. Equilibrium isotherms were obtained for evaluation of the maximum adsorption capacity of these adsorbents. Maximum adsorptive capacities of 16.64 and 20.30 mg.g^{-1} were obtained for the adsorbents: 2%AgSMCM-41 and 2%AgSSBA-15, respectively. The experimental data were adjusted to the Langmuir and Freundlich equilibrium models. The sulfur removal present in the diesel was significant, reaching the maximum adsorption of 89,2%, in relation to the initial concentration of this contaminant.

Keywords: Desulfurization, Diesel, MCM-41, SBA-15, adsorption, π complexation.

1. Introdução

A emissão de compostos sulfurados a partir da queima de combustíveis fósseis tem recebido grande atenção da comunidade científica, que tem concentrado esforços na resolução de problemas relativos à poluição ambiental e custos industriais. Tais compostos reagem na atmosfera por meio da radiação ultravioleta da luz solar produzindo o smog fotoquímico, a chuva ácida, vários óxidos de compostos orgânicos, ozônio, problemas de corrosão nos motores e peças automotivas, e contaminação dos catalisadores nos processos de refino [1-2].

Tecnologias diversas têm sido estudadas para minimizar custos de processos industriais, a base de hidrodessulfurização, HDS, como tecnologia vigente, porém de elevado custo, buscando-se a redução do teor de enxofre em frações de petróleo [3]. A adsorção tem se mostrado promissora e tem atraído a atenção de pesquisadores devido ao baixo consumo de energia, operação à temperatura e pressão ambiente, minimização na utilização de hidrogênio e viabilidade de regeneração do adsorvente [4].

Neste trabalho, foram sintetizados materiais do tipo MCM-41 e SBA-15, os quais foram modificados, pós-situ, com cátions Ni^{2+} e Ag^+ , em concentrações de 2 e 8%, e aplicados na dessulfurização de combustível diesel de elevado teor de enxofre, por adsorção, via complexação π .

2. Experimental

2.1 Síntese dos materiais MCM-41 e SBA-15

A MCM-41 foi sintetizada por método hidrotérmico, a partir de fonte alternativa de sílica, de baixo custo, produzida pelo nosso grupo de pesquisa, conforme descrito na literatura (Carvalho et al., 2015). A síntese da SBA-15 seguiu metodologia similar a desenvolvida por Pudukudy et al., 2015.

2.2 Modificação das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15

As peneiras moleculares sintetizadas foram modificadas com sais de Ag e Ni, via impregnação úmida, e óxidos de Ag e Ni, via dispersão física. Para a impregnação úmida, inicialmente foram preparadas quatro soluções etanólicas, sendo duas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com concentrações de 0,05 mol.L⁻¹ e 0,22 mol.L⁻¹, e duas de AgNO_3 , 0,03 mol.L⁻¹ e 0,12 mol.L⁻¹. Cada solução foi misturada com 3 g dos suportes de modo a se obter adsorventes funcionalizados com 2% de Ni^{2+} , 8% de Ni^{2+} , 2% de Ag^+ e 8% de

Ag^+ . As misturas foram realizadas em rotaevaporadores, por 2 h à temperatura ambiente, a uma rotação de 120 rpm, e por mais 4 h sob aquecimento em banho-maria, para evaporação lenta do solvente. O sistema foi aquecido progressivamente seguindo a sequência de 40°C/1 h, 60°C/1 h, 80°C/1 h e 100°C/1 h.

O método utilizado para a incorporação de NiO e Ag₂O nos suportes sintetizados foi a dispersão física. Os óxidos foram preparados e misturados mecanicamente à MCM-41 e à SBA-15 em almofariz, por 15 min, de forma a se obter misturas com 2% e 8% de cada cátion metálico (m/m). As misturas foram calcinadas a 500°C para ativação do metal na superfície do suporte. A calcinação foi realizada em forno tipo mufla seguindo a sequência de aquecimento de 100°C/0,5 h, 200°C/0,5 h, 300°C/0,5 h, 400°C/0,5 h e 500°C/4 h.

2.3 Caracterização dos materiais

Os materiais obtidos foram caracterizados por técnicas de difração de raios X (DRX), isothermas de adsorção-dessorção de N₂ (BET/BJH), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análises termogravimétricas (TG/DTG) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

2.4 Ensaio de adsorção

O estudo da adsorção de compostos sulfurados presentes em combustível diesel de elevado teor de enxofre (1389 mg.Kg⁻¹), proveniente da Refinaria Potiguar Clara Camarão, foi realizado para os adsorventes calcinados, sem e com metais. Cada adsorvente foi adicionado e empacotado em colunas de vidro de forma que todas as colunas tivessem uma altura igual a 9,0 cm de material. Às colunas foram adicionados volumes de 5 mL de diesel. O volume de diesel adicionado sobre os adsorventes foi mantido constante durante o experimento. As alíquotas coletadas foram depositadas em frascos âmbar de 10 mL, para posterior determinação dos teores de enxofre no analisador de enxofre por fluorescência na região do ultravioleta (FUV).

2.5 Isothermas de adsorção

Os ensaios para a obtenção de isothermas de adsorção foram realizados pelo método de banho finito, em que sistemas (0,3 g de adsorvente/8,0 mL de diesel) foram submetidos à agitação por 24h. Cada sistema, para o mesmo adsorvente, continha concentrações distintas de enxofre, em ppm, de 25 a 1000 ppm.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos materiais

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X obtidos para os materiais MCM-41 e SBA-15, antes e após o tratamento térmico. A Figura 1a apresenta difratogramas típicos de materiais mesoporosos do tipo MCM-41, enquanto que os mostrados na Figura 1b são característicos dos materiais do tipo SBA-15, revelando que as sínteses destes materiais foram bem-sucedidas. Em ambos os casos a formação do material é atribuída pelas reflexões dos planos (100), (110) e (200). Ocorreu uma maior ordenação da estrutura da SBA-15 após a calcinação, o que é indicado pelo aumento da intensidade dos planos de reflexão.

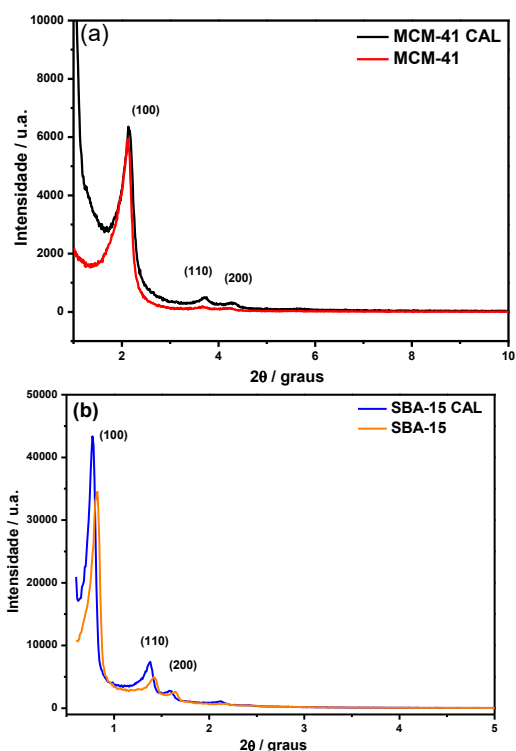


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos materiais (a) MCM-41 e (b) SBA-15, antes e após a calcinação.

O processo de impregnação úmida e dispersão física, para a incorporação de íons Ni^{2+} e Ag^+ nos suportes MCM-41 e SBA-15, não comprometeram severamente as estruturas destes, sendo sugerido pela presença dos picos referentes aos planos de reflexão (100), (110) e (200), como mostrados na Figura 2.

Todos os materiais mesoestruturados incorporados com 8% de metal apresentaram picos de intensidades inferiores em relação aos incorporados com 2% do mesmo metal, partindo da mesma fonte (sal ou óxido) e sobre o mesmo suporte. A diminuição na intensidade dos picos indica que estes materiais possuem arranjos de

canais hexagonais não muito regulares e, neste caso, pode estar associada a uma alta concentração de metais na superfície dos suportes.

Os difratogramas obtidos para os suportes impregnados com óxidos metálicos revelam a presença de planos cristalográficos associados ao NiO e ao Ag₂O, conforme banco de dados da International Center for Diffractional Data (JCPDS). Como observado na Figura 3, o aumento da concentração do óxido no suporte implica em uma maior intensidade nos picos cristalográficos.

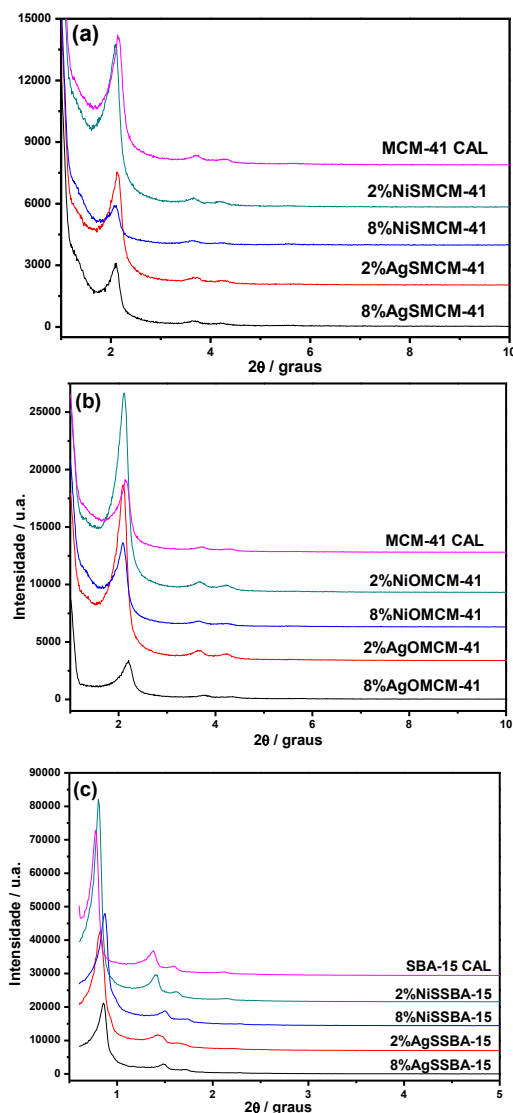


Figura 2. Difratogramas de raios X de curvas de baixa dos adsorventes preparados por impregnação com (a) sais e (b) óxidos de Ni^{2+} e Ag^+ em MCM-41 e (c) sais de Ni^{2+} e Ag^+ em SBA-15.

A análise dos resultados das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K para os suportes sem metais, mostradas na Figura 4, revelaram que as amostras MCM-41 e SBA-15 apresentaram isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, segundo a classificação da IUPAC

[5]. Observa-se que a isoterma mostrada na Figura 4a aponta para histerese do tipo H3, típica de mesoporosos em forma cônica ou de cunha, enquanto que a mostrada na Figura 4b aponta para histerese do tipo H1, típica de partículas que formam aglomerados ou esferas regulares com estreita distribuição de poros [5]. O aumento rápido da quantidade de N₂ adsorvida é observado sobre uma pequena faixa de pressão relativa ($0,3 < P/P_0 < 0,4$), devido à condensação capilar deste gás no interior dos mesoporos, o que pode estar relacionado a uma distribuição de tamanho de poros uniforme e elevada ordem estrutural [6].

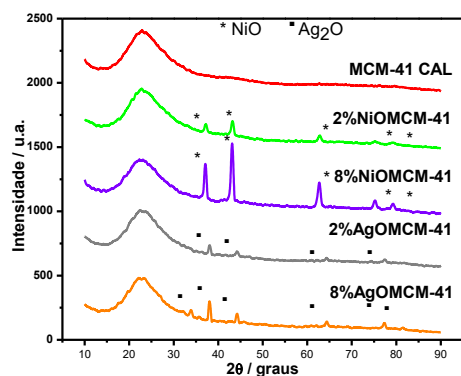


Figura 3. Difratomogramas de raios X de curvas de alta das amostras de MCM-41, pura e modificadas com óxidos metais.

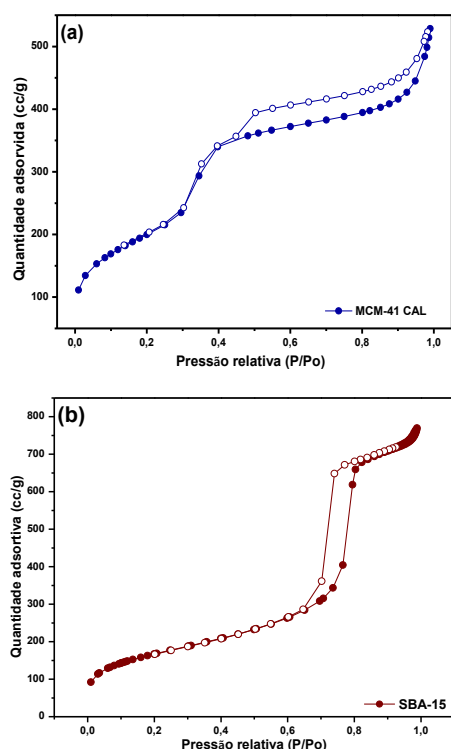


Figura 4. Isoterma de adsorção (símbolos fechados) e dessorção (símbolos abertos) de N₂ a 77 K das amostras (a) MCM-41 e (b) SBA-15.

As propriedades texturais dos suportes mesoporosos MCM-41 e SBA-15, puros e modificados com metais, estão descritas na Tabela 1. A partir da análise dos resultados mostrados na

Tabela 1 nota-se que os adsorventes 2%NiOMCM-41 e 2%AgOMCM-41 possuem maior área superficial específica quando comparado ao material de origem, MCM-41. Este fato pode estar associado a uma maior ordenação da estrutura hexagonal mesoporosa destes materiais, em consonância com os difratogramas apresentados na Figura 2b, uma vez que os adsorventes preparados via impregnação por dispersão física, com óxidos dos metais, foram submetidos a uma segunda calcinação para ativação do óxido no suporte, o que deve ter removido material orgânico residual na estrutura mesoporosa da MCM-41. Contudo, há uma tendência na redução da área superficial e volume de poros à medida que as densidades de cátions metálicos aumentam no suporte, podendo indicar uma possível oclusão dos poros ou formação de uma nova estrutura.

Tabela 1. Propriedades texturais do suporte puro e funcionalizado com metais.

| Adsorventes | A _{BET} (m ² .g ⁻¹) | V _P (cm ³ .g ⁻¹) | D _P (nm) | a ₀ (nm) | W _t (nm) |
|-------------|--|---|------------------------|------------------------|------------------------|
| MCM-41 | 722,84 | 0,79 | 4,37 | 5,25 | 0,88 |
| 2%AgSMCM-41 | 656,43 | 0,74 | 4,53 | 5,33 | 0,80 |
| 2%AgOMCM-41 | 732,63 | 0,72 | 3,91 | 5,38 | 1,47 |
| 8%AgOMCM-41 | 693,02 | 0,69 | 4,02 | 5,15 | 1,13 |
| 2%NiSMCM-41 | 641,62 | 0,57 | 3,54 | 5,41 | 1,87 |
| 2%NiOMCM-41 | 731,23 | 0,71 | 3,89 | 5,34 | 1,45 |
| 8%NiOMCM-41 | 591,13 | 0,59 | 4,04 | 5,47 | 1,43 |
| SBA-15 | 588,67 | 1,17 | 7,93 | 23,06 | 15,13 |

3.2 Ensaios de adsorção

A Figura 5 mostra os resultados, em termos percentuais, obtidos com os ensaios preliminares de adsorção em leito fixo para a remoção de enxofre pelos adsorventes preparados por incorporação de cátions metálicos.

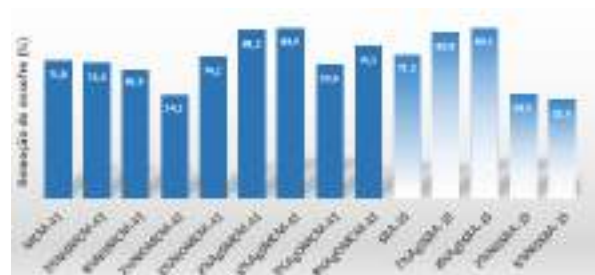


Figura 5. Abatimento de compostos de enxofre por MCM-41, pura e modificada (colunas escuras) e SBA-15, pura e modificada (colunas claras).

Como observado no gráfico apresentado na

Figura 5, o maior rendimento na redução do teor de enxofre em combustíveis automotivos foi obtido pelos adsorventes impregnados com AgNO₃, sendo 88,9 e 89,2% de remoção de enxofre atribuído à adsorção pelos materiais 8%AgSMCM-41 e 2%AgSSBA-15. Os resultados indicam uma interação maior dos cátions Ag⁺ com compostos sulfurados em relação aos cátions Ni²⁺. A maior capacidade de adsorção dos íons de prata nos sistemas estudados deve-se à complexação π entre os íons Ag⁺ ([Kr]4d105s0) e os anéis aromáticos dos compostos de enxofre. Neste mecanismo os cátions Ag⁺ podem formar ligações com seus orbitais s vazios, além disso os orbitais d retrodoam densidade de elétrons aos orbitais π antiligantes (π^*) dos anéis de enxofre [7].

Os materiais modificados com íons Ni²⁺ não apresentaram adsorção significativa, em relação aos materiais puros, o que pode ser devido à fraca interação entre os íons metálicos e os compostos de enxofre e/ou à ocupação dos poros do suporte, dificultando a entrada do adsorbato nos poros do adsorvente.

3.3 Isotermas de adsorção

Os ensaios para a obtenção de isotermas de adsorção foram realizados pelo método de banho finito. Para este estudo foram selecionados os adsorventes 2%AgSMCM-41 e 2%AgSSBA-15. As Figuras 6a,b mostram as isotermas obtidas experimentalmente e ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

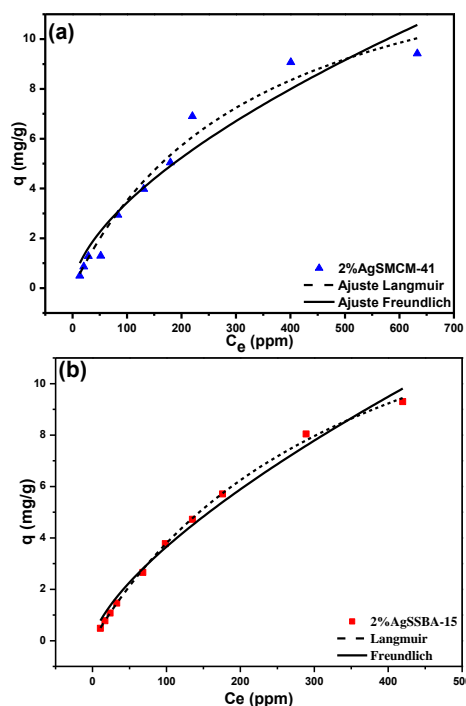


Figura 6. Isotermas de adsorção para as amostras (a) 2%AgSMCM-41 e (b) 2%AgSSBA-15 ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich para as amostras avaliadas são apresentados na Tabela 2. No estudo do equilíbrio de adsorção de compostos organossulfurados pelos adsorventes 2%AgSMCM-41 e 2%AgSSBA-15, o modelo de monocamada de Langmuir foi capaz de proporcionar um melhor ajuste aos dados experimentais, com coeficientes de correlação R² de 0,971 e 0,999 (Tabela 2). Ainda de acordo com a Tabela 2, a maior capacidade de adsorção máxima foi observada para o material 2%AgSSBA-15, com q_m = 20,30 mg/g, enquanto que o material 2%AgSMCM-41 obteve um q_m = 16,64 mg/g.

O melhor ajuste aos modelos de equilíbrio de adsorção pelos materiais funcionalizados com íons metálicos frente ao suporte não funcionalizado indica que a impregnação com metais de transição ofereceu sítios ativos entre os adsorventes e os compostos de enxofre [4]. Tang et al. (2011), impregnou Ag⁺ em aluminossilicato mesoporoso (MAS) para a adsorção de dibenzotiofeno em combustível modelo e obteve isoterma de adsorção melhor ajustada ao modelo de Langmuir. Os autores sugeriram que a adsorção física foi substituída por adsorção via complexação π .

Tabela 2. Parâmetros de equilíbrio das isotermas de Langmuir e Freundlich para os adsorventes estudados.

| Amostras | Langmuir | | | Freundlich | | |
|-------------|--------------------------|--------------------------|----------------|----------------|-------|----------------|
| | K _L (L/mg) | q _m (mg/g) | R ² | K _F | n | R ² |
| 2%AgSMCM-41 | 2,39 · 10 ⁻³ | 16,64 | 0,971 | 0,074 | 1,253 | 0,963 |
| 2%AgSSBA-15 | 2,31 · 10 ⁻³ | 20,30 | 0,999 | 0,079 | 1,221 | 0,991 |

Os resultados da espectroscopia fotoeletrônica de raios X estão expressos na Figura 7. Os espectros confirmam a presença dos metais incorporados à superfície dos suportes, indicando a efetividade dos métodos de impregnação. As micrografias das amostras de MCM-41 e SBA-15 estão mostradas na Figura 8.

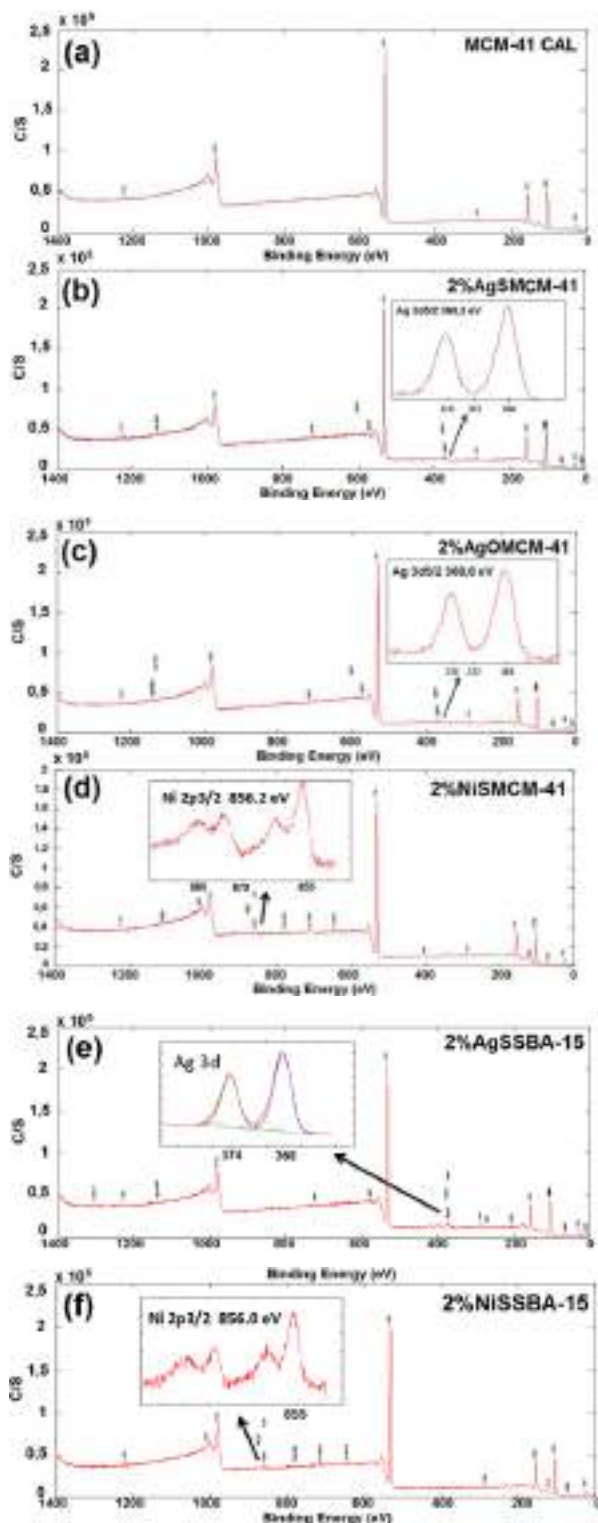


Figura 8. Espectros de XPS para amostras de MCM-41 e SBA-15, puras e com metais.

4. Conclusões

Os resultados das análises físico-químicas mostraram que as peneiras moleculares sintetizadas neste trabalho apresentaram características típicas aos materiais MCM-41 e SBA-15. Os métodos de impregnação úmida e dispersão física para a impregnação de metais no suporte foram bem-sucedidos, comprovados pela

técnica XPS. Os materiais modificados com AgNO_3 apresentaram capacidades de adsorção máxima elevadas, superiores as capacidades da maior parte dos adsorventes publicados na literatura.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela concessão de bolsas de pós-graduação, ao LTEN/UFRN, e ao IBTR/BA pelo apoio aos pesquisadores.

6. Referências

- [1] M. Muzic, et al. *Chemical Engineering Research and Design*. 2010, 88, 487-495.
- [2] R. V. Sales, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.
- [3] L. S. Carvalho et al. *Adsorption*, v. 21, p. 597-609, 2015.
- [4] L. Díaz-García et al. *Catalysis Today*, v. 282, p. 230-239, 2017.
- [5] H. Tang., et al. *Separation and Purification Technology*, 2011, 78, 352-356.
- [6] K. S. W. Sing., et al. *Pure & Appl. Chem.*, 1985, 57, 603-619.
- [7] M. Teymouri., et al. *Fuel Processing Technology*, 116, 257-264.
- [8] A. J. Hernández-Maldonado, et al. *Applied Catalysis. B: Environmental*, 2005, 56, 111-126.

METANACIÓN DE CO POR MEDIO DE CATALIZADORES DE Fe SOPORTADOS EN CARBÓN ACTIVADO

Paula Muñoz-Flores^{a,b,*}, Juan Matos^{a,*}, Ximena García^b, Romel Jiménez^b, Conchi O. Ania^c

^a Grupo de Materiales Híbridos y de Carbono, Área de Bioenergía, Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT), Uni-versidad de Concepción, Concepción, Chile

^b Laboratorio de Catálisis y Carbón, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

^c POR2E Group, CEMHTI CNRS (UPR3079), Univ. Orleans, Orleans, France

*E-mail: paulamunozf@udec.cl

Resumo

La reacción de metanación se ha desarrollado en la industria para la eliminación de trazas de CO en gases ricos en H₂ y la conversión de gas de síntesis en gas natural sintético [1]. El objetivo principal del trabajo es estudiar la producción de metano a partir de gas de síntesis según la reacción de metanación empleando catalizadores a base de hierro soportado en carbón activado. El carbón activado preparado por activación física utilizando CO₂ se denominó BC. La muestra se preparó a una temperatura de 800°C por 1 hora. Los catalizadores se sintetizaron por impregnación a sequedad utilizando nitrato de hierro noahidratado con los siguientes porcentajes nominales de hierro elemental: 2.5; 5 y 10%, denominados: BCF_{2.5}, BCF₅, BCF₁₀, respectivamente. Los ensayos catalíticos se realizaron a 300°C. Previo a la metanación los catalizadores fueron pre-tratados bajo flujo de hidrógeno a 400°C por 1 hora.

Según los análisis de caracterización de textura, previos y post reacción, todas las isotermas siguen una isoterma tipo I según la clasificación IUPAC, por lo que su estructura está compuesta por microporos, y una fracción de mesoporos estrechos. La incorporación de hierro disminuye la porosidad de los catalizadores; a mayor contenido de hierro menor área superficial BET y volumen total de po-ros. Luego de 15 h de reacción todos los catalizadores mostraron un descenso tanto en las áreas superficiales como en el volumen total de poros. Esto probablemente es debido al bloqueo de los microporos con residuos de carbono que se forman durante la reacción de metanación. No obstante, el volumen total de poros de los catalizadores tras 15 h de reacción es mayor o igual al 50% -respecto al catalizador fresco-, por lo que podemos concluir no se ha producido un colapso estructural de la porosidade.

Los ensayos catalíticos mostraron un orden en la conversión de CO como se muestra en la fig. 1. Los resultados indican que se requiere de una concentración crítica de Fe de al menos 10 % másico para lograr buena eficiencia en este catalizador. Por el contrario, con una menor proporción existe una rápida desactivación. Además, la distribución de productos luego de alcanzar estado estacionario no difiere entre los catalizadores, por lo que el aumento de la concentración de Fe no afecta la distribución de productos. Podemos concluir que aun a pesar del descenso en el volumen total de poros, los catalizadores mostraron una estabilidad catalítica, principalmente BCF₁₀, lo que sugiere que la fase activa se puede estar re dispersando a lo largo de dichos depósitos.

Referencias: [1] J. Kopyscinski, T. Schildhauer, F. Vogel, S.Biollaz, A. Wokaun Journal of Catalysis, 271(2010) 262.

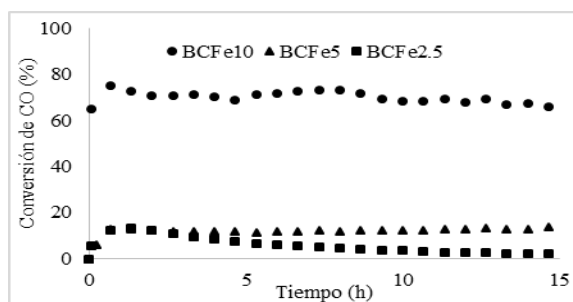


Figura 1. Conversión de CO para los catalizadores de hierro.

INMOVILIZACIÓN DE UN ORGANOCATALIZADOR POR ADSORCIÓN EN GELES DE ÁCIDO ALGÍNICO

Daniel Antonio Aguilera^{a,b,*}, Asja Pettignano^{a,b}, Lisa Spinozzi Di Sante^b, Luca Bernardi^b, Françoise Quignard^a, Nathalie Tanchoux^a

^a Institut Charles Gerhardt-“Materiaux Avancés pour la Catalyse et la Santé” ENSCM, 240 avenue du Professeur Emile Jeanbrau-34296 Montpellier CEDEX 5 (Francia)

^b Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari” & INSTM RU Bologna, Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, V. Risorgimento 4, 40136 Bologna (Italia)

*E-mail: daniel.aguilera-Bulla@enscm.fr

Resumen

La sustitución de materiales tradicionales a base de petróleo por sustratos, disolventes y catalizadores renovables está ocupando un lugar destacado en el desarrollo de metodologías de síntesis sostenibles. En este contexto, se preparó exitosamente un catalizador heterogéneo para reacciones asimétricas, empleando como fase activa un organocatalizador de naturaleza básica inmovilizado sobre geles de ácido algínico mediante precursores renovables y solventes verdes. En la primera parte de este estudio, el protocolo de adsorción fue optimizado, hallando que el mejor solvente para la adsorción de la 9-amino (9-deoxi) epi-quinina (**QA**) sobre solvogeles de alginato, es el etanol, donde la presencia de agua promueve la adsorción del **QA** (10% de agua en las mezclas). De igual forma, este novedoso sistema catalítico heterogéneo es activo en reacciones asimétricas de adición tipo Michael de aldehídos a nitroalquenos (con una conversión >95% en 24 h), presentando una excelente enantioselectividad (ee > 98%).

Palabras clave: Adsorción, Alginatos, Catálisis asimétrica, Organocatalizadores, Química sostenible.

Abstract

The replacement of traditional oil-based materials with renewable substrates, solvents and catalysts is occupying a prominent role in the development of sustainable synthetic methodologies. In this context, a heterogeneous catalyst for asymmetric reactions was successfully prepared, using as an active phase an organocatalyst of basic nature, immobilized on gels of alginic acid. Renewable precursors and green solvents were used in the process. In the first part of this study, the adsorption protocol was optimized, finding that the best solvent for the adsorption of 9-amino (9-deoxy) epi-quinine (**QA**) on alginate solvogels is ethanol. The presence of water further promotes the adsorption of **QA** (10% water in the mixtures). This novel heterogeneous catalytic system is active in the asymmetric addition of aldehydes to nitroalkenes (a Michael reaction), with a conversion > 95% in 24 h and displaying an excellent enantioselectivity (ee > 98%).

Keywords: Adsorption, Alginates, Asymmetric catalysis, Organocatalysts, Sustainable chemistry.

1. Introducción

El empleo de moléculas orgánicas como catalizadores (organocatálisis) recientemente ha llamado la atención como una poderosa herramienta para la síntesis de moléculas quirales en el campo de la catálisis asimétrica [1]. Sin embargo, una de las principales desventajas de esta estrategia son sus bajos valores de TON y TOF (turn-over number y turn-over frequency, respectivamente), haciendo que la recuperación y reutilización del catalizador sea esencial desde un punto de vista económico.

Como solución a lo anterior, se ha propuesto la inmovilización (o anclaje) del catalizador a un soporte sólido (típicamente una resina de poliestireno) mediante enlaces covalentes, permitiendo la recuperación del catalizador a través de una filtración simple [2]. No obstante, bajo esta estrategia la funcionalización del soporte requiere múltiples pasos de síntesis con el fin de generar los grupos funcionales adecuados que permitan el anclaje de la molécula orgánica de interés. Un enfoque alternativo para la preparación de estos sistemas catalíticos es la inmovilización de la fase activa a un soporte insoluble mediante interacciones no covalentes, lo cual se traduce en una estrategia sencilla, donde el protocolo de preparación se simplifica a la adición del organocatalizador al soporte en las condiciones adecuadas [3].

El empleo de interacciones no covalentes para la inmovilización de un organocatalizador, es el eje central del presente trabajo, donde se realizó de manera exitosa la encapsulación de un organocatalizador básico, la 9-amino (9-deoxi) epi-quinina (QA), la cual es una amina primaria derivada de la quinina (un alcaloide natural de la *Cinchona*), empleando como soporte sólido geles de ácido algínico, en la forma de perlas, que son de mejor manipulación (Figura 1).

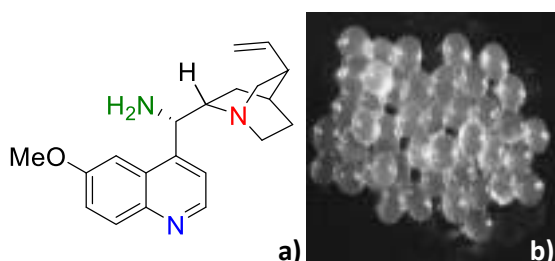


Figura 1. a) Estructura química de la 9-amino (9-deoxi) epi-quinina (QA) b) Ejemplo de perlas de ácido algínico

Los alginatos son polisacáridos aniónicos que se encuentran de forma natural en las paredes celulares de algas marinas pardas y en algunas especies de bacterias tales como *Azotobacter* y *Pseudomonas* [4]. En medio ácido, el alginato de sodio (una de las formas comerciales de los alginatos) forma un gel de ácido algínico.

A nivel estructural, los alginatos están constituidos por dos tipos de monómeros: el ácido β -D-manurónico (M) y su epímero el ácido α -L-gulurónico (G), formando un copolímero lineal con secuencias homogéneamente constituidas por unidades de M (bloques tipo M) y unidades de G (bloques tipo G), alternadas con secuencias del tipo MG de diferentes longitudes [5] (Figura 2).

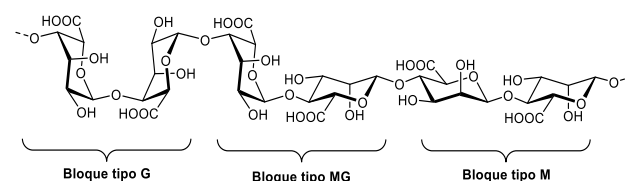


Figura 2. Estructura química del ácido algínico y su distribución de bloques.

Por lo tanto, la inmovilización de la fase activa se basó en las interacciones entre los grupos más básicos del organocatalizador (la amina terciaria) y los grupos carboxílicos del ácido algínico, teniendo como resultado un sistema catalítico verdaderamente heterogéneo y activo para una reacción asimétrica (Figura 3).

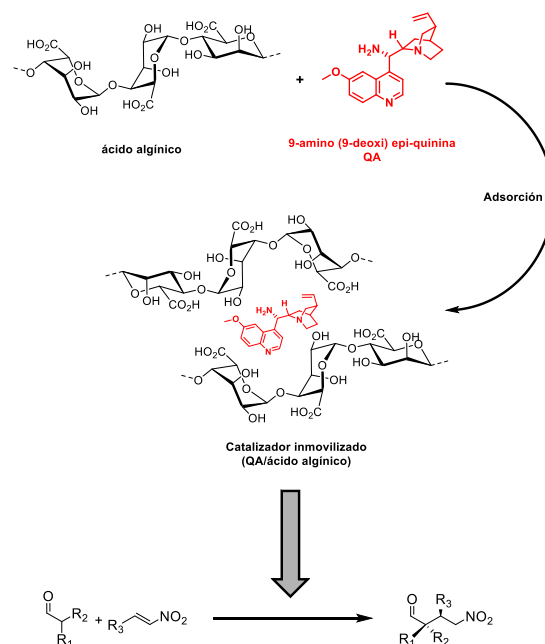


Figura 3. Esquema general del proceso de inmovilización de un organocatalizador básico en ácido algínico y su empleo como catalizador en una adición asimétrica tipo Michael.

La reacción de Michael entre nucleófilos y nitroolefinas representa un objetivo particularmente atractivo debido principalmente a tres razones: la disponibilidad y reactividad de los nitroalquenos, la habilidad del grupo funcional nitro para aceptar enlaces de hidrógeno y la gran utilidad de los aductos de nitroalquenos para la química fina. Por otra parte, la reacción en su versión homogénea, requiere la presencia de un ácido débil (i.e. ácido benzoico) [6]. Este aspecto otorga una característica adicional al sistema **QA**/ácido algínico, donde el ácido algínico no solo actuará como un soporte, si no que adicionalmente desempeñará el papel de co-catalizador, optimizando el desempeño catalítico.

De esta forma, la primera parte de este trabajo consistió en la evaluación de la capacidad de adsorción por parte del ácido algínico de la molécula orgánica, así como la optimización de las condiciones para su inmovilización. La segunda parte, fue la posterior evaluación del desempeño catalítico del nuevo sistema en una reacción modelo como es la adición asimétrica tipo Michael de aldehídos a nitroalquenos.

2. Experimental

2.1. Materiales

El alginato de sodio (Protanal LF 200S) fue suministrado por FMC Biopolymer para la preparación de los solvogeles ácidos. La obtención del organocatalizador (**QA**) se realizó siguiendo el protocolo de síntesis según Cassani et al. [7].

2.2. Geles de ácido algínico

Se adicionó gota a gota 100 mL de una solución de alginato de sodio (2% m/v) a 400 ml de HCl 1 M a temperatura ambiente y se dejó bajo agitación suave durante la noche para permitir la maduración de las perlas. Después de la filtración, las perlas se lavaron con agua destilada y se deshidrataron por inmersión en una serie de baños de etanol/agua, con un contenido creciente de alcohol (10, 30, 50, 70, 90% y etanol absoluto) para obtener el solvogel (alcogel) [8].

2.3. Determinación del tipo de solvente para la adsorción de **QA**

Se realizaron ensayos preliminares a menor escala para determinar el solvente óptimo en la adsorción de **QA** empleando geles de ácido algínico. En un vial con tapa rosca de 3 mL, el organocatalizador (0.014 mmol) fue disuelto en el solvente seleccionado (300 μ L). Luego, 10 perlas de ácido algínico (0.028 mmol) fueron

adicionadas y dejadas en contacto con la solución del catalizador por 18 h a temperatura ambiente. Después, las perlas fueron lavadas con el mismo solvente empleado para la adsorción. La cantidad de organocatalizador remanente fue determinado por espectroscopia de RMN de ^1H , empleando como estándar interno bibenzil (0.014 mmol).

2.4. Efecto de la cantidad de agua en la adsorción de **QA**

A 120 perlas de ácido algínico se añadieron 5 mL de una mezcla etanol/agua (0, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30 % v/v de H_2O). Luego, se añadieron 25 ml de solución de **QA** (2500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en la misma relación etanol/agua de acuerdo a cada prueba. El sistema se cerró y se agitó a 25 °C. La concentración de **QA** remanente se determinó mediante espectroscopia UV-Vis ($\lambda = 334 \text{ nm}$) a diferentes intervalos de tiempo en un espectrofotómetro UV/VIS Perkin Elmer Lambda 35 de doble haz.

Para los cálculos, una evaluación cuantitativa del proceso de adsorción viene dada por la capacidad de adsorción del material (q_t , mg/g) que se expresa como la cantidad de **QA** adsorbido a un tiempo dado con relación a la masa de adsorbente, y puede calcularse mediante la ecuación 1:

$$q_t = \frac{V * (C_0 - C_t)}{W} \quad (1)$$

donde C_0 y C_t (mg/L) representan, respectivamente, las concentraciones de **QA** en fase líquida en el tiempo inicial y a un tiempo dado; V el volumen de la solución (L) y W la masa de adsorbente seco utilizado (g).

Después de 24 h de adsorción, las perlas con **QA** se lavaron dos veces con etanol absoluto. Previo al test catalítico se realizó un intercambio del disolvente de etanol a tolueno.

2.5. Test catalítico

En un tubo de ensayo con tapa, se añadieron 14 perlas de **QA**/ácido algínico (0,0218 mmol de **QA**), 450 μ L de tolueno (4,25 mmol), 22,8 mg (0,105 mmol) de **1**: (E)-1-(2-nitrovinil)-4-(trifluorometil) benceno y 48 μ L (0,525 mmol) de **2**: isobutiraldehído. La reacción se realizó a 60 °C bajo agitación magnética suave. Para estudiar la heterogeneidad del catalizador se llevan a cabo dos reacciones en paralelo en cada experimento. Cuando el catalizador alcanzó alrededor del 30% de conversión, las perlas fueron removidas de uno de los dos tubos de reacción. La conversión fue seguida por RMN de ^{19}F (300 MHz, CDCl_3) pico

CF³: - 62.75 ppm. El exceso enantiomérico del compuesto **3** se determinó mediante HPLC usando un equipo HPLC Varian ProStar 320 y una columna quiral Chiralcel OD no. OD00CE-HK055, bajo las siguientes condiciones: eluyente n-hexano/isopropanol 80:20, 0,75 ml/min. Tiempo de retención: tr_ (R)-**3** = 12.4 min (enantiómero minoritario), tr_ (S)-**3** = 21.3 min (enantiómero mayoritario).

3. Resultados y discusión

La primera etapa de este estudio fue la optimización de la capacidad de los geles de ácido algínico para adsorber el catalizador en solución. Después de haber determinado el mejor tipo de ácido algínico para este proceso y la relación óptima de -COOH versus **QA**, la adsorción fue estudiada en diferentes solventes por 18 horas (**Tabla 1**).

Tabla 1. Inmovilización de **QA** en solución en diferentes solventes.

| Prueba | Solvente | QA _{ads} (%mol) ^a |
|--------|------------------|---------------------------------------|
| 1 | Tolueno | 45 |
| 2 | Cloroformo | 38 |
| 3 | Diclorometano | 50 |
| 4 | Acetato de etilo | 32 |
| 5 | Acetonitrilo | 34 |
| 6 | Tetrahidrofurano | 31 |
| 7 | Isopropanol | 39 |
| 8 | Etanol | 86 |

^a Porcentaje molar de **QA** adsorbido.

Para monitorear el proceso de adsorción, la cantidad de **QA** remanente en solución fue cuantificada mediante espectroscopia de RMN de ¹H, empleando como estándar interno bibenzil.

De acuerdo a los resultados, cuando se emplean solventes de polaridad moderada, la eficiencia de la adsorción es baja, presentando valores cercanos entre los diferentes solventes (pruebas 1 al 6). El uso de un alcohol lipófilo como el isopropanol exhibe resultados similares a los observados con los solventes apróticos (prueba 7). Por el contrario, cuando el ensayo se llevó a cabo en un disolvente polar prótico, tal como el etanol, la eficiencia de la adsorción se incrementa significativamente (prueba 8).

Por otra parte, dentro de las condiciones experimentales se observó para varios ensayos la

destrucción de la estructura del gel. Esta ruptura está asociada a la alta concentración inicial de **QA** en la solución (0.05 M), que puede romper los enlaces de hidrógeno que dan la estabilidad del gel. Por lo tanto, se optimizó el protocolo de adsorción empleando condiciones más diluidas (8 x 10⁻³ M de **QA**).

De acuerdo a lo anterior y teniendo en cuenta el efecto positivo de un solvente polar en la capacidad de adsorción del ácido algínico, se realizó un estudio detallado del efecto del agua como co-disolvente para determinar la cantidad óptima de agua en la adsorción de **QA** (**Figura 4**). El porcentaje del agua se varió en un rango entre 0 y 30 % v/v en mezclas etanol/agua (8 muestras, 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30 % v/v de H₂O), empleando perlas de alcogel como material de partida y monitoreando la adsorción mediante espectroscopia UV-Vis (334 nm) a diferentes intervalos de tiempo.

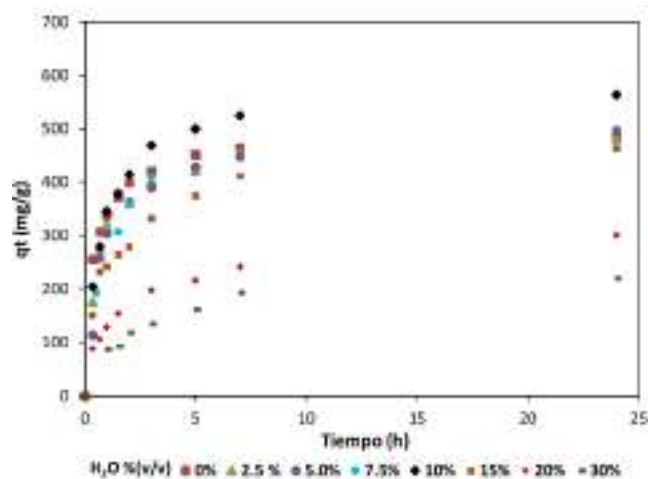


Figura 4. Isotermas de adsorción para alcogel de ácido algínico empleando diferentes porcentajes de agua a 25 ° C. El etanol se usó como disolvente.

Para todas las muestras, la adsorción ocurre rápidamente durante las primeras 3h, probablemente sobre los sitios activos de la superficie del material. Luego, la adsorción se acerca lentamente al punto de equilibrio. La cantidad de **QA** adsorbido en el tiempo de equilibrio refleja la capacidad máxima de adsorción de los alginatos en esas condiciones de operación. En nuestras condiciones de operación, este punto se alcanzó alrededor de las 24 h (**Figura 4**).

La adición de 10% de agua al etanol presenta un efecto positivo con un ligero incremento en la cantidad final de **QA** adsorbido. Menores porcentajes de agua no presentan un efecto

significativo con respecto al proceso de adsorción cuando se emplea únicamente etanol absoluto. El efecto positivo del agua puede estar asociado a la capacidad de los polisacáridos de hincharse en medios acuosos, lo que conduce a una estructura más dispersa y accesible para el catalizador y por lo tanto una adsorción más eficiente.

Por el contrario, el aumento en la cantidad de agua por encima del 10%, conduce a una disminución dramática de la cantidad **QA** adsorbido. Esta disminución está asociada con la alteración de la estructura del gel de ácido algínico, tales como el rompimiento de las perlas y nueva gelificación, que se observó a altos contenidos de agua en presencia del organocatalizador básico (**Figura 5**).

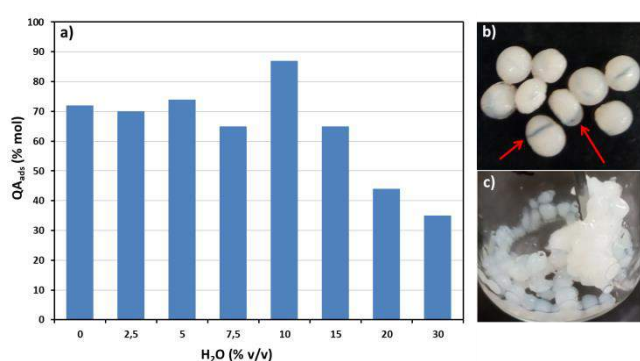


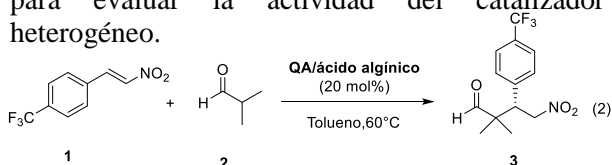
Figura 5. a) Influencia de la cantidad de agua empleada como co-solvente en el porcentaje de **QA** adsorbido en geles de ácido algínico (solvente: etanol, tiempo de adsorción: 24h y temperatura: 25 °C). b) y c) Ejemplos de rompimiento de perlas y nueva gelificación a altos porcentajes de agua (>10%).

Teniendo en cuenta estos resultados, con el fin evaluar el desempeño catalítico de los materiales, las condiciones seleccionadas para la adsorción de **QA** fueron las siguientes: relación de etanol:agua de 90:10 y 24 h de tiempo de adsorción.

Adicionalmente, dado que la reacción catalítica tiene lugar en tolueno, el etanol de las perlas de **QA**/ácido algínico fue reemplazado por tolueno previo al test catalítico.

3.1. Test catalítico

La reacción mostrada en la ecuación 2 fue utilizada en este trabajo como reacción modelo para evaluar la actividad del catalizador heterogéneo.



Para cada experimento, se establecieron dos reacciones en paralelo bajo las mismas condiciones (**Figura 6**, reacción I y II). Para la reacción II, las perlas de solvogel fueron removidas cuando se alcanzó una conversión de cercana al 30%, para evaluar la heterogeneidad del proceso.

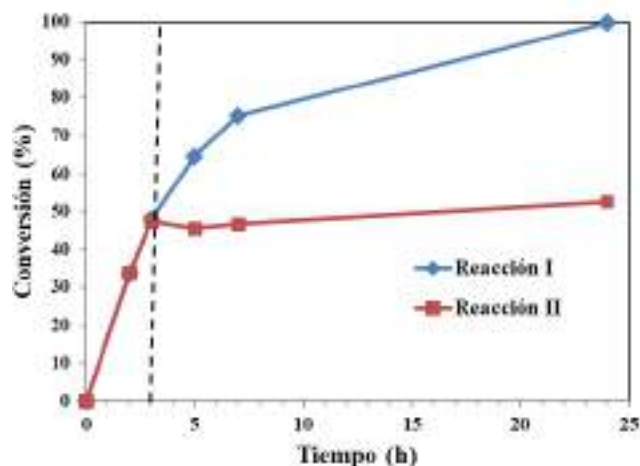


Figura 6. Conversión a **3** (RMN de ¹⁹F) frente al tiempo en la reacción de Michael entre **1** y **2** catalizada por **QA**/ácido algínico (20 mol%, 60 °C) con y sin remoción del catalizador.

Después de la optimización de las condiciones de reacción (temperatura y concentración), el catalizador presentó una buena actividad (> 95% de conversión a las 24 h de reacción) y fue completamente heterogéneo, puesto que la reacción II se detiene inmediatamente después de la remoción de las perlas.

Igualmente, la enantioselectividad es alta: se determinó un exceso enantiomérico (ee) de aproximadamente 98% mediante HPLC de fase estacionaria quiral.

De igual forma, se realizó un test de reciclabilidad empleando las perlas de la reacción anterior luego de haber sido sometidas a varios lavados con tolueno. Para el segundo ciclo catalítico el material presentó una baja conversión después de 24 h de reacción (14%). Según estos resultados, se requiere la futura optimización del material en términos de reciclabilidad. De igual forma, el mecanismo de desactivación del catalizador es actualmente objeto de estudio en nuestro grupo de investigación.

4. Conclusiones

En términos de la etapa de adsorción para la preparación del catalizador, el mejor solvente para la inmovilización de **QA** es el etanol y la adición

del agua en el sistema (10% de agua) tiene un efecto beneficioso en la adsorción de **QA**. Sin embargo, altas cantidades de agua en la mezcla de etanol-agua conduce a la alteración de la estructura del gel.

El sistema catalítico fue evaluado en una reacción modelo (adición de Michael) presentando una excelente actividad catalítica (conversión > 95%) y alta enantioselectividad (ee > 98%). Además, las pruebas de heterogeneidad sugieren que el sistema desarrollado no sufre una desorción evidente del catalizador del soporte.

Los resultados obtenidos en la inmovilización de **QA** sobre alginatos confirman la posibilidad de utilizar un biopolímero económico, altamente disponible y renovable como soporte heterogéneo para un organocatalizador modelo, por medio de un procedimiento simple y eficiente.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado a través de una subvención SINCEM. SINCEM es un programa conjunto de doctorado del programa Erasmus Mundus - Acción 1 (FPA 2013-0037).

6. Referencias

- [1] D.W.C. MacMillan, *Nature*, 455 (2008) 304.
- [2] R. Porta, M. Benaglia, F. Coccia, F. Cozzi, A. Puglisi, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 357 (2015) 377.
- [3] L. Zhang, S. Luo, J.-P. Cheng, *Catalysis Science & Technology*, 1 (2011) 507.
- [4] F. Quignard, R. Valentin, F. Di Renzo, *New Journal of Chemistry*, 32 (2008) 1300.
- [5] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød, *Acta Chem. Scand.*, 20 (1966) 183.
- [6] S.H. McCooey, S.J. Connon, *Organic Letters*, 9 (2007) 599.
- [7] C. Cassani, R. Martín-Rapún, E. Arceo, F. Bravo, P. Melchiorre, *Nature Protocols*, 8 (2013) 325.
- [8] R. Valentin, R. Horga, B. Bonelli, E. Garrone, F. Di Renzo, F. Quignard, *Biomacromolecules*, 7 (2006) 877.

DESEMPENHO DE UM (PRÉ)CATALISADOR TETRACARBONILO DE MOLIBDÉNIO PIRAZOLILPIRIDINA NA EPOXIDAÇÃO DE OLEFINAS E ALCOÓLISE DE EPÓXIDOS

Lucie S. Nogueira*, Patrícia Neves, Ana C. Gomes, Anabela A. Valente, Martyn Pillinger, Isabel S. Gonçalves

Departamento de Química, CICECO - Instituto de Materiais de Aveiro, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

**E-mail: lucienogueira@ua.pt*

Resumo

Os complexos do tipo *cis*-[Mo(CO)₄(L)] são precursores interessantes para a obtenção de oxocomplexos de molibdénio com elevado estado de oxidação, uma vez que os subprodutos (CO/CO₂) separam-se facilmente da mistura reacional, facilitando procedimentos de purificação e separação, por exemplo, evitando a contaminação e acidificação do meio por halogéneos tal como acontece com o precursor [Mo(η^3 -C₃H₅)Cl(CO)₂(L)]. A descarbonilação oxidativa do complexo *cis*-[Mo(CO)₄(ppp)] (ppp = 2-(1-pentil-3-pirazolil)piridina) originou oxocompostos de molibdénio que foram, depois de caracterizados, explorados na oxidação em fase líquida e catálise ácida, especificamente na epoxidação de *cis*-cicloocteno com oxidantes baseados em hidroperóxido, e na alcoólise do óxido de estireno. As vias de conversão do precursor *cis*-[Mo(CO)₄(ppp)] em oxocomplexos de molibdénio, tanto na síntese (*ex situ*) como nos processos catalíticos (*in situ*) foram estudadas, e foi possível estabelecer uma relação entre o desempenho catalítico e o tipo de espécie metálica formada. A reciclagem do (pré)catalisador foi estudada usando líquidos iónicos como solventes para a retenção das espécies ativas.

Palavras chave: Molibdénio, Descarbonilação oxidativa, Óxidos de molibdénio, Epoxidação, Alcoólise.

Abstract

Tetracarbonylmolybdenum(0) complexes of the type *cis*-[Mo(CO)₄(L)] are attractive synthetic precursors of high oxidation state oxomolybdenum catalysts since the byproducts (CO/CO₂) readily separate from the reaction mixture, facilitating separation/purification procedures (e.g. avoiding contamination/acidification of the medium for halide (X)-containing precursors such as [Mo(η^3 -C₃H₅)Cl(CO)₂(L)]). In this work, the conversion of the tetracarbonyl complex *cis*-[Mo(CO)₄(ppp)] (ppp = 2-(1-pentyl-3-pyrazolyl)pyridine) to oxomolybdenum compounds was studied. The molybdenum compounds prepared were explored for liquid phase oxidation and acid catalysis, specifically the epoxidation of *cis*-cyclooctene with hydroperoxide oxidants, and the alcoholysis of styrene oxide. The routes for the conversion of the *cis*-[Mo(CO)₄(ppp)] precursor to oxomolybdenum compounds, during either the synthesis (*ex situ*) or catalytic (*in situ*) processes (involving isolation/characterisation of metal species after the catalytic runs), were studied for the different catalytic systems, which helped establish relationships between the type of metal species formed and the catalytic performance. Catalyst recyclability was investigated using a homogeneous catalytic ionic liquid-standing approach.

Keywords: Molybdenum, Oxidative decarbonylation, Molybdenum oxide, Epoxidation, Alcoholysis.

1. Introdução

A descarbonilação oxidativa de complexos de molibdênio com ligandos carbonilo apresenta-se como uma abordagem compensadora para a preparação de compostos contendo centros de Mo em elevados estados de oxidação [1]. Os óxidos de molibdênio são catalisadores interessantes para diversas reações químicas, entre as quais a oxidação de sulfuretos, álcoois e aminas, e a epoxidação de olefinas [2]. Neste trabalho, foi sintetizado o complexo tetracarbonilo *cis*-[Mo(CO)₄(ppp)] (ppp = 2-(1-pentil-3-pirazolil)piridina), e a sua descarbonilação oxidativa para formar oxocomplexos de molibdênio. O complexo tetracarbonilo *cis*-[Mo(CO)₄(ppp)] e os compostos oxidados foram estudados como (pré)catalisadores para a epoxidação de *cis*-cicloocteno e a etanolise do óxido de estireno. Realizaram-se estudos de caracterização dos sólidos recuperados após a reação catalítica.

2. Experimental

Síntese e caracterização dos compostos de molibdênio

O composto 2-(1-pentil-3-pirazolil)piridina (ppp) foi preparado como se encontra descrito na literatura [3]. O complexo [Mo(CO)₄(ppp)] (**1**) foi obtido por reação de Mo(CO)₆ com 1 equiv. do respetivo ligando, em tolueno, a 110 °C. A descarbonilação oxidativa de **1** com hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP) deu origem ao complexo [Mo₈O₂₄(ppp)₄] (**2**). O material híbrido com a composição [Mo₂O₆(ppp)] (**3**) foi obtido por reação do complexo [MoO₂Cl₂(ppp)] em água e ao refluxo [3]. O oxidiperoxo complexo [MoO(O₂)₂(ppp)] (**4**) foi preparado por adição de ppp a uma solução de MoO₃ em 30% de H₂O₂.

As técnicas de caracterização usadas foram a análise elementar (C, H e N), difração de raios-X de pós, termogravimetria, espectroscopia de infravermelhos (IV), de refletância total atenuada (ATR) e de Raman, e RMN de ¹H e ¹³C em solução.

Testes catalíticos

Os reações de epoxidação foram realizadas em reatores descontínuos, de borossilicato com capacidade de 10 mL a 55 °C sob agitação. Aos reatores foram adicionados o (pré) catalisador (quantidade equivalente a 16 μmol de Mo), 1.8 mmol de *cis*-cicloocteno (Cy), e um co-solvente [1 mL de 1,2-dicloroetano ou 0.3 mL de um líquido iónico]. O oxidante TBHP (5-6 M em decano) foi aquecido antes de ser adicionado ao reator de modo

a obter uma razão molar inicial de Mo:Cy:oxidante de 1:113:172. O instante em que foi adicionado o oxidante foi considerado o instante inicial da reação.

Os testes catalíticos utilizando H₂O₂ (30 wt.% aq.) como oxidante foram realizados em reatores tubulares de borossilicato com fundo periforme (capacidade de 12 mL) a 55 °C sob agitação. Aos reatores foram adicionados catalisador (16 μmol de Mo), Cy (1.8 mmol), CH₃CN (1 mL) e H₂O₂ (razão molar Mo:Cy: oxidante de 1:113:172). As misturas reacionais foram analisadas utilizando um GC Varian 3900 equipado com uma coluna capilar DB-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) e um detetor FID, e H₂ como gás transportador.

3. Resultados e discussão

O tetracarbonilo de molibdênio [Mo(CO)₄(ppp)] (**1**) foi sintetizado com bom rendimento, a partir da reação de Mo(CO)₆ com 1 equiv. do ligando orgânico ppp, em tolueno, a 110 °C. O complexo **1** (Figura 1) é estável se armazenado em atmosfera inerte. Os espectros de IV e Raman contêm bandas de estiramento entre 300-1700 cm⁻¹ atribuídas ao ligando ppp, e entre 1800-2020 cm⁻¹ atribuídas aos carbonilos. O espectro de RMN de ¹H confirmou a presença do ligando ppp. Em particular, as ressonâncias dos prótons no ligando 2-(1-pentil-3-pirazolil)piridina foram deslocadas para baixo campo após a coordenação.

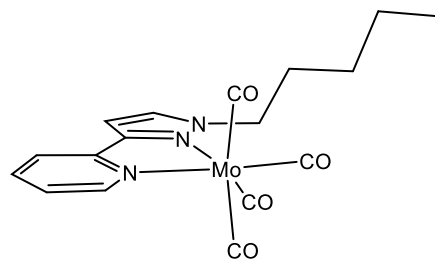


Figura 1. Complexo de molibdênio [Mo(CO)₄(ppp)] (**1**).

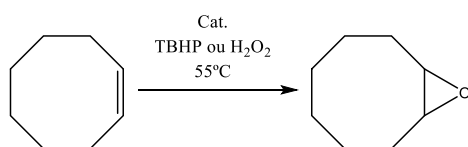
A descarbonilação oxidativa de **1** foi realizada pela adição de TBHP (10 equiv.) a uma suspensão do complexo em CH₂Cl₂, obtendo-se um sólido esbranquiçado (**2**). A análise elementar (C, H e N) e a termogravimetria para **2** foram consistentes com a fórmula empírica [Mo₂O₆(ppp)]. O espectro de infravermelhos de **2** na região entre 500-1000 cm⁻¹ é semelhante aos complexos octanucleares [Mo₈O₂₄(L)₄] [4], em particular o [Mo₈O₂₄(etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato)₄], sugerindo que os dois compostos são estruturalmente semelhantes. Portanto, propôs-se para **2** uma estrutura de tipo octanuclear baseada num núcleo central do tipo

cubano. O composto $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{ppp})]$ (**3**) foi obtido por reação do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{ppp})]$ em água, e a caracterização confirmou que se tratava do composto publicado [3].

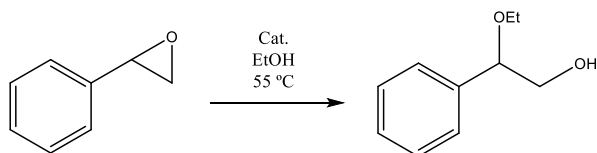
A reação de *cis*-cicloocteno (Cy) usando TBHP ou H_2O_2 como oxidante na presença dos compostos **1** ou **2** forma o produto 1,2-epoxiciclooctano (CyO) com 100% de seletividade (Esquema 1). Os rendimentos de CyO foram de 93% para **1** e 99% para **2** às 6 h/55 °C usando TBHP. Na ausência de espécies catalíticas, as conversões foram insignificantes. Os compostos **1** e **2** foram menos ativos com H_2O_2 do que com TBHP, dando 41% e 55% de conversão as 24 h, respetivamente. O tipo de oxidante pode influenciar a estrutura das espécies oxidadas intermediárias, e consequentemente a reação catalítica.

Os sistemas (**1** ou **2**)/ H_2O_2 originavam soluções amarelas. Um sólido amarelo (**2-L-H₂O₂**) foi isolado a partir da fase líquida do sistema **2**/ H_2O_2 , sendo identificado por ATR FT-IR como o complexo oxodiperoxo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{ppp})]$ (**4**). Para verificar a contribuição catalítica destes tipos de espécies, **4** foi sintetizado separadamente pela adição do ligando ppp a uma solução de MoO_3 dissolvido em aq. H_2O_2 . A reação do Cy com H_2O_2 a 55 °C na presença de **4** deu 39% de conversão (100% de seletividade para CyO). Este resultado é comparável com os obtidos para os sistemas (**1** ou **2**)/ H_2O_2 , sugerindo que as espécies do tipo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{ppp})]$ são responsáveis pela epoxidação catalítica.

Epoxidação de *cis*-cicloocteno



Alcoólise de óxido de estireno



Esquema 1. Reacções catalíticas estudadas.

Os compostos **1** e **2** foram explorados na etanólise do óxido de estireno (StyOx) a 55 °C (Esquema 1). O composto **2** foi eficaz e levou à formação do 2-etoxi-2-feniletanol (EPE), com 98% de rendimento (e 100% seletividade) ao fim de 1 h. Para **1**, o

rendimento em EPE foi 66% às 24 h. A conversão do StyOx foi de apenas 5% sem catalisador. Estudos de ATR FT-IR indicaram que as espécies oxometálicas (solúveis) presentes na fase líquida do teste catalítico com **1** eram semelhantes ao **2**, e, por outro lado, as espécies oxometálicas que se encontravam no estado sólido eram semelhantes ao $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{ppp})]$ (**3**).

4. Conclusões

Um novo tetracarbonilo de molibdénio(0) contendo o ligando 2-(1-pentil-3-pirazolil)piridina foi preparado e caracterizado. O complexo é estável no estado sólido e em atmosfera inerte, mas é instável em solução. Estas características são consistentes com a baixa estabilidade verificada anteriormente para outros tetracarbonilos de Mo(0) contendo outros ligandos pirazolilpiridina.

O complexo *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{ppp})]$ sofre descarboxilação oxidativa na presença de TBHP para dar compostos $[\text{Mo}_n\text{O}_{3n}(\text{ppp})_{n/2}]$, que incluem o complexo octanuclear $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{ppp})_4]$ (**2**) e o material polimérico $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{ppp})]$ (**3**). A formação de **2** a partir de **1** também ocorre no sistema etanol/óxido de estireno. A etanólise do óxido de estireno, na presença de **2** deu quase 100% rendimento em produto β-alcóxi álcool em 1 h de reação. Os sistemas (**1** ou **2**)/ H_2O_2 funcionaram como fontes de espécies ativas solúveis do tipo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{ppp})]$ (**4**).

Em conclusão, neste trabalho obteve-se uma visão considerável da química e do desempenho catalítico de um complexo tetracarbonilo de molibdénio(0) com um ligando pirazolilpiridina substituído, abrindo caminhos para outros estudos sobre o uso deste tipo de complexos como (pré)catalisadores, ou como precursores para vias alternativas de síntese de óxidos de molibdénio.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto (Laboratório Associado) CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro-POCI-01-0145-FEDER-007679 [FCT (Fundação para a Ciência e Tecnologia) ref. UID/CTM/ 50011/2013], financiado por fundos nacionais através da FCT/MEC e, quando aplicável, co-financiado pelo FEDER (Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional) no âmbito do Contrato de Parceria PT2020. A FCT e a União Europeia são reconhecidas pela atribuição da bolsa de doutoramento a L.N. (PD/BD/109666/2015) e das bolsas de pós-doutoramento a P.N. (SFRH/BPD/

110530/2015) e A.C.G. (SFRH/BPD/108541/2015), co-financiadas pelo MCTES e pelo Fundo Social Europeu através do programa POPH do QREN.

6.Referências

- [1] F.E. Kühn, A.M. Santos, M. Abrantes, *Chem. Rev.*, 106 (2006) 2455.
- [2] L.S. Nogueira, P. Neves, A.C. Gomes, A.A. Valente, M. Pillinger, I.S. Gonçalves, *J. Organomet. Chem.*, 846 (2017) 185 e referências citadas neste trabalho.
- [3] T.R. Amarante, P. Neves, F.A.A. Paz, A.A. Valente, M. Pillinger, I.S. Gonçalves, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 6059.
- [4] P. Neves, T.R. Amarante, A.C. Gomes, A.C. Coelho, S. Gago, M. Pillinger, I.S. Gonçalves, C.M. Silva, A.A. Valente, *Appl. Catal. A Gen.*, 395 (2011) 71.

CATALIZADORES BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE PD PARA LA SÍNTESIS DE PIPERAZINAS A PARTIR DE ACETOL

Jaime Mazarío, Zaher Raad, Marcelo E. Domine*

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

**E-mail: mdomine@itq.upv.es*

Resumen

En este trabajo se estudia un nuevo proceso para la síntesis de productos nitrogenados de alto valor añadido a partir de hidroxiacetona (o acetol, producto de una deshidratación selectiva del glicerol) empleando catalizadores heterogéneos sostenibles. En particular, el trabajo se centra en el uso de acetol como fuente de carbono para la producción de piperazinas, importantes intermedios en síntesis orgánica. Con el fin de sintetizar 2-metil-piperazina (2-MP), se plantea una aminación reductiva del acetol con etilendiamina. El estudio trata de desarrollar y optimizar un catalizador eficiente para esta reacción, trabajando en condiciones de reacción moderadas. Se prepararon materiales basados en nanopartículas de Pd soportadas sobre diferentes óxidos metálicos y se ensayaron como catalizadores en la reacción de aminación reductiva para producir la piperazina deseada, caracterizándose los mismos por análisis ICP, DRX y TEM. Los mejores resultados se obtuvieron con los materiales Pd/Al₂O₃ y Pd/TiO₂, así como con el catalizador Pd/TiO₂-Al₂O₃, con rendimientos a 2-MP superiores al 80%. El trabajo no sólo proporciona una nueva ruta catalítica para el aprovechamiento del acetol (derivado de la biomasa), sino que también ofrece nuevos catalizadores para la obtención de compuestos nitrogenados a partir de otros reactivos de partida.

Palabras clave: acetol, piperazina, aminación reductiva, catalizadores sólidos, nanopartículas, paladio.

Abstract

A novel process for the synthesis of high-valued nitrogenated chemicals from hydroxyacetone (or acetol, product of selective glycerol dehydration) by using sustainable heterogeneous catalysts is studied in this work. Particularly, the work is focused on the use of acetol as a carbon source to produce piperazines, which are basic chemical intermediates for organic synthesis. In order to obtain the desired 2-methylpiperazine (2-MP), a reductive amination of acetol with ethylenediamine is considered. The study also intends to develop and optimize the best possible catalyst for this reaction, by working under soft reaction conditions. Materials based on Pd nanoparticles supported on several metallic oxides are prepared and used as catalysts to perform the reductive amination to yield the desired piperazine, being characterized by ICP analysis, XRD and TEM. The best results are attained with Pd/Al₂O₃ y Pd/TiO₂ materials, as well as with Pd/TiO₂-Al₂O₃ catalyst, with 2-MP yields higher than 80%. This work opens up not only a new catalytic route for taking advantage of acetol, but also offers new insights and catalysts to obtain nitrogenated compounds from different raw materials.

Keywords: acetol, piperazine, reductive amination, solid catalysts, nanoparticles, palladium.

1. Introducción

En las últimas décadas, el incremento en el uso de recursos fósiles para la producción de combustibles y productos químicos ha contribuido a la constante disminución de estos recursos y a la consecuente subida en sus precios, así como al aumento de las emisiones de CO₂ y de sus niveles en la atmósfera. Por ello, la conversión de materias primas renovables en combustibles y, especialmente, en productos químicos resulta cada vez más atractiva. En este sentido, la biomasa se postula como única fuente renovable de carbono orgánico para la producción de productos químicos[1,2]. En concreto, una vía poco explorada hasta la fecha es la transformación de derivados del glicerol en compuestos nitrogenados. En nuestro caso, el objetivo es el estudio de una ruta catalítica para la obtención de N-heterociclos del tipo piperazinas a partir de un producto de deshidratación selectiva del glicerol; la hidroxiacetona (o acetol)[3,4], empleando catalizadores heterogéneos y de acuerdo con los principios de la Química Verde[5].

El anillo de piperazina es en sí mismo un antihelmíntico y también se puede encontrar como unidad estructural básica de numerosos medicamentos, desde antihistamínicos hasta antidepresivos. Además, estos heterociclos nitrogenados son intermedios de síntesis muy valiosos en química orgánica y se emplean también en sistemas de captura de CO₂[6,7]. Su síntesis comercial consiste en la amoniación del 1,2-dicloroetano o la etanolamina, obteniéndose la piperazina como subproducto y teniéndose que separar de la corriente principal de etilendiamina, trietilendiamina y otros compuestos nitrogenados cíclicos y lineales relacionados[8]. Otras síntesis han sido descritas en la literatura destacando, actualmente, la obtención de heterociclos nitrogenados alifáticos mediante reacciones de condensación-ciclación de aldehídos o cetonas con NH₃ en presencia de zeolitas modificadas con funciones metálicas[9]. Sin embargo, la aplicación comercial de estas reacciones resulta complicada debido a, entre otras razones, el uso de catalizadores homogéneos o el empleo de aditivos muy costosos. Por ello, en el presente estudio para la obtención de las piperazinas, la cicloaminación reductiva del acetol en presencia de una diamina y de un catalizador heterogéneo, se propone como alternativa prometedora.

La aminación reductiva de aldehídos y cetonas es una reacción orgánica ampliamente empleada en la síntesis de aminas sustituidas[10] y de N-heterociclos aromáticos y alifáticos[11]. El mecanismo propuesto para la aminación reductiva de compuestos carbonílicos se detalla en la Figura 1.

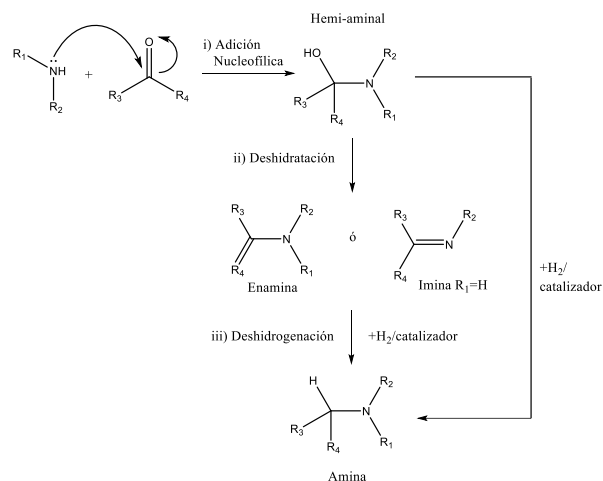


Figura 1. Mecanismo de la aminación reductiva con compuestos carbonílicos[12].

Cuando los reactivos son aldehídos o cetonas, la reacción incluiría: i) la adición y generación del intermedio hemi-aminal, ii) la deshidratación y formación de la imina o enamina intermedia y iii) la reducción de la imina o enamina para la obtención de la amina sustituida final. La deshidratación de la enamina o de la imina es la etapa determinante de la velocidad, pues se encontraría compitiendo con la hidrogenación del grupo carbonilo[13]. En el caso de los alcoholes, el primer paso consistiría en una deshidrogenación oxidativa del alcohol para dar el correspondiente compuesto carbonílico, siendo esta la etapa limitante. Este hecho explicaría la baja reactividad y las elevadas temperaturas necesarias para obtener las aminas sustituidas empleando alcoholes como reactivo oxigenado de partida[12,13]. En nuestro caso, se propone el empleo de una hidroxicetona. Este reactivo nos permitiría alcanzar un compromiso entre la alta reactividad del compuesto dicarbonílico (piruvaldehído) y la baja reactividad del glicol (1,2-propilenglicol).

La aminación reductiva de aldehídos y cetonas empleando distintos reductores de boro (i.e. borohidruro de sodio, triacetoxiborohidruro de sodio, cianoborohidruro de sodio) ha sido ampliamente estudiada[14,15], aunque el empleo de estos compuestos, así como de ácido acético y otros aditivos constituyen importantes inconvenientes a superar.

Por otro lado, en la última década se han descrito distintos procesos que emplean complejos de Fe, Ir o Pd como catalizadores e hidrógeno molecular como agente reductor, siendo estos especialmente importantes en la síntesis de aminas quirales[16]. Sin embargo, al uso de catalizadores costosos y poco efectivos se une el hecho de que estos procesos suelen emplear condiciones de presión

y/o temperatura bastante drástica, además de presentar los inconvenientes habituales asociados a la catálisis homogénea. Por ello, el desarrollo de catalizadores heterogéneos capaces de llevar a cabo esta reacción en condiciones moderadas con aldehídos, cetonas e, incluso, β -hidroxicetonas para generar heterociclos nitrogenados, es una vía muy atractiva y ya explorada por algunos autores, siendo los catalizadores más empleados óxidos metálicos mixtos y zeolitas modificadas con funciones metálicas (metal: Cu, Zn, Ni y Co)[11,12]. En este sentido, nuestro grupo ha realizado diversos estudios preliminares con catalizadores basados en metales soportados (Au, Pt, Pd) sobre óxidos simples que han demostrado que los sistemas basados en Pt o Pd soportados pueden constituir una alternativa sostenible a los procedimientos ya descritos. En concreto, los sistemas que emplean Pd o Pt como metal y Al_2O_3 o MgO como soportes son los que mejores resultados han dado hasta la fecha[17,18]. También se han utilizado en los últimos años sistemas basados en Pt/ TiO_2 como catalizadores efectivos en reacciones de aminación reductiva con etil levulinato[19]. Estos catalizadores, cumplen los requisitos de la reacción en cuanto a que ofrecen centros activos tipo redox y, adicionalmente, centros ácido-base de fuerza moderada[20].

Siguiendo esta línea, en este trabajo se prepararán y estudiarán catalizadores del tipo metales soportados, específicamente, de nanopartículas metálicas de Pd soportadas sobre distintos óxidos metálicos simples y mixtos de elevada área superficial, siendo el desarrollo de un catalizador eficiente, selectivo y sostenible para la aminación reductiva del acetol para la síntesis de piperazinas el principal objetivo del mismo.

2. Experimental

Se prepararon diferentes catalizadores depositando Pd sobre Al_2O_3 , ZnO , MgO , TiO_2 y ZrO_2 y, finalmente, Al_2O_3 - TiO_2 [21]. Dicha incorporación se llevó a cabo por el método de impregnación a humedad incipiente, usando soluciones acuosas de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en concentraciones apropiadas para lograr un porcentaje de metal en el sólido del 1% en peso. Los sólidos impregnados se secaron en estufa a 100°C durante 24 h. Tras este primer tratamiento, los sólidos fueron calcinados a diferentes temperaturas según el tipo de soporte empleado (450°C para Al_2O_3 y MgO ; 400°C para TiO_2 , ZrO_2 y los óxidos mixtos). La activación de los materiales obtenidos se llevó a cabo por tratamiento con H_2 (flujo=100 ml/min) a 400 - 450°C durante 3 h, previo a su uso en reacción.

Las reacciones de ciclo-aminación reductiva se llevaron a cabo en un micro-reactor tipo “batch”, de un volumen de 6 ml. En todos los casos, la reacción se llevó a cabo en presencia de 13 bares de H_2 , a 90°C , durante 7 h y a 800 rpm. En primer lugar, se realizaron experimentos en los que se adicionaban, al mismo tiempo, 0,3246 g de acetol (3,9 mmol), 0,227 g de etilendiamina (3,7 mmol) y 55 mg de catalizador, en presencia de 1,25 g de disolvente (metanol). Luego, se realizaron experimentos en los cuales el acetol se añadía lentamente a la mezcla de reacción anteriormente descrita, a una velocidad de 100 $\mu\text{l/h}$.

En cuanto a la caracterización de los materiales, las diferentes fases cristalinas se identificaron por difracción de Rayos X con un difractor PANalytical Cubix Pro equipado con un goniómetro PW3050 Varian 715-ES ICP Optical Emission Spectrometer. La determinación del contenido del metal (Pd) o metales (Ti y Al del óxido mixto) se llevó a cabo con un equipo Varian 715-ES ICP Optical Emission Spectrometer. El área superficial de los catalizadores se determinó realizando las isoterms de adsorción de N_2 (método BET). Por último, para caracterizar texturalmente los sólidos obtenidos, se realizaron medidas de microscopía electrónica de transmisión de alta definición (HRTEM) en un equipo Jeol JEM-2100F, trabajando a un voltaje de 200 kV.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores

El análisis de los catalizadores basados en Pd soportado sobre óxidos metálicos simples mostró, excepto en el caso del Pd/ ZnO , que éstos presentan características bastante similares en cuanto a área superficial y tamaño de partícula metálica para los distintos materiales (Tabla 1). También se puede observar como el método de síntesis del óxido mixto TiO_2 - Al_2O_3 permite obtener un material con propiedades (i.e. área superficial, tamaño de partícula y dispersión metálica) mejoradas respecto a las de cualquiera de los óxidos simples.

Los patrones de difracción de rayos X de materiales de Pd soportado seleccionados (i.e. Pd/ Al_2O_3 , Pd/ MgO , Pd/ ZrO_2 , Pd/ TiO_2 y Pd/ TiO_2 - Al_2O_3) se muestran en la Figura 2. Los picos característicos del óxido de Al amorfo se observan para el material Pd/ Al_2O_3 (Fig. 2a); mientras que el catalizador Pd/ Al_2O_3 reducido apenas poseía un pico muy débil característico de las especies de Pd^0 , probablemente debido a la presencia de nanopartículas pequeñas y relativamente bien dispersas en el soporte.

Tabla 1. Principales propiedades físico-químicas de los materiales de Pd soportados.

| Material | Pd (%) ^a | Area sup. (m ² /g) ^b | Area sup. soporte (m ² /g) ^b | Tamaño de partícula (nm) ^c |
|---|---------------------|--|--|---------------------------------------|
| Pd/Al ₂ O ₃ | 1.00 | 135 | 138 | 11 |
| Pd/MgO | 1.01 | 194 | 152 | 16 |
| Pd/ZnO | 1.29 | 22 | 47 | - |
| Pd/TiO ₂ | 1.16 | 120 | 148 | 11 |
| Pd/ZrO ₂ | 1.08 | 158 | - | 9 |
| Pd/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 1.00 | - | 318 | 3 |

a- Porcentaje (%) en peso de metal medido por ICP. b- Áreas superficiales calculadas a partir de las isotermas de adsorción de N₂ (método BET). c- Calculado como el valor promedio a partir de medidas de TEM.

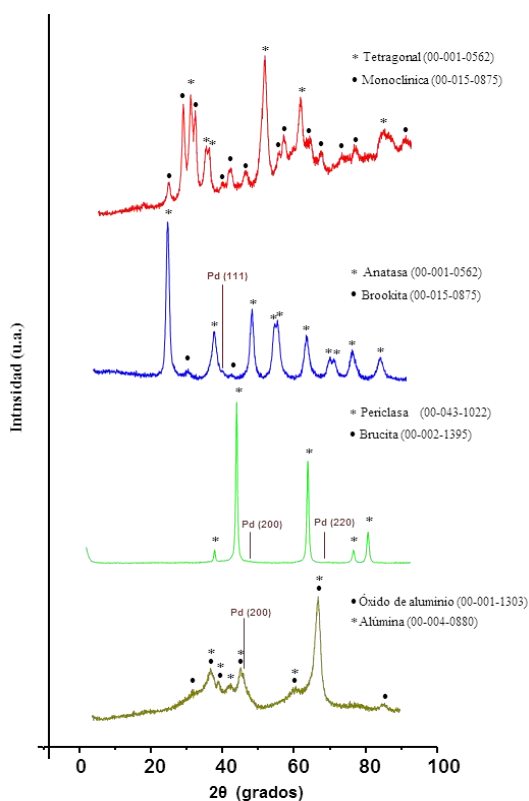


Figura 2. Difractogramas de rayos X de materiales basados en Pd soportado: a) Pd/Al₂O₃, b) Pd/MgO, c) Pd/ZrO₂ y d) Pd/TiO₂.

Como se puede observar en la Figura 2b, el difractograma de rayos X del Pd soportado en MgO presentó los picos de difracción característicos de la fase de periclasa de MgO; donde además se distinguieron claramente los picos de difracción asignados a especies de Pd⁰. El Pd/TiO₂ (Fig. 2c) mostró predominantemente la fase anatasa y un pequeño porcentaje de brookita, mientras que la señal correspondiente al plano del Pd⁰ se pudo diferenciar de los picos correspondientes al soporte. En cuanto al Pd/ZrO₂, se puede apreciar claramente como el material presenta ciertos picos que se pueden asociar a la fase tetragonal y otros que se corresponden con las reflexiones características de la fase monoclinica, siendo prácticamente imposible distinguir aquellos picos

debidos a la presencia de Pd⁰.

Los materiales de Pd soportado preparados también se analizaron mediante medidas de HRTEM, y en la Figura 3 se muestran las imágenes para cada uno de los catalizadores seleccionados. Se puede apreciar la presencia de nanopartículas metálicas de Pd en cada caso.

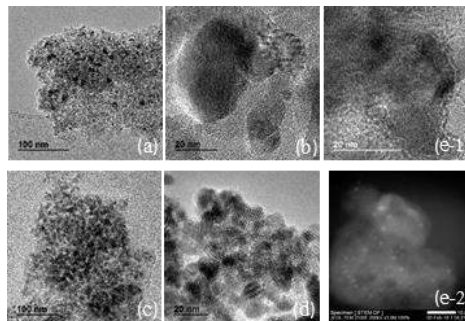


Figura 3. Micrografías de muestras de a) Pd/Al₂O₃, b) Pd/MgO, c) Pd/TiO₂, d) Pd/ZrO₂ y e) Pd/TiO₂-Al₂O₃ obtenidas mediante medidas de HRTEM.

3.2 Tests catalíticos preliminares

De manera preliminar, se llevó a cabo la ciclaminación reductiva de acetol con dietilamina mezclando desde el inicio los reactivos junto con el catalizador comercial (Pd/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃) en el mismo reactor en condiciones suaves de reacción (a 90°C y P_{H₂} = 13 bar). En estas condiciones se alcanzaron buenos rendimientos a la 2-metilpiperazina (2-MP) con ambos catalizadores comerciales, siendo los valores obtenidos para Pd/Al₂O₃ (≈75%) mejores que los de Pt/Al₂O₃ (≈60%). Con estos resultados, se seleccionó el catalizador de Pd/Al₂O₃ comercial para continuar el estudio preliminar.

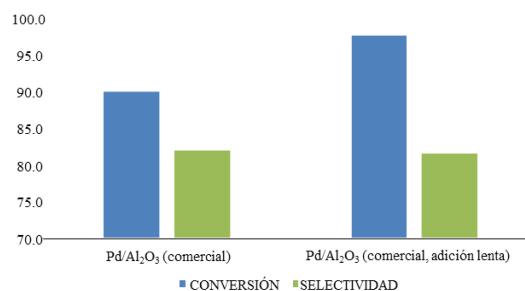


Figura 4. Efecto de la adición lenta del acetol.

Con el objetivo de aumentar el rendimiento a 2-MP, se consideró que la adición lenta del acetol podría ser un punto clave para evitar reacciones secundarias no deseadas y la aparición de subproductos. Los resultados de la Figura 4 señalaron claramente que la adición lenta de acetol da lugar a mejores conversiones de etilendiamina (>95%) y selectividades a la 2-MP de ≈80% utilizando Pd/Al₂O₃ comercial como catalizador. La mejora en la conversión podría explicarse considerando que, con mucho acetol en la mezcla

de reacción (situación con los dos reactivos en la mezcla inicial), una molécula de etilendiamina reaccionaría preferiblemente con dos de acetol por reacción entre el carbonilo del acetol con las aminas terminales de la etilendiamina. Así, y considerando que los reactivos se añaden en cantidades equimolares (1:1), esto conduciría a la formación de subproductos nitrogenados lineales con bajos rendimientos a la 2-MP de interés.

3.3 Actividad catalítica de los catalizadores de Pd preparados en este estudio

Una vez establecido el sistema de reacción más apropiado para la ciclo-aminación reductiva de acetol con etilendiamina mediante adición lenta del acetol, se estudiaron distintos catalizadores basados en Pd soportado sobre óxidos metálicos simples de alta área superficial preparados en este estudio; y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.

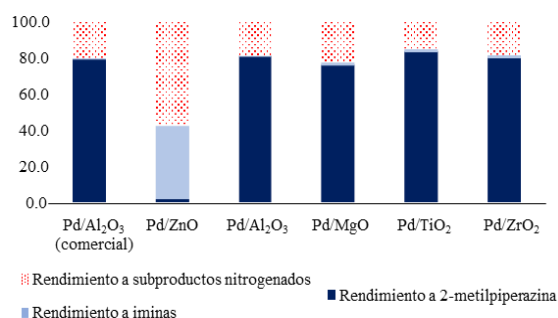


Figura 5. Actividad catalítica de materiales de Pd soportado sobre óxidos metálicos simples.

Los resultados muestran claramente que Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ y MgO son buenos soportes para que el Pd lleve a cabo la aminación reductiva del acetol de forma exitosa. De hecho, los tres primeros mejoran el rendimiento a 2-MP obtenido con el catalizador Pd/Al₂O₃ comercial. Por el contrario, cuando el Pd está soportado sobre ZnO parece no ser capaz de hidrogenar las iminas (productos primarios de reacción). Probablemente, la dificultad de obtener un ZnO de alta área superficial sea el factor determinante para explicar esta baja reactividad del Pd sobre este óxido.

El excelente rendimiento a 2-MP mostrado por los catalizadores Pd/Al₂O₃, Pd/MgO, Pd/TiO₂ y Pd/ZrO₂ planteó la cuestión de si todos ellos serían estables tras varios re-usos sucesivos en la reacción. Para ello, se recuperaron los sólidos de las reacciones, se lavaron con MeOH y se volvieron a utilizar en un nuevo experimento. Tras varios re-usos, se regeneraron (activación mediante reducción en las mismas condiciones utilizadas antes de su primer uso) y se utilizaron como catalizadores por última vez. Los resultados obtenidos (Figura 6) muestran la excelente

estabilidad de los catalizadores Pd/Al₂O₃ y Pd/TiO₂. El material Pd/MgO con centros básicos muestra una mayor desactivación por deposición de materia orgánica durante la reacción (Tabla 2). Aunque la regeneración permite eliminar casi por completo la materia orgánica depositada en el sólido, tanto Pd/MgO como Pd/ZrO₂ parecen no resistir el tratamiento de regeneración, observándose rendimientos a 2-MP notoriamente inferiores a los del primer uso. Un análisis estructural (DRX y TEM) más detallado está actualmente en desarrollo para entender el efecto de una segunda reducción sobre las propiedades de estos dos materiales.

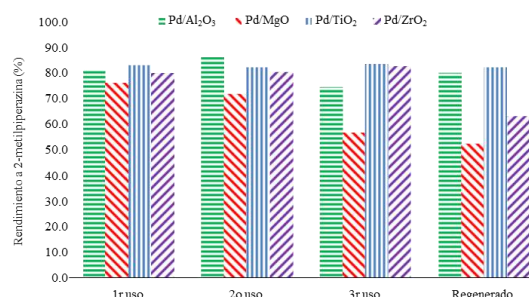


Figura 6. Estabilidad a re-usos consecutivos de materiales de Pd soportado sobre óxidos simples.

Tabla 2. Análisis de la materia orgánica depositada sobre catalizadores de Pd soportado sobre óxidos simples después de varios re-usos y tras regeneración.

| Catalizador | C (% en peso) (tras 1 ^{er} uso) | C (% en peso) (tras regeneración) |
|--------------------------------------|--|-----------------------------------|
| 1% Pd/TiO ₂ | 1.33 | 0.23 |
| 1% Pd/Al ₂ O ₃ | 0.94 | 0.29 |
| 1% Pd/MgO | 5.75 | 0.75 |
| 1% Pd/ZrO ₂ | 1.30 | 0.29 |

Teniendo en cuenta que los catalizadores de Pd soportado sobre Al₂O₃ y TiO₂ arrojaron los mejores resultados en la aminación reductiva de acetol, se sintetizó un óxido mixto TiO₂-Al₂O₃ de alta área superficial, al cual se le incorporó un 1% en peso de Pd (1% Pd/TiO₂-Al₂O₃, Tabla 1 y Fig. 3e). Este catalizador de Pd/TiO₂-Al₂O₃ presentó una mayor actividad catalítica que los respectivos materiales basados en óxidos simples, con conversiones totales de reactivo a las 3 h de reacción. A la luz de estos resultados, otros óxidos mixtos de alta área superficial serán preparados y ensayados en la aminación reductiva de acetol, con el fin de llegar a rendimientos cuantitativos de 2-MP.

3.4 Extensión del uso de catalizadores de Pd

Además del acetol, se realizaron reacciones de aminación reductiva con glicoxal como reactivo de partida, utilizando un catalizador de Pd soportado. El glicoxal es un dialdehído altamente reactivo que ofrece numerosas alternativas, bien sea con aminas

o aminoácidos como fuente de grupos amino.

Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo con glioxal y tert-butilamina realizando iminación e hidrogenación en una única etapa, con 5%Pd/Al₂O₃ como catalizador y H₂O como disolvente, y los resultados obtenidos se resumen en la Figura 7:

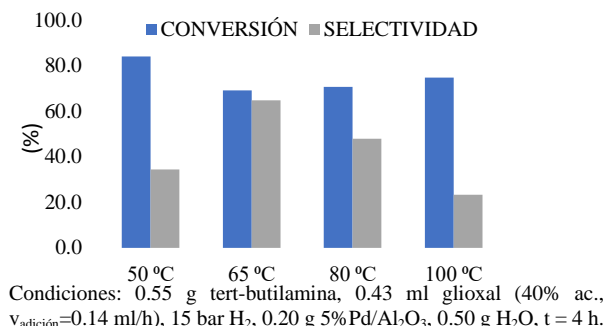


Figura 7. Aminación reductiva con glioxal y tert-butilamina sobre 5%Pd/Al₂O₃ (catalizador comercial).

Con estos resultados es factible pensar que, desarrollando nuevos catalizadores de Pd soportado y optimizando las condiciones de reacción, podemos ser capaces de llevar a cabo este tipo de reacciones con rendimientos elevados. Las posibilidades de síntesis con glioxal y aminas en medio acuoso son muy diversas e incluirían compuestos de interés como: N,N'-diisopropil-etilendiamina, N,N'-ácido acético-etilendiamina (EDTA), entre otros, cuyas síntesis actuales son problemáticas e implican varias etapas de reacción.

4. Conclusiones

En este trabajo hemos demostrado como una serie de catalizadores sólidos basados en Pd soportado, fáciles y económicos de preparar, son capaces de catalizar de manera eficiente la ciclo-aminación reductiva de acetol con etilendiamina para obtener 2-metilpiperazina (2-MP). Se han realizado estudios de optimización del rendimiento a 2-MP y estabilidad del catalizador, siendo los materiales Pd/Al₂O₃ y Pd/TiO₂ los que mejores resultados han presentado. Además, se ha desarrollado un material Pd/TiO₂-Al₂O₃ que muestra una actividad superior a la de los respectivos óxidos simples, siendo capaz de llevar a cabo la reacción en tiempos más cortos. Esto puede deberse al menor tamaño de partícula del Pd en este sistema, así como a la influencia de las propiedades ácido-base del soporte, lo que está siendo actualmente estudiado en nuestro grupo.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del gobierno español (MICINN: CTQ2015-67592 y

Prog. Severo Ochoa: SEV-2016-0683). J.M. agradece al MICINN (CTQ2015-67592) su beca de doctorado.

6. Referencias

- [1] M. Stöcker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47(48) (2008) 9200-9244.
- [2] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.*, 106(9) (2006) 4044-4098.
- [3] C. Chiu, M.A. Dasari, G.J. Suppes, W.R. Sutterlin, *AIChE Journal*, 52(10) (2006) 3543-3548.
- [4] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, *Appl. Catal. A:Gral.*, 347(2) (2008) 186:191.
- [5] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.*, 39(1) (2010) 301-312.
- [6] G.T. Rochelle, *Science*, 325 (2009) 1652-1654.
- [7] S.A. Freeman, R. Dugas, D.H. Van Wagener, T. Nguyen, G.T. Rochelle, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 4(2) (2010) 119-124.
- [8] R.D. Ashford, *Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals*. 3rd Ed., Saltash, UK, Wavelength Publications, 2011.
- [9] N.R. Candeias, C.A. Afonso, *J. Mol. Catal. A:Chem.*, 242(1) (2005) 195-217.
- [10] J. Birtill, *J. Mol. Catal. A:Chem.*, 305(1) (2009) 183-189.
- [11] Y.S. Higasio, T. Shoji, *Appl. Catal. A:Gral.*, 221(1) (2009) 197-207.
- [12] H. Blaser, U. Siegrist, H. Steiner, M. Studer, R. Sheldon, H. van Bekkum, *Fine chemicals through heterogeneous catalysis*. Weinheim: Wiley/VCH, 2001.
- [13] A. Baiker, J. Kijenski, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27(4) (1985) 653-697.
- [14] E.W. Baxter, A.B. Reitz, *Org. Reactions*, 59(1) (2002) 1-714.
- [15] A.F. Abdel-Magid, K.G. Carson, B.D. Harris, C.A. Maryanoff, R.D. Shah, *J. Org. Chem.*, 61(11) (1996) 3849-3862.
- [16] L. Rubio-Pérez, F.J. Pérez-Flores, P. Sharma, L. Velasco, A. Cabrera, *Org. Lett.*, 11(2) (2008) 265-268.
- [17] M.E. Domine, M.C. Hernández-Soto, M.T. Navarro, Y. Pérez, *Catal. Today*, 172(1) (2011) 13-20.
- [18] M.E. Domine, M.C. Hernández-Soto, Y. Pérez, *Catal. Today*, 159(1) (2011) 2-11.
- [19] J. D. Vidal, M. J. Climent, P. Concepción, A. Corma, S. Iborra, and M. J. Sabater, *ACS Catal.*, 5(10) (2015) 5812-5821.
- [20] A. Corma, T. Ródenas, M.J. Sabater, *Chem.-A Eur. J.*, 16(1) (2010) 254-260.
- [21] X. Xu, F. Liu, X. Han, Y. Wu, W. Liu, R. Zhang, N. Zhang, X. Wang, *Catal. Sci. & Tech.*, 6(14) (2016) 5280-5291.



OUTROS TÓPICOS EM BIOCATÁLISE,
CATÁLISE HOMOGÉNEA
OU CATÁLISE HETEROGÉNEA

POSTERS



SINTESE DE TERC-BUTIL ÉTERES DO GLICEROL CATALISADA POR HETEROPOLISSAIS DE ESTANHO(II)

Armanda Aparecida Júlio^a, Márcio José da Silva^a, Fábio de Ávila Rodrigues^b, Nelson Contreras Coronel^{c,*}

^a Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea/Departamento de Química/Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil.

^b Laboratório de Simulação, Projetos e Catálise/Departamento de Química/Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil.

^c Laboratorio de Oleoquímica, Escuela de Tecnología Química, Universidad Tecnológica de Pereira, Vereda La Julita, Pereira, Colombia.

*E-mail: ncontrer@utp.edu.co

Resumo

O glicerol é uma molécula facilmente funcionalizada, o que a torna um alvo atrativo para obtenção de diversos produtos de química fina com alto valor agregado. Neste trabalho, a eterificação do glicerol com álcool *tert*-butílico catalisada por heteropolissais de estanho (II) foi pela primeira vez explorada, resultando na formação de éteres de glicerol com alta seletividade (ca. 90%). O efeito dos principais parâmetros de reação foi estudado. As condições otimizadas foram as seguintes; concentração do catalisador Sn_{1,20}H_{0,60}PW₁₂O₄₀ (10 % m/m), razão molar glicerol: *tert*-butanol (1:8), tempo de reação (4 h) e temperatura (363 K). O 1-*tert*-butil-glicerol éter foi o principal produto formado. Também foram realizados estudos variando o ânion de Keggin no catalisador de Sn(II); dentre os sais heteropolíácidos estudados, o fosfotungstato de Sn(II) se mostrou o mais ativo e seletivo nas reações de eterificação do glicerol com álcool *tert*-butílico.

Palavras chave: glicerol, éter, heteropolissais, estanho (II).

Abstract

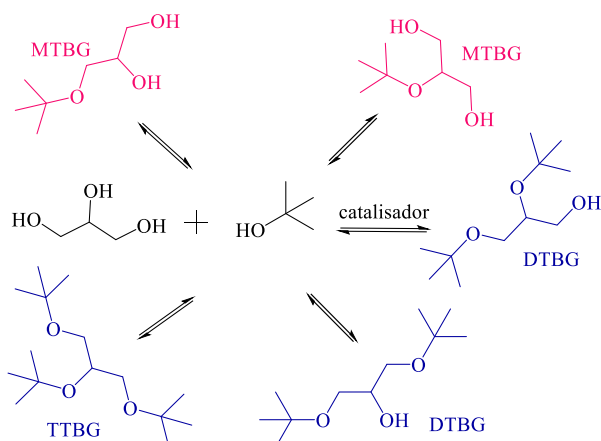
Glycerol is a highly functionalized molecule, being thus an attractive target for the production of several fine chemicals with high added value. The glycerol etherification with *tert*-butyl alcohol, catalyzed by tin(II)-heteropolyacid salts was explored for the first time and promoted the formation of glycerol ethers with high selectivity (ca. 90%). The reaction parameters were optimized as follow: Sn_{1,20}H_{0,60}PW₁₂O₄₀ catalyst load (10 % wt.), molar ratio of glycerol to *tert*-butyl alcohol (1: 8), time (8h), reaction temperature (363 K). The main reaction product was 1-*tert*-butyl- glycerol ether. Further studies were performed by varying the Keggin anion and salts derived from the silicotungstic anion showed to be a promising catalyst for the etherification reactions of glycerol with *tert*-butyl alcohol.

Keywords: glycerol, ether, heteropolysalt, Tin(II).

1. Introdução

O glicerol é o principal co-produto da cadeia produtiva de biodiesel, representando 10 % (m/m) do total da produção deste biocombustível [1]. Com o aumento da demanda por combustíveis renováveis, a produção de biodiesel é cada vez maior e, conseqüentemente, maior quantidade de glicerol é gerada. Portanto, como o glicerol se tornou uma grande preocupação ambiental e econômica, o grande desafio é desenvolver processos que transformem o glicerol em produtos com maior valor de mercado [2-4].

A esterificação do glicerol com álcool *tert*-butílico permite a transformação do glicerol em *tert*-butil-glicerol éteres (Esquema 1), que podem ser mono (MTBG), di (DTBG) ou tri (TTBG) substituídos. Enquanto o MTBG pode ser usado como surfactante, os éteres de glicerol DTBG e TTBG são utilizados como bioaditivos de combustíveis, por possuírem características semelhantes ao diesel e por reduzirem a emissão de particulados para ambiente [5-7].



Esquema 1. Formação de *tert*-butil-glicerol éteres a partir do glicerol e do álcool *tert*-butílico na presença de um catalisador.

A reação de esterificação do glicerol é descrita na literatura na presença de catalisadores ácidos, tais como resinas tipo Amberlyst, zeólitas e heteropoliácidos [8,9]. Em geral, tais processos requerem altas temperaturas e/ou pressões [8-10].

Heteropoliácidos do tipo Keggin são compostos sólidos superácidos que exibem uma baixa área superficial, mas uma elevada acidez de Brønsted, porém, são altamente solúveis em solventes polares [10-11]. Neste trabalho, visando obter catalisadores com acidez de Brønsted e Lewis, foram sintetizados sais de heteropoliácidos com os prótons parcialmente substituídos por cátions Sn²⁺. Estes sais tiveram sua atividade catalítica avaliada na reação de esterificação do glicerol com álcool *tert*-butílico.

2. Experimental

2.1. Reagentes

O glicerol (99,5 % m/m) e o dodecano (99 % m/m) foram adquiridos junto a Vetec. O álcool *tert*-butílico (99,5 % m/m), SnSO₄ (95 % m/m) e os heteropoliácidos hidratados (i.e. H₃PW₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀ e H₃PMo₁₂O₄₀, todos 99 % m/m) foram adquiridos junto a Sigma Aldrich.

2.2. Síntese e caracterização dos catalisadores

Os sais foram sintetizados conforme descrito na literatura [11]. Tipicamente, a uma solução contendo o precursor heteropoliácido adicionou-se lentamente uma solução de SnSO₄, estando ambas com a estequiometria adequada. Após agitar por 3 h, a solução foi evaporada gerando o sal sólido. A composição elementar dos sais catalisadores foi confirmada por titulações potenciométricas com solução de *n*-butilamina. Espectros de infravermelho e de difração de raios-X foram obtidos.

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR) foram obtidos no equipamento Varian 660-IR, enquanto os espectros de difração de raios-X foram obtidos em um aparelho Bruker D8 Discovery, com radiação de Cu e filtro de Ni. A potência do tubo foi de 40 kV e a amperagem de 40 mA. O ângulo 2 θ variou de 5 a 80° com a velocidade de varredura de 1° / min.

2.3. Testes catalíticos e monitoramento

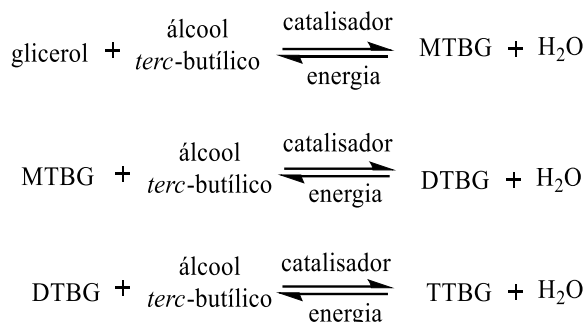
Os testes catalíticos foram realizados em um reator de tubo selado equipado com uma barra de agitação magnética e sob banho termostatizado de glicerina. Ao final da reação, retirou-se uma alíquota para análise por cromatografia gasosa (cromatógrafo a gás modelo GC-2010 plus da Shimadzu equipado com coluna Carbowax 20M (30m x 0,25 mm x 0,25 μ m), com detector FID). As condições de análise foram: 80 °C/ 3 min, taxa de aquecimento de 10 °C/ min, até 230 °C; injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H₂.

2.4. Simulação do processo

A simulação do processo foi realizada utilizando o programa computacional Aspen Plus v.10 e utilizou-se o UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients (UNIFAC) para determinação do equilíbrio de fases a diferentes temperaturas.

3. Resultados e discussão

A formação dos *terc*-butil-glicerol éteres ocorre segundo o Esquema 1.



Esquema 2. Formação dos *terc*-butil-glicerol éteres.

A formação dos alquil éteres a partir da esterificação do glicerol com álcool *terc*-butílico é uma reação reversível e tem o equilíbrio controlado pela formação dos *terc*-butil-glicerol éteres e pela concentração de água no meio reacional [12].

3.1. Caracterização do heteropolissais de estanho(II)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos a fim de verificar se a troca parcial de prótons por cations Sn^{2+} afetou a estrutura de Keggin do ânion do heteropolíácido (Figura 1).

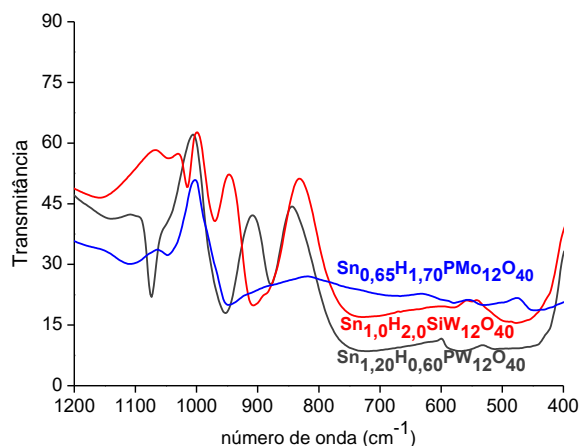


Figura 1. Espectros de IV dos heteropolissais de Sn(II) com diferentes ânions de Keggin.

A região do espectro de infravermelho que contém as principais bandas de absorção do ânion de Keggin está na faixa de 1200 – 400 cm^{-1} . Nela apareceram as bandas características dos ânions Keggin dos heteropolissais [13].

As bandas em 1075 e 1045 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento da ligação P-O, enquanto a banda em 1013 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento da ligação Si-O. As bandas de absorção em números de onda 970, cm^{-1} , 953 e 949 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento das ligações M=Ot (t = terminal).

As bandas observadas nas frequências de 907 e 878 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento das ligações M-Ov-M (v= vértice). As bandas na em 743 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos das ligações M-Oa-M, sendo M = W ou Mo (a= tríade). Todas as bandas presentes nos heteropolissais estão de acordo com os valores de estiramentos das ligações típicas dos heteropolíácidos do tipo Keggin, corroborando com dados descritos na literatura (13-14).

A partir dos espectros de raios-X foi possível verificar o grau de cristalinidade dos heteropolissais de estanho(II) (Figura 2).

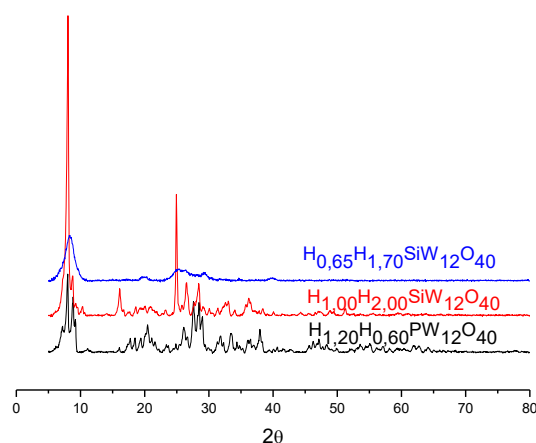


Figura 2. Difratomogramas dos heteropolissais de estanho (II) com diferentes ânions de Keggin.

A partir da análise de difração de raios-X dos catalisadores sintetizados, pode-se inferir que a substituição parcial dos prótons por estanho (II) não afetou de modo significativo, o grau de cristalinidade dos sais derivados dos ânions fosfotungstístico e silicotungstístico. Já o heteropolissal derivado do ânion fosfomolibdico apresentou um menor grau de cristalinidade. Vários fatores podem afetar o grau de cristalinidade de um composto, como o efeito do tamanho da partícula, o número de moléculas de água presentes na estrutura e a orientação da amostra durante a aquisição dos espectros.

3.2.1. Efeito da razão molar dos reagentes

O efeito da razão molar foi avaliado a fim de determinar qual a menor proporção dos reagentes *terc*-butanol e glicerol fornece a maior conversão do glicerol assim como também avaliar como a proporção afeta a seletividade da reação (Figura 3).

O aumento da quantidade de *terc*-butanol favoreceu a formação dos éteres do glicerol. Nas condições estudadas, a razão de 8:1 de álcool *terc*-butílico:glicerol foi a mais efetiva, atingindo 60 % de conversão do glicerol e uma alta seletividade combinada dos *terc*-butil éteres, cerca de 90 %.

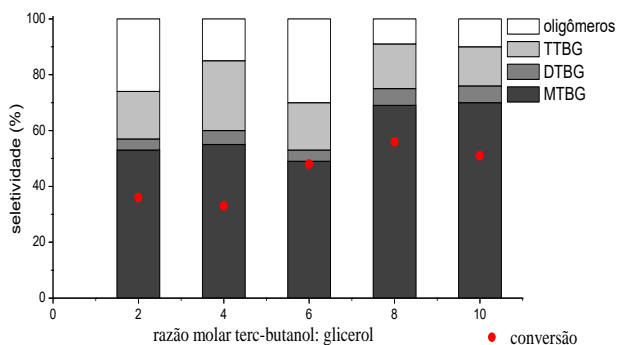


Figura 3. Proporção dos reagentes álcool *tert*-butílico:glicerol na eterificação do glicerol catalisada por $\text{Sn}_{1,20}\text{H}_{0,60}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.^a

^aCondições reacionais: álcool *tert*-butílico: glicerol (variável), $\text{Sn}_{1,2}\text{H}_{0,6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (10 % m/m); dodecano (0,10 mL); volume (4 mL); 363 K, 4 horas.

3.2.2.Efeito da temperatura reacional

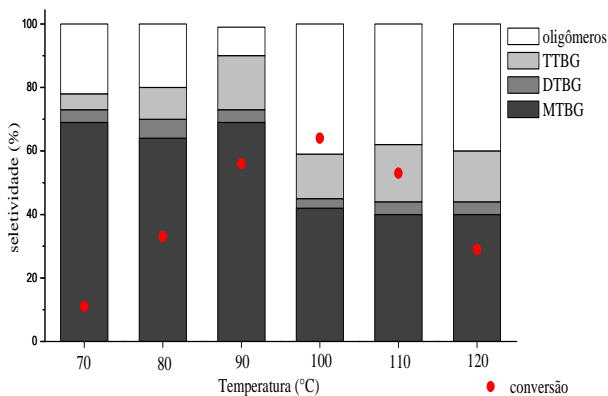


Figura 4. Efeito na temperature na reação de eterificação do glicerol com álcool *tert*-butílico catalisada por $\text{Sn}_{1,20}\text{H}_{0,60}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

^aCondições reacionais: álcool *tert*-butílico:glicerol (1:8), $\text{Sn}_{1,2}\text{H}_{0,6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (10 % m/m); dodecano (0,10 mL); volume (4 mL); Temperatura (variável), 4 horas.

Um aumento de temperatura até 90 °C favoreceu o aumento da conversão do glicerol e da seletividade dos éteres (Figura 4). Entretanto, acima de 90 °C houve uma queda tanto na conversão quanto da seletividade.

A fim de explicar o motivo da diminuição na conversão e na seletividade obtidas na reação de eterificação do glicerol com álcool *tert*-butílico em temperaturas acima de 90 °C, realizou-se uma simulação no programa computacional Aspen Plus v.10 para ver o comportamento dos reagentes nas temperaturas avaliadas.

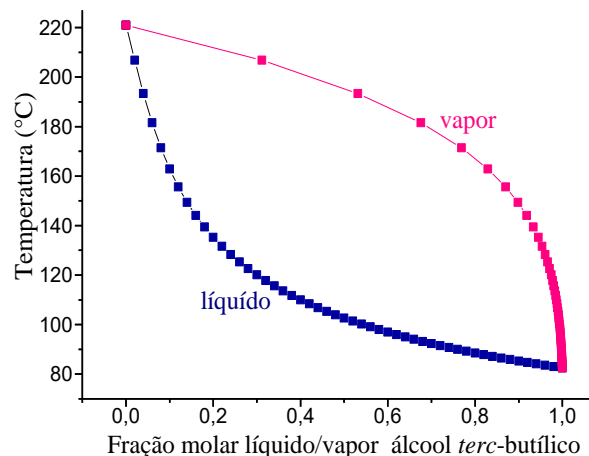


Figura 5. Fração molar no equilíbrio de fases líquido/vapor do álcool *tert*-butílico na reação de eterificação do glicerol.

Para temperaturas acima de 90 °C, a composição de fases do álcool *tert*-butílico foi alterada, uma vez que a maior parte do *tert*-butanol usado na reação está na fase vapor (Figura 5). A diminuição na conversão do glicerol pode ser então atribuída a a menor disponibilidade de moléculas de álcool *tert*-butílico na fase líquida, o que contribui para um menor número de colisões efetivas entre as moléculas reagentes e, concomitantemente, reduz as chances de transformação do glicerol em produtos.

3.2.3. Avaliação da atividade catalítica dos heteropolissais de Sn(II) e seus precursores

Após avaliar a reação de eterificação do glicerol com álcool *tert*-butílico na presença do heteropolissal $\text{Sn}_{1,20}\text{H}_{0,60}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, testamos a atividade catalítica de outros heteropolissais de Sn(II) obtidos a partir dos ânions dos ácidos silicotungstíco e fosfomolibdico e dos precursores usados na síntese do sal (Figura 6).

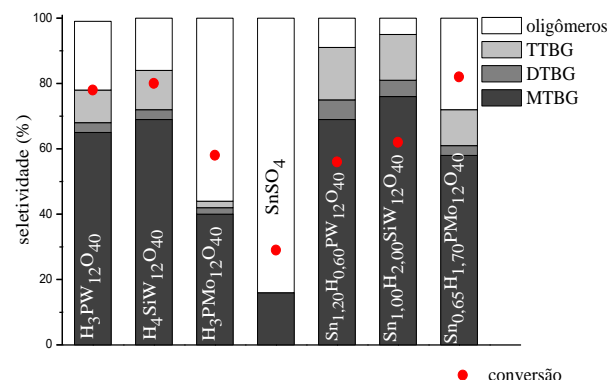


Figura 6. Estudo comparativo da eficiência catalítica dos heteropolissais $\text{Sn}_x\text{H}_y\text{P}_z\text{A}$ e dos seus precursores.^a

^aCondições reacionais: glicerol: álcool *tert*-butílico (1:8), catalisador (10 % m/m), dodecano (0,10 mL), volume (4mL), 363 K, 4 horas.

Experimentalmente, os heteropoliácidos forneceram maiores conversões do glicerol do que os respectivos heteropolissais. Porém, duas informações relevantes foram obtidas com a substituição parcial dos prótons dos heteropoliácidos por estanho(II). A introdução de cátions Sn^{2+} na estrutura dos heteropoliácidos tornaram os heteropolissais de estanho(II) insolúveis no meio reacional, exceto para o $\text{Sn}_{0,65}\text{H}_{1,70}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, que apresentou uma alta solubilidade na reação. Outro fator de grande importância é que a presença de estanho(II) nos heteropolissais melhorou a seletividade para os *terc*-butil-glicerol éteres.

Os resultados da Figura 6 mostram que o sal derivado do ânion silicotúngstico também é um potencial catalisador a ser usado na reação eterificação do glicerol para obtenção dos *terc*-butil-glicerol éteres com alta seletividade (> 90 %).

4. Conclusões

A atividade catalítica dos heteropoliácidos de Keggin e de seus heteropolissais (i.e. $\text{Sn}_{1,20}\text{H}_{0,60}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Sn}_{1,00}\text{H}_{2,00}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Sn}_{0,65}\text{H}_{1,70}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) na reação de eterificação do glicerol com álcool *terc*-butílico foram avaliadas. Comparativamente, a seletividade para os butil-éteres de *terc*-butil glicerol foi maior quando os heteropolissais foram os catalisadores (ca. 90%) quando comparados aos respectivos heteropoliácidos, sendo o mono éter de glicerol o produto majoritariamente formado (ca. 70 %).

Com exceção do $\text{Sn}_{0,65}\text{H}_{1,70}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, a substituição dos prótons por cátions estanho(II) tornou os heteropolissais $\text{Sn}_{1,20}\text{H}_{0,60}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Sn}_{1,00}\text{H}_{1,00}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ praticamente insolúveis no meio reacional. Ensaio de recuperação e reuso do catalisador encontram-se em andamento no LaB. De Catálise/UFV.

5. Agradecimentos

Ào CNPQ, a CAPES e a FAPEMIG pelo suporte financeiro e à UFV pela estrutura.

6. Referências

[1] C. A. Schwengber, H. J. Alves, R. A. Schaffner, F. A. da Silva, R. Sequinel, V. R. Bach, R. J. Ferracin. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 58 (2016) 259.
[2] P. S. Kong, M. K. Aroua, W. M. W. Daud. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 63 (2016) 533.

[3] C. Varrone, R. Liberatore, T. Crescenzi, G. Izzo, A. Wang. *Applied Energy*, 105 (2013) 340.
[4] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner. *Green Chemistry*, 10 (2008) 13.
[5] J. Liu, B. Yang, C. Yi, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 3742.
[6] C. Beatrice, G. Di Blasio, M. Lazzaro, C. Canilla, G. Bonura, F. Frusteri, F. Asdrubali, G. Baldinelli, A. Presciutti, F. Fantozzi. *Applied Energy*, 102 (2013) 63.
[7] R. S. Karinen, A. O. I. *Applied Catalysis A General*, 306 (2006) 128.
[8] Ö. D. Bozkurt, F. M. Tunç, N. Bağlar, S. Çelebi, İ. D. Günbaş, A. Uzun. *Fuel Processing Technology*, 138 (2015) 780.
[9] M. D. Gonzalez, Y. C., P. S. *Applied Catalysis A General*, 450 (2013) 178.
[10] M. P. Pico, J. M. Rosas, S. Rodríguez, A. Santos, A. Romero. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 88 (2013) 2027.
[11] M. J. Da Silva, C. B. Vilanculo, M. G. Teixeira, A. A. Júlio. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 122 (2017) 1030.
[12] C. Canilla, G. Bonura, L. Frusteri, F. Frusteri, *Central European Journal of Chemistry*, 12 (2014) 1248.
[13] C. R. Kumar, K. T. V. Rao, P. S. S. Prasad, N. Lingaiah. Tin exchanged heteropoly tungstate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 337 (2011) 17.
[14] A. Popa, V. Sasca, D. Bajuk-Bogdanovi, I. Holclajtner-antunovic. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 126 (2016) 1567.

AValiação DO EFEITO DO TAMANHO DE POROS DA SBA-15 MODIFICADA COM ESTANHO NA IMOBILIZAÇÃO E NO DESEMPENHO CATALÍTICO DE LIPASES PARA SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS

Sílvia Miguel Parmegiani Marcucci, Gisella Maria Zanin, Pedro Augusto Arroyo*

Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel e Laboratório de Tecnologia Enzimática, Departamento de Engenharia Química., Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790 – Zona 7, Maringá, Brasil.

**E-mail: paarroyo@uem.br*

Resumo

No presente trabalho a estrutura SBA-15 foi sintetizada com diferentes tamanhos de poros e modificada com estanho visando à imobilização de lipase de *Burkholderia cepacia*. Os biocatalisadores foram empregados na reação de transesterificação entre o óleo de soja e etanol. As análises de Fisissorção de Nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia de Absorção Atômica foram utilizadas na caracterização dos materiais mesoporosos. O agente expander de poros 1,3,5-trimetilbenzeno utilizado proporcionou aumento no diâmetro médio de poros de 8,4 (SBA) para 23 nm (S20). O estanho gerou forte interação entre a superfície modificada e as lipases, pois não houve perda de proteína durante o teste de lixiviação. O diâmetro e o volume de poros foram os parâmetros que mais influenciaram a capacidade de imobilização e a atividade enzimática na reação de transesterificação, com rendimentos mássicos em ésteres de $38,6 \pm 3,5$ % e $18,4 \pm 4,6$ %, respectivamente, para S20 e SBA. Por fim, houve aumento significativo no rendimento mássico em ésteres ($98,2 \pm 0,16$ %), devido à adição de água, à redução da temperatura e ao aumento na quantidade de biocatalisador (S20).

Palavras chave: SBA-15, poros expandidos, imobilização, lipase, transesterificação.

Abstract

In this work mesoporous SBA-15 with different pore sizes was synthesized and modified with tin for lipase from *Burkholderia cepacia* immobilization (SnSBA_imob and SnS20_imob). Biocatalysts were used in transesterification reaction with soybean oil and ethanol. Nitrogen Physisorption, Transmission Electron Microscopy and Absorption Spectroscopy analyses were used in the material characterization. 1,3,5-trimethylbenzene provide an increase in pore diameter of 8.4 nm (SBA) to 22.3 nm (S20). The tin generate strong interaction between the modified surface and lipases, because, there was no loss of protein during the leaching test. The pore diameter and pore volume were the parameters that most influenced immobilization capacity and enzyme activity in the transesterification reaction with ester yields of $38,6 \pm 3,5$ % e $18,4 \pm 4,6$ %, to S20 e SBA respectively. Finally, there was an increase in ester yield ($98,2 \pm 0,16$ %) due to the water addition, temperature reduction and increase amount of the biocatalyst (S20).

Keywords: SBA-15, pore-expanded, immobilization, lipase, transesterification.

1. Introdução

A sílica mesoporosa SBA-15 tem despertado grande interesse na imobilização enzimática devido às suas propriedades texturais como a elevada área específica e a mesoporosidade, que pode variar entre 4,6 nm a 30 nm, e às características superficiais por causa da presença de grupos silanóis os quais podem ser modificados, possibilitando interações mais estáveis entre a enzima e o suporte [1].

As enzimas são em sua maioria proteínas e possuem dimensões moleculares entre 1,9 nm a 10,3 nm. Por isso, o tamanho dos poros do suporte é um fator crítico para que a enzima tenha acesso ao interior dos canais, no qual está localizada a maior parte da área disponível para a imobilização, e que os substratos tenham menor restrição à difusão até os biocatalisadores [2].

A imobilização enzimática, por sua vez, permite o reuso do biocatalisador, a aplicação em processos contínuos de produção e aumenta a estabilidade da enzima na presença de solventes orgânicos, como é o caso das reações para a produção de ésteres alquílicos [3].

As lipases têm despertado grande interesse na produção de biodiesel, que é uma mistura de ésteres alquílicos, devido à capacidade de atuarem nas reações de esterificação e transesterificação e em condições reacionais mais brandas, comparada à catálise homogênea ácida. Também, quando enzimas são utilizadas, não há a reação de saponificação, ao contrário da catálise alcalina homogênea [1].

O desempenho catalítico das lipases na produção de ésteres alquílicos depende dos vários parâmetros da reação como, por exemplo, a razão molar álcool e óleo, as quantidades de água e biocatalisador utilizados [3].

Diante disso, o objetivo do trabalho foi sintetizar a SBA-15 e a SBA-15 com poros expandidos, modificar as sílicas com estanho com o intuito de gerar interações mais fortes entre a enzima e o suporte, comparar o efeito do tamanho de poros na imobilização e no desempenho catalítico das lipases e, também, os efeitos dos parâmetros da reação na produção dos ésteres etílicos.

2. Experimental

2.1 Síntese e modificação das sílicas mesoporosas

A SBA-15 (SBA) foi produzida partir da dissolução do copolímero tribloco (P-123, Sigma) em água desionizada e ácido clorídrico 37% e

posterior adição do tetraetilortossilicato (TEOS, Sigma). A mistura passou por tratamento hidrotérmico a 130 °C durante 24 horas. O sólido obtido foi filtrado, seco e calcinado em forno mufla. Para a SBA-15 com poros expandidos (S20), a síntese foi conduzida de maneira análoga, exceto pela incorporação do agente expensor 1,3,5 - trimetilbenzeno (TMB, Sigma) antes da adição do TEOS [4].

Os materiais foram modificados com solução 1% (kg/m³) de cloreto de estanho (II) na proporção de 1 g de sólido para 100 mL de solução. A impregnação foi conduzida a 37 °C durante 45 minutos. Em seguida, o sólido foi filtrado e seco a 100 °C [5]. As sílicas após a modificação foram classificadas como SnSBA e SnS20.

2.2 Imobilização e teste de lixiviação das lipases

A lipase em forma de pó, 0,9 g, foi dissolvida em 20 mL de tampão fosfato pH 7,0 e em seguida foram adicionados 0,5 g de suporte. O sistema permaneceu com agitação durante 15 minutos e levado ao refrigerador onde permaneceu por 24 horas a 4 °C. Após, o sólido foi filtrado e seco. A massa de proteína retida no suporte foi calculada a partir da diferença entre o montante de proteína presente na solução inicial e na solução de lavagem. Os biocatalisadores imobilizados foram classificados com SnSBA_imob e SnS20_imob.

A estabilidade da ligação entre a enzima e o suporte foi avaliada a partir do ensaio de lixiviação o qual consistiu no contato entre o biocatalisador imobilizado e a solução tampão com agitação durante 24 horas. Em seguida, o sólido foi filtrado e a concentração de proteína presente na solução foi determinada.

As quantidades de proteína foram determinadas seguindo o método de Bradford (1976) [6].

2.3 Reação de transesterificação

As reações para a avaliação dos efeitos das características texturais dos biocatalisadores imobilizados foram conduzidas em reator de vidro encamisado, com agitação magnética. As condições reacionais foram: 6 g de óleo de soja, razão molar etanol:óleo de 3:1, 3% (kg/kg) de SnSBA_imob ou SnS20_imob e 30 °C durante 72 horas, sendo classificada como condição A.

Após a seleção do biocatalisador que apresentou o melhor desempenho, foram conduzidos outros testes para a determinação das melhores condições reacionais e as mesmas foram as seguintes: 6 g de óleo, razão molar etanol:óleo de 3:1, 5% (kg/kg) de biocatalisador, 1% (kg/kg) de

água em relação à massa de óleo e 25 °C durante 72 horas. Esta foi classificada como condição B.

Os rendimentos em ésteres foram determinados por meio das análises de cromatografia a gás em cromatógrafo SHIMADZU, GC 2010 plus, com a utilização de padrão interno heptadecanoato de metila (Sigma).

2.4 Caracterizações

As concentrações de estanho nas sílicas modificadas foram obtidas a partir das análises de Espectrometria de Absorção Atômica em equipamento Varian, 50B.

As características texturais para as amostras SBA, S20, SnSBA, SnS20, SnSBA_imob e SnS20_imob foram determinadas por meio das isotermas de Fisissorção de Nitrogênio. As análises foram realizadas em equipamento ASAP 2020.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão, microscópio JEOL modelo JEM-1400, foi empregada para a avaliação da estrutura e distribuição dos poros nos materiais SBA, SnSBA, S20 e SnS20. As medidas indicadas nas micrografias foram obtidas a partir do programa ImageJ.

3. Resultados e discussão

As isotermas de fisissorção das amostras da SBA, SnSBA e do biocatalisador imobilizado SnSBA_imob estão representadas na Figura 1.

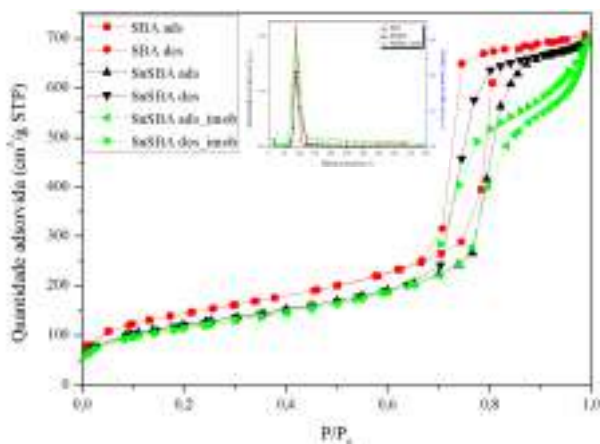


Figura 1. Isotermas de Fisissorção de nitrogênio e distribuição do tamanho de poros para as amostras de SBA, SnSBA e SnSBA_imob.

De acordo com a Figura 1, as isotermas obtidas a partir das análises da SBA e a SnSBA são do Tipo IV e as histereses podem ser associadas à do tipo H1, ou seja, materiais mesoporosos cilíndricos. Para o biocatalisador imobilizado SnSBA_imob, a isoterma também é do tipo IV, entretanto a diferença formada entre os ramos de adsorção e dessorção consiste em uma mescla das

histereses dos tipos H1 e H3 o que indica mesoporos cilíndricos e a formação de agregados entre as partículas após a imobilização [7].

A distribuição do tamanho de poros é estreita para todos os materiais conforme pode ser observado na Figura 1 e, para biocatalisador imobilizado, existe maior contribuição de poros maiores quando comparado às demais amostras, o que reforça a teoria da formação de aglomerados após a ancoragem das enzimas.

Para as amostras S20, SnS20 e SnS20_imob, todas as isotermas são do tipo IV com histereses do tipo H1 conforme ilustrado na Figura 2.

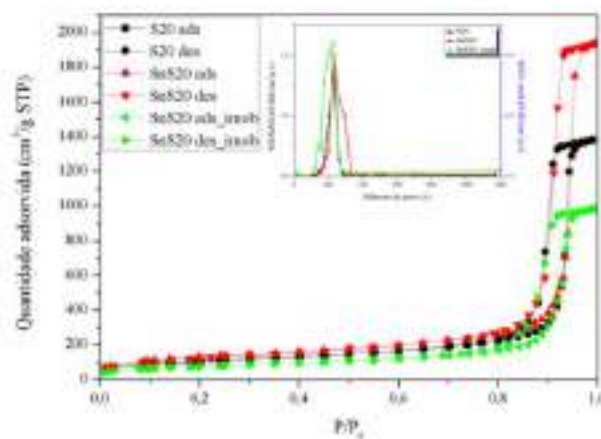


Figura 2. Isotermas de Fisissorção de nitrogênio e distribuição do tamanho de poros para as amostras de S20, SnS20 e SnS20_imob.

Nota-se, a partir da Figura 2, que a histerese para o material que foi sintetizado com o agente expander de poros (S20) começou a se formar em pressões relativas maiores quando comparado a SBA e, também, que ocorreu aumento no volume de nitrogênio adsorvido, indicando aumento no tamanho dos poros. Tal comportamento é o mesmo para as amostras modificadas com estanho e com a lipase imobilizada, no entanto houve acréscimo no volume de nitrogênio adsorvido para a SnS20 e a diminuição para a SnS20_imob em relação à S20.

A distribuição do diâmetro de poros (Figura 2) indicam estreita faixa para a amostra S20 e maior contribuição de poros menores para a amostra SnS20_imob, indicando a entrada das enzimas no interior dos canais da sílica. Comparando a S20 com a SnS20, nota-se, para esta última, a contribuição de mesoporos maiores, o que pode estar associado à junção de alguns poros devido a degradação das paredes da sílica por causa do baixo pH, aproximadamente 2, da solução de cloreto de estanho empregada no tratamento.

A partir dos dados de Fisissorção de Nitrogênio, os parâmetros texturais dos materiais foram

determinados e os resultados se encontram na Tabela 1.

Table 1. Características texturais das sílicas, sílicas modificadas com estanho e biocatalisadores imobilizados.

| Amostra | m ² /g ^a | nm ^b | cm ³ /g ^c |
|------------|--------------------------------|-----------------|---------------------------------|
| SBA | 504 | 8,4 | 1,1 |
| SnSBA | 432 | 8,3 | 1,1 |
| SnSBA_imob | 399 | 7,8 | 1,1/0,76 |
| S20 | 422 | 23 | 2,1 |
| SnS20 | 419 | 26 | 3 |
| SnS20_imob | 278 | 22 | 1,5 |

^a BET área específica, ^b BdB FHH diâmetro médio de poros, ^c Single point volume específico total de poros.

Quando se compara as sílicas puras SBA e S20, o agente expensor empregado na síntese provocou o aumento do volume total específico e no tamanho médio dos poros e a redução na área específica como pode ser observado na Tabela 1. Esse aumento é devido à migração das moléculas do TMB para o centro das micelas formadas pelo P-123, pois este copolímero é formado por três blocos sendo os das extremidades o polietileno glicol hidrofílico e o bloco central é o polipropileno glicol, o qual possui caráter hidrofóbico [8].

Após a modificação das sílicas com estanho ocorreu a diminuição da área específica de ambos os materiais, porém de forma mais pronunciada para a SnSBA e o tamanho médio de poros para este material teve ligeira queda.. Ao contrário da SnSBA, a sílica modificada SnS20 apresentou volume de poros superior ao do material de partida S20, possivelmente devido à formação de mesoporos ainda maiores durante o processo de impregnação do estanho conforme mencionado.

Quanto aos materiais com a lipase imobilizada, pode ser observado na Tabela 3 que ocorreu a redução da área específica para a SnSBA_imob e diminuição ainda maior para SnS20_imob o que indica retenção superior de proteína para este suporte. Este fato pôde ser verificado também pela elevada queda do volume específico total de poros para o material SnS20_imob de 3 cm³/g para 1,5 cm³/g.

O volume total específico de poros para a SnSBA e SnSBA_imob foram iguais indicando que não houve a entrada das proteínas no interior dos canais do suporte. Porém, pode-se supor que a redução do volume dos poros devido à difusão das lipases para o interior dos canais pode ter sido

compensado pela formação dos aglomerados entre as partículas conforme. Isto pode ser verificado pela mudança de comportamento da histerese conforme descrito.

Para a análise direta das estruturas das amostras e comparação com os resultados obtidos pelos ensaios de fisissorção de nitrogênio, as micrografias de transmissão obtidas a partir da Microscopia de Transmissão estão representadas Figura 3.

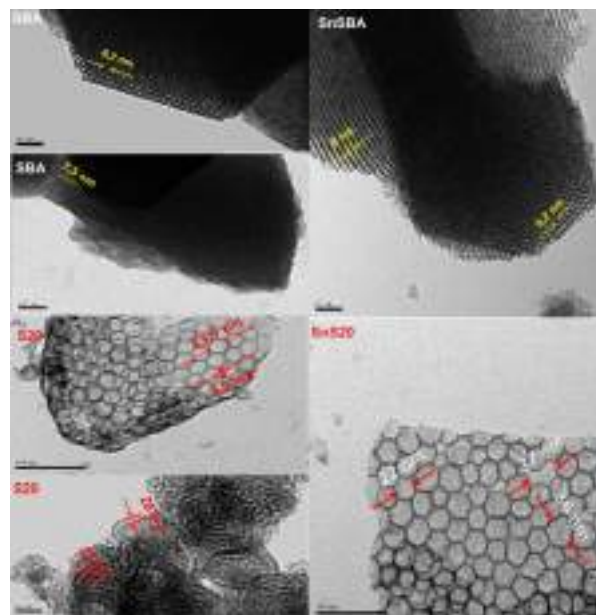


Figura 3. Micrografias resultantes das análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras de SBA(150K e 80K), SnSBA (150K), S20 (200K e 150K) e SnS20 (200K).

Como pode ser visto na Figura 3 para as micrografias das amostras de SBA e SnSBA, os materiais apresentaram distribuição hexagonal de mesoporos e, quando se observa o comprimento dos canais, os mesmos estão dispostos paralelamente. As medidas dos tamanhos dos poros indicam concordância com os valores obtidos a partir das análises de adsorção de nitrogênio.

Em relação às imagens da amostra S20, há ainda certo ordenamento hexagonal dos mesoporos expandidos e os tamanhos medidos também apresentam valores próximos aos obtidos a partir da análise de Fisissorção de Nitrogênio.

Ainda sobre a amostra S20, quando se observa o plano relacionado ao comprimento dos poros, é possível verificar que os mesmos se encontram mais contorcidos comparados aos da sílica sintetizada na ausência do agente expensor de poros. Essa mudança na configuração dos canais pode estar associada à incorporação do TMB durante a síntese, o que pode ter aumentado a

hidrofobicidade das micelas e a tendência das mesmas de se aglomerarem em meio aquoso [9].

As micrografias da amostra SnS20 demonstram que ocorreu a junção de alguns canais adjacentes, formando mesoporos ainda maiores, da ordem de 37 nm, o que reforça a suposição feita sobre o aumento no volume de poros após a impregnação com o estanho.

Em relação a este metal, a maior concentração foi detectada na SnSBA (Tabela 2), possivelmente, devido à maior área específica e maior disponibilidade de grupos silanóis para a ligação do estanho [5].

Tabela 2. Valores obtidos para a concentração de estanho nos suportes (Sn), quantidade de proteína imobilizada (Prot.) e proteína lixiviada dos biocatalisadores (Lixi.).

| Amostra | Sn (mg/g) | Prot. (mg/g) | Lixi. (mg/g) |
|------------|--------------|-----------------|-----------------|
| SnSBA | 43 | - | - |
| SnSBA_imob | - | 5,0 ± 0,1 | 0 |
| SnS20 | 29 | - | - |
| SnS20_imob | - | 7,2 ± 0,5 | 0 |

O diâmetro e o volume dos poros foi o fator que teve maior influência na imobilização das lipases, pois, de acordo com os resultados descritos na Tabela 2, a quantidade de proteína presente no biocatalisador SnS20_imob foi superior à do SnSBA_imob.

De acordo com Serra et al. [10], o tamanho dos poros das é o parâmetro textural de maior importância na imobilização enzimática, pois quanto maior o diâmetro dos canais, menor será a restrição à difusão das proteínas através dos mesmos, o que vai de acordo com os resultados apresentados.

Em contrapartida, maiores tamanhos de poros podem proporcionar menor restrição à difusão das enzimas para fora dos canais [11]. Este comportamento não foi observado nos testes de lixiviação para ambos os biocatalisadores imobilizados, visto que não foram detectadas proteínas na solução ao final do ensaio.

A partir disso, pode-se afirmar que houve interação forte entre o estanho presente no suporte e os grupos funcionais da molécula da enzima.

Os biocatalisadores foram então empregados nas reações para a produção de ésteres etílicos a partir do óleo de soja e etanol. Os desempenhos das lipases em relação à produção de ésteres em função do tempo encontram-se na Figura 4.

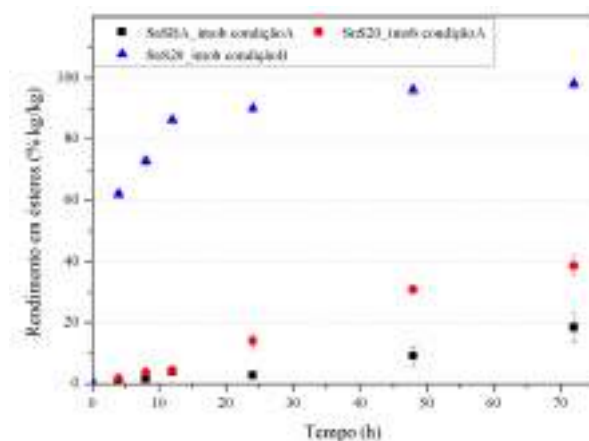


Figura 4. Rendimento em éster em função do tempo; condiçãoA: 6 g de óleo, relação molar etanol:óleo de 3:1, 3% (kg/kg) de biocatalisador e 30 °C; condiçãoB: 6 g de óleo, razão molar etanol:óleo de 3:1, 5% (kg/kg) de biocatalisador, 1% (kg/kg) de água em relação à massa de óleo e 25 °C.

Nas primeiras 12 horas de reação, na condiçãoA, não houve diferença significativa no rendimento em ésteres quando os biocatalisadores SnSBA_imob e SnS20_imob foram utilizados. Como o etanol é pouco miscível no óleo, pode-se supor que a difusão intrafase foi a etapa controladora nas primeiras 12 horas de ensaio [12].

A media que a reação prosseguiu, os rendimentos em ésteres para o experimento realizado na presença do biocatalisador SnS20_imob se tornaram maiores. Os resultados, ao final das 72 horas de experimento, foram de 38,6 % ± 3,5 e 18,4 % ± 4,6 para o SnS20_imob e SnSBA_imob respectivamente.

Conforme os intermediários da reação, monoacilgliceróis e diacilgliceróis, e os ésteres se formam, o etanol se torna mais solúvel ao meio e a limitação pela transferência intrafase é minimizada. A partir desse fato, após 12 horas de reação o fator limitante pode ter sido o diâmetro dos poros dos biocatalisadores, pois quanto maior o tamanho dos canais, menor é a resistência à difusão interna dos substratos até o sítio ativo das lipases [13].

Por ter apresentado o melhor desempenho, o biocatalisador SnS20 imob foi empregado nos testes posteriores para a determinação das condições reacionais que proporcionassem os maiores rendimentos em ésteres. A partir dos diferentes testes, resultados não mostrados, a melhor condição foi a condiçãoB.

Conforme pode ser observado na Figura 4, para a condiçãoB, não existe a etapa lenta no início da

reação, indicando que o efeito da resistência intrafase entre o óleo e o álcool foi drasticamente reduzido e o rendimento ao final da reação foi de 98,2 % ± 0,16.

O aumento da quantidade de lipase no meio proporciona o acréscimo de sítios ativos disponíveis para a reação e, com isso, a atividade catalítica. Isso pode explicar o aumento no rendimento reacional quando se compara a condição A e a condição B [14].

No que se refere à menor temperatura empregada na condição B, o aumento da mesma pode provocar desnaturação da proteína e, com isso, reduzir a atividade do biocatalisador [15].

A atuação catalítica das lipases de *Burkholderia cepacia* obedece ao mecanismo da ativação interfacial, fenômeno baseado na abertura da “lid” formada por uma cadeia polipeptídica anfifílica que recobre o sítio ativo da enzima na presença de uma interface polar/apolar [16]. O aumento da área interfacial proporciona maior contato entre os substratos envolvidos na reação e o sítio ativo das lipases e, conseqüentemente, o acréscimo da atividade catalítica das lipases [16].

A adição de água no meio pode proporcionar a formação de gotículas menores de óleo devido à emulsão óleo/etanol/água, o que gera maior área interfacial e esse fato pode estar associado tanto à menor resistência à difusão óleo/etanol, quanto ao acréscimo no rendimento reacional. A água, em meios reacionais com a presença de solventes orgânicos, também auxilia na manutenção da conformação ativa da proteína [12].

4. Conclusões

A SBA-15 foi sintetizada e o TMB foi empregado para promover a formação da SBA-15 com poros expandidos. As características da SBA-15 e a expansão dos poros puderam ser confirmadas a partir das análises de Fisissorção de Nitrogênio e microscopia eletrônica de transmissão e os diâmetros médios de poros foram aumentados de 8,4 para 23 nm.

O estanho foi incorporado às amostras e o mesmo provocou mudanças nas características texturais das sílicas e interações fortes com lipases.

O diâmetro e volume de poros foram os parâmetros que mais influenciaram tanto a capacidade de imobilização das lipases, quanto o desempenho catalítico dos biocatalisadores imobilizados.

Por fim, a redução da temperatura, o aumento na quantidade de biocatalisador e a adição de água na reação proporcionaram aumento significativo no rendimento em ésteres etílicos.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao COMCAP/UEM.

6. Referências

- [1] Z. Zhou, M. Hartman, *Chemical Society Review*, 42, (2013), 3894.
- [2] S. Gao, Y. Wang, X. Diao, G. Luo, Y. Dai, *Bioresource Technology*, 101, (2010), 3830.
- [3] B. Norjannah, H. C. Ong, H. H. Masjuki, J. C. Juan, W. T. Chong, *RSC Advances*, 6, 60034, 2016.
- [4] N. Calin, A. Galarneau, T. Cacciaguerra, *Comptes Rendus Chimie*, 13, (2010), 1999.
- [5] P. Zucca, E. Sanjust, *Molecules*, 10, (2014), 14139.
- [6] M. M. Bradford, *Analytical Biochemistry*, 72, (1976), 248.
- [7] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Oliver, F. Rodriguez-Reinoso, J. R. Kenneth, S. W. Sing, *Pure Applied Chemistry*, 87, (2015), 9.
- [8] J. Fan, C. Yu, J. Lei, Q. Zhang, T. Li, B. Tu, W. Zhou, D. Zhao, *Journal of American Chemical Society*, 127, (2005), 10794.
- [9] S. Huthstein, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Talmon, D. Goldfarb, *Journal of American Chemical Society*, 128, (2006), 3366.
- [10] E. Serra, Á. Mayoral, Y. Sakamoto, R. M. Blanco, I. Díaz, *Microporous and Mesoporous Materials*, 114, (2008), 201.
- [11] Y. Kang, J. He, X. Guo, X. Guo, Z. Song, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, (1007), 4474.
- [12] O. S. Stamenković, M. L. Lazić, Z. B. Todorović, V. B. Veljković, D. U. Sakala, *Bioresource Technology*, 98, (2007), 2688.
- [13] A. Arumugan, V. Ponnusami, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 67, (2013), 244.
- [14] M. Hajar, F. Vahabzadeh, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, (2016), 1220.
- [15] R. Abdulla, P. Ravindra, *Biomass and Bioenergy*, 56, (2013), 8.
- [16] P. Trodler, R. D. Schmid, J. Peliss, *BMC Structural Biology*, 9, (2009), 1.

COMPOSITES DE SAPO-34 Y ZSM-5 COMO CATALIZADORES EN LA CONVERSION DE DIMETIL ÉTER EN OLEFINAS

Tomás Cordero-Lanzac*, Andrés T. Aguayo, Pedro Castaño, Javier Bilbao

Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), P.O. Box 644, 48080, Bilbao, España

**E-mail: tomas.cordero@ehu.eus*

Resumen

Se ha comparado el comportamiento cinético (rendimiento y selectividad de olefinas, y estabilidad) en la conversión de dimetil éter (DME) a olefinas, de catalizadores preparados con SAPO-34 y zeolita ZSM-5, mediante experimentos en reactor de lecho fijo a 350 °C. Los catalizadores son composites preparados con diferentes estrategias: (i) aglomerando los cristales de SAPO-34 y zeolita ZSM-5 en una matriz meso- y macroporosa, utilizando pseudoboehmita (se transforma en γ -Al₂O₃ con la calcinación) y α -Al₂O₃, lo que es necesario para aumentar la resistencia mecánica del catalizador; (ii) preparando un catalizador híbrido SAPO-34/ZSM-5 (50% en masa), que es aglomerado igualmente. La aglomeración produce un bloqueo parcial de los microporos de los cristales de SAPO-34 y ZSM-5 pero contribuye a aumentar el rendimiento de olefinas y la estabilidad de la zeolita ZSM-5. El comportamiento del catalizador híbrido, con un mayor rendimiento de propileno y una mayor estabilidad que el de zeolita ZSM-5 pone de manifiesto la existencia de una sinergia favorable, debido a la contribución de las capacidades de los dos catalizadores (más activo el SAPO-34 y más estable la zeolita ZSM-5) y a la relación de los mecanismos de reacción en cada catalizador.

Palabras clave: SAPO-34, ZSM-5, dimetil éter, olefinas, propileno

Abstract

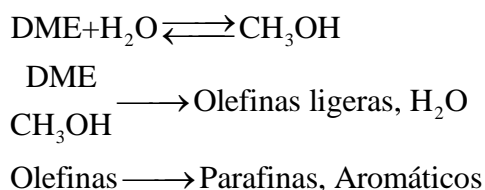
The kinetic performance (yield and selectivity of olefins and stability) of catalysts prepared with SAPO-34 and ZSM-5 has been evaluated in the conversion of dimethyl ether (DME) into olefins at 350 °C in a fixed bed reactor. Catalysts are composite materials synthesized following different strategies: (i) crystals of SAPO-34 and ZSM-5 are agglomerated with a meso- and macroporous matrix using pseudoboehmite (is converted into γ -Al₂O₃ after the calcination) and α -Al₂O₃, which is necessary for increasing the mechanical resistance of the catalyst; (ii) crystals of both are agglomerated together in a SAPO-34/ZSM-5 hybrid catalyst (50 wt%). Agglomerating leads to a partial blockage of the porous texture of the original catalysts, but contributes to increase the yield of olefins and the stability of the zeolite ZSM-5. The hybrid catalyst exhibits higher yield of propylene and higher stability than those of the zeolite ZSM-5. This highlights a positive synergetic effect, which is attributed to the contribution of the two catalysts (SAPO-34, more active and ZSM-5, more stable) and to the cooperation of the reaction mechanisms in each catalyst.

Keywords: SAPO-34, ZSM-5, dimethyl ether, olefins, propylene

1. Introducción

La acuciante necesidad de disminuir las emisiones de CO₂ y de dar respuesta al progresivo agotamiento de las reservas de petróleo, han incentivado la producción de combustibles y materias primas mediante procesos catalíticos eficientes y desde fuentes alternativas y renovables [1]. Así, tiene un interés prioritario el desarrollo de nuevos procesos para satisfacer la creciente demanda de olefinas ligeras (propileno y etileno mayoritariamente) [2], con objeto de sustituir progresivamente al craqueo con vapor de naftas, cuyas características (elevado requerimiento energético, grandes emisiones de CO₂, y baja selectividad de propileno) lo hacen poco atractivo desde el punto de vista medioambiental [3].

La principal alternativa al craqueo con vapor es el proceso MTO (*methanol to olefins*), de creciente implantación (con catalizador SAPO-34), y cuyo interés reside en las perspectivas de producción de metanol a partir gas de síntesis. Así, el gas de síntesis puede ser generado (vía gasificación) desde carbón, y lo que es más interesante, desde biomasa o residuos de la sociedad de consumo [4]. Recientemente se propone la conversión de dimetil éter (DME) a olefinas (proceso DTO), por sus ventajas respecto a la conversión de metanol: (i) la síntesis de DME en una etapa (sobre un catalizador bifuncional) es termodinámicamente más favorable que la de metanol [5], lo que facilita la utilización de gas de síntesis, derivado de la biomasa, y la valorización de CO₂ (co-alimentado con el gas de síntesis); (ii) la mayor reactividad del DME en comparación con el metanol, siendo además el proceso menos exotérmico que el MTO [6]. En un trabajo anterior se ha comparado el comportamiento de los catalizadores de SAPO-34 y de ZSM-5 para la conversión de DME en olefinas, determinándose la mayor selectividad de olefinas con el primero, y la mayor estabilidad (deposición de coque más lenta) del segundo [7]. El esquema de reacción para ambos catalizadores es similar al establecido para el proceso MTO (con olefinas como productos primarios):



En este trabajo se han estudiado dos estrategias de preparación de los catalizadores de SAPO-34 y ZSM-5; (i) la aglomeración de cada uno de ellos

con pseudoboehmita como binder, lo que es requerido para aportar resistencia mecánica al catalizador (para evitar la atrición en su utilización en reactor fluidizado a mayor escala), pero que puede disminuir la actividad del catalizador [8]; y (ii) la aglomeración en un composite de los dos catalizadores (con el mismo contenido). El objetivo de utilizar un catalizador híbrido es evaluar la sinergia de los mecanismos de reacción mayoritarios en cada uno de los catalizadores (dealquilación de aromáticos, en el SAPO-34, y oligomerización-craqueo de olefinas en la zeolita ZSM-5), y estudiar las posibles ventajas de aumento del rendimiento y selectividad de olefinas (en particular de propileno) y de atenuación de la desactivación.

2. Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se han preparado mediante aglomeración de dos comerciales con diferente selectividad de forma: un silicoaluminofosfato SAPO-34 (Johnson-Mathey) y una zeolita ZSM-5 (Zeolyst International), con relación Si/Al = 15. Estos catalizadores fueron calcinados a 575 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹. Posteriormente, los dos catalizadores, denominados S34 y Z5, se aglomeraron con pseudoboehmita disperal (Sasol) como *binder* (30% en masa) y utilizando α -alúmina como carga inerte (20%). Tras la calcinación (575 °C), la pseudoboehmita se transforma en γ -alúmina, que aporta al catalizador final centros ácidos adicionales con una fuerza moderada, aparte de una gran resistencia mecánica (debido a la α -alúmina). Los catalizadores aglomerados se han denominado CS34 y CZ5. El catalizador híbrido (CH50) se ha preparado mezclando físicamente los catalizadores S34 y Z5 (50% en masa de cada uno) y aglomerando la mezcla con pseudoboehmita y α -alúmina, como se ha detallado previamente. También se ha preparado un composite de pseudoboehmita y α -Al₂O₃, sin catalizador, pero siguiendo las mismas etapas que para los catalizadores, para conocer las propiedades de la matriz.

2.2. Caracterización de los catalizadores

La cristalinidad de los catalizadores se ha medido mediante difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro Bruker D8 Advance, equipado con radiación CuK α 1 y empleando el software WinPLOTR sin considerar modelos estructurales. La textura porosa se ha analizado mediante adsorción-desorción de N₂ (ASAP

Micromeritics 2010), calculando la superficie específica mediante la ecuación BET (S_{BET}). La acidez se ha estimado mediante adsorción de NH_3 a $150\text{ }^\circ\text{C}$ (calorímetro Setaram TG-DSC), previo barrido de la muestra con una corriente de He. La cantidad de NH_3 que ha quedado quimisorbido en los centros ácidos del catalizador, se ha determinado tras la desorción del NH_3 fisisorbido con una corriente de He.

2.3. Equipo y condiciones de reacción

Las reacciones se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo (PID Tech.) a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica. Los catalizadores han sido tratados previamente a $550\text{ }^\circ\text{C}$ en una corriente de N_2 para eliminar las impurezas y el agua ocluida en los poros. Se ha alimentado DME puro, empleando tiempos espaciales de $3\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h mol}^{-1}$ para los catalizadores sin aglomerar y $6\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h mol}^{-1}$ para los aglomerados.

3. Resultados y discusión

3.1. Efecto de la aglomeración de los catalizadores

Para evaluar el efecto de la preparación de los composites en la cristalinidad de los catalizadores originales, en la Figura 1 se muestran los difractogramas XRD que se han obtenido con los diferentes catalizadores preparados. En la Figura 1a se muestran los difractogramas XRD de los catalizadores sin aglomerar (S34 y Z5), que son los característicos de la estructura chabazita del SAPO-34 y MFI de la zeolita ZSM-5. Como se observa para el catalizador CZ5 (preparado por aglomeración del Z5), con la aglomeración se mantienen los picos principales de la zeolita ZSM-5, si bien su intensidad se atenúa y aparece algo de fondo en el difractograma, debido a la incorporación de fases amorfas ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) en la estructura del catalizador.

Por otro lado, en la Figura 1b, se muestra un detalle de los difractogramas correspondientes a los catalizadores sin aglomerar S34 y Z5, y al híbrido CH50, para el intervalo de ángulos 2θ de $7.3\text{-}10.3^\circ$. Se pueden apreciar los picos intensos más característicos de los dos catalizadores individuales (Figura 1a), centrados a 9.75° (S34) y 8.15° (Z5). Calculando a partir de estos picos (en función de las relaciones de la anchura a media altura), la relación másica de los catalizadores en el composite CH50, el resultado es de 46/54% (Z5/S34), próximo al nominal.

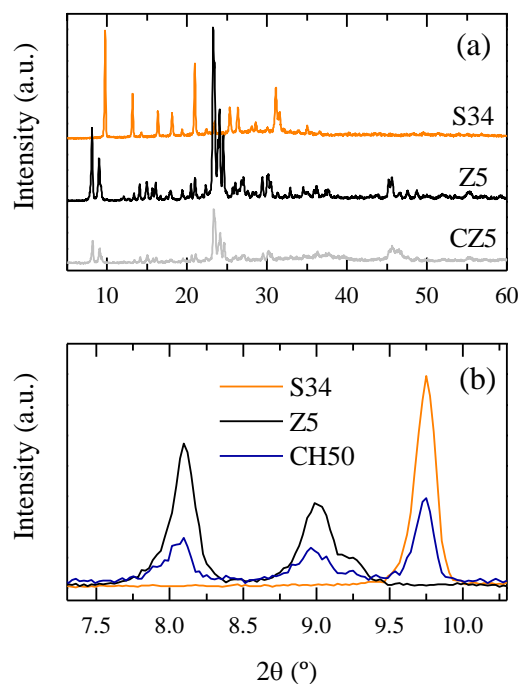


Figura 1. Difractogramas XRD de los catalizadores S34, Z5 y CZ5 (a), y detalle de los difractogramas XRD de las fases activas y el catalizador híbrido CH50 (b).

Las principales propiedades superficiales de los catalizadores se muestran en la Tabla 1. Los resultados ponen de manifiesto la importancia de la aglomeración en las propiedades del composite resultante. Así, los catalizadores S34 y Z5 presentan una disminución de la S_{BET} desde 611 y $425\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ hasta 400 y $285\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, respectivamente (CS34 y CZ5). Además, la forma de las isothermas (no mostradas) explica que la aglomeración, si bien genera una matriz meso- y macroporosa, produce el bloqueo parcial de los microporos de los cristales del SAPO-34 y de la zeolita HZSM-5. También es menor la acidez total de los catalizadores aglomerados (CS34 y CZ5), que la que correspondería a la contribución de los componentes individuales (S34 y matriz, y SZ5 y matriz), teniendo en cuenta que la matriz tiene un notable contenido de centros (débilmente ácidos, como es característico de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y una acidez de $0.16\text{ mol}_{\text{NH}_3}\text{ g}^{-1}$.

En cuanto al catalizador híbrido CH50, se observa en la Tabla 1 que tiene un valor de superficie específica ($336\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) intermedio entre los correspondientes a los catalizadores CS34 y CZ5, preparados por aglomeración individual de cada uno de los catalizadores. Sin embargo, la acidez total ($0.24\text{ mmol}_{\text{NH}_3}\text{ g}^{-1}$) es menor de la nominal, lo que indica la existencia de un bloqueo

parcial de los centros ácidos de la zeolita ZSM-5 por el SAPO-34.

Tabla 1. Superficie específica BET y acidez de los catalizadores.

| | S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) | Acidez total ($mmol_{NH_3} g^{-1}$) |
|--------|-------------------------------|--|
| S34 | 611 | 0.64 |
| Z5 | 425 | 0.82 |
| CS34 | 400 | 0.21 |
| CZ5 | 285 | 0.39 |
| CH50 | 336 | 0.24 |
| Matriz | 193 | 0.16 |

Para evaluar el efecto de la aglomeración en la actividad de los catalizadores, en la Figura 2a se comparan, para los catalizadores sin aglomerar y aglomerado, los resultados de evolución con el tiempo de los rendimientos de olefinas de 2-4 átomos de carbono, R_o , calculados como la relación entre las unidades de C contenidas en las olefinas y en la alimentación de DME:

$$R_o = \frac{C_{olefinas}}{C_{DMEalimentado}} \cdot 100 \quad (1)$$

En primer lugar se observa el diferente comportamiento de los catalizadores sin aglomerar (S34 y Z5). El primero es más activo, con un rendimiento de olefinas superior al 65% a tiempo cero, pero con una rápida desactivación, hasta una actividad casi nula a 20 min. El catalizador Z5 es más estable, con un rendimiento inicial de olefinas en torno al 30%, que disminuye hasta el 12% en 3 h. La diferente actividad y desactivación de los dos catalizadores es consecuencia del diferente mecanismo de reacción con cada catalizador y de su diferente estructura porosa. Así, el mecanismo predominante de formación de olefinas en el SAPO-34 (con estructura de chabazita) es la dealquilación de aromáticos, más rápida que el mecanismo de oligomerización-craqueo en la estructura MFI de la zeolita HZSM-5. Sin embargo, los poros de $3.8 \times 3.8 \text{ \AA}$, del SAPO-34, con cajas en las intersecciones, son rápidamente bloqueados por los polialquilbencenos y sus derivados, mientras que los oligómeros intermedios de la reacción en la zeolita HZSM-5 circulan con facilidad en sus canales cristalinos elípticos, de $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ y de $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$, y sin cajas en las intersecciones, lo que retrasa el bloqueo por coque.

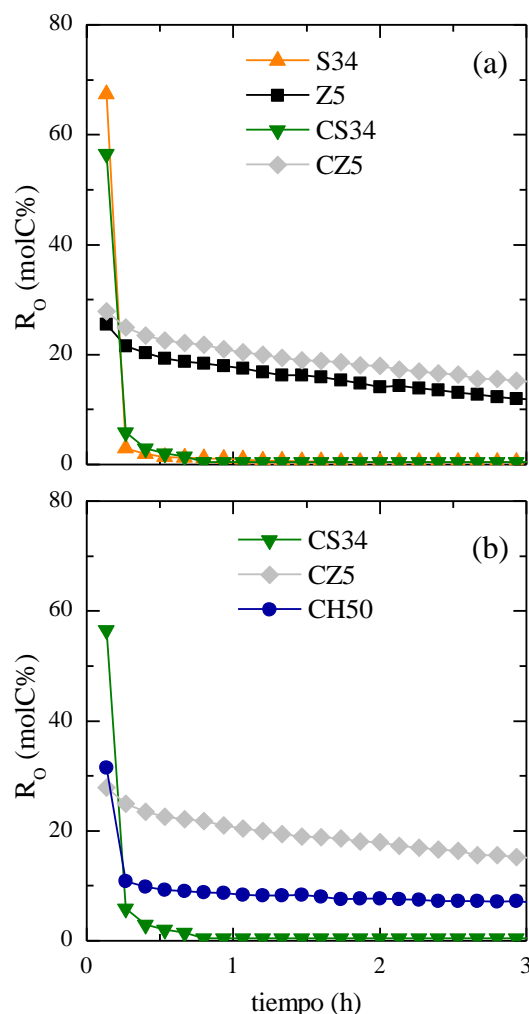


Figura 2. Efecto del aglomerante (a) y de la mezcla de catalizadores (catalizador híbrido CH50) (b) en la evolución con el tiempo del rendimiento de olefinas.

En segundo lugar, en la Figura 2a se observa que la aglomeración del catalizador tiene un efecto insignificante en la actividad y desactivación del catalizador S34, debido a que esta desactivación es muy rápida y el posible efecto favorable de la matriz, queda anulado por la pérdida de superficie específica y de acidez como consecuencia de la aglomeración (Tabla 1). En cambio, la aglomeración del catalizador Z5 contribuye a aumentar la actividad inicial (el rendimiento de olefinas aumenta en un 2%) y atenúa ligeramente la desactivación, a pesar de que sus propiedades han sido igualmente modificadas con la aglomeración (Tabla 1). Este efecto sinérgico positivo, puede relacionarse con la presencia de la matriz, que favorece la difusión del DME reactante y de los aromáticos (precursores del coque y cuyo rendimiento es inferior al 3%), y facilita la deposición del coque en el exterior de

los canales cristalinos, reduciendo el bloqueo de estos canales [9].

Se puede decir por tanto, que la aglomeración de los dos catalizadores con pseudoboehmita, constituyendo una matriz, mejora la resistencia mecánica del catalizador y en el caso de la zeolita ZSM-5, la estructura de meso- y macroporos de la matriz y su acidez (con centros de fuerza débil) son eficaces para aumentar ligeramente la actividad y atenuar la desactivación [8].

Más importante es el efecto de la aglomeración en la selectividad de cada olefina, la cual se ha definido como:

$$S_i = \frac{C_i}{C_{\text{productos}}} \cdot 100 \quad (2)$$

En la Figura 3a se observa que la aglomeración del catalizador S34 apenas cambia la selectividad global de olefinas a tiempo cero, si bien cambia su distribución, aumentando la selectividad de etileno y disminuyendo la de propileno. Esto pone de manifiesto que el bloqueo parcial que sufre la estructura porosa y los centros ácidos con la aglomeración afecta al mecanismo de reacción, disminuyendo selectivamente el avance de la ruta de oligomerización-craqueo del etileno. Sin embargo, la aglomeración del catalizador Z5 da lugar a un aumento de la selectividad de olefinas también favoreciendo selectivamente la formación de etileno.

La rápida desactivación de los catalizadores S34 (sin aglomerar) y CS34 (aglomerado), afecta también a la selectividad de olefinas, que es menor a 3 h (Figura 3b) que para los mismos catalizadores frescos (Figura 3a). Por otro lado, la desactivación de los catalizadores Z5 y CZ5 no afecta a la selectividad de propileno y butenos que se mantienen constantes con el tiempo, mientras que disminuye la selectividad de etileno.

3.2 Catalizador híbrido

En la Figura 2b se observa que el composite híbrido (CH50), formado por aglomeración de la mezcla de los dos catalizadores, tiene un comportamiento intermedio entre el correspondiente a los dos catalizadores aglomerados individualmente (CS34 y CZ5). De este modo, el rendimiento inicial de olefinas es un 5% mayor que el del catalizador CZ5, y la desactivación es notablemente menor que la del catalizador CS34. Con el catalizador CH50 el rendimiento inicial de olefinas es del 35% y si bien disminuye rápidamente en 20 min (coincidiendo con la desactivación del SAPO-34 contenido), posteriormente se mantiene casi

constante, en un valor del 9%. Además, se puede observar que la velocidad de disminución del rendimiento de olefinas es ligeramente menor que la correspondiente al catalizador CZ5.

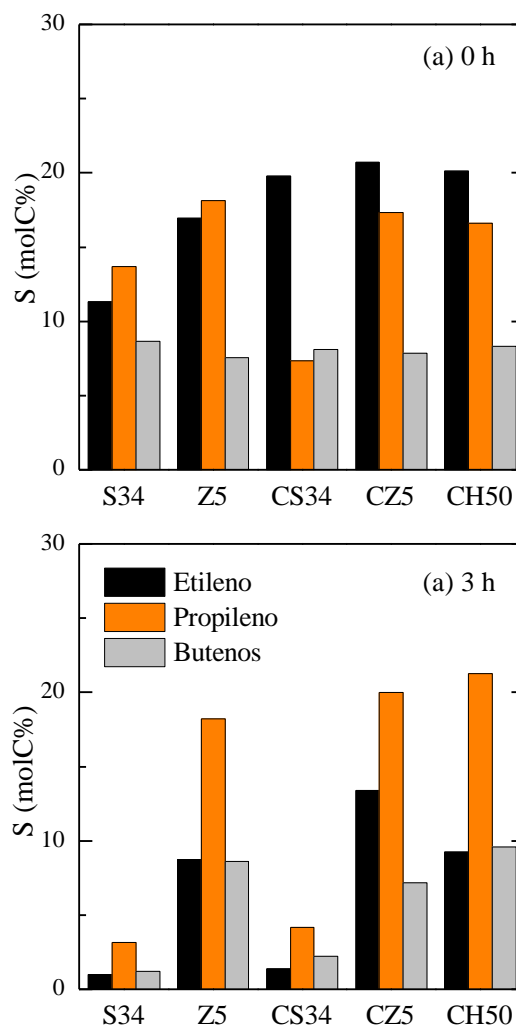


Figura 3. Efecto del aglomerante y de la mezcla de catalizadores (catalizador híbrido CH50) en la selectividad de cada olefina, a tiempo cero (a) y para 3 h (b).

Este comportamiento indica la existencia de una sinergia positiva entre los mecanismos de formación de coque sobre el SAPO-34 y la zeolita ZSM-5, que limita la formación de coque en esta. Así, considerando, que el tiempo espacial individual de la zeolita en el catalizador híbrido es la mitad que en el CZ5, para un tiempo prolongado de reacción (resultados no mostrados) el rendimiento de olefinas por unidad de masa de catalizador es mayor con el catalizador híbrido. Un efecto sinérgico similar en la conversión de metanol en olefinas, ha sido justificado por Liu y cols. [10] por la contribución en el composite SAPO-34/ZSM-5 de la mayor actividad inicial del

SAPO-34 y la mayor estabilidad de la zeolita ZSM-5.

Los resultados de selectividad de cada olefina con el catalizador híbrido (CH50) a tiempo cero (Figura 3a) son similares a los del catalizador CZ5, sin un efecto significativo de la presencia del SAPO-34. Es destacable que para el catalizador híbrido desactivado en el experimento de 3 h (Figura 3b) la selectividad es diferente a la correspondiente a tiempo cero (Figura 3a), aumentando la selectividad de propileno y disminuyendo la de etileno. Esta evolución de la selectividad de propileno es similar a la antes observada para el catalizador CZ5 y resulta interesante por la importancia económica de la producción selectiva de propileno.

4. Conclusiones

La aglomeración con pseudoboehmita y α -Al₂O₃ de catalizadores de SAPO-34 y ZSM-5, da lugar a composites con elevada resistencia mecánica, pero tiene como consecuencia negativa la disminución de la superficie específica y de la acidez. Este cambio de propiedades tiene una incidencia notable en el rendimiento y selectividad de olefinas a partir de DME, siendo alguna de estas incidencias favorable para el rendimiento y selectividad de olefinas, la selectividad de propileno y la estabilidad del catalizador aglomerado.

Así, aunque el comportamiento cinético del SAPO-34 (con una rápida desactivación) apenas se ve afectado por la aglomeración, esta tiene un efecto favorable en el catalizador de zeolita ZSM-5, aumentando ligeramente la actividad inicial y atenuando la desactivación. Este mejor comportamiento, a pesar del deterioro de las propiedades con la aglomeración, indican la existencia de un efecto sinérgico favorable por la generación de una matriz meso- y macroporosa, con centros de fuerza ácida débil.

El comportamiento del catalizador híbrido SAPO-34/ZSM-5, con una estabilidad similar a la de la zeolita ZSM-5 y una mayor selectividad de propileno, indica la existencia de sinergias entre los mecanismos de reacción en cada uno de los catalizadores. La exploración de estas sinergias abre buenas perspectivas para trabajos futuros, encaminados a optimizar la configuración de un catalizador para la implantación a mayor escala de la conversión de DME en olefinas.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad del Gobierno de España (CTQ2016-77812-R and CTQ2016-79646-P) y al Gobierno Vasco (IT748-13) por la financiación. T. Cordero-Lanzac agradece también al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte por la concesión de la beca FPU (FPU15/01666).

6. Referencias

- [1] Y.K. Park, C.W. Lee, N.Y. Kang, W.C. Choi, S. Choi, S.H. Oh, D.S. Park, *Catal. Surv. Asia*, 14 (2010) 75
- [2] S. Park, S. Inagaki, Y. Kubota, *Catal. Today*, 265 (2016) 218
- [3] S.M. Sadrameli, *Fuel*, 173 (2016) 285
- [4] S.K. Sansaniwal, M.A. Rosen, S.K. Tyagi, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 80 (2017) 23
- [5] A. Ateka, P. Pérez-Urriarte, M. Gamero, J. Ereña, A.T. Aguayo, J. Bilbao, *Energy*, 120 (2017) 796
- [6] G.A. Olah, A. Goepfert, C.K.S. Prakash, *J. Org. Chem.*, 74 (2009) 487
- [7] P. Pérez-Urriarte, A. Ateka, A.T. Aguayo, J. Bilbao, *Catal. Letter*, 146 (2016) 1892
- [8] M. Ibañez, P. Pérez-Urriarte, M. Sánchez-Contador, T. Cordero-Lanzac, A.T. Aguayo, J. Bilbao, P. Castaño, *Catalysts*, 7 (2017) 254
- [9] E. Epelde, M. Ibañez, A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, J. Bilbao, P. Castaño, *Microporous Mesoporous Mater.*, 195 (2014) 284
- [10] F. Liu, X. Wang, F. Xu, Q. Lin, H. Pan, H. Wu, J. Cao, *Microporous Mesoporous Mater.*, 252 (2017) 197

OXIDACIÓN DE 5-HIDROXIMETIL FURFURAL EN FASE ACUOSA Y A PRESIÓN ATMOSFÉRICA UTILIZANDO CATALIZADORES DE Au SOPORTADO

Jonathan Mendez^{a*}, Camilo Meyer^a, Silvina Regenhardt^a, Victor Sebastian^b, Teresita Garetto^a, Alberto Marchi^a.

^aGrupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE, UNL-CONICET, Colectora Ruta Nac. N° 168 Km. 0, Santa Fe (3000), Argentina.

^bDepartamento de Ingeniería Química, Instituto Aragón de Nanociencia (INA), UNIZAR, Campus Río Ebro-Edificio I+D, C/Poeta Mariano Esquillor S/N, 50018-Zaragoza, España. CIBER de Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina (CIBER-BBN), C/Monforte de Lemos 3-5, Pabellón 11, 28029 Madrid, España.

*E-mail: jonathanmendez79@gmail.com

Resumen

Se estudió la oxidación en dos etapas de 5-hidroximetil furfural (HMF) a ácido 5-hidroximetil furan carboxílico (HMFCa) y de HMFCa a ácido 2,5-furan-dicarboxílico (FDCA), a 30°C y 65°C, respectivamente, con Au(2%)/CeO₂ y Au(2%)/TiO₂ a presión atmosférica. Los catalizadores fueron preparados por el método de precipitación-deposición, y caracterizados por microscopía electrónica de transmisión de campo oscuro (HAADF-STEM). En la primera etapa, ocurren en paralelo la oxidación de HMF a HMFCa y la reacción de Cannizzaro, cuyos productos son HMFCa y 2,5-bis(hidroximetil) furano (BHMF). Luego, el BHMF se oxida a HMFCa. El catalizador Au(2%)/CeO₂ fue inicialmente más selectivo en la oxidación directa de HMF a HMFCa que Au(2%)/TiO₂. En la segunda etapa, el producto principal fue FDCA. Con ambos catalizadores se obtuvo un rendimiento a FDCA del 68% luego de 12,5 horas de reacción, a 101,3 kPa de O₂. Variando la presión parcial de O₂, se determinó que las velocidades de formación de HMFCa y FDCA, en la primera y segunda etapa de oxidación, respectivamente, siguen una cinética de orden 1 con respecto al O₂. En los experimentos de actividad por ciclos consecutivos con Au(2%)/CeO₂, se observó una desactivación parcial posiblemente debido a absorción fuerte de HMFCa.

Palabras clave: HMF, FDCA, oxidación selectiva, catalizadores de Au, desactivación de catalizadores.

Abstract

The two-steps aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) into 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid (HMFCa) and HMFCa into 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) were studied at 30 and 65 °C, respectively, over Au(2%)/CeO₂ and Au(2%)/TiO₂ catalysts at atmospheric pressure. The catalysts were prepared by the precipitation-deposition method, and characterized by high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM). In the first step, both the HMF oxidation into HMFCa and Cannizzaro reaction, in which HMFCa and 2,5-bis(hydroxymethyl)furan (BHMF) are obtained, occurred simultaneously. Then, BHMF is oxidized into HMFCa. Au(2%)/CeO₂ was initially more selective for the direct oxidation of HMF into HMFCa than Au(2%)/TiO₂. In the second step, FDCA was the main product of the oxidation. For both catalysts, a FDCA yield of 68% was obtained after 12.5 hours of reaction at 101.3 kPa O₂. Varying oxygen partial pressure, it was determined that the HMFCa and FDCA production rates, corresponding to the first and second oxidation steps, respectively, followed a kinetic of order 1 respect to the O₂. Partial deactivation of Au(2%)/CeO₂ during the HMF oxidation consecutive cycles at 30 °C was observed, attributed to the strong HMFCa adsorption on the catalyst.

Keywords: HMF, FDCA, selective oxidation, Au catalysts, catalyst deactivation

1. Introducción.

La creciente demanda y explotación continua de la materia prima proveniente de fuentes fósiles, ha causado una disminución de su disponibilidad y un incremento de sus costos. Además, la gran dependencia de las actividades humanas de los combustibles fósiles ha tenido y tiene un impacto severo sobre el medio ambiente. En los últimos años, esta situación ha llevado a un cambio orientado hacia el uso de fuentes renovables como materia prima para, por ejemplo, la producción de químicos [1]. Debido a su abundancia, a su rápida reposición y comparativamente bajo costo de producción, la biomasa es la alternativa más prometedora para el reemplazo de las fuentes fósiles. Por caso, alrededor del 75% de la biomasa disponible de forma natural se compone de carbohidratos, lo que ha fomentado notablemente el desarrollo de nuevos procesos que transformen estos carbohidratos en productos químicos de mayor valor agregado [2].

El 5-hidroximetilfurfural (HMF) es una de las moléculas base que puede ser obtenida a partir de la biomasa. El HMF posee dos grupos funcionales terminales (hidroxilo y aldehído), lo que le da una gran versatilidad en la obtención de químicos de gran importancia como son: productos de química fina, farmacéuticos, plásticos y combustibles líquidos [1]. Por ejemplo, la oxidación de ambos grupos funcionales del HMF permite obtener el ácido 2,5-furan-dicarboxílico (FDCA) [3–5]. Este compuesto ha sido considerado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos como uno de los 12 gigantes dormidos [5,6]. El FDCA puede ser utilizado como reemplazo del ácido tereftálico en la producción de PET, polímero derivado de fuentes fósiles que tiene un mercado aproximado de 450 millones de toneladas métricas al año [5,7].

La oxidación del HMF a FDCA involucra dos etapas de oxidación: i) la oxidación del grupo aldehído del HMF para dar el ácido 5-hidroximetilfuran carboxílico (HMFCa) y ii) la oxidación del grupo hidroxilo restante del HMFCa que produce FDCA [3,8]. Estas reacciones de oxidación se han llevado a cabo empleando una gran variedad de catalizadores metálicos soportados. Entre otros, se han utilizado catalizadores de Pt, Pd, Ru y Au; y diferentes soportes como: CeO₂, TiO₂, Fe₂O₃, carbones mesoporosos, γ -Al₂O₃ y ZrO₂/La₂O₃ [1,3,4,9]. En particular, catalizadores de Au/CeO₂ y Au/TiO₂ han demostrado un buen desempeño en la oxidación del HMF, lo cual se ha relacionado a que el Au es una excelente fase activa para

catalizar reacciones de oxidación selectiva [8]. No obstante, la gran mayoría de los trabajos de oxidación de HMF consultados, se han realizado a altas temperaturas y presiones de O₂ [1,3–5,8].

En el presente trabajo se estudia la oxidación del HMF a HMFCa y de éste a FDCA utilizando catalizadores de Au/CeO₂ y Au/TiO₂. El objetivo es analizar la posibilidad de llevar adelante la reacción a presión atmosférica, utilizando aire u O₂ puro como agentes oxidantes, en medio acuoso. Además, se investiga la estabilidad del catalizador en las condiciones de reacción empleadas en este trabajo y la influencia de algunas de las variables involucradas sobre las dos etapas de oxidación: HMF→HMFCa→FDCA.

2. Experimental.

2.1. Preparación y caracterización

Se prepararon dos precursores catalíticos de Au soportado por el método de precipitación-deposición [10]. Una cantidad adecuada del precursor HAuCl₄·3H₂O (Sigma-Aldrich, 99.99 %) fue disuelta en agua desionizada, de tal modo de obtener una carga de 2% p/p de Au en el catalizador final. El pH de la solución obtenida fue ajustado a 7,0 adicionando NaOH 0,1 M, luego se llevó a 70 °C con agitación continua y finalmente se adicionó el soporte, CeO₂ (Rhodia-HSA5, 220 m²/g) o TiO₂ (Degussa-P25, 50 m²/g), y se dejó por 1 h. Luego, la solución fue filtrada, y el sólido obtenido fue lavado varias veces con agua desionizada y secado a 50 °C durante 12 h. Finalmente, las muestras se calcinaron a 500 °C en flujo de aire por 2 h. Los catalizadores se denotan AuCe y AuTi, respectivamente. Se tomaron muestras de ambos catalizadores y se analizaron por microscopía de transmisión electrónica en modo STEM. Se utilizó un microscopio Tecnai G2-F30 operado a 300 kV, resolución punto a punto de 0,2 nm y detector de Alto Angulo Anular de Campo Oscuro (HAADF).

2.2. Actividad catalítica

La oxidación en fase acuosa del HMF (comercial) se llevó a cabo en un reactor de vidrio, semicontinuo, termostatzado, a presión atmosférica y con sistema mecánico de agitación. En un experimento típico, el reactor se cargó con 200 mL de H₂O, 4,5 g de HMF, NaOH, (cantidad necesaria para obtener relación molar NaOH/HMF entre 1 y 4) y 1 o 2 g de catalizador (relaciones molares HMF/Au=350 y 175, respectivamente). El sistema se agito a 1000 rpm y se alimentó O₂/N₂ (500 ml/min) por burbujeo en forma continua, variando la presión parcial de O₂ entre 21,3 y 101,3 kPa. La primera etapa de

reacción se realizó a 30 °C y la segunda se llevó a cabo a 65 °C. Se tomaron muestras líquidas de la solución en forma periódica para su análisis. El volumen total extraído durante los experimentos nunca fue mayor al 5% del total. Las muestras tomadas fueron analizadas por HPLC con un cromatógrafo Shimadzu, equipado con una columna AMINEX HPX-87H, y un detector del tipo de índice de refracción. Los cromatogramas se obtuvieron a 55°C, utilizando una solución 0,005 M de H₂SO₄ como fase móvil.

3. Resultados y discusión.

3.1. Caracterización por micrografías TEM

En las micrografías obtenidas en modo STEM de la muestra AuTi se pueden observar nítidamente las nano-partículas de Au sobre la superficie del soporte (Figura 1.a). El histograma, obtenido por conteo de más de 300 partículas de Au, indica una distribución bimodal de tamaños en el rango de 1 a 7 nm, con una media de 3,8 nm (in-set, Figura 1.a). En el caso del AuCe, debido a la similitud de pesos atómicos entre el Au y el Ce, hay una importante pérdida de contraste, por lo que para poder distinguir adecuadamente el Au del soporte, se tomaron espectros EDS puntuales de varias nanopartículas (Figura 1.b y 1.c). De esta manera, se confirmó que las zonas más brillantes corresponden a nanopartículas de Au y esto permitió realizar el conteo de las mismas, determinándose un rango de tamaños entre 3 y 11 nm, aproximadamente, con una media de 6,1 nm (in-set, Figura 1.b).

En resumen, con ambos soportes se obtuvieron nanopartículas de Au en su mayoría de un tamaño menor que 10 nm, aunque el tamaño medio de éstas sobre CeO₂ fue algo mayor que sobre TiO₂.

3.2. Oxidación de HMF con AuCe y AuTi

La oxidación de HMF en medio acuoso constituye un sistema complejo de reacciones donde, además del HMFCa y FDCA, se pueden obtener una variedad de productos como: i) ácido 2-formil-5-furano carboxílico (FFCA); ii) 2,5-diformilfurano (DFF); iii) 2,5-bis(hidroximetil) furano (BHMF); iv) subproductos decarboxilados; v) subproductos por apertura del anillo furánico (p.e. ácido fórmico) [3,5]. Bajo nuestras condiciones de reacción, los productos detectados por HPLC fueron HMFCa, BHMF, FDCA y algunos sub-productos en una proporción inferior al 5%.

En la Figura 2 se muestra una comparación del desempeño de los catalizadores AuCe y AuTi, tanto en la primera etapa de reacción (Figura 2a) como en la segunda (Figura 1b).

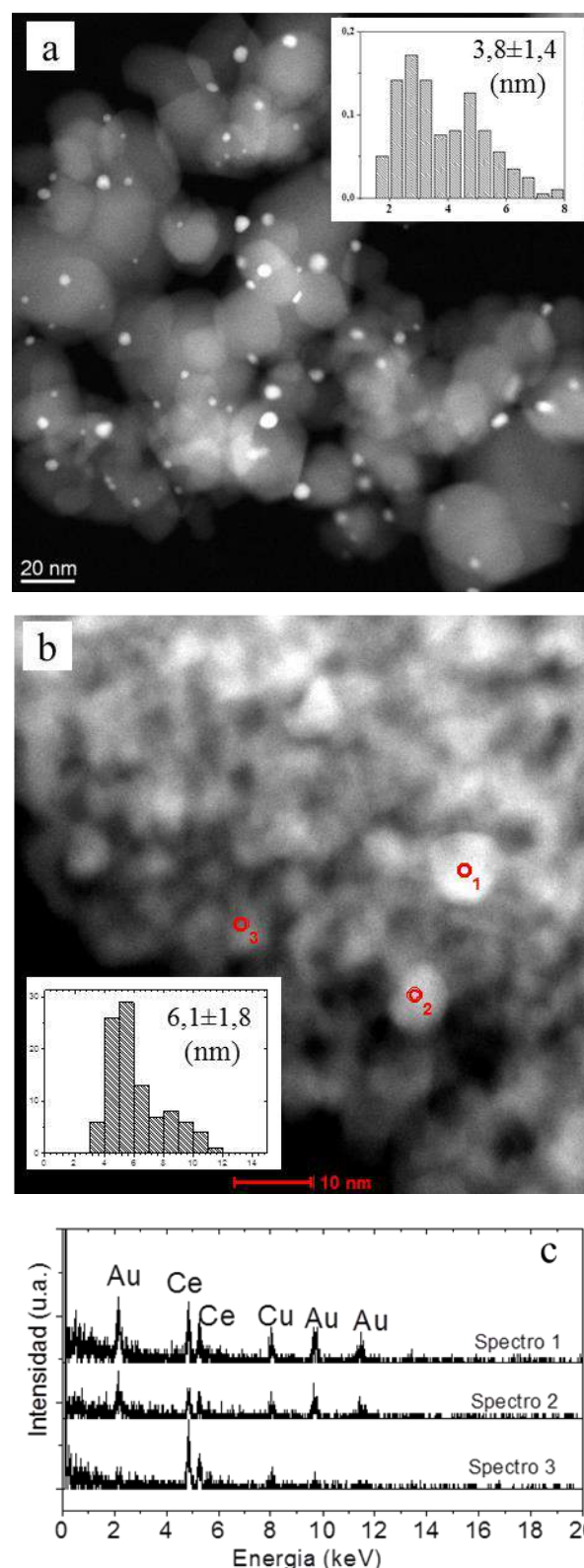


Figura 1. Micrografías STEM de AuTi (a) y AuCe (b); espectros EDS puntuales de la muestra AuCe (c); histogramas de distribución de tamaños de partículas de Au [in-sets (a) y (b)].

Para la primera etapa, llevada a cabo a 30°C, se observó una alta conversión inicial de HMF y elevados rendimientos iniciales en HMFCa y BHMF con ambos catalizadores. El HMFCa es el producto esperado de la oxidación directa del

grupo carbonilo del HMF a grupo carboxilo, mientras que el BHMF es producto de la reducción del HMF.

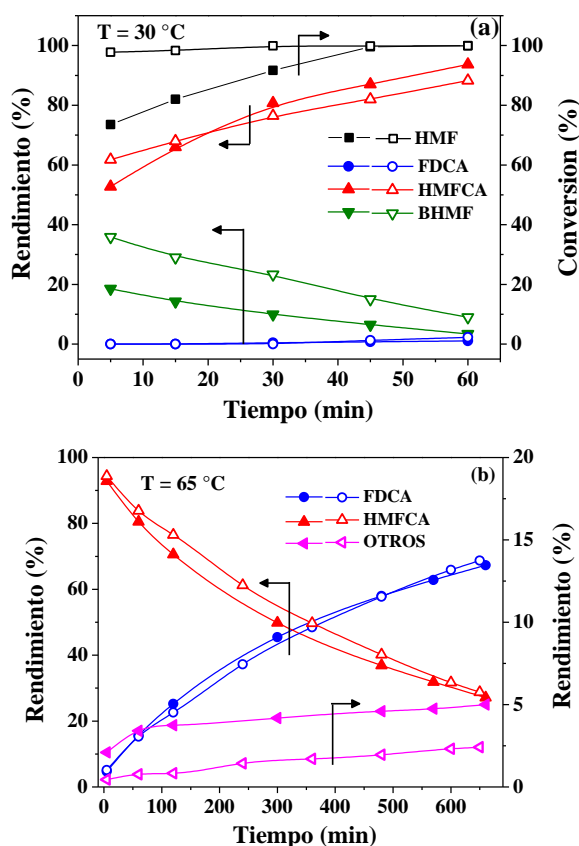


Figura 2. Conversión de HMF y rendimientos en FDCA, HMFCFA y BHMF en función del tiempo. Primera etapa (a) y segunda etapa (b). AuCe (símbolos llenos), AuTi (símbolos vacíos). NaOH/HMF= 4, HMF/Au= 175, P_{O2}= 101,3 kPa.

El BHMF se obtiene de la reacción de desproporción del HMF, catalizada por la alta concentración de NaOH, conocida como reacción de Cannizaro [6,8], que normalmente ocurre en fase homogénea produciendo, en este caso, la formación de 1 mol de BHMF y 1 mol de HMFCFA por cada 2 moles de HMF [5]. Precisamente, en un blanco realizado en las mismas condiciones que los ensayos de actividad catalítica, pero sin catalizador, se observó la desproporción de un 10% de HMF en cantidades equimolares de HMFCFA y BHMF. Sin embargo, con AuTi, en sólo 5 min de reacción se alcanzó el 98% de conversión de HMF con rendimientos en HMFCFA de 61% y en BHMF de 37%, indicando que la desproporción de HMF ocurre mucho más rápidamente en presencia de AuTi que en fase homogénea (Figura 2.a). En cambio, con AuCe, se verificó que fueron necesarios casi 45 min para alcanzar el 100% de conversión de HMF, y que los rendimientos iniciales de HMFCFA y BHMF fueron de 50% y 20% respectivamente, es decir,

la desproporción de HMF con AuCe fue mucho menos importante que con AuTi (Figura 2.a).

Estos resultados indican que AuTi y AuCe catalizan no sólo la oxidación directa de HMF a HMFCFA, sino que también promueven la reacción de Cannizaro. Además, AuCe es más activo en la oxidación directa de HMF a HMFCFA que en la desproporción del HMF, mientras que con AuTi ocurre lo contrario.

Aun cuando se alcanzó 100% de conversión de HMF, el rendimiento en HMFCFA continuo incrementándose con el tiempo, mientras BHMF desaparece. Esto indica que el BHMF es oxidado en presencia del catalizador para formar más HMFCFA. El rendimiento a FDCA en esta primera etapa es despreciable para ambos catalizadores, probablemente debido a que la temperatura (30 °C) no sería la suficiente para que ocurra la oxidación del grupo C-OH del HMFCFA [3,5,6].

Una vez alcanzado el rendimiento máximo en HMFCFA, se incrementó la temperatura del sistema con una rampa de 2°C/min, para alcanzar la temperatura de la segunda etapa de reacción. Se consideró tiempo inicial de esta etapa el instante en que se alcanzó la temperatura de 65 °C (Figura 2.b). Se verificó que el desempeño de ambos catalizadores es muy similar. Al cabo de 11 h de reacción, se convirtió aproximadamente un 70 % de HMFCFA mientras que el rendimiento en FDCA aumentó hasta 68%. El rendimiento en subproductos varía entre 0,5 y 5%, siendo algo mayor en el catalizador AuCe. En general, en trabajos previos se obtuvieron altos rendimientos en FDCA solamente cuando se trabajó a presiones de O₂ y/o tiempos de reacción, mucho mayores a los empleados en este trabajo [3–6,8].

Las diferencias más importantes en el desempeño de AuTi y AuCe se observaron solo en la primera etapa de reacción, lo cual se debe probablemente a la diferencia en la interacción entre el HMF y el catalizador. En el catalizador AuCe, la interacción con el grupo carbonilo del HMF es tal que se favorece la reacción de oxidación HMF a HMFCFA frente a la de Cannizaro, obteniéndose así un menor rendimiento inicial a BHMF (Figura 2a). Por este motivo, se decidió verificar la factibilidad de reducir aún más la desproporción de HMF cuando se emplea como catalizador AuCe.

3.3. Efecto de la relación NaOH/HMF inicial

Con el objetivo de verificar la factibilidad de inhibir la reacción de Cannizaro durante la primera etapa de la oxidación del HMF, se llevaron a cabo experimentos adicionales

utilizando relaciones molares NaOH/HMF iguales a 4, 2 y 1,25. Los resultados de estos experimentos se presentan en la Figura 3. Se puede observar que la conversión de HMF y los rendimientos en BHMF y HMFCa iniciales disminuyen al reducir la relación NaOH/HMF. No obstante, mientras el rendimiento en BHMF cae unas 20 veces al disminuir NaOH/HMF de 4 a 1,25, el rendimiento en HMFCa disminuye apenas a la mitad. En todos los casos, se alcanzó la conversión completa de HMF (Figura 3.a) y un rendimiento del 96% en HMFCa (Figura 3.b), aunque la velocidad de reacción disminuye con la relación NaOH/HMF. En consecuencia, mientras la conversión de HMF en HMFCa para NaOH/HMF=4 se completó en menos de 1 h, fueron necesarias casi 2 h para lograr esto cuando NaOH/HMF=1,25. Estos resultados resultan de interés para el caso que se desee realizar estudios de la actividad intrínseca del catalizador en la oxidación directa de HMF a HMFCa, sin la ocurrencia de la reacción de Cannizzaro en paralelo.

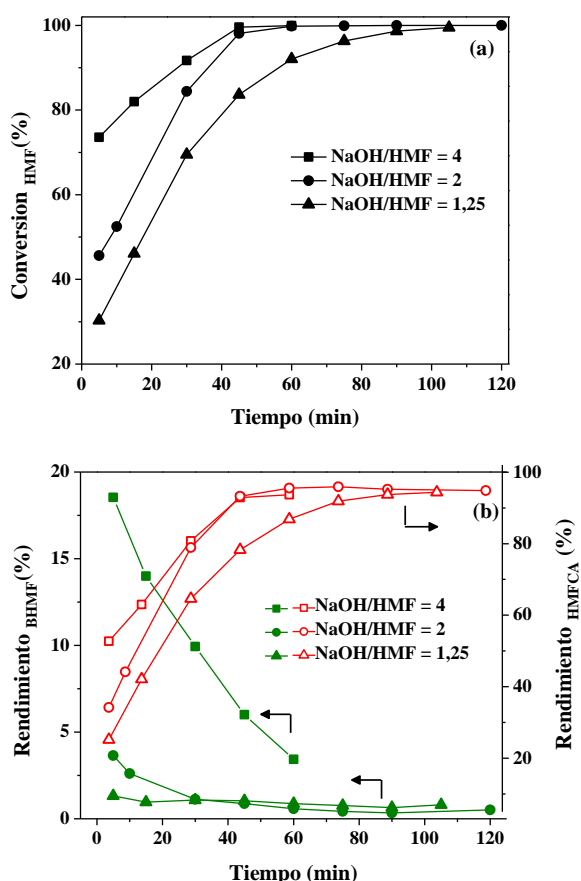


Figura 3. Efecto de la relación molar inicial NaOH/HMF en la conversión de HMF (a) y los rendimientos en productos (b) sobre AuCe. HMF/Au = 175, P_{O_2} = 101,3 kPa, T=30 °C.

3.4. Estudio de estabilidad de AuCe

Para determinar la estabilidad del catalizador AuCe, se realizaron 3 ciclos consecutivos de actividad catalítica a 30 °C, evaluando la conversión de HMF de cada ciclo durante un mismo período de tiempo (90 min). Al inicio del 2^{do} y 3^{er} ciclo, se repuso la cantidad de HMF inicial (4,5 g) y la cantidad equivalente en NaOH consumido para la formación del HMFCa. En la Figura 4 se presentan la conversión de HMF y la concentración acumulada de HMFCa de cada ciclo.

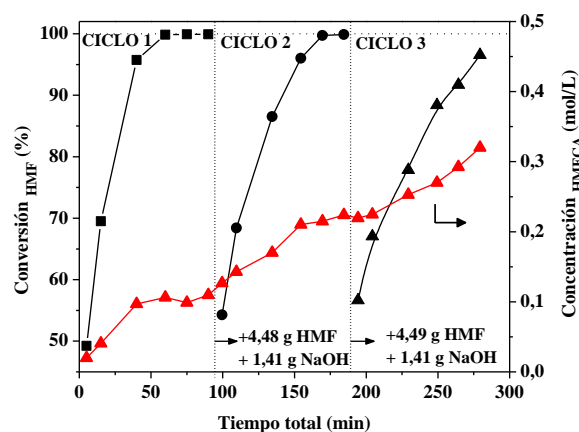


Figura 4. Evolución de la conversión de HMF y concentración de HMFCa en los 3 ciclos de reacción sucesivos. AuCe, NaOH/HMF = 4, HMF/Au = 350, P_{O_2} = 101,3 kPa, T = 30 °C.

Se puede observar que la velocidad de desaparición del HMF disminuye paulatinamente de un ciclo a otro, de tal forma que al final del 3^{er} ciclo la conversión final de HMF fue menor al 100%. Por otra parte, la conversión inicial de HMF aumenta con cada ciclo, lo que se debió a una mayor contribución de la reacción de Cannizzaro al comienzo de cada nuevo ciclo.

La desactivación del catalizador AuCe con los ciclos de reacción, se atribuye a la acumulación de HMFCa en el reactor, el cual podría absorberse fuertemente sobre la superficie del Au, limitando parcialmente la concentración superficial de sitios activos y/o compitiendo con el HMF por estos sitios [3,6]. Por otra parte, esta adsorción fuerte de HMFCa puede provocar una modificación de la superficie activa, de manera tal que la superficie modificada es inicialmente más selectiva hacia la reacción de Cannizzaro.

3.5. Influencia de la presión parcial de O_2

De acuerdo a nuestro conocimiento, no se ha reportado hasta el presente un estudio cinético de la oxidación de HMF y formación de FDCA. Con el objetivo de determinar el orden de reacción con respecto al O_2 , se realizaron experimentos complementarios con el catalizador AuCe,

utilizando una mezcla O_2/N_2 con presiones parciales de O_2 (P_{O_2}): 101,3, 73,4, 47,2 y 21,3 kPa ($P_{total} = 101,3$ kPa). Para la estimación de las velocidades iniciales de reacción se utilizaron los datos de formación de HMFCa y de FDCA.

La Figura 5 corresponde a la gráfica doble logarítmica de las velocidades de reacción inicial estimadas (r^0) y la P_{O_2} . También se presenta en el gráfico el ajuste lineal de estos datos considerando un modelo potencial en la presión parcial del O_2 , con el resto de las variables constantes en las condiciones experimentales utilizadas. Con respecto al HMFCa, el ajuste arrojó un estimador para el orden de reacción en O_2 de 1,01, mientras que para la formación de FDCA, el estimador obtenido fue de 0,86. Se puede concluir que la cinética de formación del HMFCa y FDCA es de orden positivo en O_2 y aproximadamente 1 con respecto a la presión parcial del O_2 . En ambos casos puede observarse un ajuste aceptable con el modelo de potencia empleado.

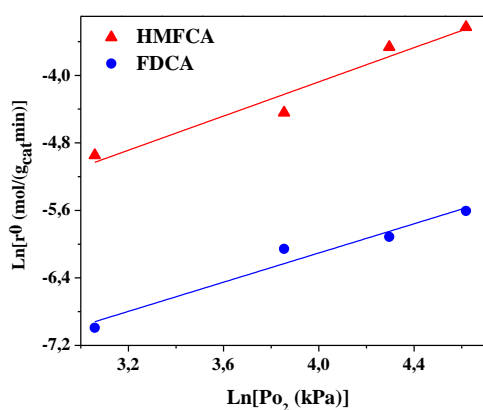


Figura 5. Velocidades iniciales de formación de HMFCa (30 °C) y FDCA (65 °C) en función de la presión parcial de O_2 . AuCe, NaOH/HMF = 4, HMF/Au = 175, $P_{total} = 101,3$ kPa.

4. Conclusiones

Se realizó un estudio de la oxidación en dos etapas del 5-hidroximetil furfural (HMF) a ácido 5-hidroximetilfuran carboxílico (HMFCa) y de éste al ácido 2,5-furan-dicarboxílico (FDCA), comparando el desempeño de dos catalizadores de Au soportados sobre CeO_2 y TiO_2 . Se confirmó que en ambos catalizadores se tienen nanopartículas de Au metálico altamente dispersas con diferente interacción con cada soporte. Llevando a cabo la oxidación de HMF en dos etapas, la primera a 30 °C y la segunda a 65 °C, con una $P_{O_2} = 101,3$ kPa y después de 12,5 h de reacción, tanto con Au(2%)/ TiO_2 como con Au(2%)/ CeO_2 se obtuvo un rendimiento en FDCA del 70 %.

La reacción de Cannizzaro ocurre en menor grado sobre Au(2%)/ CeO_2 , favoreciéndose así la oxidación directa de HMF a HMFCa. Se concluye entonces que el HMF interacciona de manera diferente con la superficie de ambos catalizadores.

La acumulación del producto principal de oxidación en la primera etapa, HMFCa, conduce a una disminución de la velocidad de desaparición de HMF, lo que permite inferir que ambos compuestos compiten por los sitios activos del catalizador.

Se determinó además que la cinética de formación del HMFCa y del FDCA es de orden aproximadamente igual a 1 con respecto a la presión parcial del O_2 .

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral (UNL), a CONICET y la ANPCyT por el apoyo financiero dado para la realización de este trabajo. También agradecemos a las instalaciones del LMA-INA-UNIZAR por los análisis de microscopía electrónica.

6. Referencias

- [1] K. Ghosh, R.A. Molla, M.A. Iqbal, S. Islam, S. Islam, *Applied Catalysis A: General*, 520 (2016) 44.
- [2] D.X. Martínez-Vargas, J.R. De La Rosa, L. Sandoval-Rangel, J.L. Guzmán-Mar, M.A. Garza-Navarro, C.J. Lucio-Ortiz, D.A. De Haro-Del Río, *Applied Catalysis A: General*, 547 (2017) 132.
- [3] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 2 (2009) 1138.
- [4] F. Kerdi, H. AitRass, C. Pinel, M. Besson, G. Peru, B. Leger, S. Rio, E. Monflier, A. Ponchel, *Applied Catalysis A: General*, 506 (2015) 206.
- [5] S. Davis, L.Houk, E.Tamargo, A.K. Datye, R.J. Davis, *Catalysis Today*, 160 (2011) 55.
- [6] Y.Y. Gorbanev, S.K. Klitgaard, J.M. Woodley, C.H. Christensen, A. Riisager, *Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 2 (2009) 672.
- [7] C.A. Antonyraj, N.T.T. Huynh, S.K. Park, S. Shin, Y.J. Kim, S. Kim, K.Y. Lee, J.K. Cho, *Applied Catalysis A: General*, 547 (2017) 230.
- [8] S.E. Davis, B.N. Zope, R.J. Davis, *Green Chemistry*, 14 (2012) 143.
- [9] B. Siyo, M. Schneider, J. Radnik, M.M. Pohl, P. Langer, N. Steinfeldt, *Applied Catalysis A: General*, 478 (2014) 107.
- [10] C.I. Meyer, S.A. Regenhardt, J. Zelin, V. Sebastian, A.J. Marchi, T.F. Garetto, *Topics in Catalysis*, 59 (2016) 168.

OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO VIA PROCESSO CVD A PARTIR DA DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO

Felipe Fernandes Barbosa^{a*}, Sibebe Berenice Castell Pergher^{a,b}, Tiago Pinheiro Braga^a

^a LABPEMOL – Laboratório de Peneiras Moleculares/ Instituto de Química/ Universidade Federal do Rio Grande do Norte/ Natal/ Brasil

^b PPGCEM – Programa de pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais – UFRN/Rio Grande do Norte/Natal/ Brasil.

**E-mail: felipefbarboza@outlook.com*

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar via método de Pechini óxidos a base de ferro e cobalto que serão utilizados como material de partida para a produção de nanotubos de carbono através da reação de desidrogenação do etilbenzeno (EB). Durante a reação ocorrerá o processo de deposição química de vapor (CVD), onde o metano produzido como produto de reações paralelas ao EB será a fonte de carbono para formação de nanotubos na superfície do catalisador. Nesse sentido, o óxido obtido pós-síntese, durante reação, se tornará liga de FeCo, uma vez que a fase óxido será reduzida devido a presença de hidrogênio oriunda da desidrogenação do etilbenzeno. A liga FeCo formada favorecerá o crescimento dos nanotubos devido sua interação com CH₄ (fonte de carbono para produção dos filamentos de carbono). Durante o processo CVD, foram estudadas diferentes temperaturas (700°C, 650°C, 600°C e 550°C) para produção destes materiais. As caracterizações por difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG), redução a temperatura programada (TPR) e termogravimetria (TG) confirmaram a formação de nanotubos acoplados a liga de FeCo pós-reação.

Palavras chave: Processo CVD, Liga FeCo, Nanotubos.

Abstract

The present work aims to synthesize by Pechini method oxides based on iron and cobalt that will be used as starting material for the production of carbon nanotubes through the dehydrogenation reaction of ethylbenzene (EB) in styrene (ST). During the reaction the chemical vapor deposition (CVD) will occur, where the methane produced as a reaction product parallel to EB will be the source of carbon for the formation of nanotubes on the surface of the catalyst. In this sense, the oxide obtained after synthesis will become FeCo alloy, since the oxide phase will be reduced due to the presence of a hydrogen atmosphere from the dehydrogenation of ethylbenzene. The FeCo bond formed will enhance the growth of the nanotubes due to their interaction with CH₄ (carbon source for the production of carbon filaments). During the CVD process, different temperatures (700 ° C, 650 ° C, 600 ° C and 550 ° C) were studied and a reaction time of 4 hours was used to produce these materials. The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM / FEG), programmed temperature (TPR) and thermogravimetric (TG) characterizations confirmed the formation of nanotubes matched to the post-reaction FeCo alloy.

Keywords: CVD process, FeCo alloy, Nanotubes.

1. Introdução

Trabalhos recentes que envolvam síntese e aplicação de materiais catalíticos em reações químicas, vem sendo desenvolvidos buscando rotas alternativas, que diminuam a energia gasta em todo o processo, o custo e principalmente não sejam agressivos ao meio ambiente [1]. Partindo desse princípio, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar óxidos de ferro (Fe) e cobalto (Co) via método de Pechini (rota simples e alternativa), aplicar em reação de desidrogenação do etilbenzeno em estireno, benzeno e tolueno (produtos de maior valor agregado que o precursor), obtendo ainda como subproduto da pós-reação, liga de FeCo (com propriedades magnéticas promissoras) e nanotubos de carbono (com vasta aplicação em diversos campos), uma vez que a reação catalítica é um processo de deposição química a vapor (chemical vapour deposition, CVD), gerando filamentos de carbono no material [2].

Os nanotubos de carbono (CNTs) têm atraído muita atenção devido às suas propriedades especiais e aplicações em diversos campos. Sintetizado pela primeira vez por Iijima no começo dos anos 1990, sendo o início de um novo campo de pesquisa em materiais a base de carbono. [3]. Estruturalmente composta de arranjos hexagonais de carbono em formato cilíndrico, os nanotubos tem uma faixa de diâmetro de poucos angstroms a dezenas de nanômetros, tendo comprimento na faixa de centímetros. Existem os nanotubos de parede simples (uma única folha de grafite entrelaçada sobre si mesma, formando um tubo) e os nanotubos de parede múltipla (arranjo concêntrico).

Encapsular estruturas ferromagnéticas dentro de nanotubos tornou-se um tópico de pesquisa ativa. Os nanotubos de carbono preenchidos com metal de transição foram estudados extensivamente, de maneira experimental e teórica. Verificou-se que nanofios cheios de nanotubos de carbono podem apresentar magnetismo substancial, além da natureza do comportamento metálico existente em tais sistemas [4].

O método utilizado neste trabalho para sintetizar nanotubos de carbono acoplado a liga FeCo, foi a deposição de vapor químico. A CVD foi originalmente desenvolvida na década de 1960 e aprimorada em meados da década posterior, tendo sua aplicação primordial na produção de fibras de carbono e nanofibras de carbono.. Não obstante, a complexidade se dá pelo fato de diversas variáveis contribuírem para o sucesso da síntese, uma vez que depende do fluxo de reagente, temperatura, e

principalmente da interação entre a superfície dos metais e do vapor reagente, ou seja, da energia livre de superfícies.

Ligas constituídas de ferro-cobalto apresentam propriedades diversas, dentre elas, a natureza magnética, altas temperaturas de Curie, as maiores magnetizações de saturação, alta permeabilidade magnética, baixas perdas e são relativamente fortes em termos mecânicos [5].

Em suma, a síntese, aplicação e caracterização do óxido e seus produtos obtidos na reação de desidrogenação do etilbenzeno tem fundamental importância dadas as características de aplicabilidade. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo investigar e otimizar as condições de reação do processo CVD e desidrogenação do etilbenzeno, obtenção das ligas de FeCo e nanotubos de carbono, com interesse estratégico em novas aplicações, reaproveitando assim esses materiais [6].

2. Experimental

Para produção do catalisador a base de ferro e cobalto foi utilizado o método de Pechini, que se baseia, de maneira geral, na produção de uma resina, uma vez que ocorre reação química de poliesterificação, entre um álcool (etilenoglicol) e um ácido (ácido cítrico), que será posteriormente calcinada. Nesse sentido, utilizou-se como precursor inorgânico o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (nitrato de ferro III) e o CoCl_2 (cloreto de cobalto II). O material obtido foi pré-calcinado ($250^\circ\text{C}/2\text{h}$) e calcinado ($700^\circ\text{C}/2\text{h}$), obtendo por fim o pó que foi aplicado no processo CVD, em diferentes temperaturas (550 , 600 , 650 e 700°C) por 4h, onde um gás ($30\text{ mL}/\text{min}$ de N_2) irá carrear etilbenzeno até o reator de leito fixo contendo o catalisador, ocorrendo a desidrogenação do etilbenzeno em estireno além da formação de nanotubos de carbono na liga FeCo. Para confirmar os resultados propostos, os materiais obtidos foram caracterizados com DRX, MEV-FEG, TG, TPR e a reação CVD foi acompanhada com cromatografia gasosa.

3. Resultados e discussão

3.1 Do óxido obtido

Uma vez realizada a síntese de Pechini, pré-calcinado e calcinando esse material, o mesmo foi analisado por DRX, e as reflexões identificadas utilizando o software x'pert highscore plus como exposto na Figura 1.

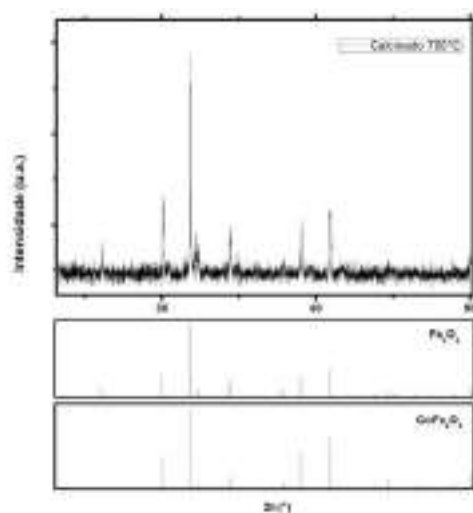


Figura 1. (Difratograma do óxido obtido)

Foram identificados o óxido de ferro III, Fe_3O_4 (ICDD 01-088-0315) e ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 (ICDD 00-001-1121), como objetivado. Nesse sentido, uma vez que o material óxido contém ferro em sua estrutura torna-se extremamente promissor para a reação de desidrogenação do etilbenzeno em estireno.

3.2 Da aplicação do óxido como catalisador (processo CVD)

O material obtido da pós-reação foi então analisada por DRX. Os difratogramas de ambas as reações nas diferentes temperaturas encontram-se na Figura 2 a seguir.

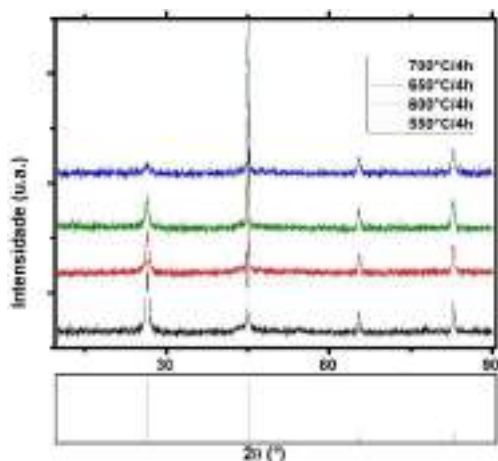


Figura 2. (Difratograma dos materiais obtidos)

Foram identificados para ambos os difratogramas as reflexões típicas pertencentes a liga de FeCo (ICDD 03-65-4131) em 45° , 65° e 83° e ainda uma fase contendo carbono (ICDD 00-025-0284) em 26° . Como os metais de transição Fe e Co, apresentam a propriedade de desidrogenar o etilbenzeno, graças a excelente capacidade de metais adsorverem os hidrocarbonetos e

consequentemente, desidrogena-los. Assim o hidrogênio liberado dessa reação (uma atmosfera redutora) tem importância fundamental para reduzir os óxidos de Fe e Co, consequentemente formando as ligas de FeCo, logicamente nas condições de temperatura do meio reacional.

Observa-se que com o aumento da temperatura em cada processo CVD, as reflexões no difratograma tornam-se mais acentuadas, isto é, possuem, maior intensidade, o que, consequentemente, demonstra ser um indício da efetividade da reação, obtendo os produtos esperados, a fase carbono e liga FeCo.

3.3 Da produção de nanotubos de carbono

Em relação a fase carbono exposta nos difratogramas da Figura 2, especula-se que ocorrem reações paralelas ilustradas na Figura 3 a seguir.

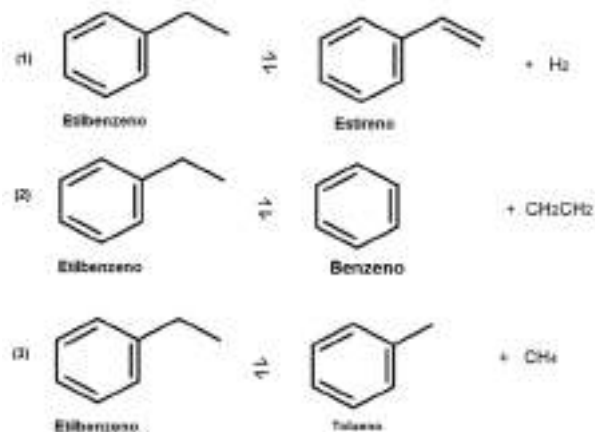


Figura 3. (Esquema de reações do processo CVD)

De fato, a reação (1) de desidrogenação do etilbenzeno em estireno ocorre, uma vez que o óxido é reduzido a liga FeCo (exibida na Figura 2), paralelamente outras reações ocorrem, ilustradas como (2) e (3). Estas reações que ocorrem produzem eteno (2) e metano (3), o quais são a fonte de carbono que será base para o crescimento dos nanotubos na superfície do catalisador, como ilustrado na Figura 4 a seguir.

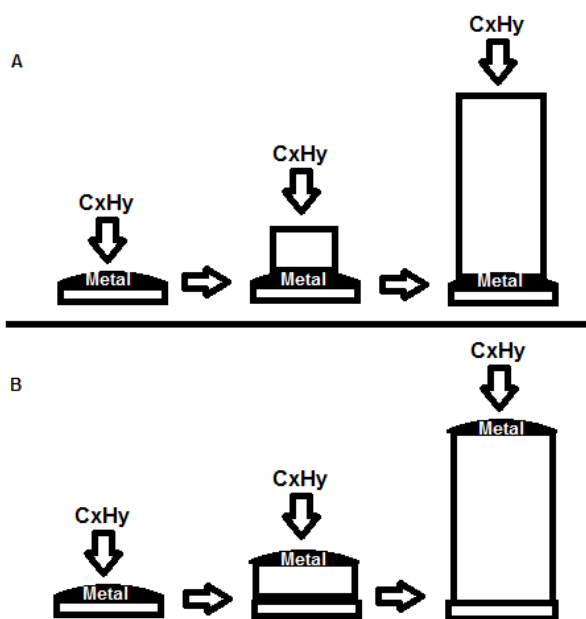


Figura 4. (Possíveis mecanismos de crescimento de nanotubo de carbono)

Existem duas possibilidades de crescimento dos nanotubos de carbono na superfície do metal segundo o processo CVD. A Figura 4A, expõe um crescimento de nanotubo da fonte de carbono (metano ou eteno, C_xH_y) na superfície do metal, enquanto que na Figura 4B, durante o processo de crescimento, o metal é carregado junto, podendo estar na ponta do nanotubo ou mesmo em seu interior ao longo de sua estrutura [4]. Para o caso desse trabalho, os filamentos de C foram gerados segundo a Figura 2, no qual a liga de FeCo conduz a formação da estrutura de carbono.

A Figura 5 a seguir expõe de forma ilustrativa as reações que ocorrem no processo CVD, onde a fonte de carbono (etilbenzeno) quando entra em contato no início da reação com o óxido $CoFe_2O_4$, é desidrogenado formando estireno e hidrogênio que será a atmosfera redutora para converter óxido em liga FeCo. A liga gerada ao interagir com o metano produzirá nanotubos de carbono como ilustrado na Figura 4b.

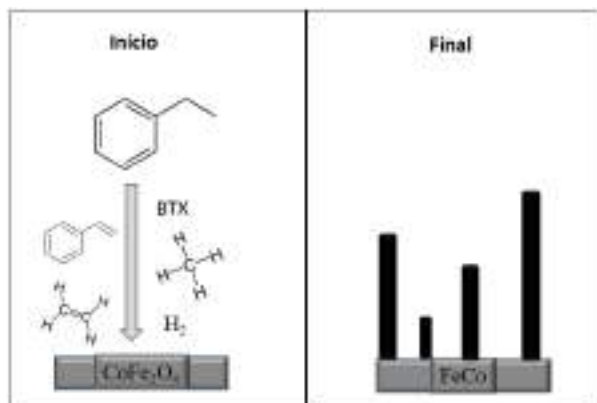


Figura 5. (Esquema ilustrativo do processo

CVD)
XXVI Congresso Ibero-Americano de Catalise

3.4 Análise térmica

O material obtido pós-reação foi submetido a termogravimetria para analisar o comportamento da amostra nos eventos referentes a Figura 6.

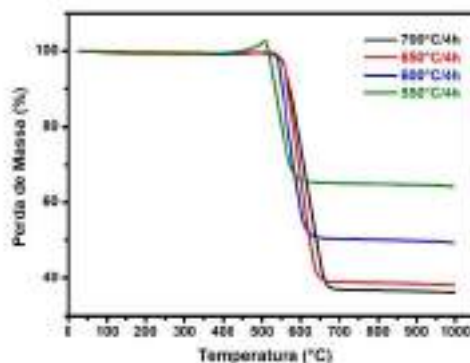


Figura 6. (TG dos materiais obtidos pós-processo CVD)

O material pós-reação é uma liga FeCo com fase carbono, portanto, a intensidade de fase carbono é maior para as amostras obtidas com maior temperatura (700°C e 650°C) e menos intensa para as de menor temperatura (600°C e 550°C), segundo os difratogramas da Figura 2. Nesse sentido, a perda de massa está diretamente relacionada a quantidade de fase carbono, corroborando para o comportamento de queda semelhante em todas as amostras. Observa-se a queda mais acentuada na amostra que possui maior fase carbono e, conseqüentemente, queda menos acentuada na amostra que possui menor fase carbono, uma vez que as amostras contêm fase carbono e fase metálica. Percebe-se que a liga FeCo quando mais exposta age como catalisador da queima do carbono. A temperatura e a percentagem de perda de massa a qual ocorre os eventos estão expostas na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. (Dados da TG do material pós-processo CVD)

| Amostra | Temperatura de perda de massa (°C) | Perda de massa % fase C |
|----------|------------------------------------|-------------------------|
| 700°C/4h | 624,05 | 62,89 |
| 650°C/4h | 603,00 | 60,53 |
| 600°C/4h | 571,44 | 49,05 |
| 550°C/4h | 541,52 | 34,50 |

Para confirmar a faixa de temperatura na qual a ferrita de cobalto é reduzida em liga FeCo, foi realizada o TPR para o óxido obtido via Pechini,

exposto na Figura 7 a seguir.

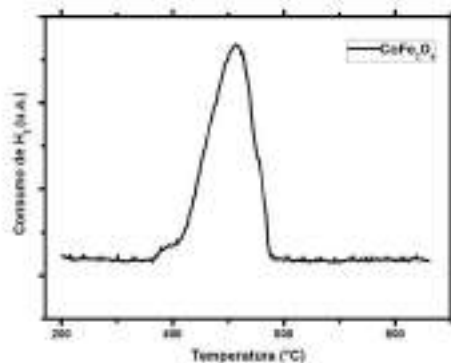


Figura 7. (TPR do óxido)

Este resultado confirma que o CoFe_2O_4 quando consome hidrogênio, é reduzido na faixa de temperatura de 370°C até 570°C . Observa-se que o consumo de H_2 tem início em 370°C e valor máximo em 514°C , nesta primeira etapa de redução, o Fe^{3+} é reduzido para Fe^{2+} , conduzindo a formação da magnetita (Fe_3O_4), paralelamente, ocorre a redução do Co^{2+} para Co^0 . Nesse sentido, durante a segunda etapa de redução, em 547°C , é possível observar um “ombro” referente a redução da magnetita em ferro metálico (Fe^0), obtendo, portanto, a liga FeCo . Vale ressaltar que o cobalto serve como catalisador na redução do óxido em liga, no sentido de facilitar o processo de redução [7].

3.5 Morfologia dos materiais obtidos

Para confirmar a presença de filamentos de carbono no material, foi realizado MEV/FEG. Todas as amostras obtidas apresentam filamentos como o da Figura 8 a seguir. Essa imagem é oriunda da amostra obtida do processo CVD em $500^\circ\text{C}/4\text{h}$.

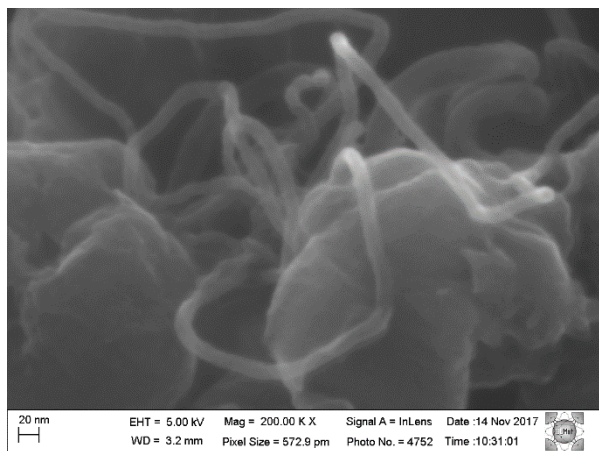


Figura 8. (MEV/FEG da amostra obtida pós-processo CVD)

Percebe-se claramente na imagem de MEV que os filamentos foram formados pelo mecanismo da Figura 4b, no qual a estrutura de carbono foi

crescendo a partir da liga de FeCo e que a parte metálica (ponta do tubo) acompanhou o crescimento dos filamentos.

3.6 Desempenho catalítico

A conversão da amostra $550^\circ\text{C}/4\text{h}$ está exposta na Figura 9 a seguir, onde o etilbenzeno é convertido em outros produtos e sua concentração é variada ao longo da reação.

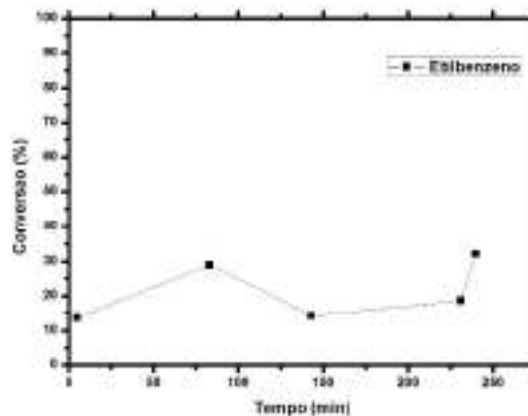


Figura 9. (Conversão do etilbenzeno durante processo CVD)

É perceptível a variação da conversão do EB, logo no início da reação onde o catalisador possui maior atividade, a taxa é crescente até aproximadamente 28% de conversão no tempo de 82 min, o qual depois decresce e cresce novamente, porém o valor máximo de conversão é pouco mais de 30%. A oscilação se deve a formação de coque e nanotubos na superfície do catalisador óxido, impedindo assim o contato do metal com o reagente EB. A Figura 10 a seguir exhibe o comportamento da seletividade da reação e seus produtos formados nessas condições de temperatura e tempo.

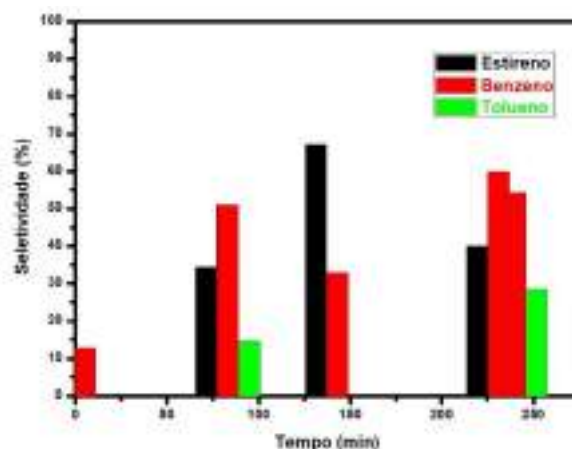


Figura 10. (Seletividade do material durante processo CVD)

Durante a reação ocorre a formação de estireno, benzeno e tolueno, de fato a seletividade máxima ocorre no tempo de 125 min e chega a 70% de ST obtido, porém com o passar do tempo a seletividade diminui, ao passo que a produção de subprodutos se torna bem significativa. É importante mencionar que frações menores de hidrocarbonetos, metano e eteno, também estão sendo produzidas e essencialmente servindo como fonte para formação de nanotubos de carbono na superfície do catalisador.

4. Conclusões

A produção de óxidos constituídos de Fe e Co foi um sucesso a partir do método dos precursores. De fato, a aplicação do óxido na reação de desidrogenação do etilbenzeno no tempo de 4h, nas diferentes temperaturas (processo CVD), obteve estireno e outros compostos orgânicos, liga FeCo e nanotubos de carbono acoplados a este material. Observou-se ainda, que a temperatura de 700°C na reação de 4h foi a que teve reflexões mais intensas no difratograma da fase pertencente ao carbono, nas demais se obteve liga FeCo em todas as condições. Além disso, o TG confirmou maior porcentagem de fase carbono nessas amostras obtidas com maior temperatura. Assim, quanto maior a temperatura, melhor formaram fase carbono, indicando que a reação é endotérmica.

A temperatura na qual ocorre redução é a partir de 370°C até 550°C, indicando que a temperatura mínima na qual o processo CVD foi realizado é suficiente para ocorrer a redução do óxido ferrita de cobalto em liga FeCo.

O processo CVD de fato ocorre, uma vez que frações de hidrocarbonetos oriundos da fonte (etilbenzeno) são craqueadas e depositadas na superfície do catalisador.

Em suma, o presente trabalho obteve êxito ao sintetizar liga FeCo acoplada a nanotubos de carbono, os próximos passos para este trabalho são em relação a aplicação deste material.

5. Agradecimentos

PPGCEM, LABPEMOL e CNPq.

6. Referências

[1] M. Gharibshahian, O. Mirzaee and M.S. Nourbakhsh, Evaluation of superparamagnetic and biocompatible properties of mesoporous silica coated cobalt ferrite nanoparticles synthesized via microwave modified pechini method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. V. 425, (2017), 48-56.

[2] Giordano F.C. Bispo, Adriano B. Andrade, Claudiane dos S Bezerra, Verônica C. Teixeira, Douglas Galante and Mário E.G. Valerio, Luminescence in undoped CaYAl₃O₇ produced via the Pechini Method, *Physica*. V. 507, (2017), 119-130. [3] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, C. O.; Curl, R. F.; Smalley, R. E.; *Nature* 1985, 318, 162.

[4] Eklund, P. C.; Holden, J. M.; Jishi, R. A.; *Carbon* 1995, 33, 959.

[5] R. Masrour, A. Jabar, M. Hamedoun, A. Benyoussef, E.K. Hlil, Magnetic properties of a single iron atomic chain encapsulated in armchair carbon nanotubes: A Monte Carlo study, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2017).

[6] Tehua Wanga, Siying Chonga, Tongtong Wanga, Huiyi Lub, Min Ji, The physicochemical properties and catalytic performance of carbon-covered alumina for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂, *Applied Surface Science*. V. 427 (2018), 1011-1018.

[7] Tiago Pinheiro Braga, Diego Felix Dias, Matheus Falcão de Sousa, João Maria Soares, José Marcos Sasaki, Synthesis of air stable FeCo alloy nanocrystallite by proteic sol-gel method using a rotary oven, *Journal of Alloys and Compounds*. V.622 (2015) 408-417.

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPLEXOS DE ESTANHO(IV) EM GLICERÓLISE

Mônica A. da Silva, Anderson S. S. dos Santos, Antonio J. da S. Neto, Simoni M. P. Meneghetti*, Mario R. Meneghetti

Grupo de Catálise e Reatividade Química, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas/ Maceió-AL/ Brasil. (GCAR, IQB, UFAL) / INCT Catálise.

**E-mail: mrmeneghetti@gmail.com*

Resumo

Neste trabalho foi investigada a glicerólise de triacilgliceróis (TAG), presentes no óleo de soja, visando obtenção de monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG), empregando complexos organometálicos que exibem caráter ácido de Lewis (dibutil dilaurato de estanho (DBTDL), óxido dibutil de estanho (DBTO), ácido butilestanoico (BTA), butil tricloro estanho (BTC) e dibutil dicloro estanho (DBDC)), comparativamente ao metóxido de sódio ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$), um catalisador tradicional para esse tipo de reação. Os experimentos foram realizados em um reator de aço fechado do tipo Parr, nas temperaturas de 150, 180 e 220 °C, num tempo reacional que variou de 30 min a 10 h, empregando as proporções molares de TAG/glycerol (GLI)/DBTL de 1/x/0,01, em que x= 3, 6 e 8. Os produtos reacionais foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os melhores resultados foram obtidos empregando o catalisador DBTO a 220 °C, na proporção de 1/6/0,01. Nas mesmas condições, o $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ apresentou atividade comparável àquela exibida pelos catalisadores de estanho(IV).

Palavras chave: glicerólise, triacilgliceróis, catalisador Sn(IV), diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos.

Abstract

In this work was investigated the glycerolysis of triacylglycerols (TAG) from soybean oil, in order to obtain monoacylglycerols (MAG) and diacylglycerols (DAG), in the presence of organometallic complexes exhibiting Lewis acid character (di-*n*-butyltin dichloride (DBDC), *n*-butyltin trichloride (BTC), di-*n*-butyltin dilaurate (DBTDL), *n*-butyl stannic acid [BTA], and di-*n*-butyl-oxo-stannane (DBTO), in comparison to sodium methoxide ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$), a traditional catalyst applied for this reaction. The experiments were carried out in a Parr-type closed steel reactor at temperatures of 150, 180 and 220 °C, at a reaction time varying from 30 min to 10 h using the TAG / glycerol (GLI) / DBTL molar ratios of 1 / x / 0,01, where x = 3, 6 and 8. The reaction products were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC). The best results were obtained using the DBTO catalyst at 220 °C, in the proportion of 1/6 / 0.01. Under the same conditions, $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ presents activity comparable to that exhibited by tin (IV) catalysts.

Keywords: glycerolysis, triacylglycerols, Sn (IV) catalyst, diacylglycerols, monoacylglycerols.

1. Introdução

O cenário mundial evidencia um constante aumento na demanda por fontes de energia e de diversos materiais renováveis. Nesse contexto, este trabalho apresenta investigações nas linhas de oleoquímica e gliceroquímica, com vistas a ampliar o uso de triacilgliceróis (TAG), presentes em óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, e seus derivados, tais como o glicerol (GLI), ampliando desta forma, a possibilidade de aplicação dos produtos no setor industrial [1,2].

2. Experimental

A glicerólise de triacilgliceróis (TAG), presentes no óleo de soja, visando obtenção de monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG), foi estudada na presença dos complexos dibutil dilaurato de estanho (DBTDL), óxido dibutil de estanho (DBTO), ácido butilestanóico (BTA), butil tricloro estanho (BTC) e dibutil dicloro estanho (DBDC), comparativamente ao metóxido de sódio ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$).

Os experimentos foram realizados em um reator de aço fechado do tipo Parr, com agitação mecânica, termopar para medição de temperatura, munido de saída para retirada de amostras. As reações foram realizadas nas temperaturas de 150, 180 e 220 °C, num tempo reacional que variou de 30 min a 10 h empregando as proporções molares de TAG/GLI/CAT de 1/x/y, em que x= 3, 6 e 8. Alíquotas de 2 mL foram retiradas, em 30 min, e de hora em hora, entre 1 e 10 h de reação. Os teores de TAG, MAG e DAG foram determinados por cromatografia líquida, com metodologia adaptada de Carvalho et al. 2012 [3].

3. Resultados e discussão

A fim de avaliar o efeito da variação da quantidade de glicerol em reações de glicerólise, uma mistura de TAG (óleo de soja), GLI e o catalisador dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) foi utilizada, nas proporções molares TAG/GLI/DBTL de 1/3/0,01/ 1/6/0,01/ e 1/8/0,01, na temperatura de 180 °C.

Ao se comparar os resultados obtidos com as três proporções empregadas (Figura 1A, 1B e 1C), pode ser observado que em todos os casos houve conversão de TAG, com a respectiva formação de MAG e DAG.

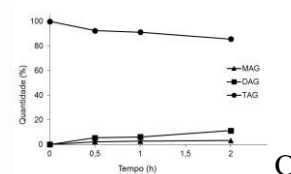
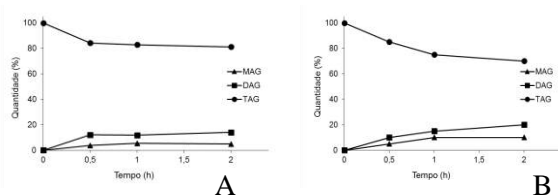


Figura 1: Conversão de TAG e rendimentos em MAG e DAG, da reação de glicerólise à temperatura de 180 °C usando o catalisador DBTDL em diferentes razões molares TAG/GLI/DBTL: (A) 1/3/0,01/ (B) 1/6/0,01/ e (C) 1/8/0,01.

Pode-se observar que na proporção 1/6/0,01 (Figura 1B) foram obtidos os melhores resultados. Essa observação sugere que na proporção 1/3/0,01 (Figura 1A) a quantidade de glicerol empregada não seja suficiente para conduzir a reação em bons termos. Já na razão molar de 1/8/0,01 (Figura 1C) também não foi possível alcançar resultados satisfatórios, seja de conversão ou de rendimento. Esse comportamento sugere que o excesso de glicerol não conduziu a qualquer melhoria na cinética da reação e tal comportamento pode estar relacionado ao excesso de glicerol no meio reacional, o qual ocasiona um efeito de diluição do sistema. Cabe ressaltar, que o mesmo foi observado por P. Felizardo e colaboradores em 2011 quando estudou o excesso de 4 %, 11 % e 52 % de glicerol na reação de glicerólise de óleos a uma temperatura de 220°C, empregando como catalisador zinco metálico e acetato de zinco [4].

Com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura reacional, foram estudadas, além da temperatura de 180 °C já avaliada, duas temperaturas (150 e 220 °C), optando-se pela proporção 1/6/0,01, em que as reações apresentaram um perfil cinético promissor. Tais condições também foram testadas na ausência de catalisador, em todas as temperaturas acima, e os resultados são apresentados na Figura 2.

Os gráficos da Figura 2A, 2C e 2E apresentam os rendimentos das reações nas temperaturas de 150, 180 e 220 °C, e é possível observar durante todo o tempo reacional, em comparação às reações nas quais não foi empregado catalisador (Figura 2B, 2D e 2F), um avanço significativo na conversão quando utilizado o catalisador DBTDL, comprovando que o emprego de catalisador, associado ao aumento da temperatura favorece a reação e a sua cinética é consideravelmente mais rápida [5].



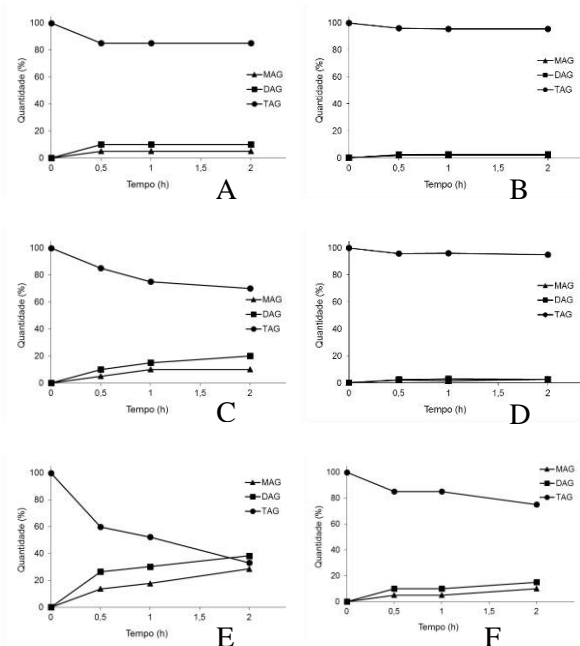


Figura 2. Glicerólise do óleo de soja em diferentes temperaturas: A = 150 °C com DBTDL, B = 150 °C sem catalisador, C = 180 °C com DBTDL, D = 180 °C sem catalisador, E = 220 °C com DBTDL e F = 220 °C sem catalisador.

Também é possível observar que o consumo de TAG (conversão %) até 2 horas de reação e principalmente a 180 e 220 °C, na presença de catalisador, ocorre de modo exponencial, sugerindo uma cinética de primeira ordem, coerente com o excesso de GLI empregado nas reações. Assim, o tratamento dos dados de logaritmo natural da conversão de TAG, em função do tempo reacional, permite a obtenção de retas, cujas inclinações fornecem os valores de constantes aparentes de velocidade (k), segundo equação 1 e as constantes aparentes de velocidade, na presença do catalisador DBTDL, estão apresentadas na Tabela 1, juntamente com o erro padrão e do valor do R^2 .

$$\ln TAG \% = -kt + \ln 100 \quad (1)$$

A partir das constantes de velocidade aparente, obtidas em diferentes temperaturas, a energia de ativação relativa à conversão de TAG, na ausência e na presença de catalisador, pode ser estimada. Para tanto foi empregada uma equação similar à equação (2) de Arrhenius, porém derivada da teoria do estado de transição, considerando a taxa de reação dependente da temperatura [5,6].

Tabela 1: Constantes aparentes de velocidade (k_{ap}) de conversão de TAG em presença do DBTDL, relativas aos resultados de logaritmo natural da conversão (%) em função do tempo (h) e erro padrão e R^2 .

| Temperatura (°C) | $k_{ap} \times 10$ (h ⁻¹) | Erro padrão | R^2 |
|------------------|---------------------------------------|-------------|-------|
| 150 | 0,015 | 0,003 | 0,966 |
| 180 | 0,121 | 0,044 | 0,879 |
| 220 | 0,403 | 0,045 | 0,987 |

O valor estimado de energia de ativação, para a reação de conversão de TAG na presença de catalisador, foi de 109,7 kJ mol⁻¹ enquanto que para a reação realizada sem catalisador, foi de 163,1 kJ mol⁻¹, o que representa uma redução de cerca de 33 % em termos de EA para o processo catalítico.

$$k(T) = AT^n e^{-E/RT} \quad (2)$$

Buscando esclarecer o efeito da natureza química dos substituintes presentes nos catalisadores de estanho, sobre a atividade catalítica dos mesmos, investigou-se seu desempenho na glicerólise do óleo de soja na temperatura de 220 °C, utilizando a razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT) (Tabela 2).

Tabela 2: Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho (IV) empregados nas reações.

| Catalisador | Fórmula estrutural |
|--------------------------------------|--------------------|
| Dibutil dicloro estanho (DBDC) | |
| Butil tricloro estanho (BTC) | |
| Dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) | |
| Ácido butil estanóico (BTA) | |
| Óxido de dibutil estanho (DBTO) | |

Complementarmente, foi realizada reação em presença de metóxido de sódio (CH₃O⁻Na⁺) (Figura 3F), nas mesmas condições reacionais empregadas para os catalisadores de estanho(IV). Cabe lembrar que hidróxidos e metóxidos, de sódio e potássio, são catalisadores convencionalmente empregados em glicerólise [5,7].

Analisando os gráficos da Figura 3, é possível observar que o consumo de TAG (conversão %) em função do tempo, durante a etapa de controle cinético (de 0 a 4 horas de reação), ocorre de modo

exponencial, e foi empregado o mesmo tratamento de dados já utilizados anteriormente.

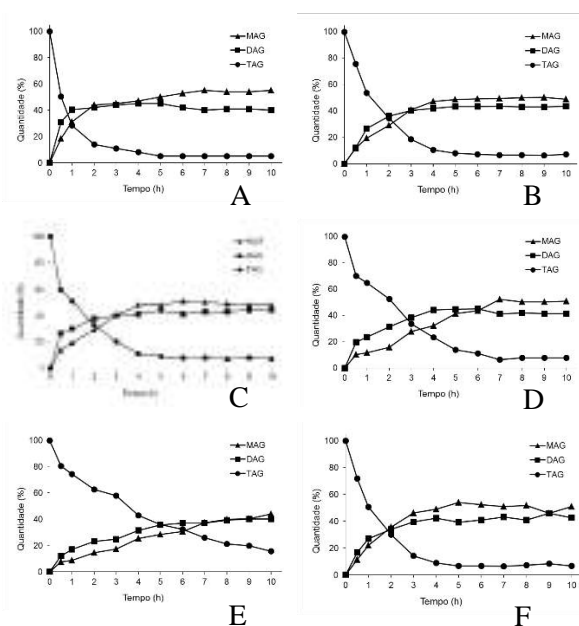


Figura 3. Glicerólise do óleo de soja empregando diferentes catalisadores a base de Sn(IV) e $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$: (A) DBTO, (B) DBTDL, (C) BTA, (D) DBDC, (E) BTC e (F) $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$, a 220 °C na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT).

As constantes aparentes estão apresentadas na Tabela 3, juntamente com o erro padrão e do valor do R^2 .

Tabela 3: Constantes aparentes de velocidade (k_{ap}) de conversão de TAG, relativas aos resultados de logaritmo natural da conversão (%) em função do tempo (h) e erro padrão e R^2 .

| Complexo | $k_{ap} \times 10$ (h^{-1}) | Erro padrão | R^2 |
|-------------------------------------|--|-------------|-------|
| DBTO | 6,761 | 0,072 | 0,955 |
| BTA | 5,666 | 0,015 | 0,997 |
| DBTDL | 5,096 | 0,028 | 0,988 |
| DBDC | 3,429 | 0,021 | 0,985 |
| BTC | 1,527 | 0,014 | 0,966 |
| $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$ | 6,320 | 0,030 | 0,991 |

O sistema catalítico mais ativo foi o DBTO (Figura 3A), para o qual a maior constante aparente de velocidade, de conversão de TAG, é observada: $-6,761 \text{ h}^{-1}$. Para esse sistema pode-se observar por exemplo, em 1 h de reação, conversão de TAG de 70 %, com formação de 27,0 e 43,0 % de MAG e DAG, respectivamente.

Os catalisadores DBTDL (Figura 12B) e BTA (Figura 3C) apresentaram, em 1 h de reação, conversões de TAG de 47,8 e 47,1 %

respectivamente. O rendimento em MAG e DAG, também em 1 h de reação, foi de 17,6 e 30,1 % para o DBTDL e de 20,4 e 26,5 % para o BTA. Essas observações são corroboradas pelas constantes aparentes, de conversão de TAG, de $-5,666 \text{ h}^{-1}$ para o BTA e de $-5,096 \text{ h}^{-1}$ no caso do DBTDL (Tabela 3). A partir de 4 horas de reação, os três sistemas estão, praticamente, em condição de equilíbrio.

Os catalisadores contendo o substituinte cloro em sua estrutura foram os menos ativos (Figura 3C e 3D). No caso do DBDC, o equilíbrio foi atingido somente a partir de 6 h de reação e, para o BTC o equilíbrio não foi atingido no tempo reacional investigado. As constantes aparentes de velocidade, de conversão de TAG, confirmam esses resultados, com valores de $-3,429 \text{ h}^{-1}$ e $-1,527 \text{ h}^{-1}$, para o DBDC e BTC, respectivamente.

É possível observar que, nessas condições, o $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$ apresenta atividade comparável àquela exibida pelos catalisadores de estanho(IV), com uma constante aparente de velocidade, de conversão de TAG, de $-6,320 \text{ h}^{-1}$. Tal resultado demonstra a efetividade dos catalisadores de estanho(IV) empregados nesse estudo, em comparação a um sistema clássico, com a vantagem dos catalisadores a base de metais não apresentarem os inconvenientes tais como odor de queimado, cor escura ou formação de espuma, conforme relatos da literatura, quando se emprega catalisadores inorgânicos [5,7,8].

Nesse estudo, é importante salientar que as propriedades catalíticas de complexos organoestânicos surgem, principalmente, devido às suas características de ácido de Lewis. Átomos de estanho são capazes de expandir sua esfera de coordenação em solução, bem como estabelecer permuta associativa de certos ligandos lábeis com outros compostos em solução. Estas características estão relacionadas ao fato do estanho ser um metal com orbitais $5d$ vazios, o que permite a expansão da sua coordenação através de interação com, principalmente, oxigênio e nitrogênio que possuem elétrons não ligantes [9]. Vale destacar que são admitidos dois mecanismos, na (trans)esterificação catalisada por compostos organoestânicos(IV), isto é, os mesmos podem atuar como ácidos de Lewis puros ou pelo mecanismo de inserção [9].

Portanto, a ordem de reatividade pode ser analisada pela acidez de Lewis do catalisador. Dessa forma, é aceito que as atividades catalíticas dos complexos oxo e hidroxil organoestânicos são maiores, uma vez que podem ativar ambos os reagentes, os TAG e GLI, porém deve-se considerar que os derivados de dibutilestanho(IV) devem ser mais solúveis que seus análogos

monobutil. Outro ponto importante está relacionado ao aumento da acidez de Lewis do centro metálico devido à presença de substituintes oxigenados, que são mais eletronegativos do que os substituintes cloro [10]. Finalmente, a presença de substituintes alquil é essencial, para que tais catalisadores apresentem atividade [11].

Com o intuito de verificar a presença, no produto reacional, dos isômeros 1(3)-MAG, 2-MAG, 1,3-DAG e 1,2-DAG, foi empregada a técnica de RMN de ^1H e ^{13}C (DEPT). As amostras selecionadas foram obtidas em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 0,5 a 5 horas, a 220°C na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/DBTO), conforme mostra as Figuras 4 e 5.

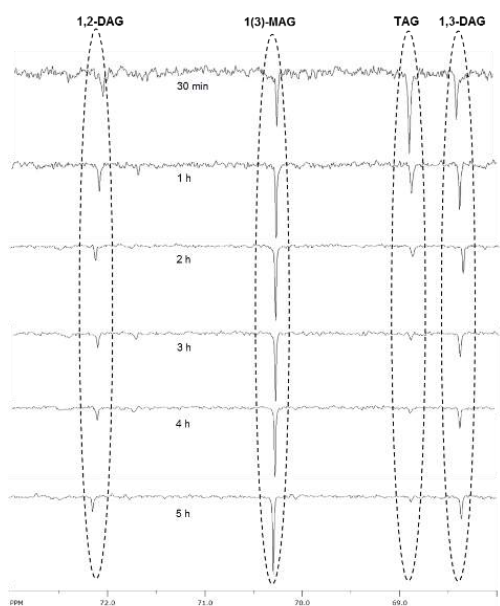


Figura 4: Espectro DEPT ^{13}C RMN dos produtos reacionais, na região entre 60 a 74 ppm.

Ao analisar o espectro, observa-se a ressonância dos CH do fragmento do glicerol para os diferentes tempos reacionais, região de 60 a 74 ppm. Observa-se, como esperado, a diminuição do sinal relativo ao TAG com aparecimento dos isômeros 1,2 e 1,3-DAG, e 1(3)-MAG e, pela integração desses sinais foi possível quantificar tais isômeros.

Os espectros de ^1H RMN permitem evidenciar a presença do isômero 2-MAG, além do 1(3)-MAG, conforme Figura 5. Pela integração das áreas desses sinais e aplicando a equação 3 é possível determinar, para os diferentes tempos reacionais, a proporção formada de 2-MAG, em relação ao 1(3)-MAG.

$$\% \text{ 2-MAG} = (H_{4,92}/(H_{3,93} + H_{4,92})) \times 100 \quad (3)$$

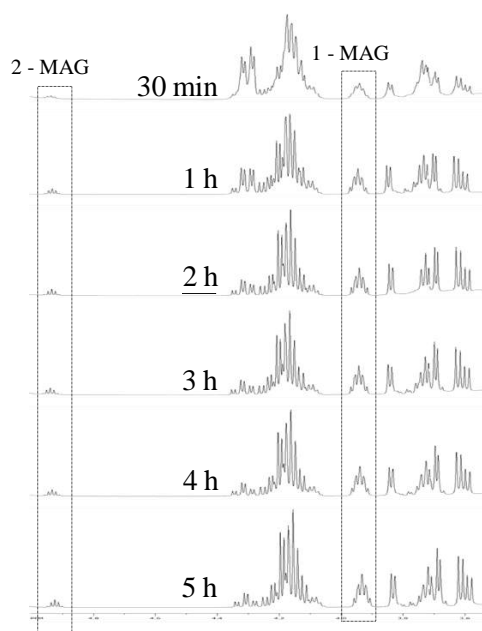


Figura 5: Espectro ^1H RMN dos produtos reacionais nos vários tempos, na região entre 3,60 e 5,26 ppm.

A Tabela 4 apresenta os teores presentes, calculados a partir das integrações dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C .

Tabela 4: Percentuais de isômeros identificados por RMN de ^1H e ^{13}C (DEPT) e proporção 1,2-DAG/1,3-DAG e 2-MAG/1(3)-MAG.

| Isômeros | Tempo (h) → | | | | | |
|-----------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| TAG | 42 | 20 | 13 | 7 | 7 | 6 |
| 1,2-DAG | 14 | 16 | 11 | 15 | 13 | 14 |
| 1,3-DAG | 21 | 23 | 19 | 23 | 19 | 21 |
| 2-MAG | 2 | 3 | 6 | 6 | 6 | 5 |
| 1(3)-MAG | 21 | 38 | 50 | 49 | 55 | 54 |
| 1,2-DAG/1,3-DAG | 0,6 | 0,7 | 0,6 | 0,6 | 0,7 | 0,6 |
| 2-MAG/1(3)-MAG | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

A proporção entre a quantidade de 1,2-DAG e 1,3-DAG situa-se entre 0,60 e 0,70 e está de acordo com a literatura, que aponta a fácil isomerização sob condições ácidas, básicas e térmicas, com equilíbrio da ordem de 40% de 1,2-DAG e 60% de 1,3-DAG. Tal isomerização, chamada de migração do grupo acila ou transesterificação intramolecular, é justificada pela maior estabilidade das espécies esterificadas nas posições terminais do fragmento glicerol [12]. Da mesma forma quando se analisa a formação de MAG, a literatura aponta para a isomerização de 2-MAG para 1(3)-MAG, como relatado acima para DAG. A proporção de equilíbrio estimada é de cerca de 90% e 10% para

1(3)-MAG e 2-MAG, respectivamente [12] e os valores encontrados estão de acordo com essa proporção.

4. Conclusões

No estudo realizado, foi observado que a temperatura minimiza problemas relacionados à transferência de massa no meio reacional, pois quanto maior a temperatura, maior será a compatibilidade entre os componentes.

Ao analisar a compatibilidade física dos catalisadores com o meio reacional, visto que a reação ocorre em meio mássico de GLI e TAG, sem adição de solventes, os catalisadores BTA, DBTO e DBDC são sólidos, enquanto o DBTDL e o BTC são líquidos, sendo assim poderia esperar uma maior compatibilidade desses últimos com o meio reacional. Porém, a ordem de reatividade observada a 220 °C, na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT) é DBTO > DBTDL ~ BTA > DBDC > BTC, e a mesma não está relacionada diretamente ao estado físico dos catalisadores e, em consequência, sua compatibilidade com o meio reacional. Dessa forma, os resultados são justificados por dois mecanismos, atuando como ácidos de Lewis puros ou pelo mecanismo de inserção. Em ambos, ocorre a formação do complexo ácido-base de Lewis como resultado de uma sobreposição entre o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) do ácido de Lewis e o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) da base de Lewis (neste caso, o oxigênio dos grupos carbonila).

Nos estudos sobre RMN, foi possível observar os sinais indicando a presença dos diferentes isômeros que são formados na glicerólise e a tendência geral, em termos de cinética reacional, é comparável àquela observada por HPLC e as diferenças se justificam pelas diferentes sensibilidades das técnicas.

5. Agradecimentos

Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Fundação de Amparo à Pesquisa de Alagoas (FAPEAL), Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) e Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

6. Referências

- [1] J. Cai, H. Ma, J. Zhang, Z. Du, Y. Huang, J. Gao, J. Xu, *Chinese Journal of Catalysis* 35 (2014) 1653–1660.
- [2] W. Yu, J. Zhao, H. Ma, H. Miao, Q. Song, J. Xu, *Applied Catalysis A: General* 383 (2010) 73–78.
- [3] M. S. Carvalho, M. A. Mendonça, D. M. M. Pinho, I. S. RESCKC, P. A. Z. SUAREZ. *J. Braz. Chem. Soc.*, 23 (2012) 763-769.
- [4] P. Felizardo, J. Machado, D. Vergueiro, M. J. N. Correia, J. P. Gomes, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1225–1229.
- [5] M. A. Da Silva, A. S. S. Dos Santos, T. V. Dos Santos, M. R. Meneghetti E S. M. P. Meneghetti, *Catal. Sci. Technol.*, 7 (2017) 5750-5757.
- [6] H. Nouredini, E D. Zhu, *JAOCs*, 74 (1997) 1457–1463.
- [7] A. Corma, S. Bee Abd Hamid, S. Iborra, A. Veltva, *Journal of Catalysis* 234 (2005) 340–347.
- [8] N. B. L. Dos Santos, M. J. C. Rezende, *Rev. Virtual Quim.* 4 (2012) 118-129.
- [9] M. R. Meneghetti, S. M. P. Meneghetti, *Catal. Sci. Technol.*, 5 (2015) 765-771.
- [10] J. Otera, *Acc. Chem. Res.*, 37 (2004) 288-296.
- [11] D. L. An, Z. Peng, A. Orita, A. Kurita, S. Man-E, K. Ohkubo, X. Li, S. Fukuzumi, J. Otera, *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 1642 – 1647.
- [12] B. Serdaverich, *The Journal of the American Oil Chemistry Society* 44 (1967), 381-39.

CATALIZADORES HÍBRIDOS ORGANOSILÍCEOS CON CENTROS BÁSICOS PARA LA FORMACIÓN DE ENLACES C-C

M.C. Hernández-Soto, A. Ergoni, U. Díaz, F. Rey, C. Segarra*

Instituto de Tecnología Química (ITQ), Avenida de los Naranjos s/n-46022, Valencia, España

**E-mail: canseal@itq.upv.es*

Resumen

En este trabajo se han preparado nuevos catalizadores híbridos básicos, basados en diferentes organosilicatos con grupos que contienen nitrógeno (amino, diamino, pirrolidina, amonio, pirazolío e imidazolío), mediante el proceso de grafitado post-síntesis del soporte MCM-41. Las principales características físico-químicas de los materiales sintetizados se han estudiado mediante el uso de distintas técnicas de caracterización como resonancia magnética nuclear (RMN), análisis elemental y adsorción de N₂. La actividad catalítica y el reciclaje de estos materiales como catalizadores básicos, se comprobó en reacciones de formación de enlaces C-C como la condensación de Knoevenagel y la adición de Michael.

Palabras clave: Catalizadores Híbridos Orgánicos-Inorgánicos, Síntesis Hidrotermal, Materiales Mesoporosos y Microporosos, Catálisis básica.

Abstract

New base hybrid catalysts, based on silyl-derivatives of organic molecules carrying amino, diamino, pyrrolidine, ammonium, pyrazolium and imidazolium functionalities have been successfully achieved through post synthetic grafting onto MCM-41 support. Different characterization techniques were implemented to study the properties of the materials, such as nuclear magnetic resonance (NMR), elemental analysis and N₂ physisorption analysis. The catalytic activity and recyclability of these compounds as base catalysts was demonstrated for C-C bond forming reactions such as Knoevenagel condensations and Michael additions.

Keywords: Organic-Inorganic Hybrid Catalysts, Hydrothermal synthesis, Mesoporous and Microporous materials, Basic Catalysis.

1. Introducción

En los últimos años el diseño de materiales híbridos formados por fragmentos orgánicos e inorgánicos ha experimentado un gran auge entre la comunidad científica debido a las propiedades físico-químicas específicas que presentan. El uso de estos sólidos orgánicos-inorgánicos permite combinar las ventajas de ambos constituyentes haciendo posible obtener materiales con gran estabilidad mecánica, estructural y térmica además de con alta flexibilidad y funcionalidad característica de los compuestos orgánicos y polímeros. [1-3]

Además de los catalizadores sólidos ácidos, existe una gran cantidad de catalizadores básicos reciclables con gran área superficial que cubren diferentes demandas básicas. Así, por ejemplo, las zeolitas y sepiolitas intercambiadas con iones alcalinos poseen una resistencia básica leve, mientras que los metales alcalinos y los óxidos alcalinos cargados sobre soportes se consideran súper bases que pueden catalizar reacciones con una demanda básica elevada. [4] A pesar de las interesantes propiedades de estos sólidos básicos, en la mayoría de los casos, se observan tiempos de reacción largos, fenómenos de lixiviación asociados y bajo rendimiento y estereoselectividad.

En este sentido, existe un interés continuo en el diseño de nuevos catalizadores básicos sólidos estables con una basicidad uniforme para catalizar selectivamente la reacción deseada. De esta forma, la familia de materiales meso porosos MCM-41 que puede ser preparada en un amplio rango de dimensiones de poro, se presenta como un soporte inorgánico único para la introducción de sitios básicos en un paso de post-síntesis. [5-7]

Teniendo esto en cuenta, hemos preparado materiales híbridos básicos basados en compuestos orgánicos nitrogenados de tipo amino, diamino y pirrolidina, además de hidróxidos de amonio, pirazolio y imidazolio anclados en la superficie de una sílice MCM-41 pura. La actividad catalítica de estos materiales y las características de reciclaje se muestran para las condensaciones de Knoevenagel, y las adiciones de Michael.

2. Experimental

Reactivos. Todos los reactivos utilizados para la síntesis de los materiales híbridos fueron obtenidos de Aldrich. Aerosil 200 (Aldrich) como fuente de sílice, bromuro de cetiltrimetilamonio

(CTAB, Aldrich) como agente director de estructura, y (3-aminopropilo)trióxosilano (APTES, Aldrich) **I**, N-[3-(trimetoxisilano)propilo]etilenediamina **II** y cloruro de 3-(trimetoxisilano) propilo-N,N,N-trimetilamonio **IV**, como derivados de amina sililadas comerciales. El resto de reactivos para la síntesis de los derivados de aminas sililadas, también se obtuvieron de Aldrich. 3-(trióxosilil)propil isocianato, 3-aminopirrolidina, (3-iodopropil)trimetoxisilano, 1-metilpirazol, 1-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol.

Síntesis de MCM-41. La síntesis de la MCM-41 se llevó a cabo por medio del método sol-gel. Para ello se incorporó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) a una solución de hidróxido de tetrametilamonio en agua y se mantuvo la mezcla en constante agitación a 40°C hasta su completa disolución. A continuación, se añadió la fuente de Sílice (Aerosil 200) y se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. La composición final del gel fue SiO₂ : 0.15 CTAB : 0.26 TMAOH : 24 H₂O. El gel de síntesis formado, se transfirió a un autoclave de acero inoxidable provisto con una funda de teflón, y se mantuvo a 135°C durante 24 horas. Después, el sólido obtenido se filtró y se lavó exhaustivamente con agua desionizada para posteriormente secarlo a 60°C durante toda la noche. Finalmente, la eliminación del agente director de estructura se llevó a cabo mediante un proceso de calcinación a 550°C durante 16 horas.

Síntesis del organosiloxano, III. 3-(trióxosilil)propil isocianato (2.33 mmol, 576 mg) y 3-aminopirrolidina (2.33 mmol, 201 mg) reaccionaron en THF a -57 °C durante 6 h. Pasado este tiempo la mezcla se calentó hasta temperatura ambiente. El disolvente se evaporó a presión reducida. Rendimiento: 690 mg (89 %).

Síntesis de los organosiloxanos, V, VI y VII. En un matraz de fondo redondo se mezcló el (3-iodopropil)trimetoxisilano (5.5 mmol, 1.6 g, 1.1 mL) junto con 5 mmol de 1-metilpirazol (410 mg). 1-metilimidazol (410 mg) o 1,2-dimetilimidazol (480 mg), respectivamente, en 30 mL de acetonitrilo y se dejó reaccionar a reflujo durante 24h. Pasado este tiempo el disolvente se evaporó a presión reducida, el aceite resultante se lavó con pentano (20 mL x 3) y secó a vacío. Rendimiento: 1.9 g (95%) para **V**, 1.8 g (90%) para **VI** y 1.8 g (93%) para **VII**.

Síntesis de las aminas y derivados de amina soportados 1, 2, 3, 4.CI, 5I, 6I 7I. Los sólidos **1**, **2** y **4.CI**, han sido previamente sintetizados y descritos en la literatura. [7] En un proceso de grafitado típico, la sílice previamente calcinada se

desgasificó a 150°C para eliminar el agua fisiorbida de la superficie. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se añadió la cantidad deseada de la amina o derivado de amina sililada en tolueno (10 ml de disolvente por cada gramo de sílice). En los casos en los que la amina o derivado no era soluble en tolueno, se utilizó metanol como disolvente (**4Cl**, **5I**, **6I** y **7I**). A continuación, la solución obtenida se agitó a 80°C durante 1 hora, para permitir que la fracción orgánica difundiera homogéneamente a través del mesoporo. Después de 1 hora, se añadió trietilamina (TEA) y la mezcla se agitó a 80°C durante 24 horas para facilitar la hidrólisis y la condensación de los grupos alcoxi en la superficie del soporte. El sólido obtenido se filtró y se lavó exhaustivamente con agua desionizada, y se secó a 60°C durante toda la noche.

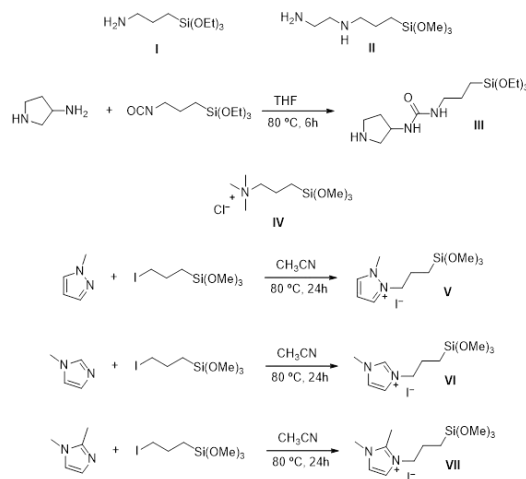
Intercambio del contraión de los sólidos 4.Cl, 5.I, 6I y 7I. El intercambio del sólido **4.Cl** ha sido publicado en la literatura. El intercambio de los contraiones Cl⁻ y I⁻ de los dos derivados de amina grafeados, **4.Cl**, **5.I**, **6I** y **7I** por contraiones OH⁻, se llevó a cabo mediante la suspensión del sólido en una solución 0.2 M de TMAOH en metanol. Dicha solución, se agitó durante 30 minutos, se filtró, se lavó con agua desionizada y se secó a 60°C durante toda la noche. La relación sólido/líquido se fijó a 50 g/L. Este proceso de intercambio se repitió 3 veces.

Técnicas de caracterización. Las principales propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados se estudiaron mediante distintas técnicas de caracterización: determinación de área superficial específica (área BET), espectroscopia de RMN de sólidos y análisis elemental (C, H, N, S, O). La determinación del área superficial se realizó a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno, determinadas mediante las medidas realizadas en un instrumento Micromeritics modelo Tristar 3000. El contenido en carbono, hidrógeno, azufre, oxígeno y nitrógeno de los catalizadores se determinó en un analizador elemental Fisons EA1108 empleando sulfanilamida como referencia. Los sólidos básicos se caracterizaron mediante RMN de sólidos de ¹³C en un equipo Bruker y los derivados de aminas se caracterizaron también por RMN de líquidos de ¹H (Varian VXR-300 S, 300 MHz) utilizando CDCl₃ como disolvente (Merck). La conversión de los productos obtenidos en la condensación de Knoevenagel y adición de Michael se analizó usando anisol como patrón estándar mediante RMN de líquidos de ¹H (Varian VXR-300 S, 300 MHz) utilizando CDCl₃ como disolvente (Merck).

Catálisis. Las condensaciones de Knoevenagel se realizaron en tubos pyrex de alta presión con agitación magnética constante. **2-benzilidenecianoacetato de etilo:** Una mezcla de benzaldehído (1.0 mmol, 106 mg) y cianoacetato de etilo (1.0 mmol, 113 mg) con la cantidad apropiada de catalizador (10 mol % de N; **1**: 200 mg, **2**: 127 mg, **3**: 160 mg, **4**: 146 mg, **5**: 142 mg, **6**: 167 mg y **7**: 169 mg.), se agitó a 80 °C en 5 mL de acetonitrilo durante 30 minutos. **2-benzilideneacetoacetato de etilo:** Una mezcla de benzaldehído (1.0 mmol, 106 mg) y acetoacetato de etilo (1.0 mmol, 130 mg) con la cantidad apropiada de catalizador (10 mol % de N; **1**: 200 mg, **2**: 127 mg y **3**: 160 mg), se agitó a 80 °C en 5 mL de acetonitrilo durante 30 minutos. **2-benzilidenemalonato de dietilo:** Una mezcla de benzaldehído (1.0 mmol, 106 mg) y malonato de dietilo (1.0 mmol, 160 mg) con la cantidad apropiada de catalizador (10 mol % de N; **1**: 200 mg, **2**: 127 mg y **3**: 160 mg), se agitó a 80 °C en 5 mL de acetonitrilo durante 30 minutos.

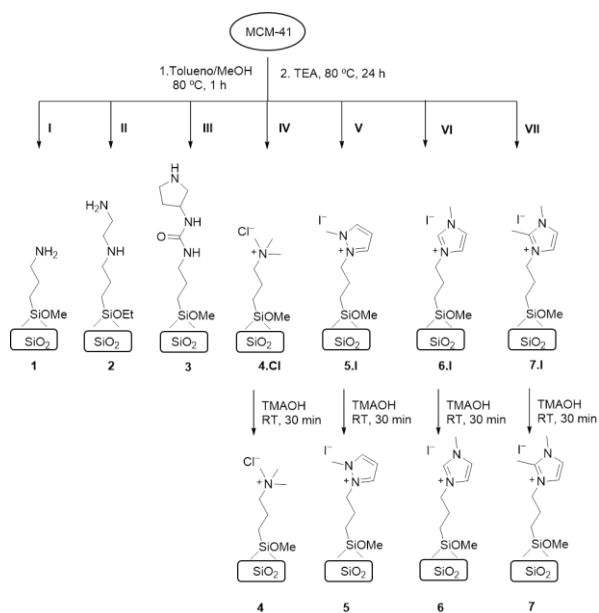
3. Resultados y discusión

Síntesis y caracterización: Los organosiloxanos **I**, **II** y **IV**, se obtuvieron comercialmente mientras que los derivados sililados de pirrolidina **III**, pyrazolio **V** y imidazolio de **VI** and **VII** se sintetizaron según el esquema 1. Para la síntesis del silano **III** se usó 3-(trietoxisilil)propil isocianato y 3-aminopirrolidina que reaccionaron en THF a -57 °C durante 6 h. El producto **III** se obtuvo con muy buen rendimiento (89%) y se caracterizó por RMN de protón. La aparición de nuevas señales respecto a la pirrolidina de partida que corresponden a los CH₂ de la cadena alquílica, así como las señales de los grupos etilo del trimetoxisilano confirma la alquilación del compuesto **III**.



Esquema 1. Síntesis de los organosiloxanos **III**, **V**, **VI** y **VII**

La reacción entre (3-iodopropil)trimetoxisilano con 1-metilpirazol, 1-methylimidazol y 1,2-dimetilimidazol en reflujo de acetonitrilo dio lugar a las sales de pirazolio **V** y imidazolio **VI** y **VII**, mediante la cuaternización del átomo N2 y N3 en el anillo de pirazol y imidazol, respectivamente. Estos compuestos se obtuvieron en un 95%, 90% y 93% de rendimiento y se caracterizó mediante RMN de protón. Las nuevas señales que aparecen en ^1H NMR respecto al pirazol y imidazol de partida correspondientes a los CH_2 de la cadena alquílica, así como los CH_3 del trimetoxisilano confirman la alquilación del compuesto **V**, **VI** y **VII**. La síntesis de los materiales híbridos **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6** y **7** se detalla en el esquema 2. La sílice MCM-41, sintetizada según la parte experimental fue tratada con los diferentes organosiloxanos **I-VII** en tolueno (110 °C) o metanol (65 °C) según su solubilidad durante 1 hora para permitir que la fracción orgánica difundiera homogéneamente a través del mesoporo. Después se añadió trietilamina (TEA) y la mezcla se agitó a 80°C durante 24 horas para facilitar la hidrólisis y la condensación de los grupos alcoxi en la superficie del soporte.



Esquema 2. Síntesis de los sólidos híbridos **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6** y **7**.

Los sólidos **1**, **2** y **3** fueron caracterizados directamente mediante determinación de área superficial específica (área BET), espectroscopia RMN de sólidos y análisis elemental (C, H, N, S, O). A los sólidos **4Cl**, **5I**, **6I** y **7I** se les realizó un cambio de contraión que se llevó a cabo mediante la suspensión del sólido en una solución 0.2 M de TMAOH en metanol para obtener los sólidos correspondientes **4**, **5**, **6** y **7** que también fueron

caracterizados mediante las técnicas anteriormente citadas.

Los resultados de análisis elemental (Tabla 1) muestran que los catalizadores sintetizados presentan una incorporación de la fase activa (nitrógeno) similar. Así el catalizador amino **1** y amonio **4** con un solo átomo de nitrógeno presentan un porcentaje de nitrógeno alrededor de 1%, los sólidos **2**, **5**, **6** y **7** con dos átomos de nitrógeno tienen un valor próximo a 2% y el sólido **3** con tres átomos de nitrógeno presenta un valor alto de 2.5%.

Tabla 1. Análisis elemental de los sólidos híbridos **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6** y **7**.

| Cat. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| % N | 0.70 | 2.21 | 2.52 | 0.96 | 1.98 | 2.02 | 1.95 |

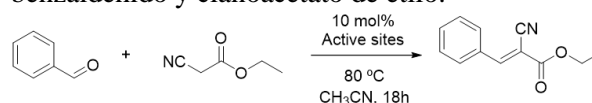
En cuanto a los resultados de las isotermas de adsorción de N_2 , cabe destacar que todos los materiales presentan un valor de área superficial muy elevada, similar al del soporte MCM-41 (1088 m^2/g).

Tabla 2. Área BET (m^2/g) de los sólidos híbridos **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6** y **7**.

| Cat. | Área BET (m^2/g) | Cat. | Área BET (m^2/g) |
|----------|------------------------------------|----------|------------------------------------|
| 1 | 973 | 5 | 998 |
| 2 | 1159 | 6 | 1023 |
| 3 | 1000 | 7 | 1039 |
| 4 | 1152 | | |

Catálisis. Con el objetivo de estudiar la actividad catalítica de nuestros sólidos como catalizadores básicos se decidió estudiar la formación de enlaces C-C mediante la reacción de condensación de Knoevenagel. En primer lugar la reacción entre benzaldehído y cianoacetato de etilo, que es un sustrato con muy baja demanda básica, se llevó a cabo para estimar la fuerza básica de nuestros catalizadores (Tabla 3).

Tabla 3. Reacción de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo.



| Entrada | Cat. | Tiempo (min) | Rend.(%) |
|---------|----------|--------------|----------|
| 1 | 1 | 30 | 96 |
| 2 | 2 | 30 | 93 |
| 3 | 3 | 30 | 95 |
| 4 | 4 | 30 | 85 |
| 5 | 5 | 30 | 91 |
| 6 | 6 | 30 | 89 |
| 7 | 7 | 30 | 90 |

En la tabla 3 se puede observar los resultados catalíticos obtenidos para el acoplamiento entre benzaldehído y etil cianoacetato en presencia de un 10 mol % de sitio activo, la reacción tuvo lugar a 80 °C durante 30 minutos.

De los resultados mostrados en la tabla 3 se observa que todos los sólidos son excelentes catalizadores para esta reacción. Los catalizadores **1**, **2** y **3** (entrada 1, 2 y 3) son los más activos, ya que alcanzan rendimientos prácticamente cuantitativos, mientras que los catalizadores **4**, **5**, **6** y **7** (entradas 4, 5, 6 y 7) consiguen un rendimiento próximo al 90 %. Se estudió el reciclaje de los catalizadores más activos **1**, **2** y **3** y también se comprobó que no hubiera lixiviación de los centros activos en la mezcla de reacción. En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de reciclado.

Tabla 4. Reciclados de la reacción de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo.

| Entrada | Cat. | Reciclados | Rend.(%) |
|---------|----------|------------|----------|
| 1 | | 1 (2h) | 96 |
| 2 | 1 | 2 (2h) | 89 |
| 3 | | 3 (2h) | 85 |
| 4 | | 1 (2h) | 92 |
| 5 | 2 | 2 (2h) | 88 |
| 6 | | 3 (2h) | 86 |
| 7 | | 1 (2h) | 95 |
| 8 | 3 | 2 (2h) | 96 |
| 9 | | 3 (2h) | 93 |

De los datos obtenidos en la tabla 4 se observa como los tres catalizadores siguen siendo muy activos para esta reacción después del tercer reciclado, este dato revela la gran estabilidad de estos catalizadores.

Por otra parte no se observó lixiviación de los centros activos en la mezcla de reacción de ninguno de los catalizadores **1**, **2** y **3** (Tabla 5).

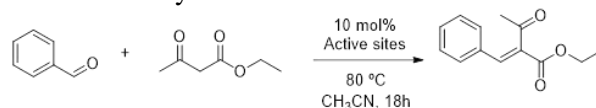
Tabla 5. Lixiviado de la reacción de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo.

| Entrada | Cat. | Tiempo (min) | Rend.(%) |
|---------|----------|--------------|----------|
| 1 | 1 | 5 | 52 |
| 2 | - | 120 | 53 |
| 3 | 2 | 5 | 45 |
| 5 | - | 120 | 44 |
| 5 | 3 | 5 | 47 |
| 6 | - | 120 | 47 |

Los datos de la tabla muestran como el rendimiento continuo constante después de retirar el catalizador de la mezcla de reacción a los 5 minutos y proseguir la reacción 2 h más para las tres reacciones.

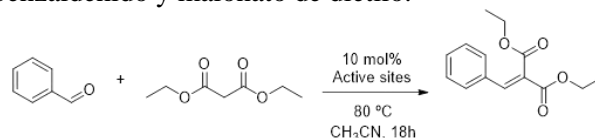
También se evaluó la actividad catalítica de los sólidos más activos **1**, **2** y **3** en la reacción de condensación de Knoevenagel pero con dos sustratos que con mayor demanda básica. Así el benzaldehído reaccionó con acetoacetato de etilo (Tabla 6) y malonato de dietilo (Tabla 7) que poseen valores de pKa de 11 y 13, respectivamente, bajo las mismas condiciones de reacción anteriores.

Tabla 6. Reacción de Knoevenagel entre benzaldehído y acetoacetato de etilo.



| Entrada | Cat. | Tiempo (h) | Rend.(%) |
|---------|----------|------------|----------|
| 1 | 1 | 24 | 63 |
| 2 | 2 | 24 | 52 |
| 3 | 3 | 24 | 46 |

Tabla 7. Reacción de Knoevenagel entre benzaldehído y malonato de dietilo.



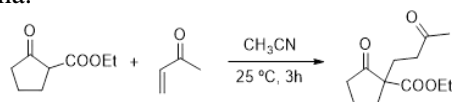
| Entrada | Cat. | Tiempo (h) | Rend.(%) |
|---------|----------|------------|----------|
| 1 | 1 | 24 | 45 |
| 2 | 2 | 24 | 22 |
| 3 | 3 | 24 | 17 |

Después de 24h el catalizador **1** alcanzó los rendimientos más altos de 63 % y 45 % para la obtención del 2-benzilideneacetoacetato de etilo y 2-benzilidenemalonato de dietilo, respectivamente, comparando con los

catalizadores **2** y **3**. Aunque la actividad catalítica de estos catalizadores disminuyó considerablemente cuando empleamos sustratos más difíciles de activar, estos sólidos siguen siendo prometedores a tiempo de reacción más largos.

Por último también se evaluó la fuerza básica de los sólidos **1**, **4** y **5** en la adición de Michael. Oxociclopentane-2-carboxilato se hizo reaccionar con metil vinil acetona en acetonitrilo a temperatura ambiente usando un 5 mol % de fase activa. En la tabla 8 se resumen los resultados de esta reacción.

Tabla 8. Reacción de Michael entre Oxociclopentane-2-carboxilato y metil vinil acetona.



| Entrada | Cat. | Tiempo (h) | Rend.(%) |
|---------|----------|------------|----------|
| 1 | 1 | 3 | 18 |
| 2 | 4 | 3 | 35 |
| 3 | 5 | 3 | 64 |

Bajo estas condiciones de reacción tan suaves los sólidos **1**, **4** y **5** son capaces de catalizar la reacción de Michael hacia el producto deseado con unos rendimientos moderados, 18 % 35 % y 64 %, respectivamente. Se observa que los catalizadores con el contraión OH⁻ parecen ser más activos para este tipo de reacción.

4. Conclusiones

En este trabajo se han preparado nuevos catalizadores híbridos básicos, basados en diferentes organosilicatos con grupos que contienen nitrógeno (amino, diamino, amonio, pirrolidina, pirazolio e imidazolio), mediante el proceso de grafteado post-síntesis del soporte MCM-41. Las principales características físico-químicas de los materiales sintetizados se han estudiado mediante el uso de distintas técnicas de caracterización: RMN, análisis elemental y adsorción de N₂. La actividad catalítica y el reciclaje de estos materiales como catalizadores básicos, se comprobó en reacciones de formación de enlaces C-C como la condensación de Knoevenagel y la adición de Michael.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen su colaboración a los miembros del proyecto MULTI2HYCAT (proyecto perteneciente al programa europeo HORIZON2020).

6. Referencias

- [1] Ferey, G. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [2] Loy, D. A.; Shea, K. J. Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials. *Chem. Rev.* (Washington, DC, U. S.) **1995**, *95*, 1431–42.
- [3] Diaz, U.; Brunel, D.; Corma, A. Catalysis using multifunctional organosiliceous hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4083–4097.
- [4] H. Hattori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 537.
- [5] A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4874.
- [6] Y.V.S. Rao, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, *Angew Chem. Int. De. Engl.* **1997**, *36*, 2661.
- [7] I. Rodriguez, S. Iborra, F. Rey, A. Corma, *Applied Catalysis A: General* **2000**, *194*, 241-252.

TRANSFORMACIÓN DE ÁCIDO FERÚLICO CON HONGOS AISLADOS DE BAGAZO DE CAÑA

Miguel Ávila Jiménez^{a,*}, Myriam Gisela Gutiérrez Rueda^a, Julia Aguilar Pliego^b, María del Rocío Cruz Colín^a, María Teresa Castañeda Briones^a

^a Área de Química, Departamento de Ciencias Básicas. Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Ciudad de México, México

^b Área de Química Aplicada, Departamento de Ciencias Básicas. Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Ciudad de México, México

*E-mail: miaj@correo.azc.uam.mx

Resumen

En el presente trabajo se determinó la capacidad de tres hongos de transformar ácido ferúlico (AF) en solución acuosa a un producto de valor agregado. Los hongos fueron aislados de bagazo de caña y pertenecen a los géneros *Alternaria*, *Cladosporium* y *Fusarium*. Las pruebas se realizaron con cultivos previamente desarrollados en medio salino durante dos semanas. Después de dos semanas de incubación, se agregó una solución de AF estéril y se dio seguimiento por espectrofotometría uv-visible, leyendo los espectros de absorción de los medios en un intervalo de 200 a 400nm durante dos semanas más. Se trabajaron dos concentraciones de AF: 300 y 1000 ppm. El hongo *Alternaria* sp. mostró capacidad de utilizar el AF como fuente de carbono sin generar ningún producto de interés. *Cladosporium* sp. fue el único hongo que llevó a cabo la transformación del AF a un producto, el cual es necesario purificar para llevar a cabo su identificación. Mientras que, *Fusarium* sp. no fue capaz de utilizar al AF.

Palabras clave: ácido ferúlico, biotransformación, hongos ligninolíticos.

Abstract

The ability of transform ferulic acid (FA) by three fungi strains was evaluated. The fungi strains were isolated from bagasse of sugar cane and they are *Alternaria*, *Cladosporium* and *Fusarium*. The tests were carried out previously with cultures developed in saline medium during two weeks. Then, a sterile FA solution was added to cultures. Two concentrations of FA were used: 300 and 1000 ppm. *Alternaria* strain showed ability to use FA as source of carbon without producing any interesting product. *Cladosporium* strain was the one carrying out transformation of FA to a no yet identified product. The purification of the latter is necessary for its identification. *Fusarium* was not able to use FA.

Keywords: ferulic acid, biotransformation, ligninolytic fungi.

1. Introducción

Existe una variedad de métodos biotecnológicos para producir vainillina natural a partir del ácido ferúlico, utilizando diferentes especies de hongos [1]. El ácido ferúlico (AF) (4-hidroxi-3-metoxicinámico) o bien (3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propenoico) es un compuesto fenólico que se encuentra abundantemente en el grano de maíz, la pulpa de remolacha azucarera y el salvado de trigo, cuyo contenido por kilo es: 50, 9 y 5 g, respectivamente [2].

Los compuestos fenólicos tienen influencia en propiedades sensoriales, como sabor, aroma y color de los alimentos. En los aromas se debe principalmente por compuestos volátiles, los cuales se obtienen por hidrólisis de alcoholes superiores o por el metabolismo de diferentes microorganismos; por ejemplo: hongos, bacterias y levaduras, los cuales tienen la capacidad de degradar el ácido ferúlico [3].

La biotransformación se define como la conversión química de una determinada sustancia a un producto deseado a través de células vivas que contienen las enzimas necesarias para realizar dicha transformación [4]. Preferentemente se lleva a cabo a bajas concentraciones, debido a la formación de complejos con proteínas que ocasionan que la actividad enzimática disminuya [5].

Algunos de los métodos biotecnológicos para la biotransformación del ácido ferúlico son: La descarboxilación no oxidativa, la cual provoca que el ácido ferúlico se transforme a 4-vinil guayacol, la desacetilación dependiente/independiente de CoA, es una reacción común en hongos y bacterias, ya que se trata de la eliminación de una molécula de acetato de la cadena insaturada del ácido ferúlico. Y la desmetilación del ácido ferúlico para producir ácido caféico a través de varios microorganismos, entre los cuales se encuentran diferentes especies de hongos [6].

El hongo de podredumbre blanca *Pycnoporus cinnabarinus* 1-937 fue utilizado para llevar a cabo la biotransformación del AF a vainillina. Después de 6 días de crecimiento la concentración de vainillina en el medio de cultivo alcanzó un máximo de 64 mg L⁻¹, que corresponde a un rendimiento molar de 27.5% [7].

Se produjo vainillina a partir de ácido ferúlico utilizando cepas recombinantes de *Escherichia coli*. El potencial de producción de vainillina a través de la bacteria se comparó con el fin de seleccionar y clonar genes a partir de *Amycolatopsis* sp. HR104 y *Delftia acidovorans*.

La mayor producción de vainillina fue de 580 mg L⁻¹ [8].

La conversión del ácido ferúlico a 4-vinil guayacol (2-metoxi-4-vinilfenol) se llevó a cabo por medio de la cepa de levadura *Debaryomyces hansenii*. Esta bioconversión es un proceso de alto valor agregado, ya que 4-vinil guayacol es casi 40 veces más costoso que el ácido ferúlico. *Debaryomyces* produjo 1.470 mg L⁻¹ de 4-vinil guayacol a las 10 horas de incubación, correspondiendo a un rendimiento molar de 95%, mientras que la producción de vainillina alcanzó un máximo de 169 mg L⁻¹ a las 5 horas de incubación. La producción de vainillina de 4-vinil guayacol a través de esta ruta biotecnológica no es muy económica, ya que los niveles de vainillina fueron de 169 mg L⁻¹ [9].

La bioconversión de ácido ferúlico a vainillina se llevó a cabo por la acción combinada de *Aspergillus niger* K8 y *Phanerochaete chrysosporium* ATCC 24725. Primero, la conversión de ácido ferúlico a ácido vainillínico fue realizada por el hongo *Aspergillus niger* K8. La posterior conversión de ácido vainillínico a vainillina se llevó a cabo con *Phanerochaete chrysosporium* ATCC 24725. La producción de vainillina por este método (44.8 mg L⁻¹) fue significativa desde el aspecto económico, ya que el ácido ferúlico como sustrato es una fuente económica disponible y se requiere de poco tiempo para la bioconversión [1].

Phanerochaete chrysosporium y *Pycnoporus cinnabarinus* son reconocidos como hongos ligninolíticos, debido a esto, el propósito de este trabajo fue evaluar si tres cepas de hongos ligninolíticos tienen la capacidad para transformar el ácido ferúlico a un compuesto de valor agregado. Las cepas fueron aisladas previamente de bagazo de caña y han mostrado capacidad para degradar el colorante Verde de Malaquita en solución [10].

2. Experimental

Las tres cepas de hongos corresponden a los géneros: *Alternaria* sp, *Cladosporium* sp. y *Fusarium* sp. A partir de cultivos de las cepas en agar extracto de malta desarrollados a temperatura ambiente durante 4 semanas se prepararon suspensiones de esporas utilizando un medio salino estéril, cuyo contenido por litro fue: 2.0 g de fosfato de potasio monobásico (KH₂PO₄), 0.5 g de sulfato de magnesio heptahidratado (MgSO₄·7H₂O), 0.1 g de cloruro de calcio (CaCl₂), 0.5 g de nitrato de amonio (NH₄NO₃) y

5.0 g de glucosa (C₆H₁₂O₆). Las suspensiones de esporas fueron utilizadas como inóculo en las pruebas de transformación del ácido ferúlico (AF).

2.1. Transformación de ácido ferúlico en solución

Se prepararon biorreactores de vidrio con 90 mL de medio salino, se esterizaron en autoclave y se agregaron 10 mL de inóculo. Los cultivos se dejaron crecer durante 15 días a temperatura ambiente en condiciones estáticas. Después del periodo de crecimiento se agregaron 30 mL de una solución de AF estéril a los biorreactores para obtener la concentración inicial de AF de 0.3 y 1.0 gL⁻¹ (Tabla 1). Los cultivos se mantuvieron durante 15 días más a temperatura ambiente en condiciones estáticas. Cada experimento se hizo por triplicado. Además, se prepararon testigos sin inóculo y testigos sin AF.

La biotransformación de AF se siguió espectrofotométricamente (Shimadzu UV 1800) en el intervalo de 200 a 400 nm. Para esto, se tomaron muestras y se hicieron diluciones con una solución ácida (2 mL de HCl concentrado en 150 mL de agua destilada) para leer el espectro de absorción en el intervalo indicado. Los espectros de absorción de los testigos sin hongo solo se determinaron al inicio y final de la prueba.

Tabla 1. Hongo y concentración de AF en cada biorreactor.

| Hongo | [AF]/ g·L ⁻¹ |
|-------------------------|-------------------------|
| <i>Alternaria sp.</i> | 0.3 |
| | 1.0 |
| | 0.0 |
| <i>Cladosporium sp.</i> | 0.3 |
| | 1.0 |
| | 0.0 |
| <i>Fusarium sp.</i> | 0.3 |
| | 1.0 |
| | 0.0 |
| Sin hongo | 0.3 |
| | 1.0 |

Después del tratamiento realizado, se tomaron los biorreactores con las cepas y se separó la biomasa por filtración en papel. A partir del filtrado se obtuvieron extractos con hexano, con los cuales se realizó cromatografía en capa fina utilizando como eluyente una mezcla ácida de acetato de etilo-hexano en una relación 30-70. Los extractos se compararon con ácido ferúlico (AF), vainillina (V) y guayacol (G).

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan los espectros de

absorción del medio de cultivo a la concentración inicial de 0.3 g AF/L en los diferentes días del proceso de biotransformación con el hongo *Alternaria sp.* Durante todo el experimento se observó el mismo patrón del espectro de absorción con la única diferencia que la absorbancia disminuyó con el tiempo. Lo cual indica que la cantidad de AF fue disminuyendo a través del tiempo sin que se observara la generación de ningún otro producto. El comportamiento descrito anteriormente también se observó en la concentración inicial de 1.0 g AF/L trabajada con el mismo hongo.

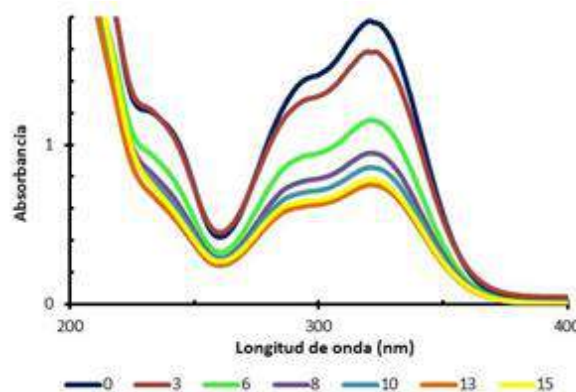


Figura 1. Espectros de absorción con el hongo *Alternaria* a través del tiempo.

Los espectros de absorción del proceso de biotransformación del AF a la concentración inicial de 0.3 g/L con el hongo *Cladosporium* se muestran en la Figura 2. A partir del día 3 de experimentación, se produjo un cambio muy evidente en la forma de los espectros, el pico característico del AF a 321 nm disminuyó notablemente, en su lugar se empezó a formar un pico a 278 nm, el cual fue creciendo hasta el final de la experimentación. A diferencia del hongo *Alternaria sp.*, *Cladosporium sp.* mostró capacidad para llevar a cabo la transformación del AF. El comportamiento descrito se observó a las dos concentraciones trabajadas con este hongo.

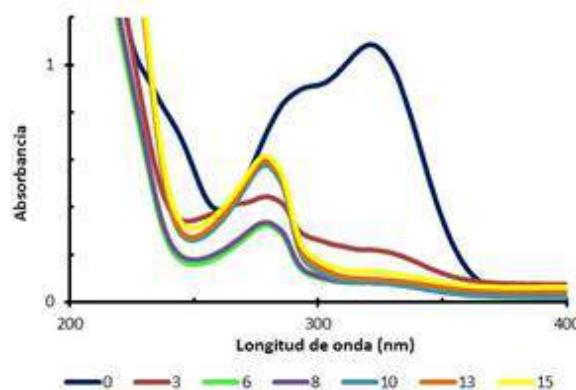


Figura 2. Espectros de absorción con el hongo *Cladosporium*.

Con el hongo *Fusarium* no se presentaron cambios importantes, ni en la forma, ni en la absorbancia de los espectros de absorción durante la mayor parte del tiempo de incubación en ambas concentraciones de AF. Sólo se observó una ligera disminución de la absorbancia al final de la experimentación, tal como se muestra en la Figura 3. En consecuencia se puede decir que éste hongo no fue capaz de realizar ninguna transformación ni de usar el AF, al menos durante este periodo.

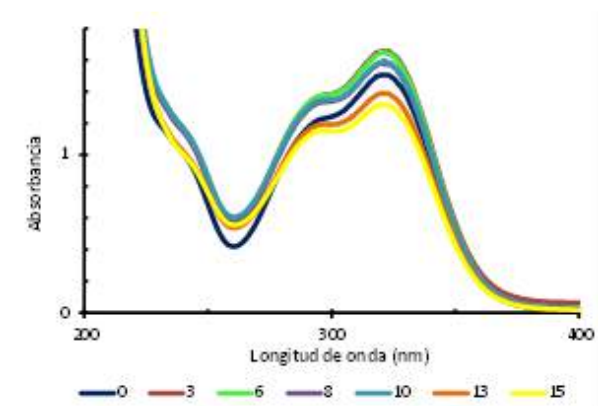


Figura 3. Espectros de absorción con el hongo *Fusarium*.

En la figura 4 se presenta la variación de la concentración de AF en el tiempo de cada hongo a partir de una concentración inicial de 0.3 g/L. Con el hongo *Fusarium* sp. la concentración de AF en el medio no cambió de forma importante durante el tiempo, comparado con los otros dos hongos, por lo que podemos decir que éste hongo no consumió el AF con la misma facilidad. Por el contrario, *Alternaria* sp. y *Cladosporium* sp. siguieron una tendencia similar entre ellos al consumir el AF con mayor rapidez, siendo *Cladosporium* sp. el que lo consumió más rápido. Ambos hongos consumieron más de la mitad del AF a los seis días de tratamiento.

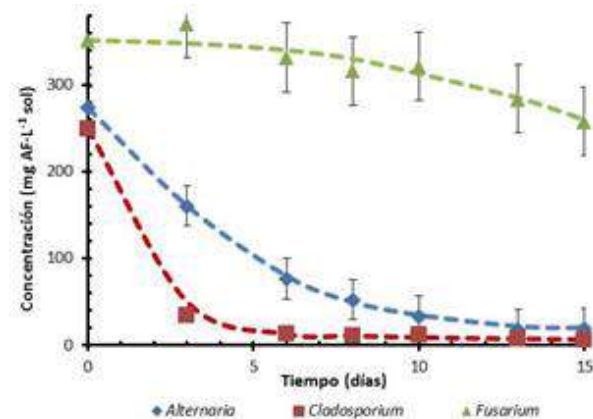


Figura 4. Consumo del AF por los tres hongos (300 mg/L).

Cuando la concentración inicial de AF fue de 1.0 g/L (Figura 5), se observó que *Alternaria* sp. y *Cladosporium* sp. también presentaron un comportamiento muy parecido entre ellos al consumir el AF. A diferencia del experimento realizado con una concentración menor, el hongo *Cladosporium* sp. consumió el 40% del AF a los tres días, después de este tiempo la concentración de AF permaneció prácticamente constante. Por su parte el hongo *Alternaria* sp. consumió el AF de manera continua durante el transcurso del experimento. El hongo *Fusarium* sp. presentó el mismo comportamiento observado a la concentración menor de AF, por lo cual se le puede considerar poco capaz de utilizar el AF. Por otra parte, se observa que hay mayor consumo de AF a la menor concentración utilizada.

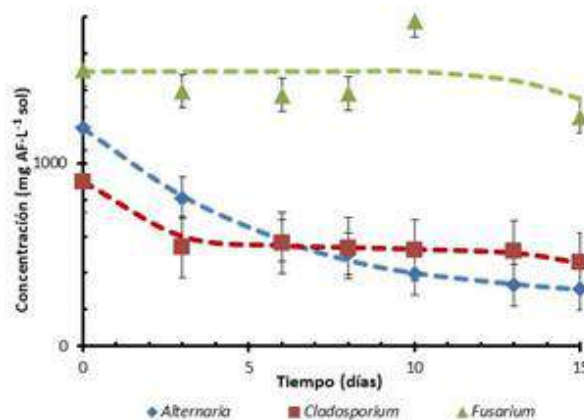


Figura 5. Consumo del AF por los tres hongos (1000 mg/L).

4. Conclusiones

Los espectros de absorción de los medios de cultivo permitieron darle seguimiento al consumo de AF por los hongos.

Con base a los resultados observados el hongo *Alternaria* sp. mostró capacidad para utilizar el AF como fuente de carbono sin generar ningún producto de interés. *Cladosporium* sp. fue el único hongo que llevó a cabo la transformación del AF a un producto aún no identificado. Mientras que, *Fusarium* sp. no fue capaz de utilizar al AF.

La cromatografía en capa fina mostró que sólo el hongo *Cladosporium* sp. transforma el AF a un producto diferente a la vainillina. En los extractos de los biorreactores con la concentración de 1.0 g AF/L se observa la presencia de AF. Es necesario continuar con la purificación del producto de la transformación del hongo *Cladosporium* sp. para llevar a cabo la identificación del compuesto obtenido.

5. Agradecimientos

Se agradece las sugerencias y apoyo brindado por el Dr. Cirilo García Martínez.

6. Referencias

- [1] N. Motedayen, B. T. Maznah Ismail, F. Nazarpour. *African Journal of Biotechnology* 12 (2013) 6618-6624.
- [2] S. Ou, K. Kwok. *Journal of the Science of Foods and Agriculture* 84 (2004) 1261-1269.
- [3] H. Rodríguez, J. A. Curiel, J. M. Landete, B. De las Rivas, F. López de Felipe, C. Gómez-Córdoves, J. M. Mancheño, R. Muñoz. *International Journal of Food Microbiology* 132 (2009) 79-90.
- [4] J. E. Leresche, H. P. Meyer. *Organic Process Research and Development* 10 (2006) 572-580.
- [5] A. Sachan, S. Ghosh, A. Mitra. *Letters in Applied Microbiology* 42 (2006) 35-41.
- [6] I. Baqueiro Peña. *Tesis de Doctorado en Biotecnología* (2010) Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.
- [7] B. Falconnier, C. Lapierre, L. Lesage-Meessen, G. Yonnet, P. Brunerie, B. Colonna-Ceccaldi, G. Corrieu, M. Asther. *Journal of Biotechnology* 37 (1994) 123-132.
- [8] Y. Sang-Hwal, L. Cui, L. Young-Mi, L. Sook-Hee, K. Sung-Hee, C. Myung-Suk, S. Weon-Taek, Y. Jae-Kyung, K. Jae-Yeon, K. Seon-Won. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 10 (2005) 378-384.
- [9] S. Mathew, T. E. Abraham, S. Sudheesh. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 44 (2007) 48-52.
- [10] M. Ávila Jiménez, E. González Arias, M. T. Castañeda Briones, M. R. Cruz Colín, M. Chávez Martínez, M. Espinosa Castañeda. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química Año 2017*, QV676-QV681.

CATALIZADORES BASADOS EN Ru-Cu SOPORTADOS SOBRE TITANIA PARA LA HIDROGENACIÓN DE PALMITATO DE METILO DERIVADO DEL ACEITE DE PALMA

Gino Picasso^a, José Luis Cconislla^a, Rosario Sun Kou^b, Enrique Neira^{a*}

^a *Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú.*

^b *Departamento de Ciencias-Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801-Lima 32*

*E-mail: eneira@uni.edu.pe

Resumen

Se ha estudiado la hidrogenación catalítica del palmitato de metilo procedente del aceite de palma del valle del Huallaga-Departamento de San Martín- Perú, para obtener alcohol cetílico, producto de alto valor agregado. Con este fin, se prepararon catalizadores soportados de Ru/TiO₂, Cu/TiO₂ y Ru-Cu/TiO₂ por el método de impregnación húmeda, mediante una mezcla de 0.99g de TiO₂ con distintas proporciones de RuCl₃.H₂O y Cu(NO₃).3H₂O. Posteriormente, se adicionó etanol y se secó en un rotavapor a 60°C. Los sólidos obtenidos se secaron en una estufa a 120 °C durante 15h y se calcinaron en una mufla a 400 °C por 5 h. El área superficial de los catalizadores soportados fue mayor que los correspondientes a los óxidos simples por lo que el soporte permitió formar fases dispersas. Los difractogramas de los óxidos mixtos másicos de Ru-Cu fueron similares al del óxido simple CuO y los catalizadores soportados siguieron los perfiles del TiO₂, predominando la fase anatasa. El análisis TGA reveló que las condiciones de calcinación permitieron eliminar los componentes volátiles. Los perfiles de reducción de los catalizadores mixtos Ru-Cu/TiO₂ se presentaron a mayores temperaturas que los correspondientes al Ru/TiO₂ revelando posibles interacciones entre la fase metálica con el soporte. Los tests catalíticos se realizaron a una presión de 300-500 psi y a una temperatura de 270-300°C en un reactor batch, en el cual se hizo reaccionar una mezcla de 20 mL de palmitato de metilo con 0,2g de catalizador previamente reducido y se aplicó una agitación de 200 rpm. Los productos de reacción revelaron la mejor actividad del catalizador Ru-Cu soportado sobre titanía para la reducción del palmitato de metilo, que se atribuyó a la formación de especies reducidas del Ti⁺³ en contacto con el Ru que facilitó la reducción parcial del grupo carbonílico por efectos metal-soporte.

Palabras clave: Aceite de palma, reducción catalítica, palmitato de metilo, Ru-Cu, TiO₂.

Abstract

The catalytic hydrogenation of methyl palmitate from palm oil of valley of Huallaga, Department of San Martín, Peru has been studied to obtain cetyl alcohol, solid with a high added value. With this aim, some catalysts based on supported Ru/TiO₂, Cu/TiO₂ and Ru-Cu/TiO₂ were prepared by the incipient wet impregnation method, from a mixed solution of RuCl₃.H₂O and Cu(NO₃).3H₂O using different proportions which were added to 0.99g of TiO₂. Then, ethanol was added and dried in a rotary evaporator at 60°C. The obtained catalysts were dried in a stove at 120°C during 15 h and calcined in a muffle at 400°C for 5 h. The surface area of the supported catalysts was higher than the simple oxide counterparts, probably forming dispersed phases over the support. The diffractograms of the bulk mixed samples of Ru-Cu were similar to the simple oxide CuO and the supported samples followed the profile of TiO₂, being predominant the anatase phase. The TGA analysis revealed that the calcined conditions allowed the elimination of volatile components. The reduction profiles of the mixed catalysts Ru-Cu/TiO₂ presented higher temperatures respect to the corresponding to Ru/TiO₂, revealing possible interactions between the metallic phase and the support. The catalytic tests were performed at pressures 300-500 psi and temperatures ranging from 270 to 300°C in a batch reactor of a mixing of 0.2g of previously reduced catalyst with 20 mL of methyl palmitate in agitation of 200 RPM. The products of reaction revealed the performance of catalyst based on Ru-Cu supported over titania to reduce methyl palmitate, which could be due to the formation of reduced species of Ti⁺³ in contact with Ru-Cu favouring the partial reduction of the carbonyl group for metal-support effect.

Keywords: Palm oil, catalytic reduction, methyl palmitate, Ru-Cu, TiO₂.

1. Introducción

Hace más de 30 años, en la amazonia peruana se introdujo el cultivo de la palma aceitera como fuente de material oleaginoso para alimentos, básicamente para el consumo local. En la actualidad las plantaciones superan las 30,000 hectáreas cuyo volumen de producción en aceite supera a la demanda en alimentos. Gran parte de la producción de aceite se ha orientado a su aplicación como combustible, transformándolo en biodiesel el cual ha presentado ciertos problemas. Así, es conocido que la composición de aceite de palma tiene niveles de ácido palmítico que supera el 40 %, que no lo hace eficiente para la alimentación (grasa saturada), a su vez al biodiesel de aceite de palma le confiere malas propiedades en frío, entre ellas el punto de taponamiento (CFPP) el cual puede llegar a 15°C, que es mayor al valor normalizado en el Perú que es 0°C como máximo. Esto hace que el biodiesel obtenido de palma no sea aceptado. Para resolver el problema se ha planteado separar la fracción saturada desde los metil ésteres del aceite de palma, principalmente ésteres de ácido palmítico y esteárico, por destilación al vacío dejando en el biodiesel bajo contenido de los ésteres saturados con enriquecimiento de metiléster del ácido oleico. Esto permitiría mejorar el CFPP bajándolo hasta 5°C. El problema también radica en la fracción saturada que se convierte en un residuo, para ello se ha planteado reducir el palmitato de metilo para convertirlo en alcohol cetílico, producto de alto valor agregado por el alto consumo local en la industria cosmética. En la actualidad todo el alcohol cetílico que se emplea en Perú es importado.

La hidrogenación de ésteres metílicos a alcoholes grasos es un proceso industrial importante para obtener productos como alcohol cetílico. El catalizador de cobre es una buena propuesta para la hidrogenación selectiva del enlace carbonilo de los ácidos grasos [1]. Teniendo en cuenta que el cobre es poco activo para esta reacción, se deben usar soportes o promotores para mejorar la actividad y la selectividad. La hidrogenación catalítica selectiva del grupo carbonilo, en la cercanía del enlace doble C=C (aislado o conjugado) es usualmente llevada a cabo sobre metales del grupo VIII (Pt, Rh, Ru, etc.) soportados sobre óxidos reducibles (TiO₂, WO₃, MoO₃) [2]. Actualmente, los catalizadores de cobre, tales como Cu/SiO₂, Cu/ZnO, Cu-Zn /Al₂O₃, han sido ampliamente estudiados para la hidrogenación selectiva de ésteres grasos a los alcoholes correspondientes [2], esto es debido a la influencia de la dispersión

de los átomos de Cu en los soportes, dando como resultado la activación de moléculas de hidrógeno y metilesteres de los ácidos grasos [1]. Sin embargo, los catalizadores a base de Cu tienen por defecto una actividad hidrogenante relativamente baja, y esto obliga a utilizar altas temperaturas y presiones en los procesos, lo que también favorece la hidrogenación no selectiva. Otro punto importante a considerar en el uso de menores presiones o menores relaciones H₂/aceite, son las posibles mejoras en la actividad, pero esto trae una desventaja importante en procesos actuales, como de Lurgi y Henkel, por el costo elevado de la compresión del hidrógeno, en el caso del proceso Davy el problema que subsiste es el gran reciclaje de desechos y la alta relación H₂/aceite que se requiere [3].

Recientemente, se reportó que el rutenio podría actuar como un promotor electroquímico para modificar los catalizadores metálicos y mejorar su actividad catalítica y selectividad porque aumentaba la superficie específica del material y la dispersión de los elementos metálicos en el soporte [4]. En particular, catalizadores basados en Ru-Sn resultaron muy prometedores para hidrogenar acetato de etilo a etanol, pero no fueron tan selectivos para la hidrogenación de ácidos grasos insaturados o sus ésteres a alcoholes insaturados [5]. Por otro lado, catalizadores del tipo Ru-Sn-B se han aplicado para la hidrogenación selectiva de ésteres grasos a los alcoholes insaturados correspondientes [6]. Sin embargo, a la fecha no existen reportes sobre catalizadores basados en Ru-Cu en la hidrogenación selectiva de carbonilo del palmitato de metilo aunque algunos autores han desarrollado un sistema catalítico a base de Ru-Cu soportado que puede reducir selectivamente el benceno a ciclohexeno [7] y de Ru/TiO₂ para la hidrogenación de ácido levulínico [8]. En base a estas premisas se ha propuesto el sistema catalítico Ru-Cu para la hidrogenación selectiva de metilesteres con alto contenido de palmitato de metilo, obtenido del aceite de palma para obtener alcohol cetílico. El objetivo de este trabajo es desarrollar un nuevo método de producción de alcohol cetílico a partir de fracciones ricas de palmitato de metilo obtenido por destilación de biodiesel de aceite de palma en condiciones suaves de presión y temperatura. Para la hidrogenación del palmitato de metilo y la obtención de alcohol cetílico se han preparado catalizadores Ru-Cu soportados en titanía. En este trabajo se presentan los primeros resultados obtenidos para la conversión a alcohol cetílico.

2. Experimental

2.1. Síntesis de catalizadores

Se prepararon catalizadores soportados Ru/TiO₂, Cu/ TiO₂, y Ru-Cu/TiO₂ por el método de impregnación húmeda [2] a partir de los siguientes reactivos de partida: cloruro de rutenio (RuCl₃.H₂O), nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂.3H₂O), titania (TiO₂) y etanol absoluto (todos procedentes de Merck). Previamente, 0,99 g del soporte se tamizó hasta 150 µm y se calcinó a 400°C en una mufla por 5h. La composición de los catalizadores y las cargas metálicas se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Composición de los catalizadores preparados a base de Ru-Cu soportados en titania.

| Catalizador | Ru/(Cu+Ru) | Cu/(Cu+Ru) | Carga* |
|---------------------------------|------------|------------|--------|
| Ru/TiO ₂ | 1 | - | 1,2 |
| Cu/TiO ₂ | 0 | 1 | 1,1 |
| Ru(9,4)Cu(1)/TiO ₂ | 0,94 | 0,06 | 1 |
| Ru(2)Cu(8)/TiO ₂ | 0,2 | 0,8 | 1,20 |
| Ru(7,6)Cu(2,4)/TiO ₂ | 0,76 | 0,24 | 4,49 |
| Ru(4,4)Cu(5,6)/TiO ₂ | 0,44 | 0,56 | 3,66 |
| Ru(1)Cu(1)/TiO ₂ | 0,5 | 0,5 | 2 |
| Ru(2)Cu(1)/TiO ₂ | 0,67 | 0,33 | 3 |
| Ru(1)Cu(2)/TiO ₂ | 0,33 | 0,67 | 3 |
| Ru(3)Cu(1)/TiO ₂ | 0,75 | 0,25 | 4 |
| Ru(1)Cu(3)/TiO ₂ | 0,25 | 0,75 | 4 |

*Calculado respecto al peso del soporte

Para cada preparación se utilizaron distintas cantidades de RuCl₃.H₂O, Cu(NO₃)₂3H₂O en composición correspondiente a la muestra, adicionalmente, se añadió 0,99 g de TiO₂, y etanol hasta cubrir la mezcla y se introduce al rotavapor a 60 °C hasta sequedad. Luego la muestra se secó a 120 °C por 15h y se calcinó a 400 °C por 5h para eliminar los componentes volátiles. Finalmente, el catalizador se redujo utilizando una mezcla de en 10% H₂ con N₂ como diluyente a 500°C por 2h. La muestra resultante se almacenó en viales con He antes de su uso.

2.2. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores fueron caracterizados por las siguientes técnicas instrumentales:

Difracción de rayos X: Para la determinación de las fases cristalinas se usó un equipo RIGAKU, modelo Miniflex con tubo de cobre y filtro de níquel.

Sorción de N₂ (método BET): Para la medición de

la superficie específica se usó un equipo Micromeritics GEMINI-VII 2390t. Se utilizó N₂ como gas de análisis (99%, Praxair) a 77K.

Análisis termogravimétrico (TGA): Para estudiar las condiciones de calcinación de los catalizadores se realizó el análisis termogravimétrico en un equipo Perkin Elmer modelo STA6000. Para cada ensayo se utilizó 10 mg de catalizador; la descomposición térmica se realizó desde 35°C hasta 800 °C, con rampa de calentamiento de 10°C/min, con un flujo de nitrógeno de 20 mL/min.

La reducción a temperatura programada (TPR-H₂) se utilizó para la determinación de las especies reducibles, mediante un equipo Micromeritics ChemiSoft TPx 2720 con detector TCD. El análisis TPR se realizó con un flujo de 10% H₂ en N₂ con un calentamiento desde 25 a 700°C utilizando una rampa de 10°C/min.

2.3. Actividad de los catalizadores

La reacción de reducción catalítica se realizó en un reactor batch de acero inoxidable (Figura 1) en el cual se colocó un recipiente de vidrio de 200 mL conteniendo 20 mL del destilado de metil ester de los ácidos grasos de palma, enriquecido en palmitato de metilo (70%) y 0,2g de catalizador, previamente reducido. En el reactor se instalaron conexiones para los gases nitrógeno (para purgar el aire) e hidrógeno (usado como agente reductor). El reactor fue diseñado para trabajar hasta 1000 psi y 400°C (limitado por el empaque). Las condiciones de reacción fueron entre 300-500 psi, y con una temperatura entre 270-300 °C, en condiciones suaves. La agitación se realizó aproximadamente 200 rpm y el tiempo de reacción fue de 4h.



Figura 1. Sistema de reacción usado en la hidrogenación de palmitato de metilo, a) reactor batch, b) válvulas de presión de ingreso de H₂, c) controlador de temperatura, d) chaqueta de calentamiento, e) conexiones eléctricas.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

Los catalizadores presentaron la formación de isothermas tipo IV que corresponde a superficies micro-mesoporosas con preponderancia a una estructura mesoporosa (Figura 2). La histéresis observada en los catalizadores es del tipo H1 que corresponde a poros cilíndricos. El intervalo de superficie de los sólidos está entre 8.5 y 10.9 m² g⁻¹. La superficie específica encontrada en la titania (7.8 m² g⁻¹) es consistente con el área obtenida en diferentes estudios [9], mientras que los catalizadores monometálicos soportados Ru/TiO₂ y Cu/TiO₂ tiene una superficie específica de 8,5 y 10,3m² g⁻¹, respectivamente, de mayor magnitud que la del soporte inicial posiblemente asociado a una mayor dispersión de la fase metálica. El área superficial de Ru/TiO₂ es de 8,5m²/g y la introducción del Cu permitió mejorar más la dispersión, aumentando la superficie y duplicando la del soporte, como en el caso del Ru(9,4)-Cu(1)/TiO₂, con 18,3 m²/g de superficie específica (Tabla 2).

Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores Ru-Cu soportados en titania.

| Muestra | V _p (cm ³ /g) | d(nm) | S _{BET} (m ² /g) |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------|--------------------------------------|
| TiO ₂ | 0,009 | 6,9 | 7.8 |
| Ru/TiO ₂ | 0,010 | 7.7 | 8.5 |
| Cu/TiO ₂ | 0.011 | 7.2 | 10.3 |
| Ru(9,4)Cu(1)/TiO ₂ | 0,012 | 8,5 | 18,3 |
| Ru(2)-Cu(8)/TiO ₂ | 0,010 | 7.3 | 8.7 |
| Ru(2)-Cu(1)/TiO ₂ | 0,022 | 7.2 | 10,9 |
| Ru(1)-Cu(2)/TiO ₂ | 0,014 | 6,8 | 10,8 |

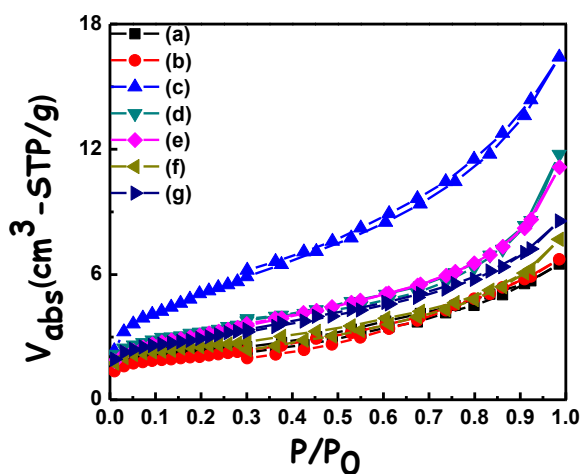


Figura 2. Isothermas de sorción de N₂ de (g) TiO₂, (f) Ru(1)-Cu(2)/TiO₂, (e) Ru(2)-Cu(1)/TiO₂, (d) Ru(2)-Cu(8)/TiO₂, (c) Ru(9,4)-Cu1/TiO₂, (b) Ru/TiO₂, (a) Cu/TiO₂.

En la figura 3 muestra el análisis termogravimétrico tanto del soporte (a) como de los catalizadores mixtos (b y c). En el soporte se presenta solo una etapa de descomposición en el rango de temperatura de 188 a 900°C con una pérdida de masa de 5.79%, lo que permite inferir una alta estabilidad térmica del soporte a diferencia de los catalizadores mixtos sin calcinar (b y c), los cuales presentan 3 etapas de descomposición no definidas. La primera etapa en el rango de 0 a 115 °C se atribuyó a la desorción del agua con una pérdida de masa de aproximadamente 0.5% en ambos catalizadores mixtos [10], la segunda etapa en el rango de 115 °C a 360 °C para (c) con una pérdida de masa de 0.95% , mientras para (b) dicha pérdida ocurre entre 335°C a 550°C, con una pérdida de masa de 0.72%, un valor similar, atribuido probablemente a la formación de los óxidos de Cu. La tercera etapa con una pérdida de masa de 0.91% en el rango de 360°C a 900°C se puede atribuir a la formación de los óxidos de Ru [11].

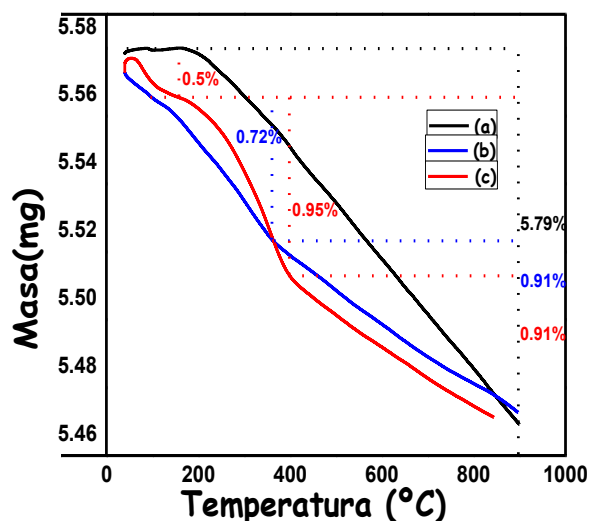


Figura 3. Resultados comparativos de TGA de los catalizadores (a) TiO₂, (b) Ru(2)-Cu(1)/TiO₂, (c) Ru(1)-Cu(2)/TiO₂.

Mediante el análisis XRD se verificó la estructura cristalina de la titania, observándose que los picos característicos de la fase mayoritaria de anatasa y una pequeña porción de la fase rutilo (no mostrado). Para los catalizadores con carga metálica mayor al 3% se observó la presencia de picos correspondientes al CuO y con menor porcentaje se observó solo picos de la titania, sugiriendo que las especies están altamente dispersas (no mostrado).

La reducción en hidrógeno es un paso previo e importante para activar catalizadores antes de su uso. Los perfiles TPR-H₂ de los catalizadores se

presentan en la figura 4, tanto de las muestras soportadas monometálicas (a y f) como de las bimetalicas (b, c, d y e), todas ellas calcinadas. Para el catalizador Cu/TiO₂ (a) el perfil TPR muestra un pico intenso de reducción a 185°C con un hombro a 200°C aproximadamente, que probablemente se deba el primer pico a la reducción del Cu²⁺ a Cu⁰ y el segundo a la reducción de partículas grandes de CuO [13]. Para el catalizador Ru/TiO₂ (f) el TPR presenta 2 picos, uno con alta intensidad a 140°C y el otro bastante ancho a 240 °C, que se pueden atribuir a la reducción del cloruro de Ru (Ru³⁺ →Ru⁰) y del (Ru⁴⁺ →Ru⁰) sobre la superficie del TiO₂, respectivamente [14]. Al introducir una pequeña cantidad de Ru al óxido de Cu soportado (b) hay un corrimiento del pico mayoritario mientras que la otra señal es menos perceptible (formación de un hombro), probablemente por la disminución de las partículas de CuO por la presencia del Ru. El ulterior aumento del Ru hace que inicialmente se facilite la reducción del CuO (c) para luego disminuir el grado de reducibilidad del sistema Ru-Cu por efecto de las interacciones metal soporte, que se manifiesta con la formación de un solo pico intenso a 195°C en la muestra Ru(9,4)-Cu(1)/TiO₂ (e). El TPR confirma la presencia de CuO en los catalizadores ricos en Cu.

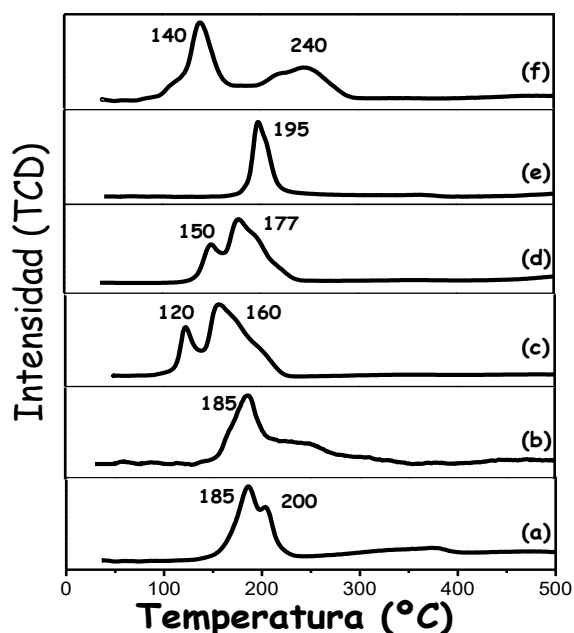


Figura 4. Perfiles TPR de los catalizadores Ru-Cu/TiO₂ (a) Cu/TiO₂, (b) Ru(2)-Cu(8)/TiO₂, (c) Ru(1)-Cu(2)/TiO₂, (d) Ru(3)-Cu(1)/TiO₂, (e) Ru(9,4)-Cu(1)/TiO₂, (f) Ru/TiO₂.

Mediante la espectroscopía FTIR de los catalizadores se pudo verificar el seguimiento del enlace Ti-O en el rango de 4000 hasta 250cm⁻¹

como se muestra en la figura 5. En todos los catalizadores se observa [en el rango de 510 cm⁻¹ -900 cm⁻¹] la presencia de la banda característica de vibración de Ti-O-Ti en la muestra de TiO₂[15]. La banda ancha a 3400 cm⁻¹ característica del estiramiento O-H del agua es pequeña, lo que evidencia que los catalizadores están bien secos y su presencia se debe al agua residual adsorbida físicamente. En los catalizadores ricos en Ru (d y e), aparece una nueva banda a 2340 cm⁻¹, que podría corresponder a vibraciones de la red cristalina que implican los cationes de la capa superficial (Cu⁺¹, Cu⁺² y Ru⁺² y Ru⁺⁴) [15]. Sin embargo, es necesario realizar ensayos de espectroscopía Laser Raman para confirmar este postulado.

3.2 Actividad catalítica

Se determinó que la hidrogenación catalítica del palmitato de metilo (PM) a alcohol cetílico (AC) sobre catalizadores Ru-Cu soportados en titanía es un proceso muy poco activo, como se observa en los resultados expuestos en la Tabla 3, donde se presenta – la conversión de metil palmitato a alcohol cetílico de los catalizadores preparados. La conversión se calculó como la proporción de alcohol cetílico (AC) formado respecto a la cantidad de metil palmitato (PM) inicial, expresado en porcentaje. Las cantidades presentes en el producto de reacción se determinaron por cromatografía de gases (GC) aplicando el estándar externo. El catalizador con una relación Ru/Cu de 1:3 reportó una conversión a alcohol cetílico de 0,195% como se muestra en la tabla 3 (en base al contenido en el producto de reacción de 1,57 % de alcohol). La baja conversión alcohol cetílico en la hidrogenación de PM sobre los catalizadores Ru-Cu/TiO₂ probablemente se deba a que el material inicial es una mezcla de metil ésteres que también son reducibles y compiten con el PM, los cromatogramas muestran algunos picos atribuibles a otros productos que no han sido identificados aun, los cuales posiblemente sean productos de reducción de otros metilesteres presentes en la reacción.

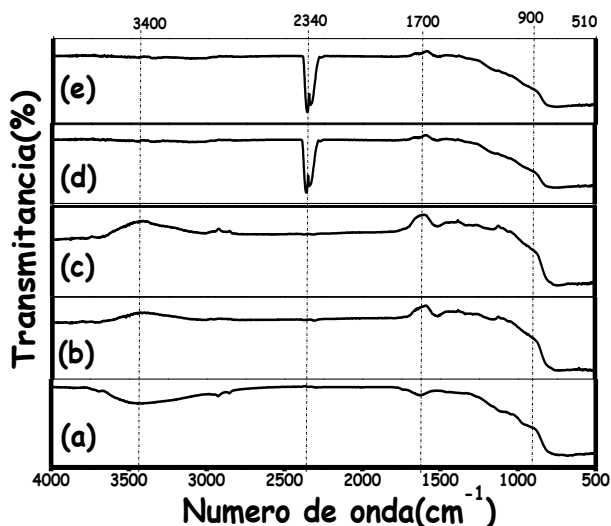


Figura 5. FTIR de los catalizadores Ru-Cu/TiO₂ (a)Cu/TiO₂, (b)TiO₂, (c)Ru/TiO₂, (d)Ru(9,4)-Cu(1)/TiO₂, (e)Ru(2)-Cu(8)/TiO₂.

Tabla 3. Conversión de los catalizadores de Ru-Cu (x:y)/TiO₂ en la hidrogenación catalítica de metil palmitato.

| Catalizador Ru : Cu | Carga metálica (%)* | Alcohol Cetílico |
|--------------------------------|---------------------------|------------------|
| | | Conv. (%) |
| Cu/TiO ₂ | 1,1 | ND |
| Ru(1)Cu(1)/TiO ₂ | 2 | ND |
| Ru(2)Cu(1)/TiO ₂ | 3 | ND |
| Ru(1)Cu(2)/TiO ₂ | 3 | ND |
| Ru(9,4)- | 1 | 0,195 |
| Ru(2)-Cu(8)/TiO ₂ , | 1,2 | 0,0005 |
| Ru(3)-Cu(1)/TiO ₂ , | 4 | ND |
| Ru/TiO ₂ . | 1,2 | ND |

*calculada respecto al soporte.

Condiciones de reacción: masa de catalizador = 0,2g, volumen de PM = 20 mL, temperatura= 270-300°C, presión = 400-500 PSI de H₂, tiempo de reacción = 4 h, agitación= 200 rpm.

AC: alcohol cetílico, ND no detectable.

Según la Tabla 3, la mayor conversión de metil palmitato a alcohol cetílico resultó con el catalizador Ru(9,4)-Cu(1)/TiO₂, que corresponde a la muestra con mayor superficie específica y con propiedades reducibles selectivas a la hidrogenación del grupo carbonílico por interacciones metal-soporte, por lo que se favoreció la formación de alcohol cetílico.

Adicionalmente, la baja conversión del metil palmitato a alcohol cetílico podría ser atribuido a dos factores, primero la presión de trabajo que en antecedentes aplicaron 700 PSI [4] (en este trabajo fue de 500 PSI), y segundo que en los tests catalíticos no se utilizó solvente, lo cual podría

mejorar la dispersión del catalizador en la mezcla de reacción.

4. Conclusiones

1.- Se han preparado catalizadores basados en Ru-Cu soportados sobre titania por impregnación. El análisis textural mostró la formación de sólidos mesoporosos formado fases dispersas en la superficie del soporte. La introducción del Cu al Ru permitió mejorar las condiciones de reducibilidad del grupo carbonilo por efectos de interacción metal-soporte.

2.- Se ha obtenido un porcentaje de conversión de 0,195% que es un valor bajo, que probablemente se deba a efectos de presión e interferentes del sustrato.

3.- Los resultados presentados son los primeros obtenidos en la evaluación de los catalizadores basados en Ru-Cu soportados en titania para la reacción de hidrogenación catalítica del palmitato de metilo.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a: FONDECYT - Programa de Doctorado en Química (Proyecto N°237) y CienciActiva-FONDECYT (proyecto n°219) por el financiamiento de esta investigación.

6. Referencias

- [1].M. R. Sad, V.A. Mazzieri, C.R. Vera y C.L. Pieck. *Perspectivas actuales, catalizadores y mecanismos de reacción. Avances en Química* 12(2) (2007) 17.
- [2].M. J. Mendes, O.A.A. Santos, E. Jordão, A.M. Silva. *Applied Catalysis A*. 217 (2001) 253.
- [3].Thomas Wallek, Jürgen Rarey, Jürgen O. Metzger, Jürgen Gmehling. *Engineering Chemical Research*, (2013), 16966.
- [4].J. Fontana, C. Vignado, E. Jordão, W.A. Carvalho. *Chemical Engineering Journal* 165 (2010) 336.
- [5].Sabrina M. dos Santos, Adriana M. Silva, Elizabete Jordão, Marco A. Fraga. *Catalysis Today* 250 (2005) 107.
- [6].D.A. Echeverri, L.A. Rios, J.M. Marin. *Información Tecnológica*. 21 (2010), 77.
- [7].F. Mizukami, Shu ichi Niwa, S. Ohkawa, A. Katayama. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 78, 1993, 337.

- [8].A. S. Piskun, J. Ftouni Z.Tang, B. M. Weckhuysen, P.C.A.Bruijnincx, H. J. Heeres. *Applied Catalysis A*.549, 2018, 197.
- [9].S.Dehestaniathar, M.Khajelakzay, M.Ramezani Farani, H. Ijadpanah-Saravi. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,000, 2015, 1.
- [10].Bin Hu, Gang Wang, Wei You, Wei Huang, Xiao-Zeng You. *Dyes and Pigments*. 91 (2011), 105.
- [11].M.J. Holgado, V. Rives, M.S. San Román. *Applied CatalysisA*. 214 (2001), 219.
- [12].T. Komaya, A.T. Bell, Z. Weng-Sieh, R. Gronsky, F. Engelke, T.S. King, M. Pruski. *Journal of Catalysis*, 150 (1994), 400.
- [13].M. Kikugawa, K. Yamazaki, H. Shinjoh, *Applied Catalysis A* 547 (2017), 199.
- [14].M.Yadav, D.K.Mishra, J.S.Hwang, *Applied Catalysis A*,110 (2012), 425.
- [15].B. Rajamannan, S. Mugundan, G. Viruthagiri, P. Praveen, N. Shanmugam, *Spectrochim. ActaPart A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 118 (2014), 651.

NIQUEL SOPORTADO SOBRE OXIDOS MIXTOS TiO₂-Al₂O₃-ZrO₂ PARA EL REFORMADO DE BIOGAS A TEMPERATURA MODERADA

Armando Izquierdo-Colorado^a, Adib Silahua^b, Gilberto Torres-Torres^b, Patrick Da Costa^a, Maria Elena Galvez^a

^a Sorbonne Université, CNRS, UMR 7190, Institut Jean le Rond d'Alembert, F-75005 Paris, Francia.

^b Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, DACB, Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICATAT), Laboratorio de Nanoestructuras Catalíticas, Km.1 carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez AP. 24, 86690, México.

*E-mail: armando.izquierdo_colorado@upmc.fr

Resumen

El biogás, que consiste principalmente en una mezcla de CO₂ and CH₄ es una atractiva fuente renovable de carbón. Su explotación a través de procesos establecidos, tales como el reformado seco y la oxidación parcial resulta altamente prometedora. La combinación de ambos procesos resulta en la conversión del biogás en gas de síntesis (H₂/CO), que puede procesarse posteriormente para la obtención de carburantes líquidos completamente renovables. Recientes investigaciones han revelado que catalizadores basados en Níquel, soportado sobre diferentes materiales, muestran alta actividad en reacciones de reformado. Sin embargo, su aplicación para el reformado de biogás, en el que CH₄ se encuentra en exceso con respecto a CO₂, puede presentar problemas adicionales como la formación de carbono como consecuencia de la descomposición directa de dicho exceso de CH₄. En presencia de un catalizador adecuado, el reformado puede llevarse a cabo en presencia de una cierta cantidad de O₂, es decir en combinación con reacciones de oxidación parcial, e incluso total, de al menos una parte del metano restante. Por consiguiente, la presente investigación se desarrolló con el objetivo de sintetizar óxidos mixtos TiO₂-ZrO₂, TiO₂-Al₂O₃, y TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ usando el método sol-gel, sobre los cuales se depositó 15% w/w másico de Ni mediante el método de impregnación convencional. Los diferentes catalizadores se probaron en presencia de mezclas CH₄/CO₂/Ar = 2.5/1/6.5 y CH₄/CO₂/O₂/Ar = 2.5/1/0.5/6. Los resultados obtenidos revelan una influencia positiva influencia del aporte del oxígeno en el reformado, oxidando el metano remanente y alcanzando mayores conversiones de la mezcla simulada de biogás, siendo este efecto positivo aún más evidente sobre los catalizadores soportados sobre los óxidos mixtos que contienen Al₂O₃. La presencia de Al₂O₃ proporciona sitios ácidos que podrían contribuir a una mejor activación del metano en la superficie del soporte.

Palabras clave. Reformado seco, oxidación parcial, óxidos mixtos, níquel, biogás.

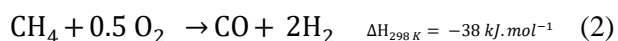
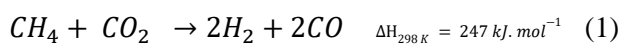
Abstract

Biogas, which consists mainly of a mixture of CO₂ and CH₄ is an attractive renewable carbon source. Its exploitation through well-known processes, such as dry reforming and partial oxidation is very promising. The combination of these reactions allows the conversion of biogas into syngas (H₂/CO), which can be subsequently processed to alternative and renewable liquid fuels. Recent studies revealed that nickel-based catalysts, supported on different materials, are highly active in reforming reactions. However, their application for the reforming biogas presents additional problems such as increased carbon deposition due to direct decomposition of excess methane present in biogas mixture, thus leading to faster catalyst deactivation. The combination of reforming with partial, or even total oxidation reaction, may allow the effective conversion of excess methane resulting in lower carbon deposition and increasing syngas yield. Therefore, the present research was developed with the aim of synthesizing mixed oxides TiO₂-ZrO₂, TiO₂-Al₂O₃, and TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ using a sol-gel method that were subsequently loaded with 15% w/w of Ni through conventional impregnation. The different catalysts were used in the reforming of gas mixtures with excess of methane, typical of a biogas CH₄/CO₂/Ar = 2.5/1/6.5, as well as, CH₄/CO₂/O₂/Ar = 2.5/1/0.5/6. The results obtain point to a highly positive influence of the presence of oxygen, which was more important when using the catalyst supported on the mixed oxide containing Al₂O₃. This can be assigned to an increased presence of acid sites that may enable methane activation on the support surface.

Keywords. Dry reforming, partial oxidation, mixed oxides, nickel, biogas.

1. Introducción

La inminente disminución de las reservas de combustibles fósiles, aunado a la constante gestión de regulaciones relacionadas al control de emisiones de gases de efecto invernadero y el calentamiento global [1-3] tales como, el más reciente acuerdo de París [4] une a las naciones en el mutuo desafío de combatir el cambio climático y los problemas entorno a este, proponiendo y desarrollando nuevas alternativas sostenibles. En este contexto, el biogás, siendo en una mezcla de CH₄ y CO₂ es una atractiva fuente renovable de carbón y su explotación a través de procesos tales como, el reformado seco (Ecuación 1) y la oxidación parcial (Ecuación 2) permiten su conversión en gas de síntesis (mezcla de H₂ y CO), que puede utilizarse posteriormente para la producción de combustibles líquidos alternativos y renovables. Recientes investigaciones han demostrado que los catalizadores de Níquel son altamente activos en reacciones de reformado [5]. Además de esto, los catalizadores en base Ni soportados sobre diferentes óxidos como Titania ha mostrado alta estabilidad, poseyendo además, área superficial alta, ofreciendo la posibilidad de introducir diversos tipos de especies promotoras en su estructura, como la Alúmina y/o la Zirconia [6-7]. Sin embargo, en presencia de exceso de metano, condiciones típicas en el biogás, una parte del metano puede reaccionar mediante descomposición directa, generando carbono (sólido) que acaba depositándose sobre la superficie del catalizador, causando su desactivación. Una opción es alimentar una cierta cantidad de O₂ junto con el biogás, con el objetivo de oxidar parcial (o incluso totalmente) una parte del exceso de metano. La cantidad de carbono (coque) formado será inferior mientras que el rendimiento a gas de síntesis aumentaría considerablemente.



2. Experimental

2.1 Síntesis de los catalizadores

Los catalizadores de Ni soportados en óxidos mixtos: TZN (TiO₂-ZrO₂ 50-50%), TAN (TiO₂-Al₂O₃ 50-50%) and TZAN (TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 33.3% c/u) fueron preparados usando el método sol-gel y cargados con 15 % w/w másico Ni mediante la técnica de impregnación, seguido, fueron calcinados a 550°C/4h bajo un flujo de aire, finalmente, previo a cada reacción los catalizadores fueron activados "in-situ" con un flujo de 5 % v/v H₂ en Ar a 800 °C durante una hora.

2.2 Caracterización físico-química

Diferentes técnicas de caracterización fueron utilizadas a cabo con la finalidad de estudiar y describir las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores sintetizados. Los atributos como: área específica, volumen, distribución y tamaño de poro, fueron calculados aplicando la convencional adsorción de N₂ usando un equipo Belsorp-mini II (BEL Japan). Los perfiles de reducción a temperatura programada TPR-H₂ se obtuvieron en un aparato BELCAT-M (BEL Japan) donde muestras calcinadas fueron inicialmente desgasificadas a 100°C/2h, posteriormente, reducidas con 5 % v/v H₂-Ar utilizando una rampa de 7.5 °C/min, desde 100 °C a 900 °C. Los análisis de desorción de amoniaco TPD-NH₃ se realizaron en las muestras calcinadas y reducidas para evaluar su acidez igualmente en un aparato BELCAT-M (BEL Japan), a presión atmosférica y usando He como gas de acarreo, un flujo de 50 mL/min de 5% v/v NH₃/He fue alimentado a 600°C mientras que la evolución de NH₃ fue medida por un detector de conductividad térmica TCD. La distribución de los agregados y de los cristalitas de Ni, así como su tamaño de partícula fue determinada con Microscopia Electrónica de transmisión en un microscopio JEM-2100Plus, esto bajo un voltaje de aceleración de 270kV. Las pruebas de desorción de CO₂ a temperatura programada TPD-CO₂ fueron hechas en el BELCAT-M, siendo evaluada la adsorción de una mezcla de 10% v/v CO₂-He que fue alimentada durante 1h a 500°C, la desorción del CO₂ adsorbido fue registrada por un detector TCD en un rango de 80° a 900°C. Finalmente, difractogramas de difracción de rayos X (DRX) fueron realizados en un rango de 2θ: 3-90° usando un difractómetro Empyrean-PANalytical, equipado con una fuente de radiación de Cu Kα (λ=0.15406 nm), permitiendo la identificación de las fases formadas en los catalizadores previos a su uso en las reacciones de reformado.

2.3 Evaluación de la actividad catalítica

En la experimentación fue empleado un reactor tubular de cuarzo de Ø = 8 mm. La actividad catalítica fue seguida desde una temperatura de 800 °C a 600 °C con intervalos isotérmicos de 30 min. Los catalizadores fueron inicialmente probados a condiciones de reformado seco donde fue alimentada una mezcla modelo de biogás con un ratio de CH₄/CO₂/Ar = 2.5/1/6.5 el cual fue usado para asumir una composición de biogás del 71.4% CH₄ y 28.6% CO₂. Posteriormente, fueron llevadas a cabo reacciones de oxidación alimentando una mezcla modelo de biogás con un ratio molar CH₄/CO₂/O₂/Ar = 2.5/1/0.5/6, en esta ocasión, fue asumiendo una composición de 62.5% CH₄, 25%

CO₂ y 12.5% O₂ del biogás. El flujo de gas total fue siempre igual a 100 cm³/min en la entrada del reactor, consecuentemente, la velocidad espacial fue GHSV=20,000 h⁻¹. Las pruebas catalíticas fueron realizadas a presión atmosférica. Los productos de las reacciones fueron analizadas en línea por un Micro-cromatógrafo Varian, las concentraciones resultantes fueron utilizadas en el cálculo del ratio H₂/CO y las conversiones para cada experiencia usando las Ecuaciones (3-6).

$$X_{\text{CH}_4} \% = \left[\frac{n_{\text{CH}_4^{\text{entrada}}} - n_{\text{CH}_4^{\text{salida}}}}{n_{\text{CH}_4^{\text{in}}}} \right] * 100 \quad (3)$$

$$X_{\text{CO}_2} \% = \left[\frac{n_{\text{CO}_2^{\text{entrada}}} - n_{\text{CO}_2^{\text{salida}}}}{n_{\text{CO}_2^{\text{in}}}} \right] * 100 \quad (4)$$

$$X_{\text{O}_2} \% = \left[\frac{n_{\text{O}_2^{\text{entrada}}} - n_{\text{O}_2^{\text{salida}}}}{n_{\text{O}_2^{\text{in}}}} \right] * 100 \quad (5)$$

$$\text{H}_2/\text{CO} = \left[\frac{n_{\text{H}_2^{\text{entrada}}}}{n_{\text{CO}^{\text{salida}}}} \right] \quad (6)$$

3. Resultados y discusiones

La Figura 1 muestra las conversiones de metano de la alimentación simulada típica de un biogás durante el uso de los catalizadores sintetizados. El esperado efecto positivo de la presencia de Alúmina en el óxido mixto TAN durante las conversiones de los componentes del biogás, alcanzando CH₄: 87,83% y CO₂: 91,01% a 800°C durante las condiciones de CH₄/CO₂/O₂/Ar = 2.5/1/0.5/6. En la Tabla 1, se resumen las caracterizaciones hechas, mostrando la variación en las diferentes propiedades como BET, basicidad y reductibilidad, como consecuencia de la inserción los dopantes Alúmina y Zirconia.

Tabla 1. Caracterización textural, TPR y CO₂-TPD

| Muestra | a _s BET m ² g ⁻¹ | Tamaño medio de poro nm | V _{BH} cm ³ g ⁻¹ | Basicidad total μmol/g | H ₂ consumo mol H ₂ /g |
|---------|---|----------------------------------|--|------------------------------|--|
| TZN | 99 | 5.6 | 0.14 | 20.3 | 0.11 |
| TAN | 261 | 9.4 | 0.60 | 88.9 | 0.13 |
| TZAN | 202 | 7.4 | 0.37 | 57.5 | 0.16 |

Los valores en la formación de carbono evidencian su disminución como resultado de la oxidación parcial, así como a su vez el aumento en la conversión de CH₄ y CO₂, Tabla 2.

Los catalizadores de Ni soportado en óxidos mixtos mostraron interesante actividad catalítica en la valoración de mezclas de biogás simuladas. Se observó que la descomposición directa del metano no se lleva a cabo de manera completa, por lo que, la presencia del O₂ en la alimentación favorece un proceso auto térmico, empleando el metano y dióxido de carbono restante, Ecuaciones (1) y (2), mejorando de esta manera las conversiones y decreciendo la formación de carbono, tal como se muestra en la Tabla 2.

Este efecto positivo es aún más remarcable en la presencia de alúmina como promotor, actividad antes reportada al usar Al como soporte. Los ratios H₂/CO del orden 1.4-1.6 fueron registrados a 800°C. Las más altas conversiones pueden ser observadas a temperaturas entre 700-800°C tal y como fue termodinámicamente predicho.

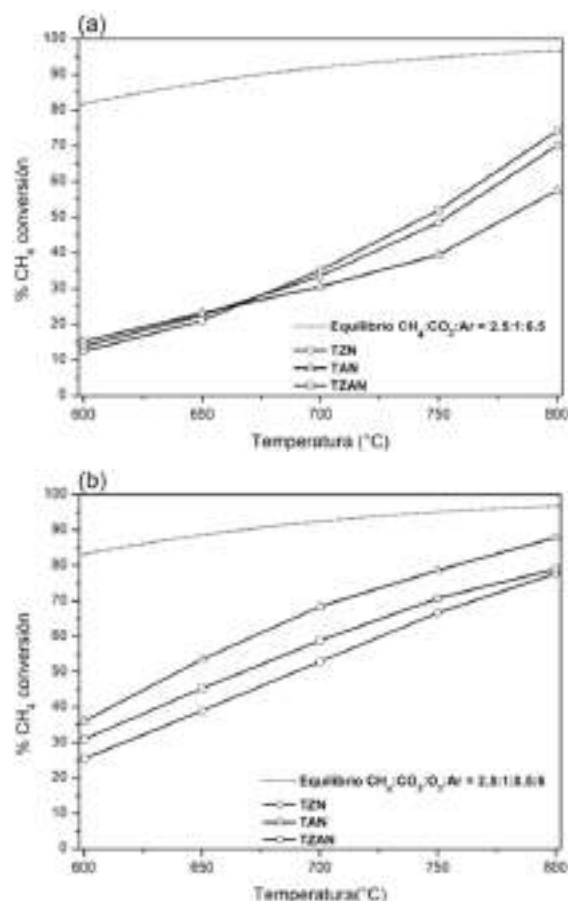


Figura 1. Conversiones de la mezcla molar CH₄/CO₂/Ar = 2.5/1/6.5 (a) y CH₄/CO₂/O₂/Ar = 2.5/1/0.5/6 (b) biogás usando los catalizadores de Ni soportados en óxidos mixtos en 600-800°C.

Tabla 2. Máximas conversiones de CH₄ y Formación de carbón en presencia de los diferentes catalizadores.

| Muestra | CH ₄ /CO ₂ /Ar = 2.5/1/6.5 | | CH ₄ /CO ₂ /O ₂ /Ar = 2.5/1/0.5/6 | |
|---------|---|-------|---|-------|
| | Conv%CH ₄ - mg C | | Conv%CH ₄ - mg C | |
| TZN | 70.01 | 15.36 | 77.71 | 10.92 |
| TAN | 57.58 | 12.43 | 87.83 | 10.57 |
| TZAN | 74.13 | 14.95 | 78.97 | 9.00 |

Los resultados de las desorciones de CO₂ y NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃, TPD-CO₂) corroboran las propiedades básicas y ácidas reportadas por la alúmina y la zirconia [8-10] las cuales fomentan la disociación e intercambio de las especies reactantes, alcanzando mayor concentración en los materiales dopados con Al. Ver Tabla 3.

Tabla 3. Resumen de la acidez, obtenidas por TPD-NH₃ para los diferentes catalizadores sintetizados

| Muestra | Acidez [mmol*g ⁻¹] Área relativa (%) | | | Acidez total [mmol*g ⁻¹]* |
|---------|---|------------|------------|--|
| | Débil (%) | Media (%) | Fuerte (%) | |
| TZN | 0,02(15.4) | 0,06(46.2) | 0,05(38.5) | 0,13 |
| TAN | 0,05(25.0) | 0,11(55.0) | 0,04(20.0) | 0,20 |
| TZAN | 0,02(12.5) | 0,05(31.2) | 0,09(56.3) | 0,16 |

* Interpolación de picos TPD-NH₃

4. Conclusiones

Con el objetivo principal de reformar una mezcla simulada de composición típica del biogás, para su conversión en gas de síntesis, se llevaron a cabo experimentos en presencia de catalizadores de 15%Ni soportados en óxidos mixtos. Fue encontrado que, la presencia de un exceso de metano en el gas reactante conlleva a importantes consecuencias en relación a la calidad del gas de síntesis obtenido (altos valores de las relaciones H₂/CO) así como, la formación de carbono sólido como producto. Las conversiones de metano y CO₂ fueron incrementadas considerablemente en presencia de oxígeno, es decir, en condiciones de reformado oxidativo. La evaluación de propiedades físico-químicas revelan la modificación de la basicidad, área superficial, acidez y reductibilidad de los catalizadores al variar los sistemas de óxidos que conforman el soporte. El sistema binario Titania-Alúmina fue el

mas eficiente puesto que contiene no sólo sitios básicos y alta área superficial, sino también sitios ácidos que promueven la activación del metano favoreciendo su oxidación y produciendo syngas. Si bien, los catalizadores aquí sintetizados revelan un alto rendimiento en la conversión de la muestra de biogás simulada, la formación de carbono sólido continúa encontrándose, por lo tanto, continua investigación debe realizarse a fin de conservar la selectividad y evitar formación de carbono, diseñando de esta forma, catalizadores aún más adecuados en el reformado de biogás y la producción de gas de síntesis.

5. Agradecimientos

Armando Izquierdo-Colorado agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología en México (CONACYT) por la beca 440028 otorgada para realizar sus estudios de doctorado en la Sorbonne Universités, UPMC, Institut Jean Le Rond d'Alembert.

6. Referencias

1. Sadhukhan J, Ng KS. *Ind Eng Chem Res* 2011;50:6794–808. doi:10.1021/ie102339r.
2. Kolbitsch P, Pfeifer C, Hofbauer H. 2008;87:701–6. doi:10.1016/j.fuel.2007.06.002.
3. Guo M, Song W, Buhain J. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;42:712–25. doi:10.1016/j.rser.2014.10.013.
4. UNFCCC. Paris Agreement 2017:1–16.
5. A. Lucrédio, J. Assaf, y E. Assaf. *Applied Catalysis A*. 400: 156–65 (2011)
6. M. C. Demicheli, E. N. Ponzi, O. A. Ferretti, and A. A. Yeramian. *Chem. Eng. J.*, vol. 46, no. 3, pp. 129–136, 1991.
7. M. Sharifi, M. Haghighi, F. Rahmani, and S. Karimipour
8. M. Sharifi, M. Haghighi, F. Rahmani, and S. Karimipour *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 21, pp. 993–1004, 2014.
9. A. Azzouz, D. Nistor, D. Miron, A. V Ursu, T. Sajin, F. Monette, P. Niquette, and R. Hausler. vol. 449, pp. 27–34, 2006.
10. J. Xiao, D. Mao, X. Guo, and J. Yu. vol. 338, pp. 146–153, 2015.

SÍNTESE DE ÓXIDOS MISTOS Mo-V MEDIADA POR SURFACTANTE APLICADOS NA CONVERSÃO DE GLICEROL EM ÁCIDO ACRÍLICO EM UMA ÚNICA ETAPA.

Letícia F. Rasteiro, Luiz H. Vieira, Celso V. Santilli, Leandro Martins*

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química / Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho" (UNESP), Araraquara, Brasil

*E-mail: leandro@iq.unesp.br

Resumo

Foram investigadas as propriedades catalíticas dos óxidos mistos Mo-V sintetizados hidrotermicamente na presença de surfactantes iônicos (SDS e CTAB) na desidratação oxidativa do glicerol em fase gasosa. A presença de surfactantes promoveu uma mudança na morfologia da fase MoV_2O_8 , direcionando para a formação de cristais em forma de bastões, o que ocasionou em um aumento na macroporosidade dos materiais gerado por espaços entre cristais, quando comparado a amostra de referência. A morfologia semelhante a um bastão favoreceu o acesso aos sítios ativos e a fase MoV_2O_8 se manteve estável durante a reação, evitando a migração de vanádio da fase cristalina até a fase amorfa, como observado na amostra de referência, favorecendo a dinâmica de redução/reoxidação do vanádio e, conseqüentemente, contribuindo para um aumento na produtividade e na estabilidade dos catalisadores. Tanto SDS-0,10 como CTAB-0,10 apresentaram maior produtividade de ácido acrílico em comparação com a referência e boa estabilidade, sem formação de coque e diminuição considerável na produção de CO_x após 6 h de reação. O SDS-0,10 apresentou os melhores resultados catalíticos com 100% de conversão, 56% de seletividade de ácido acrílico e 36% de seletividade para CO_x .

Palavras chave: Desidratação oxidativa, glicerol, ácido acrílico, material poroso, síntese hidrotérmica.

Abstract

The catalytic properties of Mo-V mixed oxides hydrothermally synthesized in the presence of SDS and CTAB ionic surfactants were investigated in the gas-phase oxidative dehydration of glycerol. The presence of surfactants promoted a change in morphology of MoV_2O_8 phase, directing to formation of rod-shaped crystals, and, consequently, an increase in macroporosity of materials, generated by inter crystalline spaces, when compared to a reference sample. Rod-like morphology favored the access to active sites and stabilized MoV_2O_8 phase during reaction, avoiding migration of vanadium from crystalline to amorphous phase, like observed in the reference sample, favoring the dynamic of reduction/reoxidation of vanadium and, consequently contributing to an increase in productivity (efficiency?) and stability of catalysts. Both SDS-0.10 and CTAB-0.10 presented higher productivity of acrylic acid compared to reference and good stability, with no coke formation and considerable decrease in CO_x evolution during 6 h of reaction. SDS-0.10 presented the best catalytic results with 100 % of conversion, 56 % of acrylic acid selectivity and 36 % of CO_x selectivity.

Keywords: Glycerol, oxydehydration, acrylic acid, porous material, hydrothermal synthesis.

1. Introdução

Devido ao aumento da produção de biodiesel e consequentemente do glicerol coproduzido, a busca de novos usos para o glicerol torna-se indispensável[1]. Muitos estudos já relatados demonstram várias maneiras de valorização do glicerol na produção de diferentes produtos, utilizando processos como desidratação [2], desidratação oxidativa [3,4], acetalização [5], dentre outros. Um produto de alto valor agregado que pode ser obtido a partir de desidratação oxidativa de glicerol e que atraiu atenção por causa do aumento da demanda do mercado é o ácido acrílico [6]. Hoje em dia, o ácido acrílico é produzido industrialmente a partir da oxidação do propileno, uma rota não renovável, uma vez que o propileno é derivado do petróleo [7]. Nos últimos anos, vários estudos demonstraram a viabilidade da conversão catalítica de glicerol em ácido acrílico por meio de uma reação em duas etapas descrita no Figura 1.

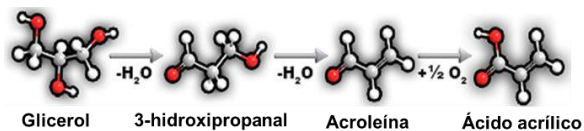


Figura 1. Desidratação oxidativa do glicerol.

Na primeira fase, o glicerol é desidratado a 3-hidroxiopropanal em sítios ácidos, seguido por subsequente desidratação e formação de acroleína. Na segunda etapa, a oxidação da acroleína ao ácido acrílico ocorre nos sítios redox metal-oxigênio [8]. Portanto, para a síntese seletiva de ácido acrílico a partir de glicerol, os catalisadores precisam possuir sítios ácidos e oxidantes [6]. Esta via de valorização de glicerol pode ser realizada com um ou dois catalisadores, mas o uso de um catalisador com propriedades bifuncionais está recebendo mais atenção devido a várias vantagens [9]. Os óxidos mistos à base de molibdênio e vanádio, MoxVyOz , são catalisadores proeminentes para realizar a conversão em duas etapas de glicerol devido à acidez moderada e ao potencial oxidativo bem conhecido do vanádio, realizado pelo mecanismo de Mars-van-Krevelen [10,11]. No entanto, as principais desvantagens desses catalisadores são a área e porosidade específica muito baixas [10,12,13].

Os materiais porosos têm sido amplamente estudados na literatura como catalisadores e suportes de catalisadores[14]. O uso de surfactantes na síntese de catalisadores é um método para criar estruturas porosas no material ou para alterar as características da superfície[15]. Como mencionado, MoxVyOz geralmente tem baixa área específica, o que frequentemente é uma

limitação na catálise. Portanto, a adição de surfactantes na síntese de MoxVyOz pode trazer novas características para este catalisador, ainda não estudado.

Em um trabalho anterior, estudamos o efeito das atmosferas de síntese e calcinação na formação de diferentes fases cristalinas de óxidos mistos Mo-V e seu desempenho na desidratação oxidativa do glicerol em ácido acrílico [3]. Obtivemos ótimos resultados em termos de conversão e seletividade de ácido acrílico. Aqui, exploramos as propriedades de textura e catalítica do catalisador MoxVyOz com o maior desempenho catalítico do trabalho anterior citado, porém agora modificado pela adição de tensoativos iônicos na sua síntese hidrotérmica.

2. Experimental

2.1. Preparação dos catalisadores

A síntese dos óxidos mistos foi realizada com base em um método hidrotérmico descrito em um trabalho anterior [3]. Primeiro, o paramolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e o sulfato de vanadila (VOSO_4) foram dissolvidos em água destilada separadamente, misturados e deixados sob agitação durante 10 min a 25 °C, resultando em uma solução com pH 2,8 e uma razão molar $\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{V})$ de 0,60 [3,10]. A proporção molar dos reagentes foi de 1 VOSO_4 : 0,2:(NH_4) $_6$ $\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$:300 H_2O . Depois, foi adicionado o surfactante (SDS ou CTAB) à solução, sendo mantido sob agitação durante 40 minutos adicionais a 25 °C. A razão molar surfactante/($\text{Mo}+\text{V}$) foi de 0,10. A solução foi adicionada em um reator e pressurizado com O_2 até 6 bar. O reator foi colocado em um banho de glicerol aquecido a 160 °C e mantido durante 48 h em condições estáticas. O precipitado foi separado por centrifugação e seco a 60 °C durante 12 h. Os materiais resultantes foram tratados termicamente em atmosfera oxidante a 500 °C durante 2 h. A amostra sintetizada na ausência de surfactante foi denominada referência. As amostras sintetizadas na presença de dodecilsulfato de sódio (SDS) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foram denominadas SDS-0,10 e CTAB-0,10, respectivamente.

2.2. Caracterizações

Os materiais foram caracterizados através de diversas técnicas como a análise química, difração de raios-X antes e após a reação catalítica, onde também foram refinadas e quantificadas pelo método de Rietveld usando o software TOPAS® 4.2. A área específica BET das amostras foi determinada por medições de fisissorção de

nitrogênio, a densidade das amostras foi avaliada por pictometria de hélio para depois avaliar a porosidade total das amostras. A porosimetria de mercúrio foi utilizada para avaliar as características de textura dos materiais nas faixas de macro e mesoporos. O tamanho da partícula e a morfologia dos catalisadores foram observados por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram realizadas também medidas de termogravimetria (TGA) dos catalisadores após a reação, medidas de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃) para avaliar a acidez dos mesmos e medidas de XPS para analisar a distribuição das espécies de vanádio, molibdênio e oxigênio na superfície dos catalisadores.

2.3. Reação catalítica

A reação catalítica foi conduzida em fase gasosa a 320 °C, sob pressão atmosférica, utilizando um reator de leito fixo e 200 mg do catalisador. O reator foi aquecido à temperatura da reação sob um fluxo de 30 mL/min de O₂ e mantido a esta temperatura durante 15 min antes de iniciar a reação. Uma solução contendo 10% em peso de glicerol (Sigma-Aldrich, 99%) em água foi alimentada ao reator a uma taxa de 0,05 mL/min. A composição de gás foi glicerol/oxigênio/água = 2/28/70 (% mol). Os produtos que saíram do reator foram condensados em um separador gás-líquido mantido a 1 °C e as alíquotas foram retiradas a cada 1 h. Os produtos foram quantificados usando um cromatógrafo de gás (Shimadzu GC-2014) equipado com uma coluna capilar (RTX-1, 30 m, 0,32 mm, 1 µm) e um detector de ionização de chama. Como parte dos produtos foi convertida em CO e CO₂ e o detector FID não conseguiu detectá-los, o CO_x produzido foi determinado pelo balanço de massa com os produtos liquefeitos.

3. Resultados e discussão

Os padrões de difração (Fig. 2) mostram que, apesar da utilização dos surfactantes na síntese, as fases cristalinas formadas são essencialmente as mesmas, sendo elas Mo_{0,65}V_{0,35}O₁₄, MoV₂O₈ e MoO₃. Os resultados obtidos sugerem que o vanádio na fase cristalina foi incorporado nas estruturas de óxido misto, uma vez que nenhum pico referente a V₂O₅ cristalino foi identificado. Na Tabela 1 vê-se que o uso de ambos os surfactantes aumentou a porosidade e o volume de poros, evidenciados pelas medidas de picnometria de He e porosimetria de Hg (Figura 3A), mas não foi observada nenhuma alteração na área BET dos catalisadores, sugerindo que a presença de surfactantes na síntese influencia a porosidade em escala de macroporo, mas não gerando mesoporosidade nos materiais. O catalisador SDS-

0,10 teve a o maior aumento na porosidade, de 69,3% na amostra de referência para 82,7%.

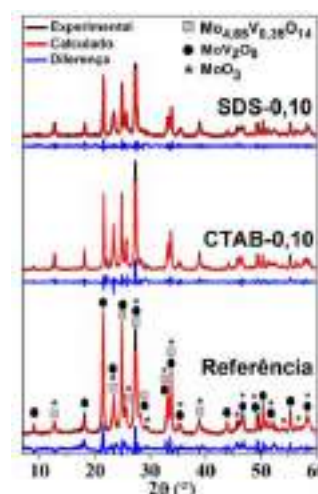


Figura 2. DRX com refinamento Rietveld das amostras SDS-0,10, CTAB-0,10 e Referência.

Diferenças também podem ser observadas quando analisadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) na Figura 3B. O uso de ambos os surfactantes modificou drasticamente a morfologia dos materiais durante a síntese em comparação com a amostra de referência, levando à formação de bastões empilhados aleatoriamente. Esses bastões já foram identificados na literatura e relacionados com a fase MoV₂O₈ [24,25].

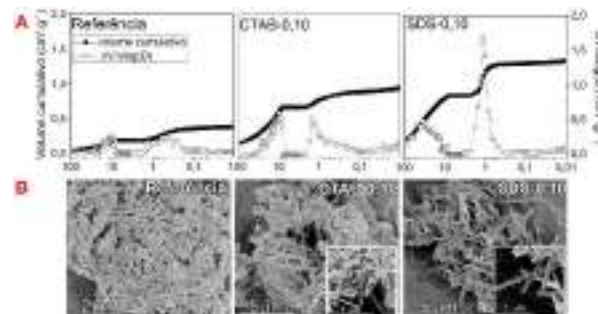
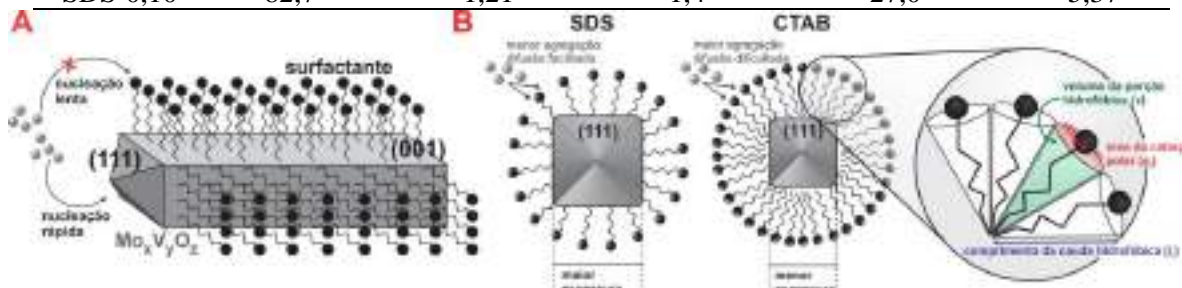


Figura 3. (A) Porosimetria de Hg e (B) MEV dos catalisadores.

Considerando a síntese de materiais mediada por surfactante, o tipo e a forma dos cristais obtidos são diretamente dependentes do tipo e concentração de surfactante presente na solução da síntese hidrotérmica [16]. Neste trabalho, a concentração de surfactante foi maior do que a concentração crítica de micela (CCM) [17,18] em ambos os casos, o que levou à formação de morfologia de bastões nos cristais, como já foi relatado na literatura para a síntese de outros materiais na presença de surfactantes iônicos [19]. A presença das micelas em forma de haste limita a nucleação do cristal em planos cristalinos laterais, o que favorece um crescimento preferencial na direção normal à superfície livre de surfactante (Figura 4A) [20].

Tabela 1. Propriedades ácidas e texturais dos catalisadores.

| Amostra | Porosidade (%) ^a | Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹) ^b | Área BET (m ² .g ⁻¹) | NH ₃ fisissorvido (μmol.g ⁻¹) ^c | Intensidade de DRX (I ₀₀₁ /I ₁₁₁) ^d |
|------------|-----------------------------|---|---|---|---|
| Referência | 69,3 | 0,22 | 11,4 | 38,9 | 3,51 |
| CTAB-0,10 | 77,9 | 0,51 | 5,9 | 33,9 | 5,65 |
| SDS-0,10 | 82,7 | 1,21 | 1,4 | 27,0 | 5,37 |

**Figura 4.** (A) Representação do surfactante adsorvido preferencialmente nos planos laterais do cristal e (B) organização das micelas de CTAB e SDS em torno dos cristallitos.

Analisando cuidadosamente as contribuições de cada fase nos padrões de difração, observou-se uma relação entre a intensidade do pico referente aos planos cristalinos (001) e (111) da fase MoV₂O₈ e a formação dos bastões. O catalisador CTAB-0,10, que apresentou a relação I(001)/I(111) mais alta, tem os cristallitos com espessura menor (~ 90 nm), sugerindo uma nucleação rápida na direção da face (111) e um crescimento limitado na direção dos planos laterais, como o (001), devido à adsorção preferencial do surfactante nesses planos. A razão I(001)/I(111) diminuiu ligeiramente para o catalisador SDS-0,10, deixando os bastões com aproximadamente 150 nm de espessura. As diferenças na espessura do cristal na presença dos surfactantes estão provavelmente associadas às limitações na transferência da fase ativa Mo-V para os planos laterais devido à agregação diferente dos monômeros dos surfactantes para formar as micelas (Figura 4B). O número de agregação aumenta linearmente com o aumento da concentração de surfactante para o CTAB e SDS em água. A concentração de CTAB utilizada na síntese foi de cerca de 44 vezes a de sua CCM e é esperado um número de agregação acima de 80 para este composto. Por outro lado, a concentração do SDS foi de cerca de 6 vezes a de sua CCM e é esperado um número de agregação de aproximadamente 54. A presença de um elevado número de monômeros de micelas de CTAB é mais eficaz na prevenção da penetração de átomos de Mo-V nos lados da micela e, conseqüentemente, pelo crescimento perpendicular aos planos do lado do cristal, diminuindo a espessura dos bastões, quando comparado as micelas de SDS. O controle mais eficaz no crescimento de cristais de morfologia MoV₂O₈ causado pela presença de SDS

provavelmente é justificado pela maior interação deste surfactante com a superfície dos cristais de óxido mistos.

A especificação química feita por análise de XPS (Tabela 2) mostrou que o estado de oxidação do molibdênio permaneceu invariável nas amostras produzidas pela síntese mediada pelo surfactante em comparação com a referência, e que V⁺⁴ estava presente em baixa quantidade em todas as amostras. De acordo com a estequiometria das fases cristalinas Mo e V, em MoV₂O₈ vanádio carrega a valência +5. No entanto, no Mo_{4,65}V_{0,35}O₁₄, o vanádio tem uma valência mista, que pode ser o principal motivo para a detecção de V⁺⁴ nestas amostras. Mesmo apresentando uma valência mista de 4+ e 5+, a baixa concentração molar de átomos de vanádio na fase Mo_{4,65}V_{0,35}O₁₄ não é suficiente para justificar a presença de 13-15% de V⁺⁴ nas amostras, portanto, algum V⁺⁴ pode também estar presente na rede do óxido misto MoV₂O₈ porque, apesar do maior raio atômico do molibdênio do que o vanádio, a menor valência do vanádio (V⁺⁴) torna as distâncias de ligação metal-oxigênio próximas de ambos os elementos nas estruturas Mo_xV_yO_z, levando a sua redução parcial [10]. Finalmente, essas formas reduzidas de vanádio podem estar presentes em pequenas quantidades de fases amorfas, não detectáveis pela difração de raios-X, mas anteriormente relatadas na síntese de óxidos mistos à base de vanádio-molibdênio [3,10,21]. Outro fato importante observado é que os catalisadores sintetizados com surfactantes apresentaram maiores quantidades de ligações de O-Mo em comparação com a amostra de referência, o que pode ser associado com as maiores quantidades de fase cristalina de MoO₃ como mostrado na Fig. 5. A quantidade de ligações OH na superfície também mudou, como revelado

pela redução na acidez ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) (Tabelas 1 e 2). Esta observação provavelmente está relacionada à diminuição dos defeitos de superfície nos cristais formados na presença dos surfactantes.

Os catalisadores foram utilizados na reação de desidratação oxidativa do glicerol nas condições ótimas determinadas em nosso estudo anterior (Fig. 6) [3].

Tabela 2. Análise de XPS

| Catalisador | V e Mo (%) | | | Oxigênio (%) | | |
|-------------|-----------------|-----------------|------------------|--------------|------|------|
| | V ⁴⁺ | V ⁵⁺ | Mo ⁺⁶ | O-H | O-V | O-Mo |
| Referência | 15 | 85 | 100 | 10,0 | 32,4 | 57,6 |
| CTAB-0,10 | 13 | 87 | 100 | 5,0 | 30,8 | 64,2 |
| SDS-0,10 | 13 | 87 | 100 | 5,6 | 21,6 | 72,8 |

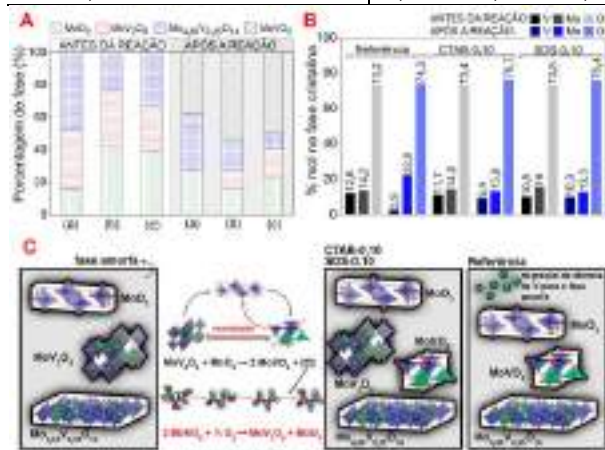


Figura 5. (A) Quantificação das fases cristalinas dos catalisadores antes e após a reação (a-Referência, b-CTAB-0,10 e c-SDS-0,10), (B) % em mol de V, Mo e O₂ presentes nos catalisadores antes e após a reação calculado pelo método de Rietveld e (C) representação esquemática das modificações na estrutura do catalisador durante a reação catalítica.

Os catalisadores preparados com surfactantes tiveram uma atividade superior à amostra de referência, confirmando a contribuição aditiva de surfactantes não só para a evolução da porosidade. Os catalisadores não apresentaram desativação após 6 h e por análise elementar de CNHS e termogravimetria (não mostrados) não foi observada a formação de coque. Tanto CTAB-0,10 como SDS-0,10 mostraram 100% de conversão de glicerol e apresentaram menor formação de COx

quando comparado ao catalisador de referência. O catalisador SDS-0,10 teve a melhor atividade em termos de alta seletividade de ácido acrílico e baixa formação de COx, 56% e 36,3%, respectivamente (Fig. 6). É importante notar que houve uma diminuição considerável na quantidade de COx em comparação com a amostra de referência (64,1%).

As fases cristalinas presentes nos catalisadores identificados antes e após a reação (Fig. 5A) foram cuidadosamente analisadas e quantificadas pelo refinamento de Rietveld. Antes da reação, todos os catalisadores apresentaram as fases $\text{Mo}_{0,65}\text{V}_{0,35}\text{O}_{14}$, MoV_2O_8 e MoO_3 , como já observado nos padrões de DRX (Fig. 2). Após a reação, observou-se a formação de uma fase adicional, MoVO_5 . A presença desta fase, que contém formas basicamente reduzidas de vanádio (V^{4+}), está associada ao equilíbrio $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ estabelecido durante a reação por dinâmica de redução/oxidação, onde a acroleína é oxidada em ácido acrílico, gerando uma vacância de oxigênio na estrutura do catalisador, e o preenchimento subsequente da vaga com oxigênio molecular conforme previsto pelo mecanismo de Mars-van-Krevelen [11]. Considerando a amostra de referência, observaram-se mudanças significativas na composição da fase após a reação. A fase de MoV_2O_8 desapareceu e a fase de óxido de molibdênio puro, MoO_3 , aumentou consideravelmente (de 15 a 30%) no catalisador após a reação. Analisando a porcentagem molar de vanádio, molibdênio e oxigênio nas fases cristalinas dos catalisadores antes e após a reação para amostra de referência (Fig. 5B), uma diminuição significativa na porcentagem molar de vanádio (de 12,6 para 2,9%), seguida de aumento da quantidade de molibdênio (de 14,2 para 22,8%) foi observada. Essas observações sugerem que a estrutura MoV_2O_8 é muito instável nesta amostra, e a maior parte do vanádio originalmente presente nesta estrutura é transformada em fase amorfa, reestruturando a fase da seguinte forma: $\text{MoV}_2\text{O}_8 \rightarrow (\text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5(\text{amorfo}))$. A maior parte da baixa quantidade percentual de vanádio que permaneceu na fase cristalina está presente na fase reduzida MoVO_5 .

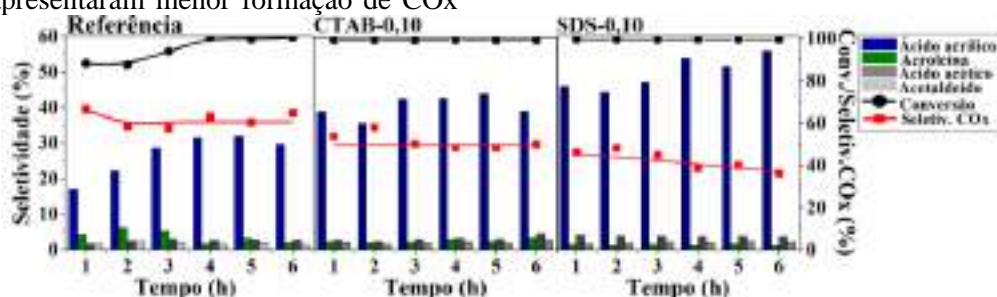


Figura 6. Reação catalítica (320 °C, sob fluxo de O₂ durante 6 horas).

Os catalisadores CTAB-0,10 e SDS-0,10 apresentaram diminuições de 2,3% (de 11,7 para 9,4%) e 0,2% (de 10,5 para 10,3%) na porcentagem molar de vanádio presente em fases cristalinas. A migração mais baixa de vanádio para fase amorfa no catalisador SDS-0,10, em comparação com CTAB-0,10, provavelmente está associada à maior presença da fase MoV₂O₈ na morfologia bastão nesta amostra. Nestes catalisadores, a fase MoV₂O₈ ainda está presente após a reação, e a fase reduzida MoVO₅ aparece como resultado do ciclo redox do vanádio. A porcentagem de fase MoO₃ foi significativamente reduzida nos catalisadores CTAB-0,10 e SDS-0,10, sugerindo a seguinte reestruturação das fases: MoV₂O₈ + MoO₃ → 2 MoVO₅ + [O] (estrutura); onde o oxigênio restante na estrutura está reagindo com acroleína para produzir ácido acrílico. Alimentando oxigênio molecular durante a reação e considerando a reestruturação das fases um processo reversível, a fase MoV₂O₈ está sendo restabelecida da seguinte forma: 2 MoVO₅ + ½ O₂ (g) → MoV₂O₈ + MoO₃; e este ciclo gera o equilíbrio entre as fases MoV₂O₈/MoVO₅ observadas nos catalisadores CTAB-0,10 e SDS-0,10 após a reação. A presença da fase Mo_{4,65}V_{0,35}O₁₄ nos catalisadores está contribuindo para a oxidação da acroleína durante a reação, uma vez que esta já foi relatada como ativa na literatura [22], e provavelmente mantém a atividade do catalisador referência mesmo após a transferência de vanádio de MoV₂O₈ para fase amorfa. A Fig. 5C mostra uma representação esquemática dos principais pontos estruturais observados para os catalisadores antes e após a reação preparados na presença de CTAB, SDS e na ausência de surfactante e um mecanismo proposto de reestruturação de fase durante a reação.

4. Conclusões

Em resumo, os óxidos mistos de Mo-V foram sintetizados hidrotermicamente na ausência e presença de surfactantes iônicos e aplicados como catalisadores na desidratação oxidativa do glicerol em ácido acrílico. A adição de surfactantes na síntese não influenciou significativamente a natureza das fases presentes no catalisador, mas alterou fortemente a morfologia do cristal da fase MoV₂O₈, favorecendo a nucleação em planos específicos e levando à formação de cristalitos do tipo bastões. Esta morfologia estabilizou a fase cristalina MoV₂O₈, favorecendo o processo redox, através do equilíbrio MoV₂O₈/MoVO₅, durante a reação, evitando a migração de átomos de vanádio para a fase amorfa, conforme observado para a amostra de referência, resultando em uma melhoria significativa no desempenho dos catalisadores. A amostra SDS-0,10 obteve o melhor resultado

catalítico com 100% de conversão, 56% de seletividade para ácido acrílico e uma diminuição considerável na produção de CO_x de 64,1 % para 36,3 %.

5. Agradecimentos

Este trabalho recebeu apoio das agências brasileiras CNPq (152447/2015-6 e 304698/2014-8) e FAPESP (2013/10204-2, 2014/20116-6 e 2016/10597-2). Os autores também agradecem ao Dr. Peter Hammer (LEFE/IQ-UNESP) pelas medidas de XPS e análise de dados.

6. Referências

- [1] M. Anitha, S.K. Kamarudin, N.T. Kofli, *Chem. Eng. J.*, 295 (2016) 119–130.
- [2] L.H. Vieira, et al., *J. Mol. Catal. A Chem.*, 422 (2015) 148–157.
- [3] L.F. Rasteiro, et al., *Catal. Today*, 296 (2017), 10–18.
- [4] A. Silva Paula, et al. *Microporous Mesoporous Mater.* 232 (2016) 151–160.
- [5] L.H. Vieira, et al., *Mol. Catal.* (2017) *in press*.
- [6] D. Sun, Y., et al., *Green Chem.* (2017).
- [7] R.K. Grasselli, F. Trifirò, *Rend. Lincei*, (2017).
- [8] L.G. Possato, et al., *Catal. Today*, 289 (2016), 20–28.
- [9] J. Deleplanque, et al., *Catal. Today*, 157 (2010) 351–358.
- [10] L.G. Possato, et al., *Appl. Catal. A Gen.*, 532 (2017) 1–11.
- [11] C. Doornkamp, et al., *J. Mol. Catal. A Chem.*, 162 (2000) 19–32.
- [12] T. Konya, et al., *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 380–387.
- [13] S. Ishikawa, et al., *Cryst. Growth Des.*, 14 (2014) 4553–4561.
- [14] A. Taguchi, et al., *Ordered Mesoporous Materials in Catalysis*, 77 (2005), 1–45.
- [15] G. Leofanti, et al., *Catal. Today*, 41 (1998) 207–219.
- [16] B. Naik, et al., *Recent Pat. Nanotechnol.* 3 (2009), 213–224.
- [17] J.M. Goronja, et al., *Hem. Ind.*, 70 (2016) 485–492.
- [18] R.F. Ali, et al., *Cryst. Growth Des.*, 17 (2017) 4637–4646.
- [19] C. Ni, et al., *Langmuir*, 21 (2005) 3334–3337.
- [20] M.S. Bakshi, *Cryst. Growth Des.*, 16 (2016) 1104–1133.
- [21] A. Chiericato, et al., *Coord. Chem. Rev.*, 301–302 (2015) 3–23.
- [22] L. Liu, et al., *Appl. Catal. B Environ.*, 174–175 (2015) 1–12.

CONVERSÃO DE EPÓXIDOS NA PRESENÇA DE COMPLEXOS DE MOLIBDÊNIO COM O LIGANDO INDENILO

Sofia M. Bruno^{a,*}, Isabel S. Gonçalves^a, Martyn Pillinger^a, Carlos C. Romão^b, Anabela A. Valente^a

^a CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro, Dpto. Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal

^b Instituto de Tecnologia Química e Bioquímica da Universidade Nova de Lisboa, Oeiras, Portugal

*E-mail: sbruno@ua.pt

Resumo

Os complexos [IndMo(CO)₂(NCCH₃)₃]₂BF₄ (**1**), [IndMo(CO)₂(2,2'-bipy)]₂BF₄ (**2**) e [IndMo(CO)₂(1,4,7-trimetiltriazaclononano)]₂BF₄ (**3**) foram testados na alcoólise de epóxidos, em condições reacionais moderadas (35 - 55 °C). A abertura do anel epóxido pode dar produtos β-alcóxido que apresentam aplicações interessantes em síntese orgânica (e.g. cetonas ou ácido carboxílicos derivados de β-alcóxidos) e inorgânica ou então como intermediários de diversos fármacos. Estes produtos β-alcóxidos podem também ser usados como solventes orgânicos. Na reação de alcoólise do óxido de estireno, os complexos **1** e **2** apresentaram os melhores resultados catalíticos. Utilizando metanol ou etanol como solvente e agente nucleófilo obtiveram-se resultados semelhantes. Formou-se o 2-etoxi-2-feniletanol com um rendimento de 100% após 1 min de reação, a 35 °C. Os resultados catalíticos foram superiores aos da literatura para outros complexos de molibdénio. Os complexos **1** e **2** foram reutilizados na reação do óxido de estireno, utilizando um líquido iónico como solvente, e não foi verificada diminuição significativa da atividade catalítica. Os complexos **1** e **2** foram também ativos para a alcoólise de diferentes epóxidos, nomeadamente, os óxidos de fenilpropileno, e ciclohexeno, e 1,2-epoxihexano.

Palavras chave: Complexos de molibdénio, Ligando Indenilo, Catálise ácida, Alcoólise de epóxidos.

Abstract

The complexes [IndMo(CO)₂(NCCH₃)₃]₂BF₄ (**1**), [IndMo(CO)₂(2,2'-bipy)]₂BF₄ (**2**) and [IndMo(CO)₂(1,4,7-trimethyltriazaclononane)]₂BF₄ (**3**) were explored for acid-catalysed epoxide alcoholysis under moderate reaction conditions. The alcoholysis of epoxides gives β-alkoxy alcohols, via ring-opening of epoxides, which can be employed as organic solvents, intermediates in organic (e.g. to produce β-alkoxy ketones, β-alkoxy acids and diols) and inorganic syntheses, and precursors for a broad range of pharmaceuticals.

For the alcoholysis of styrene oxide, complexes **1** and **2** showed the best performance. Similar catalytic results were obtained using methanol or ethanol as both reactants and solvents, although the latter is eco-friendlier. Selective and very fast ethanolysis reaction at 35 °C was verified, with 2-ethoxy-2-phenylethanol formed in up to 100% yield within 1 min reaction. Fairly steady performances were observed for the two compounds in consecutive catalytic runs, performed using an ionic liquid as solvent, without decrease in reaction rate.

These catalytic results are far superior to those found for previously studied molybdenum carbonyl complexes. Complexes **1** and **2** were further investigated for the ethanolysis of (1R,2R)-phenylpropylene oxide, cyclohexene oxide and 1,2-epoxyhexane.

Keywords: Molybdenum complexes, Indenyl ligand, Acid catalysis, Epoxide alcoholysis.

1. Introdução

A utilização de complexos organometálicos como catalisadores na indústria de química fina é de extrema importância pois permitem obter seletividades elevadas. Os complexos de molibdênio são interessantes uma vez que encontram-se disponíveis em grandes quantidades e são ambientalmente benignos.

Entre as várias reações químicas estudadas com complexos de molibdênio é de destacar a alcoólise de epóxidos uma vez que leva à formação de β -alcóxidos que podem ser usados como solventes orgânicos ou como intermediários em síntese orgânica e inorgânica ou ainda podem ser usados como precursores de diversos fármacos [1-4]. Vários complexos de molibdênio mostraram ser ativos para este tipo de reação química, nomeadamente os dicarbonilos [5], tricarbonilos [5] e tetracarbonilos [1]. Neste trabalho, estudaram-se os complexos [IndMo(CO)₂(NCCH₃)₃]₂BF₄ (**1**), [IndMo(CO)₂(2,2'-bipy)]BF₄ (**2**) e [IndMo(CO)₂(1,4,7-trimetiltriazacilononano)]BF₄ (**3**) [6].

2. Experimental

Os complexos **1-3** foram sintetizados de acordo com os procedimentos da literatura [7-9].

As reações catalíticas foram realizadas em atmosfera de ar com agitação magnética, em reactores de 10 mL, aquecidos com um banho de óleo, a 35 °C ou 55 °C. O epóxido (0.82 mmol), solvente (2 mL ROH (R = Me, Et) ou EtOH:LI (180 μ L:600 μ L)) e o complexo de molibdênio (40 ou 80 μ mol) foram adicionados ao reator. O reator com o complexo e o solvente foi pré-aquecido durante 10 min à temperatura de reação, antes da adição do epóxido; de seguida, o epóxido (também pré-aquecido) foi adicionado ao reator, considerando-se este o instante inicial da reação catalítica. As reações catalíticas foram monitorizadas usando um GC Varian 3800 equipado com uma coluna capilar (BR-5; 30 m \times 0.25 mm; 0.25 μ m) e um detetor FID, usando H₂ como gás de arraste. Os produtos foram identificados por GC-MS (Trace GC 2000 Series (Thermo Quest CE Instruments) - DSQ II (Thermo Scientific)), equipado com uma coluna DB-5 (Agilent J&W; 30 m \times 0.25 mm; 0.25 μ m), usando He como gás de arraste.

3. Resultados e discussão

Os complexos **1-3** foram testados na alcoólise do óxido de estireno (StyO), usando EtOH como

reagente e solvente (Mo:StyO = 1:10, Figura 1). Os complexos **1** e **2** foram mais ativos e levaram à formação de 2-etoxi-2-feniletanol (EFE) com 100 % rendimento, após 1 min de reação, a 35 ou 55 °C. Na presença do complexo **3** obtiveram-se resultados catalíticos inferiores, formando-se EFE com rendimento de 100 % às 4 h, a 55 °C. Os resultados obtidos com os complexos **1** e **2** foram superiores aos obtidos com os complexos de molibdênio descritos na literatura, nomeadamente os complexos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (R = H, COOH) [5], que deram rendimentos de 60-65 % para o EFE, após 1 min, a 35 °C.

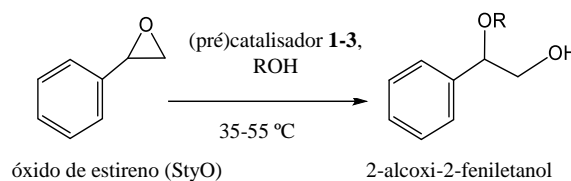


Figura 1. Alcoólise do StyO na presença dos complexos **1-3** [6].

Os complexos **1** e **2** foram adicionalmente testados diminuindo a quantidade de complexo (i.e., alterando a razão molar Mo:StyO de 1:10 para 1:20), a 35 °C. Os resultados catalíticos não foram alterados para o complexo **1** (100% rendimento de EFE após 1 min de reação) tendo a atividade do complexo **2** apresentado uma diminuição (100% rendimento de EFE após 10 min de reação). A diferença de reatividade dos complexos **1** e **2** pode dever-se em parte a diferenças de solubilidade, uma vez que o complexo **1** é completamente solúvel nas condições reacionais utilizadas, enquanto o complexo **2** é apenas parcialmente solúvel.

A alcoólise do StyO com MeOH ou EtOH deu resultados catalíticos semelhantes (Figura 2); 100 % conversão do StyO em 2-alcóxi-2-feniletanol (100 % seletividade), após 1 min de reação para o complexo **1** e após 10 min de reação para o complexo **2**, a 35 °C.

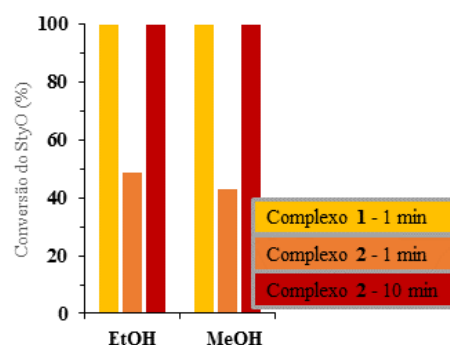


Figura 2. Alcoólise do StyO na presença dos complexos **1** e **2** a 35°C.

A estabilidade catalítica foi estudada para os sistemas (**1** ou **2**)/StyO/EtOH usando o líquido iônico (LI) [bmim]BF₄ (1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato), a 35 °C, tendo-se obtido misturas homogêneas (**1** e **2** eram completamente solúveis). Os complexos **1** e **2** apresentaram resultados catalíticos semelhantes aos obtidos sem LI. O sistema reacional com LI deu 100 % de rendimento para o EFE após 1 min de reação para o complexo **1**, e após 10 min no caso do complexo **2** (Figura 3). A mistura catalisador/LI foi reutilizada após a extração com solvente do produto reacional, e a adição de nova carga de StyO e EtOH à mistura catalisador/LI. Não se verificou uma diminuição significativa da conversão do StyO em três *batch* consecutivos; 100 % conversão após 1 min de reação para o complexo **1**, e 100 % / 98 % / 98 % conversão após 10 min de reação para o complexo **2** nas 1^a, 2^a e 3^a utilizações (Figura 3). Assim, a recuperação e reutilização do catalisador utilizando um LI apropriado, parece ser um método eficiente para aumentar a produtividade destes sistemas catalíticos homogêneos.

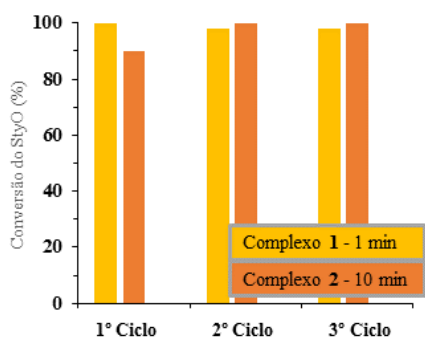


Figura 3. Alcoólise do StyO para os sistemas (**1** e **2**)/LI a 35°C.

Os complexos **1** e **2** foram adicionalmente testados na etanólise dos epóxidos, óxido de fenilpropileno (MeStyO), óxido de ciclohexeno (Cy6O) e 1,2-epoxihexano (C6O).

Com o substrato MeStyO (Mo:StyO = 1:10, 35 °C), os dois complexos apresentaram 100 % conversão após 1 min de reação, e o 1-etoxi-1-fenil-2-propanol foi o único produto formado (100 % seletividade). Estes resultados sugerem que o MeStyO é menos reativo que o StyO. O grupo metilo no MeStyO pode influenciar o ataque nucleófilo do álcool alifático no epóxido, em parte devido a efeitos estereoquímicos [10]. A etanólise do Cy6O a 55 °C (Mo:Cy6O = 1:10) deu o 2-etoxiciclohexanol em 100 % de rendimento após 1 min para o complexo **1**, e 85 % rendimento (100 % conversão) após 10 min para o complexo **2**. Estes

resultados sugerem que os dois complexos podem ser usados para a alcoólise de diferentes epóxidos aromáticos e alifáticos. Para o epóxido linear C6O, obteve-se 100 % conversão após 1 min, na presença do complexo **1**, e após 1 h, na presença do complexo **2** (55 °C). O epóxido C6 linear foi menos reativo que o correspondente epóxido cíclico. Os produtos foram o 1-etoxi-2-hexanol e 2-etoxi-1-hexanol, formados em rendimentos de 62 % / 38 % para o complexo **1**, e 59 % / 29 % para o complexo **2**. Por conseguinte, os complexos **1** e **2** podem ser usados para a alcoólise de epóxidos lineares e cíclicos, sendo o complexo **1** mais ativo que o complexo **2**.

4. Conclusões

A alcoólise de epóxidos, na presença dos complexos **1** e **2**, utilizando MeOH ou EtOH como solvente reativo, deu resultados catalíticos semelhantes, ainda que o EtOH seja um solvente mais amigo do ambiente. A reação de etanólise foi muito seletiva e rápida a 35 °C, formando-se o 2-etoxi-2-feniletanol com 100 % rendimento após 1 min de reação. A reutilização dos dois compostos foi estudada utilizando um líquido iônico como solvente, e não se verificou diminuição da atividade catalítica em três *batch* consecutivos. Os sistemas catalíticos estudados merecem ser explorados para diferentes sistemas de catálise ácida homogênea.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, POCI-01-0145-FEDER-007679, (ref. UID/CTM/50011/2013) financiado por fundos nacionais através da FCT/MEC e quando aplicável, cofinanciado pelo FEDER no âmbito do Acordo de Parceria PT2020. Agradece-se à FCT e à UE pelo financiamento da bolsa de pós-doutoramento de S. M. B. (SFRH/BPD/108845/2015), cofinanciada pelo MCTES e pelo FSU através do POPH do QREN.

6. Referências

- [1] L.S. Nogueira, P. Neves, A.C. Gomes, A.A. Valente, M. Pillinger, I.S. Gonçalves, *Journal of Organometallic Chemistry*, 846 (2017) 185.
- [2] J.G. Smith, *Synthesis-Stuttgart*, (1984) 629.
- [3] N. Iranpoor, I.M. Baltork, *Synthesis Communications*, 20 (1990) 2789.
- [4] Y.-X. Zhou, Y.-Z. Chen, Y. Hu, G. Huang, S.-H. Yu, H.-L. Jiang, *Chemistry - A European Journal*, 20 (2014) 14976.

- [5] S.M. Bruno, A.C. Gomes, M. Abrantes, A.A. Valente, M. Pillinger, I.S. Gonçalves, *Journal of Organometallic Chemistry*, 799-800 (2015) 179.
- [6] S.M. Bruno, I.S. Gonçalves, M. Pillinger, C.C. Romão, A.A. Valente, *Journal of Organometallic Chemistry*, 855 (2018) 12.
- [7] J.R. Ascenso, C.G. de Azevedo, I.S. Gonçalves, E. Herdtweck, D.S. Moreno, C.C. Romão, J. Zühlke, *Organometallics*, 13 (1994) 429.
- [8] J.R. Ascenso, C.G. de Azevedo, I.S. Gonçalves, E. Herdtweck, D.S. Moreno, M. Pessanha, C.C. Romão, *Organometallics*, 14 (1995) 3901.
- [9] J.R. Ascenso, I.S. Gonçalves, E. Herdtweck, C.C. Romão, *Journal of Organometallic Chemistry*, 508 (1996) 169.
- [10] S.M. Bruno, A.C. Gomes, T.S.M. Oliveira, M.M. Antunes, A.D. Lopes, A.A. Valente, M. Pillinger, I.S. Gonçalves, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 14 (2016) 3873.

CATALISADORES BIMETÁLICOS Ir-Mo PARA A REAÇÃO DE HIDROGENÓLISE DO GLICEROL

Aracelis J. Pamphile-Adrian^a, Pedro Pablo Florez-Rodriguez^a, Laura M. Esteves^b, Fabio Barboza Passos^{b,*}

^a Grupo de Catálise e Reatividade Química, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas (GCAR/IQB/UFAL), Maceió, Brazil

^b Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil

*E-mail: fabiopassos@id.uff.br

Resumo

Foi estudado o efeito da adição de Mo a um catalisador Ir/ γ -Al₂O₃ em diferentes proporções molares Mo/Ir (3,5; 7,0 e 14,0) na conversão e seletividade da reação de hidrogenólise do glicerol, assim como o efeito da calcinação dos catalisadores. Os catalisadores foram preparados por impregnação seca dos sais dos metais no suporte e foram caracterizados mediante análise textural, DRX, TPR e XPS. Dentre os catalisadores bimetálicos que passaram pela etapa de calcinação e posterior ativação, apenas o catalisador IrMo₇_C apresentou uma atividade maior do que o catalisador monometálico de Ir, provavelmente devido à possível aglomeração das partículas durante a calcinação. Os três catalisadores bimetálicos que não passaram por calcinação antes da ativação, apresentaram atividade maior do que o catalisador monometálico de Ir, sendo maior este efeito para o catalisador IrMo_{3,5}, que apresentou uma conversão mais de duas vezes maior do que a do catalisador monometálico de Ir (13,6 e 6,6%, respectivamente). Foi observada uma diminuição na seletividade para 1,2-PDO para os catalisadores não calcinados, formando 1-propanol e 1,3-PDO, o que pode sugerir que a presença de partículas de MoO_x junto às partículas de Ir favoreceu à formação de intermediários que levam à quebra de ligações C-O vizinhas a grupos -CH₂-OH.

Palavras chave: Hidrogenólise do glicerol, Catalisadores bimetálicos, Irídio, Molibdênio.

Abstract

The effect of the addition of Mo to an Ir/ γ -Al₂O₃ catalyst in different Mo/Ir molar ratios (3.5; 7.0 and 14.0) on the conversion and selectivity of the glycerol hydrogenolysis reaction was investigated. Additionally, the effect of the calcination of the catalysts was evaluated. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of the Ir and Mo salts on the support and were characterized by textural analysis, DRX, TPR and XPS techniques. Among bimetallic calcined catalysts, only the IrMo₇_C catalyst had a higher activity than the Ir monometallic catalyst, probably due to the possible agglomeration of the particles during calcination. The three bimetallic catalysts that did not undergo calcination prior to activation had higher activity than the monometallic Ir catalyst, and this effect was higher for the IrMo_{3,5} catalyst, which presented a conversion of more than two times that of the monometallic catalyst (13.6 and 6.6%, respectively). A decrease in 1,2-PDO selectivity was observed for non-calcined catalysts, forming 1-propanol and 1,3-PDO, which may suggest that the presence of MoO_x particles next to the Ir particles favored the formation of intermediates which lead to the cleavage of C-O bonds neighboring -CH₂-OH groups.

Keywords: Glycerol hydrogenolysis, Bimetallic catalysts, Iridium, Molybdenum.

1. Introdução

Como co-produto no processo de produção de biodiesel, o glicerol é considerado uma importante fonte renovável de produto de grande valor agregado. Assim, diversas rotas de conversão do glicerol têm sido estudadas, dentre elas, a hidrogenólise do glicerol, reação mediante a qual podem ser obtidos produtos de grande valor agregado como 1,2-propanodiol (1,2-PDO), 1,3-propanodiol (1,3-PDO), propanol, isopropanol, metanol e etanol. A reação de hidrogenólise do glicerol tem se mostrado uma reação sensível à estrutura do sítio ativo [1-3]. Este efeito é muito importante no caso de catalisadores bimetálicos [1], e pode ser controlado na etapa de preparo e tratamento dos mesmos. Especificamente, o processo de calcinação dos catalisadores pode levar a diferenças importantes em relação a estrutura dos sítios ativos, interações metal-metal, interações metal-suporte, acidez, entre outras propriedades [3]. Por sua vez, estas diferenças podem levar a importantes mudanças na atividade e seletividade da reação de hidrogenólise do glicerol. Por outro lado, catalisadores de Ir têm sido pouco estudados na reação de hidrogenólise do glicerol. Dentre os catalisadores de Ir testados nesta reação podem ser mencionados Ir/SiO₂, Ir/ZrO₂, Ir/ γ -Al₂O₃ [4], Ir/C [5], Ir-ReO_x/SiO₂ [6], Ir/ZrO₂ modificado com Re [7] e Ir-Ru-ReO_x/SiO₂ [8]. Em trabalho anterior, foi estudado o efeito da adição Ni a um catalisador Ir/ γ -Al₂O₃, assim como o efeito da calcinação do mesmo na atividade e seletividade para 1,2-PDO [9]. Foi observado que a atividade dos catalisadores bimetálicos Ir-Ni foi notavelmente maior do que a atividade do catalisador monometálico de Ir. Adicionalmente, foi observado que as interações Ir-Ni e o maior tamanho de partícula dos catalisadores bimetálicos calcinados, tiveram um efeito favorável na atividade e na seletividade para 1,2-PDO, o que sugere que pode ser explicado, portanto, em termos de efeitos morfológicos e eletrônicos proporcionados pelo processo de calcinação.

Neste trabalho, foi estudado o efeito da adição de molibdênio ao catalisador Ir/ γ -Al₂O₃, assim como o efeito do processo de calcinação na atividade e seletividade para 1,2-PDO.

2. Experimental

2.1. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados mediante impregnação do suporte (γ -Al₂O₃ Puralox HP-14, pré-calcinada a 600 °C). O catalisador monometálico de Ir (2 wt%) foi preparado mediante impregnação seca do suporte com solução aquosa de H₂IrCl₆·xH₂O (Sigma-Aldrich).

O precursor foi seco por 16 h a 100 °C e calcinado a 500 °C (5 °C/min) durante 4 h.

Por outro lado, o catalisador monometálico de Mo (18 wt%) foi preparado mediante impregnação úmida do sal (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. A quantidade necessária do sal foi pesada e dissolvida em água deionizada. Posteriormente, a γ -Al₂O₃ foi adicionada à solução preparada, e a suspensão resultante foi mantida em agitação a 90 °C durante aproximadamente 2 h até evaporar o excesso de solução. O precursor obtido foi seco em estufa a 100 °C durante 16 h e calcinado a 500 °C (5 °C/min) durante 4 h.

Para os catalisadores bimetálicos o teor de Ir foi mantido em 2 wt%, e o teor de Mo foi ajustado para obter razões molares Mo/Ir=3,5; 7,0 e 14, obtendo-se os sólidos IrMo_x (x=Mo/Ir). Para a preparação destes sólidos, em primeiro lugar o suporte foi impregnado, mediante impregnação úmida, com a quantidade necessária de solução aquosa de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, seguindo o procedimento descrito para a preparação do catalisador monometálico de Mo. Os precursores foram secos a 100 °C durante 16 h e calcinados a 500 °C (5 °C/min) durante 4 h. Posteriormente, os sólidos obtidos foram impregnados com a quantidade necessária de solução aquosa de H₂IrCl₆·xH₂O (Sigma-Aldrich), e os precursores obtidos foram secos a 100 °C durante 16 h, obtendo-se a série de catalisadores IrMo_x (x=3,5; 7,0 e 14). Para estudar o efeito da etapa de calcinação dos catalisadores bimetálicos, apenas uma parte destes sólidos foram calcinados a 500 °C (5 °C/min) durante 4 h, obtendo-se a série IrMo_x C.

Antes de cada reação catalítica, os catalisadores foram reduzidos em H₂ (30 mL/min), a 500 °C por 2 h, e passivados com uma mistura 5% O₂/He na temperatura do N₂ líquido (-196 °C).

2.2. Caracterização dos catalisadores

A determinação da área específica BET foi realizada a partir da adsorção de N₂ a uma temperatura de -196 °C, em um equipamento ASAP 2020. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 250 °C por 3 h. As análises de Difração de Raios-X, tanto dos suportes quanto dos catalisadores, foram realizadas em um equipamento RIGAKU Miniflex utilizando radiação CuK α (1,540 Å). Os difratogramas foram obtidos entre 2 θ =5° e 2 θ =90° com passo de 0,05° e usando um tempo de contagem de 1 segundo por passo. A superfície dos catalisadores foi analisada por Espectroscopia de Fotoluminescência de Raios-X (XPS). Os espectros dos catalisadores passivados foram obtidos em um espectrômetro ESCALAB 250Xi, usando radiação Al K α como fonte de fotoelétrons. Para todas as amostras foram

obtidos o espectro “survey” e o espectro de alta resolução das linhas de interesse de cada elemento (C1s, O1s, Ir4f, Al2p, Mo3d). A redutibilidade dos catalisadores foi estudada mediante a técnica de Redução a Temperatura Programada (TPR). As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers Omnistar. Foram pesados aproximadamente 10 mg de fase ativa. As amostras foram previamente secas em vazão de 30 mL/min de He a 150 °C por 30 min. O TPR foi realizado na faixa de 25 a 1000 °C com uma mistura de 5% H₂/Ar e uma vazão de 30 mL/min.

2.3. Hidrogenólise do glicerol

A reação de hidrogenólise do glicerol foi realizada em um reator autoclave de aço inoxidável com capacidade de 300 mL equipado com agitador magnético, termopar e um controlador digital de pressão, temperatura e agitação. O reator foi carregado com 50 mL de solução aquosa de glicerol (20 wt%) e 1 g de catalisador previamente reduzido. O reator foi selado e purgado com H₂, foi pressurizado até 360 psi de H₂ e, em seguida, aquecido até 200 °C (10 °C/min). Após 12 h, o reator foi resfriado à temperatura ambiente. Os produtos líquidos foram analisados em um cromatógrafo gasoso equipado com um detector de massas (GC-MS QP2010Plus) e uma coluna capilar (Rtx-Wax).

3. Resultados e discussão

Na tabela 1 são apresentados os resultados das análises de área específica da série de catalisadores mono e bimetalicos calcinados. Todos os catalisadores apresentaram isotermas tipo III, da mesma forma que o suporte (não mostradas).

Observa-se que houve uma diminuição considerável na área específica em relação ao suporte e ao catalisador monometálico de Ir, Tabela 1. Esta diminuição pode ser devida a uma obstrução parcial dos poros por partes das espécies de óxido de molibdênio formadas, o que já foi observado por outros autores para catalisadores monometálicos de molibdênio suportados [10-12].

Ao realizar a comparação da série completa de catalisadores de molibdênio, observa-se que, na medida em que vai diminuindo o teor de molibdênio, aumenta a área específica dos catalisadores. Estes resultados podem sugerir que quanto menos molibdênio contém os catalisadores, existem menos partículas de óxido de molibdênio obstruindo os poros do suporte, e que provavelmente a interação com o irídio faz com que estas partículas estejam melhor distribuídas na superfície do suporte.

Tabela 1. Propriedades texturais da série de catalisadores calcinados.

| Catalisador | S _{BET} (m ² /g) | Diâmetro médio de poros (Å) |
|----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| γ-Al ₂ O ₃ | 123 | 456 |
| Ir C | 119 | 456 |
| Mo C | 85 | 456 |
| IrMo ₁₄ C | 88 | 406 |
| IrMo _{7,0} C | 108 | 409 |
| IrMo _{3,5} C | 113 | 450 |

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores mono e bimetalicos calcinados são mostrados na Figura 1. O difratograma do catalisador monometálico de irídio apresentou picos apenas de γ-Al₂O₃ (ICSD 066558), o que pode ser devido ao baixo teor de irídio no catalisador ou a uma elevada dispersão na superfície do suporte [13,14]. Em trabalho anterior, foi calculado um tamanho médio de partícula de 1,5 nm para este catalisador, a partir de análises de quimissorção de H₂ (d_p = 1/(H/Ir)) [4].

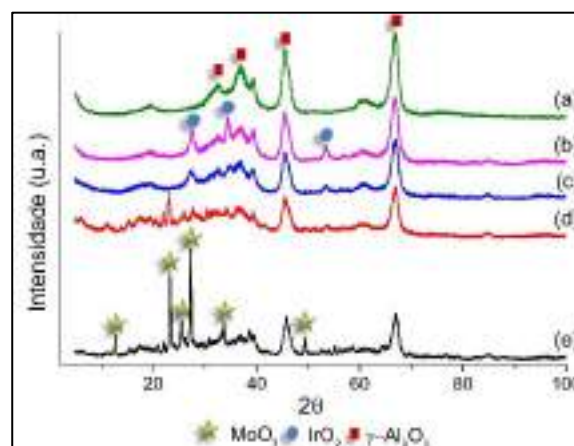


Figura 1. Difratogramas de Raios-X dos catalisadores preparados. (a) Ir C; (b) IrMo_{3,5} C; (c) IrMo₇ C; (d) IrMo₁₄ C; (e) Mo C.

Pode ser observado que no difratograma do catalisador monometálico de molibdênio foram obtidos picos característicos de MoO₃ (ICSD 852405), assim como os picos característicos do suporte. No caso do catalisador IrMo_{3,5} (Figura 1.d) observa-se que a intensidade dos picos de MoO₃ diminui, e os picos de IrO₂ apareceram em baixa intensidade. Já para os outros dois catalisadores, são observados picos unicamente de IrO₂ e do suporte, o que pode indicar que existe uma aglomeração das partículas de IrO₂ ou recobrimento das partículas de MoO₃ por parte destas, provavelmente devido à sinterização do IrO₂, o que pode ter sido causado pela temperatura

de calcinação dos catalisadores bimetálicos.

A Figura 2 mostra os perfis de TPR dos catalisadores mono e bimetálicos. Para o catalisador monometálico de irídio (Figura 2.e) é observado um consumo de H₂ na temperatura de 255 °C, que pode ser atribuídos à redução do óxido de irídio e espécies cloradas de irídio [15] com diferentes interações com o suporte, cuja presença foi confirmada pelas análises de XPS. Observa-se também que o pico é largo, o que pode ser devido a um maior efeito das espécies cloradas.

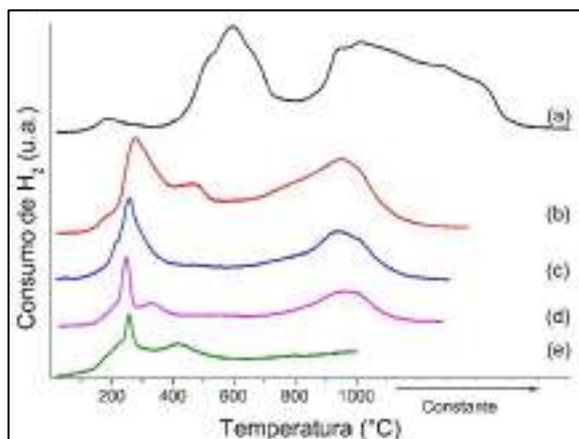


Figura 2. Perfis de Redução a Temperatura Programada dos catalisadores preparados. (a) Mo C; (b) IrMo₁₄ C; (c) IrMo₇ C; (d) IrMo_{3,5} C; (e) Ir C.

No perfil de redução do catalisador monometálico de molibdênio são observados três picos principais de redução (Figura 2.a). O primeiro pico, localizado a 185 °C, pode ser devido à redução de espécies de óxido de molibdênio superficiais bem dispersas ou com pouca interação com o suporte. O segundo pico de redução pode ser atribuído à redução MoO₃ octaédrico [16], que ocorre em várias etapas:



O terceiro pico de redução, também é largo, iniciando em 800 °C e se estendendo até 1000 °C, temperatura em que a amostra foi mantida durante aproximadamente 70 min até terminar a estabilização do pico de redução. Nesta faixa de temperatura podem ser reduzidas duas espécies: o MoO₃ tetraédrico, que tem uma maior interação com a γ -Al₂O₃ do que o MoO₃ octaédrico, e o molibdato de alumínio, Al₂(MoO₄)₃, que reduz a temperaturas elevadas [17].

Os perfis de TPR dos catalisadores bimetálicos Ir-Mo (Figura 2.b-d) mostram que a interação entre o Ir e o Mo resulta na diminuição da temperatura de redução do MoO₃, como já tem sido observado por outros autores [17]. A temperatura de redução das espécies octaédricas de MoO₃ diminuiu desde 595 °C para o catalisador monometálico Mo_C, até

273 °C para o catalisador IrMo₁₄_C, indicando uma forte interação entre os dois metais. No entanto, para os catalisadores IrMo₁₄_C e IrMo_{3,5}_C ainda foi observado um pequeno ombro localizado a 470 e 370 °C, respectivamente, que podem ser devidos a uma das etapas de redução do MoO₃. Uma observação importante é a diminuição do pico de redução localizado entre 800 e 1000 °C na medida em que diminui o teor de Mo, o que pode ser devido a que para teores baixos de Mo (abaixo de aproximadamente 10% m/m), a formação da espécie Al₂(MoO₄)₃ não é favorecida, por tanto, para os catalisadores bimetálicos este pico pode ser atribuído unicamente à redução de MoO₃ tetraédrico [17].

A análise de deconvolução dos espectros de Mo3d do catalisador monometálico de Mo e dos catalisadores bimetálicos Ir-Mo reduzidos das séries de catalisadores calcinados (C) e não calcinados (SC), é mostrada na Figura 3. No espectro do catalisador monometálico de molibdênio (Mo_C), observam-se dois dupletos. O duplete de menor energia, identificado com linhas descontínuas, pode ser atribuído à espécie MoO₂, e o duplete de maior energia, identificado com linha contínua, pode ser atribuído à espécie MoO₃ [18,19].

Ao comparar a série de catalisadores bimetálicos que foram submetidos ao processo de calcinação, observa-se a presença dos mesmos dupletos, indicativos da presença das espécies MoO₃ e MoO₂, indicando que a fase ativa de molibdênio

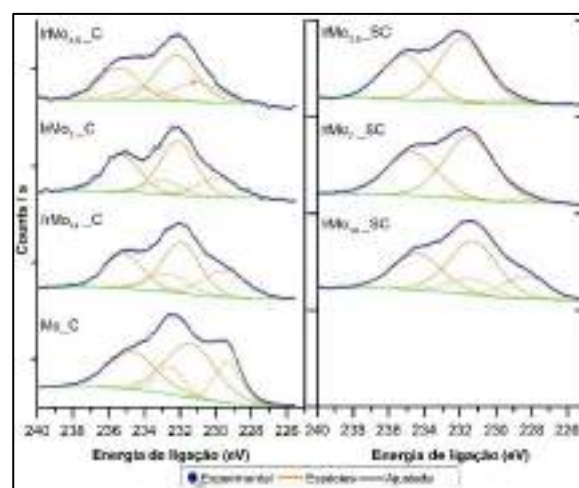


Figura 3. Deconvolução dos espectros de XPS de Mo3d dos catalisadores reduzidos das séries de catalisadores calcinados (C) e não calcinados (SC).

não é formada por partículas metálicas. Por outro lado, observa-se um deslocamento de ambos dupletos, Tabela 2, para energias de ligação maiores, na medida que vai diminuindo a razão Mo/Ir. Este fato pode sugerir a existência de

interações Ir-Mo dependentes da razão Mo/Ir. O aumento da energia de ligação das espécies de Mo na medida que diminui seu teor nos catalisadores sugere que existe uma deficiência de elétrons, ou seja, pode existir uma transferência de densidade eletrônica do Mo para o Ir.

Nos espectros dos catalisadores não calcinados também foram observados picos referentes às espécies MoO₂ e MoO₃, no entanto, o deslocamento destes picos em relação ao catalisador monometálico de molibdênio, usado como referência, seguiu uma tendência diferente àquela seguida pela série de catalisadores calcinados. Este pode ser um indicativo das diferenças nas interações Ir-Mo entre as duas séries de catalisadores, devidas aos diferentes tratamentos neles aplicados.

Na tabela 2 são apresentados os valores das razões molares Mo/Ir na superfície, obtidos mediante as análises de XPS. Observa-se que para os três catalisadores da série C a razão Mo/Ir na superfície é menor do que no *bulk*, o que pode explicar a presença de picos característicos de espécies de Ir nas análises de DRX, Figura 1, por possível aglomeração das partículas deste metal. Por outro lado, para todos os catalisadores da série SC, a razão Mo/Ir na superfície é maior do que no *bulk*, o que pode sugerir que realmente o processo de calcinação pode ter levado ao enriquecimento da superfície com Ir.

Os resultados obtidos na reação de hidrogenólise do glicerol para a série de catalisadores bimetálicos calcinados são mostrados na Tabela 3, assim como para os catalisadores utilizados para comparação, Ir_C e Mo_C. Observa-se que a adição de Mo não teve uma influência significativa na atividade do catalisador monometálico Ir_C (Tabela 3). O catalisador monometálico Mo_C não teve atividade catalítica representativa.

Em comparação com o catalisador monometálico de irídio, a conversão diminuiu de 5,9% para 4,0% e 5,1% quando adicionadas quantidades molares Mo/Ir=3,5 e Mo/Ir=14, respectivamente.

Tabela 3. Resultados de conversão de glicerol e seletividade na reação de hidrogenólise do glicerol em presença dos catalisadores bimetálicos calcinados, série IrMo_x C

| Catalisador | Conversão (%) | $(-r_A)_0$ (mol/s·g _{cat})·10 ⁻⁷ | Seletividade (%) | | | |
|-----------------------|---------------|--|------------------|---------|------|--------|
| | | | 1,2-PDO | 1,3-PDO | PrOH | Outros |
| Ir C | 5,9 | 2,23 | 89,9 | 1,3 | 5,4 | 3,4 |
| Mo C | 0,1 | 0,06 | 29,3 | 5,7 | 22,8 | 42,2 |
| IrMo ₁₄ C | 5,1 | 0,95 | 85,7 | 1,4 | 6,8 | 6,1 |
| IrMo _{7,0} C | 9,4 | 1,71 | 76,0 | 0,7 | 10,4 | 12,9 |
| IrMo _{3,5} C | 4,0 | 0,72 | 85,0 | 0,6 | 8,0 | 6,5 |

Condições de reação: sol. glicerol 20% m/m; P=360 psi; T=200 °C; Ir/Gli=0,0014; t_r= 12 h; 500 RPM. PrOH=Propanol. Outros: Etanol, Metanol, Acetona, Acetol

Tabela 2. Razões molares Mo/Ir na superfície dos catalisadores reduzidos das séries IrMo_x C e IrMo_x SC obtidas mediante XPS.

| Cat. | Mo3d _{5/2} B.E. (eV) | | Mo/Ir ^a | | |
|---------------------|----------------------------------|-------|--------------------|-----|------|
| | C | SC | Bulk | C | SC |
| IrMo _{3,5} | 231,2 | 229,3 | 3,5 | 2,4 | 4,0 |
| | 232,2 | 231,9 | | | |
| IrMo _{7,0} | 229,9 | 228,5 | 7,0 | 3,4 | 8,6 |
| | 232,1 | 231,5 | | | |
| IrMo ₁₄ | 229,5 | 228,3 | 14,0 | 8,6 | 15,0 |
| | 232,0 | 231,3 | | | |
| Mo | 229,3 | - | - | - | - |
| | 231,5 | - | | | |

^aRazão molar Mo/Ir obtida a partir da %Atômica de Mo3d e Ir4f no espectro survey.

No entanto, para Mo/Ir=7, a conversão aumentou para 9,4%, assim como a taxa de reação, o que pode ser devido ao enriquecimento da superfície do catalisador com Ir, o que foi observado nas análises de XPS.

Embora a diminuição na conversão tenha sido pouco significativa, pode ser atribuída a vários fatores. Em primeiro lugar, como foi observado nas análises de BET, a área específica dos catalisadores diminuiu em relação ao suporte, o que provavelmente seja devido a uma obstrução dos poros por parte das espécies de óxido de molibdênio formadas. Acompanhado a este fato, observou-se nas análises de XPS a presença de espécies de óxidos de molibdênio, e não de metal, o que pode ter afetado o desempenho do catalisador na reação de hidrogenólise do glicerol. Na tabela 4 são apresentados os resultados obtidos nos testes catalíticos realizados com os catalisadores não calcinados. Observa-se que a atividade dos catalisadores bimetálicos sofreu um aumento, evidenciado tanto na conversão como na taxa de reação. Este efeito foi mais marcado no catalisador IrMo_{3,5}, cuja conversão apresentou um aumento de mais do triplo em relação ao catalisador

Tabela 4. Resultados de conversão de glicerol e seletividade na reação de hidrogenólise do glicerol em presença dos catalisadores bimetálicos não calcinados, série IrMo_x SC

| Catalisador | Conversão (%) | $(-r_A)_0$ (mol/s·g _{cat})*10 ⁻⁷ | Seletividade (%) | | | |
|---------------------|---------------|--|------------------|---------|------|--------|
| | | | 1,2-PDO | 1,3-PDO | PrOH | Outros |
| Ir | 6,6 | 1,18 | 39,9 | 6,5 | 48,5 | 5,2 |
| IrMo ₁₄ | 7,1 | 1,27 | 27,9 | 3,5 | 63,0 | 5,7 |
| IrMo _{7,0} | 10,0 | 1,86 | 28,4 | 3,0 | 64,1 | 4,5 |
| IrMo _{3,5} | 13,6 | 2,58 | 39,8 | 4,4 | 52,0 | 3,9 |

Condições de reação: sol. glicerol 20% m/m; P=360 psi; T=200 °C; Ir/Gli=0,0014; t_r= 12 h; 500 RPM. PrOH=Propanol. Outros: Etanol, Metanol, Acetona, Acetol.

calcinado, assim como sua taxa de reação, Tabela 4. Isto pode sugerir que a possível aglomeração sofrida pelas partículas de Ir durante a calcinação tenha afetado de forma negativa à atividade da série de catalisadores calcinados.

Em relação à seletividade para 1,2-PDO, observa-se que houve uma diminuição significativa em relação aos catalisadores calcinados. Por outro lado, a seletividade para 1,3-PDO sofreu um leve aumento, e a seletividade para 1-propanol aumentou consideravelmente. Este fato sugere que os sítios ativos presentes nos catalisadores não calcinados favorecem a quebra da ligação C-O secundária, para a formação do 1,3-PDO e 1-propanol. Amada et. al [7] propuseram um mecanismo para a formação de 1,3-PDO sobre um catalisador Ir-ReO_x/SiO₂, no qual a presença de clusters de ReO_x junto às partículas de Ir geram um intermediário que favorece a quebra de ligações C-O vizinhas a grupos -CH₂-OH, o que explica a formação do 1,3-PDO. No caso dos catalisadores IrMo não calcinados, foram encontradas espécies de óxido de molibdênio que podem ser equivalentes às espécies de ReO_x do mencionado catalisador. Portanto, pode ser sugerido que o efeito seja o mesmo, já que, da mesma forma que foi encontrado na série de catalisadores não calcinados deste trabalho, o catalisador Ir-ReO_x/SiO₂ apresentou uma seletividade significativa para 1-propanol.

4. Conclusões

A adição de Mo ao catalisador Ir/Al₂O₃ resultou em um aumento na atividade, principalmente para a série de catalisadores não calcinados, provavelmente devido à aglomeração das partículas. Houve uma diminuição na seletividade para 1,2-PDO para os catalisadores não calcinados, o que pode sugerir que a presença de partículas de óxido de molibdênio junto às partículas de Ir favoreceu à formação de intermediários que levam à quebra de ligações C-O vizinhas a grupos -CH₂-OH. Assim, levando em conta tanto o aumento da conversão como a seletividade, pode-se afirmar que o melhor catalisador foi IrMo_{3,5}/Al₂O₃.

Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Quimissorção de H₂ devem ser realizadas para melhor elucidação destes fatos.

5. Agradecimentos

CAPES/CNPq-IEL Nacional-Brasil, CNPq, PETROBRAS e ANP (Infraestrutura).

6. Referências

- [1] C. Deng et. al, *Catalysis Today* 234 (2014) 208.
- [2] E.S. Vasiliadou et. al, *Applied Catalysis: B* 145 (2014) 108.
- [3] C. Deng et. al, *Chinese Journal of Catalysis* 36 (2015) 1750.
- [4] A.J. Pamphile-Adrián et. al, *Journal of the Brazilian Chemical Society* (2015).
- [5] F. Auneau et al., *Catalysis Communications* 16 (2011) 144.
- [6] M. Tamura et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 388-389 (2014) 177.
- [7] Y. Amada et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 105 (2011) 117.
- [8] J. Guan et al., *Chinese Journal of Catalysis* 34 (2013) 1656.
- [9] A.J. Pamphile-Adrián et al., *Catalysis Today* 289 (2017) 302.
- [10] D. Valencia et al., *Catal. Today* 166 (2011) 91.
- [11] C. Morán et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 315 (2007) 164.
- [12] A.G. Kharaji et al., *Chinese Journal of Chemical Engineering* 21 (2013) 1007.
- [13] H. Tian et al., *Applied Catalysis A: General* 210 (2001) 55.
- [14] J.Y. Siang et al., *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3456.
- [15] T. Marzalletti et al., *Catalysis Today* 133-135 (2008) 711.
- [16] Z. Vít, J. Cinibulk, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 72 (2001) 189.
- [17] S. Rajagopal et al., *Journal of Catalysis* 147 (1994) 417.
- [18] E. Kordouli et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 209 (2017) 12.
- [19] W.A. Brainard et al., *Journal of Vacuum Science & Technology* 15 (1978) 1800.

CONVERSÃO DO GLICEROL EM FASE LÍQUIDA EM REATOR SEMI-BATELADA.**Pedro P. Florez-Rodriguez^a, Aracelis J. Pamphile-Adrian^a, Fabio B. Passos^{b,*}**^a Grupo de Catálise e Reatividade Química, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas (GCAR/IQB/UFAL), Maceió, Brazil^b Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil*E-mail: fabiopassos@id.uff.br**Resumo**

A conversão do glicerol em fase líquida em sistema semi-batelada foi investigada. Catalisadores de Ni, Co, Cr e Zn suportados em γ -Al₂O₃ (13% m/m) foram preparados e caracterizados pelas técnicas de XRD, TPR, BET, e XPS. Após a síntese dos precursores catalíticos foi desenvolvida a etapa de redução-passivação observando-se a presença das fases metálicas de Ni e Co. Para os catalisadores de Cr e Zn foram observadas as fases de Cr₂O₄ e ZnAl₂O₄, respectivamente. O catalisador de Níquel apresentou a maior atividade e seletividade, apresentando uma conversão de 38%, e o catalisador de Co apresentou uma desativação após 100 min de reação. Os catalisadores de Cr e Zn apresentaram uma baixa atividade catalítica. O sistema semi-batelada melhorou consideravelmente a seletividade da fase gás e líquida acima de 250°C durante 6h de reação quando comparado com o sistema batelada. No que respeita à distribuição de produtos, os catalisadores Ni(EG)RP e Co(EG)RP produziram os mesmos produtos: H₂O, 1,2-Diformiloxipropano, 2-(etoximetil)oxirano, 2-Propoximetil)oxirano, pinacolone, e acetol, representando entre 50 e 70 % do rendimento total de reação, respectivamente. Finalmente nas reações de reciclo desenvolvidas com o catalisador de Ni, a atividade catalítica diminuiu aproximadamente 50%, de 405 a 206 gramas de glicerol convertido por grama de Ni⁰.

Palavras chave: Glicerol, Dióxido de carbono, Epóxidos, Níquel, Reator semi-batelada.**Abstract**

Liquid phase conversion of glycerol in a semi-batch system was investigated. γ -Al₂O₃ supported Ni, Co, Cr and Zn catalysts (13 wt.%) were prepared and characterized by XRD, TPR, BET, and XPS techniques. After preparation of catalysts, reduction-passivation was performed, and metallic phases of Ni and Co catalysts were observed. For Cr and Zn catalysts, Cr₂O₃ and ZnAl₂O₄ phases were observed, respectively. Ni catalyst showed the best activity and stability with a glycerol conversion of 38%. Deactivation of Co catalyst was observed after 100 min of reaction, and a low activity was obtained for Cr and Zn catalysts. Semi-batch system considerably favored the selectivity to liquid and gas products, even at 250 °C, during 6 h of reaction, when compared to the batch system. In relation to the products distribution, Ni(EG)RP and Co(EG)RP catalysts produced the same compounds: H₂O, 1,2-Diformyloxypropane, 2-(Ethoxymethyl)oxirane, 2-(Propoxymethyl)oxirane, pinacolone and acetol, representing between 50 and 70% of the total yield, respectively. Finally, in the recycle tests performed with Ni catalyst, catalytic activity decreased about 50 %, from 405 to 206 grams of converted glycerol per gram of Ni⁰.

Keywords: Glycerol, Carbon dioxide, Epoxides, Nickel, Semi-batch reactor.

1. Introdução

A crescente produção de biodiesel traz como consequência a obtenção de grandes quantidades de glicerol como co-produto. Por outro lado, existe ainda um elevado consumo de combustíveis fósseis com emissões de CO₂. Assim, diferentes processos, reações e materiais estão sendo desenvolvidos visando a utilização de substâncias renováveis de baixo custo, tais como o glicerol, para a obtenção de produtos de maior valor agregado [1], assim como o uso e captura de gases do efeito estufa, como o CO₂ [2].

Dentre as aplicações e usos do glicerol, várias rotas estão sendo estudadas visando a produção de produtos de maior valor incluindo H₂, 1,2-propanodiol, acroleína, monômeros e dímeros de carbonato de glicerol, epóxidos como epícloridrina, glicidol, etc.

Atualmente, existem vários estudos que visam a utilização de CO₂ e glicerol para a produção de produtos de alto valor agregado. No entanto, ainda há um desafio no desenvolvimento de rotas de conversão totalmente renováveis envolvendo apenas glicerol líquido e CO₂ na presença de catalisadores heterogêneos sem solventes ou outros reagentes (sistema Glycerol-CO₂-Catalyst), que chamaremos aqui sistema "GlyCOx".

Atualmente, podem ser encontrados alguns trabalhos experimentais e teóricos desenvolvidas para a conversão em fase gasosa de glicerol com CO₂ envolvendo temperaturas superiores a 300 °C, assim como uso de solventes [3].

Em trabalho prévio estudou-se o sistema "GlyCOx" em reator batelada [4], e observou-se que este pode ser considerado uma rota promissora e totalmente renovável para a obtenção de produtos de alto valor a partir de substâncias de baixo custo e com relevância ambiental, ainda com o desafio do aumento de seletividade. Neste trabalho, foi usado um reator semi-batelada visando o aumento da seletividade da reação.

2. Experimental

2.1. Síntese e caracterização dos catalisadores

A Alumina utilizada foi pré calcinada em mufla a 700 °C por 4 h com uma taxa de aquecimento 10°C/min. Foram preparados 4 catalisadores monometálicos de Ni, Co, Cr e Zn, todos eles suportados em γ -Al₂O₃ (13% m/m), seguindo o procedimento reportado previamente [4]. Utilizando uma razão molar Metal:EG = 1:6, os precursores catalíticos obtidos foram calcinados a 500 °C, por 4 h, 5 °C/min, M(EG)C (M=Ni, Co, Cr e Zn).

Antes de cada teste catalítico, os precursores calcinados, M(EG)C, foram reduzidos em atmosfera de H₂ com uma vazão de 30 mL/min a 650 °C por 4h, 10 °C/min, e posteriormente passivados obtendo-se os catalisadores da série M(EG)RP.

Os experimentos de DRX do precursor calcinado, catalisador e suporte foram realizados utilizando o difratômetro Miniflex RIGAKU (Radiação Cu K). O difratogramas foram obtidos entre $2\theta = 10^\circ$ e 80° usando um passo de 0.02° (1 s/passos). O tamanho de partícula foi estimado usando a equação de Scherrer. As isotermas de adsorção-dessorção foram obtidas utilizando o aparelho Micromeritics ASAP 2020. A área específica foi calculada usando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a distribuição de poros foi estimada utilizando o método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Os experimentos de redução a temperatura programada (TPR) foram desenvolvidos numa unidade multipropósito, descrita em trabalho anterior [4]. As análises XPS foram realizadas com um espectrômetro ESCALAB 250Xi (Thermo Fisher Scientific), utilizando raios-X monocromáticos de Al K α com um tamanho de *spot* de 900 μ m. Os espectros *survey* foram obtidos com uma energia de passagem de 100 eV, e os espectros de Ni2p, Co2p, Cr2p, Zn2p, O1s e Al2p usando uma energia de passagem de 25 eV.

2.2. Testes de atividade catalítica

Com o objetivo de melhorar a seletividade do sistema catalítico (GlyCOx) estudada em trabalho anterior [4], foi proposto o uso de um reator semi-batelada. Para otimização das condições de reação, uma série de testes foram realizados com catalisador de Ni (EG) RP para estudar o efeito da velocidade de agitação, pressão e temperatura do sistema, mostradas na Tabela 1. Adicionalmente, testes com temperaturas variando entre 180 e 275 °C em atmosfera de N₂ foram realizados para determinar se há formação de CO₂ durante a reação no reator semi-batelada.

Tabela 1. Condições de reação.

| Condição | Parâmetro | | |
|--------------------------|-----------|---------|-------------|
| | Agitação | Pressão | Temperatura |
| T reação (°C) | 200 | 200 | 200-275 |
| CO ₂ (mL/min) | 100 | 150 | 150 |
| Pressão (psig) | 80 | 8-1200 | 80 |
| Agitação (RPM) | 50-1750 | 800 | 800 |
| t reação (h) | 1.5-2 | 1.5 | 1.5 |

Durante todos os testes do efeito da taxa de agitação, pressão e temperatura na presença de CO₂

e N₂, o teor de H₂ na fase gasosa foi monitorado e utilizado como indicador do avanço da reação.

Os testes catalíticos foram realizados sob as seguintes condições: vazão volumétrica de N₂ (V_{N2}) = 150 mL/min, m_{catalisador} = 0,97 g, m_{glicérol} = 170 g, 800 rpm, Pressão= 80 psig, tempo de reação= 1,5 h.

A fase gasosa do sistema foi analisada com um cromatógrafo Micro GC 490 (Agilent) e a fase líquida pesados e condensados analisados no cromatógrafo GC-MS QP2010.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos catalisadores

Os difratogramas de raios-X dos precursores catalíticos M(EG)C e os catalisadores M(EG)RP são mostrados na Figura 1. Para todos os catalisadores e precursores, foram observados picos característicos de γ -Al₂O₃ (JCPDS n° 10-0425). Para o catalisador de Ni(EG)RP, foram observados picos intensos e bem definidos característicos da fase cúbica centrada na face de Ni⁰ (JCPDS n° 4-0850).

Analisando o difratograma do catalisador Co(EG)RP, Figura 1, é notável a ausência dos picos Co₃O₄ ou CoAl₂O₄, observados no difratograma Co(EG)C. Isso sugere que essas espécies foram parcial e/ou totalmente reduzidas, confirmando que o processo de redução-passivação fornece a fase metálica disponível para a reação. Além disso, observam-se picos característicos de Co⁰ (JCPDS n° 15-0806).

Para o precursor catalítico e o catalisador de cromo, picos característicos de Cr₂O₃ (JCPDS n° 38-1479), mostrando que o processo de redução-passivação não modificou o estado do cromo nos sólidos. Para o catalisador Zn(EG)RP, não foram observados picos característicos de ZnO. No entanto, a presença de aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) foi detectada (JCPDS n° 5-0669), o que pode ser atribuído aos diferentes processos térmicos sofridos pelo precursor catalítico durante o processo de redução-passivação.

Os resultados das análises B.E.T. para todos os sólidos mostraram isothermas de adsorção-desorção tipo IV com ciclos de histereses do tipo H1. Para todos estes foi observada uma distribuição mono-modal do diâmetro de poro, entorno de 135 Å e um área específica de 126 m²/g, não apresentando mudanças significativas na porosidade durante as diferentes etapas de ativação dos catalisadores.

Nos perfis de redução a temperatura programada, Figura 2, é possível observar para o catalisador

Ni(EG)RP três picos de consumo de H₂. Os dois primeiros a 200-237 °C, representando 42% do consumo total, associados a espécies de NiO superficial [5] e o último consumo bem definido e simétrico a 827 °C, é atribuído às espécies na forma de aluminatos de níquel não estequiométricos NiAl_xO_y [6]. O catalisador Ni(EG)RP apresentou uma redutibilidade aparente de 34,5% (589 μmol de H₂/g_{cat.}).

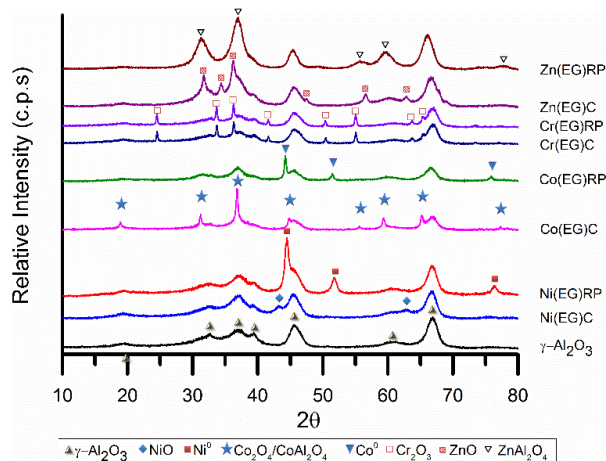


Figura 1. Difratogramas de Raios-X.

No perfil de TPR para o catalisador Co(EG)C são observados quatro picos de redução, os dois primeiros, localizados a 267 °C e 480 °C, podem ser atribuídos às duas etapas de redução do Co₃O₄ superficial representando 21% e 14% do consumo total de H₂, respectivamente. O terceiro pico, localizado a 695 °C representa 13% do consumo total de H₂ e pode se explicar pela redução do CoO com maior interação com o suporte. Finalmente, o pico localizado a 1000 °C, representando 52% do consumo total de H₂, pode ser atribuído à redução de espécies de aluminato de cobalto. O perfil de TPR para o catalisador Co(EG)RP, mostrou uma redutibilidade de 45% (999 μmol de H₂/g_{cat.}) indicando que 39% do Co foi reduzido durante a etapa de redução e passivação.

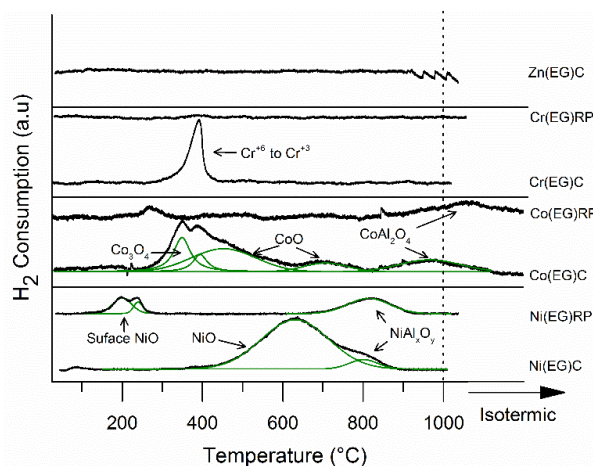


Figura 2. Perfis de redução a temperatura programada

No perfil de TPR do catalisador reduzido e passivado Cr(EG)RP não foi observado nenhum pico de redução, isto confirma o observado nas análises de DRX, onde são observados apenas picos característicos de Cr_2O_3 o qual não apresenta redutibilidade. O perfil de redução do catalisador Zn(EG)C não apresentou nenhum consumo de H_2 , como já tem sido observado em outros sólidos mistos [7], neste caso atribuído à transformação do ZnO em ZnAl_2O_4 em presença de H_2 , como observado nas análises de DRX.

Pela deconvolução do espectro de XPS de $\text{Ni}2p$ do catalisador de Ni(EG)RP (não mostrado), foram observados picos característicos de Ni^0 , com dupletos a 852,2 eV e 853,7 eV, assim como picos característicos das espécies Ni^{+2} e Ni^{+3} , observados em 855,9 eV e 857,9 eV. No espectro $\text{Co}2p$ do catalisador Co(EG)RP, foram observadas duas contribuições. A primeira contribuição, em 778,2 eV, é atribuída à espécie Co^0 , já observada no difractograma de raios-X, e a segunda contribuição, em 781,1 eV, é atribuída ao CoAl_2O_4 . Para o catalisador Zn(EG)RP, a deconvolução do espectro $\text{Zn}2p$ mostrou duas contribuições, não resolvidas, que podem ser atribuídas às espécies de Zn^0 , ZnO [8] ou ZnAl_2O_4 . Finalmente, a deconvolução do espectro $\text{Cr}2p$ do catalisador de Cr(EG)RP mostrou duas contribuições. A primeira contribuição, em 575,9 eV, atribuída às espécies Cr^{3+} , e a segunda contribuição, em 578,2 eV atribuída à presença de Cr^{6+} .

3.2. Resultados catalíticos

Na Figura 3 são mostrados os resultados obtidos para produção de H_2 , CO , CH_4 , acetona e acetol no estudo do efeito da agitação durante a reação de reforma do glicerol em presença CO_2 no sistema semi-batelada. A seletividade para o H_2 no intervalo de 50 até 800 rpm ($t=0-500$ min) foi de 10%. Já no intervalo de 800-1750 rpm ($t=500-1100$ min) apresentou uma seletividade de 48%. Observa-se que existe uma dependência importante no aumento da produção de H_2 , que poderia estar associada a fatores de transferência de massa. Em geral é possível observar que a partir de 800 rpm, Figura 3(d), a produção de H_2 se mantém quase constante, o que indica que a partir de 800 rpm o sistema poderia estar acima da agitação necessária para evitar possíveis problemas de transferência de massa ou de difusão.

Durante o estudo do efeito da pressão observou-se que a produção de produtos gasosos diminuiu ao se aumentar a pressão do sistema. Especificamente para o H_2 foi possível observar uma queda de 17 vezes quando utilizadas pressões acima de 800 psig. No comportamento do sistema reacional em

função da temperatura de reação foi possível observar o aumento na produção de H_2 , CH_4 , CO , cetonas, álcoois e outros, com o aumento da temperatura, exceto pelos hidrocarbonetos C2-C7 que não apresentaram um aumento considerável. No entanto, a seletividade do H_2 diminuiu a partir de 250 °C, associado ao favorecimento de outras reações paralelas ou consecutivas como hidrogenólise, para a obtenção de álcoois.

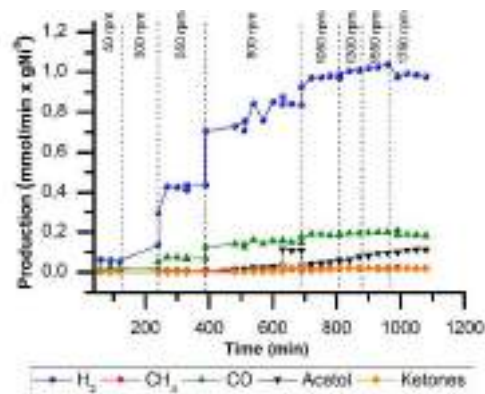


Figura 3. Efeito da agitação vs produção da fase gasosa no sistema semi-batelada em presença de CO_2 : $T = 200^\circ\text{C}$, $V_{\text{CO}_2} = 100$ mL/min, $m_{\text{catalisador}} = 1$ g, $m_{\text{glicerol}} = 170$ g, $P = 80$ psig, rpm = 50-1750, $t_{\text{reação}} = 1,5-2$ h.

Analisando a produção da fase gasosa nas reações desenvolvidas em atmosfera de N_2 em função da temperatura observa-se uma baixa produção de CO_2 em todo o intervalo de temperaturas (180-275°C) apresentando sua menor produção na faixa de 180-250 °C com 0.04 mmol H_2 /min·g $_{\text{Ni}}$ e 0.1 mmol CO_2 /min·g $_{\text{Ni}}$. Nas temperaturas acima de 250 °C foi observado um incremento considerável na produção deste, atingindo um valor máximo de 1.3 mmol CO_2 /min·g $_{\text{Ni}}$ a 275°C. Mesmo apresentando um aumento com relação à temperatura de reação, este não foi o produto principal da fase gasosa para nenhuma das temperaturas estudadas. O produto principal foi o H_2 o qual atingiu sua máxima produção a 250 °C (6 mmol H_2 /min·g $_{\text{Ni}}$), fato que confirma o que foi proposto em trabalho anterior no reator batelada [4], que o H_2 gerado *in-situ* foi consumido nas diferentes reações colaterais ou paralelas de hidrogenólise, o que trouxe como consequência para o sistema batelada uma menor seletividade para o H_2 , outros produtos e um aumento considerável na produção de CO_2 .

Após os testes preliminares, os catalisadores Zn(EG)RP, Cr(EG)RP, Ni(EG)RP e Co(EG)RP foram comparados nas seguintes condições: vazão volumétrica de CO_2 (V_{CO_2}) = 150 mL/min, $T = 250^\circ\text{C}$, $m_{\text{catalisador}} = 1-3$ g, $m_{\text{glicerol}} = 150$ g, 1300 rpm, $P = 70-80$ psig, $t_{\text{reação}} = 6$ h

O catalisador Zn(EG)RP apresentou atividade catalítica muito baixa após 6 h de reação utilizando 1 g de catalisador, obtendo-se uma conversão de 4,8%. Não foram observados produtos na fase gasosa e foram obtidos 2,5 g de produtos condensados contendo 71% de glicerol, 10% de H₂O, 8% de 3-metoxi-1,2-propanodiol, entre outros. Esta falta de atividade poderia estar associada à estabilidade da espécie ZnAl₂O₄ confirmada pela técnica de DRX.

Do mesmo modo o catalisador Cr(EG)RP mostrou atividade catalítica muito baixa durante as 6 h de reação. Para este catalisador foi obtida uma conversão de 6,5%, nenhum produto na fase gasosa e 1 g de condensado contendo 70% de glicerol, 16% de H₂O e 7% de 3-metoxi-1,2-propanodiol.

Para o catalisador Ni(EG)RP foi obtida uma conversão do 38%. O balanço de massa para este catalisador fechou em 99%. Nesta a fase líquida é a majoritária, no entanto, a fase gasosa apresentou um aumento considerável quando comparado com os resultados obtidos em trabalhos anteriores [4], atingindo um 6% do balanço de massa. Já os condensados e pesados representaram o 10% e o 20% do balanço de massa, respectivamente, estas distribuições são típicas dos sistemas de APR, seja em fluxo contínuo ou batelada.

Na Figura 4 é mostrado o rendimento da fase líquida (condensados e pesados), onde é possível observar que na fase de pesados os produtos principais são os ésteres acima de 4 átomos de carbono, com um rendimento de 25%, o que mostra a presença de reações paralelas ou consecutivas de esterificação e oligomerização.

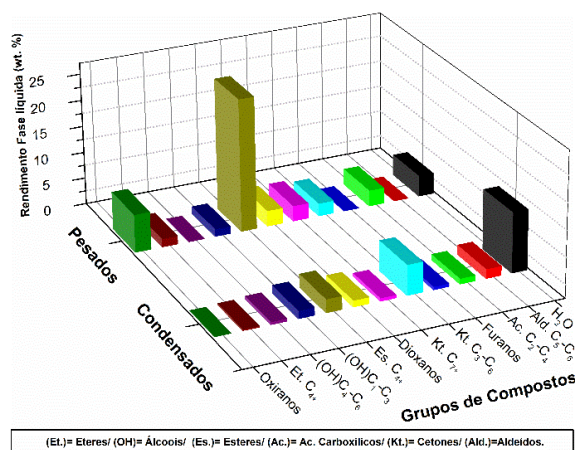


Figura 4. Rendimento da fase líquida para o catalisador Ni(EG)RP no sistema semi-batelada em presença de CO₂.

Dentro dos ésteres obtidos se encontram 1,2-Propanodiol diformato e mono-acetin (1,2,3-Propanodiol monoacetato) com rendimentos de 13% e 4% respectivamente. Os produtos com a

segunda maior seletividade durante a reação são os oxiranos, atingindo um rendimento de 7%. Dentre eles, o principal produto obtido foi o etoximetil-oxirano com um rendimento de 4%. Dentre os produtos obtidos na fase dos condensados, o produto majoritário é H₂O, com um rendimento total de 11%, já os produtos com a segunda seletividade mais alta da fase líquida são as cetonas (6%), dentre as quais podem ser mencionados pinacolín (3,3-Dimetil-2-butanona) e acetol, ambos com um rendimento de 2%.

A produção da fase gasosa apresentou um rendimento total de 17%. Na Figura 5 é possível observar que a produção da fase gasosa para o catalisador Ni(EG)RP foi estável durante as 6 h de reação. Observa-se que o produto principal é H₂, com uma produção de 10 mmol/min·gNi aos 300 min de reação. Este apresentou um rendimento total de 1%, uma seletividade de 12% e uma razão H₂/CO= 2,5. Por outro lado, CO, CH₄ e outros hidrocarbonetos apresentaram rendimentos de 6%, 1% e 2%, respectivamente. O restante da fase gasosa é formado pelos vapores dos líquidos presentes no condensado.

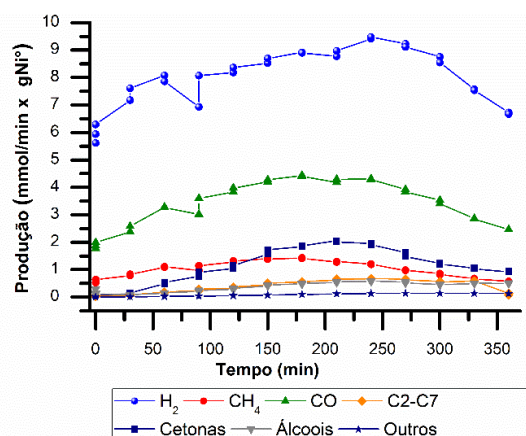


Figura 5. Produção da fase gasosa para o catalisador Ni(EG)RP no sistema semi-batelada em presença de CO₂.

O balanço de massa para a reação realizada com o catalisador Co(EG)RP, fechou em 101%. Em geral, este catalisador mostrou um rendimento em proporções similares ao observado para o catalisador Ni(EG)RP, obtendo-se 2% de fase gasosa, 5% dos condensados e 8% para os pesados. No entanto, este apresentou uma baixa atividade catalítica, alcançando uma conversão de 14%, quase 1/3 da conversão obtida para o catalisador Ni(EG)RP.

No rendimento da fase líquida para o catalisador Co(EG)RP mostrado na Figura 7 foi possível observar uma distribuição similar à obtida para o catalisador Ni(EG)RP sendo os ésteres os produtos com o maior rendimento da fase pesados (32%).

Dentre estes produtos, novamente o 1,2-propanodiol diformato é o produto principal, com 31% do rendimento total, muito acima do rendimento obtido com o catalisador Ni(EG)RP.

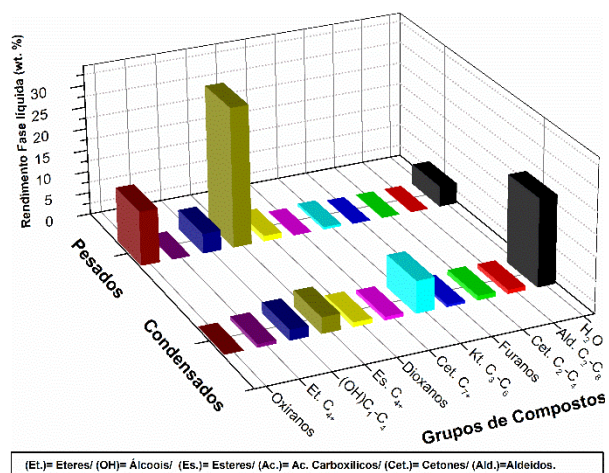


Figura 7. Rendimento da fase líquida para o catalisador Co(EG)RP no sistema semi-batelada em presença de CO₂.

A partir dos dados obtidos para a produção da fase gasosa (Figura 8) é possível observar claramente a desativação apresentada pelo catalisador de Co(EG)RP, após 100 min de reação, o que explica a baixa conversão observada.

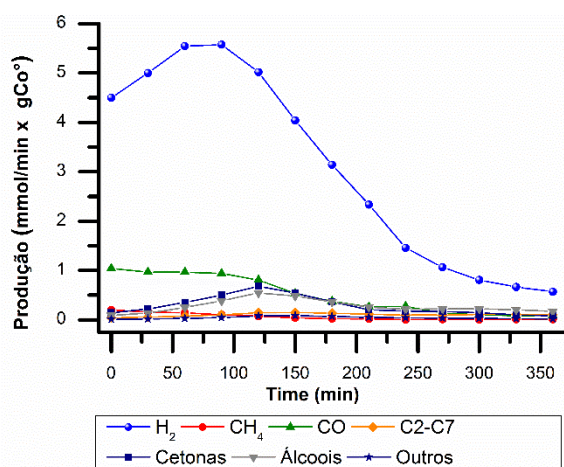


Figura 8. Produção da fase gasosa para o catalisador Co(EG)RP no sistema semi-batelada em presença de CO₂.

Este alcançou uma produção máxima de 5,57 mmolH₂/minxgCo⁰, metade do obtido para o catalisador Ni(EG)RP, e finalizou sua produção de H₂ com 0,6 mmolH₂/min·gCo após 6 h de reação. A desativação deste catalisador pode ser devida à formação e acumulação de espécies carbonáceas na superfície dos sítios ativos de Co [9].

Em termos gerais (deixando de lado a desativação apresentada pelo catalisador de Co), os catalisadores de Ni e Co, produziram os mesmos compostos, H₂O, 1,2-propanodiol diformato,

etoximetil-Oxirano, propoxymeyil-oxirano, pinacolin e acetol. Estes representaram entre 50% e 70% do rendimento total do sistema catalítico, muito superior ao rendimento apresentado pelo sistema batelada.

4. Conclusões

Os catalisadores ZnO(EG)RP, Cr(EG)RP, Co(EG)RP foram inativos ou cataliticamente instáveis na reação de conversão do glicerol em presença de CO₂ no sistema semi-batelada. O catalisador Ni(EG)RP apresentou uma boa atividade e estabilidade catalítica, gerando como produtos principais: H₂O, Acetol, 1,2-propanodiol diformato e Oxirano-Etoximetil.

O sistema semi-batelada favoreceu consideravelmente a seletividade dos produtos líquidos e gasosos, quando comparado com o sistema batelada, inclusive a 250 °C. Assim, este sistema catalítico mostra-se uma rota promissória para o aproveitamento do glicerol e CO₂ para a obtenção de produtos de um alto valor agregado e ainda desafiando a os pesquisadores para o aprimoramento destes sistemas.

5. Agradecimentos.

CAPES/CNPq-IEL Nacional-Brasil, CNPq, PETROBRAS e ANP (Infraestrutura)

6. Referências

- [1] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski and F. Lindner, *Green Chemistry*, 10 (2008) 13.
- [2] M. C. J. Bradford and M. A. Vannice, *Catalysis Reviews*, 41 (1999) 1.
- [3] G. Centi, E. A. Quadrelli and S. Perathoner, *Energy & Environmental Science*, 6 (2013) 1711.
- [4] P. P. Florez-Rodriguez, A. J. Pamphile-Adrián and F. B. Passos, *Catalysis Today*, 237 (2014) 38.
- [5] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, S. Donato, G. Bonura and S. Cavallaro, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 2193.
- [6] M. C. Sánchez-Sánchez, R. M. Navarro and J. L. G. Fierro, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1462.
- [7] R. T. Figueiredo, H. M. C. Andrade and J. L. G. Fierro, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 318 (2010) 15.
- [8] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. S. C. Smart, *Applied Surface Science*, 257 (2010) 887.
- [9] H. A. Oliveira, D. F. Franceschini and F. B. Passos, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23 (2012) 868.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN Ru-Co SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃ Y TiO₂ PARA LA OBTENCIÓN SELECTIVA DE ALCOHOL CETÍLICO A PARTIR DEL PALMITATO DE METILO OBTENIDO DE LA PALMA ACEITERA (*Elaeis guineensis*)

Gino Picasso^a, Rosario Sun Kou^b, Enrique Neira^a, Yenny Alleca Castillo^{a*}

^a *Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú.*

^b *Departamento de Ciencias-Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801-Lima 32.*

*E-mail: maribelvth@gmail.com

Resumen

Los catalizadores basados en Ru-Co soportados sobre γ -Al₂O₃ y TiO₂ fueron sintetizados por el método de descomposición térmica, para aplicación en la reacción de hidrogenación catalítica del palmitato de metilo obtenido a partir de la palma aceitera (*Elaeis guineensis*) para obtener alcohol cetílico. Los catalizadores máxicos fueron preparados por co-precipitación empleando NaOH como precipitante. Los catalizadores fueron caracterizados por análisis XRD, donde se observó gran dispersión en los catalizadores soportados, el análisis por sorción de N₂ (método BET) mostró materiales micro-mesoporosos, la reducción a temperatura programada (TPR-H₂), reveló posibles interacciones entre la fase metálica y el soporte, donde los catalizadores 2% Ru-% Co/TiO₂ y 2% Ru-% Co/ γ -Al₂O₃ presentaron temperaturas más bajas respecto al grupo de catalizadores sintetizados y el análisis termogravimétrico (TGA-O₂) brindó condiciones de calcinación. Se realizaron las reacciones catalíticas con el reactor a partir del componente destilado de aceite de palma que contiene 67 % palmitato de metilo (B-67), para buscar condiciones de operación óptimas con respecto a la temperatura - presión para la obtención de alcohol cetílico. Para la identificación de alcohol cetílico se empleó lecturas cromatográficas (CG). La mayor actividad en la hidrogenación del palmitato de metilo se alcanzó con mayores de presiones de hidrógeno.

Palabras clave: Ru-Co, Ru soportado en γ -Al₂O₃, TiO₂, FAL (fatty alcohols), hidrogenación, palmitato de metilo.

Abstract

Catalytic material based on Ru - Co catalysts supported on γ -Al₂O₃ and TiO₂ were synthesized by thermal decomposition with deposition for the catalytic hydrogenation of methylpalmitate to cetyl alcohol, the mass catalysts were prepared by co-precipitation using NaOH as precipitant. The catalysts were characterized by XRD analysis resulting a large dispersion in supported catalysts. The sorption of N₂ (BET method) showed microporous and mesoporous materials. The reduction at temperature programmed (TPR-H₂) indicates possible interactions between the metal face and the support and TPR data to 2% Ru-% Co / TiO₂ and 2% Ru-% Co / γ -Al₂O₃ catalysts showed low temperatures than the others. The thermogravimetric analysis (TGA-O₂) provided calcination conditions. In the present work, tests were carried out on the reactor from palm oil Biodiesel component, which contains, 67% methylpalmitate (B-67) to developed optimum operating conditions, with respect to the temperature-pressure to obtaining cetyl alcohol. For the identification of cetyl alcohol, chromatographic readings (GC) were used. The highest hydrogenation activity in the hydrogenation of methyl palmitate was observed with the increasing hydrogen pressure.

Keywords: Ru-Co, Ru supported on γ -Al₂O₃, TiO₂, FAL (fatty alcohols), hydrogenation, methylpalmitate.

1. Introducción

La producción de alcoholes grasos como el alcohol cetílico son de alto valor comercial por su uso en las industrias como la cosmética [1]. En 2012, el consumo mundial de alcoholes grasos creció y se prevé que la demanda mundial aumente a una tasa de crecimiento anual compuesto del 3-4 % entre 2012 y 2020 [2].

Las vías comunes empleadas para producir alcoholes grasos son la hidrogenación catalítica directa de aceites y grasas o hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos (como el palmitato de metilo) [1]. La hidrogenación catalítica de los derivados del ácido carboxílico se realiza desde los años 30 y ha sido testigo de un rápido desarrollo en los últimos años [3 - 5]. En la última década, la síntesis de alcoholes a partir de ésteres se ha desarrollado mediante la aplicación de catalizadores basados en Ru, Ir, Os, o Fe [4].

Desde el punto de vista medioambiental se busca sustitutos de catalizadores empleados en el proceso comercial para la hidrogenación de ésteres o ácidos grasos en alcoholes grasos, que principalmente emplean catalizadores basados en Cu-Cr en condiciones de reacción consideradas severas, como 250-350 °C y alrededor de 10-20 MPa [1, 4, 5]. Se busca un tipo de catalizador alternativo que conlleve a procesos más eficientes, en condiciones suaves de reacción, selectivos y menos contaminantes; los catalizadores basados en rutenio son una alternativa interesante [3, 5, 6].

Para los procesos de hidrogenación catalítica de ácidos grasos en la producción de alcoholes insaturados, la bibliografía revisada reporta conversiones del 10 al 60%, así como selectividades del orden de 20 A 50% [1, 3, 5, 7-8]. Se han aplicado diversos aditivos para mejorar las selectividades, como el itrio [3]. Empleando el catalizador CoSn/ZnO se obtuvo una selectividad de 55% para la hidrogenación del oleato de metilo [9]. El cobalto ha sido también aplicado como aditivo de catalizadores de Cu para hidrogenólisis de ésteres [1].

En este trabajo se propone estudiar el efecto del cobalto como aditivo en la hidrogenación de palmitato de metilo sobre catalizadores de Ru. A pesar del efecto positivo del Ru sobre la actividad hidrogenante e hidrogenolítica, la formación de subproductos no deseados es igualmente importante. Por esta razón, para mejorar las condiciones de hidrogenación se propone trabajar con soportes como la γ -alúmina, por su amplio uso en la hidrogenación de ésteres metílicos [5-

6]. Además se propone la titania como soporte, por mostrar buenas eficiencias [3, 5, 7, 8]. Para este estudio se prepararon catalizadores con diferentes relaciones atómicas de los metales precursores (RuCl_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Ru 1 – 2 % y Co (w/w).

2. Experimental

2.1. Síntesis de catalizadores

Los catalizadores bimetalicos Ru-Co soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 fueron preparados con reactivos químicos de grado analítico a partir de los precursores RuCl_3 anhidro, TiO_2 y γ -alúmina, suministrados por Aldrich y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) suministrados por Merck.

Los catalizadores bimetalicos Ru-Co soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 fueron preparados por el método de descomposición térmica con deposición [3, 5, 7], donde la carga metálica fue del 2 al 4% (w/w) [5, 6]. Se disolvieron los componentes metálicos y soporte en etanol con agitación de 5 h. La suspensión obtenida se llevó a rotaevaporar a 80°C y luego se secó por 10 h a 100°C. La calcinación fue de 500 °C por 4 h usando una rampa de 10°C/min con el objetivo de remover los solventes orgánicos e inorgánicos. Los catalizadores máxicos se prepararon por el método de precipitación (agente precipitante $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$ 1M). Se agitó la solución metálica 1h y se calentó a 80 °C y luego se añadió $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$ gota a gota. Después se lavó varias veces y se secó a 100 °C para luego calcinarlo a 500 °C durante 4 h con una rampa de 10 °C/min. Finalmente todos los catalizadores se pulverizaron en un tamiz de 150 μm (ASTM E-11).

2.2. Caracterización de los catalizadores

El análisis XRD se llevó a cabo en un equipo BrukerD8Advance con 30 Kv y 15mA, radiación $\text{CuK}\alpha$ del ánodo de cobre con ángulos de barrido entre 5 y 100° a una velocidad de 0,04°/s. Este equipo pertenece al laboratorio de investigación de Física aplicada de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI-Lima).

Las isoterms de sorción de N_2 se llevaron a cabo en un equipo Gemini VII 2390t de Micromeritics, ubicado en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias (UNI-Lima), usando como gas de análisis $\text{N}_2(\text{g})$ (99% LINDE). La muestra previamente se desgasificó en He (Linde 99%) a 250°C por 2 h en un sistema desgasificador FlowPrep 060 de Micromeritics. Se midió la superficie específica aplicando el modelo

Brunauer-Emmett-Teller (BET). El volumen medio de poro, el tamaño medio de poro se evaluó utilizando el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

Los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR- H_2) fueron medidos en un equipo ChemiSoft Micromeritics ChemiSorb 2720 con un flujo de 25 mL/min de una mezcla gaseosa 10% H_2/N_2 (Airgas Inc.). Los perfiles TPR fueron obtenidos usando una rampa de 25 a 900 °C a razón de 10°C/ min.

Los análisis de TGA se realizaron en un equipo modelo STA6000 de PerkinElmer. Para ello se utilizó 20 mg de catalizador sin calcinar. El análisis se realizó en atmósfera oxidante de O_2 puro (99,99%) con un flujo de 20 mL/min.

2.3. Actividad de catalizadores

Para la producción de alcohol cetílico a partir del palmitato de metilo al 67 % (B-67) mediante la reacción de hidrogenación catalítica, se empleó un reactor batch (500 mL de capacidad), que tiene incorporado un termopar para el seguimiento térmico de la reacción. Se usó una masa de 200 mg del catalizador mezclado con B-67. Todos los catalizadores de 2%Ru-2%Co / γ - Al_2O_3 y 2%Ru-2%Co / TiO_2 se redujeron previamente. La agitación fue a 400 RPM. Se empleó gas H_2 de alta pureza.

El rango estudiado de temperaturas en el reactor fue de 220°C hasta 350°C, para presiones de 430 PSI a 660 PSI y tiempo de 2 a 6 h. Las variaciones de los parámetros se observan en la Tabla 2. Las muestras obtenidas se guardaron en frascos ámbar. Se busco realizar la hidrogenación completa del palmitato de metilo, por la reducción del carbonilo.

Los productos obtenidos fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases VARIAN-450 con una columna capilar Supelcowax 10 de 30m y 0,53 nm. FID 220, corrida de 32 minutos con flujo de Helio 2 mL/min. Para ácidos grasos de C8 al C20 [10].

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

El análisis XRD en la Figura 1 para el soporte mostró picos de difracción correspondientes a alúmina (ángulos de 35°, 45° y 66°), mientras para el catalizador másico RuO_x los picos situados a 28°, 35° y 54° fueron atribuidos a RuO_2 [11] y para el catalizador másico CoO_x , identificado por el plano (222) [11]. Para el catalizador soportado 2%Ru-2%Co/ γ - Al_2O_3 , se presentó un pico a 28° (211) característica del RuO_2 . En la Figura 2 para

el soporte TiO_2 puro se presentan las fases broquita y anatasa, para el catalizador soportado 2%Ru-2%Co / TiO_2 se presentan las fases broquita y anatasa y un pico a 28° probablemente debido a una interacción metal-soporte RuTi [7] así como se presentó un pico en el plano (211), característica del RuO_2 [11] y un pico en el plano (222) atribuido a CoO_x .

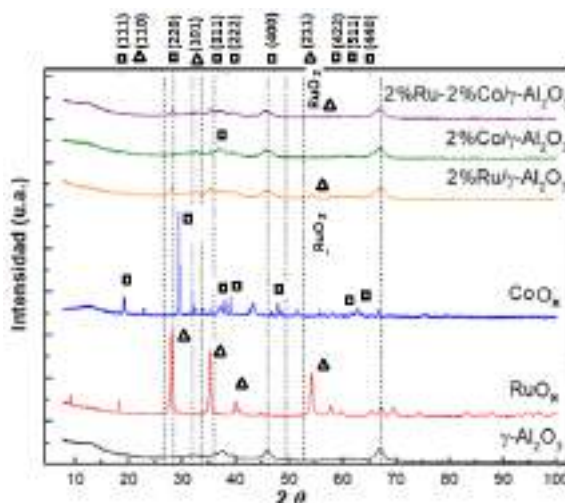


Figura 1. Difractogramas XRD de loa catalizadores soportados en γ - Al_2O_3 .

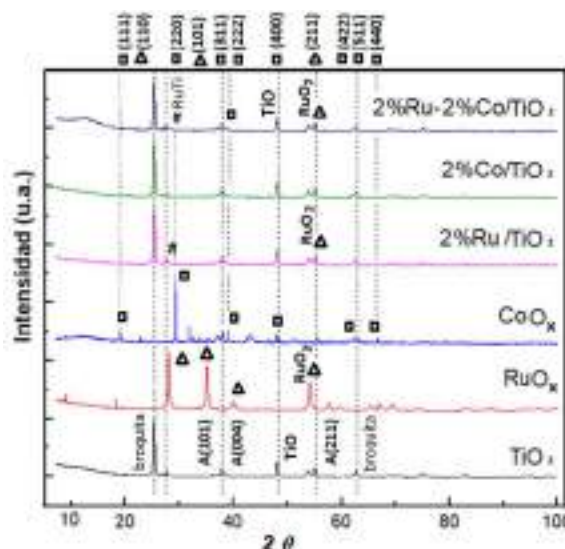


Figura 2. Difractogramas XRD de loa catalizadores soportados en TiO_2 .

Las isothermas de sorción de N_2 de los catalizadores Ru-Co soportados en γ - Al_2O_3 y titania se presentan en la Figura 3. Se puede observar en todos los catalizadores, con excepción de la muestra 2%Ru-2%Co/ γ - Al_2O_3 , una isoterma de tipo IV, la cual corresponde a materiales micro-mesoporosos con bucles de histéresis tipo HI que indican presencia de poros cilíndricos. La muestra 2%Ru-2%Co/ γ - Al_2O_3 no ha presentado histéresis con relación al resto de

muestras debido probablemente a la presencia mayoritaria de superficie microporosa.

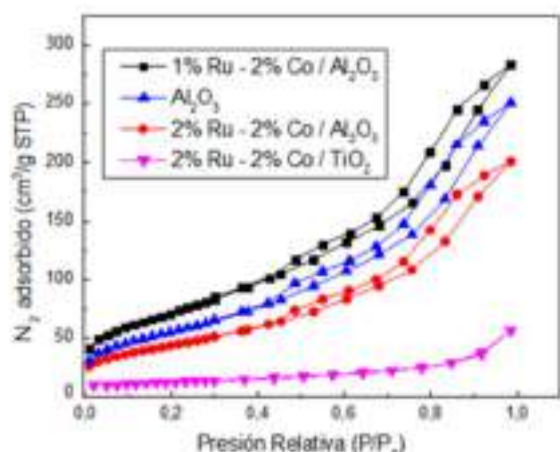


Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 , para de los catalizadores de Ru-Co soportados.

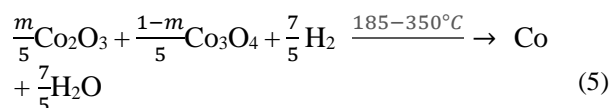
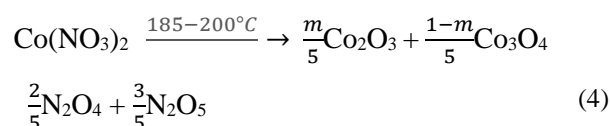
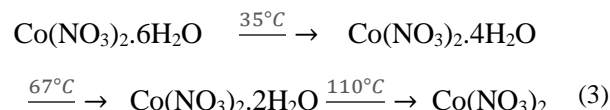
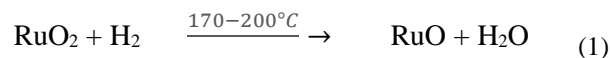
Algunos catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentaron una mayor superficie específica que el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (por ejemplo 1%Ru-2%Co / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y en otros presentaron menor superficie (por ejemplo 2%Ru-2%Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), sin modificar sustancialmente el tamaño de poro. El primer caso se puede atribuir posiblemente a la presencia de una alta dispersión de la fase activa y el segundo caso, debido a la formación de aglomerados dispersos que no han afectado la textura de la superficie del soporte [7].

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores de Ru-Co.

| Catalizadores | S_{BET} (m^2/g) | d (nm) | $V_{\text{de poro}}$ (cm^3/g) |
|--|---|-------------|--|
| 2% Ru-2% Co / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 159 | 7 | 0,3 |
| 1% Ru-6% Co / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 143 | 7 | 0,3 |
| 1% Ru-2% Co / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 260 | 7 | 0,4 |
| 2% Ru / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 170 | 8 | 0,2 |
| 1% Ru / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 219 | 7 | 0,4 |
| 2% Co / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 262 | 7 | 0,5 |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 201 | 7 | 0,4 |
| 2% Ru-2% Co / TiO_2 | 44 | 11 | 0,1 |
| 2% Ru / TiO_2 | 12 | 8 | 0,0 |
| 2% Co / TiO_2 | 14 | 9 | 0,0 |
| TiO_2 | 40 | 10 | 0,1 |
| Ru <i>másico</i> | 21 | 8 | 0,3 |
| Co <i>másico</i> | 5 | 22 | 0,0 |

S_{BET} : Área superficial obtenida por el método BET, d : diámetro de poro, $V_{\text{de poro}}$: Volumen de poro.

En las Figuras 4 y 5 se muestran los perfiles TPR- H_2 de reducción de los catalizadores soportados, donde presentan picos que corresponderían a las siguientes reacciones respectivamente [12].



En los perfiles de reducción (Figura 4 y 5) el catalizador 2%Ru-2%Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó la menor temperatura de inicio de reducción (173°C) entre los catalizadores soportados en alúmina, mientras para los catalizadores soportados sobre TiO_2 la muestra 2%Ru-2%Co/ TiO_2 presentó a 200°C , la temperatura más baja de reducción. La reducción del bulk RuO_2 (Ecuación 1 y 2) se daría entre $180 - 227^\circ\text{C}$ [1,7, 13].

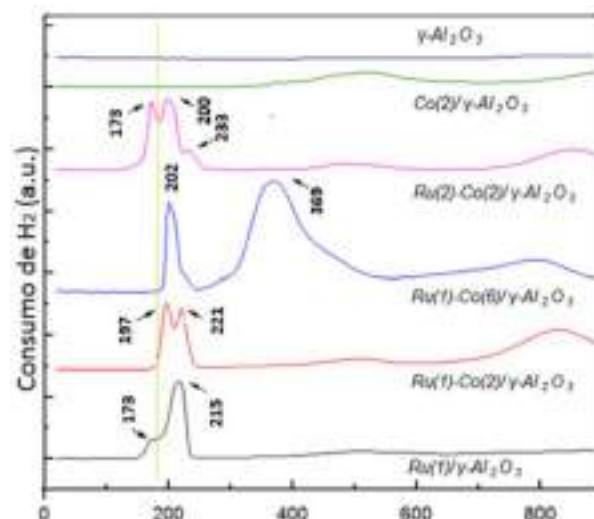


Figura 4. Termogramas TPR- H_2 de los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

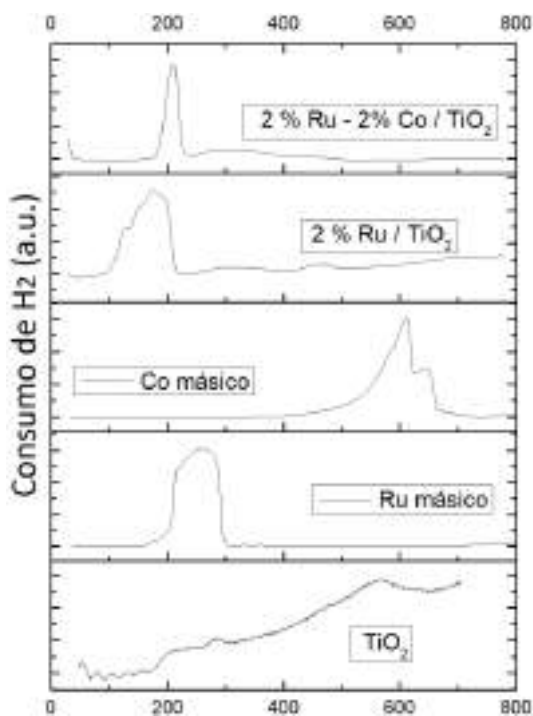


Figura 5. Termogramas TPR-H₂ del catalizador 2%Ru-2%Co /TiO₂, y el soporte Titania.

En la Figura 6 y 7 se presentan los termogramas TGA de los catalizadores soportados en alúmina y titania, respectivamente. Los iones cloro necesitarían aproximadamente de 500 °C para su eliminación (Figuras 6 y 7). En ambas figuras, las pérdidas de peso a las temperaturas de 35 a 100 °C corresponderían a la pérdida de agua fisisorbida, luego empezaría la pérdida de agua quimisorbida. La formación de los probables productos de RuOx abarcan las temperaturas entre 400 a 500°C, en el soporte alúmina, esta reacción se completaría a 493°C, mientras que con el soporte titania, a 530°C. C. Como se observa, la pérdida de masa se estabiliza a 500°C, por los que se escogió esta temperatura como la óptima para la calcinación.

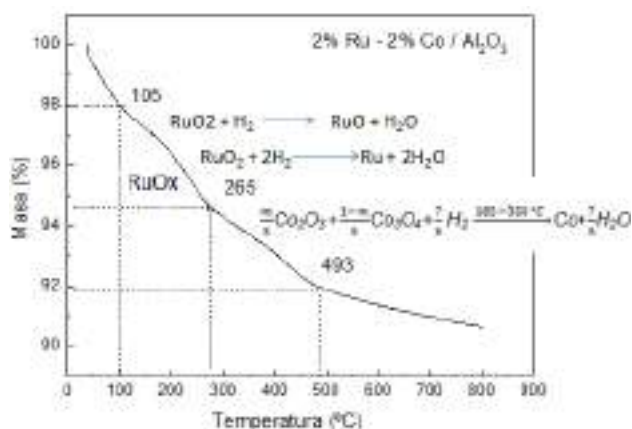


Figura 6. Gráficas obtenidas por TGA para 2%Ru-2%Co / γ -Al₂O₃.

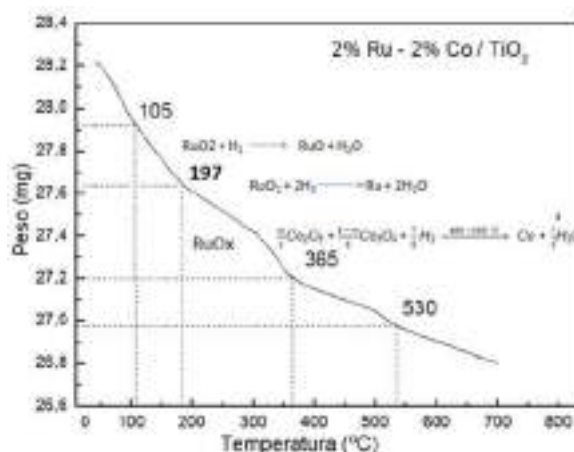


Figura 7. Gráficas obtenidas por TGA para 2%Ru-2%Co /TiO₂.

3.2. Hidrogenación

Los resultados de la hidrogenación catalítica para la producción de alcohol cetílico se muestran en la Tabla 2. El catalizador 2%Ru-2%Co/TiO₂, presentó mayor conversión de 0,039 %, mientras el catalizador 2%Ru-2%Co/ γ -Al₂O₃ obtuvo 0,041%, ambos empleando mayor presión, temperatura y tiempo de reacción. Es posible que los procesos de reducción empezaron con la hidrogenación en posición C=C (puesto que la mezcla aun contiene oleato de metilo) por lo que la saturación en posición C=O fue la menos favorecida [6 - 7], a pesar que la presencia del Co [5]. También es posible que al aumentar la presión de H₂, haya favorecido las reacciones de reducción [3], como ha ocurrido con la pruebas 1 y 6. Se debe mencionar que los resultados son todavía preliminares y permiten acondicionar mejor las condiciones experimentales del reactor batch.

Tabla 2. Condiciones (Presión -Temperatura) en las reacciones y conversión (%)

| R | Catalizador | P (PSI) | T (°C) | T (h) | X (%) |
|---|--------------------------------------|---------|--------|-------|-------|
| 1 | 2-2 /TiO ₂ | 660 | 350 | 6,5 | 0,039 |
| 2 | 2-2 /TiO ₂ | 460 | 220 | 4 | 0,019 |
| 3 | 2-2 /TiO ₂ | 460 | 250 | 4 | 0,004 |
| 4 | 2-2 /TiO ₂ | 430 | 220 | 4 | 0,003 |
| 5 | 2-2 /TiO ₂ | 620 | 300 | 2 | 0,018 |
| 6 | 2-2 / Al ₂ O ₃ | 620 | 300 | 5 | 0,041 |
| 7 | 2-2 / Al ₂ O ₃ | 500 | 220 | 4 | 0,000 |
| 8 | 2-2 / Al ₂ O ₃ | 500 | 300 | 2 | 0,010 |
| 9 | 1-2 / Al ₂ O ₃ | 540 | 220 | 4 | 0,005 |

R: reacción, C: catalizador, T: temperatura (°C), P: presión (PSI), t: tiempo (horas), X: conversión (%). Donde 2-2 /TiO₂ es 2%Ru-2%Co /TiO₂ y 2-2 / Al₂O₃ es 2%Ru-2%Co / γ -Al₂O₃.

4. Conclusiones

Se han sintetizado catalizadores basados en Ru-Co soportados sobre γ -Al₂O₃ y TiO₂ por el método de descomposición térmica con deposición en la reacción de hidrogenación catalítica del palmitato de metilo obtenido a partir de la palma aceitera. Por las técnicas XRD, medición de superficie específica y TPR se ha evidenciado la posible interacción metal - soporte (RuTi) y la gran distribución de Ru y Co sobre los soportes.

Se empleó los catalizadores de mejores prestaciones según lo caracterizado, donde se observó con la pruebas en el reactor que se puede mejorar la producción de alcohol cetílico con el aumento de la presión de hidrógeno en reactor y con el aporte del Co. Aunque la conversión a alcohol cetílico es aún bajo, este estudio permite mejorar las condiciones experimentales de funcionamiento del reactor batch.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a Cienciactiva - CONCYTEC por el programa de Doctorado en Química por el financiamiento del trabajo (Convenio n°237) y al Proyecto de investigación aplicada-FONDECYT 2015 (Convenio n° 219).

6. Referencias

- [1] M. R. Sad, V. A. Mazzieri, C. R. Vera, C. L. Pieck, *Avances en Química*, 2(2) (2007) 17.
- [2] S. Chakraborty, H. Dai, P. Bhattacharya, N.T. Fairweather, M.S. Gibson, J.A. Krause, H. Guan, *Journal American Chemical Society* 136 (2014) 7869.
- [3] Q. Lin, H. Zheng, G. Zheng, X. Li, B. Lou, *International Journal of Organic Chemistry*, 4 (2014) 219.
- [4] J. Pritchard, A. G. A. Filonenko, R. Van Putten, J. M. Hensen, E. A. Pidko, *Chemical Society Reviews* 44 (2015) 3808.
- [5] M. A. Sánchez, V. A. Mazzieri, M. A. Vicerich, C. R. Vera, C. L. Pieck, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 6845.
- [6] T. Miyake, T. Makino, S. I. Taniguchi, H. Watanuki, T. Niki, S. Shimizu, Y. Kojima, M. Sano, *Applied. Catalysis A: General* 364 (2009) 108.
- [7] S. Corradini, G.G. Lenzi, M. K Lenzi, Soares, C. M. F., O.A.A. Santos, *Journal Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 4865.
- [8] X. Shen, L. J. Garces, Y. Ding, K. Laubernds,

R. P. Zerger, M. Aindow, E. J. Neth, S. L. Suib, *Applied Catalysis A* 335(2) (2008) 187.

[9] K. D. O. Vigier, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Catalysis Today* 195 (2012) 71.

[10] B. T. Yen Ping, *Journal of Oil Palm Research* 25 (2013) 36.

[11] N. Abudukelimu, H. Xi, Z. Gao, Y. Zhang, Y. Ma, X. Mamat, W. Eli., *Material Science of Enginnering with Advanced Research* 1 (2015) 31.

[12] O. O. James and S. Maity, *J. Petroleum Technology and Alternative Fuels*, 7 (2016) 1.

[13] P. Betancourt, a Rives, R. Hubaut, C. Scott, and J. Goldwasser, *Applie Catalysis A: General* , 170 (1998) 307.

SÍNTESE BIOCATALÍTICA DE AMIDAS E AMIDAS-GRAXAS DERIVADAS DO (S)-MANDELATO DE ETILA: POTENCIAL PARA FUTURAS APLICAÇÕES COSMÉTICAS

Rafaely Nascimento Lima, Charlene Souza dos Anjos, André Luiz Meleiro Porto*

Laboratório de Química Orgânica e Biocatálise, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. João Dagnone, 1100, Ed. Química Ambiental, Santa Angelina, 13563-120, São Carlos, SP, Brazil. Tel.: +55 16 33738103; Fax: + 55 16 33739952;

**E-mail: almporto@iqsc.usp.br*

Resumo

As enzimas apresentam importantes contribuições para o avanço da biotecnologia, na descoberta de agentes terapêuticos e na aplicação em processos industriais. Nesta perspectiva, reações de aminólise utilizando a lipase de *Candida antarctica* (CAL-B) foram realizadas a partir do (S)-mandelato de etila e onze aminas alifáticas (45 °C, hexano, 450 rpm, 3-6 h). Após as condições otimizadas foram sintetizadas 11 amidas em bons rendimentos (60-97%). As amidas que apresentaram o grupo hidroxila primário foram usadas para sintetizar amidas-graxas com uso da CAL-B e do ácido esteárico [60 °C, hexano/clorofórmio (1:1, 2 mL), 450 rpm, 2 h] as quais foram obtidas em bons rendimentos (72-77%) e apresentam um potencial para aplicações cosméticas e farmacêuticas. Dessa forma, os resultados obtidos vislumbram o potencial biotecnológico da CAL-B para a síntese de compostos orgânicos em uma perspectiva mais sustentável e concordantes com os princípios de Química Verde.

Palavras-chave: Quimiosseletividade; Química verde; Amidas; Amidas-graxas; CAL-B

Abstract

Enzymes have important contributions to the advancement of biotechnology, the discovery of therapeutic agents and the application in industrial processes. In this perspective, aminolysis reactions using *Candida antarctica* lipase (CAL-B) were performed from ethyl (S)-mandelate and eleven aliphatic amines (45°C, hexane, 450 rpm, 3-6 h). The amides which presented the primary hydroxyl group were used to synthesize fatty-acid amides using CAL-B and stearic acid [60 ° C, hexane / chloroform (1: 1.2 mL), 450 rpm, 2 h], which were obtained in good yields (72-77%) and present a potential for cosmetic and pharmaceutical applications. Thus, the results obtained show the biotechnological potential of CAL -B for the synthesis of organic compounds in a more sustainable perspective and in line with the principles of Green Chemistry.

Keywords: Chemoselectivity; Green Chemistry; Amides; Fatty-acid amides; CAL-B

1. Introdução

Com o uso crescente dos recursos naturais e a necessidade de se reduzir a poluição e melhorar o desempenho dos processos químicos, a biocatálise vem cada vez mais se tornando uma tendência mundial em pesquisas e em aplicações industriais. Esse avanço da biocatálise engloba muitas etapas como a produção de biocatalisadores para ser usada em processos industriais, a adaptação de micro-organismos ou enzimas em condições reacionais não usuais ao sistema biológico (solventes orgânicos, altas temperaturas); a imobilização de enzimas, a alteração da estrutura do sítio ativo por engenharia genética, dentre outras¹.

Visando desenvolver rotas sintéticas mais sustentáveis com o uso de enzimas a CAL-B foi utilizada como uma abordagem frente à Química Verde na síntese de amidas e amidas-graxas.

2. Experimental

2.1. Síntese de amidas via reação de aminólise com o uso da CAL-B²

Após otimizar a melhor condição reacional [50 mg CAL-B, hexano (3 mL), 45 °C, agitação magnética (450 rpm)] a reação de aminólise entre o (*S*)-mandelato de etila **SM** (0,28 mmol) e as aminas (0,30 mmol, etanolamina **Aa**, propanolamina **Ab**, pentanolamina **Ac**, 1-amino-2-propanol **Ad**, dietanolamina **Ae**, butanamina **Af**, pentanamina **Ag**, heptanamina **Ah**, docecilamina **Ai**, alilamina **Aj** e benzilamina **Ak**) foram realizadas para a obtenção das respectivas amidas após 6 h de reação em bons rendimentos. As amidas **SM-Aa-Ak** foram purificadas, identificadas e caracterizadas por técnicas analíticas (CG-EM, IV, RMN de ¹H e ¹³C e UPLC-TOF MS).

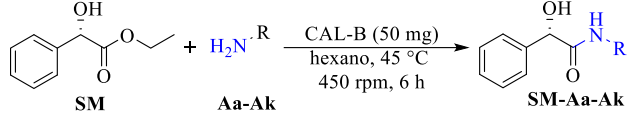
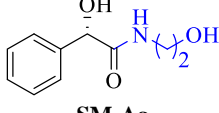
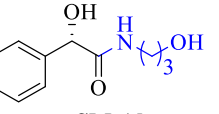
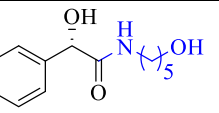
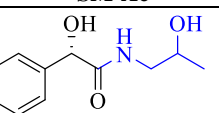
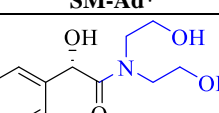
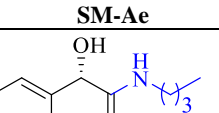
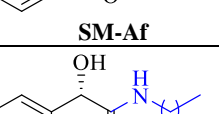
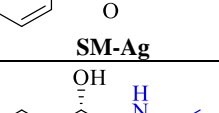
2.2. Síntese de amidas-graxas via reação de esterificação com uso da CAL-B

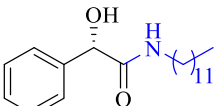
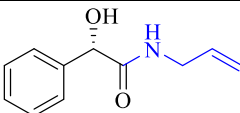
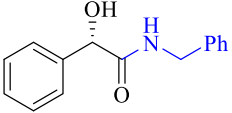
Em um frasco tipo *vial* de 5 mL foi adicionada a correspondente amida sintetizada (**SM-Aa-Ac**) (0,25 mmol), o ácido esteárico **C18**, 20 mg de CAL-B, uma mistura de hexano e clorofórmio (1:1, 2 mL). O frasco reacional foi mantido sob agitação magnética (450 rpm) a 60 °C. Após 2 h de reação as amidas-graxas (**SM-AaC18**, **SM-AbC18** e **SM-AcC18**) foram extraídas, purificadas, identificadas e caracterizadas por técnicas analíticas (CLAE-UV, IV, RMN de ¹H e ¹³C e CLAE-EMAR).

3. Resultados e discussão

Após a condição reacional ser otimizada foi sintetizada a amida **SM-Aa** (>99%, 6 h) em um tempo de aproximadamente 4 vezes mais rápido ao que foi realizado para a reação sem a adição de CAL-B (24 h) para atingir o rendimento máximo. Em seguida, a CAL-B foi utilizada na síntese de outras amidas fornecendo excelentes rendimentos. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Reação de aminólise utilizando o (*S*)-mandelato de etila **SM** com diferentes aminas primárias (**Aa-Ak**) com o uso da CAL-B.

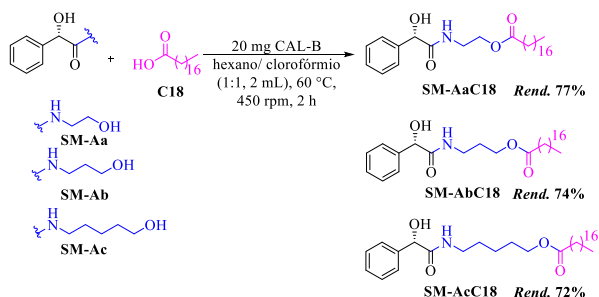
|  | <i>c</i> (%) ^{ab} | <i>c</i> (%) ^a | <i>Rend.</i> (%) ^d |
|--|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| Amidas | - | CAL-B | CAL-B |
| | 6 h | 6 h | 6 h |
|  | 71 | >99 | 95 |
|  | 67 | >99 | 90 ^c |
|  | 60 | 96 | 82 ^c |
|  | 57 | >99 | 85 ^c |
|  | 54 | >99 | 83 ^c |
|  | 0 | >99 | 94 |
|  | 0 | >99 | 95 ^c |
|  | 0 | >99 | 97 ^c |

| | | | |
|---|-------|----|-----------------|
|  | 0 | 91 | 85 ^c |
| SM-Ai | <hr/> | | |
|  | 0 | 90 | 60 |
| SM-Aj | <hr/> | | |
|  | 1 | 96 | 70 |
| SM-Ak | <hr/> | | |

^a Conversão do (*S*)-mandelato de etila **SM** para a produção das amidas **SM-Aa-Ak** determinado por CG-EM (IE, 70 eV); ^b Reação sem a adição de CAL-B; ^c Amidas inéditas de acordo com pesquisa na base de dados *Scifinder e Reaxys*; ^d Rendimento isolado; *Mistura de diastereoisômeros.

As amidas contendo um grupo hidroxílico na cadeia lateral **Aa-Ae** apresentaram moderada reatividade frente ao éster **SM** na ausência da CAL-B. Nesses casos, a reação sem o catalisador produziu 71% da amida **SM-Aa**, 67% da amida **SM-Ab**, 60% da amida **SM-Ac**, 57% da amida **SM-Ad** e 54% da amida **SM-Ae** após 6 h de reação. Estas reações com o uso da CAL-B formou as amidas **SM-Aa-Ae** com melhores valores de rendimentos (80-96%) em um menor tempo reacional (3 h) ou entre 96 a >99% após 6 h de reação (Tabela 1).

Tendo como objetivo deste trabalho também sintetizar amidas-graxas na presença de CAL-B e após a otimização a melhor condição experimental com a amida **SM-Aa**, esta foi aplicada para a síntese das amidas **SM-Ab** e **SM-Ac** (Esquema 1).



Esquema 1. Reação de esterificação das amidas **SM-Aa-Ac** com o ácido esteárico **C18** catalisada pela CAL-B.

A amida-graxa **SM-AaC18** foi obtida com 77% de rendimento isolado, a amida-graxa **SM-AbC18** com 74% e a amida **SM-AcC18** com 72% de rendimento com o uso da CAL-B.

4. Conclusão

A síntese das amidas **SM-Aa-Ak** foram obtidas em bons rendimentos por meio da reação de aminólise com o éster **SM** e a CAL-B. A partir das amidas **SM-Aa-Ac** e o ácido esteárico **C18** foram sintetizadas amidas-graxas **SM-AaC18**, **SM-AbC18** e **SM-AcC18** com o uso da CAL-B.

Os resultados mostraram que a CAL-B foi eficiente para realizar as reações de aminólise e esterificação na síntese de amidas e amidas-graxas. Desta forma este processo sustentável pode ser útil para a síntese de moléculas de interesse para indústria cosmética e farmacêutica.

5. Agradecimentos

RNL e CSA agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas de estudo. ALMP agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro aos projetos.

6. Referências

- [1] Pera LM, Baigori MD, Castro GR. Chapter 10 – Biocatalysis. In: *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*. Elsevier; **2015**:391-408.
- [2] Lima RN, Porto ALM. Biocatalytic aminolysis of ethyl (*S*)-mandelate by lipase from *Candida antarctica*. *Catal Commun.* **2017**;100.

OXIDACIÓN DE ALCOHOL BENCÍLICO POR PERÓXIDO DE HIDRÓGENO CATALIZADA POR SALES DE POTASIO LACUNARES SUSTITUIDOS CON METALES

Marcio José da Silva^a, Armanda Aparecida Júlio^a, Nelson Contreras Coronel^{b, *}

^a Grupo de Catálisis Homogénea y Heterogénea, Departamento de Química, CCE, Universidad Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.

^b Laboratorio de Oleoquímica, Escuela de Tecnología Química, Universidad Tecnológica de Pereira (UTP), Vereda La Julita, Pereira, Colombia.

*E-mail: ncontrer@utp.edu.co

Resumen

Fueron sintetizadas sales de potasio a partir de sus precursores heteropoliácidos de Keggin ($H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ y $H_4SiW_{12}O_{40}$), después los átomos adenda de tungsteno y molibdeno fueron parcialmente sustituidos por cationes metálicos (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} o Al^{3+}). Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados y evaluados en la reacción de oxidación de alcohol bencílico por H_2O_2 . De todos los catalizadores evaluados, el catalizador $K_5PW_{11}NiO_{39}$ fue el más activo (conversión del 98% y selectividad del 96%). Este catalizador promovió la oxidación de alcohol bencílico en un sistema bifásico (H_2O_2 /tolueno) generando principalmente benzaldehído y ácido benzoico. El catalizador fue recuperado con éxito (recuperación > 97%) y reusado sin pérdida de actividad.

Palabras clave: heteropoliácidos de Keggin, peróxido de hidrógeno, oxidación catalítica, alcohol bencílico.

Abstract

Potassium salts were synthesized from their Keggin heteropolyacid precursors ($H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ and $H_4SiW_{12}O_{40}$), and then the atoms of tungsten and molybdenum were partially replaced by metal cations (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} or Al^{3+} cations). The catalysts synthesized were characterized and evaluated in the oxidation reaction of benzyl alcohol by H_2O_2 . Among the salts evaluated, the $K_5PW_{11}NiO_{39}$ catalyst was the most active and selective toward benzaldehyde formation (98% conversion and 96% selectivity). This catalyst promoted the oxidation of benzyl alcohol in a two-phase system (H_2O_2 /toluene) generating mainly benzaldehyde and benzoic acid without the presence of a phase transfer agent. The catalyst was successfully recovered (recovery > 97%) and reused without loss of activity.

Keywords: Keggin heteropolyacid, hydrogen peroxide, catalytic oxidation, benzyl alcohol.

1. Introducción

Los heteropolíácidos de Keggin (HPA) son una clase versátil de catalizadores útiles en una variedad de reacciones a nivel sintético e industrial; son agregados de oxígeno metálico con una estructura cristalina bien definida, cuya composición puede modificarse fácilmente mediante la eliminación o introducción de cationes metálicos y sus protones tienen una alta acidez [1]. Esta clase de HPAs tiene un potencial redox que los hace activos en reacciones de oxidación de alcoholes y olefinas. No obstante, la mayoría de los HPA son solubles en solventes orgánicos, que dificultan su reciclabilidad. Una estrategia comúnmente utilizada es soportar los HPA de Keggin en soportes sólidos con gran área superficial, aunque la lixiviación y su laboriosa síntesis son algunos de los inconvenientes de estos catalizadores sólidos [2].

Una alternativa es reemplazar los protones de la estructura del HPA por cationes de radio grande (como K^+ , Cs^+) con el fin de convertirlos en catalizadores insolubles [3]. La sustitución total de protones por cationes metálicos ácidos de Lewis ha dado como resultados catalizadores activos en reacciones tales como la acilación y la esterificación [4]. El potencial redox de los HPA puede mejorarse también mediante el intercambio de uno o más átomos de adición (átomos de tungsteno o molibdeno), generando vacancias que pueden llenarse con cationes metálicos, convirtiéndolos en candidatos potenciales para reemplazar los HPA con soporte sólido, ya que poseen cationes metálicos en la estructura del anión de Keggin, lo que produce sales de HPA insolubles y con alta área superficial [5].

La combinación de sales de HPA sólidas con un oxidante ambientalmente benigno como el H_2O_2 es una buena opción para hacer más verdes los procesos catalíticos oxidativos [6]. Este oxidante tiene ventajas ambientales e industriales ya que genera agua como único subproducto, no es inflamable y tiene un manejo sencillo.

En este trabajo, sintetizamos sales de potasio lacunar de Keggin a partir de sus respectivos HPA y evaluamos el efecto de la introducción de los cationes metálicos ($M = Co^{2+}$, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} y Al^{3+}) en la conversión y selectividad de la reacción de oxidación de alcohol bencílico mediante H_2O_2 . Se evaluaron los efectos de las principales variables de reacción (tipo y concentración de catalizador, tipo de solvente, concentración de H_2O_2 y temperatura). Prestamos especial atención a la correlación de la naturaleza de los catalizadores de HPA, así como a su actividad. Finalmente, la recuperación y

reutilización del catalizador más activo también se evaluó con éxito.

2. Experimental

2.1. Reactivos y solventes

Todos los reactivos y solventes fueron adquiridos de fuentes comerciales (Sigma Aldrich) y utilizados sin otra purificación.

2.2. Síntesis de catalizadores

Sales de HPA $K_{7-x}PW_{11}M^{x+}O_{39}$ ($M^{x+} = Cu^{2+}$, Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Al^{3+}) fueron sintetizadas de acuerdo con el método descrito por Pizzio et al. [7].

2.3. Caracterización de catalizadores

Las mediciones del patrón de difracción de rayos X de las sales en polvo se registraron en un sistema de difracción de rayos X modelo D8-Discover Bruker usando radiación $Cu\text{-}\alpha$ filtrada con Ni ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), operando a 40 kV y 40 mA. Los datos se obtuvieron en el paso de 0.05° con un tiempo de conteo de 1.0 s en el rango de 2θ de $5\text{-}80^\circ$.

Los espectros FT-IR/ATR de los HPA precursores y sus sales de potasio se registraron en un espectrómetro FT-IR Varian 660 con accesorio de reflectancia que utiliza placas de KBr a temperatura ambiente.

La acidez de los catalizadores sintetizados se midió mediante valoración potenciométrica en un potenciómetro Bel, modelo W3B [8].

Las propiedades de textura se estudiaron por desorción/adsorción de N_2 utilizando un instrumento Quantachrome NOVA 1200e de alta velocidad, área de superficie automatizada y analizador de tamaño de poro.

Los contenidos de agua de hidratación de los catalizadores se estimaron mediante análisis termogravimétrico en una termobalanza TGA/DSC-6000 Perkin-Elmer.

2.4. Pruebas catalíticas

Las reacciones de oxidación fueron hechas en un balón de vidrio de tres bocas de 25 mL equipado con un sistema de muestreo y un condensador de reflujo. Se adicionó un disolvente adecuado (10 mL), alcohol bencílico, catalizador y H_2O_2 . El progreso de la reacción se controló mediante análisis GC de muestras recogidas periódicamente (GC Shimadzu 2010, columna capilar, FID).

Para reciclar el catalizador, después de finalizar la reacción se eliminó la fase orgánica sobrenadante, y la fase acuosa restante se secó a 363 K. El sólido resultante se lavó tres veces con metanol, se secó en un horno a 473 K por 2 h y fue reutilizado en otra reacción.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de catalizadores

3.1.1. Análisis por espectroscopia FT-IR

Los espectros FT-IR del $H_3PW_{12}O_{40}$ y sales intermedias y lacunares de níquel (II) (catalizador más activo) se muestran en la Fig.1.

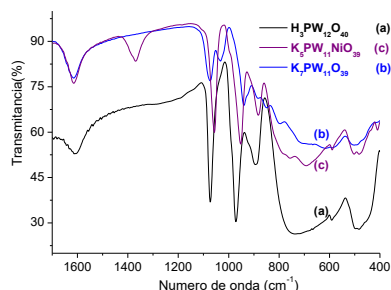


Figura 1. Espectros IV-TF de $H_3PW_{12}O_{40}$ (a), $K_7PW_{11}O_{39}$ (b) y $K_5PW_{11}NiO_{39}$ (c).

La banda de absorción típica del enlace $P-O_a$ aparece en la región de $1110-1040\text{ cm}^{-1}$ y es la banda más informativa en el espectro de los tungstofosfatos [9]. La vibración de enlaces PO del tetraedro PO_4 central da lugar a sólo una banda en 1080 cm^{-1} , en el espectro del anión $PW_{12}O_{40}^{3-}$. Esta banda está dividida en dos bandas (1085 y 1040 cm^{-1}) en los espectros del PW_{11} lacunar y de muchos aniones $PW_{11}M$, debido a la reducción de simetría del tetraedro PO_4 .

El heteropolianión lacunar tuvo su formación confirmada debido a la división de la banda de absorción del enlace $P-O_a$ en 1080 cm^{-1} , lo que derivó en dos nuevas bandas (en 1020 y 1060 cm^{-1}). Esta división no ocurre en el espectro del $K_5PW_{11}NiO_{39}$ [10]. Se observó que las bandas de absorción sufren un ligero desplazamiento a números de onda inferiores en el espectro infrarrojo de las sales HPA de potasio.

Después de la inserción del catión Ni (II) en la estructura del anión de Keggin, las principales bandas de absorción fueron desplazadas a números de onda inferiores con respecto a las bandas de absorción de la sal de potasio lacunar, este desplazamiento fue atribuido a la presencia de cationes de metal en la vacancia octaédrica [11].

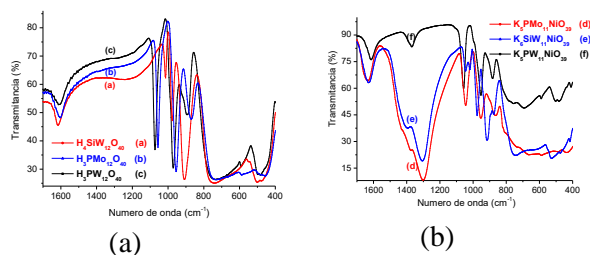


Figura 2. Espectros IV-TF de sales de potasio de HPA fosfotungústico con intercambio de metal Co^{2+} y Cu^{2+} (a), Al^{3+} y Fe^{3+} (b)

La Figura 2 muestra los espectros FT-IR de las sales de potasio sustituidos con metal en los cuales se observan las bandas de absorción características de los aniones NO_3^- en números de onda cerca de 1350 cm^{-1} . La presencia de bandas por debajo de 500 cm^{-1} sugiere que el catión metálico se incluyó en el anión de Keggin [12].

3.1.2. Análisis por difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de $H_3PW_{12}O_{40}$, $K_7PW_{11}O_{39}$ y $K_5PW_{11}NiO_{39}$ sugieren que las sales sintetizadas son de naturaleza cristalina (Figura 3). Los principales picos DRX en la región de $5^\circ < 2\theta < 55^\circ$ corresponden al anión de Keggin. Los difractogramas muestran que los catalizadores $K_7PW_{11}O_{39}$ y $K_5PW_{11}NiO_{39}$ tiene un alto grado de cristalinidad, con picos más intensos y en mayor cantidad que el del $H_3PW_{12}O_{40}$ [12]

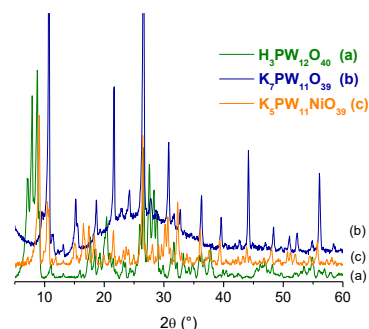


Figura 3. Difractogramas de $H_3PW_{12}O_{40}$, sal de potasio lacunar y sal lacunar sustituido con Ni(II)

Las Figuras 4 (a) y 4 (b) muestran los difractogramas de las sales de potasio de ácido fosfotungústico antes y después de la inserción de los cationes M^{2+} (a) o M^{3+} (b), respectivamente.

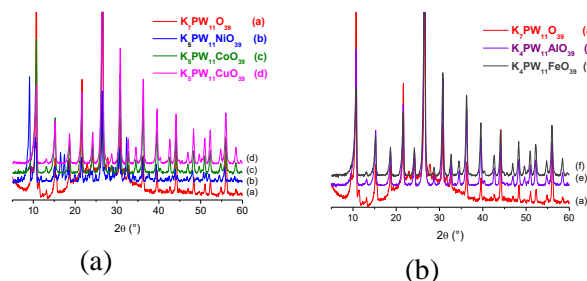


Figura 4. Difractogramas de las sales de potasio de ácido fosfotungústico sustituido con metal: cationes M^{2+} (a) y M^{3+} (b)

Los difractogramas de los catalizadores sustituidos presentaron el mismo patrón de difracción que su precursor no sustituido.

Dependiendo del tipo de catión metálico introducido se observaron nuevas líneas de difracción, efecto atribuido al cambio en el arreglo de la estructura de la celda unitaria provocada por el catión.

3.1.3. Análisis de fuerza ácida de los catalizadores

Las curvas de titulación indican que todos los catalizadores sintetizados tienen sitios ácidos fuertes ($E_i > 100$ mV) (Figura 5). Se puede observar una fuerte disminución en el valor inicial del potencial de electrodo apenas inicia la titulación, indicando que todos los protones fueron prácticamente removidos. Este comportamiento es completamente distinto en su HPA (Fig. 5).

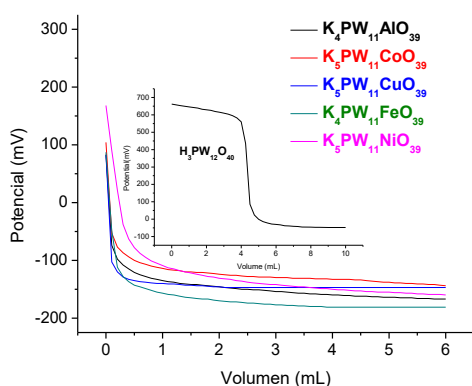


Figura 5. Curvas potenciométricas de titulación con *n*-butilamina de las sales de potasio del ácido fosfotungstístico sustituidas con metales

El hecho anterior es útil para entender por qué los espectros FT-IR de las heteropolisales de potasio presentaron una banda de absorción en 1620 cm^{-1} , que se atribuye al catión di-hidronio (H_5O_2^+) y significa que, incluso después del intento de sustitución de los protones, parte de la acidez todavía persiste.

3.1.4. Análisis de superficie específica y estructura de poros

Los valores del área superficial BET de los catalizadores, del volumen de poro y de los tamaños de poro confirman que todos los catalizadores son microporosos. Estas características coinciden con los reportados en la literatura [12] (Tabla 1).

3.1.5. Análisis termogravimétrico

Se determinó el nivel de hidratación para los catalizadores a partir de la pérdida de masa observada en las curvas TG (Tabla 2). Allí se presentan las fórmulas moleculares de los catalizadores sintetizados y sus pérdidas de agua.

Tabla 1. Propiedades de textura de las sales de potasio del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sustituidos con metales

| Catalizador | Área S_{BET} (m^2g^{-1}) | Volumen de poro (cm^3g^{-1}) | Tamaño de poro (nm) |
|---|---|--|---------------------|
| $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{AlO}_{39}$ | 10,54 | 0,0115 | 1,84 |
| $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{FeO}_{39}$ | 9,97 | 0,0142 | 1,64 |
| $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{CuO}_{39}$ | 10,93 | 0,0215 | 1,85 |
| $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ | 3,63 | 0,0060 | 1,83 |
| $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}$ | 6,39 | 0,0073 | 1,64 |

El número de aguas de hidratación de los catalizadores está entre 3 y 9 moles, resultados menores a los encontrados en la literatura para su HPA precursor ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$) [15]. En los catalizadores lacunares con intercambio de metal, tener esta menor cantidad de aguas de hidratación puede derivar en que el metal añadido a la estructura esté más disponible para formar el intermediario $\text{M}\text{-H}_2\text{O}_2$, aumentando así la eficiencia en los procesos de oxidación.

Tabla 2. Número de moles de H_2O obtenidas de los TGs para las sales lacunares del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

| Catalizador | Pérdida de masa (%) | moles de H_2O | Fórmula molecular |
|-------------------------|---------------------|-------------------------------|--|
| K_7PW | 2.5 | 4 | $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| K_4PWAl | 2.5 | 4 | $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{AlO}_{39}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| K_5PWCo | 5 | 9 | $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ |
| K_5PWCu | 4 | 7 | $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{CuO}_{39}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| K_4PWFe | 5 | 8 | $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{FeO}_{39}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| K_5PWNi | 1.5 | 3 | $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |

3.2. Ensayos catalíticos

Se realizó un ensayo inicial con las sales de potasio sustituidas con metal llevando a cabo reacciones de oxidación de alcohol bencílico con H_2O_2 (Tabla 3). En acetonitrilo y H_2O_2 todos los catalizadores fueron solubles (condiciones homogéneas).

Las reacciones en blanco tuvieron una baja conversión (24%). En presencia de los catalizadores, la conversión y la selectividad de las reacciones dependían del tipo de catión metálico. En presencia de $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$, las reacciones lograron conversiones más altas (80 %) y selectivas (45 %) de benzaldehído (Bz).

Debido a la mayor eficacia del $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ decidimos investigar el efecto del heteropolianión sobre la actividad de estos catalizadores. Por lo tanto, llevamos a cabo reacciones en presencia de

sales de potasio sustituidas con níquel que contienen diferentes heteropolianiones. Las curvas cinéticas de estos ensayos se presentan en la Fig. 6.

Tabla 3. Conversión y selectividad de las reacciones de oxidación del alcohol bencílico por H_2O_2 en presencia de sales de HPA con metal^a

| Catalizador | Conversion (%) ^b | Selectividad ^b | |
|---------------------|-----------------------------|---------------------------|-------|
| | | Bz | BzOOH |
| Blanco | 24 | 4 | 96 |
| K ₄ PWAl | 28 | 52 | 48 |
| K ₅ PWCo | 25 | 23 | 77 |
| K ₅ PWCu | 26 | 15 | 85 |
| K ₄ PWFe | 55 | 39 | 61 |
| K ₅ PWNi | 80 | 45 | 55 |

^aCondiciones de reacción: catalizador (2 mol%); 333 K; CH₃CN (10 mL), alcohol bencílico: H₂O₂ (1:6), tiempo de reacción: 4 h.

^bConversión y selectividad determinada por GC.

Entre las sales de HPA sustituidas con Ni²⁺, la sal K₅PW₁₁NiO₃₉ (i.e., K₅PWNi) fue la más activa y selectiva. Los resultados sugieren que hubo una sinergia entre los cationes Ni²⁺ y el anión PW₁₂O₄₀³⁻. Por otro lado, la reacción catalizada por Ni(NO₃)₂ fue la más selectiva hacia el benzaldehído, aunque alcanzó la menor conversión y la reacción catalizada por H₃PW₁₂O₄₀ alcanzó una alta conversión, no obstante, con una baja selectividad para benzaldehído.

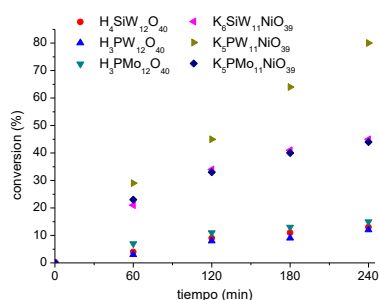


Figura 6. Reacciones de oxidación de alcohol bencílico por H_2O_2 catalizada por HPAs o sus sales de potasio sustituidas con níquel^a

^aCondiciones de reacción: catalizador (2 mol%); 333 K; CH₃CN (10 mL), alcohol bencílico: H₂O₂ (1:6).

En general, la introducción de cationes Ni²⁺ en el anión de Keggin mejoró la selectividad de benzaldehído. Suponemos que la presencia de cationes Ni²⁺ mejora la descomposición de los intermedios hidropéroxido, dando como resultado una mayor formación de benzaldehído. El sistema catalítico descrito hasta ahora funciona en condiciones homogéneas, lo que dificulta la

reutilización del catalizador de níquel. Por lo tanto, investigamos el efecto del solvente y encontramos que ocurrieron dos cambios importantes. El primero es que en tolueno el sistema se tornó bifásico, sin comprometer la eficiencia de los catalizadores de níquel. Entonces, a partir de ahora nos enfocaremos en las reacciones llevadas a cabo en tolueno. Segundo, la oxidación de benzaldehído a ácido benzoico fue más favorable y la cantidad de hidropéroxido se redujo. Además, un aumento de la temperatura también favoreció esta reacción.

Para comprender mejor los efectos de la modificación en la estructura del catalizador de HPA, llevamos a cabo reacciones con los precursores de la sal lacunar de níquel en tolueno.

La eficiencia de la sal de potasio sustituida o no sustituida se demostró en la figura 7.

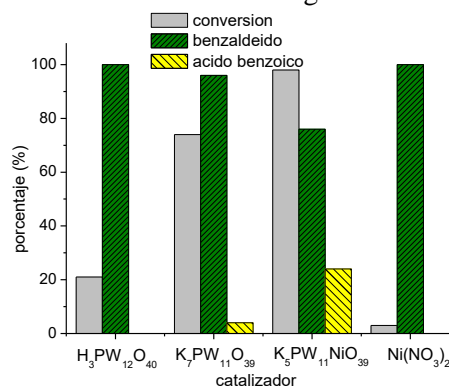


Figura 7. Conversión y selectividad de la oxidación de alcohol bencílico por H_2O_2 catalizada por K₅PW₁₁NiO₃₉ o sus precursores^a

^aCondiciones de reacción: catalizador (2 mol%); 353 K; alcohol bencílico: H₂O₂ (1:6); Tolueno (10 mL)

La conversión de ácido fosfotungstúico en sal lacunar de potasio (K₇PW₁₁O₃₉) seguida de la conversión de esta sal de potasio sustituida en Ni²⁺ (K₅PW₁₁NiO₃₉) mejoró la conversión y la selectividad hacia benzaldehído y principalmente a ácido benzoico.

Como el catalizador K₅PW₁₁NiO₃₉ fue el más activo y selectivo, con él se investigó el efecto de los principales parámetros de reacción.

En Figura 8 un aumento en la carga de catalizador de 0.25 a 1 mol% mostró una mejoría en la velocidad inicial y en la conversión final de las reacciones. Por encima de esta carga no se observó ningún efecto benéfico (Figura 8a). En términos de selectividad, se demostró que un aumento en la carga del catalizador favorece la oxidación del benzaldehído hacia el ácido benzoico y también disminuye la formación de hidropéroxidos (Figura 8b).

Se estudió el efecto de la temperatura y de la relación molar alcohol bencílico:H₂O₂ (Figuras 9a y 9b).

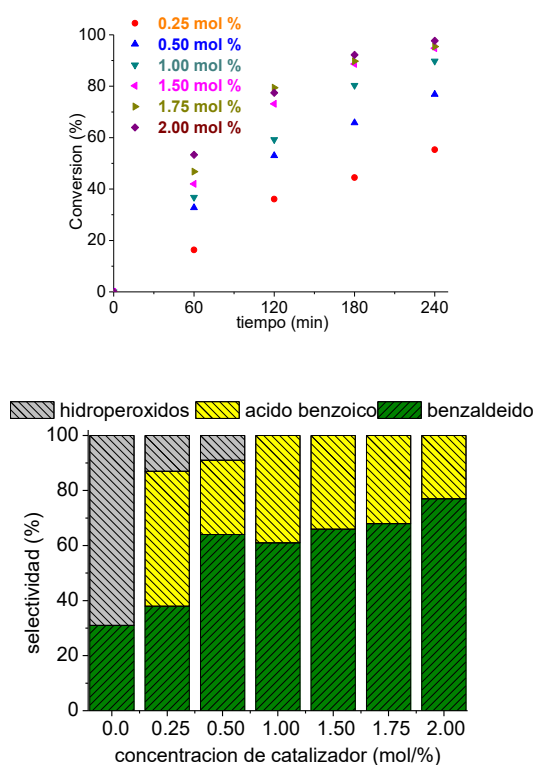


Figura 8. Curvas cinéticas (a) y selectividad (b) de la oxidación del alcohol bencílico por H₂O₂ en presencia de K₅PW₁₁NiO₃₉^a
^aCondiciones de reacción: 353 K; alcohol bencílico:H₂O₂ (1:6); Tolueno (10 mL), 4 h.

La conversión se incrementó por el aumento de la temperatura. El benzaldehído siempre fue el producto principal; mientras que el ácido benzoico se formó solo a 343 K de temperatura (Figura 9a). Cuando utilizamos una proporción alta de oxidante: sustrato, la formación de ácido benzoico fue notablemente favorecida (Figura 9b).

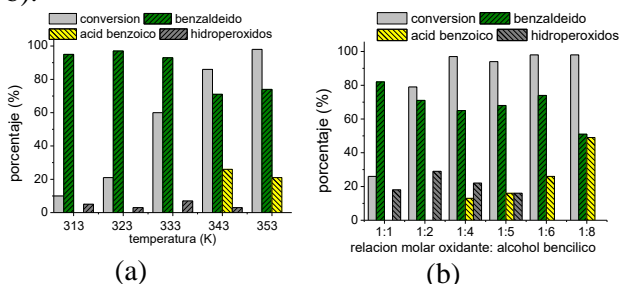


Figura 9. Efecto de la temperatura (a) y de la relación molar alcohol bencílico:H₂O₂ en reacciones de oxidación catalizadas por K₅PW₁₁NiO₃₉^a
^aCondiciones de reacción: catalizador (2 mol%); Tolueno (10 mL), 4 h

Un aumento en esta proporción también favoreció la conversión de alcohol bencílico para benzaldehído e hidroperóxidos; para una relación molar de 1:4 se alcanzó la conversión máxima.

Se evaluó el reúso y reciclo del catalizador K₅PW₁₁NiO₃₉. El catalizador se recuperó con éxito (recuperaciones mayores al 97%) y se reutilizó tres veces sin pérdida de actividad o selectividad.

4. Conclusiones

La oxidación de alcohol bencílico con H₂O₂ se realizó en presencia de una clase de catalizadores poco explorada: sal del H₃PW₁₂O₄₀ sustituida con metal. Se introdujeron una serie de cationes de metales (Fe³⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ y Al³⁺) en la vacancia de sales de HPA de potasio lacunar. Entre los catalizadores evaluados, el K₅PW₁₁NiO₃₉ fue el más activo y selectivo. K₅PW₁₁NiO₃₉ promovió la oxidación del alcohol bencílico en el sistema bifásico (H₂O₂/tolueno) que produjo principalmente benzaldehído y ácido benzoico. Este proceso selectivo es una alternativa atractiva al proceso catalítico que utiliza soporte sólido porque evita la laboriosa síntesis del soporte y del soporte dopado con el catalizador metálico. El catalizador se recuperó con éxito y se reutilizó sin pérdida de actividad.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la CAPES, de la CNPq y de la FAPEMIG (Brasil).

6. Referencias

- [1] S. Omwoma, C. Gorea, Y. Ji, C. Hub, Y. Song, *Coordination Chemistry Reviews*, 286 (2015) 17.
- [2] M.J. Da Silva, N. Liberto, *Current Organic Chemistry*, 20 (2016) 1263.
- [3] L.R. Pizzio, M.N. Blanco, *Microporous and Mesoporous Materials*, 103 (2007) 40.
- [4] M.J. da Silva, N.A. Liberto, L.C.A. Leles, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 422 (2016) 69.
- [5] S. Pathan, A. Patel, *Applied Catalysis A: General*, 459 (2013) 59.
- [6] A.C. Estrada, M.M.Q. Simões, *Applied Catalysis A: General*, 366 (2009) 275.
- [7] A. Khenkin, R. Neumann, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 344 (2002) 1017.
- [8] L.R. Pizzio, P.G. Vásquez, C.V. Cáceres, *Applied Catalysis A: General*, 256 (2003) 125.
- [9] S. Mansouri, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 379 (2013) 255.
- [10] G.P. Romanelli, J.C. Autino, M.N. Blanco, *Applied Catalysis A: General*, 295 (2005) 209.
- [11] S. Pathan, A. Patel, *Dalton Transactions*, 42 (2013) 11600.
- [12] X. Dong, C. Yu, D. Wang, Y. Zhang, P. Wu, *Material Research Bulletin*, 85 (2017) 152.

APLICACIÓN DE EXTRACTOS ENZIMÁTICOS DE LIPASAS MICROBIANAS EN LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES QUE INTEGRAN LA GLICERINA

Carlos Luna^a, Diego Luna^{a,*}, Felipa M. Bautista^a, Juan Calero^a, Antonio A. Romero^a, Rafael C. Estevez^a, Alejandro Posadillo^b, Enrique D. Sancho^c, Beatriz Hurtado^a

^a Departamento de Química Orgánica/ Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. Marie Curie, 14014, Córdoba, España;

^b Seneca Green Catalyst S.L., Campus de Rabanales, 14014, Córdoba, España

^c Departamento de Microbiología/ Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. Severo Ochoa, 14014, Córdoba, España;

*E-mail: diego.luna@uco.es

Resumen

La aplicación de lipasas poco purificadas, en forma de extractos enzimáticos, obtenidos de caldos de cultivo microbianos, como biocatalizadores en el proceso de transesterificación 1,3-selectiva de triglicéridos (TG), permite integrar el glicerol en forma de monoglicéridos (MG), en la mezcla de ésteres etílicos (FAEE), que constituyen el biocombustible (Ecodiesel), incrementando así drásticamente el rendimiento y la sostenibilidad ambiental del proceso de producción del biodiesel convencional. Esto también permite superar el inconveniente del elevado costo de las enzimas comerciales muy purificadas, obtenidas mediante biotecnología, actualmente empleadas, para su aplicación en química fina a escala comercial. A estas conclusiones se ha llegado tras la aplicación de extractos poco purificados obtenidos, tanto a partir de cepas estándar de la misma especie de levadura productora de lipasas empleadas para la producción de lipasas comerciales, actualmente aplicadas en este proceso, como es el caso de la lipasa tipo B de *Candida antarctica* (CALB). También, se han obtenido extractos de variadas cepas de levaduras y bacterias silvestres, aisladas de ambientes lipófilos naturales. Los extractos enzimáticos de estas cepas microbianas se obtienen mediante un proceso de purificación mínimo, a través de un proceso de liofilización con un tratamiento previo de diálisis. Se obtienen rendimientos aceptables a lo largo del tiempo de reacción, así como en reacciones sucesivas, demostrando la viabilidad de estos extractos enzimáticos como biocatalizadores.

Palabras clave: Ecodiesel, Lipasas, extractos enzimáticos, transesterificación 1,3-selectiva, Biodiesel

Abstract

The application of lightly purified lipases extracts, obtained from microbial broths cultures, as biocatalysts in the process of 1,3-selective transesterification of triglycerides (TG), allows the integration of glycerol in the form of monoglycerides (MG), in the mixture of ethyl esters (FAEE), which constitute the biofuel (Ecodiesel). Thus, the yield and environmental sustainability of the conventional biodiesel production process is drastically increased. This also makes possible to overcome the drawback of the high cost of highly purified commercial enzymes currently used for their application in fine chemistry on a commercial scale. These conclusions have been reached after the application of the obtained low purified extracts, both from standard strains of the same yeast specie used to produce the commercial lipase, currently applied in this process, as is the case of the lipase of *Candida antarctica* type B (CALB), as several lipases extracts from different yeasts and bacterial wild strains isolated from natural lipophilic environments. The enzymatic extracts of these microbial strains are obtained by a minimal purification process, through a lyophilization process with a previous dialysis treatment. Acceptable reaction yields are obtained throughout the reaction time, as well as in successive reactions, demonstrating the viability of these enzymatic extracts as biocatalysts.

Keywords: Ecodiesel, Lipasas, extractos enzimáticos, transesterificación 1,3-selectiva, Biodiesel

1. Introducción

El uso actual de los combustibles fósiles es considerado como insostenible, ya que los recursos fósiles se van agotando paulatinamente, y la acumulación de gases de efecto invernadero ya ha superado el umbral considerado "peligrosamente alto" [1] lo que aconseja un reemplazo gradual de gas natural, carbón y combustibles fósiles en el campo de la generación de electricidad. Esto no es posible en el sector del transporte, en el campo de la aviación, ya que no se dispone en la actualidad de alternativas tecnológicas para ello [2].

La transesterificación catalizada por lipasas de materias primas oleosas (TG) es una de las técnicas más prometedoras para la producción de biodiésel, definido como una mezcla de ésteres de alquilo de ácidos grasos (FAAE) [3]. Sin embargo, las plantas de biodiésel convencionales todavía mantienen procesos de transesterificación utilizando catalizadores químicos, álcalis en fase homogénea. Los procesos enzimáticos se aplican muy escasamente para la producción industrial de biodiésel debido a que el biocatalizador (enzima lipasa) es apreciablemente más costoso que los catalizadores químicos alcalinos convencionales [4]. Sin embargo, la catálisis enzimática se considera que es una tecnología de futuro en la producción de biocombustibles similares al biodiésel, pero de carácter más renovable y respetuoso con el medio ambiente [5]. La mayoría de lipasas actúan específicamente en los enlaces éster de las posiciones 1,3 de la molécula, adecuadas para su aplicación en reacciones de transesterificación 1,3 selectivas, evitando la generación de glicerol como subproducto, como con las novedosas propuestas de biocombustibles Ecodiésel (FAEE + MG), Gliperol (FAME + Triacetina) o DMC-BioD (FAME + FAGC) [6]. En todos estos procesos se emplean diferentes moléculas para efectuar la transesterificación selectiva, generando dos moles de FAME o FAEE y un derivado de la glicerina, que es soluble en el medio de reacción. Este proceso selectivo se recoge en la Figura 1, para el caso del Ecodiésel, donde se obtiene el monoglicérido MG, como derivado liposoluble de la glicerina. Estas mezclas, incluidas las moléculas derivadas de glicerol, presentan propiedades fisicoquímicas adecuadas para ser empleadas como nuevos biocombustibles, produciéndose además una importante mejora en la eficiencia atómica del proceso, ya que el número total de átomos implicados en la reacción forman parte de la mezcla final. Por tanto, no se genera residuo alguno.

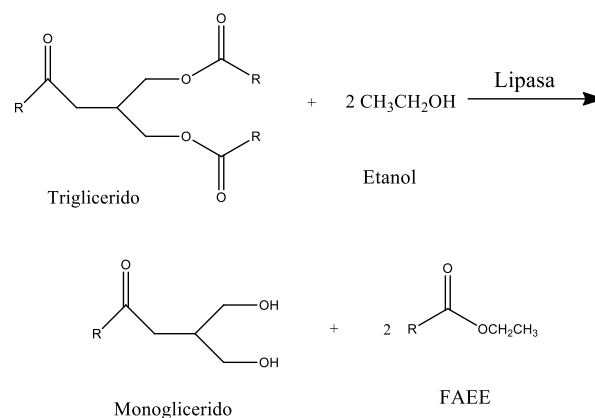


Figura 1. Esquema representativo de la aplicación de catálisis enzimática para producir Ecodiésel, un biocombustible similar al biodiésel.

Dada la simplicidad experimental del proceso enzimático, el principal desafío actualmente existente, en el escalado de esta técnica es el costo de las lipasas, mucho más elevado que el catalizador químico convencional.

Por tanto, para su viabilidad en la producción industrial mediante vía enzimática de estos biocombustibles, implica la utilización de lipasas de bajo coste. En este sentido, aunque las investigaciones iniciales se realizaron empleando lipasa pancreática de cerdo (PPL) tanto en forma libre [7,8] como inmovilizada [9-11], a efectos de implementar la economía del proceso, se han desarrollado investigaciones que pretende optimizar esta ruta enzimática, mediante la caracterización de lipasas microbianas capaces de realizar el proceso selectivo [12-15]. Avanzando incluso en la obtención de lipasas procedentes de cepas microbianas silvestres, más eficientes en este proceso [16]. En estos estudios se obtuvo que las dos mejores cepas productoras de lipasas, por tanto, capaces de obtener ecodiesel pertenecen al género *Terribacillus*, que hasta el momento no había sido reportado como productor de lipasas, o de biocombustibles. Pero también se hizo evidente que los extractos enzimáticos de estas cepas microbianas se obtuvieron después de un tratamiento de purificación mínimo, a través de un proceso de liofilización con un tratamiento previo de diálisis. Este hecho abre una nueva alternativa para los procesos enzimáticos en síntesis orgánica, porque se ha demostrado que un caldo de cultivo microbiano puede usarse para producir un extracto enzimático, poco purificado, de bajo costo, capaz de producir biocombustibles de forma más económica al reducir el costo de la producción de enzimas. En este aspecto se ha avanzado en la aplicación de extractos enzimáticos muy poco purificados, procedentes de caldos de cultivo de una cepa de CALB estándar [17].

En esta comunicación se presentan resultados obtenidos en la evaluación de una estrategia general dirigida a la obtención de biocatalizadores capaces de realizar la etanolisis enzimática de una forma económicamente viable mediante el empleo de extractos enzimáticos muy poco purificados. Con ello se pretende reducir el costo económico del proceso, ya que éste será mucho menor que el de los preparados enzimáticos comerciales disponibles, mucho más purificados, pero también mucho más caros. A este fin se ha evaluado una cepa de CALB estándar y algunas cepas microbianas silvestres, aisladas de entornos lipófilos, con las que se han realizado diversos estudios encaminados a dilucidar las condiciones óptimas de crecimiento y su correspondiente capacidad transesterificadora.

2. Experimental

2.1 Aislamiento y preparación de los biocatalizadores obtenidos de microorganismos lipolíticos

Los microorganismos silvestres utilizados en este estudio se obtuvieron en una selección realizada en unas mil muestras, de aceites vegetales (OS), tomadas en una planta de aceite de oliva ubicada en Sevilla, (España) y de grasas animales (FS) de serrín de pescado (FS1) ubicado en Cádiz, (España) [16]. A partir de estas muestras se detectaron mediante un ensayo cualitativo en placa los microorganismos que muestran actividad lipolítica. De entre estos se seleccionaron aquellas bacterias lipolíticas capaces de realizar la transesterificación de paranitrofenil palmitato (p-NPP) con etanol para liberar el compuesto de color amarillo para-nitrofenol (p-NP), que se detecta espectrofotométricamente. Finalmente, los microorganismos activos se cultivaron en un medio líquido estándar para el cultivo de bacterias, con y sin tributirina al 2% (TB), en agitación durante 3 días a 30 °C o 37°C, dependiendo de la cepa. Igualmente, siguiendo la misma metodología experimental, se procedió al cultivo y selección de biocatalizadores obtenidos de una cepa estándar de *Candida antarctica* adquirida en la CECT (Colección de Cultivos Microbianos Españoles).

2.2 Evaluación de los biocatalizadores mediante reacciones de etanolisis de aceite de girasol.

Las cepas bacterianas seleccionadas se cultivan durante 3 días, se toman 25 ml de sobrenadantes, se concentran por diálisis (membrana de 12 KDa) y se someten a liofilización durante 48 h para obtener un extracto (0,5 g) en forma de polvo fino seco que se puede usar directamente como un biocatalizador en la producción de biocombustibles por etanolisis de aceite de girasol [16,17]. Estas

reacciones se realizan de acuerdo con el procedimiento empleado en anteriores estudios [8-17], a fin de poder comparar los diferentes resultados obtenidos operando con diferentes biocatalizadores. Los ensayos se llevan a cabo mediante la adición de 6 ml de aceite comercial de girasol, 1,75 ml de etanol absoluto y 12,5 µl de NaOH 10N en un tubo de 20 ml, que contiene el extracto enzimático de la cepa de microorganismos purificada, de manera muy simple por diálisis, seguida de liofilización.

Los productos de reacción se determinan mediante cromatografía de gases, con un cromatógrafo de gases Varian 430-GC, conectado a una columna capilar HT5 (25 mx 0,32 mm ID x 0,1 µm, SGE, Supelco) con un detector de ionización de llama (FID) a 450 °C e inyección splitless a 350 °C. Dado que el aceite de girasol está constituido por una mezcla de ácidos grasos en proporción variable, los resultados de las reacciones se expresan como las cantidades relativas de los ésteres etílicos correspondientes (FAEE, ésteres etílicos de ácidos grasos), monoacilglicerol (MG) y diacilgliceroles (DG) que están integrados en el cromatograma. Por diferencia y respeto al estándar interno (cetano), la cantidad de triacilgliceroles (TG) que no ha reaccionado se calcula en porcentaje masivo. La conversión incluye la cantidad total de triacilgliceroles transformados (FAEE + MG + DG) en el proceso de etanolisis y Selectividad se refiere a la cantidad relativa de FAEE + MG obtenida, que presenta una RT menor que los hidrocarburos que componen el diesel fósil (RT <25 min).

Las reacciones de transesterificación de aceites o grasas se llevan a cabo básicamente para obtener una reducción importante en la viscosidad de estos materiales, ya que comparten valores similares en todos los demás parámetros fisicoquímicos significativos con el diesel fósil, excepto la viscosidad, que tiene valores en el rango 30-45 mm² / s o cSt, mientras que el diesel fósil presenta valores en el rango de 2.5-6 cSt. Por tanto, la caracterización de este parámetro es esencial para evaluar el resultado obtenido en el proceso de etanolisis. Los valores de viscosidad se determinan en un viscosímetro capilar Oswald Proton Cannon Fenske Viscosímetro de rutina 33200, tamaño 150.

3. Resultados y discusión

Como referencia para determinar la eficiencia de los extractos enzimáticos, de los cultivos investigados, se toman los resultados obtenidos en investigaciones previas, operando bajo idénticas condiciones experimentales óptimas, para obtener

la reacción de etanolisis selectiva [11], empleando una lipasa comercial de *Thermomyces lanuginosus*, Lipopan 50 BG (Novozymes AS, Dinamarca), ampliamente utilizada en la industria de la panificación como emulsionante [18]. Así es posible comparar el comportamiento catalítico de los diferentes extractos enzimáticos obtenidos de las diferentes cepas de microorganismos (silvestres o estándar), respecto a la cantidad y eficacia de estas lipasas comerciales.

De acuerdo con los resultados recogidos en la Tabla 1, existe un amplio rango de concentración de las lipasas comerciales donde se mantiene la actividad enzimática lo que permite su correlación con los resultados obtenidos con los extractos de las cepas de microorganismos cultivados y aislados, con una purificación muy simple. Así, es posible evaluar los resultados obtenidos cuando se emplean como biocatalizador diferentes extractos enzimáticos obtenidos a partir de diferentes cultivos, obtenidos empleando diversos caldos de crecimiento.

Tabla 1. Influencia de la cantidad de lipasa comercial de bajo costo (Lipopan BG, Novozymes AS, Dinamarca) en el rendimiento de la reacción de etanolisis, desarrollada en condiciones estándar: 6 ml de aceite de girasol, 1.75 ml de etanol absoluto y 12.5 l de NaOH 10N, 300 revolviendo rpm, a 30 ° C durante 24 h y cantidades de lipasa variables. Aquí la conversión es FAE + DG y FAE = (FAEE + MG) es la selectividad del proceso.

| Lipase (g) | Conv. (%) | FAE (%) | DG (%) | TG (%) | Visc. (cSt) |
|------------|-----------|---------|--------|--------|-------------|
| 0.007 | 85.7 | 77.9 | 7.9 | 14.0 | 9.4 |
| 0.010 | 100.0 | 96.1 | 3.9 | 0.0 | 10.1 |
| 0.020 | 100.0 | 97.9 | 2.1 | 0.0 | 9.8 |

En la Tabla 2 se recogen los valores de conversión obtenidos empleando los extractos enzimáticos de la cepa de CA estándar de la CECT obtenidos en los medios óptimos (YPD e YPL), con y sin tributirina, y con el tiempo de crecimiento más apropiado (72 h), operando en condiciones de reacción estándar.

Estos resultados confirman la acción catalítica de los extractos enzimáticos de lipasa obtenidos de la cepa CA estándar de la CECT, después de cultivarse en ambos medios seleccionados de YPD y YPL, con y sin tributirina. Para evaluar la influencia del proceso enzimático, se indican los valores comparativos del aceite de girasol puro y aquellos que se obtienen con un Blanco, es decir cuando se aplica como biocatalizador un extracto obtenido de un medio de cultivo YPD sin inóculo

ni crecimiento de la cepa.

Tabla 2. Rendimiento de la reacción de transesterificación selectiva operando bajo las condiciones de reacción estándar: 6 ml aceite, 1.75 ml EtOH, 30 °C, 25 µL NaOH 10 N, agitación mayor de 300 rpm, durante 24 h. Como biocatalizador se aplica 0.5 g de extracto enzimático de una cepa estándar de CA adquirida en la CECT, obtenido a partir de un cultivo líquido en diferentes medios de cultivo, YPD o YLP, con o sin TB.

| Muestra | Visc. (cSt) | Sel. (%) | Conv. (%) |
|---------------------|-------------|----------|-----------|
| Girasol | 34.53 | 3.45 | 33.32 |
| Blanco ^a | 13.42 | 16.24 | 28.82 |
| YPD | 9.91 | 76.86 | 82.88 |
| YPD-TB | 11.62 | 63.12 | 76.92 |
| YPL | 11.64 | 61.12 | 72.58 |
| YPL-TB | 12.44 | 42.11 | 44.74 |

^aBlanco: Reacción sin biocatalizador

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos con cultivos de cepas microbianas silvestres que se someten, o no, a un tratamiento de diálisis previo.

Tabla 3. Rendimiento obtenido en la reacción de transesterificación enzimática de aceite de girasol, para la obtención de Ecodiésel, empleando los mismos extractos bacterianos liofilizados, con o sin diálisis previa, operando en las condiciones estándar estudiadas: 37 °C, 24 horas, 300 rpm, operando con 6 ml de aceite, 1.75 ml etanol absoluto y 0.0125 ml de disolución acuosa de NaOH 10N.

| Muestra | Visc. (cSt) | Sel. (%) | Conv. (%) |
|----------------------|-------------|----------|-----------|
| Girasol | 34.53 | 3.45 | 33.32 |
| Blanco ^a | 13.42 | 13.80 | 28.82 |
| 1B 89 | 21.71 | 11.30 | 60.53 |
| 1B 89 D ^b | 11.62 | 32.68 | 34.68 |
| 1B92 | 19.35 | 20.62 | 22.59 |
| 1B 92 D ^b | 13.79 | 67.19 | 72.69 |
| 2B122 | 21.22 | 5.80 | 22.98 |
| 2B 122D ^b | 15.26 | 96.50 | 100.0 |
| 2B 342 | 18.09 | 6.56 | 36.0 |
| 2B 342 ^b | 14.09 | 59.05 | 100.0 |

^aBlanco: Reacción sin biocatalizador

^bExtractos bacterianos liofilizados, sometidos a diálisis previa

Se puede comprobar (Tabla 3) que empleando cepas microbianas silvestres, recogidas en ambientes lipófilos (aceites vegetales y grasas animales), es posible obtener extractos enzimáticos lipásicos capaces de realizar reacciones de transesterificación 1,3-selectivas, útiles en la síntesis de biocombustible de segunda generación. Los resultados obtenidos ponen claramente de manifiesto que es fundamental realizar un tratamiento de diálisis previa a los extractos, antes de proceder a su liofilización. Pero a su vez se puede comprobar cómo es suficiente con este tratamiento de diálisis para obtener un biocatalizador capaz de obtener resultados similares a los obtenidos con extractos enzimáticos mucho más purificados, que lógicamente tienen un costo económico mucho mayor.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio muestran la viabilidad de un nuevo paradigma relacionado con la aplicación de enzimas en química fina, que consiste en utilizar extractos enzimáticos muy poco purificados, e incluso contengan mezclas de otras enzimas, en lugar de enzimas muy purificadas, como hasta ahora se ha hecho habitualmente. La presencia de otras enzimas, junto con la requerida para el proceso deseado, no debería afectar a esta reacción, al no encontrar las moléculas necesarias en el medio de reacción para que estas enzimas puedan actuar. Sin embargo, por lo general, en los diferentes procesos biotecnológicos investigados actualmente, se usan enzimas altamente purificadas. Esto se debe a que estas enzimas son las únicas comercialmente disponibles, porque son las demandadas para la investigación en bioquímica. Sin embargo, los altos precios de estas enzimas altamente purificadas las hacen prohibitivas para su aplicación en síntesis orgánica o química fina. La posibilidad de emplear enzimas más económicas, efectivas en procesos biotecnológicos, como es el caso de la producción de biocombustibles, abre la posibilidad de aplicaciones biotecnológicas a procesos industriales.

5. Agradecimientos

Esta investigación se ha realizado con el apoyo de los fondos MEIC (Proyecto ENE 2016-81013-R), Junta de Andalucía y FEDER (P11-TEP-7723), así como del proyecto MINECO (MAT 2012-31127).

6. Referencias

[1] C. Wilson, A. Grubler, N. Bauer, V. Krey, K. Riahi, *Climatic Change*, 118, 2013 381.

- [2] S. Jong, K. Antonissen, R. Hoefnagels, L. Lonza, M. Wang, A. Faaij, M. Junginger *Biotechnol Biofuels* 10 (2017) 1.
- [3] X. Zhao, F. Qi, C. Yuan, W. Du, D. Liu, *Renewable Sustainable Energy Reviews* 2015, 44, 182-197.
- [4] A.Gog, M. Roman, M. Tosa, C. Paizs, F.D. Irimie, *Renewable Energy*, 39 (2012) 10.
- [5] A. Guldhe, B. Singh, T. Mutanda, K. Perrnau, F. Bux, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 41, (2015) 1447.
- [6] J. Calero, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, F.M. Bautista, A.A. Romero, C. Verdugo-Escamilla, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 42 (2015) 1437.
- [7] V. Caballero, F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.M. Hidalgo, R. Luque, A. Macario, G. Giordano, *Process Biochemistry* 44 (2009) 334.
- [8] C. Verdugo, R. Luque, D. Luna, J.M. Hidalgo, A. Posadillo, E.D. Sancho, S. Rodriguez, S. Ferreira-Dias, F.M. Bautista, A.A. Romero. *Bioresource Technology* 101 (2010) 6657.
- [9] D. Luna, A. Posadillo, V. Caballero, C. Verdugo, F.M. Bautista, A.A. Romero, E.D. Sancho, C. Luna, J. Calero, *International Journal of Molecular Sciences*, 13 (2012) 10091.
- [10] C. Luna, E.D. Sancho, D. Luna, V. Caballero, J. Calero; A. Posadillo, C. Verdugo, F.M. Bautista, A.A. Romero, *Energies*, 6 (2013) 3879.
- [11] C. Verdugo, D. Luna, A. Posadillo, E.D. Sancho, S. Rodriguez, F.M. Bautista, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Catalysis Today*, 167 (2011) 107.
- [12] C. Luna, C. Verdugo, E.D. Sancho, D. Luna, J. Calero, A. Posadillo, F.M. Bautista, A.A. Romero, *Energies*, 7 (2014) 3383.
- [13] C. Luna, C. Verdugo, E.D. Sancho, D. Luna, J. Calero, A. Posadillo, F.M. Bautista, A.A. Romero, *Bioresources and Bioprocessing*; 1:11 (2014) doi.org/10.1186/s40643-014-0011-y.
- [14] J. Calero, C. Verdugo, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, Posadillo, F.M. Bautista, A.A. Romero, *New Biotechnology*, 31 (2014) 596-601.
- [15] C. Luna, C. Verdugo, E.D. Sancho, D. Luna, J. Calero; A. Posadillo, F.M. Bautista, A.A. Romero, *Molecules*, 19 (2014) 11419.
- [16] A. Escobar-Niño, C. Luna, D. Luna, A.T. Marcos, D. Cánovas, E. Mellado, *PLoS ONE*, 9 (2014) e104063.doi: 10.1371/journal.pone.0104063
- [17] C. Luna, D. Luna, F.M. Bautista, R. Estevez J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero, E.D. Sancho. *Molecules*, 22 (2017) 1420.
- [18] S. Moayedallaie, M. Mirzaei, J. Paterson, *Food Chemistry*, 122 (2010) 495.

UM ORGANOESTANHO VANADATO VERSÁTIL COMO CATALISADOR EM REACÇÕES DE OXIDAÇÃO

Margarida M. Antunes^{a,*}, Ana C. Gomes^a, Marta Abrantes^b, Anabela A. Valente^a, Filipe A. Almeida Paz^a, Martyn Pillinger^a, Isabel S. Gonçalves^a

^a *Departamento de Química, CICECO – Aveiro Institute of Materials, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal*

^b *Centro de Química Estrutural, Complexo Interdisciplinar, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal*

*E-mail: margarida.antunes@ua.pt

Resumo

O organoestanho vanadato [Et₃SnVO₃] (**1**) foi sintetizado em condições moderadas e com elevado rendimento (99 %). A sua caracterização e análise estrutural foi feita através de diversas técnicas (análise elementar, difração de raios-X de pós, microscopia eletrónica de varrimento, espectroscopia vibracional (IV, Raman), espectroscopia de ressonância magnética nuclear do estado sólido (¹³C, ⁵¹V e ¹¹⁹Sn) e termogravimetria). O composto **1** apresenta uma estrutura tridimensional com a topologia da sodalita. Trata-se de um catalisador versátil para reações de oxidação em fase líquida, incluindo a desidrogenação oxidativa de álcoois, epoxidação de olefinas e oxidação do álcool benzílico em ácido benzóico. Este composto apresentou atividade catalítica muito superior à dos seus precursores de síntese. Os testes de estabilidade catalítica mostraram que a atividade manteve-se constante. Este composto funcionou como um catalisador homogéneo, possuindo atividade intrínseca superior à de outros compostos organoestanho-oxometálicos estudados na literatura.

Palavras chave: Óxidos de vanádio, Estanho, Epoxidação de olefinas, Oxidação de álcoois.

Abstract

The triethyltin vanadate [Et₃SnVO₃] (**1**) was synthesised under relatively mild reaction conditions and in high yield (99 %), and characterised by different complementary characterisation techniques (elemental analysis, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, vibrational spectroscopy (IR, Raman), ¹³C, ⁵¹V and ¹¹⁹Sn solid state NMR and thermogravimetric analysis). The structure of **1** comprises a 3-dimensional framework with sodalite topology. Compound **1** is a versatile catalyst for liquid phase oxidation reactions, such as the oxidative dehydrogenation of alcohols, epoxidation of olefins, and oxidation of benzylic alcohol to benzoic acid. The activity of **1** was far superior to those of its synthesis precursors. Catalyst stability tests indicated no drop in the activity for the reused catalyst. Compound **1** acted as a homogeneous catalyst, and possessed superior turnover frequency to literature data for organotin-oxometal catalysts.

Keywords: Vanadium oxides, Tin, Epoxidation of Olefins, Oxidation of alcohols.

1. Introdução

Os compostos organoestanho-oxometálicos são catalisadores interessantes para diversas reações químicas. Destacam-se os compostos $[(n\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{MO}_4]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Bu} = \text{butilo}$) [1,2], $[(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{grupo alquilo}$) [3], $[\text{Me}_3\text{SnVO}_3]$ ($\text{Me} = \text{metilo}$) [4], e $[\text{((Me)}_2\text{(mentilo)Sn)}_2\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{O})_{3.5}]$ [5] na epoxidação de olefinas, $[(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na sulfoxidação [6], $[(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{MO}_4]$ na oxidação de aminas aromáticas [7], $[(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$ e $[\text{Bu}_2\text{SnMoO}_4]$ na transesterificação de álcoois com carbonatos dialquílicos [8].

Neste trabalho, estudou-se a versatilidade catalítica do composto $[\text{Et}_3\text{SnVO}_3]$ ($\text{Et} = \text{etilo}$) (**1**) para reações de oxidação em fase líquida. A catálise oxidativa é importante na produção de numerosos compostos químicos com diversas aplicações industriais. Além disso, tem a vantagem adicional de substituir reações estequiométricas tradicionais que envolviam oxidantes inorgânicos que são prejudiciais para o meio ambiente [9].

2. Experimental

2.1. Síntese e caracterização de $[\text{Et}_3\text{SnVO}_3]$ (**1**)

O composto **1** foi sintetizado a partir dos seus precursores Et_3SnBr e NH_4VO_3 , em condições reacionais moderadas (60°C , pressão atmosférica) e com um rendimento excelente (99 %). Usaram-se diversas técnicas de caracterização para o caracterizar. Destacam-se as seguintes: análise elementar (usando um equipamento Truspec), difração de raios-X de pó (com um equipamento Empyrean PAN), microscopia electrónica de varrimento (SEM, com um microscópio Hitachi SU-70), espectroscopia vibracional (IV usando um espectrofotómetro Mattson-7000 e Raman, usando um equipamento Bruker RFS 100 com laser Nd:YAG, $\lambda = 1064 \text{ nm}$), espectroscopia de ressonância magnética nuclear do estado sólido (^{13}C , ^{51}V e ^{119}Sn , usando um equipamento Bruker Avance 400, 9.4 T), e termogravimetria (com um equipamento Shimadzu TGA-50).

2.2. Testes catalíticos

As reações catalíticas foram realizadas a 55°C , usando reatores descontínuos com uma capacidade de 5 mL, equipados com um agitador magnético e uma válvula para amostragem. Os substratos testados foram diversas olefinas (*cis*-cicloocteno, *trans*-2-octeno, 1-octeno, ciclododeceno, (*R*)-(+)-limoneno e α -pineno), álcoois (álcool benzílico, ciclo-hexanol,

ciclooctanol, ciclo-1-hexil-etanol e 2-fenil-etanol). A cada reator foi adicionado catalisador (0.8% (mol) de vanádio relativamente à quantidade inicial de substrato), substrato, TBHP (razão molar substrato:oxidante = 0.65). Adicionou-se um solvente (1,2-dicloroetano, *n*-hexano ou acetonitrilo) apenas para o substrato modelo *cis*-cicloocteno. As amostras foram retiradas periodicamente e analisadas por cromatografia de gás (Varian 3800, detetor FID), usando uma coluna capilar (DB-5, $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ para as reações de olefinas, ou CP WAX 52CB, $30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm}$ para as reações de álcoois). Os produtos foram quantificados usando curvas de calibração (*n*-nonano ou undecano como padrão interno). Os produtos reacionais foram identificados por GC-MS (Trace GC 2000 Series (Thermo Quest CE Instrument)-DSQ II (Thermo Scientific)).

3. Resultados e discussão

A caracterização estrutural do composto $[\text{Et}_3\text{SnVO}_3]$ (**1**) foi validada através de diversas técnicas. O composto **1** apresenta unidades de Et_3Sn ligadas ao VO_4 tetraédrico, formando uma rede 3D com a topologia da sodalita (Figura 1). Este composto é termicamente estável até 200°C .

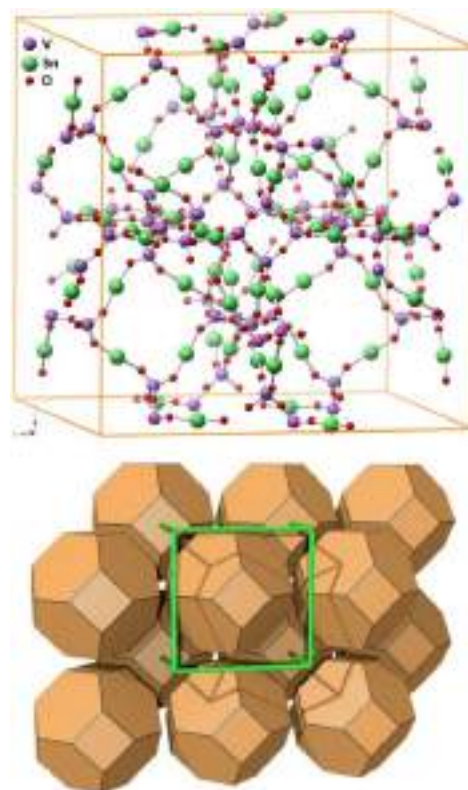


Figura 1. Representação esquemática da estrutura de **1**. Em cima omitiram-se os grupos etilo ligados ao estanho para efeitos de clarificação. Em baixo está representada a rede 3D com a topologia da sodalita.

A reação de epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP, na presença de **1**, deu o óxido do cicloocteno com 100 % seletividade a 82 % conversão, a 55 °C e às 24 h. O desempenho catalítico de **1** foi superior ao do seu precursor de síntese, Et₃SnBr (não ocorreu reação do Cy8) e dos sais de vanádio NH₄VO₃ e NBu₄VO₃ (32 % e 42 % conversão, respetivamente, às 24 h). Estes resultados sugerem que no caso do **1**, as espécies ativas contêm vanádio(V) e, por outro lado, a sua esfera de coordenação no composto é favorável para a reação de epoxidação. O vanádio(V) poderá funcionar como um ácido de Lewis, ocorrendo a coordenação do oxidante ao centro metálico. Forma-se um estado de transição em que um átomo de oxigénio é transferido para o substrato, originando o produto epóxido [6-8]. A atividade catalítica de **1** compara-se com a de outros compostos oxo-metálicos, contendo estanho [1, 4, 5].

O composto **1** possui atividade para a epoxidação de diferentes olefinas e para a desidrogenação oxidativa de álcoois com TBHP, a 55 °C (Tabela 1).

Tabela 1. Desempenho catalítico do **1** em diversas reações de oxidação em fase líquida, a 55 °C (24 h).

| Substrato | Conv. (%) | Seletividade (%) ^a |
|---------------------------|-------------------|---|
| OLEFINAS | | |
| <i>cis</i> -Cicloocteno | 82 | 100 |
| | (82) ^b | (100) ^b |
| 1-Octeno | 23 | 100 |
| <i>trans</i> -2-Octeno | 45 | 100 |
| (<i>R</i>)-(+)-Limoneno | 68 | 85 |
| α -Pineno | 50 | 67 |
| ÁLCOOIS | | |
| Ciclooctanol | 68 | 94 |
| Ciclo-hexanol | 55 | 100 |
| Ciclo-1-hexiletanol | 45 | 96 |
| 2-Fenil-etanol | 62 | 98 |
| Álcool benzílico | 78 | 24 (benzaldeído) 72 (ácido benzóico) |

^a Seletividade para o correspondente epóxido no caso de olefinas e compostos carbonilo no caso dos álcoois. No caso do álcool benzílico, são indicados os produtos reacionais. ^b Resultados catalíticos para o catalisador reutilizado.

A estabilidade catalítica foi estudada através da reutilização do catalisador (este foi separado da fase líquida por filtração, lavado e seco). Os dados cinéticos para o catalisador reutilizado foram coincidentes com os do catalisador não usado, sugerindo que **1** é um catalisador estável (Table 1). Um teste de filtração a quente (*i.e.* o catalisador foi separado da mistura reacional aos 40 minutos, por filtração) mostrou que a reação catalítica na presença de **1** ocorreu em fase homogénea. Com base em análises quantitativas das espécies metálicas em solução, determinou-se a atividade inicial do catalisador homogéneo, sendo aproximadamente 252 mol mol⁻¹ h⁻¹. Em condições reacionais semelhantes, este valor é mais do dobro do que o existente na literatura para [Me₃SnVO₃] (82 mol mol⁻¹ h⁻¹) [4], e pelo menos de uma ordem de grandeza superior aos dados da literatura para os compostos [(nBu₃Sn)₂MoO₄].H₂O, [(nBu₃Sn)₂WO₄].H₂O [2], e [(Me)₂(mentilo)Sn)2MoO₄(H₂O)_{3.5}] [5].

4. Conclusões

O composto oxometálico ([Et₃SnVO₃] (**1**) é um catalisador versátil. Foi usado com sucesso em várias reações de oxidação catalítica, nomeadamente na epoxidação de olefinas, desidrogenação oxidativa de álcoois e ainda na conversão do álcool benzílico a ácido benzóico com TBHP. Testes de estabilidade sugeriram que **1** é um catalisador homogéneo estável.

5. Agradecimentos

Agradece-se o financiamento obtido através dos projetos CICECO-Aveiro Instituto de Materiais POCI-01-0145-FEDER-007679 (FCT ref. UID/CTM/50011/2013) (PT2020) e FCOMP-01-0124-FEDER-029779 (FCT ref. PTDC/SEQ-SUP/1906/2012) (FEDER/COMPETE), e pela bolsa de pós-doutoramento concedidas a A. C. G. (SFRH/BPD/108541/2015) e a M. M. A. (SFRH/BPD/89068/2012) (MCTES, Fundo Social Europeu POPH/QREN).

6. Referências

- [1] M. Abrantes, A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, J. Rocha, C.C. Romão, *Journal of Catalysis*, 209 (2002) 237.
- [2] A. Bordoloi, F. Lefebvre, S.B. Halligudi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 270 (2007) 177.

- [3] M. Abrantes, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, C. C. Romão, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 238 (2005) 51.
- [4] M. Abrantes, M. S. Balula, A. A. Valente, F. A. A. Paz, M. Pillinger, C. C. Romão, J. Rocha, I. S. Gonçalves, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 17 (2007) 215.
- [5] M. Abrantes, A. A. Valente, M. Pillinger, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, *Catalysis Letters*, 114 (2007) 103.
- [6] M. Abrantes, A. A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, J. Rocha, C. C. Romão, *Chemistry – A European Journal*, 9 (2003) 2685.
- [7] A. Bordoloi, S. B. Halligudi, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 349 (2007) 2085.
- [8] J. Song, B. Zhang, T. Wu, G. Yang, B. Han, *Green Chemistry*, 13 (2011) 922.
- [9] R. A. Sheldon, *Catalysis Today*, (2015) 4
- [10] A. C. Gomes, M. M. Antunes, M. Abrantes, A. A. Valente, F. A. A. Paz, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, “ An organotin vanadate with sodalite topology and catalytic versatility in oxidative transformations”, *ChemCatChem* (2018) in press.

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE 5-HMF A 2,5-FDCA EMPREGANDO CATALISADOR DE RUTÊNIO EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE

Anna Danielli da Fonseca Ferreira, Mônica Antunes Pereira da Silva*

Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos/Departamento de Engenharia Química/Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

*E-mail: monica@eq.ufrj.br

Resumo

A oxidação seletiva de álcoois desempenha um importante papel na química de carboidratos. A oxidação aeróbica de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a produtos como 2,5-diformilfurano (DFF) e ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) é considerada uma das mais atrativas transformações de biomassa em substitutos verdes para moléculas alvo da indústria petroquímica. O FDCA tem se destacado como substituto renovável do ácido tereftálico, o principal componente do PET. Neste trabalho, a oxidação de HMF a FDCA foi realizada em meio aquoso alcalino, utilizando oxigênio como oxidante, em reator de leito gotejante, empregando Ru/Al₂O₃ como catalisador. O HMF foi completamente convertido a 140 °C e 30 bar de O₂, resultando em 98% de seletividade a FDCA (pH=11, GHSV= 900 h⁻¹, WHSV= 1 h⁻¹). O uso de Na₂CO₃ como base favoreceu a seletividade a produtos de oxidação, através da manutenção do pH do meio reacional. O FDCA foi o produto principal em todos os experimentos avaliados a 140 °C. O catalisador apresentou alta estabilidade, tendo sua atividade mantida por 12 ciclos, sendo reativado por um simples tratamento hidrotérmico. O catalisador foi caracterizado por EDS, MEV, adsorção física de nitrogênio e DRX. Os efeitos da temperatura, WHSV e pressão de O₂ foram avaliados na conversão e distribuição dos produtos.

Palavras chave: HMF, rutênio, FDCA, sistema contínuo, oxidação.

Abstract

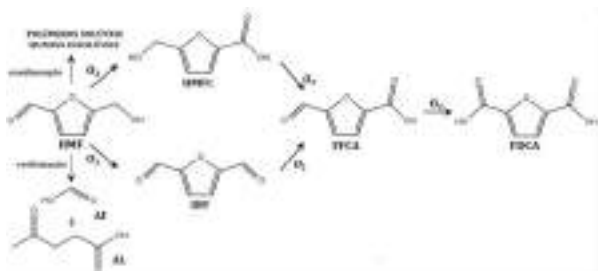
Selective alcohol oxidation to carbonyl compounds plays an important role in carbohydrate chemistry. Aerobic oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to commercially chemicals as 2,5-diformylfuran (DFF) and 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) is regarded as one of the most attractive biomass transformations owing to afford potential green substitutes for target molecules. FDCA has been highlighted as a renewable replacement of terephthalic acid, the main component of polyethylene terephthalate (PET). Herein, the oxidation of HMF to FDCA was carried out over Ru/Al₂O₃ using O₂ aqueous alkaline solutions in a trickle-bed reactor. HMF was completely converted at 140 °C, 30 bar O₂, resulting in 98 % FDCA selectivity (pH = 11, GHSV = 900 h⁻¹, WHSV = 1 h⁻¹). Alkali (Na₂CO₃) favored the selectivity to oxidized compounds by maintaining an appropriate pH for the reaction. At 140 °C, FDCA was the main product under all conditions. The catalyst showed high stability, retaining activity after twelve cycles, being reactivated by a simple hydrothermal treatment. The catalyst was characterized by EDS, nitrogen physisorption, DRX and MEV. The effects of parameters such as temperature, WHSV and oxygen pressure were evaluated on product distribution and HMF conversion.

Keywords: HMF, ruthenium, FDCA, continuous system, oxidation.

1. Introdução

O aumento da dependência e demanda do petróleo, combinado com o esgotamento gradual desse recurso, tem contribuído para o desenvolvimento de processos químicos verdes e tecnologias sustentáveis [1,2]. Neste contexto, a biomassa tem se destacado como a alternativa mais atraente, por ser a única fonte renovável de carbono abundante [1], e por desempenhar um papel crucial no equilíbrio de carbono [2]. Um desafio significativo para química verde é a transformação eficiente de biomassa, em particular os carboidratos, em produtos químicos e combustíveis de alto valor agregado [3].

A oxidação catalítica de álcoois em compostos carbonílicos tem desempenhado um papel importante na química de carboidratos [3,4]. Neste sentido, a oxidação aeróbica de 5-hidroxiacetilfurfural (HMF), produto da desidratação de carboidratos C6, tem despertado interesse [2,5]. O Esquema 1 ilustra a oxidação do HMF e os seus derivados furânicos, tais como: 5-hidroxiacetil-2-furanocarboxílico (HMFC), 2,5-diformilfurano (DFF), ácido 5-formil-2-furanocarboxílico (FFCA) e o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) [5–7]. Recentemente, a produção e utilização do FDCA tornaram-se um tópico importante de pesquisa na área de catálise e indústria de poliéster, principalmente porque pode ser usado como monômero de uma gama de biopolímeros [3]. Devido a sua semelhança com o ácido tereftálico, o FDCA tem se destacado como substituto renovável desse derivado petroquímico, com um ótimo potencial de mercado [3,7].



Esquema 1. Etapas reacionais da oxidação do HMF a FDCA e reações paralelas.

A oxidação aeróbica de HMF a FDCA tem sido amplamente estudada utilizando sistemas catalíticos heterogêneos [1,3]. O uso de oxigênio molecular ou ar, em vez de óxidos metálicos clássicos, são ambientalmente benignos e uma opção atraente para tecnologias de oxidação mais limpas devido ao seu baixo custo, e água ser o único produto de redução [2,4,8,9]. Já os catalisadores heterogêneos possuem elevada

atividade e seletividade em reações de oxidação, além de serem suscetíveis à reciclagem e reutilização [2,4]. Como o oxigênio não é fácil de ser ativado, catalisadores de metais nobres como: Pt, Pd, Au e Ru suportados, destacam-se como os mais seletivos na oxidação de HMF [4,9–12].

A literatura apresenta uma série de reações de oxidações catalisadas por rutênio, incluindo a oxidação de HMF [6,8,9,13]. Além disso, catalisadores à base de Ru são os mais baratos entre os metais nobres e são estáveis, despertando interesse nesse sentido [8,14,15]. À respeito da oxidação do HMF, os catalisadores de Ru são utilizados principalmente para a oxidação de HMF a DFF, com diversos suportes, solventes orgânicos, e em meio neutro ou ácido [6,13,16,17], porém, alguns trabalhos avaliaram a oxidação completa a FDCA em meio aquoso. Gorbanev *et al.* [9,18] avaliaram diferentes catalisadores suportados de rutênio na síntese de FDCA na ausência de álcali. Após 6 h de reação a 2,5 bar O₂ e 140 °C, todos os catalisadores foram ativos, com rendimentos de FDCA variando de 20% a 100%. No entanto, os autores identificaram lixiviamento do suporte. A conversão completa de HMF foi avaliada utilizando catalisador de Ru, na presença de base (NaOH, pH=13). Foram observados baixos rendimentos a FDCA, e o favorecimento de reações secundárias [6,10,19], por essa razão, a oxidação total a FDCA não é extensa.

De acordo com a literatura [19,20], a presença de álcalis é essencial para promover a etapa inicial de desidrogenação do álcool. Elevados rendimentos a FDCA foram obtidos em soluções aquosas, devido ao forte poder oxidante da água na presença de álcalis [3,4,13,16,17]. Apesar disto, essas condições também favorecem a degradação do HMF, por meio de reações laterais de condensação e reidratação (Esquema 1) [5]. Pesquisas recentes relatam o uso de carbonato como alternativa para realizar a oxidação de HMF com Ru sem as desvantagens mencionadas anteriormente [14,19]. Um único estudo de oxidação de HMF em sistema contínuo, empregando carbonato como álcali foi encontrado [12]. Conversão completa de HMF foi atingida, com rendimento de 100% de FDCA utilizando Pt como catalisador em meio aquoso. Portanto, a investigação da oxidação de HMF em um sistema contínuo é uma alternativa promissora para a produção de FDCA a nível industrial.

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da temperatura, velocidade espacial e pressão de oxigênio na conversão de HMF e distribuição de produtos. Neste estudo utilizou-se

um processo contínuo com reator de leito gotejante, para investigar a oxidação de HMF a FDCA utilizando Ru/Al₂O₃. A reutilização do catalisador também foi avaliada.

2. Experimental

2.1 Preparo do catalisador

O catalisador Ru/ γ -Al₂O₃ foi preparado por impregnação ao ponto úmido, utilizando solução aquosa de cloreto de rutênio como precursor (RuCl₃·6H₂O, 35% Ru, Acros), a fim de obter catalisador com teor metálico de 3% m/m. O suporte utilizado foi γ -Al₂O₃ pural na faixa de -24+32 mesh. O procedimento adotado baseou-se no trabalho de Betancourt *et al.* [21]. Após a impregnação, o catalisador foi seco em estufa a 120 °C por 18 h e calcinado empregando vazão de ar de 100 mL/min a 500 °C (5 °C/min) por 4 h. A nomenclatura adotada para o catalisador foi de RuAl.

2.2 Técnicas de caracterização

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) de Ru e Cl, juntamente com a morfologia do catalisador, foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um aparelho Hitachi TM-1000. As propriedades texturais foram determinadas por fisissorção de N₂ a -196 °C, num equipamento ASAP-2020 da Micromeritics. A área específica foi obtida utilizando o método BET, enquanto o volume e o diâmetro de poros foram obtidos a partir da isoterma de dessorção pelo método BJH. As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV com radiação CuK α (40kV, 20 mA), com passo de 0,02 ° no intervalo de 2° ≤ 2 θ ≤ 80°.

2.3 Testes catalíticos

A oxidação do HMF foi realizada em reator tubular de leito gotejante. O reator foi carregado com uma mistura física de 1,25g de catalisador e 1,25 g de SiC, ambos na mesma granulometria. O catalisador foi submetido a secagem *in situ* a 150 °C (10 °C/min) por 1h empregando vazão de N₂ de 30 mL/min. Em seguida, foi reduzido em atmosfera de H₂ (100 mL/min) por 2 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 500 °C.

A alimentação do sistema foi feita utilizando uma solução alcalina de 0,1 M de HMF (Sigma Aldrich, 99%), monitorada por um Coriflow (Bronkhorst) acoplado a uma válvula Badger. Carbonato de sódio (Na₂CO₃, Sigma Aldrich) foi utilizado como álcali nos experimentos realizados. A pressão do sistema foi monitorada por um controlador EL-PRESS (Bronkhorst). A vazão dos

gases (N₂, H₂ e O₂, Air Products 99,999%) foi monitorada por controladores de fluxo mássico (Bronkhorst). A vazão espacial horária de oxigênio (GHSV) foi de 900 h⁻¹ em todos os experimentos. O início da reação é considerado quando o reator atinge a temperatura de interesse, sendo monitorado por um termopar. Amostras foram coletadas a cada 30 min para avaliação da conversão e distribuição dos produtos, até que se atinja o estado estacionário, em geral, em 4h.

As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC- Agilent 1260 Infinity), com coluna de fase reversa C18 e detector de diodo (DAD). A separação é realizada utilizando uma mistura de água acidificada (pH=2), acetonitrila e metanol como fase móvel (90:5:5), com vazão de 0,3 mL/min a 25 °C. As concentrações das espécies HMF, HMFC, FFCA e FDCA foram determinadas segundo o método de padronização externa, a 238 nm.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização do catalisador

A Tabela 1 apresenta os resultados das técnicas de caracterização aplicadas ao catalisador calcinado RuAl. A composição do catalisador avaliada por EDS demonstrou que o teor metálico obtido foi similar ao nominal. Além disso, a presença de cloreto foi detectada, como reportado na literatura [21,22].

A imagem representativa de MEV ilustrada na Figura 1 revela pontos brancos na superfície do catalisador, que de acordo com Lanza *et al.*[15] pode ser associada a partículas de óxido de rutênio.

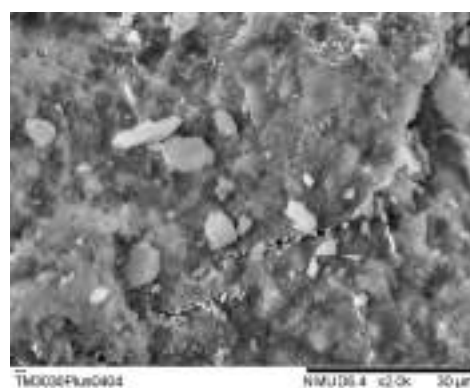


Figura 1. Microscopia eletrônica de varredura referente ao catalisador RuAl calcinado.

Observou-se uma redução de 6% de área específica com a inserção de 3% de Ru [21,23] (Tabela 1). O volume de poros não apresentou variações significativas. Já para o diâmetro médio de poro foi identificado um decréscimo após a adição de metal, sugerindo um bloqueio e ou

entupimento dos poros da alumina por partículas metálicas [24].

Tabela 1. Composição e propriedades texturais das amostras calcinadas.

| Amostras | Ru ^a (%) | Cl ^a (%) | Área _{esp} ^b (m ² /g) | V _p ^c (cm ³ /g) | D _p ^c (nm) |
|----------------------------------|------------------------|------------------------|---|---|-------------------------------------|
| γ-Al ₂ O ₃ | - | - | 200 | 0,52 | 10,3 |
| RuAl | 3,0 | 0,2 | 187 | 0,51 | 8,0 |

^a Determinado por EDS (% m/m); ^b Área específica pelo método BET; ^c Volume e diâmetro de poros médio pelo método BJH de desorção.

Os difratogramas do suporte e do catalisador RuAl calcinados estão apresentados na Figura 2.

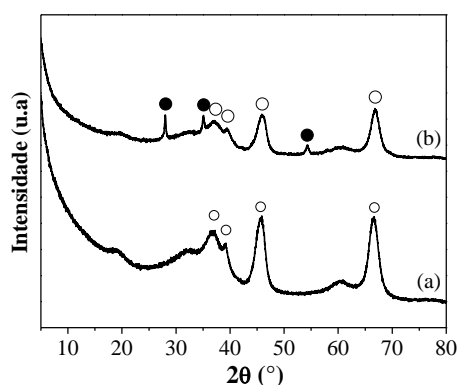


Figura 2. Difratogramas do suporte e do catalisador de Ru. (a) γ-Al₂O₃ e (b) RuAl. Picos característicos da alumina (o) e do RuO₂ (●).

A alumina apresentou formação de fase cúbica, com picos em 37,5°, 39,8°, 45,9° e 66,8°, característicos da γ-Al₂O₃ (ICSD 039014). Já para o catalisador RuAl foram observados picos em 27,9°, 35,5° e 54,4° atribuídos à formação de RuO₂ [15,22–24]. O resultado obtido corrobora o observado na análise de MEV.

3.2 Testes catalíticos

A oxidação de HMF catalisada por RuAl foi realizada em sistema contínuo, com reator de leito gotejante partindo de uma solução aquosa básica (pH=11) de HMF 0,1 mol/L, utilizando Na₂CO₃ como álcali. Para todas as condições avaliadas, o estado estacionário foi atingindo após 4h de reação.

Nos experimentos realizados a formação de DFF não foi detectada, sendo quantificados como produtos de oxidação HMFC, FFCA e FDCA (Esquema 1). De acordo com Strasser e Vuyyuru [10], o grupamento aldeído presente no HMF sofre oxidação mais rápido a ácido carboxílico, em meio aquoso com pH superior a 10, corroborando com o observado. Um comportamento similar foi obtido empregando catalisadores de Au e Pd [25,26].

3.2.1 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura na oxidação do HMF está apresentado na Tabela 2. As condições reacionais (0,1 mol/L de HMF, pH=11, P_T= 30 bar O₂, GHSV= 900h⁻¹ e WHSV= 1h⁻¹) foram mantidas constantes. O aumento da temperatura exerceu um efeito significativo na conversão de HMF, bem como na distribuição de produtos, como esperado para reações exotérmicas [13,17]. Na faixa entre 40 - 140 °C (exp. 1 a 6) este efeito foi bem acentuado, pois com o aquecimento a taxa global de desidrogenação do HMF foi fortemente favorecida, estando de acordo com o descrito por Vinke *et al.* [4] e Wang *et al.* [13].

Tabela 2. Efeito da temperatura na oxidação de HMF em sistema contínuo.

| Exp | T (°C) | X _{HMF} (%) | Y _{FDCA} (%) | S _{HMFC} (%) | S _{FFCA} (%) | S _{FDCA} (%) | BC (%) |
|-----|-----------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------|
| 1 | 40 | 13 | 0,5 | 33,8 | 54,4 | 11,8 | 79 |
| 2 | 60 | 28 | 0,7 | 28,0 | 65,9 | 6,1 | 82 |
| 3 | 80 | 45 | 2,0 | 26,2 | 66,6 | 7,2 | 83 |
| 4 | 100 | 78 | 11,4 | 15,0 | 65,5 | 19,5 | 80 |
| 5 | 120 | 97 | 35,2 | 10,8 | 36,4 | 52,7 | 70 |
| 6 | 140 | 100 | 62,9 | 0,4 | 1,5 | 98,1 | 64 |
| 7 | 180 | 100 | 29,5 | 0,9 | 1,0 | 98 | 32 |
| 8 | 200 | 100 | 5,4 | 1,0 | 4,4 | 94,5 | 6 |

X_{HMF} – conversão de HMF, Y_i – rendimento, BC – balanço de carbono

A seletividade a FDCA foi favorecida a partir de 120 °C (exp. 5 a 8), sendo o melhor resultado obtido a 140 °C, onde a conversão completa de HMF resultou em 63% de rendimento a FDCA, atingindo 98% de seletividade. A literatura aponta FDCA como produto principal, quando a oxidação é catalisada por Ru em modo batelada, a 130 °C [9,13,16,18], comportamento semelhante ao observado em sistema contínuo.

Contudo, após 140 °C a formação de FDCA é fortemente acompanhada por reações secundárias competitivas. Com isso, a formação de produtos de oxidação diminui drasticamente e, conseqüente-mente, o balanço de carbono. Ou seja, o emprego de temperatura superior a 140 °C favorece a formação de subprodutos indesejáveis. Além disso, a elevação da temperatura também diminui a solubilidade do oxigênio no meio reacional, o que contribui para o favorecimento das reações de degradação, condensação e polimerização (Esquema 1) [10,25,27].

3.2.2 Efeito da velocidade espacial (WHSV)

A Figura 2 apresenta os efeitos da WHSV na conversão e distribuição de produtos de oxidação

do HMF. As condições de reação (0,1 mol/L de HMF, pH = 11, 140 °C, $P_T = 30$ bar O_2 , GHSV = 900 h^{-1}) foram mantidas constante em cada experimento.

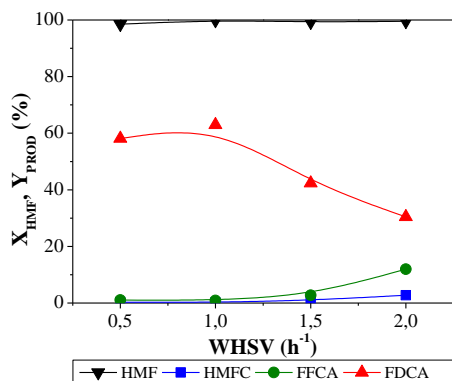


Figura 2. Efeito da WHSV na conversão e rendimento a produtos na oxidação de HMF.

Observou-se um ligeiro aumento do rendimento a FDCA até 1 h^{-1} , sugerindo que um maior tempo espacial não favoreceu a oxidação final de FFCA a FDCA. Lilga *et al.* [12], empregando catalisadores à base de platina em sistema contínuo, identificaram que em meio alcalino a oxidação de FFCA a FDCA é a etapa lenta e determinante da oxidação de HMF, semelhante ao observado empregando Ru como metal nobre. A conversão de HMF não apresentou alteração significativa na faixa de WHSV empregada. No entanto, para vazões elevadas de HMF houve uma significativa redução no rendimento a FDCA, mostrando que reações secundárias prevaleceram.

3.2.3 Efeito da pressão

Os efeitos da pressão de oxigênio na conversão de HMF e distribuição de produtos estão apresentados na Figura 3. As condições reacionais (0,1 mol/L de HMF, pH=11, 140 °C, GHSV= 900 h^{-1} , WHSV=1 h^{-1}) foram mantidas constantes nos experimentos.

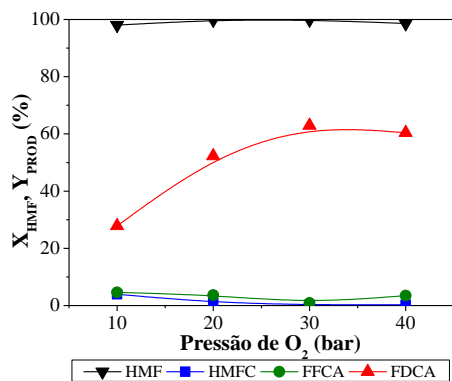


Figura 3. Efeito da pressão de oxigênio na oxidação de HMF.

A conversão de HMF foi completa, e FDCA foi o produto principal em todos os experimentos,

indicando que o oxigênio desempenha um papel importante na oxidação seletiva de HMF a FDCA, quando Ru é utilizado como metal nobre, como relatado na literatura [18,28]. Cabe ressaltar, que o aumento da pressão de O_2 praticamente triplicou o rendimento a FDCA, sendo a formação de subprodutos minimizada numa proporção similar.

Os resultados sugerem que o aumento da concentração de oxigênio no meio, favoreceu a transformação de FFCA a FDCA, bem como a transformação seletiva de HMF a produtos de oxidação. De acordo com a literatura [9,17,18], a forte influência do oxidante na síntese do FDCA é particularidade do Ru, tendo em vista que a oxidação ocorre de modo quantitativo com Pt e Au. por exemplo, a pressões inferiores a 10 bar, e/ou com ar como oxidante [4,11,14,20,27].

3.2.4 Reutilização do catalisador

A reutilização e a estabilidade do catalisador foram avaliadas pela quantificação da conversão de HMF e distribuição de produtos após corridas consecutivas. Este processo foi realizado efetuando um tratamento hidrotérmico no catalisador, após a reação ter atingido o estado estacionário, onde o sistema foi alimentado com água, para remover quaisquer compostos orgânicos adsorvidos. Posteriormente, o catalisador é seco sob fluxo de nitrogênio. A estabilidade do catalisador foi examinada na condição onde o mesmo apresentou maior atividade, isto é, 140 °C, $P_T = 30$ bar O_2 , pH = 11, WHSV= 1 h^{-1} e GHSV= 900 h^{-1} . Ensaio consecutivos foram realizadas entre essas réplicas, em diferentes condições de pressão, GHSV e WHSV.

A conversão de HMF, rendimento a FDCA e balanço de carbono (BC) estão ilustrados na Figura 4. No entanto, não foi observada alteração significativa na conversão de HMF ou no rendimento a produtos.

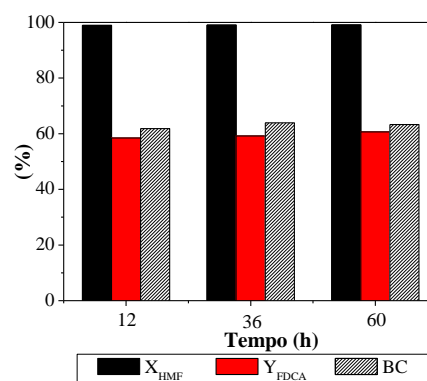


Figura 4. Teste de reutilização e estabilidade do catalisador.

A atividade catalítica permaneceu constante nas três réplicas. O RuAl foi estável durante doze corridas consecutivas, indicando que o tratamento hidrotérmico foi eficiente para remover compostos orgânicos adsorvidos da superfície do catalisador. O erro experimental estimado foi inferior a 4% para a conversão de HMF, rendimento de FDCA e balanço de carbono.

Vários autores investigaram a reutilização de catalisadores de rutênio na oxidação de HMF em reator batelada [9,16,17,28], o melhor resultado foi de cinco ciclos sucessivos [13]. O procedimento utilizado para recuperar a atividade catalítica foi bem sucedido, sugerindo seu potencial uso na indústria.

4. Conclusões

O catalisador RuAl foi ativo em relação à oxidação de HMF num reator contínuo de leito de gotejamento. O oxigênio puro dissolvido em água sob condição alcalina (pH = 11) favoreceu significativamente a ativação do reagente e os produtos de oxidação. Além disso, desempenhou um papel essencial na conversão de FFCA em FDCA, sugerindo que essa é a etapa lenta da reação. A seletividade a FDCA foi favorecida a alta pressão de oxigênio (30 bar O₂) atingindo 98%. A atividade catalítica foi totalmente recuperada após cada corrida por meio de tratamento hidrotérmico, sendo mantida por 12 ciclos. Em vista dos resultados obtidos, o catalisador RuAl deve ser considerado para processos em larga escala para converter HMF em FDCA.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao LABTECH/UFRJ pela caracterização de EDS/MEV. E ao LACES/UFRJ pela análise de DRX.

6. Referências

- [1] R.-J. van Putten, J.C. van der Waal, E. de Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. de Vries, *Chemical Reviews*, 113 (2013) 1499–1597.
- [2] Z. Zhang, K. Deng, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 6529–6544.
- [3] J. Zhang, J. Li, Y. Tang, L. Lin, M. Long, *Carbohydrate Polymer*, 130 (2015) 420–428.
- [4] P. Vinke, W. van der Poel, H. van Bekkum, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 59 (1991) 385–394.
- [5] S. Gajula, K. Inthumathi, S.R. Arumugam, K. Srinivasan, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5 (2017) 5373–5381.
- [6] J. Xie, J. Nie, H. Liu, *Chinese Journal of Catalysis*, 35 (2014) 937–944.
- [7] F. Neațu, R.S. Marin, M. Florea, N. Petrea, O.D. Pavel, V.I. Pârvulescu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 180 (2016) 751–757.
- [8] S. Muthusamy, N. Kumarswamyreddy, V. Kesavan, S. Chandrasekaran, *Tetrahedron Letter*, 57 (2016) 5551–5559.
- [9] Y.Y. Gorbanev, S. Kegnæs, A. Riisager, *Topics in Catalysis*, 54 (2011) 1318–1324.
- [10] K.R. Vuyyuru, P. Strasser, *Catalysis Today*, 195 (2012) 144–154.
- [11] S.E. Davis, L.R. Houk, E.C. Tamargo, A.K. Datye, R.J. Davis, *Catalysis Today*, 160 (2011) 55–60.
- [12] M.A. Lilga, R.T. Hallen, M. Gray, *Topics in Catalysis*, 53 (2010) 1264–1269.
- [13] F. Wang, Z. Yuan, B. Liu, S. Chen, Z. Zhang, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 38 (2016) 181–185.
- [14] G. Yi, S.P. Teong, Y. Zhang, *Green Chemistry*, 18 (2016) 979–983.
- [15] R. Lanza, S.G. Järås, P. Canu, *Applied Catalysis A: General*, 325 (2007) 57–67.
- [16] C.A. Antonyraj, J. Jeong, B. Kim, S. Shin, S. Kim, K.-Y. Lee, J.K. Cho, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (2013) 1056–1059.
- [17] J. Nie, J. Xie, H. Liu, *Journal of Catalysis*, 301 (2013) 83–91.
- [18] Y.Y. Gorbanev, S. Kegnæs, A. Riisager, *Catalysis Letters*, 141 (2011) 1752–1760.
- [19] F. Kerdi, H. Ait Rass, C. Pinel, M. Besson, G. Peru, B. Leger, S. Rio, E. Monflier, A. Ponchel, *Applied Catalysis A: General*, 506 (2015) 206–219.
- [20] S. Albonetti, A. Lolli, V. Morandi, A. Migliori, C. Lucarelli, F. Cavani, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163 (2015) 520–530.
- [21] P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C.E. Scott, J. Goldwasser, *Applied Catalysis A: General*, 170 (1998) 307–314.
- [22] M. Nurunnabi, K. Murata, K. Okabe, M. Inaba, I. Takahara, *Applied Catalysis A: General*, 340 (2008) 203–211.
- [23] A.V.H. Soares, J.B. Salazar, D.D. Falcone, F.A. Vasconcellos, R.J. Davis, F.B. Passos, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 415 (2016) 27–36.
- [24] N.K. Janjua, N. Firdous, A.S. Bhatti, Z.S. Khan, *Applied Catalysis A: General*, 479 (2014) 9–16.
- [25] T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J.A.J. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C.C.J. Kiely, G.J.G. Hutchings, F. Cavani, *Green Chemistry*, 13 (2011) 2091–2099.
- [26] B. Siyo, M. Schneider, J. Radnik, M.-M. Pohl, P. Langer, N. Steinfeldt, *Applied Catalysis A: General*, 478 (2014) 107–116.
- [27] S.E. Davis, B.N. Zope, R.J. Davis, *Green Chemistry*, 14 (2012) 143–147.
- [28] K. Ghosh, R.A. Molla, M.A. Iqbal, S.S. Islam, S.M. Islam, *Applied Catalysis A: General*, 520 (2016) 44–52.

COMPARACIÓN ENTRE EL DESEMPEÑO DE UNA SERIE DE CATALIZADORES DE Pt-Sn/KIT-6 EN LA DESHIDROGENACIÓN DE PROPANO

Jose P. Ruelas-Leyva^{a,*}, Jorge L. Sanchez-Chicas^a, Lorenzo A. Miranda-Yañez^a, Sergio A. Gómez^b, Gustavo A. Fuentes^b, José R. Rosas Cedillo^b, Carlos E. Santolalla Vargas^c, Alfonso Talavera-Lopez^b

^a *Facultad de Ciencias Químico Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Culiacán, Sinaloa, México.*

^b *Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México, México.*

^c *Departamento de Biociencias e Ingeniería, Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México.*

*E-mail: jose.ruelas@uas.edu.mx

Resumen

En el trabajo que aquí se presenta se sintetizaron una serie de catalizadores bimetalicos de Pt-Sn depositados en KIT-6 preparados mediante dos precursores de Pt y Sn. Con los resultados de difracción de rayos-X fue posible confirmar la presencia de Pt y Sn, así como las especies que formaron (Pt metálico, SnO₂, aleación Pt-Sn). Los catalizadores fueron probados en la deshidrogenación de propano hacia propileno en presencia de poco H₂ obteniéndose buenos resultados. Al comparar los resultados en reacción de los catalizadores sintetizados con Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ y SnCl₂ contra los obtenidos con H₂PtCl₆·H₂O y SnCl₄, estos últimos mostraron la mejor tasa de formación de propileno. También, mostraron una menor desactivación durante la deshidrogenación de propano. Adicionalmente, con el catalizador de 0.5% en peso de Sn al final del experimento la tasa de formación de propileno fue prácticamente mantenida, sugiriendo una alta estabilidad en esta muestra.

Palabras clave: Deshidrogenación de propano, propileno, KIT-6, desactivación, coque.

Abstract

In this work a series of bimetallic catalysts of Pt-Sn supported on KIT-6 were prepared using two precursors of Pt and Sn. With X-ray diffraction it was possible to confirm the presence of Pt and Sn, and also the species formed of them (metallic Pt, SnO₂, Pt-Sn alloy). The catalysts were tested in the dehydrogenation of propane to propylene with low H₂ content obtaining good catalytic activity. When comparing the results of the catalytic tests for the catalysts synthesized with Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ and SnCl₂ versus the obtained using H₂PtCl₆·H₂O y SnCl₄, these last showed the best rate formation to propylene. Moreover, with the catalysts having 0.5% in weight of Sn this rate formation was practically maintained after a few hours of experimentation, suggesting a high stability of the sample.

Keywords: Propane dehydrogenation, propylene, KIT-6, deactivation, coke.

1. Introducción

El propileno es uno de los químicos con mayor demanda en la industria química. Principalmente es obtenido como un subproducto durante el refinamiento del petróleo en procesos altamente demandantes de energía. Esto último, aunado a un constante aumento en la demanda de propileno, han hecho necesario la consideración de métodos alternativos para producirlo. Dentro de las alternativas más prometedoras está la deshidrogenación catalítica de propano (DHP) hacia propileno [1].

El catalizador empleado generalmente consiste de Pt ó CrOx dispersado en un soporte, conocidos como catalizadores de metales soportados [2]. Los preferidos son los de Pt por su alto rendimiento, sin embargo, presentan algunas deficiencias como la desactivación por coque [3]. En la literatura se han realizado algunos experimentos para retrasar la desactivación, en donde el catalizador es modificado mediante la adición de un segundo metal, la preparación por distintos métodos, la utilización de diferentes soportes, entre otros [4-7]. Una variante poco aplicada para retrasar la desactivación por coque en la DHP, tiene que ver con la interconectividad del soporte [8].

La sílice mesoporosa KIT-6 es un material que puede usarse como soporte en la DHP y cuenta con una alta conectividad [8]. En el presente trabajo se sintetizaron catalizadores de Pt y Sn soportados en KIT-6. Se usó el mismo método de síntesis cambiando los precursores de Pt y Sn, además del porcentaje en peso de Sn. Las muestras se usaron en la reacción de la DHP a 520 °C en presencia de poco H₂.

2. Experimental

Para la obtención del soporte KIT-6, se utilizó el método reportado por Kleitz y col. [9, 10]. El cual consiste en disolver 11.84 g de pluronic P-123 en una solución acuosa consistente en 427.6 g de agua destilada y 23.21 g de ácido clorhídrico concentrado, posteriormente se adicionan 11.84 g de 1-butanol a la mezcla y se deja en agitación a 35 °C durante 1 h. Después, se agregan 25.46 g de TEOS. La mezcla resultante se deja en agitación y a temperatura constante de 35 °C durante 24 h. Una vez terminado este lapso de tiempo, la mezcla se trasladó a un vaso de teflón que se introdujo en una autoclave y se fijó la temperatura de hidrotratamiento a 100 °C por 24 h. Después del hidrotratamiento se procedió a filtrar el producto sólido precipitado y resuspendido en 750 mL de agua destilada para lavar el precipitado y nuevamente se filtró. Posteriormente, el producto

fue puesto a secar en una estufa a 95 °C durante 48 h. Finalmente el producto fue calcinado a 550 °C por 5 h.

Los catalizadores de Pt-Sn se sintetizaron mediante el método de impregnación húmeda. Al soporte KIT-6 se le impregnó Pt y Sn proveniente de dos precursores distintos tanto de Pt como de Sn. En el primer caso se utilizó Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ y SnCl₂. En el segundo caso se usaron H₂PtCl₆·H₂O y SnCl₄. En ambos casos el % en peso de Pt se fijó en 0.5 y se varió la cantidad de Sn.

Para las pruebas catalíticas se introdujeron 150 mg de catalizador en un reactor continuo de cuarzo. La muestra fue reducida en un flujo de H₂ a una velocidad de 20 mL/min y se elevó desde el ambiente hasta 520 °C con una rampa de 10 °C/min y se mantuvo la temperatura por 2 h. Después, el flujo de gas fue cambiado por la mezcla reactiva (13 mL/min de propano, 2.2 mL/min de H₂ y 135 mL/min de N₂) en una relación de masa por hora de reactivo (Weight Hourly Space Velocity) WHSV = 9.5 h⁻¹. El análisis de los efluentes del reactor se realizó con un cromatógrafo de gases conectado en línea al equipo de reacción. La conversión y la selectividad fueron calculadas de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$X = \frac{F_{iC_3H_8} - F_{fC_3H_8}}{F_{iC_3H_8}} \quad (1)$$

$$Sel = \frac{F_{C_3H_6}}{F_{iC_3H_8} - F_{fC_3H_8}} \quad (2)$$

Dónde: X = Conversión; $F_{iC_3H_8}$ = Flujo de entrada de propano; $F_{fC_3H_8}$ = Flujo de salida de propano; Sel = Selectividad; $F_{C_3H_6}$ = Flujo de propileno.

Las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos-X (DRX) en un difractómetro D8 advance con radiación de Cu (40 kV, 40 mA). Las muestras fueron escaneadas en un rango angular 2θ de 20 hasta 90°.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los perfiles de la conversión a lo largo del tiempo para los catalizadores sintetizados empleando Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ y SnCl₂ como precursores metálicos y KIT-6. En el catalizador sin Sn inicialmente obtuvo conversiones cercanas a los catalizadores con Sn, sin embargo, se desactivó rápidamente. En los catalizadores con Sn los

valores de conversión fueron más elevados y adicionalmente la desactivación que presentaron estos fue menor.

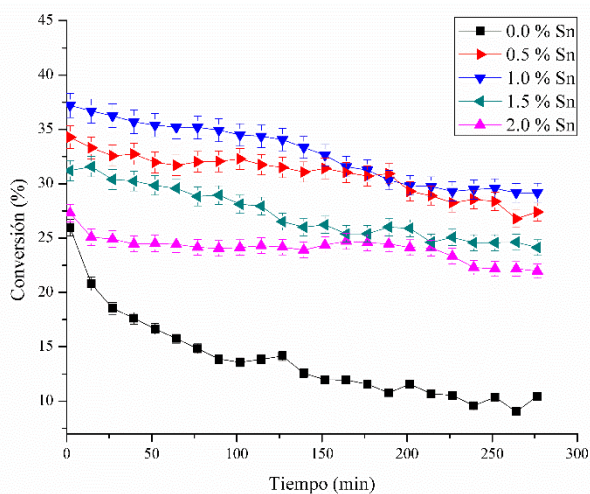


Figura 1. Perfiles de conversión contra el tiempo usando los catalizadores sintetizados con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y SnCl_2 .

Los resultados de conversión a través del tiempo para las muestras sintetizadas usando $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ y SnCl_4 se encuentran en la Figura 2. La muestra monometálica inicialmente obtuvo los valores de conversión más altos, pero su desactivación fue tan drástica que al final del experimento obtuvo las conversiones más bajas. Las muestras bimetalicas también sufrieron de desactivación pero en menor medida.

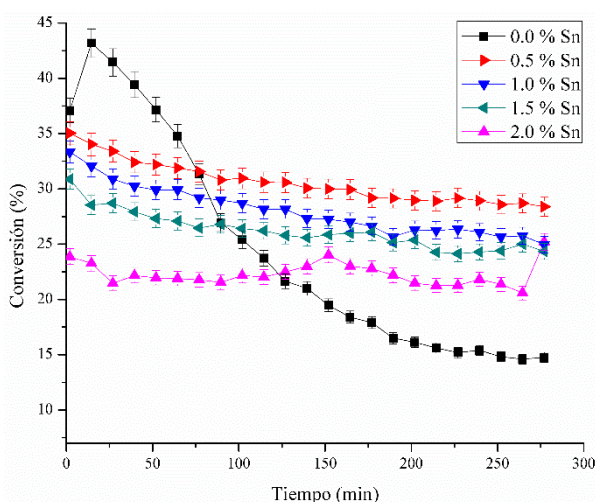


Figura 2. Perfiles de conversión contra el tiempo usando los catalizadores sintetizados con $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ y SnCl_4 .

La evolución de la selectividad con los catalizadores sintetizados con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y SnCl_2 se puede analizar en la Figura 3, en cuanto a los catalizadores obtenidos empleando

$\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ y SnCl_4 se muestra en la Figura 4. En el primer caso las mayores selectividades fueron alrededor de 62% y en el segundo caso los valores más elevados fueron cercanos al 82%. En ambos casos los valores de la selectividad se mantienen constantes excepto para las muestras monometálicas y con la mayor carga de Sn (2%).

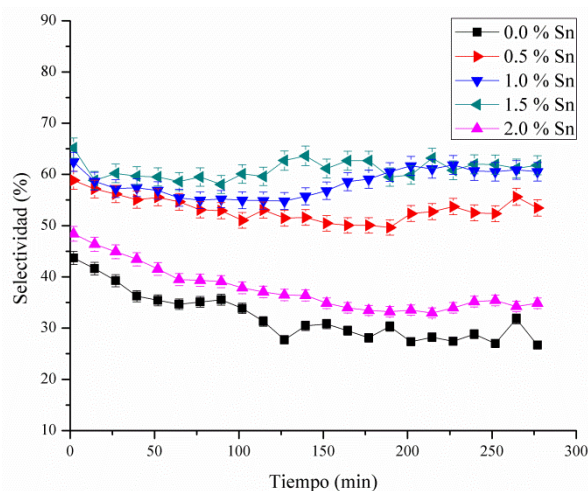


Figura 3. Perfiles de selectividad contra el tiempo usando los catalizadores sintetizados con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y SnCl_2 .

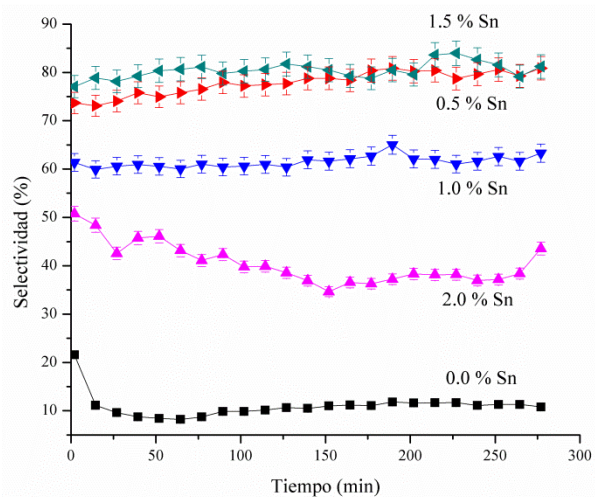


Figura 4. Perfiles de selectividad contra el tiempo usando los catalizadores sintetizados con $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ y SnCl_4 .

Por último, se comparó el desempeño de los catalizadores analizando la tasa de formación de propileno, los resultados para el primer y segundo caso se muestran en las Figuras 5 y 6, respectivamente. Al utilizar los precursores metálicos $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y SnCl_2 en la síntesis del catalizador, la mejor tasa de formación de propileno se obtuvo con la muestra que contenía

1.0 % de Sn. A lo largo de todo el experimento, dicha tasa de formación fue disminuyendo, aunque en menor medida a los tiempos finales.

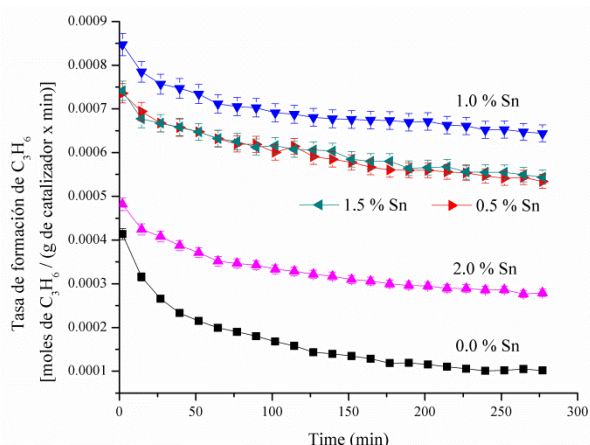


Figura 5. Tasa de producción de propileno contra el tiempo usando los catalizadores sintetizados con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y SnCl_2 .

Los catalizadores obtenidos mediante el segundo caso (Figura 6) la mejor tasa de formación de propileno se presentó con la muestra conteniendo 0.5% de Sn. Inicialmente hubo una caída en la tasa de formación, pero al final del experimento prácticamente se mantuvo constante. Adicionalmente, los valores de la tasa de formación de propileno fueron más elevados, por lo que los catalizadores sintetizados usando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y SnCl_4 resultaron ser más eficiente.

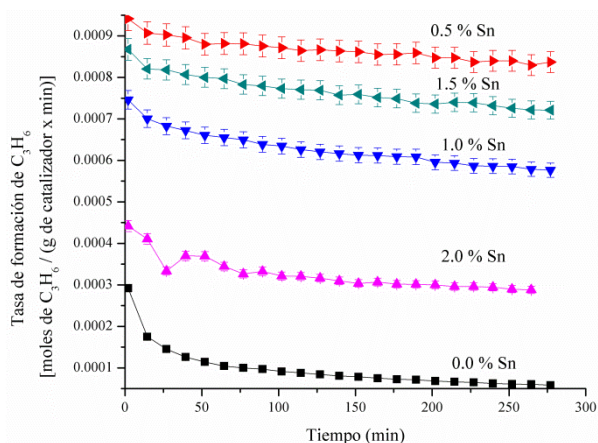


Figura 6. Tasa de producción de propileno contra el tiempo usando los catalizadores sintetizados con $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y SnCl_4 .

En las Figuras 7 y 8 se muestran los resultados de DRX de los catalizadores preparados con distintos precursores, y después de haber sido usados en reacción. En ambos casos los resultados de DRX fueron muy similares. En los catalizadores monometálicos (0.0% de Sn)

después de reacción sólo se detectó Pt metálico. Para el resto de los catalizadores, sin importar los precursores metálicos, la fase que se detectó fue la aleación Pt-Sn en relación atómica 1:1. Adicionalmente, se puede observar que al aumentar la cantidad de Sn, los picos atribuidos a la aleación Pt-Sn iban en aumento, lo que está relacionado con un aumento en el tamaño de la partícula. Por lo que se sugiere, que la aleación Pt-Sn en conjunto con un determinado tamaño de partícula, son esenciales para tener catalizadores eficientes en la deshidrogenación de propano.

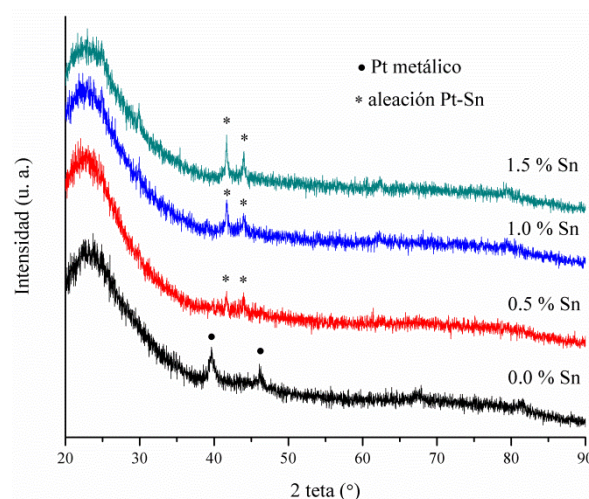


Figura 7. DRX después de reacción de los catalizadores sintetizados con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y SnCl_2 .

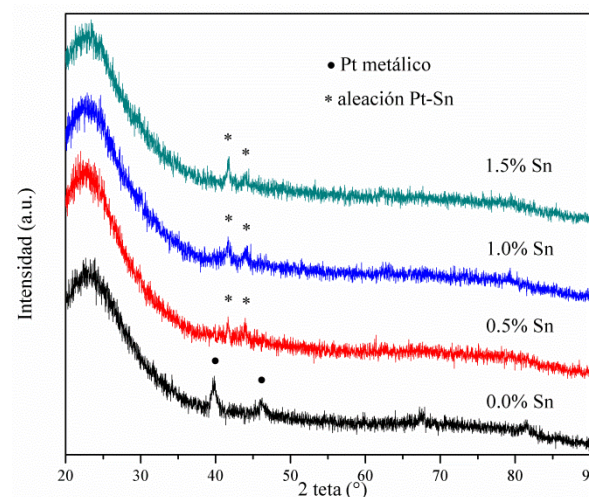


Figura 8. DRX después de reacción de los catalizadores sintetizados con $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y SnCl_4 .

4. Conclusiones

Se sintetizaron una serie de catalizadores empleando dos distintos precursores de Pt y de Sn, útiles para la DHP. Los catalizadores

mostraron distintos desempeños en cuanto a conversión y selectividad, pero al momento de comparar la tasa de formación de propileno, los catalizadores sintetizados a partir de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, SnCl_4 y KIT-6 fueron más eficientes. Asimismo, cuando el catalizador contenía 0.5% de Sn la tasa de formación de propileno era prácticamente constante a tiempos largos de reacción. Lo que sugiere una mayor estabilidad en esta muestra. Por último, se propone que la aleación Pt-Sn en conjunto con un determinado tamaño de partícula, son esenciales para tener catalizadores eficientes en la deshidrogenación de propano.

5. Agradecimientos

Agradecemos al CONACyT por el financiamiento otorgado a través del proyecto CB 2015 #256268.

6. Referencias

- [1] Y. Zhu, Z. An, H. Song, X. Xiang, W. Yan, J. He, *ACS Catalysis*, 7 (2017) 6973.
- [2] Z. Nawaz, Y. Chu, W. Yang, X. Tang, Y. Wang, F. Wei, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 4614.
- [3] L. Shei, G. Deng, W. Li, S. Miao, Q. Wang, W. Zhang, A. Lu, *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (2015) 13994.
- [4] O.A. Bariás, A. Holmen, E.A. Blekkan, *Journal of Catalysis*, 158 (1996) 1.
- [5] P. Sun, G. Siddiqi, W.C. Vinning, M. Chi, A.T. Bell, *Journal of Catalysis*, 282 (2011) 165.
- [6] C. Yu, Q. Ge, H. Xu, W. Li, *Applied Catalysis A: General*, 315 (2006) 58.
- [7] Y. Zhang, Y. Zhou, H. Liu, Y. Wang, Y. Xu, P. Wu, *Applied Catalysis A: General*, 333 (2007) 202.
- [8] Y.H. Guo, C. Xia, B.S. Liu, *Chemical Engineering Journal*, 237 (2014) 421.
- [9] F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, *Chemical Communications*, 17 (2003) 2136.
- [10] F. Kleitz, F. Bérubé, R. Guillet-Nicolas, C.M. Yang, M. Thommes, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 9344.

OBTENÇÃO DE FOTOCATALISADORES HETEROGÊNEOS A PARTIR DE REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO E SUA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO 17 α -ETINILESTRADIOL

Jade B. V. Da Cunha*, Regiane D. F. Rios, Flávia C. C. Moura, Ana Paula C. Teixeira

Laboratório 145/Departamento de Química/Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.

**E-mail: jadeboscaglia@gmail.com*

Resumo

Neste trabalho amostras de rejeito de ferro antes e após tratamento térmico em atmosfera redutora a 660 e 860 °C, RS, RS660 e RS860 respectivamente, foram utilizadas como catalisadores em reações de fotocatalise, Fenton e foto Fenton para a remoção do contaminante 17 α -etinilestradiol. Os materiais foram caracterizados por análise térmica (TGA), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Mössbauer para identificar as fases de ferro presentes nos materiais. Para RS foram encontradas as fases hematita e goethita, enquanto que para RS660 e RS860 as fases presentes são magnetita e FeO. Também foi realizada medida de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a morfologia dos materiais. Os testes de fotocatalise foram avaliados durante 8 horas de reação e as reações de foto Fenton por 6 horas. O RS660 se apresentou mais eficiente na fotocatalise com 65,73% de degradação enquanto que RS860 se mostrou melhor nas reações Fenton e foto Fenton com 73,91% e 81,80% de degradação respectivamente. A atividade do catalisador RS não apresentou diferença significativa nas reações de fotocatalise e foto Fenton, contudo, houve um decréscimo de remoção em reações do tipo Fenton.

Palavras chave: rejeito de ferro; fotocatalise; 17 α -etinilestradiol.

Abstract

The **crude** iron tailings (RS) and thermally treated ore at 660 and 860 °C, RS660 and RS860 respectively, were used as catalyst for of photocatalysis and photo Fenton reactions of the 17 α -ethynylestradiol hormone. The treatment of the tailings was done by thermal reduction at 660 and 860 °C under H₂ / N₂ atmosphere. The materials were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X-Ray diffraction (XRD), Mössbauer spectroscopy to identify the iron phases in the materials. For RS phases of hematite and goethite were found, while for RS660 and RS860 the iron phases are magnetite and FeO. The images from scanning electron microscopy (SEM) were used to evaluate the morphology of the materials. The photocatalysis were carried for 8 hours while the photo Fenton reaction were carried for 6 hours. The RS660 have shown more efficiency than the other catalysts for photocatalysis with 65,73% of degradation. However, RS860 were the best catalyst for Fenton and photo Fenton reaction with 73,91% and 81,80% of degradation respectively. The RS did not show a significant difference for the hormone degradation in both reactions and we could notice a decrease in the Fenton degradation.

Keywords: iron ore; photocatalysis; 17 α -ethynylestradiol.

1. Introdução

O Brasil, em 2016, foi o terceiro maior produtor de minério de ferro do mundo com uma produção de 391 milhões de toneladas segundo o serviço geológico dos Estados Unidos (USGS) USGS. O que justifica o aumento da geração de rejeito de mineração.

Esse rejeito é rico em óxidos de ferro, como hematita e goethita, que são considerados semicondutores e podem atuar como catalisadores para degradação de poluentes orgânicos em processos oxidativos avançados [1,2,3].

Dentre os contaminantes emergentes que vem sendo estudados nos últimos anos está o hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2), que é um perturbador do sistema endócrino, componente de muitos contraceptivos orais e usado na terapia de reposição hormonal. O EE2 é considerado um poluente persistente por apresentar alta resistência à biodegradação. A principal fonte de contaminação desse hormônio são os esgotos domésticos e águas residuais de hospitais [4,5,6].

O presente trabalho visa avaliar a capacidade de utilização de um rejeito do processo de mineração do ferro como catalisador heterogêneo em reações de remoção do EE2.

2. Experimental

2.1 Preparação dos catalisadores:

As amostras de lama, provenientes do processo de deslamagem, obtidas da empresa Samarco Mineração, foram homogeneizadas e secas em estufa à 120 °C durante 24 horas. Em seguida, foram realizadas reduções controladas desse rejeito em um forno Thermo Fisher (Lindberg/Blue M) em diferentes temperaturas: 460, 560, 660, 760 e 860 °C com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e um fluxo de 50 mL.min⁻¹ de uma mistura dos gases H₂ e N₂.

2.2. Caracterização dos catalisadores

O rejeito bruto e os materiais produzidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) em difratômetro Shimadzu (XRD-7000) com radiação de CuK α ($\lambda=1,54056$ Å). Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio FIB (Quanta FEG 3D FEI) para amostras previamente preparadas em fita de carbono e que não foram metalizadas. Análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento Mettler Toledo - TGA/DSC1, com atmosfera de ar sintético e

variação de temperatura de 25 a 900 °C. Espectroscopia Mössbauer em espectrômetro do Laboratório de Física Aplicada do CDTN (CMTE modelo MA250), com aceleração constante e fonte de ⁵⁷Co em matriz de Ródio (Rh). As análises foram realizadas sem aplicação de campo e à temperatura ambiente (298 K).

2.3. Remoção do 17 α -etinilestradiol por processos oxidativos avançados:

Uma solução estoque de 200 mg.L⁻¹ do 17 α -etinilestradiol (> 98%, Sigma-Aldrich) foi preparada em uma mistura 20:80 de acetonitrila/H₂O 20:80 e a partir desta foram diluídas para concentrações de 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 mg.L⁻¹ para construção da curva analítica. Para as reações de fotocatalise foram colocados 10 mg de cada catalisador e 10 mL do 17 α -etinilestradiol 50 mg.L⁻¹ (pH=5,5) em bequeres que foram posicionados em uma mesa agitadora (LGI-SK-O330) a 200 rpm dentro de uma câmara escura acoplada com uma lâmpada UVC 30 W (OSRAM G30T8/of). As leituras da absorbância das soluções de hormônio, após as reações de 8 horas, foram realizadas em um espectrômetro de UV-Vis (Shimadzu UV-2550).

As reações Fenton (sem luz) e foto Fenton foram realizadas durante 6 horas sob as mesmas condições da fotocatalise. Adicionalmente foram adicionados 500 μ L de H₂O₂ 0,3 mol.L⁻¹ e as leituras foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) acoplado à um detector de ultravioleta com comprimento de onda variável. O comprimento de onda utilizado foi de 280 nm. As condições utilizadas para as análises cromatográficas foram: volume de injeção de 20 μ L; temperatura do forno de 25°C; coluna C18 75 x 3mm, 3 μ m (StarlabScientific); fluxo de gás nebulizador de 1,5 L min⁻¹; tensão no detector 1,76 kV, drying gás 200 kPa. Temperatura do bloco de aquecimento e CDL 200°C; e foi empregada uma mistura de 65% de acetonitrila e 35% água como fases móveis para uma corrida de 10 minutos.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos catalisadores

A medida de temperatura à redução programada (figura 1) do rejeito foi realizada para investigar as temperaturas de redução que deveriam ser utilizadas. Foram observados três picos principais em aproximadamente 420°C, 480°C e 750°C e um ombro em aproximadamente 380°C. Esses

picos sugerem que em temperaturas próximas a 500°C (dois primeiros picos) está ocorrendo a redução de parte do Fe³⁺ (hematita e goethita) à magnetita (eq. 1). Enquanto que a temperaturas maiores deveria estar ocorrendo redução de parte do Fe²⁺ a Fe⁰ (eq. 2) [7,8,9].

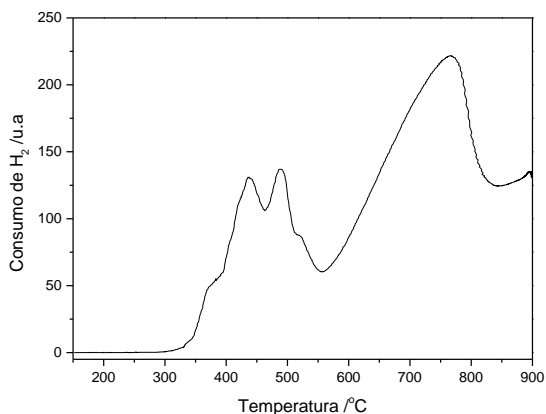
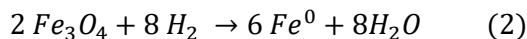
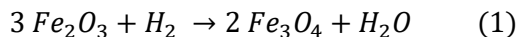


Figura 1. Curva de redução termoprogramada do rejeito puro (RS).

Com base na medida de redução termoprogramada o rejeito foi tratado termicamente à 460, 560, 660, 760 e 860°C. Dentre estes, RS660 e RS860 foram os mais eficazes para a remoção do 17 α -etinilestradiol e por isso foram escolhidos para discussão neste trabalho.

Os difratogramas de raios X obtidos mostram que os três catalisadores possuem quartzo (SiO₂) em sua composição. Entretanto, as fases de hematita (α -Fe₂O₃), goethita (α -FeOOH) e (Fe^{II}Fe^{III})Si₂O₅(OH)₄ são encontradas apenas no rejeito enquanto que as fases de magnetita (α -Fe₃O₄) e FeO são encontradas apenas nos materiais tratados termicamente. A fase magnetita observada nos difratogramas de RS660 e RS860 são provenientes da transformação da fase goethita em magnetita, indicando assim que há redução parcial de Fe³⁺ à Fe²⁺ durante a calcinação para temperaturas acima de 400°C.

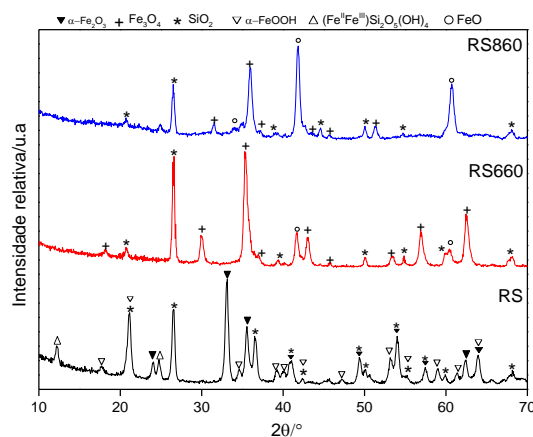


Figura 2. Difratogramas de raios X dos materiais RS, RS660 e RS860.

Os espectros Mössbauer (figura 3) obtidos para amostras à temperatura ambiente confirmam os resultados encontrados por difração de raios X. Foi possível identificar o sexteto característico da fase de hematita para RS com valores de campo máximo (B_{hf} (máx)) 51,8 T que coincide com o seu valor característico [10]. Além disso, para RS foram identificados um quarteto característico de goethita e um duplete possivelmente devido à presença de Fe³⁺ paramagnético correspondente ao composto (Fe^{II}Fe^{III})Si₂O₅(OH)₄. Enquanto que para RS660 e RS860 foram encontrados sextetos referentes às fases de magnetita formada a partir da redução da goethita.

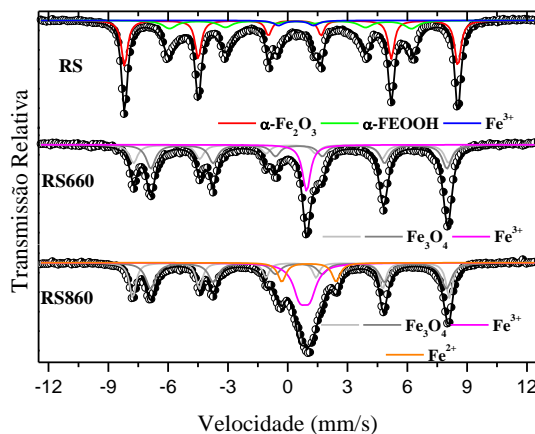


Figura 3. Espectros Mössbauer dos materiais RS, RS660 e RS860.

3.2. Remoção do 17 α -etinilestradiol por processos oxidativos avançados

3.2.1. Fotocatálise

Os testes de fotocatálise para a degradação do hormônio foram realizados na presença de diferentes massas dos catalisadores. É possível observar, figura 4, que para todos os materiais,

mesmo ao triplicar a massa utilizada, as porcentagens de remoção do 17 α -etinilestradiol permaneceram próximas (entre 60 e 70%). Sendo assim, mesmo pequenas massas dos materiais já são eficientes para a remoção do contaminante por fotocatalise. Além disso, não foram observadas diferenças significativas na atividade catalítica dos materiais reduzidos em relação ao rejeito.

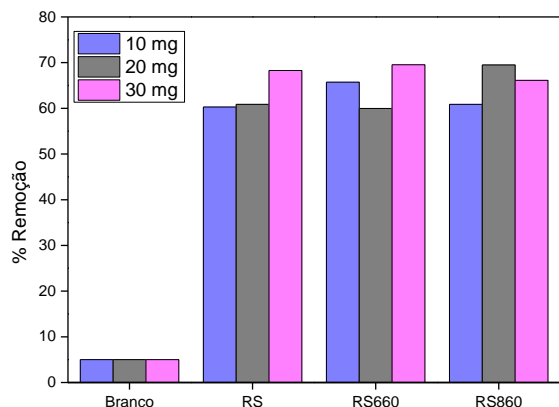


Figura 4. Comparação das massas de cada catalisador nas reações de fotocatalise.

3.2.2. Fenton e Foto Fenton

Para as reações Fenton e foto Fenton é possível observar que os materiais tratados termicamente levaram à melhores resultados quando comparados ao rejeito de partida. Outro aspecto que se destaca é que para o processo Foto Fenton, apenas o H_2O_2 na presença de luz UV já levou à uma alta remoção do hormônio (> 74,0%). Porém para o processo Fenton, esse valor foi muito menor (\cong 22,0%), e neste caso é possível perceber melhor a atuação do catalisador, já que na presença dos materiais a remoção do hormônio aumentou consideravelmente (> 68,0%) para os rejeitos tratados, indicando a importância da presença de fases reduzidas de ferro no processo Fenton.

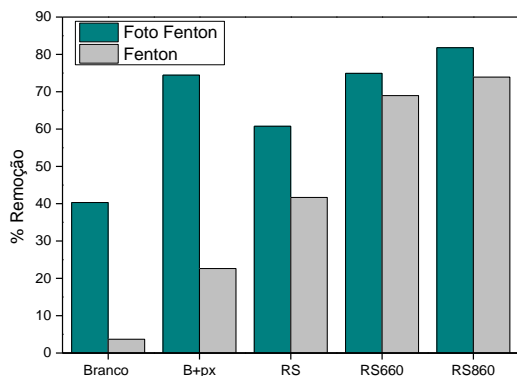


Figura 5. Porcentagem de remoção para os processos foto Fenton (em verde) e Fenton (cinza).

4. Conclusões

Os resultados de caracterização obtidos a partir do DRX e espectroscopia Mössbauer confirmaram a redução parcial do Fe^{3+} para Fe^{2+} nos catalisadores RS660 e RS860, com formação da fase de magnetita. Os testes de fotocatalise demonstraram que os três catalisadores possuem atividades semelhantes na degradação do 17 α -etinilestradiol, com taxas de degradação entre 60 e 70% mesmo com aumento de massa dos materiais. Entretanto para as reações Fenton e foto Fenton os catalisadores RS660 e RS860 se demonstraram mais eficazes que o RS.

5. Agradecimentos

À CAPES, FAPEMIG e CNPq.

6. Referências

- [1] *Understanding mining in the Quadrilátero Ferrífero*. Ecológico – Comunicação e Meio Ambiente. (1), Belo Horizonte, 2015.
- [2] *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. (2), Weinheim, 2003.
- [3] Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. *Quimica Nova*, 21 (1997) 69.
- [4] Chen, J. L. et al. *Water Research* 46 (2012) 6309.
- [5] FRONTISTIS, Z. et al. *Catalysis Today*. 252 (2015) 84.
- [6] Yasmina, M. et al. *Energy Procedia*, 50 (2014) 559.
- [7] Oliveira, L.C.A. et al. *Applied Clay Science*, 22 (2003) 169.
- [8] Lin, H-Y; Chen, Y-W; Li, C. *Thermochimica acta*. 400 (2003) 61.
- [9] Oliveira, L.C.A et al. *Carbon*. 400 (2002) 2177.
- [10] Curi, N. et al. *Química Nova*, 31 (2008) 1467.

EFFECTO DE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS SUPERFICIALES DE CATALIZADORES Ni/CNTs SOBRE LA CONVERSIÓN DE FURFURAL EN LA INTERFASE DE EMULSIONES WATER-OIL

C. Herrera^{a*}, A. Rosenkranz^{b,c}, J. L. García-Fierro^d, N. Escalona^a

^a *Departamento de química física. Facultad de química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile.*

^b *Center for Memory and Recording Research, University of California San Diego, La Jolla, CA USA 92093.*

^c *Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales, Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile.*

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

*E-mail: cpherrera3@uc.cl

Resumen

En el presente trabajo se estudió el efecto de la funcionalización química de los soportes de nanotubos de carbono sobre la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores Ni(10)/CNTs sobre la conversión de furfural. La conversión de furfural fue estudiada en reactor batch a 473 K y 2 MPa de presión de H₂. Los catalizadores fueron caracterizados mediante adsorción de N₂, reducción a temperatura programada (H₂-TPR), acidez potenciométrica, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Quimisorción de CO. El catalizador Ni(10)/CNTOx₁ reveló la mayor conversión de furfural (97%) y una alta selectividad hacia la formación de ciclopentanol (69%) después de 4 h de reacción. El aumento de la actividad catalítica observada por el catalizador Ni(10)/CNTOx₁ fue atribuida a una mejora en la dispersión del Ni sobre el soporte. Mientras que, la menor actividad catalítica presentada por el catalizador Ni(10)/CNTOx₂ podría ser debido a la pérdida de dispersión del Ni debido a una disminución de la superficie específica del soporte. Además, se observó una mayor selectividad hacia la formación de ácido levulínico sobre el catalizador Ni(10)/CNTOx₂. Este resultado podría ser debido a la mayor concentración de sitios ácidos presentes en el catalizador producto de la funcionalización química del soporte con la mezcla de ácidos.

Palabras claves: hidrogenación, furfural, interfase, emulsiones.

Abstract

In the present work, the effect of chemical functionalization of carbon nanotube supports on the catalytic activity and selectivity of Ni(10)/CNTs catalysts were studied. The conversion of furfural was carried out on a batch reactor at 473 K and 2 MPa of hydrogen pressure. The catalysts were characterized by N₂-adsorption, temperature programmed reduction (H₂-TPR), potentiometric acidity, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and CO chemisorption. Ni(10)/CNTOx₁ catalyst revealed the highest conversion of furfural (97%) and a high selectivity towards cyclopentanol formation (69%) after 4 h of reaction. The enhancement in catalytic activity observed by Ni(10)/CNTOx₁ catalyst was attributed an improvement in the dispersion of Ni particles over the support. Meanwhile, the lower catalytic activity displayed for Ni(10)/CNTOx₂ could be to the loss of Ni dispersion due to a decrease in the support surface area. In addition, a higher selection was observed toward levulinic acid formation on Ni(10)/CNTOx₂ catalyst. This result could be to the higher concentration of acidic sites present in the catalyst product of the chemical functionalization of the support with the acid mixture.

Keywords: hydrogenation, furfural, interphase, emulsion.

1. Introducción

La conversión de la biomasa lignocelulósica en biocombustibles, aditivos de combustibles y productos químicos de mayor valor agregado, es una de las alternativas más prometedoras para disminuir nuestra dependencia de los combustibles fósiles y reducir la concentración de los gases de efecto invernadero [1]. Durante la pirólisis de la biomasa, el aceite obtenido (denominado *bio-oil*) es altamente viscoso y presenta un menor poder calorífico (17 MJ/kg) que el tradicional aceite de combustible (43 MJ/kg), lo cual hace que sea inutilizable de forma directa. Además, contiene un 40% de agua y más de 400 compuestos orgánicos tales como furfural, ácido levulínico, entre otros [2].

Diversos catalizadores heterogéneos y homogéneos han sido empleados para investigar el mejoramiento del *bio-oil*, tales como catalizadores de Pd, Ru y Pt [3]–[5]. Sin embargo, el *bio-oil* es un sistema bifásico complejo, con moléculas parcialmente solubles en agua y en solventes orgánicos. Los catalizadores tradicionalmente utilizados en los procesos de hidrogenación son hidrofílicos o hidrofóbicos, los cuales no pueden dispersarse uniformemente en el *bio-oil* [6]–[8]. Este hecho ocasiona limitaciones difusionales de los reactivos entre la fase acuosa y la fase orgánica, reduciendo la actividad catalítica del catalizador empleado. Además, los problemas de separación de los productos claves y reciclaje del catalizador aumentan el costo de los procesos.

En los procesos de catálisis con transferencia de fase, las reacciones se llevan a cabo en una mezcla bifásica de dos disolventes inmiscibles, y se adiciona un tensioactivo para mejorar el área superficial interfacial a través del proceso de emulsificación, lo que potencia la transferencia de masa de moléculas entre las diferentes fases [9]. Sin embargo, los agentes emulsificantes son difíciles de separar y recuperar de las mezclas finales. Por lo tanto, es necesario el desarrollo de materiales sólidos bifuncionales que sirvan como agentes emulsionantes y catalizadores para lograr la separación simple y el reciclaje eficiente. Recientemente, se ha encontrado que las partículas sólidas con propiedades anfifílicas pueden estabilizar emulsiones de aceite-acuoso, conocidas como emulsiones Pickering [10]–[12].

Trabajos previos han revelado que los nanotubos de carbono (CNT) podrían actuar como material bifuncional, que actuarían como emulsionantes recuperables y como catalizador activo en la oxidación aeróbica de alcoholes. También se ha estudiado el uso de catalizadores anfifílicos sobre

la hidrogenación de vanilina, una molécula modelo de la fracción de lignina de la biomasa [13].

Los derivados furánicos, especialmente furfural, puede ser selectivamente hidrogenado para obtener alcohol furfurílico, 2-metilfurano, ácido levulínico, ciclopentanol, entre otros compuestos. En esta línea, ciclopentanol es una atractiva molécula debido a que su posterior deshidratación a ciclopenteno sirve como material de partida para diversas reacciones de acoplamiento C-C, las cuales son imprescindible para la obtención de biocombustibles en el rango de diesel y combustibles de aviones (C₁₃–C₁₈) [14]–[16]. El objetivo principal de esta investigación es estudiar la conversión de furfural sobre catalizadores anfifílicos a base de níquel en emulsiones acuoso-orgánica. Además, la atención se centra en los efectos de la química superficial de los CNTs, temperatura y presión de reacción sobre la selectividad de los productos claves de la reacción.

2. Experimental

2.1 Síntesis de catalizadores

La serie de catalizadores sintetizados fueron soportados sobre nanotubos de carbono (CNT) con diferente grado de funcionalización superficial. Antes de ser usados, 1 g de CNT puros fueron impregnados con 10 mL de una disolución de HNO₃ al 65%, durante 24 h a 403 K (denominado CNT-Ox₁). Por otra parte, 3 g de nanotubos de carbono puros fueron puesto en reflujo con 225 mL de una mezcla de HNO₃ (68%, 168.75 mL) y H₂SO₄ (97%, 56.25 mL) a 403 K por 24 h (denominado CNT-Ox₂). Luego, los sistemas fueron filtrados y lavados con agua desionizada hasta pH 7. Finalmente, los soportes fueron secados a 383 K por 12 h.

La incorporación de la fase activa se realizó mediante el método de impregnación incipiente, con un contenido metálico total de 10%, utilizando Ni(NO₃)₂·6H₂O como sal precursora. La mezcla fue dejada macerar por 12 h y posteriormente, fue secada durante 12 h a 373 K. Luego, los sólidos fueron calcinados en aire por 1 h a 573 K. Finalmente, los catalizadores fueron reducidos en un flujo de H₂ (60 mL min⁻¹) por 4 h a 673 K y pasivados bajo un flujo de O₂/N₂ al 1% (60 mL min⁻¹) por 1 h con el reactor inmerso en un baño de nitrógeno líquido-isopropanol, y por 1.5 h adicional a temperatura ambiente.

2.2 Caracterización de catalizadores

Las superficies específicas (S_{BET}) de los soportes y de los catalizadores se determinaron a partir de los resultados de adsorción y desorción de N₂ a 77 K en un equipo Micromeritics 3Flex. H₂-TPR/MS

y Quimisorción de CO de los catalizadores fueron obtenidos utilizando un instrumento Micromeritics 3Flex. Las medidas de acidez total fueron obtenidas mediante el método de titulación potenciométrica [17], para determinar la fuerza ácida y el número de sitios ácidos para los distintos nanotubos de carbono sometidos a modificación superficial. Los resultados de XPS fueron obtenidos usando un espectrómetro de electrones VG Escalab 200R equipado con un analizador hemisférico y una fuente de rayos X no monocromática Mg-K α operando a 10 mA y 12 kV.

2.3 Preparación de emulsiones estabilizadas por nanohíbridos

Para preparar las emulsiones *water/oil*, se utilizaron agua destilada y dodecano como fase acuosa y fase orgánica respectivamente. 50 mg de catalizador fueron pre-dispersado en 25 mL de agua durante 15 min utilizando un ultrasonicador de inmersión (UP50H, HIELSCHER) a 25 % de amplitud. Luego, se adicionó el mismo volumen de dodecano y la mezcla final fue sonicada por 15 min más con una amplitud de 50 %. La razón de volumen *water/oil* fue mantenida constante e igual a 1 en todas las reacciones de conversión de furfural.

2.4 Medidas de actividad catalítica

En un análisis típico, se adicionó una concentración de 0.232 mol L⁻¹ de furfural a la emulsión previamente formada y estabilizada por el catalizador en el reactor. La actividad catalítica de los catalizadores se realizó en un reactor Bach entre 250-300 rpm. Primero, el sistema fue purgado con un flujo de N₂ durante 15 min para remover el contenido de oxígeno en el interior del reactor. Luego, el reactor fue calentado hasta la temperatura de reacción (473 K). Una vez alcanzada la temperatura de reacción, la presión de H₂ fue ajustada hasta 2.0 MPa. Finalizada la reacción, el reactor fue rápidamente enfriado y el flujo de H₂ fue reemplazado por N₂. Luego de cada reacción, el contenido fue filtrado para romper la emulsión y separar el sólido de las fases líquidas. Posteriormente, las dos fases obtenidas fueron separadas y analizadas de forma independiente mediante cromatografía de gases GC/FID.

3. Resultados y discusión

El objetivo de la oxidación de los nanotubos de carbono con ácido nítrico y una mezcla ácida es remover el carbono amorfo y aumentar el contenido de grupos funcionales superficiales oxigenados, útiles en la deposición y dispersión de la fase metálica.

Los resultados de adsorción-desorción de N₂ son

mostrados en la Tabla 1. Los valores estimados de S_{BET}, V_{micro} y V_{meso} muestran que los soportes son mayormente mesoporosos. Es importante notar que la funcionalización química de la superficie de los nanotubos de carbono genera una notable disminución de la superficie específica de los soportes y en consecuencia un incremento en el diámetro de poros y volumen de los mesoporos. Este comportamiento puede ser atribuido a pérdida de la estructura gráfica de los materiales de carbono producto de la modificación química.

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes.

| Soporte | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _t (cm ³ g ⁻¹) | V _{micro} (cm ³ g ⁻¹) | V _{meso} (cm ³ g ⁻¹) | dP (nm) |
|--------------------|---|--|--|---|------------|
| CNTp | 233 | 0.36 | 0.02 | 0.34 | 16 |
| CNTOX ₁ | 91 | 0.81 | 0.01 | 0.80 | 62 |
| CNTOX ₂ | 81 | 0.66 | 0.01 | 0.65 | 62 |

Tabla 2. Fuerza ácida y concentración de sitios ácidos presentes en los materiales de carbono.

| Soporte | E ₀ (mV) | Fuerza ácida | Concentración sitios ácidos (mmol g ⁻¹) |
|--------------------|------------------------|-----------------|---|
| CNTp | -69 | Débiles | 1.43 |
| CNTOX ₁ | 14 | Fuertes | 1.58 |
| CNTOX ₂ | 44 | Fuertes | 1.85 |

De acuerdo al valor de potencial inicial (E₀) es posible clasificar la fuerza ácida de los sitios. Aunque con esta técnica no es posible diferenciar los tipos de sitios ácidos superficiales, es una buena manera de tener un concepto global sobre la acidez superficial que presentan los CNTs [17]. En la Tabla 2 se muestran los resultados de fuerza ácida y cantidad de sitios ácidos obtenidos mediante acidez total potenciométrica. En esta Tabla se observa que el CNT puro presenta un valor de potencial inicial igual a -69 mV, mientras que los soportes modificados mediante oxidación química presentan un mayor valor de E₀, correspondiente a 14 mV para el CNT-Ox₁ y 44 eV para el CNT-Ox₂. De acuerdo con el criterio propuesto por Cid y Pecchi [14]: E₀ > 100 mV, sitios ácidos muy fuertes; 0 < E₀ < 100 mV, sitios ácidos fuertes; -100 < E₀ < 0 mV, sitios ácidos débiles; E₀ < -100 mV, sitios ácidos muy débiles. Los nanotubos de carbono puro presentan una menor fuerza ácida, presentando sitios ácidos débiles y un menor número de sitios ácidos. Por el contrario, la modificación mediante oxidación de los nanotubos de carbono genera un aumento de la concentración de sitios ácidos y de la fuerza ácida (sitios ácidos

fueres) presentes en los nanotubos designados como CNT-Ox₁ y CNT-Ox₂. Este aumento en la acidez superficial puede ser atribuido a la formación de grupos funcionales superficiales oxigenados de tipo carboxílicos, lactónicos y/o carbonílicos producto de la oxidación química con disoluciones ácidas.

La Figura 1 muestra la evolución del consumo de H₂ en función de la temperatura a través de la técnica H₂-TPR para la serie de catalizadores preparados. El perfil de reducción para el catalizador Ni(10)/CNTp muestra un *peak* principal centrado en los 643 K, mientras que para los catalizadores Ni(10)/CNT-Ox₁ y Ni(10)/CNT-Ox₂ se observan dos *peaks* de reducción a 573 K y 643 K. Además, a temperaturas más elevadas se observa en los tres catalizadores un *peak* ancho en el rango 653-853 K. De acuerdo a lo reportado en la literatura, el *peak* de reducción del *bulk* de NiO ha sido observado alrededor de los 638 K [18]. Sin embargo, cuando se encuentra soportado la temperatura de reducción puede variar dependiendo del tamaño de partícula, de la superficie química y morfología del soporte. Por lo tanto, el primer *peak* de reducción a 643 K correspondería a la reducción de las especies NiO.

Por otra parte, el *peak* de reducción adicional observado a temperaturas más bajas (573 K), puede ser atribuido a la reducción de especies de NiO con diferente fuerza de interacción con el soporte. Sin embargo, no podemos descartar que los picos de reducción observada a temperaturas menores de 573 K podrían ser atribuida a nanopartículas de NiO ubicadas dentro de los nanotubos de carbono, tal como fue reportado recientemente. Dongil y col. demostraron que estas partículas se reducirían más fácilmente que las de la superficie externa[19]. Considerando la etapa de oxidación química de los soportes CNT-Ox₁ y CNT-Ox₂, el CNT pudo ser

abierto en las puntas, permitiendo la introducción de las partículas de níquel dentro del nanotubo, lo cual podría explicar la presencia del pico a una temperatura de reducción más baja. Los *peaks* observados a mayores temperaturas de reducción, presente en los tres catalizadores estudiados, correspondería a la metanación del soporte[20].

Los resultados de actividad catalítica de los catalizadores estudiados en la reacción de conversión de furfural se resumen en la Tabla 3. En esta Tabla se observa que con el catalizador de níquel soportado en el nanotubo de carbono puro (denominado Ni(10)/CNTp), se logra una conversión de furfural igual a 63% luego de 4 horas de reacción. Por otra parte, con el catalizador modificado mediante tratamiento oxidante con ácido nítrico, designado como Ni(10)/CNT-Ox₁, se alcanza un máximo de conversión de furfural igual a 97%. Se puede apreciar además, una clara disminución en la conversión de furfural (55%) cuando las medidas de actividad catalítica son realizadas con el catalizador Ni(10)/CNT-Ox₂. El aumento de la conversión de furfural a un 97% puede ser atribuido a una mejora en la dispersión de las partículas metálicas de níquel por efecto del incremento de grupos funcionales superficiales oxigenados, generados durante el proceso de modificación química con HNO₃, lo cual concuerda con lo observado a partir de las medidas de acidez total (medidas de Quimisorción de CO están en desarrollo para determinar la dispersión metálica). Por otra parte, cuando se utiliza el catalizador Ni(10)/CNT-Ox₂, se observa una disminución en la conversión de furfural, la cual puede ser debido a una menor formación de emulsión acuoso-orgánico. La modificación de los nanotubos de carbono con una mezcla oxidante de H₂SO₄ y HNO₃ generan una mayor concentración de sitios ácidos, tal como se observa en las medidas de acidez total, lo que le otorgaría al catalizador Ni(10)/CNT-Ox₂ un mayor carácter hidrofílico, evitando así que forme emulsiones estables acuoso-orgánicas.

En la Figura 2, se muestra la distribución de productos de la reacción de conversión de furfural sobre los diferentes sistemas catalíticos estudiados. En esta Figura se observa que con el catalizador Ni(10)/CNTp el producto principal fue ciclopentanol (55.9%), ácido levulínico (3.0%) y 2-MF (2.0%). Mientras que, cuando se realizó la conversión de furfural con el catalizador Ni(10)/CNT-Ox₁, se observó una mayor selectividad hacia la formación de ciclopentanol (69.3%), ciclopentanona (9.9%) y ácido levulínico (6.3%). Por otra parte, cuando la conversión de furfural es realizada sobre el catalizador

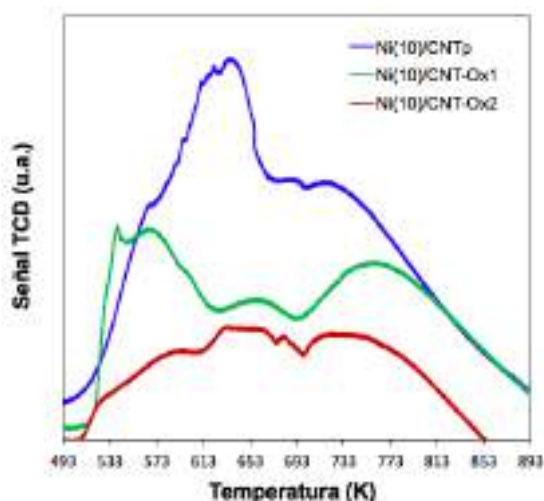


Figura 1. Perfil de H₂-TPR de los catalizadores.

Ni(10)/CNT-Ox₂, se observó una mayor selectividad a la formación de ácido levulínico (19%), producto obtenido de la apertura del anillo de furfural mediante hidrólisis ácida.

Tabla 3. Actividad catalítica de la serie de catalizadores Ni/CNTs estudiados en la hidrogenación de furfural^a.

| Cataliz. | Conv. (%) | Selectiv. (%) | | | |
|----------------------------|-----------|---------------|-----|------|------|
| | | AL | CPN | CPOL | 2-MF |
| Ni(10)/CNTp | 63 | 3.0 | - | 55.9 | 2.0 |
| Ni(10)/CNT-Ox ₁ | 97 | 6.3 | 9.9 | 69.3 | - |
| Ni(10)/CNT-Ox ₂ | 55 | 19 | - | 27.6 | 3.7 |

^aCondiciones de reacción: furfural (0.232 molL⁻¹), solvente (dodecane 25 mL, H₂O 25 mL), Temp. 473 K, 2.0 MPa de H₂ a las 4 h de reacción. AL: ácido levulínico; CPN: ciclopentanona; CPOL: ciclopentanol; 2-MF: 2-metilfurano.

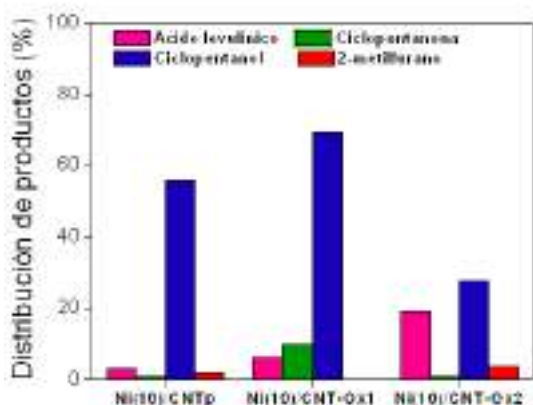


Figura 2. Distribución de productos de la serie de catalizadores de CNTs en la conversión de furfural luego de 4 horas de reacción. Condiciones de reacción: Furfural (0.232 molL⁻¹), 2.0 MPa de presión de H₂ y 473 K.

Este cambio en la selectividad del catalizador puede ser atribuido a la mayor concentración de sitios ácidos en el catalizador Ni(10)/CNT-Ox₂, lo que concuerda con lo observado por medidas de acidez total. Esto favorecería la formación de ácido levulínico, producto de la catálisis ácida que se llevaría a cabo en los sitios ácidos del catalizador[21]. Sin embargo, no podemos descartar que los cambios de selectividad también pueden ser atribuidas a que las nanopartículas metálicas de níquel se ubiquen en el interior del nanotubo de carbono (sugerido por H₂-TPR) afectando el modo de adsorción de la molécula de furfural en el sitio activo. Similar cambio de selectividad debido a la ubicación de nanopartículas de Ni al interior de los nanotubos de carbón fue previamente observado por Dongil y colaboradores[22], y, los resultados de

quimisorción de CO y XPS, que aún se encuentran en desarrollo, permitirán esclarecer la dispersión metálica de la fase activa y las especies superficiales de níquel presentes en los catalizadores.

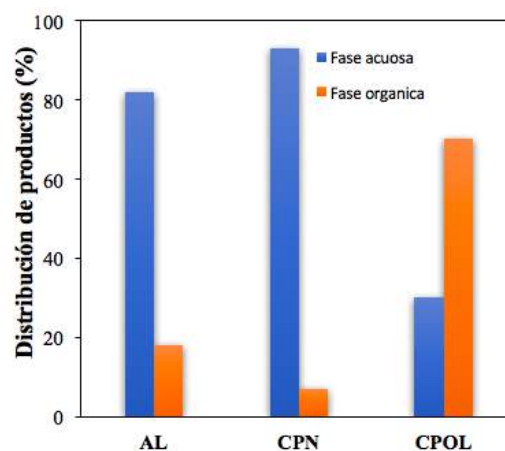


Figura 3. Partición de los productos entre la fase acuosa y orgánica en la conversión de furfural sobre el catalizador Ni(10)/CNT-Ox₁ luego de 4 horas de reacción. Condiciones de reacción: Furfural (0.232 molL⁻¹), 2.0 MPa de presión de H₂ y 473 K.

Finalmente, en la Figura 3 se muestra la partición de los productos en la fase acuosa y orgánica, en la conversión de furfural sobre el catalizador Ni(10)/CNT-Ox₁. Los análisis de GC mostraron que el ácido levulínico es altamente soluble en la fase acuosa, y el producto objetivo ciclopentanol mayormente soluble en la fase orgánica. Por lo tanto, el ciclopentanol migraría a la fase orgánica después de su formación. Por el contrario, el ácido levulínico permanece en la fase acuosa y continúa reaccionando. Estos resultados ilustran la simultánea reacción y separación de los productos que se logra en las emulsiones Pickering formadas, simplificando drásticamente las etapas de aislamiento y purificación de los productos.

4. Conclusiones

En nuestro trabajo hemos estudiado el efecto de la química superficial de una serie de catalizadores Ni(10)/CNTs sobre la conversión de furfural. En función del grado de funcionalización de los CNT es posible ajustar la selectividad de los productos de reacción. Con las partículas de níquel soportadas en el CNT modificado con HNO₃ se logró la mayor conversión de furfural y una alta selectividad hacia la formación de ciclopentanol después de 4 h de reacción. La mayor actividad catalítica observada por el catalizador

Ni(10)/CNT_{0x1} fue atribuida a una mejora en la dispersión del Ni sobre el soporte. Mientras que la menor actividad catalítica podría ser debida a la pérdida de dispersión debido a una disminución de la superficie específica. Por otra parte, la funcionalización del soporte, favorecería el incremento de la acidez total conduciendo a una mayor formación del ácido levulínico, debido a la hidrólisis ácida de furfural.

5. Agradecimientos

Agradecemos a la Beca de doctorado CONICYT N° 21170881, Proyecto FONDECYT 1180982 y CONICYT PIA/APOYO CTE AFB170007.

6. Referencias

- [1] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.*, 16 (2014) 516–547.
- [2] C. A. Mullen and A. A. Boateng, *Energy and Fuels*, 22 (2008) 2104–2109.
- [3] A. M. Robinson, J. E. Hensley, and J. Will Medlin, *ACS Catalysis*, 6, (2016) 5026–5043.
- [4] J. J. Bozell and G. R. Petersen, *Green Chem.*, 12, (2010) 539.
- [5] T. Werpy and G. Petersen, *Other Inf. PBD 1*, 76 (2004) 203-210.
- [6] H. Jiang, *RSC Adv.*, 6 (2016) 69045–69051.
- [8] A. B. Dongil, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, J. L. G. Fierro, and N. Escalona, *RSC Adv.*, 6 (2016) 26658–26667.
- [9] C. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1071) 195–199.
- [10] J. Wu and G. H. Ma, *Small*, 34 (2016) 4633–4648.
- [11] Y. Chevalier and M. A. Bolzinger, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 439 (2013) 23–34.
- [12] M. Pera-Titus, L. Leclercq, J. M. Clacens, F. De Campo, and V. Nardello-Rataj, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 54 (2015) 2006–2021.
- [13] S. Crossley, J. Faria, M. Shen, and D. E. Resasco, *Science*, 327 (2010) 68–72.
- [14] R. C. and G. Pecchi, *Appl. Catal.*, 14 (1985) 15–21.
- [15] A. B. Dongil, L. Pastor-Perez, N. Escalona, and A. Sepulveda-Escribano, *Carbon N. Y.*, 101 (2016) 296–304.
- [16] A. B. Dongil, L. Pastor-Pérez, A. Sepúlveda-Escribano, R. García, and N. Escalona, *Fuel*, 172 (2016) 65–69.
- [17] Q. Ma, D. Wang, M. Wu, T. Zhao, Y. Yoneyama, and N. Tsubaki, *Fuel*, 108 (2013) 430–438.
- [18] P. P. Upare, *Green Chem.*, 15 (2013) 2935.

OXOCOMPLEXOS DE MOLIBDÊNIO (VI) COM LIGANDO PIRIDILBENZIMIDAZOLE COMO CATALISADORES PARA A EPOXIDAÇÃO DE (BIO)OLEFINAS

Patrícia Neves^{a,*}, Lucie S. Nogueira^a, Ana C. Gomes^a, Tânia S. M. Oliveira^b, André D. Lopes^b, Anabela A. Valente^a, Isabel S. Gonçalves^a, and Martyn Pillinger^a

^a Departamento de Química, CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

^b Faculdade de Ciências e Tecnologia, CIQA, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8005-136 Faro, Portugal

*E-mail: pneves@ua.pt

Resumo

O complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pbim})]$ (**1**) (pbim = 2-(2-piridil)- benzimidazol) foi sintetizado, caracterizado e testado como catalisador para a epoxidação de olefinas. Este catalisador foi mais eficiente com hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP) como oxidante do que com H_2O_2 aquoso, tendo-se obtido 98 % de conversão do substrato modelo *cis*-cicloocteno (Cy) com TBHP, a 70 °C, após 24 h de reação. Estudos de caracterização do catalisador usado indicaram que **1** foi convertido noutras espécies durante a reação. Com H_2O_2 , **1** transformou-se *in situ* no complexo oxidiperoxo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{pbim})]$ (**2**). Por outro lado, com TBHP, **1** transformou-se no composto polimérico $[\text{MoO}_3(\text{pbim})]$ (**3**). Este último foi preparado em maior escala e usado como catalisador na epoxidação de olefinas bio-derivadas (p.ex. esteres de ácidos gordos) com TBHP. O composto **3** é uma fonte de espécies ativas solúveis do tipo **2**. Foi possível reutilizar o catalisador **2**, usando um líquido iónico como solvente.

Palavras chave: óxidos de molibdénio, epoxidação, catálise, bioolefinas.

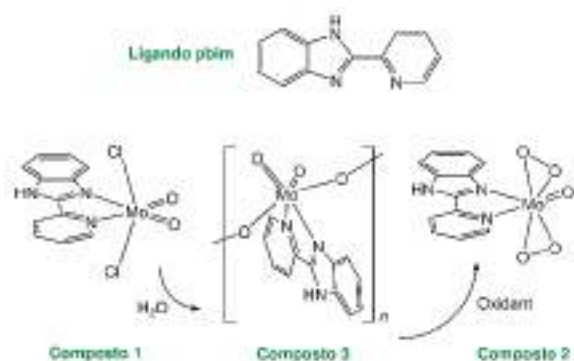
Abstract

The complex $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pbim})]$ (**1**) (pbim = 2-(2-pyridyl)-benzimidazole) was synthesised, characterized and tested as a catalyst for the epoxidation of olefins. It was more effective with *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) as oxidant than with aqueous H_2O_2 , giving 98 % conversion of the model substrate *cis*-cyclooctene (Cy) with TBHP at 70 °C, after 24 h. Characterization studies of the used/recovered catalyst indicated that **1** was converted into a different species during the reaction. With H_2O_2 , **1** was converted *in situ* to the oxidodiperoxido complex $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{pbim})]$ (**2**). On the other hand, with TBHP, **1** was transformed into the polymer $[\text{MoO}_3(\text{pbim})]$ (**3**). The latter compound was prepared on a larger scale and explored as a catalyst for the epoxidation of bio-derived olefins (e.g. fatty acid methyl esters) with TBHP. Compound **3** is a source of soluble active species of the type **2**. The recycling of catalyst **2** was possible using an ionic liquid as solvent.

Keywords: molybdenum oxides, epoxidation, catalysis, bioolefins.

1. Introdução

Oxocomplexos de molibdênio(VI) têm vindo a provar ser excelentes catalisadores moleculares para uma infinidade de transformações orgânicas, incluindo oxidações. De entre estes, o composto MoO_2Cl_2 e os seus derivados com bases de Lewis $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_n]$, e complexos oxodiperoxo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{L})_n]$ têm atraído bastante atenção. A investigação sistemática dos efeitos do ligando tem permitido o design racional de ligandos com vista a preparar catalisadores homogêneos mais eficientes [1-3]. O ligando quelante *N,N'*-diimina 2-(2-piridil)-benzimidazol (pbim) é bastante apelativo, na medida em que a fácil alquilação do grupo NH do bim permite uma larga variedade de substituições, interessantes no contexto da otimização do catalisador. Os complexos $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{pbim})]$ [4] e $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pbim})]$ (nunca descrito) foram estudados pela primeira vez como catalisadores de epoxidação neste trabalho.[5] Embora complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N-N})]$ tenham vindo a ser estudados neste campo, questões como a estabilidade do (pre)catalisador, a natureza homogênea/heterogênea da reação e a forma das verdadeiras espécies catalíticas, têm sido frequentemente negligenciadas. Neste trabalho, estudaram-se estes aspectos para o composto $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pbim})]$ (**1**). Os compostos $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{pbim})]$ (**2**) e $[\text{MoO}_3(\text{pbim})]$ (**3**) foram preparados separadamente para permitir uma caracterização mais completa e estudo do desempenho catalítico (Esquema 1). Para além disso, o composto **3** foi explorado como catalisador para a epoxidação de olefinas bio-derivadas. Estudos permitiram elucidar a natureza homogênea/heterogênea de cada sistema e as transformações químicas de **1-3** durante as reações catalíticas foram exploradas através da caracterização dos catalisadores recuperados.



Esquema 1. Ligando e compostos sintetizados.[5]

2. Experimental

Os compostos **1-3** foram sintetizados com rendimentos de 64-88 % e caracterizados por análise elementar, termogravimetria, difração de raios-X de pós (DRX), espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier (IV), de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (ATR), Raman, e de ressonância magnética nuclear (^1H RMN e ^{13}C CP-MAS) [5].

Os testes catalíticos com **1-3** foram realizados em reatores descontínuos de borossilicato, imersos num banho termostatizado a 55 ou 70 °C, sob agitação (1000 rpm). Os oxidantes usados foram TBHP (5.5 M em decano) ou 30 % aq. H_2O_2 . As misturas reacionais foram analisadas usando um Varian 3900 GC equipado com uma coluna capilar DB-5 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) e um detetor FID, com H_2 como gás de arraste.

3. Resultados e discussão

Os espectros de IV e Raman do **1** apresentaram bandas típicas de complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})]$, onde $\text{L}=\text{N,N}'$ -ligando quelante heteroaromático (Figura 1). As bandas a 942 cm^{-1} (fortes no IV e Raman) e a 886 cm^{-1} (muito fortes no IV e fracas no Raman) devem-se aos modos de alongamento $\text{Mo}=\text{O}$ simétricos e assimétricos, respetivamente.[6] A banda fraca a 385 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de deformação do plano $\gamma(\text{MoO}_2)$ [6,7], enquanto a banda forte a 341 cm^{-1} se deve a $\nu_{\text{asym}}(\text{Mo}-\text{Cl})$. O padrão de DRX do **3** indicou que o material é pouco cristalino (Figura 1).

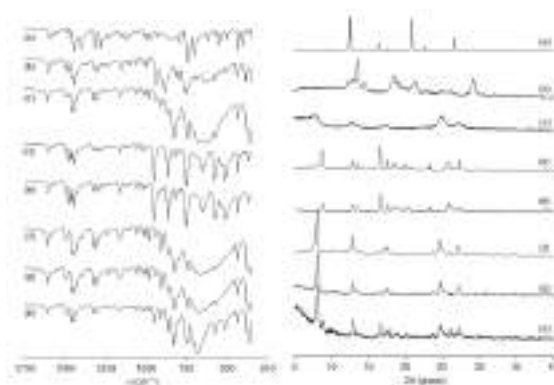


Figura 1. Espectros de ATR (esquerda) e difratogramas (direita) do ligando (a), dos compostos **1** (b), **2** (d) e **3** (f) e dos compostos recuperados para os sistemas **1**/Cy/PhCF₃/70 (c), **2**/Cy/PhCF₃/70-batch 2 (e), **3**/Cy/PhCF₃/70-batch 1 (g) e **3**/Cy/PhCF₃/70-batch 2 (h). [5]

Os espectros de ^{13}C CP-MAS RMN para o **2** e **3** suportaram a presença do ligando pbim. Na região do espectro 1200-1650 cm^{-1} (bandas dos modos internos do ligando), o espectro de IV do **3** apresenta uma forte semelhança com o do complexo **1**, confirmando a presença do ligando no **3** no modo de coordenação bidentado (Figura 1). As bandas a 902 e 864 cm^{-1} no espectro de Raman de **3** podem ser atribuídas a $\nu_{\text{sym}}(\text{Mo}=\text{O})$ e $\nu_{\text{asym}}(\text{Mo}=\text{O})$, respectivamente, indicando a presença do grupo *cis*- $[\text{MoO}_2]^{2+}$. Nos espectros de IV e Raman de **3**, as bandas a cerca de 820 cm^{-1} são relativas a $\nu_{\text{asym}}(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$, e outras a cerca de 680 cm^{-1} devem-se a $\delta(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ ou $\nu_{\text{sym}}(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$. [7] Para números de onda baixos, a observação mais importante prendeu-se com a ausência da banda a cerca de 340 cm^{-1} para $\nu_{\text{asym}}(\text{Mo}-\text{Cl})$. Estes dados sugerem uma estrutura polimérica para **3**, que consiste em unidades repetitivas $\{\text{MoO}_2(\mu_2\text{-O})(\text{pbim})\}$, e que concorda com os dados de análise elementar e TGA, que indicaram uma estequiometria MoO_3/pbim de 1:1.

Os compostos **1-3** promoveram a epoxidação de *cis*-cicloocteno (Cy), com TBHP como oxidante, a 55 ou 70 $^{\circ}\text{C}$, usando trifluorotolueno (PhCF_3) como co-solvente (Figura 2). O aumento da temperatura de reação melhorou a cinética, sem afetar a seletividade, que foi sempre 100 % para o CyO. A 55 $^{\circ}\text{C}$, as conversões após 24 h foram 49 % e 56 % para **1** e **3**, tendo aumentado para 97–98 %, a 70 $^{\circ}\text{C}$.

Para um melhor entendimento do desempenho catalítico de **1-3** na epoxidação de Cy com TBHP, os sólidos insolúveis foram recuperados no final dos ensaios catalíticos e caracterizados por ATR e DRX (Figura 1). Os dados de ATR e DRX para os sólidos recuperados do sistema catalítico **1**/TBHP/ PhCF_3 (55 or 70 $^{\circ}\text{C}$) indicaram que **1** foi convertido *in situ* em espécies similares a **3**, mas menos cristalinas, enquanto os sólidos recuperados das reações usando **2** ou **3** não apresentaram nenhuma alteração química ou estrutural. A estabilidade de **2** foi explorada, usando os sólidos recuperados após o primeiro e segundos ensaios catalíticos como catalisadores para a reação do Cy com TBHP, mantendo a mesma razão de massa inicial de sólido/Cy/TBHP. Da mesma forma, **3** foi testado num segundo ciclo. Nos segundos *batch*, as reações de **2** e **3** deram resultados similares (98–99 % conversão, às 24 h) e as conversões às 6 h foram ligeiramente maiores (Figura 2). A seletividade para o CyO foi sempre 100 %. Uma conversão ligeiramente maior, de 96 % às 6 h, foi obtida no terceiro ciclo do **2**. Enquanto **2** se manteve estável após três *batch*, a caracterização do **3** após dois ciclos indicou a presença de uma pequena quantidade do complexo oxoperoxo **2** (Figura 1). A

reação Cy/TBHP foi realizada na presença de **2**, mas usando cerca de 0.015 mol-% Mo em vez dos usuais 1 mol-%. Apesar da quantidade de molibdênio ser muito baixa, a reação deu 98 % de rendimento em CyO após 24 h [$\text{TON} = 6550 \text{ mol}_{\text{Cy}} \text{ mol}_{\text{Mo}}^{-1}$].

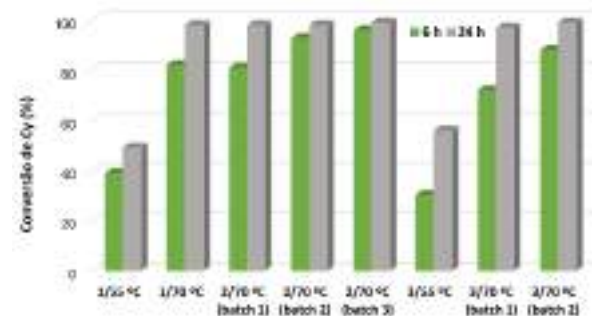


Figura 2. Epoxidação de *cis*-cicloocteno com TBHP usando os compostos **1**, **2** e **3** a 55 $^{\circ}\text{C}$ ou 70 $^{\circ}\text{C}$. (Razão molar inicial Mo/Cy/oxidante= 1:100:153; $[\text{Cy}] = 1.0 \text{ M}$; PhCF_3 como co-solvente. A seletividade para o CyO foi sempre 100 %). [5]

Isto indica que a contribuição catalítica de **2** pode ser considerável, mesmo que este esteja presente numa concentração muito baixa e pode explicar o porquê da atividade ser maior para os sólidos recuperados de **3** (que continham uma pequena quantidade de **2**, para além do **3**) do que para o **3**.

Numa tentativa de reciclar o sistema catalítico **2**/TBHP, a reação do Cy foi conduzida usando um líquido iónico (LI), 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato, a 70 $^{\circ}\text{C}$. A atividade catalítica manteve-se em três *batch* consecutivos, com conversões de 61–65 % a 6 h e 82–87 % a 24 h; a seletividade para o CyO foi sempre 100 %.

O desempenho catalítico de **1-3** para a reação do Cy foi estudado usando H_2O_2 como oxidante, em vez de TBHP, e CH_3CN como co-solvente. As conversões às 24 h, a 70 $^{\circ}\text{C}$, foram apenas 16-17 % para **1** e **3** e 35 % para o **2**; a seletividade para o CyO foi sempre 100 %. A caracterização dos sólidos insolúveis no meio reacional mostraram que **1** e **3** reagiram com H_2O_2 e formaram o complexo solúvel **2**. Os resultados catalíticos obtidos com H_2O_2 foram pobres (especialmente quando comparados com os obtidos com TBHP), o que pode dever-se à baixa solubilidade do catalisador, diferentes mecanismos reacionais e/ou à desfavorável formação de espécies ativas com H_2O_2 .

O sistema catalítico **3**/TBHP/70 $^{\circ}\text{C}$ foi também estudado para a epoxidação de olefinas bio-derivadas, como oleato de metilo (Ole) e linoleato de metilo (LinOle), ambos ésteres metílicos de

ácidos gordos (FAMES; resultantes da transesterificação de óleos vegetais), e o R-(+)-limoneno, um terpeno que se pode extrair das cascas de citrinos. Os epóxidos de FAMES e terpenos têm aplicações muito interessantes e abrangentes.[8-10] O sistema **3**/TBHP/Ole formou o epóxido como produto principal, com 42 % de rendimento e 69 % de conversão (24 h). Com LinOle como substrato, a conversão atingiu 92 % após 24 h. Os principais produtos obtidos foram os monoepóxidos, formados em quantidades equimolares e com um rendimento total de 46 %. Os isômeros diepóxidos foram formados com 25 % de rendimento. O composto **3** foi ativo para a epoxidação do Lim; 91 % de conversão após 24 h e um rendimento de epóxido (na ligação 1,2) de 73 %, indicando elevada regioselectividade para a epoxidação da ligação dupla do anel. Os produtos mono- e diepóxidos foram formados numa razão molar LimOx/LimDiOx de 14 às 6 h e de 5.4 às 24 h.

4. Conclusões

Neste trabalho, verificou-se que oxocomplexos de molibdénio (VI) com o ligando bidentado 2-(2-piridil)benzimidazol podem ser usados como catalisadores para reações de epoxidação de olefinas (incluindo FAMES e terpenos bio-derivados) com TBHP. O complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pbim})]$ (**1**) apresentou estabilidade limitada, uma vez que, mesmo na presença de quantidades residuais de água, sofreu reações de hidrólise e condensação, formando o composto polimérico $[\text{MoO}_3(\text{pbim})]$ (**3**). Os compostos **1** e **3** reagem com H_2O_2 , formando o oxodiperoxo complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{pbim})]$ (**2**). Estudos mostraram que o **3** se transforma parcialmente em **2** na presença de TBHP. O catalisador homogéneo **2** exhibe maior atividade para a epoxidação de Cy, formando o epóxido como único produto, embora o seu desempenho catalítico possa ser limitado pela baixa solubilidade do complexo. A elevada atividade (100 % rendimento em epóxido às 24 h, 70 °C) foi mantida mesmo com a redução da quantidade molar de complexo em 67 vezes (0.015 mol-%). Estudos preliminares mostraram que líquidos iónicos podem ser usados como solventes para estes complexos para facilitar a reutilização do catalisador.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro (POCI-01-0145-FEDER-007679) financiado por

fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) (ref. UID/CTM/50011/2013) e Ministério da Educação e Ciência (MEC) e quando aplicável, cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) ao abrigo da parceria com PT2020. A FCT e a União Europeia agradecem a bolsa Ph.D. de L. N. (PD/BD/109666/2015), e as bolsas de BPD de P. N. (SFRH/BPD/110530/2015) e A. C. G. (SFRH/BPD/108541/2015), cofinanciadas pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (MCTES) e o Fundo Social Europeu através do Programa Operacional Potencial Humano (POPH) do Quadro de Referência Estratégica Nacional (QREN).

6. Referências

- [1] W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chemical European Journal*, 3 (1997) 696.
- [2] F. E. Kühn, J. Zhao, W. A. Herrmann, *Tetrahedron: Asymmetry*, 16 (2005) 3469.
- [3] A. Gunyar, M.-D. Zhou, M. Drees, P. N. W. Baxter, G. Bassioni, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Dalton Transactions*, (2009) 8746.
- [4] M. R. Maurya, M. N. Jayaswal, *Journal of Chemical Research, Synopses*, (1998) 446.
- [5] P. Neves, L.S. Nogueira, A.C. Gomes, T. S. M. Oliveira, A. D. Lopes, A. A. Valente, Isabel S. Gonçalves, M. Pillinger, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2017) 2617.
- [6] A. C. Coelho, M. Nolasco, S. S. Balula, M. M. Antunes, C. C. L. Pereira, F. A. A. Paz, A. A. Valente, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, J. Klinowski, I. S. Gonçalves, *Inorganic Chemistry*, 50 (2011) 525.
- [7] T. R. Amarante, P. Neves, A. C. Gomes, M. M. Nolasco, P. Ribeiro-Claro, A. C. Coelho, A. A. Valente, F. A. A. Paz, S. Smeets, L. B. McCusker, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *Inorganic Chemistry*, 53 (2014) 2652.
- [8] A. Wróblewska, E. Makuch, P. Miądlicki, *Catalysis Today*, 268 (2016) 121.
- [9] T. Michel, M. Cokoja, V. Sieber, F. E. Kühn, *Journal of Molecular Catalysis*, 358 (2012) 159.
- [10] E. Milchert, K. Malarczyk, M. Kłos, *Molecules*, 20 (2015) 21481.

ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE TOLUENO EMPLEANDO SISTEMAS A BASE DE VANADIO Y FOSFATO DE ALUMINIO

F. Blanco-Bonilla, R. Estevez*, D. Luna, F. M. Bautista

Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus of Rabanales, Edificio Marie Curie Building, 14014 Córdoba, España.

*E-mail: rafa_20_15@hotmail.com

Resumen

La oxidación selectiva de tolueno en fase gaseosa (320°C-360°C) y en presencia de oxígeno ha sido estudiada con un amplio número de catalizadores conteniendo vanadio y fosfato de aluminio. Son sistemas de vanadio soportado sobre un fosfato de aluminio mesoporoso sintético obtenidos por impregnación y fosfatos binarios de vanadio y aluminio obtenidos por coprecipitación. Como sistemas de referencia también se han empleado un fosfato de vanadio sintético, un óxido de vanadio comercial y mezclas mecánicas de cada uno de ellos con fosfato de aluminio. Los sistemas soportados son muy activos en la transformación de tolueno, pero muy poco selectivos a benzaldehído, conduciendo la reacción, preferentemente, al producto de oxidación total. En cambio, los fosfatos de vanadio-aluminio son menos activos pero muy selectivos a benzaldehído, llegándose a obtener valores de selectividad alrededor del 80%, sin formarse CO₂. Las especies de vanadio más dispersas y con poco ordenamiento, como las que existen en los catalizadores con bajos contenidos en vanadio, tanto en los sistemas soportados como en los fosfatos binarios, serían las más activas en la formación de benzaldehído. Los resultados obtenidos en el presente estudio corroboran el mecanismo para la transformación de tolueno, tipo Mars-van Krevelen, que previamente propusimos.

Palabras clave: oxidación selectiva de tolueno, óxidos de vanadio soportado, fosfato de aluminio mesoporoso, fosfatos de vanadio-aluminio

Abstract

The toluene selective oxidation in gas phase and in presence of oxygen was studied on a high number of catalysts based on vanadium and aluminium phosphate. The results obtained indicated a great difference among the catalysts in function of their composition. Thus, the supported systems showed greater activity than the binary phosphates in the toluene transformation, although such activity is mainly due to CO₂ production. Only the well dispersed V⁵⁺ species (isolated and oligomeric tetrahedral) that exist in the systems with a vanadium content below the theoretical monolayer showed activity in the formation of benzaldehyde. However, the vanadium phosphates were appreciably more selective, attaining values of 78% in the selectivity to benzaldehyde and not producing CO₂. The greater rate of reduction experienced by the vanadium species of the supported systems, in comparison with those corresponding to vanadyl phosphate, would explain the greater tendency to total oxidation of the supported systems. The active sites responsible for the selective oxidation of toluene are dispersed vanadium species with a high amorphous character such as those existing in catalysts with a lower content of vanadium. A concerted mechanism, Mars-van Krevelen type, that previously we proposed, has been corroborated.

Keywords: toluene selective oxidation, supported vanadium oxide, mesoporous aluminium phosphate, vanadyl-aluminium phosphates

1. Introducción

El desarrollo de catalizadores capaces de producir aldehídos aromáticos por oxidación de hidrocarburos alquilaromáticos en fase líquida (H_2O_2 o O_2) o gaseosa (O_2) con el fin de reemplazar los métodos clásicos que presentan un mayor impacto ambiental, continua siendo un reto importante. En este contexto, hemos llevado a cabo el estudio del comportamiento catalítico en la oxidación selectiva de tolueno de un amplio número de sistemas basados en vanadio y fosfato de aluminio. Son sistemas soportados empleando como soporte un fosfato de aluminio ($AlPO_4$) mesoporoso sintético, calcinado a diferentes temperaturas; sistemas binarios, fosfatos de vanadio-aluminio, y mezclas mecánicas de óxido de vanadio o fosfato de vanadio con $AlPO_4$.

2. Experimental

Los sistemas de vanadio soportado ($xV/AlPO_4-T$) se han obtenido por impregnación con oxalato o acetilacetato de vanadilo del $AlPO_4$ calcinado a $T=350; 450$ y 650 °C [1]. Los contenidos de vanadio ($x=1-34$ % en peso de V_2O_5) están por debajo, por encima y una monocapa teórica (27% de V_2O_5 para el $AlPO_4-350$ cuya superficie es de 248 m^2/g). Los fosfatos de vanadio y aluminio ($AlVPO-y-450$; $y=I;II;III$) han sido preparados por coprecipitación a partir de oxalato de vanadilo; cloruro de aluminio y ácido fosfórico, con diferentes relaciones Al/V ($I=2.3$; $II=0.9$ y $III=0.3$) o partiendo de cloruro de vanadilo ($AlVPO-T$; $Al/V=1.1$) [2,3]. Asimismo, se ha sintetizado un fosfato de vanadilo con una relación $P/V=1$, $VPO(1)$. La composición; estructura; propiedades texturales (Figura 1) y químicas (propiedades ácidas; básicas y redox a partir de quimisorción de piridina; reacción de deshidratación-deshidrogenación de 2-propanol y termoreducción programada de H_2) de los sólidos han sido previamente obtenidos [1-3]. La reacción de tolueno (T) se ha realizado en fase gaseosa en un reactor de lecho fijo y flujo continuo [2], en presencia de O_2 y He como gas portador.

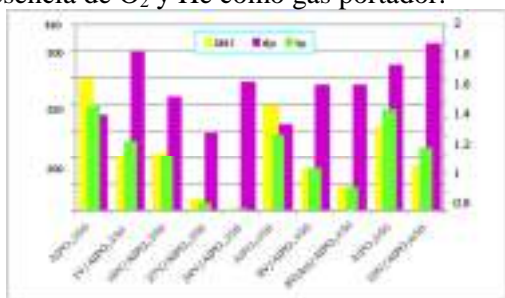


Figura 1. Propiedades texturales de los sistemas de vanadio soportado [1].

3. Resultados y discusión

Los valores utilizados para el estudio catalítico de los sólidos (conversión, selectividad y velocidad de reacción) responden a la media de cuatro valores (con un error experimental menor del 3%) obtenidos en el estado estacionario (1-2 h de reacción). Todos los sólidos estudiados presentan una gran estabilidad con el tiempo de reacción permaneciendo los valores, prácticamente, constantes al menos durante 5 ó 6 horas de reacción analizadas.

La influencia que sobre la conversión y selectividad a los principales productos de reacción (benzaldehído, BzA, compuestos de acoplamiento, CA, y productos de oxidación total, CO_2) tienen las variables de reacción ha sido estudiada. En las Figuras 2 y 3, respectivamente, se muestra la influencia de la cantidad de oxígeno y de la temperatura de reacción.

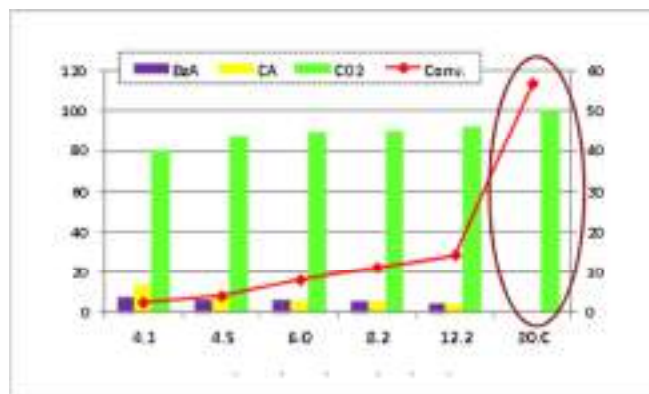


Figura 2. Catalizador: $16V/AlPO_4350$; $W=0.1$ g; $F_{He}=100$ mL/min; $F_T=0.45$ mL/h; $T=320$ °C.

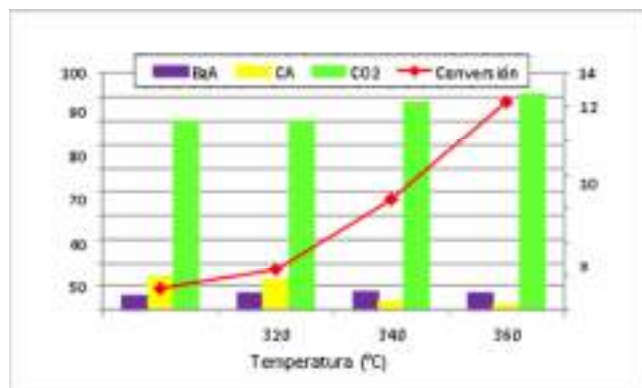


Figura 3. Catalizador: $16V/AlPO_4350$; $W=0.1$ g; $F_{He}=100$ mL/min; $F_T=0.45$ mL/h; $F_{O_2}=4.1$ mL/min; relación molar $O_2/T=2.9$.

Como se observa, un aumento en el flujo de oxígeno y de la temperatura conlleva un aumento en la conversión, una disminución en la selectividad a benzaldehído y compuestos de

acoplamiento y un aumento en la oxidación total a dióxido de carbono.

En base a estos resultados, todos los sólidos han sido estudiados a las condiciones indicadas en la Figura 3 y a temperaturas comprendidas entre 320 y 360 °C. Los resultados obtenidos indican la existencia de una gran diferencia en la actividad y selectividad de los catalizadores dependiendo de su composición. Así, los sistemas soportados son más activos que los fosfatos binarios de vanadio y aluminio, aunque producen mayoritariamente CO₂. En cambio, los sistemas con fosfato de vanadilo son más selectivos a benzaldehído y no producen CO₂, a excepción de la mezcla [VPO(1)+AlPO₄]450 que si lo produce a todas las temperaturas estudiadas. En la Figura 4, se muestra una comparativa de los valores de selectividad a los productos mayoritarios. De hecho, a condiciones de reacción idénticas pero con mayor cantidad de oxígeno en la alimentación (relación O₂/Tolueno cuatro veces superior) los sistemas soportados mostraron actividad solo a CO₂ mientras que con los fosfatos binarios se obtuvieron valores de selectividad a benzaldehído de hasta un 78% no produciéndose CO₂.

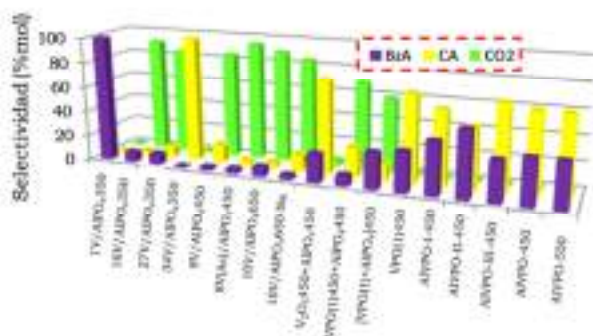


Figura 4. Valores de selectividad obtenidos a 360°C y a las condiciones experimentales indicadas en la Figura 3.

La diferencia entre los sistemas de vanadio soportado, favoreciendo la oxidación, y los fosfatos de vanadio-aluminio favoreciendo la oxidación selectiva, puede atribuirse a las diferencias que presentan dichos sólidos frente a la reducción. En efecto, tal como se muestra en la Figura 5 los sistemas de vanadio soportado muestran un mayor consumo de hidrógeno por átomo-gramo de vanadio que los fosfatos binarios y, por tanto, menores valores de estado de oxidación tras la reducción (valores entre 3.20 y 4) [1] que los fosfatos de vanadio-aluminio (valores entre 4 y 4.5) [2]. El menor consumo de hidrógeno experimentado por los fosfatos de

vanadio-aluminio estaría de acuerdo con la estabilización de la carga 4+ del vanadio por la presencia de aluminio [4].

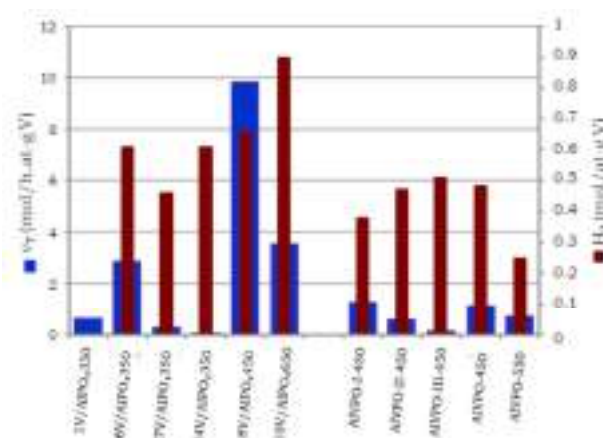


Figura 5. Evolución de los valores de velocidad de reacción de tolueno, a 360°C, y de los valores de consumo de hidrógeno en los experimentos TPR de H₂ de los sistemas de vanadio soportado [1] y de los fosfatos de vanadio-aluminio [2].

Por otra parte, el fosfato de aluminio no se comporta como un soporte inerte, aportando solo una elevada área superficial, si no que participaría activamente en la reacción. Esta participación podría ser, bien directamente aportando centros ácidos donde se adsorben las moléculas de tolueno, que explicaría la actividad del propio fosfato de aluminio (valores de conversión <0.3%), con independencia de su temperatura de calcinación, pero solo a compuestos de acoplamiento; o bien por la influencia que ejerce sobre la actividad de los centros de vanadio dada su interacción con ellos. En este sentido, Cavani y col. [5] describen un comportamiento similar en sus investigaciones en la reacción de oxidación de n-butano con pirofosfato de vanadilo. De hecho, las especies de vanadio unidas directamente al soporte, a través mayoritariamente de los grupos Al-OH, tal como se ha evidenciado por el análisis, por espectroscopia IR, de los sólidos con piridina quimiadsorbida, son más fácilmente reducibles (reduciéndose a temperaturas inferiores) que las más desarrolladas (Figura 6), y muestran, además, una mayor actividad para formar benzaldehído. Por el contrario, las especies más desarrolladas, en las que la influencia del soporte es menor, se reducen más difícilmente, al igual que el V₂O₅ y su mezcla mecánica, y son menos activas en la formación de benzaldehído.

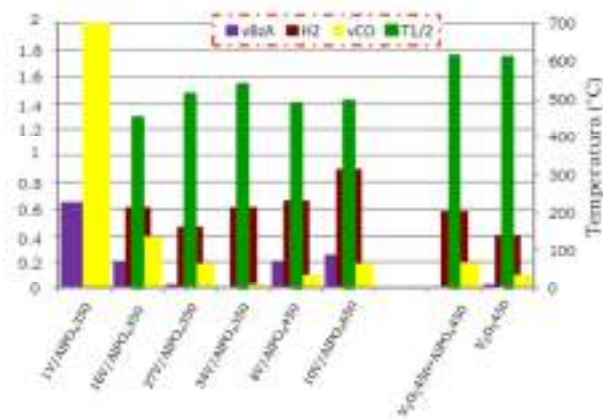


Figura 6. Evolución de los valores de velocidad de formación de benzaldehído (mol/at-gV h), a 360°C; de los valores de consumo de hidrógeno (mol/at-gV) y de la temperatura media del pico de reducción del perfil “TPR” y de la velocidad de formación de propanona a partir de 2-propanol (mmol/ at-gV s.), a 210°C, de los sistemas de vanadio soportado, la mezcla mecánica de V₂O₅ y el propio V₂O₅-450.

De igual forma, una mayor interacción entre el fosfato de vanadilo y el fosfato de aluminio, como sucede en los sistemas con más contenido en aluminio que vanadio, AlVPO-I y en el sistema obtenido a partir de tricloruro de vanadilo, AlVPO, hace más fácil su reducción y consecuentemente da lugar a sistemas más activos en la formación de benzaldehído que el fosfato de vanadilo (Figura 7).

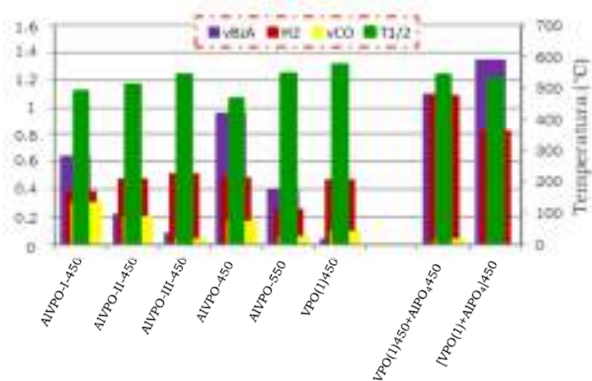


Figura 7. Idéntico a Figura 6 a excepción de los valores de velocidad de formación de benzaldehído que son los obtenidos a 340°C.

También, en las Figuras 6 y 7 se puede observar que, en líneas generales, los sólidos con mayor capacidad de formación de propanona también tienen mayor capacidad de formación de benzaldehído, en clara concordancia con resultados previos obtenidos con sistemas de

vanadio soportado sobre soportes mixtos TiO₂-Sep [6-8].

Otra consecuencia de la presencia del fosfato de aluminio es que sus centros ácidos contribuirían a la retención de la molécula de benzaldehído una vez formada, a través del oxígeno carbonílico o a través del anillo aromático, en este último caso, siempre que la molécula interaccione de forma paralela a la superficie del catalizador. Esta retención favorecería la posterior oxidación del benzaldehído, llegando en última instancia a la oxidación total. Para comprobar esta hipótesis, los centros ácidos del sistema 10V/AlPO₄650 fueron bloqueados mediante la adsorción de piridina. El sistema así modificado, 10V/AlPO₄650-Pi, fue probado en la reacción de oxidación de tolueno, obteniéndose los resultados mostrados en la Figura 8.

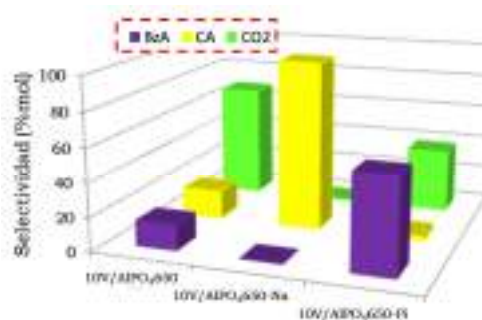


Figura 8. Valores de selectividad a los diferentes productos de reacción obtenidos a 320°C con el sistema 10V/AlPO₄650 simple; modificado con sodio, 10V/AlPO₄650-Na, y tras adsorber piridina, 10V/AlPO₄650-Pi.

Como se puede observar el bloqueo de los centros ácidos lleva a un aumento en la formación de benzaldehído (SBzA=56%), únicamente en las primeras medidas. Una vez desorbida la piridina el catalizador exhibió su comportamiento normal. Por tanto, el bloqueo de los centros ácidos efectivamente evita la oxidación total. El hecho, de que con el V₂O₅ y su mezcla mecánica, en la que el fosfato de aluminio está totalmente recubierto por el óxido de vanadio, no se obtenga CO₂, evidencia, también, la contribución de los centros ácidos del AlPO₄ a la formación del óxido de carbono. La influencia negativa de una elevada acidez en la formación de benzaldehído ha sido puesta de manifiesto por Xue y col. con catalizadores de

vanadio coprecipitados con plata [9] así como con óxido de vanadio mesoporoso [10].

En orden a conocer si la formación de dióxido de carbono tiene lugar por pasos sucesivos de oxidación del benzaldehído o, en cambio, se debe a la formación de especies de oxígeno electrófilo, en los centros ácidos superficiales tanto de las especies de vanadio como del propio fosfato de aluminio, que atacarían al anillo aromático, se llevó a cabo la reacción de oxidación de benceno con dos de los sistemas soportados, 1V/AIPO₄350 y 10V/AIPO₄650, y con la mezcla mecánica [VPO(1)+AlPO₄]450 a dos condiciones de menor y mayor cantidad de oxígeno. Los resultados obtenidos, Tabla 1, indican claramente la formación de dióxido de carbono por oxidación electrófila del anillo aromático. Además, el hecho de que el sistema con menor contenido en vanadio no sea activo, incluso a temperaturas tan elevadas como 420 °C, indica que son, mayormente, las especies de vanadio las que activan al oxígeno al estado singlete o al de iones superóxido/peróxido cuya inestabilidad, y por tanto reactividad, aumenta al aumentar la temperatura de reacción. Por tanto, la oxidación total del tolueno con los catalizadores de vanadio soportado ocurriría tanto vía oxidación del benzaldehído y/o compuestos de acoplamiento, de acuerdo a las rutas 1 y 2 de *Andersson* [11], como vía oxidación electrófila del anillo aromático, en clara concordancia a lo indicado por *Irigoyen* [12] y *Tomskii* [13]. Por su parte, los fosfatos de vanadio-aluminio, con los que apenas se produce CO₂ en la reacción de oxidación de tolueno, forman anhídrido maleico en la reacción de oxidación de benceno, como ha sido descrito anteriormente por nuestro Grupo de Investigación [14].

Tabla 1. Resultados obtenidos en la oxidación de benceno.

| Catalizador | T (°C) | X _B (%mol) | S _{CO₂} (%mol) |
|--------------------------------|---------|------------------------------------|------------------------------------|
| 1V/AIPO ₄ 350 | 320-420 | No reacción | |
| 10V/AIPO ₄ 650 | 320 | ^a -/ ^b (0.8) | 100/(100) |
| | 340 | 1/(2) | 100/(100) |
| | 360 | 5/(11) | 100/(100) |
| | 390 | 13/(27) | 100/(100) |
| [VPO(1)+AlPO ₄]450 | 320 | No reacción | |
| | 340 | No reacción | |
| | 360 | -/(2) | -/(100) |
| | 390 | -/(6) | -/(100) |

^aF_B=0.45mL/h;F_{He}=100mL/min;FO₂=4mL/min

^bF_B=0.6mL/h;F_{He}=75mL/min; O₂=30mL/min; W=0.1g

Por otra parte, la existencia de un efecto de compensación entre los parámetros cinéticos E_a y lnA, mostrados en la Tabla 2, pone de manifiesto que la transformación de tolueno procedería por un mecanismo común con cada uno de los catalizadores estudiados. Los centros activos responsables de la oxidación selectiva de tolueno serían especies de vanadio dispersas y con poco ordenamiento, Figura 9, como las existentes en los catalizadores de menor contenido en vanadio, tanto en los sistemas de vanadio soportado como en los fosfatos de vanadio-aluminio. Estos centros son los mismos que participarían en la formación de propanona y que son más fácilmente reducidos. En definitiva, centros básicos (o nucleófilos) con características redox, principalmente.

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la velocidad de transformación del tolueno.

| Catalizador | E _a (kcal/mol) | lnA (mol/h·g) |
|---|---------------------------|---------------|
| 16V/AIPO ₄ 350 | 31±3 | 19±2 |
| 27V/AIPO ₄ 350 | 48±11 | 32±9 |
| 34V/AIPO ₄ 350 | 30±3 | 15±2 |
| 8V/AIPO ₄ 450 | 19±6 | 10±5 |
| 8V(Ac)/AlPO ₄ 450 | 72±16 | 52±13 |
| 10V/AIPO ₄ 650 | 35±1 | 22±1 |
| 10V/AIPO ₄ 650-Na | 51±9 | 35±7 |
| V ₂ O ₅ 450+AlPO ₄ 450 | 32±4 | 15±4 |
| VPO(1)450+AlPO ₄ 450 | 51±4 | 30±4 |
| [VPO(1)+AlPO ₄]450 | 40±2 | 27±2 |
| VPO(1)450 | 60±11 | 42±9 |
| AlVPO-II-450 | 52±9 | 36±7 |
| AlVPO-III-450 | 43±4 | 28±4 |
| AlVPO-550 | 30±7 | 19±6 |

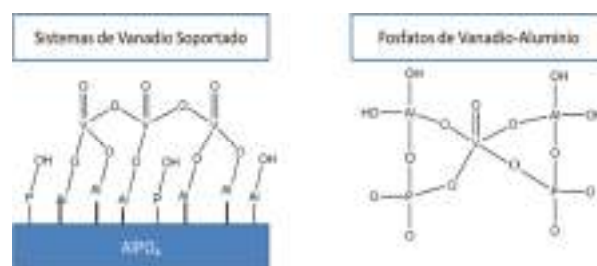


Figura 9. Representación de los centros activos en la oxidación de tolueno, en función del catalizador empleado.

4. Conclusiones

Los sólidos estudiados presentan grandes diferencias en su comportamiento, como

catalizadores, en la reacción de oxidación selectiva de tolueno, en fase gaseosa. Así, los sistemas soportados son muy activos en la transformación de tolueno, pero muy poco selectivos a benzaldehído, conduciendo la reacción, preferentemente, al producto de oxidación total. En cambio, los fosfatos de vanadio-aluminio son menos activos pero muy selectivos a benzaldehído (máximo valor de selectividad 78%). Las mezclas mecánicas tienen comportamientos diferentes dependiendo de su composición y tratamiento térmico, siendo en algunos casos más activas que los fosfatos de vanadio-aluminio

En base al estudio cinético realizado se ha podido confirmar que la transformación de tolueno con cada uno de los catalizadores estudiados transcurre, principalmente, vía un mecanismo tipo Mars-van Krevelen (oxidación nucleófila) similar al propuesto previamente por nuestro Equipo [8] con catalizadores de vanadio soportado sobre soportes mixtos (TiO_x-Sepiolita). El mecanismo implica la inserción en la molécula de tolueno, una vez activada por los centros ácidos, del oxígeno de la red que, posteriormente, es restablecido por el oxígeno de la alimentación. El mayor grado de reducción que experimentan las especies de vanadio presentes en los sistemas de vanadio soportado en comparación con las correspondientes al fosfato de vanadilo, explicaría la mayor capacidad de los sistemas soportados de oxidar al tolueno a dióxido de carbono. Las especies de vanadio más dispersas y con poco ordenamiento serían las más activas en la formación de benzaldehído. No obstante, la producción de dióxido de carbono vía oxidación del anillo aromático (oxidación electrófila) no puede ser descartada.

5. Agradecimientos

Agradecimientos al MEC (ENE2016-81013-R), Junta de Andalucía (P11-TEP-7723) y fondos FEDER. Rafael Estevez agradece la beca asociada al Proyecto, P11-TEP-7723.

6. Referencias

- [1] F. Blanco-Bonilla, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 416 (2016) 105-116.
- [2] F.M. Bautista, J. Campelo, D. Luna, J. Luque, J. Marinas, M. Siles, *Chemical Engineering Journal*, 120 (2006) 3-9.
- [3] F.M. Bautista, J. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. Marinas, A. Romero, M. Siles, *Catalysis Today* 78 (2003) 269-280.
- [4] M.M. Koranne, J.G. Goodwin, G. Marcelin, *Journal Catalysis*, 148 (1994) 369-377.
- [5] F. Cavani, C. Cortelli, A. Frattini, G. Puccinotti, M. Ricotta, F. Rodeghiero, F. Trifirò, C. Fumagalli, G. Mazzoni, *Topic Catalysis*, 38 (2006) 295-301.
- [6] F.M. Bautista, J. Campelo, D. Luna, J. Luque, J. Marinas, *Catalysis Today*, 128 (2007) 183-190.
- [7] F.M. Bautista, J. Campelo, D. Luna, J. Luque, J. Marinas, *Applied Catalysis A*, 325 (2007) 336-344.
- [8] F.M. Bautista, D. Luna, J. Luque, J. Marinas, J. Sánchez-Royo, *Applied Catalysis A*, 352 (2009) 251-258.
- [9] M. Xue, H. Chen, H. Zhang, A. Auroux, J. Shen, *Applied Catalysis A*, 379 (2010) 7-14.
- [10] M. Xue, H. Chen, J. Ge, J. Shen, *Microporous Mesoporous Materials*, 131 (2010) 37-44.
- [11] J. Zhu, S. Lars, T. Andersson, *Journal of Catalysis*, 126 (1990) 92-100.
- [12] B. Irigoyen, A. Juan, S. Larrondo, N. Amadeo, *Journal of Catalysis*, 201 (2001) 169-182.
- [13] I. Tomskii, M. Vishnetskaya, Y.N. Ruffov, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 83 (2009) 1868-1872.
- [14] F.M. Bautista, J. Campelo, A. García, D. Luna, J. Marinas, A. Romero, M. Siles, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130 (2000) 803-808.

AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE Ni/La₂O₃ E Ni/La₂O₃-MgO NA REAÇÃO DE REFORMA DE ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA

Geciane A. dos Santos^a, Leonardo S. Brito^a, Fernando A. Silva^{b*}, Nádia R. C. Fernandes^c, Maria do Carmo Rangel^{a,d}.

^a Grupo de Estudo em Cinética e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil.

^b Coordenação de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Brasil.

^c Departamento de Engenharia Química/Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil

^d Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil

*E-mail: fernandoa@utfpr.edu.br

Resumo

O efeito da adição de magnésio no precursor tipo perovskita LaNiO₃ foi avaliado na reação de reforma a vapor de etanol com vapor d'água para produção de hidrogênio. Os catalisadores foram obtidos por redução *in situ* dos precursores, preparados pelo método de Pechini e, conseqüente decomposição térmica do sólido citrato amorfo. Testes catalíticos apresentaram melhor seletividade a H₂ para o catalisador Ni/La₂O₃. Entretanto, efeitos de interação metal-suporte, verificados por RTP-H₂, demonstrou que a adição de MgO contribuiu para reduzir a formação de CH₄ devido a espécies de NiO mais reativas. A maior formação de CO para Ni/La₂O₃-MgO foi atribuída à redução na dispersão da fase ativa de níquel após a adição de MgO, observada através dos difratogramas de raios X. Apesar da diminuição da fração molar de H₂ para o catalisador com óxido básico, uma maior resistência à desativação por sinterização metálica, decorrente da maior interação metal-suporte, é esperada neste caso, o que contribui para a estabilidade do catalisador.

Palavras chave: reforma de etanol com vapor d'água, óxido básico, perovskita.

Abstract

The effect of the addition of magnesium in the LaNiO₃ perovskite was evaluated in the ethanol steam reforming for hydrogen production. The catalysts were obtained by *in situ* reduction of the precursors, prepared by the Pechini method and, consequently, thermal decomposition of the solid amorphous citrate. Catalytic tests showed better H₂ selectivity for the Ni/La₂O₃ catalyst. However, metal-support interaction, verified by RTP-H₂, demonstrated that MgO addition contributed to reduce the formation of CH₄ due to more reactive NiO species. A higher CO formation for a Ni/La₂O₃-MgO was attributed to the reduction in the dispersion of the active phase of nickel after MgO addition, observed through the X-ray diffractograms. Despite H₂ molar fraction decreased for the basic oxide catalyst, a higher resistance to metal sintering deactivation, due to the higher metal-support interaction, is expected in this case, which contributes for the catalyst stability.

Keywords: ethanol steam reforming, basic oxide, perovskite.

1. Introdução

Nos últimos anos há um enorme interesse no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, com vistas na produção de combustíveis que não apresentem efeitos deletérios à saúde e ao ambiente.

Dentre os processos tecnológicos utilizados na produção de combustíveis, destacam-se àqueles utilizados para produzir o hidrogênio, são eles: reforma autotérmica, reforma a seco, reforma parcial e reforma a vapor.

A reforma a vapor é a via mais empregada na produção de hidrogênio e ocorre em temperaturas relativamente altas. Para essa reação, o etanol é o combustível mais promissor, pois apresenta baixa toxicidade, além de produzir uma maior razão H₂/CO₂, principais produtos.

O hidrogênio é uma fonte promissora de energia devido ao seu alto poder calorífico, além de apresentar a maior relação energia-peso que os demais combustíveis. Para fins energéticos, o hidrogênio pode ser utilizado em motores de combustão interna e em célula combustível.

As células a combustível apresentam um rendimento superior aos motores de combustão interna. Dentre os diversos modelos existentes, O que se apresenta mais vantajoso é a pilha a combustível de óxido sólido (PACOS), pois seus componentes são sólidos formados a partir de metais não nobres e permite a reforma direta do etanol, por operar em temperatura alta, acima de 650 °C.

A reação de reforma a vapor de etanol, que ocorre no interior da PACOS (equação 1), requer o auxílio de catalisadores ativos e seletivos a hidrogênio e dióxido de carbono.



Diversos pesquisadores, em trabalhos publicados, vêm perscrutando a alta atividade de catalisadores obtidos a partir de elementos do grupo de transição da tabela periódica, como o cobalto, níquel, ródio, rutênio e irídio. Nesses trabalhos, os catalisadores baseados em níquel se destacam por exibirem elevada conversão a H₂, na reforma a vapor de etanol, além de seu baixo custo [1]. Por outro lado, o uso desse catalisador leva a formação e deposição de coque sobre sua superfície, desativando-o durante a reação [2].

Para reduzir a formação de carbono na superfície do catalisador, o uso de óxidos básicos, como óxidos de magnésio, óxidos de lantânio e óxidos de cério, podem auxiliar na gaseificação desta

espécie, além de melhorar a estabilidade térmica dos catalisadores [3-4].

Diante disso, há um crescente interesse em catalisadores obtidos a partir de estruturas do tipo perovskita, com fórmula geral representada por ABO₃, em que o sítio A é responsável pela estabilidade térmica e o sítio B é a fase ativa. Essa classe de material apresenta características interessantes, como por exemplo, propriedade redox, alta dispersão da fase ativa, alta estabilidade térmica e disponibilidade de oxigênio na rede [5-6].

Assim, neste trabalho foram desenvolvidos catalisadores a partir de perovskitas baseadas em níquel e magnésio destinados ao emprego da reforma a vapor de etanol. Foram preparados perovskita que foram reduzidas posteriormente, *in situ*, obtendo-se assim, os catalisadores.

2. Experimental

2.1. Síntese dos catalisadores

As perovskitas, representados pela fórmula La_{1-x}Mg_xNi_{1-y}Co_yO₃ (x= 0,0 e 0,5 e y = 0,0 e 0,5), foram preparadas pelo método de Pecchini (10). Para isso, foram preparadas soluções aquosas de nitrato de níquel, de lantânio, de magnésio, de cobalto e do complexante, ácido cítrico.

A solução de ácido cítrico foi preparada considerando a quantidade de matéria do ácido e a quantidade de matéria total dos íons metálicos igual a 1 (n ácido/ n La:Mg:Ni:Co).

As soluções foram misturadas, homogeneizadas e mantida sob a 70 °C. Ao término da reação, o material obtido foi calcinado, para isso uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹, foi utilizada, mantendo-se numa temperatura de 250 °C por 1h, em seguida elevou-se a temperatura a 800 °C a uma taxa de 5 °C.min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 5 h.

2.2. Caracterização

O efeito de interação metal-suporte e redutibilidade dos precursores foram avaliados por redução termoprogramada. As amostras foram submetidas a uma vazão de mistura redutora composta de 1,75% H₂/Ar (30 mL/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura até 1000 °C. O consumo de H₂ foi quantificado usando um detector de condutividade térmica (DCT) e um multímetro acoplado à linha.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo Lab X6000, usando filtro de níquel e radiação CuKα (λ=1,5406 Å), gerada a 30 kV e 30 mA. Empregou-se uma

velocidade do goniômetro de 2 o. min⁻¹, na faixa de 5<2θ<90.

2.3. Testes catalíticos

Os testes reacionais foram conduzidos em reator de leito fixo de aço inox. Previamente a reação, os catalisadores foram ativados *in situ* com redução dos óxidos usando uma corrente de H₂, a 700 °C, por 2 h. Em todos os testes, os dados foram obtidos em estado estacionário, durante 6 h de reação, a 500 °C. Para cada teste, a conversão X foi calculada de acordo com a Equação 2, onde F_{A0} e F_A são as vazões molares inicial e final de etanol, respectivamente.

$$X = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \quad (2)$$

A fração molar média da espécie i, S_i foi calculada pela Equação 3, que relaciona a vazão molar de uma dada espécie à soma de todas as outras formadas.

$$S_i = \frac{F_i}{\sum F_i} \quad (3)$$

Para análise dos produtos, amostras de gás foram recolhidas usando ampola gasométrica de vidro, de 37 mL, com auxílio de kit de transferência em aço inox, e injetadas em cromatógrafo Trace ThermoFinnigan (coluna de aço inox 3 m × 1/8” com Poropak N 80/100 mesh em série com uma peneira molecular 13X, com DCT e Ar na fase móvel). Na Figura 1 é apresentado um esquema da unidade reacional utilizada.

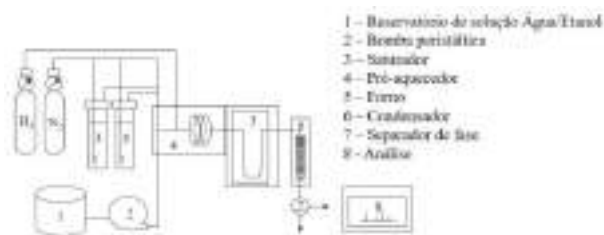


Figura 1. Esquema da unidade de reação.

O sistema de arraste da mistura reagente por saturação foi utilizado, que consiste em dois saturadores encamisados, de aço inox e volume aproximadamente de 1 L, contendo água deionizada e etanol (Anidrol, 99,5%). A vazão do gás de arraste foi controlada independentemente para cada saturador. Após ajustada a vazão em cada saturador (aproximadamente 30 mL/min), a mistura C₂H₅OH/H₂O/N₂ foi aquecida em pré-aquecedor a 200 °C e seguiu para o reator. As temperaturas nos saturadores T1 e T2, referentes à água e etanol, respectivamente, foram

determinadas pela equação de Antoine, considerando a razão das pressões de vapor água:etanol de 3:1, conforme as Equações 4 e 5.

$$\ln P_{H_2O}^V (\text{kPa}) = 16,3872 - \frac{3885,7}{230,17 + T_1 (^\circ\text{C})} \quad (4)$$

$$\ln P_{C_2H_5OH}^V (\text{kPa}) = 16,8958 - \frac{3795,17}{230,918 + T_2 (^\circ\text{C})} \quad (5)$$

3. Resultados e discussão

Na Figura 2 são apresentados os resultados dos testes catalíticos, em termos de fração molar média de produtos. Ambos catalisadores apresentaram conversão completa de etanol ao longo de todo o teste catalítico. Somente produtos de fase gasosa foram obtidos; a ausência de subprodutos como acetaldeído, éter etílico, acetona, entre outros, indica a elevada atividade dos catalisadores na quebra da ligação C-C e formação somente de produtos de fase gasosa do tipo C1 (CH₄, CO e CO₂).

O catalisador Ni/La₂O₃ apresentou uma seletividade a hidrogênio ligeiramente superior ao catalisador Ni/La₂O₃-MgO. Observa-se também um aumento na produção de CO₂ neste mesmo catalisador, o que demonstra sua elevada atividade na reação global de reforma.

Somente CH₄ e CO foram obtidos como subprodutos da reação; a ausência de produtos de desidratação – C₂H₄ e (C₂H₅)₂O – sugere que ambos catalisadores não apresentem caráter ácido, o que é característico do suporte La₂O₃. Além disso, não houve formação de acetaldeído por desidrogenação do etanol (Equação 6), o que sugere que a decomposição direta pode ter ocorrido como primeira etapa da reação (Equação 7).

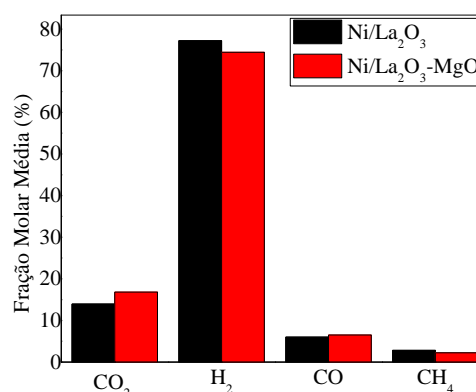
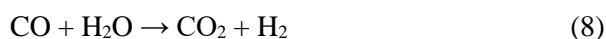


Figura 2. Fração molar média dos produtos.

Em relação ao produto final da reação, CO₂, duas rotas podem ser atribuídas. Primeiramente, a formação de espécies acetato, seguida pela

decomposição para formação direta de CO₂ pode ter ocorrido em função das propriedades do suporte [7]; outra característica do sistema que permite levar a esta conclusão é que mesmo para uma razão estequiométrica de alimentação, a formação de CO₂ foi favorecida, não sendo necessário um excesso de vapor para que a gaseificação de carbono ocorresse. Adicionalmente, devido a formação de CO nos subprodutos, sua conversão via reação *shift* (Equação 8) para aumento na fração molar de H₂ e CO₂ também pode ter ocorrido.

A adição de MgO ao catalisador Ni/La₂O₃ ocasionou uma aumento na fração molar de CO, indicando que a presença do óxido básico pode ter reduzido a taxa de reação *shift*; tal resultado pode ter ocorrido em função da formação de cristalitas de NiO com menor dispersão na superfície do catalisador Ni/La₂O₃-MgO. Por outro lado, a conversão de CH₄ foi ligeiramente maior para o catalisador Ni/La₂O₃-MgO, o que pode estar associado à formação de cristalitas de níquel e/ou óxido de níquel mais ativos para a reação de reforma parcial de metano (Equação 9).



Entretanto, a adição do óxido básico ocasionou um maior efeito de interação metal-suporte para o catalisador Ni/La₂O₃-MgO comparado a Ni/La₂O₃, conforme mostra os perfis de redução termoprogramada na Figura 3.

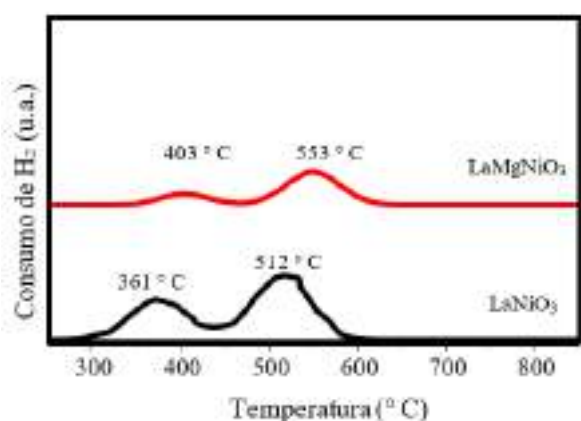


Figura 3. Redução termoprogramada de H₂ dos precursores (LaNiO₃ e LaNiO₃).

O precursor LaNiO₃ apresentou uma curva com dois picos de redução. O primeiro se iniciou em 361 °C, indicando a redução de espécies de Ni³⁺ a Ni²⁺, correspondentes à formação de La₂Ni₂O₅ [8].

O segundo evento iniciou em 512 °C e deve-se à redução do Ni²⁺ a Ni⁰ [8]. A curva de redução referente ao precursor LaMgNiO₃ indicou dois eventos, em que o primeiro ocorreu em 403 °C e o segundo evento iniciou em 553 °C. Os picos de redução em duas temperaturas, para ambas amostras, também sugerem redução de cristalitas de NiO com menor e maior interação com o suporte, respectivamente. Nota-se uma menor intensidade nos picos de redução da amostra com adição de magnésio. Isso sugere que uma menor fração de óxido de níquel do catalisador sofre redução após a adição de MgO.

Houve um deslocamento nos picos de redução para maiores temperaturas comparando as amostras LaMgNiO₃ e LaNiO₃, o que demonstra uma maior interação entre o metal e o suporte para o primeiro. Este aumento na temperatura de redução, associado a cristalitas de NiO com maior interação com o suporte, sugere que tais espécies apresentam maior atividade catalítica na conversão de CH₄, e portanto, a menor formação deste subproduto, conforme observado pela Figura 2.

Vale destacar que a maior interação metal-suporte com a presença do MgO, de acordo com os perfis de RTP-H₂, pode estar associado a maior resistência à sinterização da fase ativa deste catalisador. Apesar dos resultados de atividade catalítica na reação de REV terem sido semelhantes, a incoportação do óxido básico, portanto, pode contribuir para maior estabilidade térmica.

A presença de óxidos de níquel que sofrem redução, de acordo com os perfis de TPR-H₂, também foi observada nos difratogramas de raios X, conforme apresentado na Figura 4.

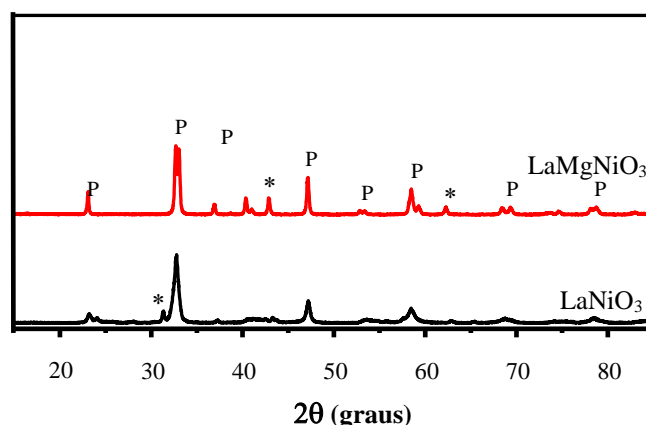


Figura 4. Intensidade dos difratogramas de raios X, em unidades arbitrárias, dos precursores LaNiO₃ e LaMgNiO₃. P = perovskita, * = óxido de níquel.

Ambos catalisadores apresentaram estrutura cristalina, característico da perovskita LaMgNiO_3 e LaNiO_3 . Além disso, picos de NiO indicam que cristaltos dispersos podem ter sido formados sobre a superfície do catalisador, o que confirma a análise de RTP- H_2 .

Comparando-se os difratogramas, observa-se picos de difração de NiO para maiores valores de 2θ no catalisador com óxido básico. Isso sugere que houve a formação de cristaltos de maior tamanho, confirmando que o aumento na produção de CO, neste catalisador, pode estar associado a menor dispersão da fase ativa. Por outro lado, tais cristaltos de NiO se apresentaram mais reativos na presença de MgO para reduzir a formação de CH_4 , sugerindo que a conversão parcial de metano é sensível também à estrutura do catalisador [9].

4. Conclusões

O efeito da adição de óxido básico MgO ao catalisador $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ levou a formação de cristaltos de maior tamanho, menos dispersos sobre a superfície do catalisador, porém com maior interação metal-suporte. Os testes catalíticos confirmaram que estas propriedades contribuem para aumento na conversão de CH_4 , porém menor seletividade a H_2 e consequente aumento em CO, o que pode estar associado a menor taxa na reação de deslocamento gás-água. Ainda assim, infere-se que, devido à maior interação-metal suporte, efeitos de sinterização metálica podem ser prevenidos na presença de MgO, o que contribui para maior estabilidade catalítica.

5. Referências

- [1] Barroso, M. N., Galetti, A. E., Gomez, M. F., Arrúa, L. A., Abello, M. C. *Chemical Engineering Journal*, 222 (2013) 142.
- [2] Davidson, S. D., Zhang, H., Sun, J. And Wang Y. *Dalton Trans*, 43 (2014) 11782.
- [3] D. K. Liguras, D. I. Kondarides and X. E. Verykios. *Applied Catalysis B*, 43 (2003) 345.
- [4] A. Erdohelyi, J. Rasko, T. Kecskes, M. Toth, M. Domok and K. Baan. *Catalysis Today*, 116 (2006) 367.
- [5] Barbero, J., Penã, M.A., Campos-Martin, J.M., Fierro, J.L.G., Arias, P.L. *Catalysis Letters*, 87 (2003) 211.
- [6] Penã, M.A., Fierro, J.L.G., *Chemical Reviews*, 101 (2001) 1981.
- [7] Chen, H. C., Yu, H., Peng, F., Wang, H., Yang, J., Pan, M. *Journal of Catalysis*, 269 (2010) 281.

[8] Chen, L. W., Choong, C. K. S., Zhong, Z. Y., Huang, L., Wang, Z., Lin, J. Y. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 16321.

[9] Zhang, R., Duan, T., Ling, L., Wang, B. *Applied Surface Science*, 341 (2015) 100.

SÍNTESIS DE ACEITES SALUDABLES RICOS EN DIGLICÉRIDOS POR TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS CON GLICEROL

Cristián Ferretti*, Laura Spotti, Isabel Di Cosimo

Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalítica (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL-CONICET. Colectora Ruta Nacional 168, km 472, Paraje El Pozo (3000), Santa Fe, Argentina.

*E-mail: cferretti@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se investigó la síntesis de aceites vegetales saludables con contenido reducido de triglicéridos, usando un catalizador básico compatible con la producción de alimentos, el MgO. La conversión parcial de los triglicéridos a diglicéridos, presentes en los aceites comestibles, se llevó a cabo a través de la reacción de transesterificación de los triglicéridos con glicerol. Luego de optimizar las condiciones de reacción, como la temperatura, la relación molar glicerol/triglicéridos y el caudal del gas inerte, se alcanzaron luego de 8 horas de reacción conversiones de triglicéridos del 70%, obteniendo un producto que contiene un 54% de diglicéridos, de los cuales el 67% es el isómero 1,3-diglicérido.

Palabras clave: diglicéridos, triglicéridos, transesterificación, MgO, glicerol.

Abstract

The synthesis of healthy vegetable oils with reduced triglyceride content was investigated using food production-compatible MgO as basic catalyst. The partial conversion of the triglycerides present in commercial edible oils into diglycerides was carried out by transesterification of triglycerides with glycerol. After optimizing the reaction conditions, such as temperature, glycerol/triglyceride ratio, and inert gas flow rate, triglyceride conversions of up to 70% were reached after 8 h as well as a product containing 54% of diglycerides, 67% of which is the 1,3-isomer.

Keywords: diglycerides, triglycerides, transesterification, MgO, glycerol.

1. Introducción

Los aceites vegetales están compuestos principalmente de triglicéridos (TG). Los diglicéridos (DG) son ésteres del glicerol que contienen dos cadenas acilo y son componentes minoritarios de los aceites vegetales comestibles. Hay dos isómeros de los DG: el asimétrico *sn*-1,2-diglicérido (1,2-DG) y el simétrico *sn*-1,3-diglicérido (1,3-DG). Estudios recientes demuestran que la ingesta regular de DG, en particular el isómero 1,3-DG, tiene efectos positivos en prevenir la obesidad y enfermedades relacionadas [1,2]. Estos efectos beneficiosos se explican ya que el isómero 1,3-DG sigue vías metabólicas diferentes al del isómero 1,2-DG y al de los TG, evitando la resíntesis de TG y el consecuente depósito de grasa en los tejidos.

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis de aceites vegetales ricos en DG obtenidos por catálisis heterogénea usando MgO como catalizador sólido a través de la reacción de transesterificación, a partir de aceite de girasol y glicerol (Gly), cuyo proceso global de reacción se resume en el Esquema 1. Se estudiaron las condiciones de reacción para favorecer la síntesis del isómero 1,3-DG, de manera que el producto sea un aceite saludable rico en diglicéridos. Se investigaron las rutas de reacción que conducen a la producción de los diferentes glicéridos, así como el efecto de las variables experimentales como la temperatura y la relación de reactivos Gly/TG. Además se estudiaron las condiciones que afectan la estabilidad y la calidad de los productos de reacción, como flujo de gas inerte y concentración de ácidos grasos libres, y el efecto sobre la interconversión de los isómeros de DG.

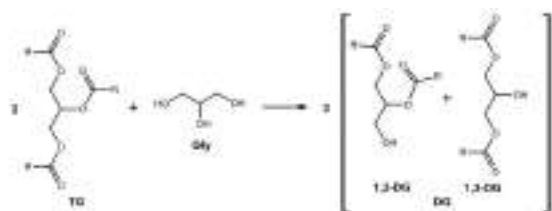


Figura 1. Síntesis de diglicéridos por transesterificación de triglicéridos con glicerol

2. Experimental

El catalizador MgO fue preparado por el método de rehidratación a partir de MgO comercial [3]. El Mg(OH)₂ fue descompuesto y estabilizado en flujo de N₂ por 18 horas a 773 K para obtener MgO de alta área. Las propiedades texturales y área superficial BET (Sg) y el volumen de poro (Vp), fueron determinadas por fisisorción de N₂ a 77 K

en un sortómetro Quantachrome NOVA 1000. Las propiedades básicas fueron determinadas por desorción a temperatura programada (TPD) de CO₂.

La reacción de transesterificación de TG con Gly se llevó a cabo en un reactor cilíndrico de vidrio de 7 bocas provisto de condensador y sistema de agitación mecánica, con una corriente de N₂ (70 cm³/min) para generar una atmósfera inerte. Como fuente de TG se utilizó aceite comestible de girasol de origen comercial (Molinos Rio de la Plata S.A.). El catalizador fue pretratado *ex-situ* bajo flujo de N₂ a 773 K durante 6 h y luego mantenido a 373 K hasta su utilización. El glicerol (99,8 %, Sigma-Aldrich) y el aceite fueron mezclados y calentados a la temperatura de reacción (473-493 K), bajo agitación (700 rpm). Luego el catalizador fue agregado al reactor, sin exposición al aire, dándose comienzo a la reacción. Los ensayos catalíticos se prolongaron durante 8 h, tomándose periódicamente muestras del reactor para su posterior cuantificación. Las muestras tomadas del reactor fueron centrifugadas a temperatura ambiente (3000 rpm) y la fase oleosa cruda fue analizada por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) en un cromatógrafo Shimadzu LC-10A, equipado con detector UV-visible ($\lambda = 210$ nm), columna de octadecilsilano (μ Bondapack C18, Waters) de 3,9 x 150 mm y horno para calefacción de la columna (T = 323 K). Los compuestos detectados fueron TG, DG y monoglicéridos (MG). Los ácidos grasos libres presentes en muestras de aceite fresco y en muestras de la fase oleosa luego de 8 horas de reacción fueron cuantificados usando el método de Lowry y Tinsley [4], realizándose las mediciones en un espectrómetro UV-Vis Lambda 20 (Perkin-Elmer) a 700 nm. La composición de ácidos grasos fue determinada por cromatografía gaseosa, previa metilación de las muestras, en un cromatógrafo gaseoso SRI 8610C, equipado con un inyector on column, detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar Supelcowax 10.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización fisicoquímica del catalizador

La determinación de las propiedades texturales del MgO por fisisorción de N₂ mostró que el área superficial (Sg) fue de 193 m²/g, el volumen de poro (Vp) de 0.36 mL/g y el diámetro medio de poro de 64 Å. Las propiedades básicas del MgO se determinaron por desorción de CO₂ a temperatura programada. El perfil de velocidad de desorción de CO₂ en función de la temperatura se muestra en la Figura 2. El número de sitios básicos superficiales

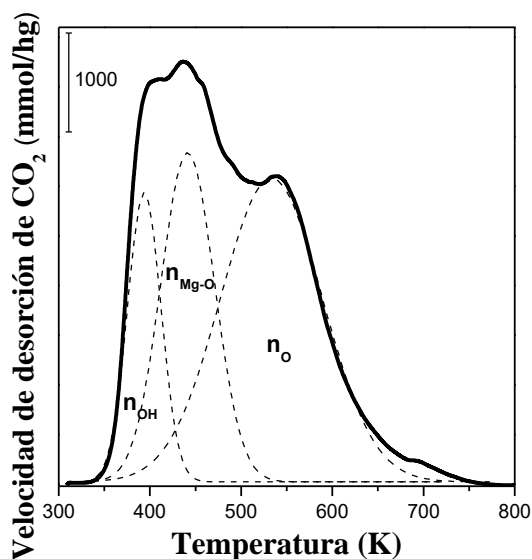


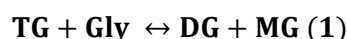
Figura 2: TPD CO₂ del MgO.

(n_b) se midió por integración de la curva de TPD, dando un valor de 656 μmol/g.

La deconvolución del perfil de TPD de CO₂, permitió cuantificar la densidad de tres sitios básicos de diferente naturaleza y fuerza: grupos OH⁻ débilmente básicos (n_{OH}), sitios O₂⁻ en pares metal-oxígeno de mediana fuerza básica (n_{Mg-O}) y iones O₂⁻ de baja coordinación, fuertemente básicos (n_O). Los resultados muestran una densidad de 102 μmol/g para n_{OH}, de 239 μmol/g para n_{Mg-O} y de 315 μmol/g para n_O, lo que sugiere una alta contribución de sitios de mediana fuerza y fuertes a la basicidad total.

3.2. Rutas de reacción involucrados en la síntesis de DG

En la Figura 3A se presenta un ensayo catalítico típico. Como puede observarse, los únicos productos obtenidos a bajos tiempos de reacción, fueron DG y MG. Las pendientes iniciales de las curvas de composición vs. tiempo para DG y MG son similares y distintas de cero, lo que indica que ambos compuestos son productos primarios de la reacción de glicerólisis, formados simultáneamente a partir de TG. En efecto, a bajas conversiones los TG reaccionarían con Gly según la reacción (1):



El cambio de pendiente de las curvas de ambos productos a mayores tiempos de reacción sugiere la existencia de reacciones consecutivas. Entonces, los MG reaccionarían con TG para producir DG según la reacción (2):

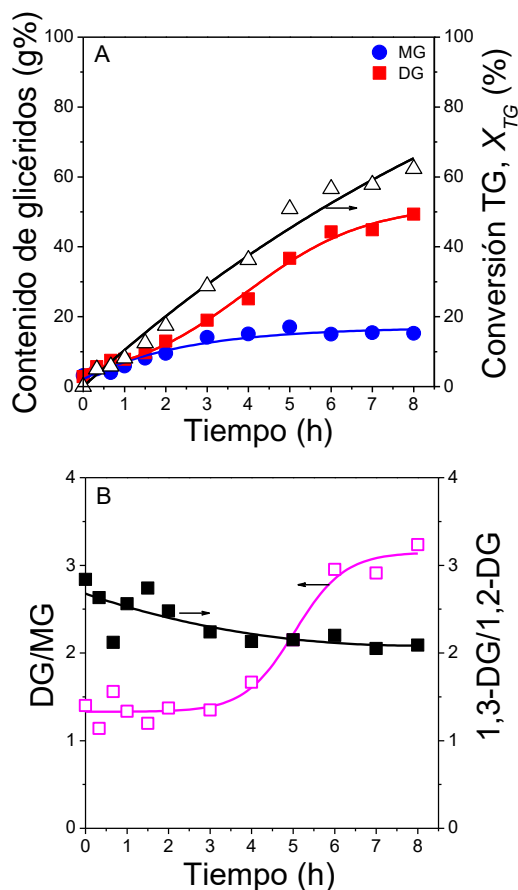
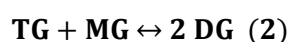
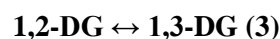


Figura 3. Evolución de la reacción de glicerólisis. (A) Contenido de glicéridos y conversión de TG; (B) Relaciones de DG/MG y 1,3-DG/1,2-DG. [Aceite de girasol; T=493K; Gly/TG=0.6; $W_{cat}/n_{TG}^0 = 9$ g/mol; 70mL N₂/min]

El aplanamiento de la curva de rendimiento de MG a altos tiempos de reacción, indica que la velocidad de formación de MG por la reacción (1) es similar a la consumida por la reacción (2). La combinación de las reacciones (1) y (2) da la reacción global de formación de DG representada en el Esquema 1.

Se espera que en la reacción se formen dos isómeros de MG, uno con la cadena del grupo acilo en posiciones terminales (1(o)3-MG) y otro en la posición secundaria (2-MG). De manera similar ocurre con los DG, dando origen a 1,2-DG o 1,3-DG. La interconversión de isómeros ocurriría por migración del grupo acilo. Para los DG, la reacción ocurre de acuerdo a la ecuación (3):



En la Figura 3B se muestra la relación de DG/MG y de los isómeros 1,3-DG/1,2-DG durante el transcurso del ensayo catalítico representada en la Figura 3A.

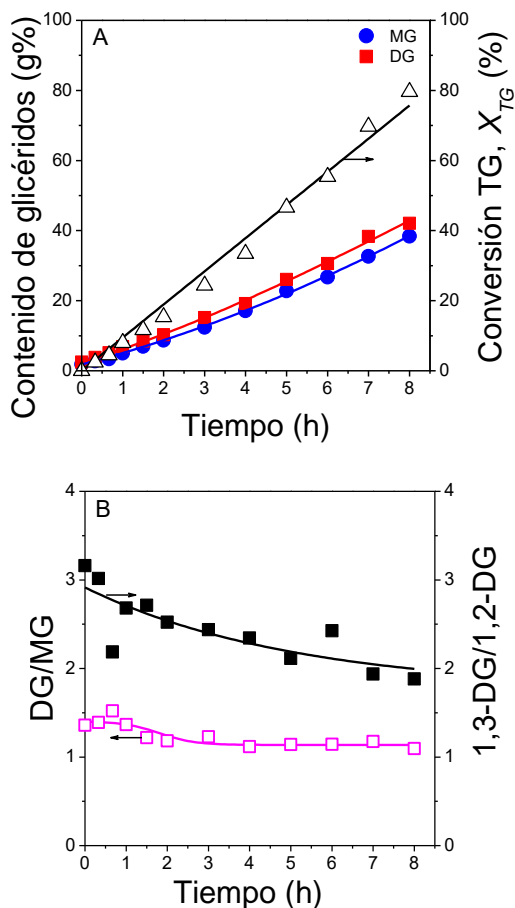
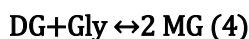


Figura 4. Evolución de la reacción de glicerólisis. (A) Contenido de glicéridos y conversión TG; (B) Relaciones de DG/MG y 1,3-DG/1,2-DG. [Aceite de girasol; $T=493$ K; Gly/TG=1.6; $W_{cat}/n_{TG}^0=9$ g/mol; 70 mL N_2 /min]

3.3. Efecto de la relación Gly/TG

La óptima relación de reactivos debe proveer una concentración de glicerol en la fase oleosa para que la reacción ocurra a altas velocidades, pero previniendo la formación de MG por un exceso de glicerol en el medio de reacción según la reacción (4):



Se realizaron ensayos catalíticos a 493 K empleándose relaciones molares $R = Gly/TG$ de 0.5, 0.6, 0.8, 1.0, 1.3 y 1.6. En las Figuras 3 y 4 se compara la evolución en el tiempo de los ensayos catalíticos realizados con R de 0.6 y 1.6, respectivamente. En la Figura 3A, se observa que la formación de DG predomina desde el comienzo de la reacción, respondiendo a la ecuación (2) a altos tiempos de reacción, alcanzándose una conversión final de TG (62%). Por otro lado, en la

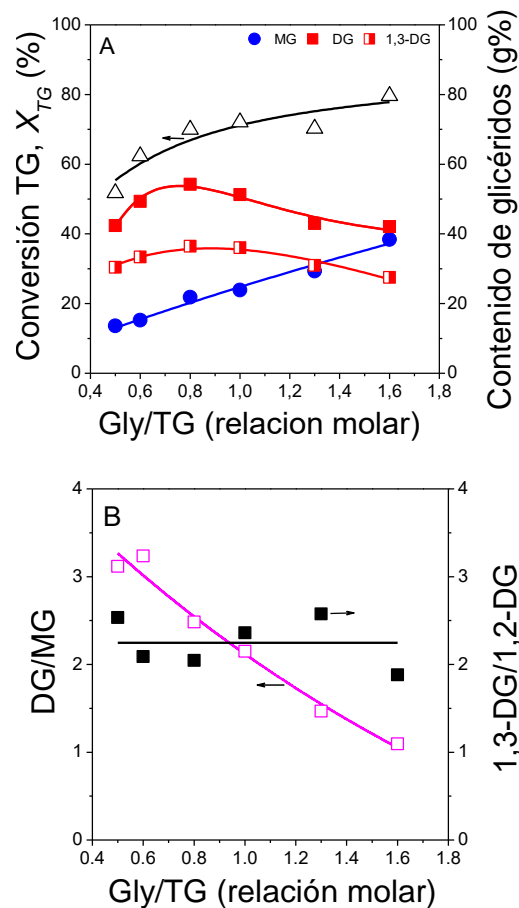


Figura 5. Efecto de la relación molar Gly/TG. (A) Contenido de glicéridos y conversión de TG; (B) Relaciones DG/MG y 1,3-DG/1,2-DG. [Aceite de girasol; $T=493$ K; $t=8$ h; $W_{cat}/n_{TG}^0=9$ g/mol g/mol; 70 mL N_2 /min]

Figura 4A se aprecia que bajo un exceso de glicerol, la conversión de TG aumenta ($\approx 80\%$), prevaleciendo la ecuación (1) durante toda la experiencia catalítica, lo que produce concentraciones finales similares de DG y MG. En cuanto a la relación de DG/MG, en la Figura 3B se observa que la curva de evolución en el tiempo tiene una forma sigmoideal, en la cual la relación DG/MG se mantiene constante por un corto período de tiempo (3 horas) en un valor aproximado de 1.4, y luego se incrementa de manera constante hasta pasadas las 6 horas de reacción, donde la relación vuelve a tener un valor \approx de 3.2. Esto muestra que la ecuación (1) predomina en las primeras horas de reacción donde se producen simultáneamente MG y DG, y luego la reacción procede según la ecuación (2), en la cual se forma preferencialmente DG. En cambio en la Figura 4B se observa que la relación DG/MG se mantiene constante (≈ 1.3) a través de todo el ensayo catalítico, confirmando que ocurre principalmente la ecuación (1) formándose ambos

glicéridos a la vez. La relación 1,3-DG/1,2-DG fue siempre mayor que 2 y ligeramente disminuye con el avance de la reacción. Luego de 4 horas de reacción la relación de los isómeros 1,3-DG/1,2-DG permanece constante en un valor aproximado de 2.1. El efecto de variar la relación R sobre la relación de isómeros 1,3-DG/1,2-DG no es evidente, las curvas y los valores finales obtenidos son similares para ambos casos, por lo que podemos decir que la relación de los isómeros 1,3-DG/1,2-DG es independiente de la relación de reactivos.

La Figura 5A muestra el efecto de la relación molar Gly/TG al final de las 8 h de reacción. Como puede observarse, la conversión de TG se incrementó con el aumento de la relación molar de reactivos. La mejor concentración del isómero 1,3-DG (36%), que representa un 67% del total de los DG obtenidos (54%), fue obtenido con la relación Gly/TG=0.8. En la Figura 5B se muestra que la relación DG/MG más alta (3.2) fue alcanzada con la relación Gly/TG=0.5, y se ve como disminuye este valor a medida que se incrementó el contenido de glicerol, ya que así se favorece la formación de MG. No se observó que la relación de reactivos tenga algún efecto sobre la interconversión de los isómeros de DG, ya que la relación 1,3-DG/1,2-DG se mantuvo siempre en un valor \approx de 2.2.

3.4. Efecto de la temperatura, formación de ácidos grasos libres y caudal del gas inerte

En las Figuras 6A y 6B se presentan el efecto de la temperatura luego de 8 horas de reacción en ensayos catalíticos realizados a una Gly/TG=0.8 y en un rango de temperaturas de 483-513 K. Se observó que la concentración de MG disminuye con el aumento de la temperatura, pero esta disminución no fue acompañada de un incremento de los DG. De hecho, la concentración más alta de DG y de 1,3-DG se obtuvo a 493 K, mientras que la relación de isómeros 1,3-DG/1,2-DG fue independiente de la temperatura, manteniéndose en un valor \approx de 2.

En presencia de trazas de agua, los TG, DG, y MG pueden sufrir hidrólisis con formación de ácidos grasos libres (FFA). Estas reacciones perjudican la estabilidad de los productos y afectan el contenido total de DG. Se midieron las concentraciones de FFA al final de las corridas realizadas a distintas temperaturas. Los resultados obtenidos (no mostrados aquí), muestran que las altas temperaturas favorecen la formación de FFA y de otros productos indeseados que incrementan el color del producto final. Además de bajar la calidad del producto, estos compuestos afectan negativamente la estabilidad del catalizador

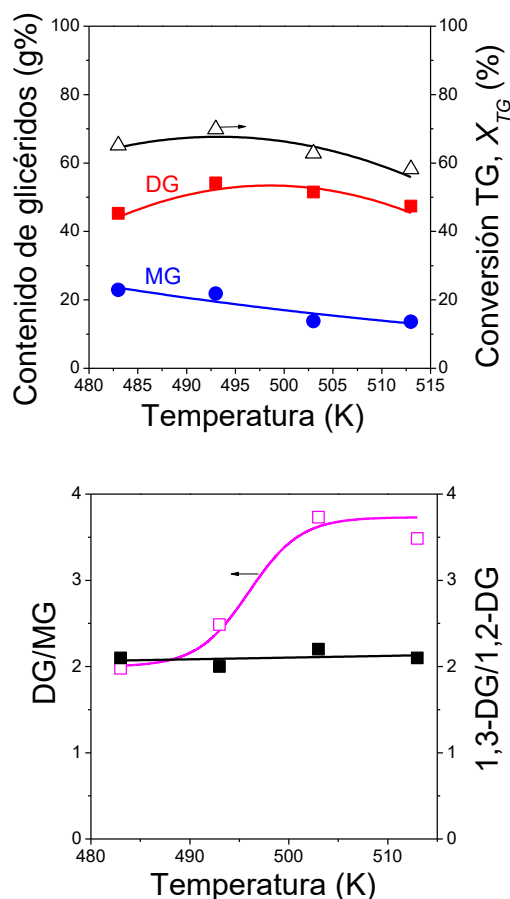
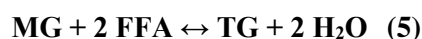


Figura 6. Efecto de la temperatura. A) Contenido de glicéridos y conversión de TG; (B) Relaciones DG/MG y 1,3-DG/1,2-DG. [Aceite de girasol; Gly/TG=0.8; $t=8h$; $W_{cat}/n_{TG}^0=9$ g/mol g/mol; 70 mL N_2 /min]

causando la desactivación a altos tiempos de reacción. Esto se observa en los valores de conversión de TG, que decrecen por encima de 493 K. Se llevó a cabo un experimento adicional a 503 K en el cual se agregó a los reactivos un 1% de ácido oleico. Se observó que en presencia de ácidos grasos y a partir de las 3 horas de reacción, la concentración de TG comenzó a incrementarse a expensas de la concentración de MG, lo que correspondería a ocurrencia de la reacción (5):



Esta experiencia se comparó con la corrida realizada en las mismas condiciones, pero sin agregado de ácido oleico, y se observó que la conversión de TG alcanzada con el agregado de ácido (19.5%) fue baja, así como también fueron bajos los valores obtenidos de MG y DG, comparados con la corrida sin ácido a la misma temperatura, en la cual se alcanzó un X_{TG} de 62.8%. Esto demuestra que con agregado de ácido

oleico, la reacción responde a la ecuación (5); en este caso, el consumo de MG hace que se obtenga una relación DG/MG muy alta (8.4). Sin embargo, la relación de isómeros fue similar para ambos experimentos, lo que indica que los ácidos grasos libres no catalizarían la isomerización de DG. En el experimento agregando ácido el valor final obtenido de FFA fue de 8.8%, un valor mucho más alto que el obtenido para la reacción sin agregado de ácido oleico (3.7%).

Otra variable que afecta la calidad de los productos de la glicerólisis es el caudal del gas N₂ usado para mantener una atmósfera inerte dentro del reactor. Se realizó una experiencia catalítica a 513 K en la cual se usó un caudal de 35 mL/min y se comparó con una corrida realizada en las mismas condiciones pero con un caudal de 70 mL/min. Los resultados obtenidos (no mostrados aquí) indican que la conversión de TG y la concentración de MG y DG son muy similares en ambas corridas. Sin embargo, el uso de un caudal menor casi duplicó el contenido final de FFA (6.6 %) obtenido cuando se utilizó un caudal mayor (3.6%). En cuanto a la calidad de los productos, los obtenidos con un caudal de 35 ml/min, fueron oscuros.

4. Conclusiones

El catalizador MgO es adecuado para promover la síntesis de un aceite rico en diglicéridos por transesterificación de aceites vegetales con glicerol. Bajo las condiciones experimentales se obtuvieron concentraciones mayores al 36 % en el isómero 1,3-diglicérido.

Para obtener selectivamente diglicéridos es necesario utilizar un rango estrecho de relaciones molares glicerol/triglicéridos, evitando de esta manera la ruta que conduce a la formación de monoglicéridos.

La elección de la temperatura de reacción es un proceso en el cual hay que tener en cuenta, que si bien elevadas temperaturas conducen a altas conversiones de triglicéridos, favorecen la formación de ácidos grasos libres y otros productos indeseables que disminuyen la calidad y la estabilidad del producto.

Bajo las condiciones experimentales optimizadas, la isomerización de 1,3-diglicérido a 1,2-diglicérido parecería ser despreciable e independiente de las variables operacionales.

5. Referencias

- [1] J.B. Kristensen, H. Jørgensen, and H. Mu, *J. Nutr.* 136 (2006) 1800.
- [2] K.C. Maki, M.H. Davidson, R. Tsushima, N. Matsuo, I. Tokimitsu, D.M Umporowicz, M.R. Dicklin, G.S. Foster, K.A. Ingram, B.D. Anderson, S.D. Frost, and M. Bell, *Am. J. Clinical Nutr.* 76 (2002) 1230.
- [3] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A: General* 13 (1996) 149.
- [4] R.R. Lowry, I.J. Tinsley, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 7 (1976) 470.

CARBONATAÇÃO DE GLICEROL POR CATÁLISIS VERDE

A.S. García¹, A.D.Miranda², M. Torres^{1*}, M. Gutiérrez¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo No. 180. Col. Reynosa Tamaulipas C.P. 02200. Delegación Azcapotzalco, CDMX, México

²Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte No.152, Col. San Bartolo Atepehuacan C.P. 07730. Delegación Gustavo A. Madero, CDMX, México.

*E-mail: trm@correo.azc.uam.mx

Resumen

El biodiesel ofrece beneficios ecológicos y económicos por lo que ha aumentado la producción en los últimos años, sin embargo, esta producción ha causado grandes cantidades de uno de sus principales subproductos: el glicerol. En este trabajo, el glicerol se convirtió en un carbonato de glicerol (que es de gran interés industrial) utilizando líquidos iónicos básicos como catalizadores, que han demostrado ser el medio más adecuado en reacciones catalíticas debido a sus propiedades, además de ser utilizados principalmente en catálisis verde. Se sintetizaron una serie de líquidos iónicos sobre la base de 1-butil-3-metilimidazolio que se funcionalizó y mediante el intercambio iónico con una sal metálica con los siguientes iones, Cl⁻, Ac⁻, OH⁻, OTs⁻ y CF₃SO₃⁻; La reacción se controló mediante TLC y los líquidos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ¹³C, Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier. La actividad catalítica de estos líquidos iónicos en la reacción de producción de carbonato de glicerol se monitoreo mediante la técnica de cromatografía de gases, el análisis de datos corrobora una conversión catalítica superior al 50%.

Palabras clave: Líquidos iónicos, transesterificación, catálisis verde, glicerol

Abstract

Biodiesel offers ecological and economic benefits so it has increased production in recent years, however this production has caused large amounts of one of its main by-products: glycerol. In this work, glycerol was converted a glycerol carbonate (which is of great industrial interest) using super basic ionic liquids as catalysts, which have proved to be the most suitable medium in catalytic reactions due to their properties. A series of ionic liquids were synthesized on the basis of 1-butyl-3-methylimidazolium which was functionalized and through the ion exchange with a metal salt with the following ions, Cl⁻, Ac⁻, OH⁻, OTs⁻ and CF₃SO₃⁻; The reaction was monitored by TLC and the liquids were characterized by magnetic resonance spectroscopy of ¹H and ¹³C NMR, Fourier-transform infrared spectroscopy and the base degree was evaluated by means of analytical techniques such as UV-vis. The catalytic activity of these ionic liquids in the reaction of production glycerol carbonate was monitored by the technique of gas chromatography, the data analysis corroborates a catalytic conversion above the reported.

Keywords: Ionic liquids, transesterification, green catalysis, glycerol

1. Introducción

El biodiesel se formada por la transesterificación de aceites vegetales con metanol pero su incremento en su producción [1] ha causado que se generen grandes cantidades de su principal subproducto: glicerol (1,2,3-propanotriol); por lo que es de amplio interés dar un valor agregado en diferentes derivados ya que en las últimas décadas ha surgido la necesidad de emplear materia prima en diferentes procesos con el requisito primordial que sea amigable con el medio ambiente [2]. Dentro de sus principales características del glicerol, se encuentra que es un líquido no tóxico, biodegradable, polar, estable e inerte, tiene facilidad de disolución de sustratos orgánicos, como disolvente actúa promoviendo la selectividad de los reactivos, y su utilidad puede ser como un producto refinado y purificado. Por otra parte, el glicerol se puede formar por: transesterificación de triglicéridos (utilizando semilla de colza, aceites de soja y girasol)[3], alcoholólisis, ruptura hidrolítica de baja presión, saponificación con álcalis, síntesis de propeno y fermentación de azúcares[4], además es una molécula que tiene biodisponibilidad y renovabilidad [3]. Acerca del carbonato de glicerol (carbonato de glicerina o 4-hidroximetil-2-oxo-1,3-dioxolano) (Figura 1), en su estructura tiene la presencia de grupos funcionales susceptibles a funcionalización, un grupo hidroxilo y un grupo 2-oxo-1,3-dioxolano (ODO), se puede obtener a partir del glicerol y se sabe que tiene gran reactividad por lo cual puede participar en diversas reacciones, así mismo se reconoce que su utilidad está en síntesis de polímeros, aceites lubricantes, industrias como: plásticos, cosméticos, por mencionar otra en baterías de litio siendo el disolvente[4] y en medicina como precursor en algunas aplicaciones [5].

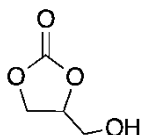


Figura 1. Molécula de Carbonato de Glicerol

Por otro lado, en los últimos años, los líquidos iónicos han traído un gran interés a los medios de investigación ya que los han visto como un potencial de reemplazo para los disolventes orgánicos volátiles en síntesis orgánica y catálisis. Así mismo han demostrado ser el medio más adecuados en reacciones catalíticas, debido a sus propiedades, además de tener ciertas ventajas, ya que pueden ser diseñados con las siguientes

propiedades: superácidez, basicidad, hidrófilos, miscibles en agua o incluso inmiscibles en agua. Estas moléculas tipo líquidos iónicos (LIs) considerados como disolventes “verdes” [6], están compuestos por un anión y catión (fórmula general: $[A]_n^+[Y]_n^-$, donde: A=catión, Y=anión, n= puede ser 1 o 2) los cuales proporcionan propiedades como: estabilidad, baja temperatura de fusión por debajo de 100 °C, solubilidad en solventes orgánicos, baja presión de vapor, estabilidad térmica > 350 °C, esto debido a los enlaces intermoleculares que se forman entre el anión y catión, determinando de igual manera sus propiedades físicas como por ejemplo la viscosidad, densidad [7]. En este trabajo se estudia la reacción de carbonatación del glicerol para darle un valor agregado usando catalizadores de tipo líquido iónico básicos amigables con el medio ambiente por su prácticamente nula presión de vapor.

2. Experimental

Todos los reactivos se utilizaron sin previa purificación y fueron obtenidos de la casa comercial Sigma-Aldrich. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN de ^1H y ^{13}C) se determinaron en un espectrofotómetro JEOL-Eclipse (300 MHz) empleando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Los valores de los desplazamientos químicos se presentan en partes por millón (ppm). Se empleó cloroformo o dimetilsulfóxido deuterado como disolventes. El análisis de FTIR, se realiza empleando un espectrofotómetro FTIR ThermoNicolet Avatar 330 en un rango de longitudes de onda de 600 - 4000 cm^{-1} . La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realiza en un equipo Perkin Elmer modelo DSC-7, a atmosfera inerte (N_2) 99.99 %, rango de temperatura 50-450 °C y velocidad de calentamiento de 10°C/min para líquidos iónico

2.1 Síntesis de Líquido Iónicos

Cloruro 1-Butil,3-Metil-Imidazolio

En un matraz de tres bocas (250 ml) se agrega 0.1230 mol de 1-metilimidazol, dicho matraz se coloca en una parrilla de calentamiento, y se adiciona 0.1230 mol de 1-clorobutano, se deja a 80°C en atm inerte, la reacción es monitoreada por TLC, la reacción concluye en 48 horas. La purificación del producto se lleva a cabo con una extracción líquido-líquido con acetato de etilo (3x30 ml), al finalizar la purificación, se evapora el disolvente restante en un rotavapor a presión reducida. El $[\text{BMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ puro muestra una apariencia de color amarillo, denso y se obtuvo un rendimiento del 95.5 %.

Intercambio Iónico

La síntesis de los líquidos iónicos, [BMIM]⁺[Ac]⁻, [BMIM]⁺[OTs]⁻, [BMIM]⁺[CF₃SO₃]⁻, [BMIM]⁺[OH]⁻, [BMIM]⁺[SCN]⁻, siguen el proceso sintético siguiente.

En un matraz bola se agrega un 10.10 mmol de Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolium y se diluye en 50 ml de acetonitrilo, a esta solución se adiciona 10.10 mmol de sal de acetato de plata, se deja agitando por 4 horas a 40°C. Finalizada la reacción se purifica el producto, filtrando el precipitado de AgCl formado, se recupera el filtrado y se evapora el solvente en un rotavapor a presión reducida, el [BMIM]⁺[Ac]⁻ es de color amarillo tenue y viscoso, el rendimiento que se obtuvo fue de 80%.

2.2 Reacción catalítica para la obtención de carbonato de glicerol

En un reactor tipo batch (250 ml), figura 1, se coloca 5.42 mmol de Glicerol y 1 mmol del líquido iónico correspondiente, la mezcla se mantiene en agitación y en atmosfera inerte durante toda la reacción, al alcanzar la temperatura de 100°C se inicia con la adición lenta de 8 mmol de dietil carbonato (DEC). El monitoreo de la reacción se lleva a cabo por medio de un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies, modelo 6890, el cual cuenta con un detector de ionización de llama (GC-FID). Se inyecta 1 µL de muestra a la cámara de vaporización instantánea en modo "Split", temperatura de válvula de inyección de 200 °C temperatura del inyector a 300 °C, se utiliza como gas de arrastre, He, a una presión de 40 psi. Se utiliza una columna capilar modelo Agilent HP-FFAP con fase estacionaria de 30 m de longitud, 320 µm de diámetro interno y 0.25 µm de grosor de película. La rampa de temperatura se mantiene de la siguiente manera, inicia con una temperatura de 60 °C por 4 minutos, después se incrementa la temperatura con una velocidad de calentamiento de 15 °C/min hasta 240 °C y se mantiene constante hasta el final del análisis con un tiempo total de 2 min.



Figura 1 sistema de reacción

3. Resultados y Discusión

Se sintetizaron los líquidos iónicos mostrados en la tabla 1, donde se muestra el rendimiento obtenido durante la síntesis.

Tabla 1. Líquidos iónicos sintetizados

| Nombre | Acrónimo | Rendimiento |
|--|---|-------------|
| Cloruro de 1-Butil,3-Metil-Imidazolio | [BMIM] ⁺ [Cl] ⁻ | 95.5% |
| Acetato de 1-Butil,3-Metil-Imidazolio | [BMIM] ⁺ [Ac] ⁻ | 80% |
| Tosilato de 1-Butil,3-Metil-Imidazolio | [BMIM] ⁺ [OTs] ⁻ | 91% |
| Hidroxido de 1-Butil,3-Metil-Imidazolio | [BMIM] ⁺ [OH] ⁻ | 97.7% |
| Triflato de 1-Butil,3-Metil-Imidazolio | [BMIM] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻ | 98% |
| Tiocianato de 1-Butil,3-Metil-Imidazolio | [BMIM] ⁺ [SCN] ⁻ | 80% |

Los análisis de infrarrojo se realizaron por la técnica ATR, permitiendo identificar los grupos funcionales de los líquidos iónicos, así como la reacción de intercambio iónico, esto debido a la posibilidad de transiciones entre estados de energía vibraciones y/o rotacionales de las moléculas.

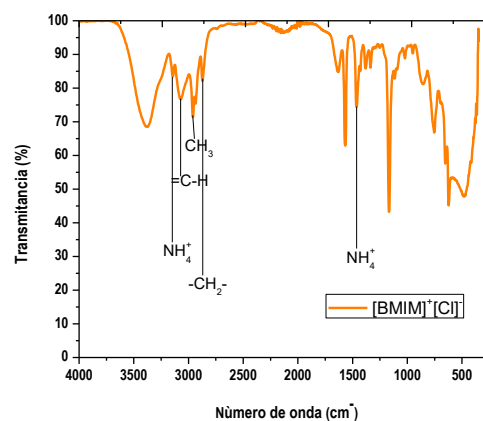


Figura 2. Espectro de FTIR del [BMIM]⁺[Cl]⁻, mostrando bandas específicas del líquido iónico.

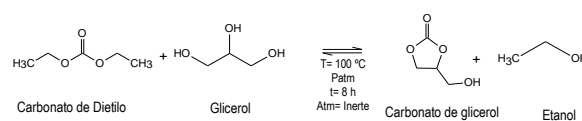
Como se observa en la figura 2, espectro correspondiente a [BMIM]⁺[Cl]⁻ se observa una banda localizable a 3141.96 cm⁻¹, además tiene un tipo de vibración de flexión característico de NH₄⁺ aunado a este, hay otra banda con mayor intensidad en 1479.160 cm⁻¹ que corresponde de igual forma al grupo funcional NH₄⁺ y con un tipo de vibración de flexión; lo anterior indica que se formó la amina cuaternaria como catión base del líquido iónico, así mismo los grupos funcionales que constituyen a la estructura de la amina cuaternaria son: =C-H con un tipo vibración de flexión en la banda 3067.70, -CH₃ (grupo metilo), se conserva la banda 2941.96 cm⁻¹ con vibración de tensión asimétrica y finalmente el grupo -CH₂- tiene una vibración de flexión y está dentro de la banda de 2867.51 cm⁻¹.

En el espectro correspondiente al [BMIM]⁺[Ac]⁻ se observa un cambio en la banda del anión que corresponde a un grupo carbonilo, -C=O, está se manifiesta a 1572 cm⁻¹ es preciso decir que la intensidad es fuerte y tiene un tipo de vibración de tensión. En el espectro correspondiente al [BMIM]⁺[OH]⁻ se observa una banda ancha en 3380 cm⁻¹, teniendo un tipo de vibración de flexión y además está asociado intermolecularmente con el catión, es por eso que se identifica el grupo funcional OH, así mismo las bandas que de igual forma se aprecian son las de la amina cuaternaria. Para el líquido iónico [BMIM]⁺[OTs]⁻ se aprecia el grupo característico del p-Tolueno con bandas de valor de: 3097.67 cm⁻¹, 2937.57 cm⁻¹ y 2868.1 cm⁻¹ en las que existe un tipo de vibración flexión, es importante decir que también se encuentra el grupo funcional sulfonato en la banda de 1031.91 cm⁻¹ con un tipo de vibración de tensión asimétrico y de intensidad fuerte y alargado. El espectro para [BMIM]⁺[CF₃SO₃]⁻ muestra claramente dos picos con intensidad alargamiento y con tipo de vibración de tensión asimétrica lo cual corresponde al grupo -SO₃ en una banda 1026.56 cm⁻¹ y por otro lado el compuesto fluoruro de 1156.8 cm⁻¹ característicos del anión correspondiendo al trifluorometansulfonato. El espectro correspondiente al líquido iónico [BMIM]⁺[SCN]⁻ muestra una banda muy definida y alargada en 2040.68 cm⁻¹, además de tener una vibración de tipo flexión asimétrica concluyendo que hubo intercambio iónico con el grupo funcional tiocianato.

3.1 Monitoreo de la Reacción de Carbonatación de Glicerol

La reacción de carbonatación se muestra en el

esquema 1, está se realiza siguiendo el procedimiento descrito en la sección experimental.



Esquema 1. Reacción de obtención de Carbonato de Glicerol por medio de catalizadores tipo líquido iónico

El análisis de los productos de la reacción muestra la formación del carbonato de glicerol. La formación del producto comienza a aparecer después de 8 min de reacción, el tiempo total de reacción fue de 8hr. Las pruebas de actividad para todos los líquidos iónicos se realizaron a las mismas condiciones de reacción.

3.2 Rendimiento de la reacción

Para obtener el rendimiento del carbonato de glicerol, se realizó una curva de calibración y con base a dicha curva y la ecuación 1, obtenemos el porcentaje de rendimiento de la reacción.

$$Y_{rendimiento} = \frac{n_{CG}}{n_G} * 100 \quad (1)$$

Los valores que se obtuvieron se reportan en la tabla 2.

Tabla 2. Rendimiento de carbonato de glicerol y tiempo de reacción

| Catalizador tipo LI | Tiempo de reacción | Rendimiento Catalítico |
|---|--------------------|------------------------|
| [BMIM] ⁺ [Cl] ⁻ | 8 hr | 5.8% |
| [BMIM] ⁺ [Ac] ⁻ | 8 hr | 7.7% |
| [BMIM] ⁺ [OTs] ⁻ | 8 hr | 7.31% |
| [BMIM] ⁺ [OH] ⁻ | 8 hr | 44% |
| [BMIM] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻ | 8 hr | --- |
| [BMIM] ⁺ [SCN] ⁻ | 8 hr | 31.5% |

En la tabla 2 se puede apreciar que el LI [BMIM]⁺[OH]⁻ es con el que se obtuvo mayor rendimiento de 44 % esto sugiere que hay una interacción intramolecular entre el anión OH⁻ y el protón del grupo funcional OH del glicerol, lo cual provoca una fuerte unión de estas dos especies, promoviendo que se inicie la reacción con un tiempo corto (1 hora), además de que el valor de basicidad (β) de [BMIM]⁺[OH]⁻ es más mayor que la de los otros líquidos iónicos.

El líquido iónico [BMIM]⁺[SCN]⁻ presenta un valor de β de 0.71 y alcanzó un rendimiento de 31.5%, posiblemente existe una interacción intermolecular con el protón pero fue relativamente lenta ya que el tiempo de reacción incremento a 2 horas más con respecto a [BMIM]⁺[OH]⁻, lo mismo ocurre para [BMIM]⁺[OTs]⁻ y [BMIM]⁺[Ac]⁻, el tiempo de reacción oscila en una hora de diferencia y se obtienen rendimientos bajos (7.31% y 7.7 %) a pesar de tener valores de β altos. El [BMIM]⁺[Cl]⁻ tiene una alta electronegatividad y tiene un valor β de 0.95 que puede arrancar fácilmente el protón del glicerol sin embargo al protonarse forma un ácido fuerte lo que dificulta que se lleve a cabo la reacción pues es necesario existir condiciones básicas. Finalmente con el [BMIM]⁺[CF₃SO₃]⁻ existe un impedimento estérico lo que ocasiona que la interacción intramolecular con el protón del glicerol sea desfavorecida, por lo que no se obtuvo ningún rendimiento a lo largo de todo el tiempo de reacción.

4. Conclusiones

Se concluye que con casi todos los líquidos iónicos sintetizados en este trabajo, se obtuvo reacción que se reporta con base en rendimiento de carbonato de glicerol después de 8 horas de tiempos de reacción, sin embargo con el LI con anión [CF₃SO₃]⁻ no presento reacción porque no se tuvo interacción con el glicerol debido al impedimento estérico del anión.

El líquido iónico que presento mejores resultados tanto en tiempo de reacción como en rendimiento fue el [BMIM]⁺[OH]⁻ con 44 %, además de ser no volátil y estable a la temperatura de reacción.

Los resultados muestran que los líquidos iónicos básicos pueden ser una alternativa para la reacción de carbonatación de glicerol a condiciones de reacción suaves.

Por último, en la caracterización de los LIs, se demuestra que únicamente hubo un intercambio iónico con respecto a la materia prima [BMIM]⁺[Cl]⁻ ya que los grupos funcionales del catión base se encuentran identificados en el mismo intervalo de número de onda, provocando un impacto en los diferentes rendimientos del Carbonato de glicerol.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad

Autónoma Metropolitana el apoyo para el desarrollo de este Proyecto.

6. Referencias

- [1] Sonnati, M.O., et al., *Green Chemistry*, 15 (2013) 283-306.
- [2] Ishak, Z.I., et al., *Chemical Engineering Journal*, 297 (2016) 128-138.
- [3] Zhou, C.-H., et al., *Chemical Society Reviews*, 37 (2008) 527-549.
- [4] Aresta, M., et al., *Journal of Catalysis*, 268 (2009) 106-114.
- [5] Ochoa-Gómez, J.R., et al., *Applied Catalysis A: General*, 366 (2009) 315-324.
- [6] Wilkes, J.S., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 214 (2004) 11-17.
- [7] Mohammad, A. and D. Inamuddin, *Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids*, Springer Netherlands, 2012,1.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FERRO SUPORTADOS EM CARVÃO ATIVADO MESOPOROSO PARA REMOÇÃO DE AMOXICILINA POR FOTO-FENTON

Regiane D. F. Rios^a, Patrícia S. O. Patricio^b, Patrícia J. Bueno^a, Flávia C. C. Moura^{a*}

^aDepartamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627. Belo Horizonte – MG – Brasil. 31270-901

^bDepartamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG, Av. Amazonas 5253, Belo Horizonte, MG -Brasil. 30421-169

*E-mail: flaviamoura@ufmg.br

Resumo

A eficiência na degradação do antibiótico amoxicilina (AMX) e a identificação dos subprodutos formados durante o processo oxidativo utilizando carvão ativado mesoporoso granular como suporte para impregnação de Fe³⁺ foi investigada no presente estudo. O processo foto-Fenton foi realizado utilizando materiais com diferentes teores de ferro e mostraram degradação completa do contaminante após 180 minutos de reação, para os materiais contendo 5% e 10% de ferro e menores tempos, 120 minutos, com o aumento de ferro para 30%. A caracterização dos materiais foi realizada utilizando as técnicas de espectroscopia Mössbauer, área superficial BET, distribuição de tamanho de poros BJH, difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG) e redução em temperatura programada (TPR). Utilizando cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas, foi possível identificar os subprodutos da degradação da AMX e propor um possível mecanismo de degradação.

Palavras chave: Carvão ativado mesoporoso, processos oxidativos avançados, amoxicilina, foto-Fenton.

Abstract

The degradation of the antibiotic amoxicillin (AMX) and the identification of by-products formed during the oxidative process using granular mesoporous activated carbon as a support for impregnation of Fe³⁺ was investigated in the present study. Photo-Fenton process was performed using materials with different iron contents and showed high activity in the complete degradation of the amoxicillin after 180 minutes reaction for materials containing 5 and 10 wt% of iron and shorter times, 120 minutes, with iron content of 30 wt%. The material characterizations were performed using Mössbauer spectroscopy, BET surface area, BJH pore size distributions, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG) and temperature programmed reduction (TPR) techniques. Using high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry, it was possible to identify the by products of AMX oxidation and to propose a possible mechanism of degradation.

Keywords: Mesoporous activated carbon, advanced oxidation process, amoxicillin, photo-Fenton.

1. Introdução

Carvões ativados podem ser produzidos a partir de uma variedade de materiais orgânicos ricos em carbono, tais como madeira, carvão, lignina, cascas de coco e sementes de frutas [1,2]

Esses materiais apresentam como características elevadas áreas superficiais e baixos custos de síntese [3,4]. Recentemente, tem sido realizados trabalhos envolvendo carvões mesoporosos. Eles apresentam como vantagem adicional a presença de poros com distribuição de tamanho na faixa de 2-50 nm, nos quais moléculas com diâmetros maiores que 2nm podem ser adsorvidas nos poros, o que é uma limitação em carvões essencialmente microporosos [5].

Ainda, a forma desses materiais produzidos é muito importante. A síntese de carvões ativados granulares vem sendo priorizada por sua facilidade na manipulação e recuperação, quando utilizados em grande escala, podendo, se necessário, ser pulverizado sem que a diminuição do tamanho altere suas propriedades, como capacidade de adsorção, densidade, porosidade entre outros [6].

A técnica de tratamento mais comumente empregada é a adsorção por carvão ativado. Este processo é baseado na concentração e imobilização de um contaminante na superfície do carvão ativado granular ou em pó. Porém, o tratamento que envolve adsorção não é um sistema completo, pois há a necessidade da destruição dos compostos posteriormente. Frente a esse problema, métodos alternativos utilizando de carvão ativado vêm sendo investigados [7].

Processos oxidativos avançados (POAs) são ótimas alternativas para o tratamento de compostos orgânicos, envolvendo a destruição total ou parcial dos contaminantes, levando à formação de CO₂ e água, ou a outros produtos menos tóxicos que podem ser mais facilmente degradados [8]. Dentre os POAs, o processo de foto-Fenton é considerado um dos métodos mais eficientes [9].

Dentre os contaminantes, a amoxicilina, produto farmacêutico sintetizado em grandes quantidades e antibiótico prescrito com grande frequência, foi identificado como um dos dez medicamentos mais consumidos e particularmente importantes devido a sua ecotoxicidade [10]. A persistência deste contaminante no meio ambiente é prejudicial por sua alta atividade biológica, mesmo em baixos níveis de concentração, o que provoca riscos ecológicos, como o aumento da resistência microbiana, e resulta no surgimento de superbactérias resistentes aos antibióticos utilizados atualmente [7,11].

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do método oxidativo avançado, foto-

Fenton, utilizando compósitos de ferro/carvão ativado mesoporoso granular como suporte para o tratamento de efluente contendo amoxicilina e avaliar os produtos de degradação resultantes do processo.

2. Experimental

2.1. Síntese do carvão ativado

Carvão ativado granular (CAG) foi produzido utilizando endocarpo da macaúba com faixa granulométrica entre 2,00 mm e 5 mm. O método de ativação química foi conduzido utilizando como agente ativante ZnCl₂, controlando a razão de imersão (massa de endocarpo/agente ativante) 1:2, onde foram adicionados as massas em 1000 mL de água destilada. A temperatura durante a imersão foi controlada mantendo-se em 110 °C, em chapa aquecedora por 48 horas, tempo total de impregnação do material e seco em estufa com circulação de ar forçada por 24 horas a uma temperatura de 100 °C. Depois de seco, o material foi carbonizado utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até uma temperatura de 900°C e, após atingir esta temperatura, permaneceu-se neste patamar por 60 minutos. Em seguida, o material foi lavado com solução de HCl 5%, seguido por lavagem exaustiva com água deionizada e finalmente, secagem a 100 °C por 24 horas.

2.2. Impregnação dos CAGs

CAG foi utilizado como suporte para impregnação de ferro. A preparação do material foi realizada utilizando percentuais teóricos (5%, 10% e 30% de ferro) calculadas em massa de metal impregnado, por massa de suporte. O carvão ativado e o sal de ferro foram dispersos em etanol, seguidos de vigorosa agitação e aquecimento a 40 °C até a evaporação do solvente. Em seguida cada uma das amostras foi calcinada a 350 °C por 3 horas a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

2.3. Caracterização dos materiais

As curvas de termogravimetria foram obtidas em termobalança TGA 60 da Shimadzu Instruments, usando atmosfera dinâmica de ar sintético, com fluxo de 50 mL min⁻¹, faixa de temperatura 25 - 900 °C e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os espectros Mössbauer foram obtidos utilizando um espectrômetro Mössbauer convencional CMTE modelo MA250, com aceleração constante, fonte de ⁵⁷Fe mantida em temperatura ambiente e geometria de transmissão.

As análises de DRX foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku modelo D\MAX automático, com goniômetro e tubo de cobre. Condições de operação do difratômetro de raios X:

(i) faixa de $2\theta = 4$ a 80° , (ii) velocidade do goniômetro: 4° min^{-1} , (iii) intensidade da corrente: 30 mA e (iv) tensão: 40 kV.

Análises de TPR foram realizadas em um equipamento CHEMBET 3000 TPR Quantachrome equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) usando H_2 (5 % em N_2) com taxa de aquecimento de $10^\circ \text{ C min}^{-1}$.

Experimento de degradação por foto-Fenton

Inicialmente, foram realizados estudos de adsorção utilizando 30 mL de solução AMX 500 mg L^{-1} adicionados a 30 mg de CAG impregnados com diferentes teores de ferro, seguido de agitação a 25° C , durante 24 horas. Após a adsorção, testes de foto-Fenton foram realizados adicionando 350 μL de peróxido de hidrogênio às soluções, sob irradiação de luz UVC (254 nm) com 20 W de potência por 3 horas.

2.4. Testes de degradação de AMX

As análises após os testes de foto-Fenton, foram acompanhadas utilizando cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) com detector de ultravioleta de comprimento de onda variável (UV/VIS) acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS). A análise cromatográfica foi conduzida nas condições descritas a seguir: volume de injeção de 20 μL ; temperatura do forno de 25° C ; coluna C18 $75 \times 3 \text{ mm}$, $3 \mu\text{m}$ (StarlabScientific); fluxo de gás nebulizador de $1,5 \text{ L min}^{-1}$; tensão no detector 1,76 kV, drying gás 200 kPa. Temperatura do bloco de aquecimento e CDL 200° C ; duas fases móveis foram empregadas. A fase denominada "A" correspondeu a uma solução aquosa de ácido fórmico 0,1% (v/v) e a fase denominada "B" acetonitrila. Inicialmente, empregou-se uma eluição isocrática por 10 minutos com 96% de fase A e 4% de fase B. Posteriormente, variou-se a concentração de fase B de 4% em 10 minutos para 10% em 15 minutos. Manteve-se essa proporção por 3 minutos. Em seguida, variou-se linearmente a concentração de fase B, de 10% em 18 minutos para 46% em 30 minutos. Finalizando a concentração de fase B de 46% em 30 minutos para 100% em 38 minutos e mantida até 45 minutos de análise.

Os testes de adsorção prévia foram acompanhados por espectroscopia na região do UV-Vis, utilizando um espectrômetro UV-2550 (Shimadzu), com leituras no comprimento de onda igual a 272 nm.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos materiais

Os valores de área superficial específica da Figura 1 demonstram que a área específica do CAG

é aumentada após a impregnação de ferro, indicando que o processo de impregnação não promoveu a obstrução dos poros do material. As distribuições de poros para os materiais são mostrados no gráfico da Figura 2, confirmando que tanto o suporte quanto os materiais impregnados apresentam mesoporos com diâmetros entre 2 e 50 nm. Observa-se que os materiais impregnados apresentam poros com diâmetros ligeiramente maiores que o CAG sem ferro, o que provavelmente está associado a desobstrução de poros e/ou alargamento de poros durante a impregnação do material.

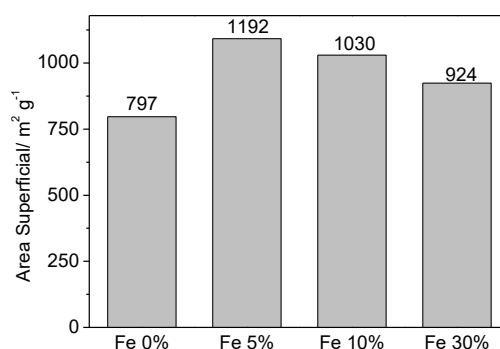


Figura 1. Área superficial específica dos CAGs impregnados com ferro, obtida por adsorção de N_2 pelo método BET.

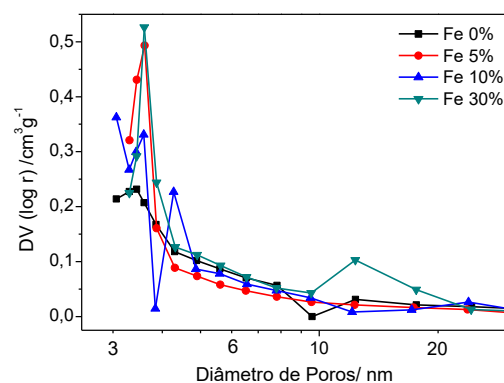


Figura 2. Distribuição de poros de CAGs impregnados com ferro obtidos pelo método BJH

A Figura 3 mostra os padrões de DRX com picos de reflexão largos característicos de materiais amorfos. Na amostra Fe 30% observa-se picos com baixas intensidades, característicos de hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, não observado nos outros materiais devido a pequena quantidade de óxido de ferro disperso formado na superfície do carvão [12,13].

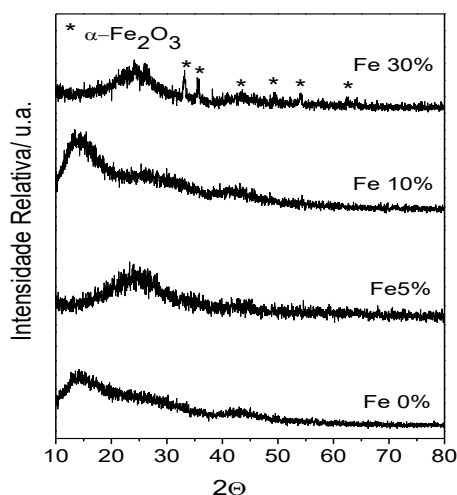


Figura 3. Padrões de difração de raios X obtidos para CAGs produzidos com diferentes teores de ferro.

Nos perfis TPR da Figura 4, obtidos para carvão ativado impregnado com diferentes proporções de Fe, observam-se picos relacionados à redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} entre 300 e 400 °C. No material com teor de ferro igual a 10% (Fe 10%) apresenta ainda um pico relacionado à redução de Fe^{2+} para Fe^0 próximo a 700 °C.

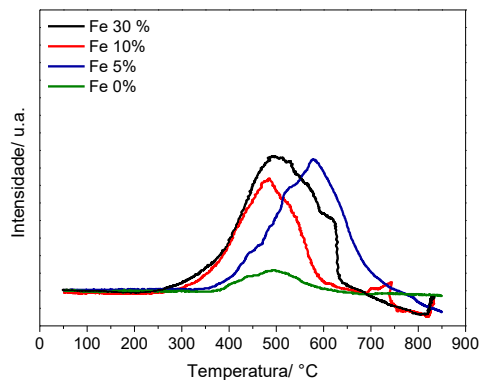


Figura 4. Perfis de TPR amostras de CAGs produzidos com diferentes teores de ferro.

A Figura 5 apresenta os espectros Mössbauer, obtidos a 298 K, para os CAGs produzidos com diferentes teores de ferro e os parâmetros hiperfinos mostrados na Tabela 1. Na Figura 6 foram mostradas as distribuições das fases de ferro obtidas por espectroscopia Mössbauer, indicando impregnação de Fe^{3+} nos carvões. Observa-se para a amostra com 5% Fe uma distribuição de pontos bem dispersa devida à baixa concentração de ferro na amostra, que definem um duplete referente à partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ superparamagnéticas (SPM), devido ao pequeno tamanho de partícula.

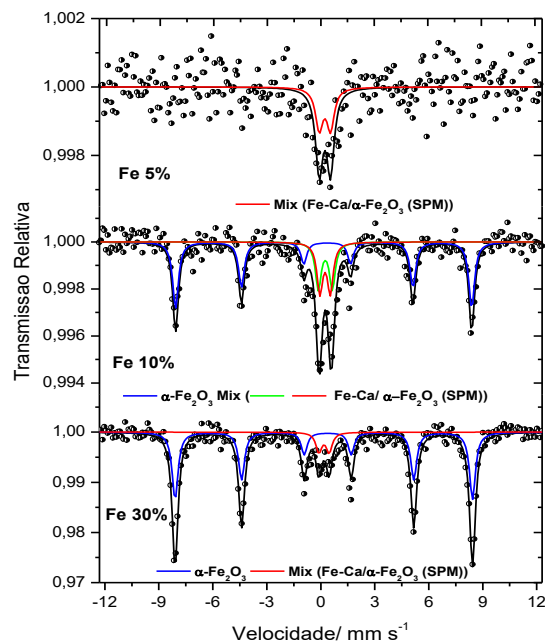


Figura 5. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe (obtidos a 298 K) para CAGs impregnados com ferro.

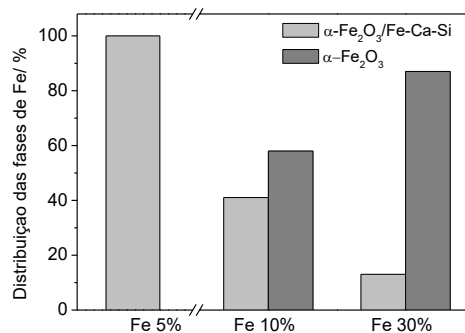


Figura 6. Distribuição das fases de ferro obtidas por espectroscopia Mössbauer dos CAGs impregnados com ferro em diferentes teores.

Para as amostras com maiores teores de ferro (10 e 30%) aparecem sextetos com parâmetros hiperfinos referentes à formação da fase hematita com 58 e 97% de área relativa, respectivamente. Observa-se para todas as amostras a presença uma fase mista de Fe^{3+} , provavelmente uma fase de ferro-cálcio-silício, com uma área relativa que diminui com o aumento da concentração de ferro impregnado.

Tabela 1. Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para os CAGs impregnados com ferro.

| Amostras | Fases | δ /mm/s (± 0.05) | ϵ /D/mm/s (± 0.05) | Bhf/T (± 0.5) | AR/% (± 1) |
|----------|---|----------------------------------|--------------------------------------|------------------------|---------------------|
| Fe 5% | α - Fe ₂ O ₃ */ | 0.31 | 0.61 | 51.1 | 100 |
| | Fe ³⁺ (Fe- Ca-Si) | | | | |
| Fe 10% | α -Fe ₂ O ₃ | 0.36 | -0.20 | 51.1 | 58 |
| | α - Fe ₂ O ₃ */ | 0.35 | 0.72 | | 41 |
| | Fe ³⁺ (Fe- Ca-Si) | 0.33 | 0.58 | | |
| Fe 30% | α -Fe ₂ O ₃ | 0.37 | -0.21 | 51.3 | 87 |
| | α - Fe ₂ O ₃ */ | 0.28 | 0.57 | | 13 |
| | Fe ³⁺ (Fe- Ca-Si) | | | | |

* SPM- fase superparamagnética. δ -desvio isomérico relativo ao α -Fe; ϵ -deslocamento quadrupolar; Δ -desdobramento quadrupolar; Bhf- campo magnético hiperfino; AR- área subspectral relativa.

3.2. Remoção da AMX usando compósitos impregnados com diferentes teores de Ferro

Inicialmente os materiais foram submetidos à adsorção por 24 horas e analisados por UV-VIS. Após o tempo de adsorção não houve mudanças significativas na concentração do fármaco. Através destes resultados pode-se admitir que qualquer alteração na concentração do contaminante durante o processo foi atribuída à degradação pelo processo foto-Fenton estudado.

A degradação da solução aquosa de AMX com CAG utilizando diferentes teores de ferro foi investigada por foto-Fenton e mostrada na Figura 7. Após 3 horas de reação a remoção do contaminante foi superior a 96% para todos os materiais. Observa-se que os materiais impregnados com ferro degradaram completamente o contaminante. O material com maior teor de ferro (Fe 30%) diminuiu o tempo de degradação da AMX, com degradação total em 2 horas.

Interessante observar que a amostra sem ferro (Fe 0%) foi capaz de oxidar 96% da AMX em 3 horas de reação. Esta atividade do carvão mesoporoso puro está provavelmente relacionada aos diferentes grupos oxigenados normalmente presentes na superfície do carvão, tais como grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas. A presença destes grupos pode aumentar fortemente a oxidação de compostos orgânicos. Logo, a

modificação da superfície do material, favorece as reações catalíticas, tornando-o eficiente na degradação de compostos orgânicos [14].

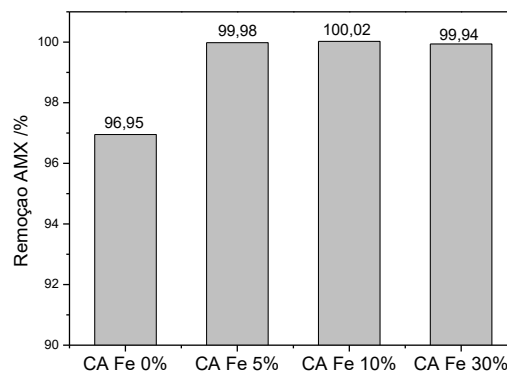
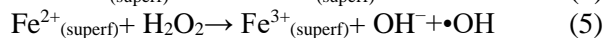
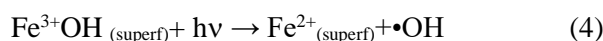


Figura 7. Remoção de AMX em CA impregnados com diferentes teores de ferro, temperatura ambiente, pH 5.5.

Boyjoo et al.[15] realizaram um estudo da distribuição da intensidade luminosa em reatores fotocatalíticos mostrando que a radiação aumenta a atividade do sistema favorecendo a formação de radicais hidroxila, espécie altamente oxidante como mostrado nas seguintes equações (Eqs. (1-3)[16]):



A radiação também pode aumentar a atividade do foto-Fenton na superfície das partículas de ferro, promovendo a foto-redução de $-\text{Fe}^{3+}\text{OH}$ para $-\text{Fe}^{2+}$, que subsequentemente reage com H_2O_2 gerando radicais OH na superfície das partículas de ferro (Eqs. (4-5) [16]).



3.3. Identificação dos subprodutos de degradação

Para a detecção e identificação dos subprodutos de degradação formados no processo foto-Fenton foi utilizado espectrometria de massas (TOF-MS) como ferramenta.

Os subprodutos observados neste trabalho foram comparados a outros estudos relacionados à degradação da AMX na literatura [9,17–20]. Foi possível identificar oito subprodutos formados nos ensaios de foto-Fenton, sendo todos os produtos equivalentes em todos os materiais impregnados com ferro. A amostra Fe 0% apresentou adicionalmente os subprodutos $m/z=356.1$ e $m/z=325.1$, indicando que a presença de ferro influencia

diretamente nos subprodutos formados. A Tabela 2 apresenta os subprodutos formados e comparados a outros trabalhos, mostrando fórmula molecular, tempo de retenção do composto (TR) e razão massa/carga (m/z) da molécula protonada.

A partir das estruturas apresentadas na Tabela 2 foi proposta a rota química de degradação mostrada na Figura 8. No mecanismo proposto estão evidenciados os compostos majoritários de degradação após 3 horas, podendo passar por intermediários não mostrados e/ou detectados por espectrometria de massas após este tempo.

Tabela 2. Elucidação de possíveis subprodutos da AMX por foto-Fenton para amostras impregnadas com ferro.

| Composto | TR (min) | Fórmula | Massa protonada (m/z) |
|----------|----------|---|-----------------------|
| AMX | 8.35 | C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S | 366.1 |
| C1 | 2.25 | C ₁₄ H ₁₄ N ₂ S | 243.1 |
| C2 | 3.20 | C ₁₆ H ₂₀ N ₃ O ₆ S | 382.1 |
| C3 | 3.28 | C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₄ S | 313.4 |
| C3 | 3.20 | C ₁₆ H ₂₀ N ₃ O ₆ S | 382.1 |
| C4 | 12.12 | C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ S | 205.3 |
| C5 | 20.65 | C ₇ H ₁₂ N ₂ O ₂ S | 189.2 |
| C6 | 28.12 | C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₄ S | 348.1 |
| C7 | 29.45 | C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O ₄ | 297.4 |
| C8 | 52.29 | C ₈ H ₉ NO ₄ | 184.2 |

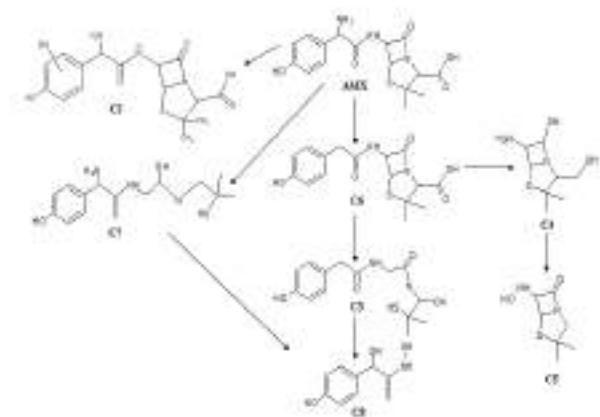


Figura 8. Proposta produtos de degradação foto-Fenton.

4. Conclusões

O presente trabalho promoveu a degradação do fármaco antibiótico amoxicilina, um dos produtos farmacêuticos mais consumidos no mundo inteiro. Verificou-se que o processo oxidativo utilizado foi

capaz de causar degradação do contaminante, após 180 min, para os materiais impregnados com 5 e 10% de Fe e 120 min para 30% Fe. A análise, por espectrometria de massa, permitiu a detecção de oito subprodutos, possibilitando propor uma rota de degradação do composto.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à CNPq, à CAPES, à FAPEMIG e ao Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN).

6. Referências

- [1] Niedersberg C, Dissertação de Mestrado, Universidade de Santa Cruz do Sul, 2012.
- [2] Deng H, Yang L, Tao G, Dai J., *J Hazard Mater.* 2009;166(2–3):1514–21.
- [3] Karanfil T, Kilduff JE. *Environ Sci Technol.* 1999;33(18):3217–24.
- [4] Torrellas SÁ, García Lovera R, Escalona N, Sepúlveda C, Sotelo JL, García J., *Chem Eng J.* 2015;279:788–98.
- [5] Madela PM., Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, 2015.
- [6] Corwin CJ, Summers RS., *Environ Sci Technol.* 2010;44(14):5403–8.
- [7] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García MÁ, Prados-Joya G, Ocampo-Pérez R., *Chemosphere* 2013;93(7):1268–87.
- [8] Kim JR, Huling SG, Kan E. *Chem Eng J* 2015;262:1260–7.
- [9] Trovó AG, Pupo Nogueira RF, Agüera A, Fernandez-Alba AR, Malato S., *Water Res.* 2011;45(3):1394–402.
- [10] Secondes MFN, Naddeo V, Belgiorno V, Ballesteros F., *J Hazard Mater* , 2014;264:342–9.
- [11] Petrie B, Barden R, Kasprzyk-Hordern B., *Water Res;* 2014;72(0):3–27.
- [12] Cruz MGA da, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2014.
- [13] Jin M, Yang R, Zhao M, Li G, Hu C., *Ind Eng Chem Res.* 2014;53(8):2932–9.
- [14] Le Cloirec P, Faur-Brasquet C, *Adsorpt by Carbons.* 2008;631–51.
- [15] Boyjoo Y, Ang M, Pareek V., *Chem Eng Sci;* 2013;93:11–21.
- [16] Ruales-Lonfat C, Barona JF, Sienkiewicz A, Bensimon M, Vélez-Colmenares J, Benítez N, et al., *Appl Catal B Environ,* 2015;166–167:497–508.
- [17] Jung YJ, Kim WG, Yoon Y, Kang JW, Hong YM, Kim HW., *Sci Total Environ,* 2012;420:160-7.
- [18] Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S., *Water Res,* 2009;43(9):2419–30.
- [19] Gozlan I, Rotstein A, Avisar D., *Chemosphere* 2013;91(7):985–92.
- [20] Längin A, Alexy R, König A, Kümmerer K., *Chemosphere,* 2009;75(3):347–54.

PROPIEDADES ÁCIDAS SUPERFICIALES NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE NIOBIO SOPORTADAS SOBRE Al-SBA-15 EN LA ALQUILACIÓN DEL TOLUENO

Antonio Pineda, Alina M. Balu, Rafael Luque, Antonio A. Romero*

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Carretera Nacional IV-A, Km 396, E-14014 Córdoba, España.

**E-mail: qo1rorea@uco.es*

Resumen

En el presente trabajo se han sintetizado nanopartículas Nb₂O₅ soportadas sobre aluminosilicatos mesoporosos con estructura SBA-15 con un contenido metálico de 0.5 y 1 % en peso. Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante porosimetría de adsorción/desorción de nitrógeno, TEM, XRD y XPS. Las propiedades ácidas superficiales fueron evaluadas mediante el método cromatográfico de pulsos usando diferentes moléculas sonda y DRIFT de adsorción de piridina, entre otras. La actividad catalítica de los materiales sintetizados fue evaluada en la alquilación del tolueno con diferentes agentes alquilantes y relacionada con las propiedades ácidas de los distintos catalizadores. Así, el material con un menor contenido de Nb (0.5 % en peso), con un débil aumento de la acidez de Lewis, mostró una mayor actividad catalítica en la alquilación del tolueno con cloruro de bencilo, mientras que el material con un mayor contenido de Nb, con una mayor acidez de Brönsted mostró una mayor actividad catalítica cuando el agente alquilante fue el alcohol bencílico.

Palabras clave: molino de bolas, óxido de niobio soportado, propiedades ácidas, alquilación.

Abstract

In this work, we report the preparation of supported Nb₂O₅ nanoparticles on SBA-15 mesoporous aluminosilicates with metal loading of 0.5 and 1 wt%. The synthesised materials were characterised through the utilisation of nitrogen adsorption/desorption porosimetry, TEM, DRIFT of pyridine adsorption measurements and titration experiments using different probe molecules, among others. The catalytic activity of the materials herein synthesised was investigated in the alkylation of toluene using different alkylating agents to correlate the catalytic activity with the active sites on the surface of the catalyst. Thus, the catalyst with a Nb loading of 0.5 wt%, in which Lewis acidity slightly increases shown higher performance in the alkylation of toluene with benzyl chloride. On the other side the material with highest Nb loading, with the highest Brönsted acidity, did not reflect this fact in the catalytic activity for the reaction using benzyl alcohol as alkylating agent which is assisted by Brönsted acid sites.

Keywords: Ball-milling, supported niobium oxide, acid properties, alkylation.

1. Introducción

En los últimos años, el diseño de catalizadores sólidos ácidos ha sido ampliamente investigado, en sustitución de los ácidos minerales empleados como catalizadores homogéneos, dando lugar a una síntesis orgánica sostenible [1,2].

Tradicionalmente, los catalizadores ácidos homogéneos han sido reemplazados por zeolitas que son aluminosilicatos de naturaleza cristalina, con un tamaño de partícula discreto en el rango de los microporosos (> 2 nm) y con una elevada acidez. Sin embargo, dicho tamaño de poro para determinadas aplicaciones catalíticas donde están implicadas moléculas voluminosas, puede ser una desventaja, presentándose limitaciones difusionales [3]. En el este sentido, el desarrollo de materiales mesoporosos como la SBA-15, abrió una alternativa interesante a las zeolitas, tanto en el campo de la catálisis como en el de adsorción [4].

En este sentido, los catalizadores de óxido de niobio se han descrito como materiales con una fuerte acidez, útil en ciertas aplicaciones catalíticas [5,6]. Aunque también pueden ser empleados en reacciones catalizadas por centros redox, como recientemente ha publicado nuestro grupo de investigación en un trabajo en el cual se han empleado catalizadores de óxido de niobio en oxidación de vainillina a isoeugenol [7].

En este trabajo se estudiará la incorporación de niobio, en diferentes contenidos, sobre aluminosilicatos con estructura SBA-15 y la influencia de éste en las propiedades ácidas superficiales de los nuevos materiales sintetizados empleando como reacción test la alquilación del tolueno con el alcohol bencílico y el cloruro de bencilo.

2. Experimental

Los aluminosilicatos mesoporosos empleados como soporte, con estructura tipo SBA-15, se han sintetizado de acuerdo con la metodología previamente publicada por Bonardet y col. [2].

Los materiales NbX/Al-SBA-15 (siendo X=0,5, 1) se ha sintetizado de acuerdo con un protocolo descrito previamente por nuestro grupo de investigación [8]. Brevemente, el soporte, Al-SBA-15, se muele conjuntamente con la sal precursora niobio, oxalato amónico de niobio hidratado ($C_4H_4NNbO_9H_2O$), adecuada para alcanzar un contenido de Nb en peso de 0,5 y 1%. La síntesis es llevada a cabo en un molino plantario de bolas Retsch-PM-100 empleando una cámara de reacción de 125 mL y 18 bolas de 10 mm de diámetro, ambos de acero inoxidable. El proceso de

molienda fue llevado a cabo durante 10 minutos a una velocidad de molienda de 350 r.p.m. Finalmente, los materiales fueron calcinados empleando una temperatura de 400 °C durante 4 horas.

La alquilación del tolueno fue llevada a cabo en un sistema de reacción en paralelo “Carrousel Reaction Station TM” (Radleys Discovery Technologies). Las condiciones de reacción empleadas fueron: 0.1 g de catalizador, 10 mL de tolueno y 1 mL de agente alquilante a 110 °C, hasta que la reacción finaliza. Periódicamente se recogen, filtran y analizan muestras de la reacción mediante GC y GC/MS.

3. Resultados y discusión

Los catalizadores sintetizados conteniendo óxido de niobio, así como del material Al-SBA-15 empleado como soporte mostraron isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno tipo IV según la clasificación de la IUPAC, que son características de los materiales mesoporosos como muestra la Figura 1.

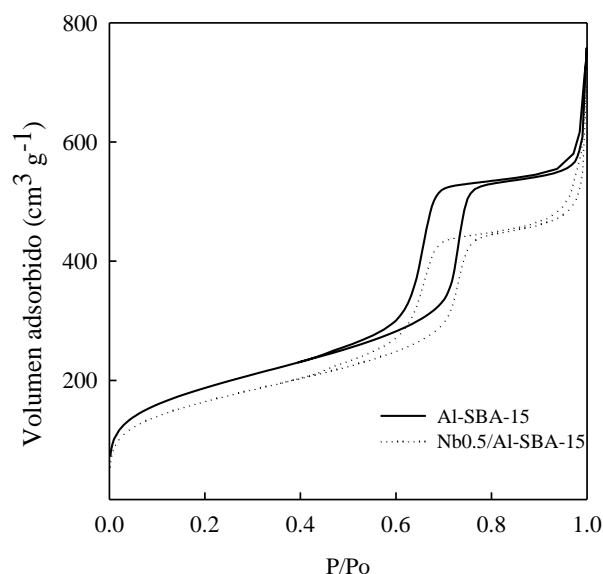


Figura 1. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno del soporte, Al-SBA-15, y del material conteniendo un 0.5 % en peso de Nb.

El aluminosilicato mesoporoso con estructura SBA-15, muestra una elevada superficie específica, la cual se ve reducida tras la incorporación del niobio sobre la superficie del soporte. En cuanto al tamaño de poro, puede observarse que este no se ve alterado tras la incorporación del niobio, lo cual se debe a que las nanopartículas metálicas permanecen,

principalmente, en la superficie externa del soporte y no en el interior de los poros [9]. Finalmente, el volumen de poro, tal y como se observa en la Tabla 1, muestra una progresiva disminución con el aumento del contenido metálico, lo cual podría atribuirse al colapso de la estructura tras el proceso de molienda y a un posible bloqueo de los poros [10]. Por tanto, podemos confirmar los materiales obtenidos tras el proceso de molienda conservan las propiedades texturales intrínsecas más características de los materiales con estructura tipo SBA-15.

Asimismo, las fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión muestran que la estructura de panal de abeja, típica de los materiales con estructura tipo SBA-15, se conserva tras la incorporación del niobio, como puede observarse en la Figura 2A, no observándose un notable deterioro tras el proceso de molienda.

Tabla 1. Resumen de las propiedades texturales de los materiales sintetizados conteniendo niobio y su respectivo soporte.

| Materials | S_{BET} (m^2/g) | D_{BJH} (nm) | V_{BJH} (ml/g) |
|-----------------|--------------------------|-------------------|---------------------|
| Al-SBA-15 | 710 | 7.9 | 0.67 |
| Nb0.5/Al-SBA-15 | 680 | 8.4 | 0.60 |
| Nb1/Al-SBA-15 | 598 | 7.9 | 0.58 |

En cuanto a la fase de niobio presente en los materiales sintetizados en este trabajo, ni mediante XRD o XPS, ha sido posible identificar. Esto de debido al bajo contenido metálico que se encuentra cercano o por debajo del límite de detección de las técnicas de caracterización empleadas, así como a una elevada dispersión de las partículas de óxido de Nb tal y como muestra el análisis elemental mostrado en la Figura 2.B.

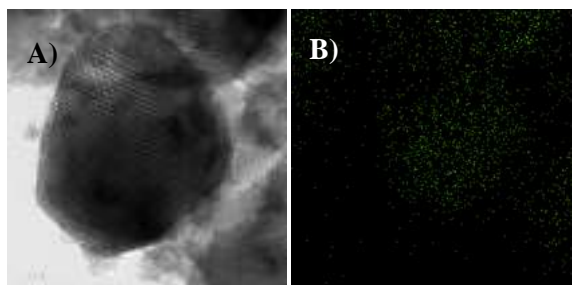


Figura 2. Microfotografía de TEM del material Nb1/Al-SBA-15 (A) y mapeado de Nb en dicha región de la misma muestra (B).

La evaluación cuantitativa de las propiedades

ácidas superficiales fue llevada a cabo mediante el método cromatográfico de pulsos empleando piridina (PY, acidez total) y 2,6-dimetil piridina (DMPY, acidez de Brönsted) [11]. La acidez superficial fue, en todos casos, levemente superior a la medida a la del soporte tras la incorporación del niobio. La acidez de Brönsted permanece prácticamente inalterada tras la incorporación de la nanopartículas de óxido de niobio, con un pequeño incremento de 14 μ moles DMPY/g para el material conteniendo un 1 % de Nb. Con respecto a la acidez de Lewis, esta aumenta de forma lineal con la incorporación de Nb, aunque dicho incremento se produzca de forma tenue, produciéndose un incremento de acidez de Lewis de aproximadamente 10 μ moles (PY-DMPY)/g tras el incremento en el contenido en Nb un 0.5 % en peso.

Tabla 2. Propiedades ácidas superficiales de los materiales de niobio soportados en Al-SBA-15 evaluadas mediante el método cromatográfico de pulsos.

| Material | Acidez total (μ moles PY/g) | Acidez Bronsted (μ moles DMPY/g) | Acidez Lewis (μ moles /g) |
|-----------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|
| Al-SBA-15 | 82 | 61 | 21 |
| Nb0.5/Al-SBA-15 | 90 | 56 | 33 |
| Nb1/Al-SBA-15 | 116 | 75 | 45 |

Paralelamente, la evaluación de las propiedades ácidas superficiales de los materiales de niobio sintetizados y su respectivo soporte mediante DRIFT de adsorción de piridina a 100 °C en la región entre 1700 y 1400 cm^{-1} [12]. Los espectros de absorción de infrarrojo muestran señales a 1450 cm^{-1} y 1546 cm^{-1} debidas a centros ácidos de Lewis y Brönsted, respectivamente. Las medidas obtenidas mediante este experimento tienen una buena correlación con los datos obtenidos por el método cromatográfico de pulsos a pesar de haber sido realizados a diferentes temperaturas (100 y 300 °C).

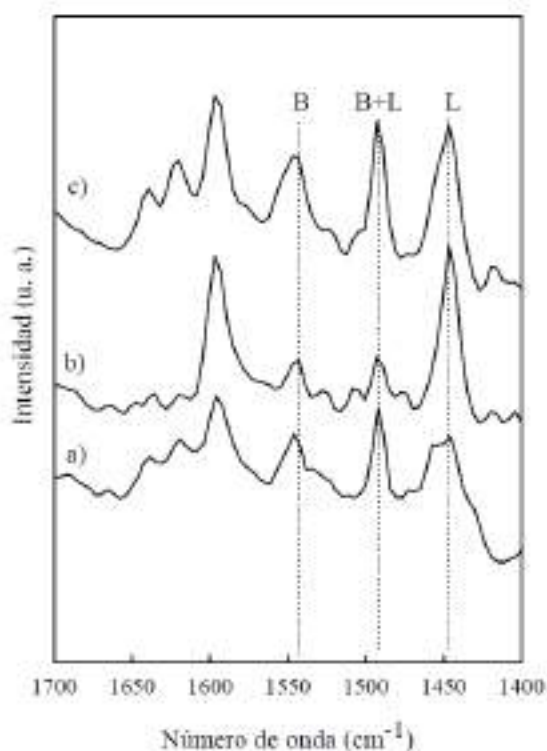


Figura 3. DRIFT de adsorción de piridina a 100 °C para: a) Al-SBA-15(soporte), b) Nb0.5/Al-SBA-15, c) Nb1/Al-SBA-15.

La actividad catalítica de los materiales sintetizados conteniendo nanopartículas de Nb soportadas en aluminosilicatos con estructura tipo SBA-15 fue estudiada en la reacción de alquilación del tolueno con cloruro de bencilo y alcohol bencilico. Esta reacción es bastante interesante, ya que permite correlacionar actividad catalítica con los diferentes tipos de acidez que pueden estar presentes en el material. Así, la alquilación del tolueno con cloruro de bencilo es catalizada por centros ácidos de Lewis, mientras que cuando el agente alquilante es el alcohol bencilico la reacción es dirigida por centros ácidos de Brönsted [13]. Los productos obtenidos son el 1-bencil-2-metilbenceno (*orto*-), el 1-bencil-4-metilbenceno (*para*-), prácticamente en similares cantidades, y cantidades residuales el isómero con el sustituyente en *meta*-, el 1-bencil-3-metilbenceno.

Con respecto a la alquilación del tolueno con cloruro de bencilo, la cual es asistida por centros ácidos de Lewis, la incorporación de Nb sobre el soporte Al-SBA-15, produce un gran aumento en la actividad catalítica, especialmente para el material con un menor contenido nominal de Nb de un 0.5 % en peso. En este caso, un pequeño incremento de acidez de Lewis da a lugar a un gran incremento en actividad catalítica, lo cual es indicativo de la presencia de centros ácidos de

Lewis fuertes. En cuando al material conteniendo un 1 % en peso de Nb, a pesar de poseer una mayor acidez de Lewis, posee una menor actividad catalítica en la alquilación del tolueno con el cloruro de bencilo que el material Nb0.5/Al-SBA-15, lo cual, podría deberse a un incremento del tamaño de partícula de Nb, reduciéndose así el contacto entre sustrato y centro activo.

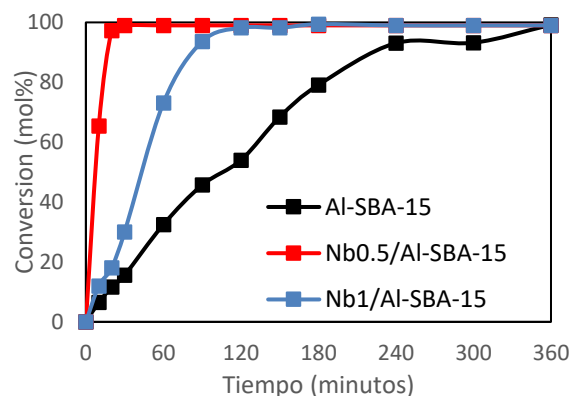


Figura 4. Actividad catalítica* en la alquilación del tolueno con el cloruro de bencilo de las nanopartículas soportadas de óxido de niobio y su respectivo soporte Al-SBA-15.

*Condiciones de reacción: 100 mg catalizador, 10 mL tolueno, 1 mL cloruro de bencilo, temperatura: 110 °C.

Por otro lado, la alquilación del tolueno con el alcohol bencilico, catalizada por centros ácidos de Brönsted, muestra resultados de actividad catalítica extrapolables a los valores de acidez mostrados en la Tabla 2. Contrariamente a los esperado, la incorporación de Nb no produce centros de Bronsted fuertes.

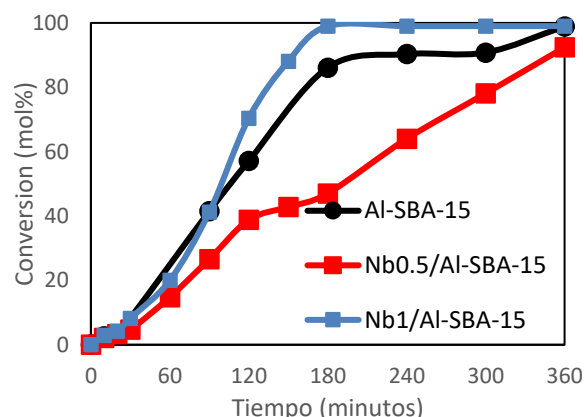


Figura 5. Actividad catalítica* en la alquilación del tolueno con el alcohol bencilico de las nanopartículas soportadas de óxido de niobio y su respectivo soporte Al-SBA-15.

*Condiciones de reacción: 100 mg catalizador, 10 mL tolueno, 1 mL alcohol bencilico, temperatura: 110 °C.

Finalmente, el estudio de estabilidad del catalizador mediante ICP-MS de la mezcla de reacción final demostró que no había presencia de niobio tras llevar a cabo la alquilación del tolueno empleando cualquiera de los agentes alquilantes, descartándose el lixiviado de éste.

4. Conclusiones

En este trabajo, se han sintetizado nanopartículas de óxido de niobio soportadas en aluminosilicatos mesoporosos con un contenido metálico de un 0.5 y un 1 % en peso mediante un sencillo procedimiento mecanoquímico.

La incorporación de Nb sobre Al-SBA-15 produce pequeños incrementos en la acidez de Brønsted y de Lewis. Sin embargo, estos pequeños incrementos en acidez, especialmente en el caso de la acidez de Lewis, producen un gran incremento en la actividad catalítica en la reacción de alquilación del tolueno con el cloruro de bencilo de lo que se puede deducir que los nuevos centros ácidos de Lewis formados van a ser de carácter fuerte.

5. Agradecimientos

Antonio Pineda agradece al Plan Propio de Investigación de la Universidad de Córdoba y del Programa Operativo de fondos FEDER Andalucía.

6. Referencias

- [1] D. Astruc, *Transition-metal nanoparticles in catalysis: from historical background to state in the art*, *Nanoparticles and catalysis*, D. Astruc (Ed.), Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 2008, 1.
- [2] B. Jarry, F. Launay, J.P. Nogier, V Montuilluot, L. Gengembre, J.L. Bonardet, *Appl. Catal. A*, 309 (2006) 117.
- [3] A. Taguchi, F.Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials*, 77 (2005) 1.
- [4] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548.
- [5] G.S. Foo, D. Wei, D.S. Sholl, C Sievers, *ACS Catal.*, 4 (2014) 3180.
- [6] M.L. Marin, G.L. Hallett-Tapley, S. Impellizzeri, C. Fasciani, S. Simoncelli, J. C. Netto-Ferreira, J.C. Scaian, *Catal. Sci. Technol.*, 4 (2014) 3044.
- [7] A. Franco, S. De, A. M. Balu, A. A. Romero, R. Luque, *ChemistrySelect*, 2 (2017) 9546.

- [8] A. Pineda, A.M. Balu, J.M. Campelo, A.A. Romero, D. Carmona, F. Balas, J. Santamaría, R. Luque, *ChemSusChem*, 4 (2011) 1561.
- [9] Y. Rao, M. Trudeau, D. Antonelli, *J. Am.Chem.Soc.*, 128 (2006)
- [10] J. Chen, Q. Li, R. Xu, F. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1996) 2694.
- [11] I.S. Pieta, M. Ishaq, R.P.K. Wells, J.A. Anderson, *Appl. Catal. A*, 390 (2010) 127.
- [12] B. Li, R.D. Gonzalez, *Catal. Today*, 46 (1998) 55.
- [13] P. Kalita, N.M. Gupta, R. Kumar, *J. Catal.*, 245 (2007) 338.

SÍNTESE DE POLIÉSTERES DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS E 1,4-BUTANODIOL CATALISADA POR LIPASE B DE *Candida antarctica*

Ivone S. P. Campisano^a, Erika de Q. Eugenio^a, Danielle S. de Queiroz^a, Claudia de O. Veloso^a, Aline M. de Castro^b, Marta A. P. Langone^{a,c,*}

^a Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, Brasil.

^b Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES)/Petrobras, Rio de Janeiro, Brasil.

^c Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ), Rio de Janeiro, Brasil.

*E-mail: marta.langone@gmail.com

Resumo

Os polímeros biodegradáveis são amplamente utilizados nas áreas biomédica e ambiental e seu uso cresceu devido a questões ambientais. Esses polímeros são sintetizados através de rotas químicas, mas elevadas temperaturas de reação e catalisadores contendo metais são desvantagens dessas rotas. O uso de lipases como catalisadores para a síntese de poliésteres biodegradáveis é uma alternativa ambientalmente favorável. Neste trabalho, a síntese de poli(sebacato de butila), poli(adipato de butila) e poli(succinato de butila) foi investigada na presença da enzima comercial Novozym 435 (lipase B de *Candida antarctica* imobilizada). Os efeitos da concentração da enzima, da temperatura de reação e do tempo foram estudados. Para estas reações, o consumo dos grupos carboxila presentes no meio reacional foi ligeiramente influenciado pela temperatura e pelo tempo da reação. Por outro lado, o aumento da concentração da enzima levou a um aumento do consumo dos grupos carboxila e da massa molar do polímero na reação com o ácido sebácico. A massa molecular média (M_w) de 8.307 g/mol foi obtida na reação do ácido sebácico e 1,4-butanodiol a 90°C utilizando 15% m/m de Novozym 435.

Palavras chave: poliésteres; ácido sebácico; ácido adípico; ácido succínico; lipase.

Abstract

Biodegradable polymers are widely used in biomedical and environmental areas and their use has grown due to environmental issues. These polymers are synthesized through chemical routes, but high reaction temperatures and catalysts containing metals are disadvantages of these routes. The use of lipases as catalysts for the synthesis of biodegradable polyesters is an environmentally benign alternative. The synthesis of poly(butyl sebacate), poly(butyl adipate) and poly(butyl succinate) was investigated in the presence of the commercial enzyme Novozym 435 (immobilized *Candida antarctica* lipase B). The effects of enzyme concentration, reaction temperature and time were studied. For these reactions, the consumption of carboxyl groups present in the reaction medium was slightly influenced by reaction temperature and time. On the other hand, the increase in enzyme concentration led to an increase in the consumption of carboxyl groups and on polymer molecular mass as observed in the reactions with sebacic acid. An average molecular weight (M_w) of 8,307 g/mol was obtained in the reaction of sebacic acid and 1,4-butanediol at 90°C using 15 wt. % of Novozym 435.

Keywords: polyesters; sebacic acid; adipic acid; succinic acid; 1,4-butanediol; lipase.

1. Introdução

Atualmente, o interesse em polímeros biodegradáveis cresceu devido a problemas ambientais [1,2]. Poliésteres alifáticos são polímeros biodegradáveis amplamente utilizados nas áreas biomédica e ambiental [1,3]. Eles são adequados para substituir termoplásticos convencionais, pois possuem boa força mecânica e temperaturas de fusão variáveis [1]. Os poliésteres alifáticos possuem características interessantes, uma vez que seus produtos de degradação hidrolítica não são tóxicos e são facilmente suscetíveis a ataques biológicos [2].

Os poliésteres alifáticos biodegradáveis são obtidos pela combinação de dióis, como o 1,2-etanodiol (etilenoglicol), 1,3-propanodiol ou 1,4-butanodiol e ácidos dicarboxílicos, como o ácido adípico, sebácico ou succínico. As propriedades e biodegradabilidade desses produtos dependem da estrutura, isto é, da combinação de diácidos e dióis utilizados [4,5].

Em geral, estes polímeros são sintetizados quimicamente por reações de policondensação usando uma variedade de catalisadores. No entanto, estas reações são realizadas a elevadas temperaturas (180 a 280° C), promovendo reações secundárias indesejáveis [6,7].

Materiais de elevada massa molar foram sintetizados empregando catalisadores organometálicos. À luz destes estudos, torna-se evidente o crescente interesse por rotas alternativas, já que os metais podem permanecer no produto final, tornando-o prejudicial para o meio ambiente e tóxico para aplicações biomédicas.

Em comparação com a via química, a policondensação enzimática, especialmente a polimerização catalisada por lipases (triacilglicerol acilhidrolase, EC 3.1.1.3) tem muitas vantagens [1,8,9], incluindo a elevada atividade catalítica, condições brandas de reação, alta seletividade, a não necessidade de exclusão rigorosa de ar e/ou umidade, além da não necessidade da remoção completa e rigorosa do biocatalisador dos produtos devido à natureza proteica e não tóxica das enzimas e à fácil separação do biocatalisador dos produtos para reutilização, se for empregada a enzima imobilizada [10,11]. Logo, a polimerização enzimática tem sido considerada como um processo ambientalmente amigável para a síntese de materiais poliméricos [11-15].

Entre as enzimas, a lipase B de *Candida antarctica* (CALB) mostrou alta atividade

catalítica para a esterificação de ácidos dicarboxílicos [10,16-18]. A CALB imobilizada comercial mais utilizada é a Novozym 435 © que é preparada pela adsorção física da enzima CALB sobre uma resina acrílica macroporosa. Sua elevada atividade, estabilidade térmica, seletividade e especificidade a tornam um catalisador versátil para reações orgânicas.

Binns *et al.* [18] estudaram a polimerização enzimática de ácido adípico e 1,4-butanodiol, empregando a lipase de *Candida antarctica*, em um sistema sem solvente e outro com tolueno. As polimerizações em tolueno resultaram em produtos com índice de polidispersão maior. A massa molar ponderal média (M_w) para as polimerizações em meio sem solvente e na presença de tolueno foi de 2.227 e de 1.341 g/mol, enquanto que o índice de polidispersão (M_w/M_n) foi de 1,5 e de 2,3, respectivamente.

Resultados similares foram encontrados por Mahapatro *et al.* [19]. Os autores também investigaram os efeitos do comprimento da cadeia do diácido e do diol na massa molar final do polímero. Os resultados mostraram que os sistemas com diácidos (ácido sebácico e adípico) e dióis (1,8-octanodiol e 1,6-hexanodiol) de comprimentos maiores apresentaram maior reatividade do que os sistemas com diácidos de comprimentos de cadeias menores (ácidos succínico e glutárico) e 1,4-butanodiol.

Considerando a viabilidade das reações catalisadas por lipases em um sistema isento de solventes, o principal objetivo deste estudo foi investigar a influência que a temperatura e a concentração de enzima exercem na poliesterificação de ácidos dicarboxílicos com 1,4-butanodiol.

2. Experimental

2.1 *Materiais*

Ácido sebácico 99%, ácido adípico 99,5% e ácido succínico 99% foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O 1,4-butanodiol P.A. foi obtido da Tedia High Pure Solvents (Brasil). Novozym 435 (N435) foi fornecida pela Novozymes Latin America Ltda (Brasil) e consiste na lipase B de *Candida antarctica* imobilizada em resina acrílica macroporosa Lewatit VPOC 1600.

2.2 *Determinação da atividade enzimática*

A atividade da esterificação foi determinada pelo consumo de ácido oleico na reação de esterificação com butanol (razão molar ácido oleico/butanol igual a 1), empregando 3% m/m do biocatalisador a 45° C, de acordo com a

metodologia descrita por Souza *et al.* [20]. Uma unidade de esterificação (U) foi definida como a quantidade de enzima que consome 1 μmol de ácido oleico por minuto nestas condições experimentais. A atividade de esterificação da lipase comercial imobilizada Novozym 435 foi de 4.500 U g^{-1} .

2.3 Reações de policondensação catalisadas por lipase

O poli(sebacato de butila), o poli(adipato de butila) e o poli(succinato de butila) foram sintetizados pela esterificação do ácido dicarboxílico e 1,4-butanodiol. A síntese foi realizada num reator batelada de 15 mL dotado de agitação magnética e acoplado a um condensador. A temperatura foi mantida constante pela circulação de etilenoglicol pela camisa do reator.

O progresso da reação foi monitorado pela amostragem de alíquotas de 100 μL em vários intervalos de tempo. Essas alíquotas foram pesadas, dissolvidas em uma mistura de etanol e acetona (40 mL) e o consumo de grupos carboxila foi determinado por volumetria de neutralização com hidróxido de sódio 0,02 mol L^{-1} utilizando um titulador Mettler Toledo T50. A quantidade inicial de grupos carboxila foi calculada a partir da massa de ácido empregada na reação.

Os efeitos da temperatura (80 e 90° C) e da concentração de enzima (5, 10 e 15% m/m) foram investigados a fim de obter um maior consumo dos grupos carboxila e uma maior massa molar do polímero.

2.4 Cromatografia de permeação em gel

As massas molares médias numeral (M_n) e ponderal (M_w) dos polímeros foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando um cromatógrafo Shimadzu LC20 equipado com detector de índice de refração (RID-20A) e coluna Shodex (GPC HFIP 805). O eluente utilizado foi o hexafluor-2-propanol (HFIP) contendo 0,01 mol L^{-1} de trifluoroacetato de sódio a uma vazão de 0,5 mL min^{-1} . Concentrações de 0,2% m/m e volumes de injeção de 10 μL foram utilizados nas injeções.

3. Resultados e discussão

O efeito da temperatura (80 e 90° C) e do tempo de reação (24, 48, 72 e 96 h) nas reações de policondensação dos ácidos dicarboxílicos (A) com 1,4-butanodiol (B) foram estudados. Para tal, 5% m/m de Novozym 435 e uma razão molar ácido/1,4-butanodiol igual a 1 foram empregados, uma vez que esta é a proporção adequada para a

obtenção de um poliéster de elevada massa molar [9, 19, 21] na reação policondensação AA+ BB. Os ácidos succínico, adípico e sebácico apresentam baixa solubilidade em 1,4-butanodiol nas condições reacionais testadas. Para ambas as temperaturas testadas, observou-se que, durante o tempo de reação, a baixa homogeneidade inicial do meio diminuiu, como indicado pela literatura [18], à medida em que a reação prosseguiu e os oligômeros foram formados. Geralmente, um solvente (como éter difenílico) é adicionado à mistura reacional para promover a difusão dos reagentes durante a poliesterificação. No entanto, o solvente costuma ser tóxico e deve ser completamente removido do produto.

O aumento da temperatura melhora a solubilidade dos substratos, bem como reduz a viscosidade, reduzindo, portanto, as limitações à transferência de massa. No entanto, temperaturas elevadas também podem ocasionar a desativação da enzima devido ao processo de desnaturação. Conforme relatado na literatura [19, 22], a N435 é termoestável e apresenta atividade catalítica mesmo a 90° C.

As Figuras 1 e 2 mostram o consumo de grupos carboxila obtidos para a reação entre o ácido sebácico, adípico e succínico com o 1,4-butanodiol nas temperaturas de 80 e 90° C, respectivamente. Em geral, para os ácidos testados, observou-se que tanto o tempo quanto a temperatura da reação influenciaram ligeiramente o consumo dos grupos carboxílicos. O maior consumo destes grupos foi observado a 90° C.

Um experimento de controle foi realizado sem o uso de N435 como biocatalisador (teste em branco) e os resultados experimentais são apresentados na Figura 3. Apesar da elevada conversão observada para as reações conduzidas na ausência do catalisador, tais dados mostram que a presença do catalisador também influencia a reação de policondensação, já que a análise do produto da reação por GPC (Tabela 1) mostra que não houve sequer a formação de oligômeros durante as 96 h de reação sem enzima para as reações do ácido sebácico e do ácido adípico com 1,4-butanodiol.

O aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica nas reações catalisadas pela lipase resultou no aumento das massas molares numeral e ponderal do oligômero formado. Um efeito oposto foi observado nos experimentos de controle (testes em branco). Mahapatro *et al.* [19] investigaram a policondensação por esterificação de ácidos dicarboxílicos (ácidos succínico, glutárico, adípico e sebácico) e dióis (1,4-

butanodiol, 1,6-hexanodiol e 1,8-octanodiol) utilizando lipase B de *Candida antarctica* (Novozym 435). Os autores também observaram que as reações envolvendo diácidos e dióis com cadeias mais longas produziram polímeros com maior massa molecular quando comparados aos monômeros de cadeia mais curta. Os monômeros lineares α,ω -diácidos e dióis com seis ou mais carbonos foram copolimerizados mais rapidamente na presença da N.435.

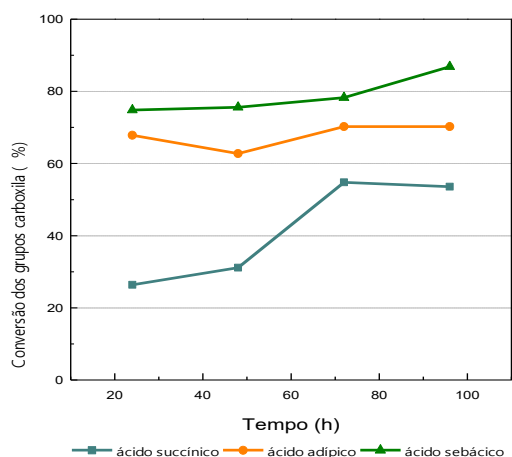


Figura 1. Influência do tempo na conversão dos grupos carboxila na reação de esterificação dos ácidos carboxílicos estudados e 1,4-butanodiol empregando 5% m/m de Novozym 435 a 80° C.

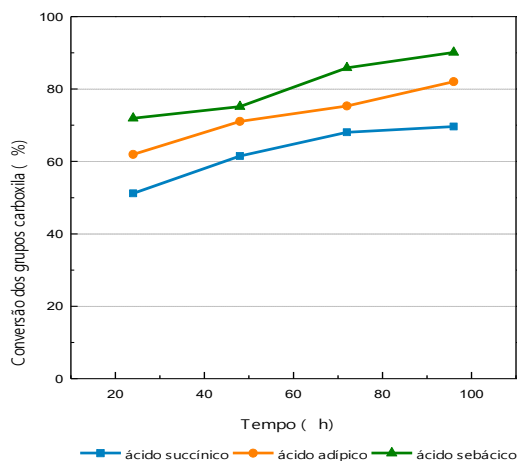


Figura 2. Influência do tempo na conversão dos grupos carboxila na reação de esterificação dos ácidos carboxílicos estudados e 1,4-butanodiol empregando 5% m/m de Novozym 435 a 90° C.

Azim *et al.* [1] estudaram os efeitos do solvente na síntese do poli(butil succinato) a 80° C sob vácuo (40 mmHg) por 72 h. Os valores de M_n (e M_w/M_n) obtidos nas reações em dodecano, diglima, éter difenílico e na ausência de solvente foram 2500 (1,4), 4400 (1,3), 10.000 (1,6) e 3300 (1,2), respectivamente. Em geral, a etapa de

crescimento da polimerização por condensação se processa aleatoriamente e o índice de polidispersão dos polímeros resultantes apresentam valores maiores ou iguais a 2. A menor polidispersão dos poliésteres formados nas reações catalisadas pela N.435 sugere que o crescimento da cadeia ocorre de forma seletiva. A lipase reage a diferentes taxas, em função do comprimento da cadeia do substrato, resultando em produtos que são mais uniformes em tamanho [21]. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, pode-se também observar uma diminuição nos valores do índice de polidispersão com o aumento da cadeia de carbono dos ácidos carboxílicos.

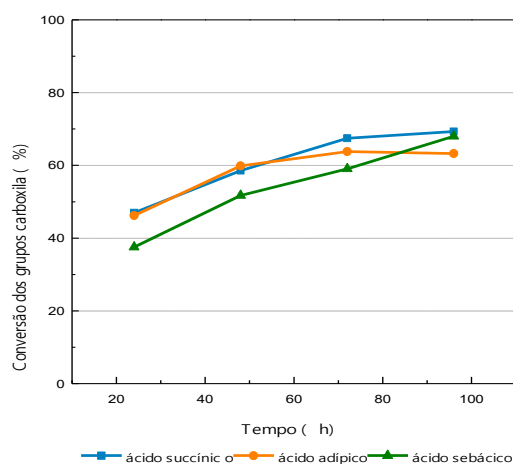


Figura 3. Conversão dos grupos carboxila na reação de esterificação dos ácidos carboxílicos estudados e 1,4-butanodiol sem o biocatalisador (teste em branco) a 90° C.

A temperatura afeta a reação de diversas maneiras. Embora a lipase possa ser desnaturada a temperaturas mais elevadas, a viscosidade do meio reacional diminui e as taxas de difusão dos substratos para os sítios ativos da enzima crescem com o aumento da temperatura [10]. Os efeitos da temperatura na reação de polimerização do ácido sebácico são apresentados na Tabela 2. Pode-se observar que a temperatura influenciou os valores de massa molar médio e do índice de polidispersão. Apesar dos valores de conversão dos grupos carboxílicos serem similares para as duas temperaturas testadas, a análise de GPC mostra que a temperatura mais alta produziu poli(butil sebacato) com valores de M_n mais elevados.

Tabela 1. Massas molares médias numeral (M_n) e ponderal (M_w) dos oligômeros obtidos após 96 h a 90° C.

| | Ácido dicarboxílico | Ácido succínico | Ácido adípico | Ácido sebácico |
|------------------------------|---------------------|-----------------|---------------|----------------|
| M_n (g mol ⁻¹) | N.435 | 1180 | 1500 | 3786 |
| | Branco | 730 | 440 | 350 |
| M_w (g mol ⁻¹) | N.435 | 2300 | 2570 | 5480 |
| | Branco | 1400 | 600 | 450 |
| PDI | N.435 | 2,17 | 1,59 | 1,45 |
| | Branco | 1,93 | 1,37 | 1,30 |

PDI: índice de polidispersão (M_w/M_n)

Os resultados que mostram a influência da concentração da enzima no consumo dos grupos carboxílicos nas reações de policondensação entre ácidos dicarboxílicos e 1,4-butanodiol estão apresentados nas Figuras 4-6. O aumento da concentração da enzima resultou no aumento do consumo dos grupamentos carboxila. Na reação do ácido sebácico e 1,4-butanodiol (Figura 6) com 15% m/m de N.435 foi observada apenas uma pequena variação do consumo de grupos carboxila devido, possivelmente, a limitações difusionais.

Tabela 2. Influência da temperatura nas massas molares médias numeral (M_n) e ponderal (M_w) após 96 h de reação.

| Ácido dicarboxílico | | Ácido sebácico |
|------------------------------|-------|----------------|
| M_n (g mol ⁻¹) | 80° C | 3300 |
| | 90° C | 3786 |
| M_w (g mol ⁻¹) | 80° C | 5200 |
| | 90° C | 5480 |
| PDI | 80° C | 1,58 |
| | 90° C | 1,45 |

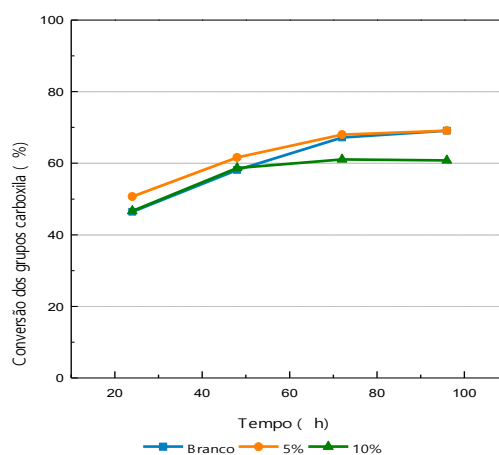


Figura 4. Influência da concentração de enzima na conversão dos grupos carboxila na reação de esterificação do ácido succínico e 1,4-butanodiol a 90° C.

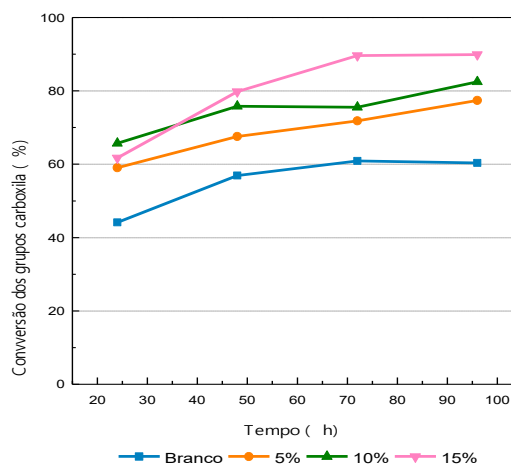


Figura 5. Influência da concentração de enzima na conversão dos grupos carboxila na reação de esterificação do ácido adípico e 1,4-butanodiol a 90° C.

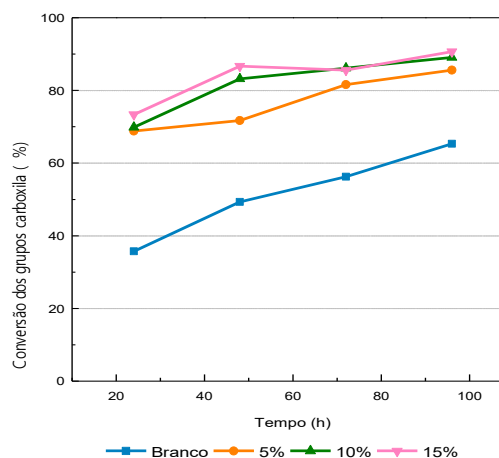


Figura 6. Influência da concentração de enzima na conversão dos grupos carboxila na reação de esterificação do ácido sebácico e 1,4-butanodiol a 90° C.

A Tabela 3 mostra os valores das massas molares dos produtos obtidos na esterificação do ácido sebácico com 1,4-butanodiol utilizando 5, 10 e 15% m/m de Novozym 435. É possível observar que o aumento da concentração da enzima proporcionou o aumento da massa molar do oligômero sintetizado. A massa molar ponderal média (M_w) da amostra aumentou de 5.480 para 8.307 g mol^{-1} quando a concentração da enzima aumentou de 5 para 15% m/m. Mahapatro *et al.* [21] também observaram que a diminuição da concentração da enzima resultou em produtos com massas molares mais baixas. Linko *et al.* [9] estudaram a poliesterificação do ácido sebácico com 1,4-butanodiol na presença de éter difenílico a 37° C usando lipase de *Mucor miehei* (36,5% m/m) sob vácuo e obtiveram poli(butil sebacato) com massa molar ponderal média de 42.050 g mol^{-1} após 7 dias de reação.

Tabela 3. Influência da concentração de enzima (5, 10 e 15 % de Novozym 435) nas massas molares médias numeral (M_n) e ponderal (M_w) dos oligômeros obtidos após 96 h de reação do ácido sebácico e 1,4-butanodiol, 90° C.

| Concentração da enzima (%m/m) | M_n (g mol^{-1}) | M_w (g mol^{-1}) | PDI |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------|
| 5 | 3786 | 5480 | 1,45 |
| 10 | 4343 | 6144 | 1,42 |
| 15 | 4916 | 8307 | 1,69 |

4. Conclusões

A policondensação por esterificação entre os ácidos sebácico, adípico e succínico com 1,4-butanodiol foi catalisada pela enzima Novozym 435 gerando produtos com massa molares de até 8.307 g mol^{-1} . A temperatura e o tempo de reação, nas condições testadas, renderam pouca variação no consumo dos grupos carboxila presentes no meio reacional, porém o aumento da concentração da enzima resultou no aumento do consumo de grupos carboxila e da massa molar do produto obtido. Poliésteres com massas molares significativas foram obtidos a 90° C usando lipase comercial imobilizada em um processo simples e ambientalmente amigável.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Cenpes/Petrobras pelo suporte financeiro.

6. Referências

- [1] H. Azim, A. Dekhterman, Z. Jiang, R. A. Gross, *Biomacromolecules* 7 (2006) 3093.
- [2] S.S. Umare, A.S. Chandure, R.A. Pandey, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 464.
- [3] H. Uyama, S.Kobayashi, *Adv. Polym Sci* 194 (2006) 133.
- [4] P. Bordes, E. Pollet, *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 125.
- [5] U. Edlung; A. Albertsson, *Advanced Drug Delivery Reviews*. 55 (2003) 585.
- [6] R. Gross, M. Ganesh, W. Lu, *Trends in Biotechnology* 28 (2010) 435.
- [7] Y. Yu, D. Wu, C. Liu, Z. Zhao, Y. Yang, Q. Li, *Process Biochemistry* 47 (2012) 1027.
- [8] Y. Yang; Y. Yu; Y. Zhang; C. Liu; W. Shi; Q. Li, *Process Biochemistry* 46 (2011) 1900.
- [9] Y. Linko, Z. Wang, J. Seppala, *Journal of Biotechnology* 40 (1995) 133.
- [10] G. Li, D. Yao, M. Zong, *European Polymer Journal* 44 (2008) 1123.
- [11] W. Liu, B. Chen, F. Wang, T. Tan, L. Deng, *Process Biochemistry* 46 (2011) 1993.
- [12] S. Kobayashi; A. Makino, *Chem. Rev.* 109 (2009) 5288.
- [13] S. Kobayashi, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* 86 (2010) 338.
- [14] M. Veld; A. Palmans, *Adv. Polym. Sci.* 237 (2010) 55.
- [15] S. Kobayashi, *Macromolecular Rapid Communications* 30 (2009) 237.
- [16] M. B. A. Rahman, N. Chaibakhsh, M. Basri, *Biotechnology Research International*, 2011.
- [17] S. Kobayashi, *Macromol. Rapid Commun.* 30 (2009) 237.
- [18] F. Binns, P. Harffey, S. Roberts, A. Taylor, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 3 (1998) 2069.
- [19] A. Mahapatro, B. Karla, A. Kumar, R. Gross, *Biomacromolecules* 4 (2003) 544.
- [20] M.S. Souza, E.C.G. Aguiéiras, M.A.P. Silva, M.A.P. Langone, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 154 (1) (2009) 253.
- [21] A. Mahapatro, A. Kumar, B. Kalra, R. Gross, *Macromolecules* 37 (2004) 35.
- [22] C. Delhomme, S. L.M. Goh, F. E. Kühn, D. Weuster-Botz, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 80 (2012) 39.

CATALISADORES Cu-Ni/Nb₂O₅ PARA PRODUÇÃO DE H₂: EFEITO DA CALCINAÇÃO PRÉVIA DO SUPORTE NA REFORMA A VAPOR DE ETANOL

Arnaldo Vinicius Dias Paes^a, Nádia Regina Camargo Fernandes^b, Fernando Alves da Silva^{a,*}

^a Coordenação de Engenharia Química/Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Brasil

^b Departamento de Engenharia Química/Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil

*E-mail: fernandoa@utfpr.edu.br

Resumo

O efeito da calcinação prévia do suporte Nb₂O₅ em catalisadores bimetálicos de cobre e níquel foi avaliado na reação de reforma de etanol com vapor d'água para produção de hidrogênio. Testes catalíticos demonstraram que uma maior atividade na reação global ocorreu para o catalisador com calcinação do suporte antes do processo de impregnação, pois houve maior interação entre fase ativa e o suporte, bem como somente entre os metais da fase ativa. Este efeito de interação foi verificado por RTP-H₂, que demonstrou um deslocamento das temperaturas de redução dos picos para maiores valores no catalisador previamente calcinado comparado ao catalisador sem calcinação, além da redução de um óxido misto de cobre e níquel, que contribuiu para maior produção de H₂ e CO₂ e diminuição de subprodutos.

Palavras chave: reforma de etanol com vapor d'água, cobre e níquel, nióbio, calcinação do suporte.

Abstract

The effect of previous calcination of the Nb₂O₅ support on bimetal copper and nickel catalysts was evaluated in the ethanol steam reforming reaction for hydrogen production. Catalytic tests demonstrated that a greater activity in the overall reaction occurred for the catalyst with calcination of the support before the impregnation process, because there was a strong interaction between the active phase and the support, as well as between the metals on active phase. This interaction effect was verified by TPR-H₂, which showed a shift on the reduction temperatures of the peaks to higher values for the catalyst with previous calcination compared to the catalyst without calcination, besides the reduction of a copper-nickel mixed oxide, which contributed to the higher production of H₂ and CO₂ and decreased the by-products.

Keywords: ethanol steam reforming, copper and nickel, niobium, support calcination.

1. Introdução

Células a combustível têm sido apontadas como uma das tecnologias mais promissoras na geração de potência devido à elevada eficiência energética destes sistemas. A alimentação destes dispositivos pode ser variada, mas, especificamente, aqueles que operam à base de hidrogênio, se destacam, pois geram somente vapor d'água como produto da reação. Logo, produzir hidrogênio de forma renovável é a chave para que o processo se torne, além de energeticamente viável, ambientalmente sustentável.

A reforma de etanol com vapor d'água (REV, Equação 1) é uma reação que apresenta elevado rendimento em hidrogênio, e utiliza duas matérias-primas renováveis: o etanol, obtido a partir da fermentação de biomassas, que por sua vez recupera CO₂ no processo de fotossíntese; e a água. Assim, o ciclo global de produção de hidrogênio e uso em células a combustível pode ser considerado fechado em termos de carbono, o que não contribui para geração de gases do efeito estufa.



Entretanto, a REV é uma reação complexa que pode gerar vários subprodutos indesejáveis. Portanto, a seleção de um catalisador adequado também é um ponto chave no processo.

Para tanto, a literatura aponta o uso de cobre para catalisadores com a atividade de desidrogenação [1, 2, 3]; e níquel com elevada capacidade de romper ligações C-C [4, 5, 6]. Além da fase ativa, o suporte também influencia fortemente o mecanismo da reação, e o nióbio se destaca pela sua elevada estabilidade térmica e resistência à deposição de coque [3]. Adicionalmente, mudanças na composição e estrutura dos catalisadores afetam diretamente as taxas de reação, o que pode contribuir para a melhora do rendimento.

Neste sentido, este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da calcinação prévia do suporte nióbio em catalisadores bimetálicos de cobre e níquel utilizados na reação de reforma de etanol com vapor d'água para produção de hidrogênio. Testes catalíticos com diferentes catalisadores foram realizados, e para entender a diferença na distribuição dos produtos, a caracterização de parte da estrutura dos materiais foi utilizada.

2. Experimental

2.1. Síntese dos catalisadores

Ácido nióbio HY-340 (CBMM, 80%, tamanho de partícula entre 0,42 e 0,85 mm) foi utilizado como precursor dos suportes para obtenção dos

catalisadores preparados pelo método de impregnação úmida simultânea. Soluções aquosas de nitratos dos precursores Cu(NO₃)₂.3H₂O (Dinâmica) e Ni(NO₃)₂.6H₂O (Neon), foram adicionadas ao suporte, mantidos sob agitação em evaporador rotativo à temperatura ambiente, na proporção de 1% e 5% em massa de Cu e Ni, respectivamente. Após o solvente ser evaporado, os precursores foram secos a 105 °C por 24 h em estufa e calcinados a 500 °C por 5 h para formação dos óxidos dos metais. Este procedimento foi realizado para obtenção do catalisador sem calcinação (SC) prévia do suporte, Cu-Ni/Nb₂O₅.

Para o catalisador com calcinação prévia, HY-340 foi calcinado a 500 °C por 5 h para obtenção do suporte Nb₂O₅. Após, o procedimento de impregnação foi análogo ao descrito anteriormente, obtendo o catalisador Cu-Ni/Nb₂O₅ com calcinação do suporte (CC).

2.2. Caracterização por redução termoprogramada

Para verificar o grau de interação da fase ativa com o suporte, bem como a redutibilidade dos precursores, amostras dos catalisadores com o equivalente de 5 mg de fase ativa foram submetidas à análise de redução termoprogramada (RTP-H₂). As amostras foram acondicionadas em um reator de quartzo em formato de U com placa de vidro sinterizado. A vazão da mistura redutora composta de 1,75% H₂/Ar foi ajustada em 30 mL/min e a redução aconteceu desde a temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de 10 °C/min. O gás efluente foi quantificado (em consumo de H₂) usando um detector de condutividade térmica (DCT) e um multímetro acoplado à linha. Para cada amostra, deconvolução gaussiana foi utilizada para avaliar os diferentes níveis de interação, bem como a temperatura do pico de redução.

2.3. Testes catalíticos

Os testes reacionais foram conduzidos em reator de leito fixo de aço inox em formato de U (Din = 4 mm e Dex = 6 mm, L = 40 cm). Em todos os testes, os dados cinéticos foram obtidos em estado estacionário, durante 2 h de reação, a 450 °C, e a carga de catalisador foi sempre renovada. Para cada teste, a conversão X foi calculada de acordo com a Equação 2, onde F_{A0} e F_A são as vazões molares inicial e final de etanol, respectivamente.

$$X = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \quad (2)$$

A fração molar média da espécie i, S_i foi calculada pela Equação 3, que relaciona a vazão molar de uma dada espécie à soma de todas as outras formadas.

$$S_i = \frac{F_i}{\sum F_i} \quad (3)$$

Em todos os testes, o produto gasoso foi recolhido usando uma ampola gasométrica de vidro, de 37 mL, com auxílio de kit de transferência em aço inox, e injetado em cromatógrafo Trace ThermoFinnigan (coluna de aço inox 3 m × 1/8" com Poropak N 80/100 mesh em série com uma peneira molecular 13X, com DCT e Ar na fase móvel); a fração líquida foi analisada também em cromatógrafo gasoso, Varian 3300 (coluna 10% Carbowax 20M em CHR Chromosorb W HP, 3 m × 1/8", equipado com DCT e He de fase móvel). Na Figura 1 é apresentado um esquema da unidade reacional utilizada.

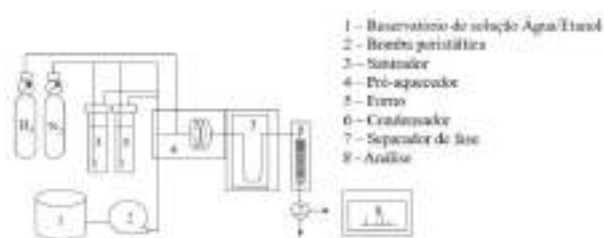


Figura 1. Esquema da unidade de reação.

O sistema de arraste da mistura reagente por saturação foi utilizado, pois permite desconsiderar efeitos de expansão ao longo da reação devido à elevada quantidade de inerte. Dois saturadores encamisados, de aço inox e volume aproximadamente de 1 L, contendo água deionizada e etanol (Anidrol, 99,5%), foram mantidos às temperaturas T1 e T2 com o auxílio de dois banhos termostáticos. Dois termopares tipo J, no interior de cada saturador, foram utilizados para verificar as temperaturas. A vazão do gás de arraste foi controlada independentemente para cada saturador. Após ajustada a vazão em cada saturador (aproximadamente 30 mL/min), a mistura C₂H₅OH/H₂O/N₂ foi aquecida em pré-aquecedor a 200 °C e seguiu para o reator, no qual foram utilizados 100 mg de catalisador previamente ativados com H₂ (30 mL/min, 500 °C por 6 h). As temperaturas T1 e T2, referentes à água e etanol, respectivamente, foram determinadas a partir da Equação de Antoine, para uma dada razão de pressões parciais água:etanol:inerte, conforme as Equações 4 e 5.

$$\ln P_{\text{H}_2\text{O}}^v (\text{kPa}) = 16,3872 - \frac{3885,7}{230,17 + T_1 (\text{°C})} \quad (4)$$

$$\ln P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^v (\text{kPa}) = 16,8958 - \frac{3795,17}{230,918 + T_2 (\text{°C})} \quad (5)$$

3. Resultados e discussão

Na Figura 2 são apresentados os resultados dos testes catalíticos, em termos de fração molar média de produtos.

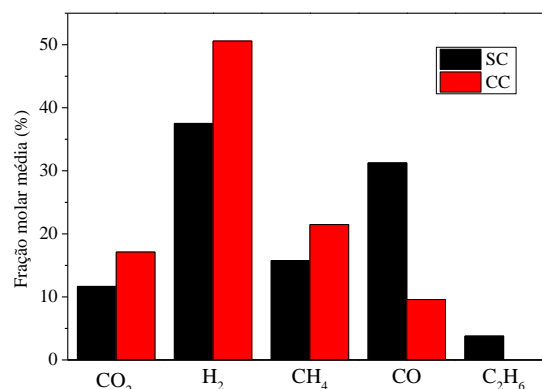
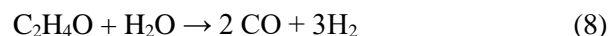
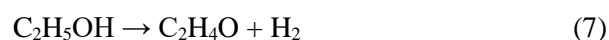


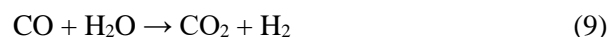
Figura 2. Fração molar média dos produtos. 500 °C, W/F_{A0} ≈ 800 g.h/mol, H₂O:C₂H₅OH = 10, y_{N2} ≈ 98%.

Para o catalisador sem calcinação, foram obtidos CH₄, CO e H₂ como produtos da reação, indicando que a decomposição direta do etanol pode ter ocorrido, conforme a Equação 6. Entretanto, a formação não-estequiométrica de H₂ e CO também sugere que a desidrogenação de etanol (Equação 7), seguida pela reforma do intermediário acetaldeído com água pode ter ocorrido (Equação 8), o que também contribui para a completa conversão do álcool e aumento na produção de H₂.



De acordo com [7], a conversão de CH₄ é favorecida somente para elevadas pressões parciais deste componente. Com isso, aqui é sugerido que uma vez obtido na superfície do catalisador, CH₄ se dessorve e passa para a fase gasosa como um subproduto estável da reação.

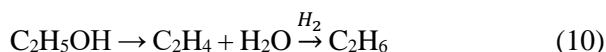
Em relação ao CO, nota-se elevada fração molar média. Apesar da elevada razão molar de alimentação água:etanol, pode-se concluir que este catalisador não favorece a oxidação direta do carbono a CO₂, tampouco da reação de deslocamento gás-água (*shit*), conforme indicado pela Equação 9.



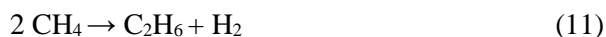
A distribuição de produtos da reação para o catalisador SC mostra que somente hidrogênio é formado nas primeiras etapas da reação; a obtenção de CO₂, por outro lado, ocorre somente a partir de reações secundárias, mas que, devido a estabilidade dos subprodutos CH₄ e CO, não é favorecida.

Ainda sobre este catalisador, destaca-se a formação de etano, C₂H₆, o que contribuiu para a redução da seletividade a H₂. Este subproduto

indica que duas outras reações ocorrem sobre este catalisador. Uma delas é a desidrogenação de etanol para formação de etileno, seguido pela hidrogenação levando a etano (Equação 10),



ou ainda a condensação de metano com formação de H_2 (Equação 11),



Para o catalisador CC, houve menor formação de subprodutos. A redução na fração molar de CO sugere que a prévia calcinação do suporte leva a formação de uma estrutura que favorece a reação *shift*, e conseqüentemente, aumento na produção dos produtos finais H_2 e CO_2 . Entretanto, esta mesma estrutura não contribuiu para a conversão de CH_4 , conforme observado na Figura 2.

O aumento na fração molar de hidrogênio também pode ser atribuído a ausência de etano. Logo, este catalisador CC pode ser considerado mais ativo para a reação global de reforma, comparado ao SC.

Para ambos catalisadores, a conversão completa de etanol foi obtida. Observa-se também que não foram obtidos produtos de desidratação inter e intramolecular. Este resultado pode ser atribuído tanto a elevada razão de água na alimentação, quanto a reduzida acidez destes catalisadores [3]. Portanto, pode-se sugerir que a taxa de desativação por polimerização de etileno não é elevada.

O efeito da formação de diferentes estruturas no catalisador, devido a calcinação prévia do suporte, pode ser observada pelos perfis de redução termoprogramada (RTP- H_2) na Figura 3. Para o catalisador sem calcinação, foram observados quatro picos de redução. O primeiro, a 506 K, indica uma redução de CuO dispersos sobre a superfície, em uma única etapa. O segundo e terceiro picos foram atribuídos a cristalitos de NiO com diferentes níveis de interação com o nióbio, o que indica que a redução ocorre de formas distintas nesta fase metálica; o aumento na taxa de redução – demonstrado pela diminuição da largura do pico a 993 K – também pode ter ocorrido devido ao aumento na temperatura do sistema. Finalmente, o quarto pico de redução, a 1172 K, sugere que uma redução parcial da nióbia pode ocorrer para elevadas temperaturas.

Para a amostra CC, o perfil de redução indica que as estruturas dos óxidos se modificaram, comparadas a amostra SC. Os picos de redução a 548 K e 617 K foram relacionados à redução do cobre em duas etapas, $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$; o deslocamento do pico de redução do cobre para

maiores temperaturas, comparado ao catalisador SC, indica que a calcinação prévia do suporte favoreceu a interação metal-suporte para esta fase metálica. A 924 K, a redução foi novamente um indicativo de cristalitos de NiO dispersos sobre a superfície, mas com maior interação comparado ao cobre; e, o último pico, a 1132 K, sugere a redução de parte do Nb_2O_5 .

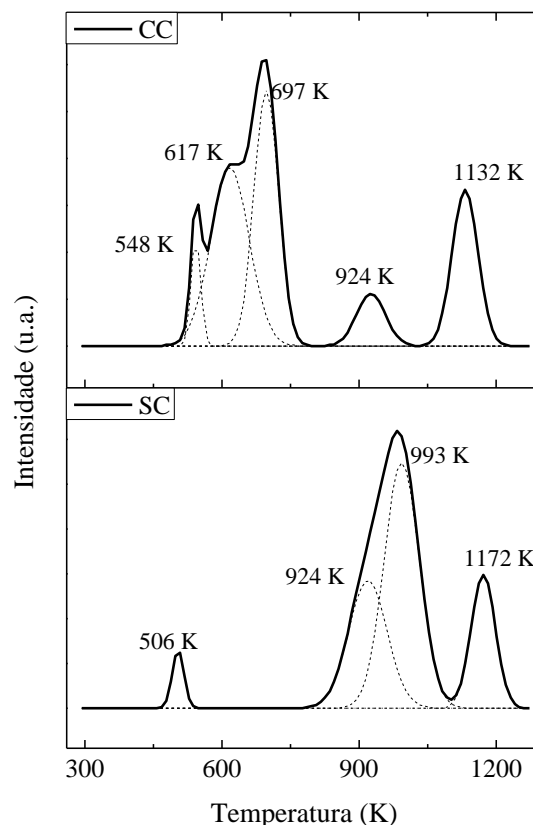


Figura 3. Redução termoprogramada de H_2 dos catalisadores sem calcinação prévia do suporte (SC) e com calcinação antes da impregnação (CC).

Ainda sobre o catalisador CC, destaca-se o pico intermediário de redução, ocorrendo na temperatura de 697 K. De acordo com [8], os efeitos de interação entre os metais também podem ocorrer, o que leva a formação do óxido misto $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{O}_{1-x-y}$, com redução simultânea das duas fases. Este óxido misto, portanto, se reduz em temperaturas intermediárias às reduções do CuO e NiO puros, conforme observado na Figura 3.

Estes resultados de RTP- H_2 mostram que a maior atividade do catalisador calcinado na reação de REV pode estar relacionado com a estrutura dos óxidos, bem como aos efeitos de interação metal-suporte. Além disso, a possível formação de um óxido misto pode ter inibido a formação de etano, o que contribuiu para o aumento na produção de H_2 .

4. Conclusões

O efeito da calcinação prévia do ácido nióbio levou à formação de um catalisador com maior atividade para a reação de reforma de etanol, e portanto, maiores produções de H₂ e CO₂. Esta maior atividade está relacionada com a interação metal-suporte, ou ainda à formação de um óxido misto entre as fases ativas, o que inibiu a formação de um subproduto da reação.

5. Referências

- [1] Wang F., Li Y., Cai W., Zhan E., Mu X., Shen W. *Catalysis Today*, 146 (2009) 31.
- [2] Chen L.-C., Lin S. D. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106 (2011) 639.
- [3] Alves da Silva F., Dancini-Pontes I., Wurzler G. T., Alonso C. G., Medina-Neto A., Scaliante M. H. N. O., DeSouza M., Fernandes-Machado N. R. C. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 8111.
- [4] Inokawa H., Nishimoto S., Kameshima Y., Miyake M. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 11719.
- [5] Finocchio E., Rosseti I., Ramis G. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 3213.
- [6] Chica A., Sayas S. *Catalysis Today*, 146 (2009) 37.
- [7] Robinson A. M., Gin M. E., Yung M. M. *Topics in Catalysis*, 56 (2013) 1708.
- [8] Dancini-Pontes I., DeSouza M., Alves da Silva F., Scaliante M. H. N. O., Alonso C. G., Bianchi G. S., Medina-Neto A., Pereira G. M., Fernandes-Machado N. R. C. *Chemical Engineering Journal*, 273 (2015) 66.

DESCOMPOSICIÓN DE METANOL PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE CATALIZADORES Ni/MgAlO

Viviana López^{a,*}, Sonia Mancipe^a, Gabriela Díaz^b, Antonio Gómez Cortés^b, José J. Martínez^a, Hugo A. Rojas^a

^a Grupo de Catálisis/Escuela de Química/Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia

^b Grupo de Catálisis/Dpto. de Física Química/Instituto de Física/Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México

*E-mail: viviana.lopez@uptc.edu.co

Resumen

El sólido MgAlO fue sintetizado por el método de co-precipitación e impregnado con níquel al 5, 10 y 20% en peso del metal. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido acoplado a un detector EDS (SEM/EDS), Difracción de Rayos X (DRX), Adsorción de N₂ a 77 K y Reducción con Hidrógeno a Temperatura Programada (TPR-H₂). La actividad catalítica de los materiales sintetizados fue evaluada en la descomposición en fase gas de metanol en un reactor de cuarzo de lecho fijo de flujo continuo. Los resultados de actividad mostraron que el catalizador Ni/MgAlO 5% presentó una conversión del 100% y una selectividad de CO del 71% a una temperatura de 400 °C. Su excelente actividad se ve altamente relacionada con el área superficial 121 m²/g, buena dispersión del metal en la superficie del soporte, tamaño de cristalito 16 nm, formación de óxidos metálicos y níquel metálico junto con la presencia de fases cristalinas de MgO, NiO y Ni-Mg-O a los 43°, 51° y 74° en 2 θ .

Palabras clave: Metanol, Níquel, Óxido Doble Laminar, Hidrógeno.

Abstract

MgAlO oxides were synthesized by co-precipitation method and were impregnated with nickel at 5, 10 and 20% by weight of metal. The solids were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Temperature Programmed Reduction in hydrogen (TPR-H₂), Scanning Electron Microscopy coupled to an EDS detector (SEM/EDS) and N₂ sorption at 77K. The catalytic behavior of the synthesized materials was evaluated in the gas phase decomposition of methanol in a continuous flow fixed-bed quartz reactor. The activity results showed for the Ni/MgAlO 5% catalyst a conversion of 100% and a CO selectivity of 71% at 400 °C. Its excellent activity is highly related to the surface area 121 m²/g, good dispersion of the metal on the surface of the support, crystallite size 16 nm, formation of metallic oxides and metallic nickel together with the presence of crystalline phases of MgO, NiO and Ni-Mg-O at 43°, 51° and 74° in 2 θ .

Keywords: Decomposition, Nickel, Layered Double Oxide, Hydrogen.

1. Introducción

El metanol (MeOH) es considerado una de las materias primas químicas más importantes y recientemente se ha aumentado el interés por estudiar su descomposición selectiva a H₂ y CO [1]. El uso de catalizadores de Níquel (Ni) soportados en óxidos laminares tipo hidrotalcita MgAl pueden ser una buena alternativa para la obtención de hidrógeno a partir de la descomposición de metanol, debido al bajo costo del níquel en comparación con otros metales nobles y su actividad relativamente alta hacia la ruptura de enlaces C-C y C-H en reacciones de hidro y deshidrogenación [2]. La actividad de los catalizadores de Ni dependerá del contenido de níquel, ya que la reacción de descomposición sobre un catalizador de metal soportado requiere esencialmente de la dispersión de las partículas metálicas en el soporte [3]. En el presente trabajo se plantea la síntesis de materiales de Ni soportados en óxidos laminares MgAlO empleados en reacciones de descomposición de metanol para la producción de hidrógeno.

2. Experimental

2.1 Síntesis de los catalizadores

El compuesto tipo hidrotalcita MgAl con relación molar de 3 fue sintetizado por el método de co-precipitación. Para realizar la síntesis, una mezcla de una solución acuosa de 0.021 mol de Mg(NO₃)₂·6H₂O (JT Backer) y 0.072 mol de Al(NO₃)₃·9H₂O (Merck) se puso en agitación a temperatura ambiente junto con 0.0976 mol de CO(NH₂)₂ (Sigma-Aldrich). La muestra se hidrolizó a 120°C durante 12 horas y posterior se disminuyó la temperatura y se ajustó el pH de la mezcla a 9.8 con una solución 2 M de NaOH/Na₂CO₃, la mezcla se añejo a 120°C durante 36 horas para asegurar la formación de las láminas. Finalmente, la suspensión se lavó varias veces con agua destilada y se secó a 100°C durante 12 horas. Los sólidos Ni/MgAlO se prepararon por impregnación húmeda con un porcentaje en peso de 5, 10 y 20 de níquel, empleando Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich) como precursor. Los materiales obtenidos fueron calcinados a 450°C y se redujeron en flujo de hidrógeno a 600°C. Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por Microscopia Electrónica de Barrido acoplada a un detector EDS (SEM/EDS) en un equipo JEOL JSM7800F; Difracción de Rayos X empleando un difractómetro PANalytical modelo XPERT-PRO con radiación de Co K α 1,78901 Å, y un detector pixel 1D. La intensidad de difracción como una función de 2 θ se midió en el rango de 10°-80°. Las

propiedades texturales BET fueron determinadas a partir de las isoterma de adsorción – desorción de N₂ a 77 K medidas en un equipo Quantachrome Autosorb-1MP y finalmente la Reducción con hidrógeno a Temperatura Programada (TPR-H₂) se evaluó en un equipo Multitareas In-situ Research Instruments modelo RIG 100.

2.2 Actividad catalítica

La reacción de la descomposición de metanol para la producción de hidrógeno empleando los materiales sintetizados se evaluó en un reactor de cuarzo de lecho fijo de flujo continuo. Se utilizaron 0.025 g de catalizador con 0.125 g de arena de cuarzo para evitar la formación de puntos calientes en el lecho catalítico. Antes de llevar a cabo la reacción el catalizador se sometió a una pre-reducción a 600°C durante una hora en un flujo de H₂/N₂ al 10% (60 mL/min). Después del tratamiento de activación del metal, el sistema se purgó con Ar (40 mL/min) y se redujo la temperatura a 100°C. El metanol (Sigma-Aldrich) fue alimentado por medio de una bomba de inyección (0.020 mL/min) y se vaporizo a 120°C. El gas de alimentación se mezcló con Ar (30 mL/min) para luego pasar al reactor de lecho fijo. Finalmente, el gas efluente se analizó en línea en dos cromatógrafos de gases (Agilent 7890B y Agilent 6850) equipado con detectores TCD, que emplea dos columnas cromatográficas Agilent. La columna HP-PLOT Q permitió identificar metanol (CH₃OH), formaldehído (HCOH) y agua, mientras la columna Carboxen 1000 facilitó separar H₂, CO y CO₂. El sistema en línea se calentó para evitar la condensación de los productos de reacción antes de ingresar al cromatógrafo. El análisis de actividad catalítica se evaluó a presión atmosférica en un rango de temperatura de 100-400°C con recolección de datos cada 50°C.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra una micrografía del catalizador Ni/MgAlO al 5% en peso de níquel obtenida por microscopia electrónica de barrido. En esta Figura se puede observar que la impregnación de níquel en el soporte no altera la estructura porosa de MgAlO [4]. Por medio del análisis de EDS que se muestra en la Tabla 1 se puede observar que el porcentaje experimental de níquel impregnado en el soporte es similar al teórico.

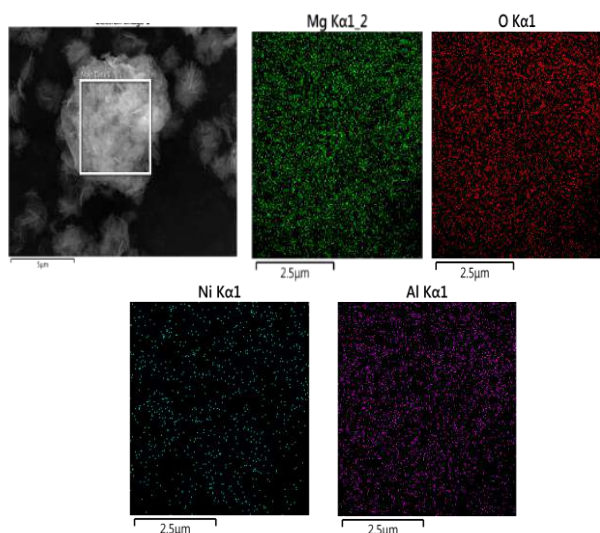


Figura 1. Micrografía SEM y mapeo elemental del catalizador Ni/MgAlO 5%.

Tabla 1. Análisis EDS y propiedades texturales de los catalizadores sinterizados.

| Catalizador | Ni Wt% | S _{BET} (m ² /g) | Tamaño de Poro (nm) |
|--------------|-----------|---|---------------------------|
| MgAlO | -- | 71 | 28.3 |
| Ni/MgAlO 5% | 3.3 | 121 | 19.6 |
| Ni/MgAlO 10% | 11 | 114 | 13.8 |
| Ni/MgAlO 20% | 21 | 82 | 21.3 |
| MgAl (HDL) | -- | 67 | 24.0 |

En la Tabla 1 también se evidencian los datos de porosidad y área superficial (S_{BET}) de los catalizadores de níquel soportados en el óxido doble laminar, así como del soporte MgAlO y el hidróxido MgAl, tomados desde las isotermas de adsorción-desorción de N₂. Los materiales Ni/MgAlO 5% y Ni/MgAlO 10% presentan áreas superficiales de 121 y 114 m²/g respectivamente, sugiriendo la formación de fases similares de óxido doble laminar en ambos casos [12], mientras que los sólidos MgAlO y Ni/MgAlO 20% presentan áreas superficiales menores. Sin embargo, el tamaño de poro medido para todos los materiales muestra la presencia de mesoporos en los catalizadores. Con el incremento del contenido de Ni en el catalizador se presenta la formación de clúster de NiO y por tanto genera un decrecimiento en el área superficial [13].

En la Figura 2 se pueden observar los patrones de difracción de rayos X de los materiales Ni/MgAlO, del soporte MgAlO y para efectos comparativos también se muestra el de la hidrotalcita MgAl (HT MgAl). El patrón de difracción de la HT MgAl presenta reflexiones características de la estructura tipo hidrotalcita con índices de Miller (003), (006),

(009), (015), (018) y (110) propias de una red hexagonal con una simetría de grupo espacial Romboédrica R-3m [6]. Teniendo en cuenta que el hidróxido doble laminar (HDL) sintetizado por el método de co-precipitación fue calcinado a 450°C, se podría afirmar que a esa temperatura se forma una estructura de óxido doble laminar que favorece que los sólidos sean amorfos y puedan proporcionar abundantes sitios activos, además de ayudar a mejorar el área superficial, volumen de poro y tamaño de poro en comparación al material sin calcinarse [5].

Las muestras calcinadas a 450°C presentan una descomposición a CO₂ y H₂O de los iones carbonato presentes en la región interlaminar generando de esta manera un colapso de la estructura que se puede evidenciar por la presencia de picos anchos y la pérdida de las reflexiones características de la hidrotalcita en los materiales Ni/MgAlO y el soporte MgAlO [7]. Teniendo en cuenta lo reportado por Miyata *et al.*, acerca de materiales MgAl-CO₃ a temperaturas de calcinación inferiores a 800°C; el Al³⁺ permanece dentro de la estructura de MgO formado, lo que resulta en un sólido de óxido de Mg-Al que posteriormente puede recuperar la estructura por rehidratación [8-9].

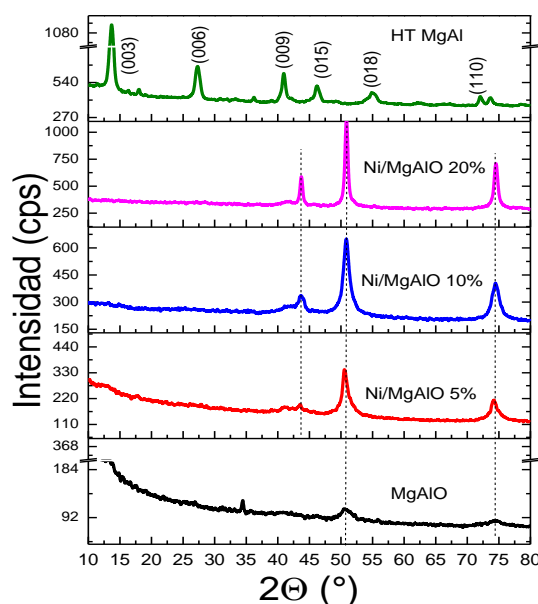


Figura 2. Patrones de Difracción de Rayos X de los sólidos Ni/MgAlO, MgAlO y HT MgAl

De igual manera, en la Figura 2 se muestran tres señales a 43°, 51° y 74° en 2θ las cuales son atribuidas al óxido de níquel NiO, níquel metálico Ni(200) y Ni(220) respectivamente [10]. A medida que existe un aumento en el contenido de níquel hay un incremento en la intensidad de todas estas señales. Sin embargo, según Li, *et al.*, se debe tener

en cuenta que a estos mismos ángulos se presentan fases cristalinas de MgO, NiO y Ni-Mg-O las cuales se solapan entre sí, indicando la formación de una solución sólida de Ni-Mg-O producto de la calcinación [10-11].

Para realizar una posible aproximación del tamaño de cristalito de NiO se tomó la ecuación de Scherrer. En la Tabla 2 se relaciona el valor de tamaño de cristalito medido a partir de la DRX, en esta tabla se evidencia que a medida que aumenta el contenido de níquel en el material puede existir una aglomeración de las partículas metálicas.

La dispersión de Ni en el catalizador Ni/MgAlO 5% confirma el aumento en la temperatura de reducción y por tanto una disminución en el tamaño de partícula del óxido.

Tabla 2. Reducibilidad y tamaño de partícula de los óxidos mixtos Ni/MgAlO.

| Catalizador | Tamaño de cristalito (nm) | H ₂ [*] exp (mol) X10 ⁻⁵ | H ₂ ⁺ Teo (mol) X10 ⁻⁵ | % redu ^Y |
|--------------|---------------------------|---|---|---------------------|
| Ni/MgAlO 5% | 16 | 2,31 | 1,70 | 136 |
| Ni/MgAlO 10% | 17 | 1,22 | 3,41 | 36 |
| Ni/MgAlO 20% | 24 | 0,80 | 6,82 | 12 |

* Consumo de hidrógeno experimental.

+ Consumo de hidrógeno teórico.

^Y Porcentaje de reducibilidad

Los perfiles de TPR-H₂ se muestran en la Figura 3, como se puede observar para los catalizadores de Ni/MgAlO al 5, 10 y 20% se evidencian tres picos de reducción; el pico entre 300-450°C, se puede atribuir a la reducción del NiO que interactúa débilmente con el MgAl₂O₄, el pico alrededor de los 450-600°C se atribuye al NiO que interactúa fuertemente con la superficie y el pico alrededor de 800°C corresponde a la espinela [14-15].

El exceso en el porcentaje de reducibilidad del catalizador Ni/MgAlO 5% (Tabla 2), puede deberse a que en esta zona alrededor de los 350°C también ocurre la descomposición de aniones carbonato en CO₂, pero la salida de este producto se dificulta debido al colapso de la estructura tipo hidrotalcita haciendo que el dióxido de carbono reaccione con los óxidos metálicos presentes formando carbonatos transicionales que se descomponen a temperaturas superiores [16].

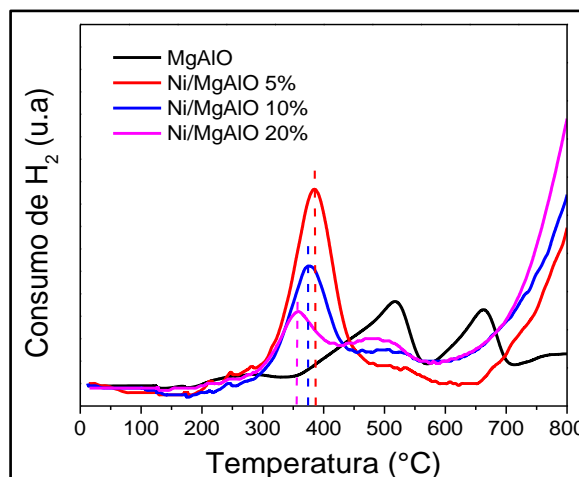


Figura 3. Perfiles de TPR-H₂ de los catalizadores MgAlO y Ni/MgAlO.

En la Figura 3, se observa un corrimiento a una temperatura un poco más alta en el catalizador Ni/MgAl 5% en comparación a los sólidos con 10 y 20% en peso de níquel. Un aumento en el contenido de níquel incrementa de igual manera el tamaño de partícula del óxido metálico y por lo tanto la temperatura de reducción disminuye con el aumento del contenido del metal [17].

Picos por debajo de los 700°C pueden ser atribuidos a la reducción de las partículas de NiO. Una disminución en el consumo de hidrógeno (Tabla 2) en los catalizadores de Ni/MgAlO al 10% y 20% podría atribuirse a un aumento en el tamaño de cristalito y por tanto a una reducción incompleta de las partículas de NiO [18].

En conclusión, la reducibilidad de los materiales va a depender del grado de agregación de las partículas metálicas de NiO en el soporte sobre el óxido laminar, una alta dispersión de óxido de níquel en MgAlO dará como resultado una interacción más fuerte entre si y por tanto una temperatura de reducción más alta [17].

3.1 Descomposición de metanol

Los resultados de actividad de descomposición de metanol empleando los catalizadores con diferente carga níquel (Figura 4) mostraron que el sólido con el 5% en peso de níquel presentó la mejor actividad catalítica alcanzando un 100% de conversión a 400°C, incluso a una temperatura de 300°C la conversión llega al 50% en comparación a los sólidos al 10 y 20% de níquel que alcanzan una conversión del 30 y 10% respectivamente.

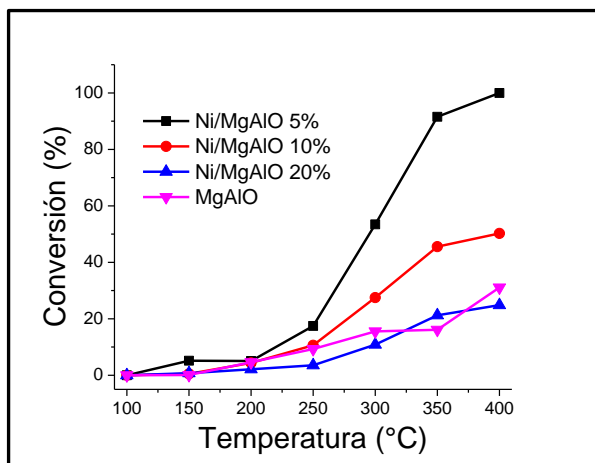


Figura 4. Evaluación de la actividad catalítica por sitio activo en la descomposición de metanol.

Como se puede observar en la Figura 4, los materiales de Ni/MgAlO al 5 y 10% son más eficientes que el soporte, lo que da una idea del favorecimiento de la presencia del metal en el catalizador.

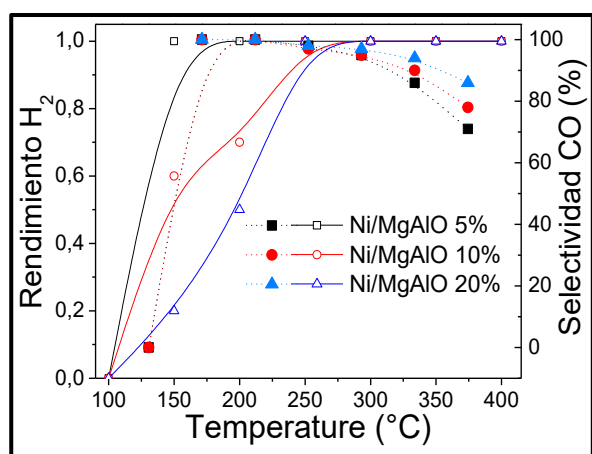


Figura 5. Desempeño catalítico de los materiales Ni/MgAlO, rendimiento (línea sólida) y selectividad CO (línea punteada).

En la Figura 5, se puede observar que en general empleando este tipo de catalizadores en la reacción de descomposición de metanol para la producción de hidrógeno se obtiene el mayor rendimiento a temperaturas de reacción mayores a 200°C, a excepción del sólido Ni/MgAlO 5% el cual alcanza su mayor rendimiento a los 150°C. Ahora, en cuanto al porcentaje de selectividad de CO, se observa que a temperaturas por debajo de los 200°C se alcanza un % de selectividad de CO del 100%, el cual disminuye a medida que aumenta la temperatura de reacción indicando así un comportamiento inversamente proporcional a la temperatura. A 400°C los sólidos Ni/MgAlO al 5, 10 y 20% alcanzaron un 71, 78 y 86% de

selectividad de CO respectivamente.

4. Conclusiones

Los catalizadores Ni/MgAlO y MgAlO sintetizados por el método de co-precipitación empleados en reacciones de descomposición de metanol mostraron por medio de la caracterización de TPR-H₂ que un aumento en el tamaño de partícula puede ocasionar una disminución en el consumo de hidrogeno debido a la reducción incompleta de las partículas de óxido de níquel. Los análisis de EDS de igual manera determinaron que la relación entre el valor experimental y el teórico del porcentaje en peso de níquel impregnado en los materiales se encuentra dentro del rango del error experimental. Además, por medio del mapeo elemental se pudo determinar la alta dispersión de las partículas metálicas. El área superficial medida a partir de las isothermas de adsorción – desorción mostraron que la mejor S_{BET} fue para el catalizador Ni/MgAlO 5% con un valor de 121 m²/g. En cuanto a la actividad catalítica se pudo demostrar que este último material mencionado presenta un 100% de conversión, un rendimiento máximo a H₂ y un 71% de selectividad de CO a 400°C.

5. Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero a COLCIENCIAS acuerdo N° 047 del proyecto titulado “Desarrollo de catalizadores multifuncionales para procesos de una sola etapa”, y a la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Así como al grupo de catálisis del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su apoyo en el desarrollo de este trabajo.

6. Referencias

- [1] Y. Usami, K. Kagawa, M. Kawazoe, Y. Matsumura, H. Sakurai, M. Haruta, *Applied Catalysis A: General*, 171 (1998) 123.
- [2] H. Huang, S. Yu, C. Chuang, C. Wang. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 20712-20721.
- [3] Y. Matsumura, K. Tanaka, N. Tode, T. Yazawa, M. Haruta, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 152 (2000) 157.
- [4] R. Sturgeon, H. O'Brien, Ciesielski, R. Katahira, S. Kruger, C. Chmely, J. Hamlin, K. Lawrence, B. Hunsinger, D. Foust, M. Baldwin, J. Bidy and T. Beckham, *Green Chemistry*, 16 (2014) 824.

- [5] Y. Zou, X. Wang, Z. Chen, W. Yao, Y. Ai, Y. Liu, T. Hayat, A. Alsaedi, N. Alharbi, X. Wang, *Environmental Pollution*, 219 (2106) 107.
- [6] C. Peng, Z. Hong, W. Chong, M. Hongwen, H. Jianchao, P. Yubing, L. Peng, *Journal of Hazardous Materials*, 213 (2012) 100.
- [7] L. Liang, H. Jing, W. Min, D.G Evans, D. Xue, *Journal of Hazardous Materials*, 133 (2006) 119.
- [8] L. Gaini, M. Lakraimi, E. Sebbar, A. Meghea, M. Bakasse, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 627.
- [9] S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 28 (1980) 50.
- [10] M. Li, X. Wang, S. Li, S. Wang, X. Ma, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 6699-6708.
- [11] L. Rajib, P. Sengupta, K. Gopal, D. Dutta, *Applied Clay Science*, 13 (1998) 21.
- [12] M. Paul, N. Pal, J. Mondal, M. Sasidharan, A. Bhaumik, *Chemical Engineering Science*, 71 (2012) 564
- [13] M. Luo, J. Ma, J. Lu, Y. Song, Y. Wang, *Journal of Catalysis*, 246 (2007) 52.
- [14] G. Nuernberg, E. Foletto, C. Campos, H. Fajardo, N. Carreño, L. Probst, *Journal of Power Sources*, 208 (2012) 409-414.
- [15] D. Park, Z. Li, H. Devianto, H. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 5673-5680.
- [16] I. Ríos-León, C. Solano-Polo, J. Rodríguez-Ruiz, E. Espinosa-Fuentes, E. Meza-Fuentes, *DYNA*, 84 (2017) 9-16.
- [17] J. Guo, H. Lou, H. Zhap, D. Chai, X. Zheng, *Applied Catalysis A: General*, 273 (2204) 75.
- [18] J-T. Feng, Y-J. Lin, D. Evans, X. Duan, D-Q. Li, *Journal of Catalysis*, 266 (2009) 351

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE LIPASES COMERCIAIS LÍQUIDAS E IMOBILIZADAS EM $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ NA SÍNTESE DE OLEATO DE ETILA

Kelly C. N. R. Pedro^a, Cristiane A. Henriques^a, Marta A. P. Langone^{a,b*}

^a Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, Brasil.

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ), Rio de Janeiro, Brasil.

*E-mail: marta.langone@gmail.com

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização das lipases comerciais líquidas CALB, Palatase 20000L e Lipolase 100L (*Novozymes Latin America Ltda*) em sua forma livre e imobilizada em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ comerciais (Siral 20 e Siral 40) na síntese do oleato de etila. Os efeitos da temperatura, da concentração enzimática e da reutilização da preparação enzimática imobilizada na conversão de ácido oleico foram investigados. As maiores conversões alcançadas após 30 min na síntese do oleato de etila foram observadas a 30°C para a Palatase 20000L e Lipolase 100L, nas suas formas livre e imobilizada. Já para a CALB imobilizada em Siral 40, conversão de 61,7% foi obtida a 60°C, enquanto que para a enzima livre, a maior conversão (39,5%) foi observada a 40°C. Todas as preparações enzimáticas imobilizadas puderam ser reutilizadas, mantendo cerca de 30% da conversão inicial após três bateladas.

Palavras chave: lipases, imobilização, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, esterificação.

Abstract

The aim of this work was to evaluate the use of liquid commercial lipases CALB, Palatase 20000L and Lipolase 100L (*Novozymes Latin America Ltda*) in their free and immobilized form in commercial $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Siral 20 e Siral 40) in the synthesis of ethyl oleate. The effects of temperature, enzyme content and the reuse of the immobilized enzyme preparation on the conversion of oleic acid were investigated. The highest conversions achieved after 30 min in the synthesis of ethyl oleate were observed at 30°C for Palatase 20000L and Lipolase 100L in their free and immobilized forms. For the CALB immobilized in Siral 40, conversion of 61.7% was obtained at 60°C, whereas for the free enzyme, the highest conversion (39.5%) was observed at 40°C. All immobilized enzyme preparations could be reused, maintaining about 30% of the initial conversion after three batches.

Keywords: lipases, immobilization, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, esterification.

1. Introdução

O processo convencional de produção de biodiesel consiste na transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de catalisadores homogêneos alcalinos. Uma desvantagem deste processo é a necessidade de utilização de matéria-prima com baixo teor de ácidos graxos livres, o que aumenta o custo do processo. Existem várias formas de remoção dos ácidos graxos livres, dentre elas, a utilização de lipases, que são enzimas capazes de catalisar simultaneamente reações de esterificação dos ácidos graxos livres presentes nos óleos e gorduras não refinados e também a transesterificação dos triacilgliceróis com álcool [1]. Contudo, seu custo elevado limita sua aplicação.

A imobilização de lipases em suportes insolúveis permite seu reuso e/ou o desenvolvimento de processos em sistema contínuo, diminuindo desta forma, o custo do bioprocessamento. No processo de imobilização por adsorção, a enzima é adsorvida sobre um suporte sólido através de interações fracas, tais como ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e forças de van der Waals [2]. Esse método apresenta como principais vantagens a fácil operação e o custo relativamente baixo dos suportes e do processo de imobilização [3]. O método de adsorção é o mais utilizado no setor industrial, que emprega lipases imobilizadas em suportes hidrofóbicos [4,5]. Sílica-aluminas, tais como as da série Siral, possuem elevado potencial de aplicação como suportes para imobilização de enzimas devido à área superficial, à estabilidade térmica e mecânica elevadas. Além disso, a superfície desse material pode ser facilmente funcionalizada.

As lipases comerciais mais estudadas para síntese de biodiesel são Novozym 435, Lipozyme TL IM e Lipozyme RM IM (Novozymes). Considerando o elevado custo dessas preparações enzimáticas, o objetivo deste trabalho foi avaliar o emprego das correspondentes lipases comerciais líquidas CALB, Lipolase 100L e Palatase 20000L (Novozymes Latin America Ltda) imobilizadas em SiO₂-Al₂O₃ comerciais (Siral 20 e Siral 40) na síntese de oleato de etila. A reação de esterificação do ácido oleico com etanol foi escolhida, pois o ácido oleico é um dos ácidos graxos predominantes nos óleos vegetais empregados para síntese de biodiesel (óleo de soja, óleo de palma, etc) e é líquido a temperatura ambiente, o que permite a utilização de baixas

temperaturas de reação. O emprego do etanol na síntese de biodiesel torna o combustível obtido totalmente renovável, visto que esse álcool é obtido no Brasil majoritariamente pela fermentação da cana-de-açúcar [6,7].

2. Experimental

Lipases comerciais

As lipases comerciais líquidas utilizadas foram a CALB (lipase B de *Candida antarctica*), Palatase 20000L (lipase de *Rhizomucor miehei*) e Lipolase 100L (lipase de *Thermomyces lanuginosus*), da Novozymes Latin America Ltda (Araucária, Brasil).

Suportes

Os suportes empregados foram as sílica-aluminas Siral 20 e 40 (razão Al₂O₃:SiO₂ de 80:20 e 60:40, respectivamente) fornecidas pela SASOL (Alemanha).

Imobilização das lipases comerciais

As preparações enzimáticas CALB e Lipolase 100L foram imobilizadas em Siral 40, já para a lipase Palatase 20000L o suporte empregado foi a Siral 20. A imobilização foi realizada a partir da mistura de 10 mL de solução enzimática (diluída de 1:10 em tampão fosfato de sódio 5 mM pH 7,0) com 1 g de suporte, a temperatura ambiente (25±1°C).

Determinação da concentração de proteínas

A concentração de proteínas presente nas preparações enzimáticas comerciais foi determinada a partir da metodologia desenvolvida por Bradford [8].

Eficiência de imobilização

A eficiência de imobilização foi calculada a partir da diminuição da concentração de proteínas (Equação 1) na solução enzimática.

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

C₀ = concentração de proteínas da solução enzimática oferecida ao suporte (mg/mL);

C_f = concentração de proteínas do sobrenadante ao final do processo de imobilização (mg/mL).

Caracterização textural dos suportes de imobilização

As características texturais dos suportes foram determinadas por fisissorção de N₂ a -196°C (ASAP 2020 – Micromeritics), tendo sido obtidos a área específica, o volume de microporos e o volume de mesoporos.

Testes cinéticos

As reações de esterificação do ácido oleico com o etanol foram conduzidas em reator batelada fechado de capacidade de 15 mL, provido de agitação magnética e condensador. O acompanhamento da reação foi feito pela retirada de amostras, de 50 µL, em duplicata, do meio reacional, que foram analisadas por volumetria de neutralização. Os efeitos da temperatura, da concentração enzimática e do reuso do biocatalisador imobilizado na conversão da reação foram investigados e o procedimento utilizado está descrito nos itens a seguir:

- Efeito da Temperatura

A reação de esterificação entre o ácido oleico e o etanol foi estudada nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 75°C, utilizando razão molar ácido oleico/etanol 1:1, 10% v/v das lipases comerciais líquidas e 20% m/m das lipases comerciais imobilizadas.

- Efeito da Concentração Enzimática

O efeito do teor enzimático das lipases comerciais em sua forma livre e imobilizada foi investigado utilizando razão estequiométrica dos reagentes, a 30°C. Para as lipases em sua forma líquida os teores empregados foram de 5, 10, 20, 30 e 40% (v/v), já para as lipases em sua forma imobilizada as concentrações enzimáticas testadas foram de 3, 10 e 20% (m/m).

- Reutilização do Biocatalisador

A reutilização do biocatalisador imobilizado foi avaliada durante 3 bateladas, utilizando razão estequiométrica dos reagentes, a 30°C, empregando 20% (m/m) das preparações enzimáticas comerciais imobilizadas. Após cada batelada, o biocatalisador foi lavado com 5 mL de etanol, filtrado a vácuo por no mínimo 30 min, e mantido em dessecador na geladeira até a próxima reação.

Determinação da conversão nas reações de esterificação

O progresso das reações de esterificação foi acompanhado a partir da quantificação de ácidos graxos livres presentes no meio reacional por volumetria de neutralização. Alíquotas de 50 µL do meio reacional, retiradas em duplicata, foram dissolvidas em 35 mL da mistura acetona/etanol e tituladas com solução de NaOH 0,02 mol L⁻¹, empregando titulador automático Mettler modelo T50.

3. Resultados e discussão

A imobilização das preparações enzimáticas

líquidas CALB, Lipolase 100L e Palatase 20000L foi testada anteriormente pelo grupo em vários suportes (zeólitas HZSM-5, com razões molares SiO₂:Al₂O₃ (SAR) de 25 e 280, peneira molecular mesoporosa MCM-41 e as sílica-aluminas Siral 10, 20 e 40, com razão Al₂O₃:SiO₂ de 90:10, 80:20 e 60:40, respectivamente). De acordo com os resultados obtidos, as maiores eficiências de imobilização (Tabela 1) foram obtidas para o Siral 40, para as lipases CALB e Lipolase 100L, e Siral 20, para a preparação enzimática Palatase 20000L [9].

Tabela 1. Eficiências de imobilização após 2 h.

| Lipase | Suporte | Eficiência de imobilização (%) |
|-----------------|----------|--------------------------------|
| CALB | Siral 40 | 91,4 |
| Lipolase 100L | Siral 40 | 99,9 |
| Palatase 20000L | Siral 20 | 97,6 |

Assim, pode-se verificar que eficiências de imobilização superiores a 90% foram obtidas no sistema empregado.

As características texturais dos suportes Siral 20 e 40 determinadas por fisissorção de N₂ a -196°C (ASAP 2020 – Micromeritics) são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Caracterização textural dos suportes Siral 20 e Siral 40.

| Suporte | Área específica (m ² /g) | Vol. microporo (cm ³ /g) | Vol. mesoporo (cm ³ /g) |
|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Siral 20 | 338 | 0,01 | 0,712 |
| Siral 40 | 451 | - | 0,845 |

Os suportes Siral 20 e Siral 40 possuem áreas específicas superiores a 300 m²/g, além de volume de mesoporos elevado e virtual ausência de microporos. O volume de mesoporos elevado possibilita a imobilização de quantidades significativas de enzima [10].

Testes Cinéticos

As lipases imobilizadas obtidas foram, então, testadas na reação modelo de síntese de oleato de etila, investigando-se os efeitos da temperatura, da concentração de enzima e do reuso do biocatalisador na conversão do ácido oleico. Também foram realizados experimentos com as respectivas enzimas livres para melhor comparação dos resultados.

- Efeito da temperatura

O efeito da temperatura foi estudado nas reações do ácido oleico com etanol, utilizando razão estequiométrica dos reagentes (molar ácido oleico/etanol 1:1), 10% v/v para as lipases comerciais líquidas e 20% m/m para as lipases comerciais imobilizadas. Os resultados estão apresentados na Figura 1.

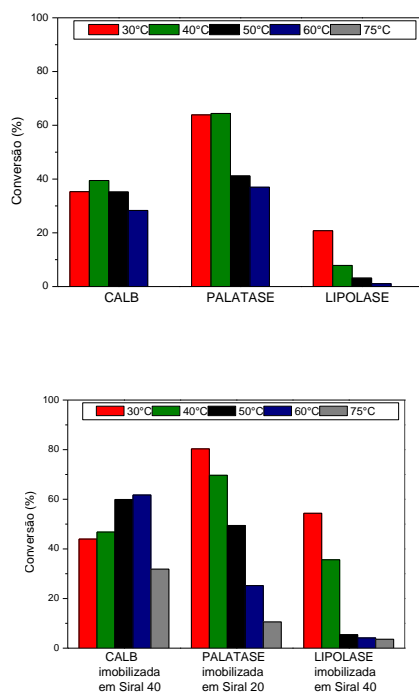


Figura 1. Efeito da temperatura na reação de esterificação do ácido oleico e etanol empregando razão estequiométrica dos reagentes, após 30 min de reação.

Observa-se que, nas reações empregando as lipases comerciais líquidas CALB e Palatase 20000L, a temperatura que proporcionou a obtenção da maior conversão foi a de 40°C. Já para a Lipolase 100L a temperatura ótima para a condução da reação de esterificação foi a de 30°C.

Sabe-se que o processo de imobilização em suportes sólidos aumenta, entre outras características, a estabilidade térmica da enzima devido à maior rigidez estrutural da mesma obtida através de várias ligações formadas com o suporte [11]. Nas reações empregando as lipases comerciais em sua forma imobilizada foi possível observar esse comportamento para a preparação enzimática CALB imobilizada em Siral 40. A imobilização desta lipase resultou em um produto mais estável termicamente, a temperatura ótima passou de 40°C (temperatura ótima da preparação enzimática em sua forma livre) para 60°C. Hong-Zhi Ma e colaboradores [12] também observaram

que a lipase CALB imobilizada em sílica modificada com epóxi exibiu maior atividade que a CALB em sua forma livre, na faixa de 0-60°C.

No entanto, para Lipolase 100L imobilizada em Siral 40 e para a Palatase 20000L imobilizada em Siral 20, a temperatura ótima continuou sendo 30°C.

- Efeito da concentração enzimática

O efeito do teor enzimático foi investigado na reação de esterificação entre o ácido oleico e o etanol empregando razão estequiométrica dos reagentes, a 30°C. Os resultados estão ilustrados na Figura 2.

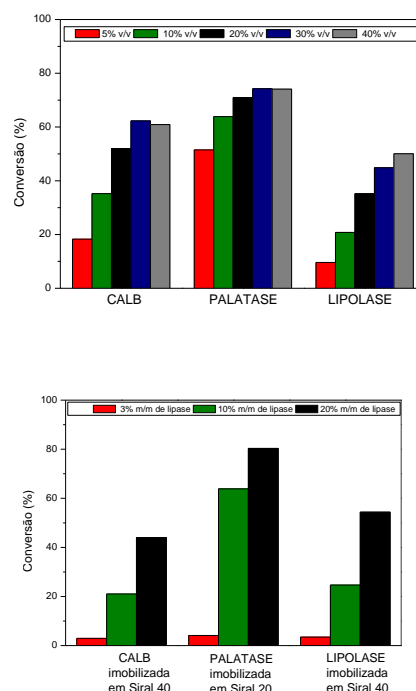


Figura 2. Efeito da concentração enzimática na reação de esterificação do ácido oleico e etanol empregando razão estequiométrica dos reagentes, após 30 min de reação, a 30°C.

Analisando os resultados obtidos empregando as preparações enzimáticas líquidas, o aumento do teor de enzima de 5% v/v para 30% v/v acarretou em um aumento significativo na conversão, independente da lipase empregada na reação. Contudo, observou-se que o incremento no teor enzimático para 40% v/v não proporcionou um aumento na conversão para as lipases CALB e Palatase 20000L. Visto que, a formulação enzimática utilizada é preparada em meio aquoso, o uso de maior concentração de biocatalisador significa um aumento na quantidade de água no sistema reacional, que é um subproduto da reação. Além disso, deve-se considerar a possibilidade de saturação do sistema, uma vez que com mais

enzima no meio reacional, pode ocorrer à saturação da área interfacial e limitar a disponibilidade de substrato para a reação [13].

Foi possível observar que o desempenho das lipases imobilizadas foi ligeiramente superior ao da preparação enzimática em sua forma livre para as preparações Palatase 20000L e Lipolase 100L.

Reutilização do Biocatalisador

A vantagem do emprego das preparações imobilizadas é que estas podem ser reutilizadas e empregadas em processos em sistema contínuo.

Desta forma, a reutilização do biocatalisador imobilizado foi avaliada durante três bateladas. Os resultados são apresentados na Figura 3.

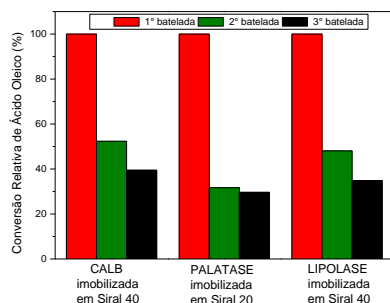


Figura 3. Avaliação da reutilização do biocatalisador na conversão de ácido oleico na reação de esterificação com etanol, empregando razão molar etanol/ácido oleico = 1, 20% m/m das lipases imobilizadas, após 30 min, a 30°C.

Todas as preparações enzimáticas puderam ser reutilizadas, mantendo conversões de ácido oleico em torno de 40%. A queda na conversão observada após a 1ª batelada pode estar associada à dessorção da enzima do suporte ou também ao efeito do solvente de lavagem do biocatalisador antes do reuso.

A escolha do solvente de lavagem deve considerar alguns aspectos, como a capacidade de remoção dos reagentes e produtos adsorvidos sobre o suporte do biocatalisador e de desnaturação da enzima [14].

4. Conclusões

As lipases CALB, Lipolase 100L e Palatase 20000L foram imobilizadas por adsorção em Siral 40 e 20, respectivamente, com elevada eficiência e puderam ser reutilizadas mantendo cerca de 40% da conversão inicial da reação. A enzima Palatase imobilizada em Siral 20 possibilitou a

obtenção de conversão do ácido oleico em torno de 80%, a 30°C. Esses resultados indicam a possibilidade de aplicação dessas lipases para remoção de ácidos graxos livres em óleos vegetais.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo suporte financeiro.

6. Referências

- [1] A. Robles-Medina, P. A. Gonzalez-Moreno, L. Estebanercdan, E. Molina-Grima, *Biotechnology Advances*, 27 (2009) 398.
- [2] P. Villeneuve, J. M. Muderhwa, J. Graille, M. J. Haas, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 9 (2000) 113.
- [3] D. H. Zhang, L. X. Yumen, Y. L. Xie, W. Lie, B. Li, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 89 (2012) 73.
- [4] U. E. Bornscheuer, C. Bessler, R. Srinivas, S. Hari Krishna, *Trends in Biotechnology*, 20 (2002) 433.
- [5] N. B. Carvalho, A. S. Lima, C. M. F. Soares, *Química Nova*, 38 (2015) 399.
- [6] O. S. Stamenković; A. V. Velicković; V. B. Veljković, *Fuel*, 90 (2011) 3141.
- [7] G. Dors, *Etanolise enzimática do óleo de palma visando à produção de biodiesel em sistema contínuo*, Florianópolis, 2011.
- [8] M. M. Bradford, *Analytical Biochemistry*, 72 (1976) 248.
- [9] K. C. N. R. Pedro, R. S. Da Silva, E. P. Cipolatti, C. A. Henriques, M. A. P. Langone, Congresso Brasileiro de Catálise, Ouro Preto, Brasil, 2017,6.
- [10] E. P. S. Bon, M. A. Ferrara, M. L. Corvo, in *Enzimas em biotecnologia: produção, aplicações e mercado in Imobilização de Enzimas sua Estabilização*, H. F. Castro, G. M. Zanin, F. F. Sá-Pereira (Eds), Rio de Janeiro, Interciência, 2008, cap. 6.
- [11] E. C. G. Aguiéiras; E. D. Cavalcanti-Oliveira; D. M. G. Freire, *Fuel*, 159 (2015) 52.
- [12] Hong-Zhi Ma, Xiao-Wei Yu, C. Song, Qing-Ian Xue, Bo Jiang, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 127 (2016) 76.
- [13] K. B. Ramachandram, S. Al-Zuhair, C. S. Fong, C. W. Gak, *Biochemical Engineering Journal*, 32 (2006) 19.
- [14] E. C. G. Aguiéiras, D. S. Ribeiro, P. P. Couteiro, C. M. B. Bastos, D. S. de Queiroz, J. M. Parreira, M. A. P. Langone, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 179 (2016) 485.

SÍNTESIS DE γ - LACTONAS MEDIANTE CICLACIÓN [3+2] OXIDATIVA DE ALQUENOS CATALIZADA POR Cu - MnO_x: ASPECTOS MECANÍSTICOS

Ferran Sabaté, Javier Navas, María J. Sabater*, Avelino Corma

Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. Los Naranjos s/n, 46022, València, España

**E-mail: mjsabate@itq.upv.es*

Resumen

En este trabajo se ha estudiado el mecanismo de la ciclación [3+2] oxidativa a partir de alquenos y anhídridos de ácido para formar γ - lactonas, empleando oxígeno como agente oxidante y en presencia de catalizadores heterogéneos de Mn-Cu. El proceso de ciclación tiene lugar a través de dos mecanismos de reacción que coexisten simultáneamente y que conllevan la formación de diferentes intermedios de reacción. Se ha observado un efecto sinérgico entre las especies de cobre (CuO_x) dispersadas y el manganeso de la superficie (MnO₂), de manera que la presencia de Cu²⁺ modifica el entorno electrónico de los cationes manganeso (mayoritariamente Mn³⁺, Mn⁴⁺) de forma que tanto las propiedades redox del sistema como el movimiento de los átomos de oxígeno estarán favorecidos en el catalizador. Ambos fenómenos incrementan la actividad catalítica de los materiales sintetizados, los cuales pueden ser reutilizados con sólo una ligera pérdida de actividad.

Palabras clave: ciclación [3+2] oxidativa, lactona, óxido, manganeso, cobre

Abstract

In this work the mechanism of the oxidative [3+2] cycloaddition of alkenes with anhydrides using oxygen as oxidant to synthesize γ - lactones has been studied using manganese – copper catalysts. The cyclation process takes place through two coexisting reaction mechanisms where various intermediates have been identified. A clear synergistic effect between copper (CuO_x) and manganese atoms of the surface (MnO₂) has been observed. It seems that copper(II) modifies the environment on the surface of the catalyst inducing a more releasable lattice oxygen, thus enhancing the redox properties of the manganese ions (predominantly Mn³⁺ and Mn⁴⁺ in the structure). Both facts increase the catalytic activity and properties of the materials synthesized. Besides, the catalyst can be reused with a slightly loss of activity.

Keywords: [3+2] oxidative cycloaddition, lactone, oxide, manganese, copper

1. Introducción

Las γ -lactonas son unidades estructurales muy importantes en Química Orgánica para la síntesis de fármacos y productos biológicamente activos, con aplicaciones por ejemplo, como antibióticos o inhibidores del HIV – 1 [1,2].

La mayoría de γ -lactonas se obtienen a partir de sustratos orgánicos lineales como ácidos carboxílicos, cetoésteres, nitrilos... cuyas rutas sintéticas constan de varias etapas [3], por lo que resulta recomendable el diseño de otras rutas sintéticas más simples. Una posible alternativa es la ciclación intermolecular oxidativa [3+2] entre alquenos y anhídridos, largamente utilizada en el ámbito de la catálisis homogénea [4]. Entre los elementos utilizados como catalizadores para llevar a cabo este tipo de reacciones se encuentran el manganeso y el cobre aunque su empleo en ambos casos presenta ciertas limitaciones. En el caso del cobre [5], el principal problema es la imposibilidad de recuperarlo al final de la reacción. En el caso del manganeso [6], también existen problemas de reusabilidad, siendo además necesario emplear altas cantidades de metal para conseguir conversiones completas.

En este trabajo [7], se emplearán distintos tipos de catalizadores basados fundamentalmente en óxidos de manganeso, los cuales serán caracterizados con objeto de mejorar sus propiedades físico-químicas y aumentar la conversión y selectividad del proceso.

A continuación el dopaje de estos materiales con Cu, permitirá comprobar el efecto que esto tiene en la reacción de lactonización así como en las propiedades redox del material.

Así pues, en este trabajo se mostrará el diseño, la preparación y la caracterización de un sistema heterogéneo dual Mn-Cu que emplea aire como agente oxidante para ser aplicado en la reacción de carboesterificación de estireno para la obtención de γ -butirolactona como reacción modelo. Paralelamente se llevará a cabo un estudio mecanístico que permitirá entender no sólo cómo se desarrolla la reacción, sino optimizar el catalizador con el fin de obtener mayores actividades y selectividades catalíticas.

2. Experimental

La preparación de catalizadores microporosos y laminares de Mn (OMS2, Na-OL) se ha realizado siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía [8,9], al igual que los catalizadores dopados con Cu [10].

La síntesis de Mn_2O_3 se llevó a cabo disolviendo 0,025 moles de nitrato de manganeso hidratado en 50 mL de agua MilliQ. A continuación se ajustó el pH a 8 mediante una disolución 0,5 M de Na_2CO_3 , formándose un precipitado. La mezcla resultante se envejeció por tratamiento a 298 K durante 1 hora. El precipitado resultante fue filtrado, lavado varias veces con agua destilada y secado a 120°C durante toda la noche. El sólido obtenido fue calcinado en aire a 600°C (rampa de calcinación = 5°C/min) durante 4 horas.

Los catalizadores fueron caracterizados por espectroscopia de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP – AES), difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de transmisión (TEM), medidas de área superficial, espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Para completar el análisis en algunos casos se ha empleado TPR – H_2 y TPD.

Para llevar a cabo la reacción catalítica (Figura 1) se añadieron 0,25 mmoles de estireno, 0,05 mmoles de bromuro de litio (LiBr), 0,25 mmoles de acetato de sodio (NaOAc), el catalizador (15 mg, 30 mg) y 1 mL de Ac_2O en un reactor de vidrio provisto de agitación magnética y utilizando *n* – dodecano como patrón externo. La reacción se llevó a cabo a 120°C y a presión atmosférica de aire. La reacción se siguió a intervalos regulares de tiempo por cromatografía de gases (CG) empleando una columna capilar HP – 5 (5% fenilmetilsiloxano, 30 m x 320 μ m x 0,25 μ m). Los productos fueron identificados mediante espectrometría de masas acoplado al CG (CG-EM).

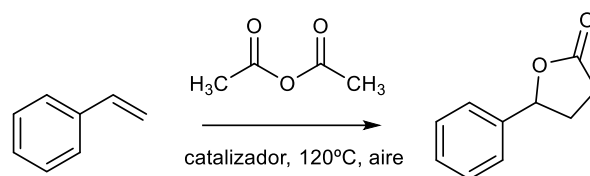


Figura 1. Esquema de la reacción de lactonización de estireno con anhídrido acético.

Para llevar a cabo el reuso, el catalizador se separó por filtración y se lavó con 2-propanol (6x2 mL). Luego, el sólido se secó durante 5 horas a vacío, calcinándose posteriormente a 400°C durante tres horas y media en presencia de aire.

3. Resultados y discusión

Para llevar a cabo este trabajo se han utilizado distintos tipos de óxidos de manganeso, con diferentes estados de oxidación, morfología así como grado de cristalinidad, escogiendo la reacción entre estireno y anhídrido acético como

reacción modelo (Tabla 1).

Los resultados catalíticos incluidos en la Tabla 1 muestran que éstos fueron muy similares tanto en presencia de aire como en atmosfera inerte (entradas 1 y 5, Tabla 1), lo cual demuestra la ausencia de un proceso de regeneración efectivo en presencia de O₂ por parte del sólido (OMS2) ya que la mayor parte del oxígeno requerido para el proceso es proporcionado por el catalizador. Aún así no se alcanzaron conversiones completas ni se obtuvieron rendimientos altos del producto. Otros tipos de materiales dieron resultados inferiores tanto de actividad como de selectividad hacia la lactona (entradas 2 y 3, Tabla 1).

Tabla 1. Resultados de la carboesterificación del estireno con Ac₂O usando distintos tipos de catalizadores de óxido de manganeso y/o dopados con cobre.

| Nº a | Catalizador | C (%) ^b | S (%) ^c | BM (%) ^d |
|----------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| 1 | OMS2 | 71 | 20 | 44 |
| 2 | OL -Na | 33 | 44 | 81 |
| 3 | Mn ₂ O ₃ | 45 | 42 | 74 |
| 4 ^e | OMS2 | 90 | 35 | 44 |
| 5 ^f | OMS2 | 50 | 34 | 69 |
| 6 | Cu(1,66%)/OMS | 65 | 49 | 79 |
| 7 ^e | Cu(1,66%)/OMS | 80 | 100 | 100 |

^acondiciones de reacción: estireno (0,25mmoles), LiBr(0,05mmoles), NaOAc(0,25mmoles), catalizador (0,6eq), Ac₂O(1mL), *n* – dodecano (patrón externo). ^b Conversión(%) obtenida por GC en función del estireno convertido. ^c Selectividad obtenida por GC en función del estireno convertido. ^d Balance de masas (%). ^ecatalizador (1,2 eq Mn).

Así pues, con objeto de hacer la reacción catalítica se incorporó cobre para reducir, consecuentemente, la cantidad total de manganeso, observándose una ligera mejoría de los valores de selectividad y conversión, así como el balance de masas (entrada 6, Tabla 1). Curiosamente, en condiciones no catalíticas (entrada 7, Tabla 1) se obtuvieron los mejores resultados, confirmando así la importancia del sistema Mn-Cu presente en la reacción.

El análisis de estos materiales mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM) mostró una distribución heterogénea de las partículas de CuO_x sobre del soporte, explicando

así los pobres resultados catalíticos, aunque los resultados DRX mostraron que no había habido cambios en la cristalinidad del soporte.

Por otra parte, ensayos de filtración en caliente, mostraron la ausencia de lixiviado activo (Figura 2).

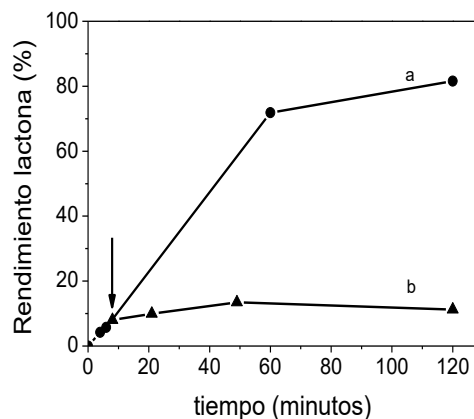


Figura 2. (a) Evolución del rendimiento de la lactona con el tiempo con el catalizador (1,66%)Cu/OMS2 y (b) cuando el catalizador es separado por filtración en caliente. La flecha señala el momento en que el catalizador es retirado de la mezcla de reacción.

Por otra parte, es necesario indicar que los bajos valores de balance de masas obtenidos se deben a la imposibilidad de cuantificar por CGel producto de polimerización del estireno. De hecho, la formación de poliestireno está muy favorecida térmicamente a altas temperaturas, además de ser un proceso que tiene lugar espontáneamente de acuerdo con los potenciales redox de las especies estireno – Ac₂O [12]. De hecho, se han podido detectar por CG-EM a altos tiempos de retención especies de un elevado peso molecular con patrones *m/z* coincidentes con los de fragmentación del estireno.

Por otra parte, se calcularon las velocidades iniciales de reacción (*r*₀) para dos catalizadores, uno sin dopar y otro con una carga del 1% en peso de Cu. Tal como se observa en la Figura 3.

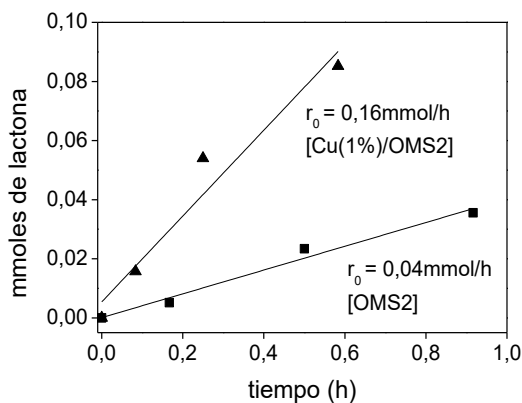
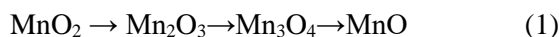


Figura 3. Velocidades iniciales de reacción (r_0) calculadas para los materiales Cu(1%)/OMS2 [▲] y OMS-2 [■].

Tal como se muestra en la figura 3, la r_0 del material Cu(1%)/OMS2 fue 4 veces superior a la de OMS2 lo que demuestra un claro efecto cooperativo entre el manganeso y el cobre.

Por otra parte, mediante H_2 – TPR se estudió la influencia que tenía el Cu en la reducibilidad del manganeso (Ecuación 1):



Tal como se desprende de la Figura 4, el material OMS2 mostró un único pico a *ca.* 275°C, el cual corresponde a la reducción de los cationes Mn(III) y Mn(IV) según la Ecuación 1. La incorporación de Cu, provoca un desplazamiento de este pico a temperaturas menores y también se observa la aparición de un pico a 150°C. Este último pico corresponde a la reducción de las partículas dispersas de CuO [13]. La disminución de la temperatura de reducibilidad del pico de 275°C podría explicarse teniendo en cuenta que la inserción de cobre cambia la reactividad de los átomos de oxígeno, dando lugar a la formación de estructuras puente como: Cu – O – Mn, siendo éstas más fácilmente reducibles y por lo tanto más activas. Es decir, la formación de óxidos mixtos contribuiría a la deslocalización de los oxígenos, lo cual facilitaría la reducción del manganeso explicando así el incremento de las velocidades de reacción en presencia de Cu.

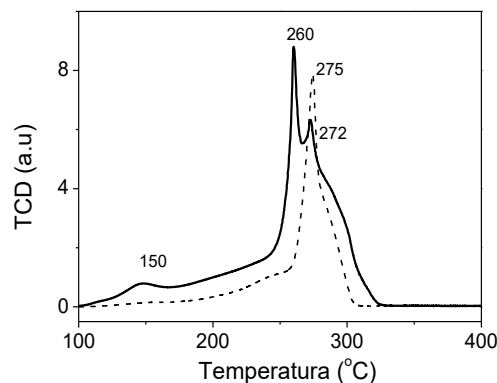


Figura 4. TPR – H_2 del OMS2 (línea punteada) y del Cu(1,66%)/OMS2 (línea sólida)

Paralelamente, se estudió el mecanismo de la esterificación de alquenos mediante el uso de traps de radicales (TEMPO) y modificando algunos de los parámetros [7]. En presencia de TEMPO se observó un descenso claro de la conversión y la no formación de producto (entradas 1 y 2, Tabla 2), por lo que se pudo deducir que la formación de la lactona tenía lugar a través de un mecanismo radicalario. Por otra parte, la presencia del trap de radicales no influyó en la formación de la lactona a partir del 1 – dodeceno (Entradas 5 y 6, Tabla 2). Esto indica que podrían coexistir dos tipos de mecanismos (radicalario y no radicalario) a la hora de formar la lactona correspondiente. También se observó una dependencia al LiBr ya que en su ausencia (entradas 3 y 4, Tabla 2) se observó un descenso de la actividad.

Tabla 2. Resultados de la carboesterificación del estireno con Ac_2O en distintas condiciones experimentales

| Nº ^a | Sustrato, Aditivos | C (%) ^b | Y (%) |
|-----------------|------------------------------|--------------------|-------|
| 1 | Estireno | 59 | 35 |
| 2 | Estireno, TEMPO ^d | 31 | - |
| 3 ^e | Estireno | 70 | <5 |
| 4 ^e | Estireno, TEMPO ^d | 10 | - |
| 5 | 1 - dodeceno | 29 | 18 |
| 6 | 1 - dodeceno, | 15 | <5 |

^acondiciones de reacción: estireno (0,25mmoles), LiBr(0,05mmoles), NaOAc(0,25mmoles), *n* – dodecano (patrón externo), Cu(1,66%)/OMS2 (0,6eq), Ac_2O (1mL), ^b Conversión(%) obtenida por GC en función del estireno convertido. ^c Rendimiento obtenido por GC en función del estireno convertido. ^d1mmol de TEMPO. ^esin LiBr

A la vista de los principales resultados, se pudo concluir que durante la reacción coexisten dos rutas (Figura 5): i) enolización que incluye la formación de intermedios iónicos en presencia de LiBr y otra ii) de transferencia electrónica que opera en paralelo y que explica la polimerización del estireno y la formación de lactona en ausencia de LiBr.

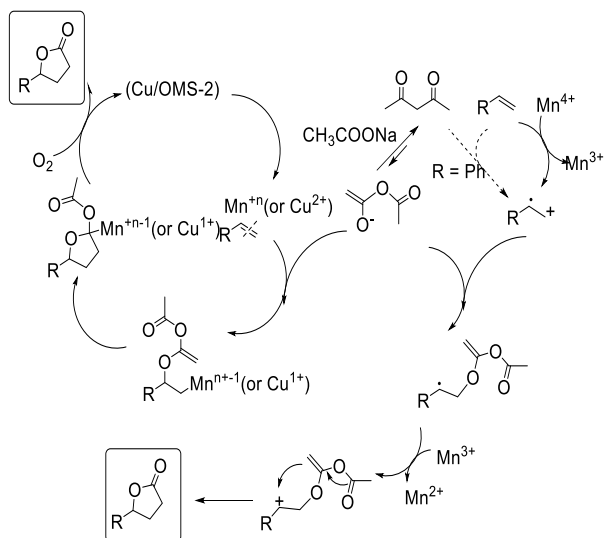


Figura 5. Propuesta de mecanismo de reacción

Finalmente, se pudo comprobar la posibilidad de reusar el catalizador sin una pérdida significativa de actividad y selectividad (Figura 6).

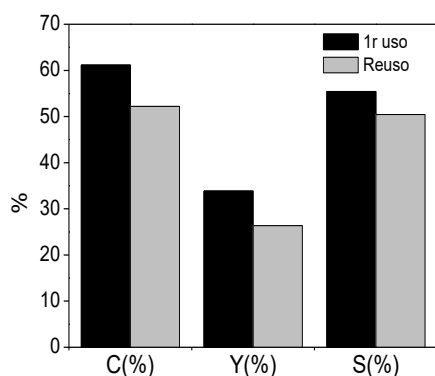


Figura 6. Representación de la actividad del catalizador Cu(1%)/OMS2 en un primer uso y posterior reuso. C(%) = conversión, Y(%) = rendimiento, S(%) = selectividad

4. Conclusiones

Estudios mecanísticos sobre la reacción de cicloadición [3+2] intermolecular entre el estireno y anhídrido acético mostraron la coexistencia de dos mecanismos de reacción complementarios: i)

ruta de enolización la cual tiene lugar con formación de intermedios iónicos y que tiene lugar en presencia de LiBr y ii) transferencia electrónica que se da paralelamente y sin LiBr.

Por otra parte, se ha observado un claro efecto sinérgico entre el Cu que se encuentra disperso en la superficie de óxido de Mn del catalizador ya que el Cu(II) cambia el entorno electrónico de los átomos de manganeso aumentando así la reactividad.

Se ha demostrado que los catalizadores utilizados pueden reusarse con un tratamiento térmico para regenerarlo y con solamente una ligera pérdida de actividad.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad Programa Severo Ochoa (SEV2016-0683). F.S. quiere agradecer la Ayuda Predoctoral FPI Severo Ochoa del Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España.

6. Referencias

- [1] K. Shiomi, K. Hatae, H. Hatano, A. Matsumoto, Y. Takahashi, C. L. Jiang, H. Tomoda, S. Kobayashi, H. Tanaka, S. Ōmura, *The Journal of Antibiotics*, 58 (2005) 74
- [2] R.C. Cooke, D.L. Capone, K.A. Leuwel, G.M. Eley, M.A. Sefton, *J. Agric. Food Chem.*, 57 (2009) 2462
- [3] L. Bui, H. Luo, W.R. Gunther, Y. Roman – Leshkov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (2013) 8022
- [4] J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3609
- [5] L. Huang, H. Jiang, C. Qi, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 132(50) (2010) 17652
- [6] E.I. Heiba, R.M. Dessau, W.J. Koehl, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 138
- [7] F. Sabaté, J. Navas, M.J. Sabater, A. Corma, *C.R. Chimie* (2017) Article in Press
- [8] S. Ching, K.S. Krukowska, S.L. Suib, *Inorg. Chim. Acta*, 294 (1999) 123
- [9] Y.C. Son, V.D. Makwana, A.R. Howell, S.L. Suib, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 4280
- [10] J. Zhang, X. Meng, C. Yu, G. Chen, P. Zhao, *RSC Adv*, 5 (2015) 87221
- [11] L. Wu, Z. Zhang, J. Liao, J. Li, W. Wu, H. Jiang, *Chem. Commun.*, 52 (2016) 2628
- [12] D. Occhialini, K. Daasbjerg, H. Lund, *Acta Chem. Scand*, 47 (1993) 1100
- [13] A. Davó – Quiñero, M. Navlani – García, D. Lozana – Castelló, A. Bueno – López, *Catal. Sci. Technol.*, 6 (2016) 5684

PREPARAÇÃO DE NANOFIBRAS SEMICONDUTORAS DE POLIFENILACETILENO EMPREGANDO COMPLEXO METÁLICO DE NÍQUEL

Katiúscia Nobre Borba*, Letícia G. da Trindade, Letícia Zanchet, Katia Bernardo-Gusmão

Laboratório de Retividade e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil

**E-mail: katiusciamn@gmail.com*

Resumo

Fibras poliméricas semicondutoras de polifenilacetileno foram obtidas com o uso do complexo dibromo (N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentandiimina) níquel(II), em reações de polimerização. Foram empregados dois diferentes cocatalisadores, metilaluminoxano (MAO) e sesquicloreto de etilalumínio (EASC), com intuito de investigar seus efeitos nos produtos obtidos. Em todas as reações de polimerização obtiveram-se condutividades equiparáveis a semicondutores. Nas reações empregando EASC, foram obtidas cadeias poliméricas com massa molar igual a 3600 g.mol⁻¹ e condutividade 2,37×10⁻⁵ S.m⁻¹.

Palavras chave: Polifenilacetileno, condutividade, níquel-β-diimina, EASC, MAO.

Abstract

Polyphenylacetylene semiconductor polymer fibers were obtained with the use of the dibromo (N, N-bis (2,4,6-trimethylphenyl) -2,4-pentanedimine) nickel (II) complex in polymerization reactions. Two different cocatalysts, methylaluminoxane (MAO) and ethylaluminium sesquichloride (EASC) were used to investigate their effects on the products obtained. In all polymerization reactions, conductivities comparable to those of semiconductors were obtained. In the reactions using EASC, polymer chains with a molar mass equal to 3600 g.mol⁻¹ and conductivity of 2,37×10⁻⁵ S.m⁻¹ were obtained.

Keywords: Polyphenylacetylene, nickel-β-diimine, conductivity, EASC, MAO.

1. Introdução

A descoberta das propriedades condutoras dos polímeros ocorreu por volta dos anos 50, com a intenção de obter materiais que associassem as propriedades mecânicas dos polímeros às propriedades elétricas dos metais. Os “metais sintéticos”, como é chamada essa nova classe de materiais, podem ser utilizados em diversas aplicações, tais como eletrodos, dispositivos eletrocromáticos, sensores, LEDs, anticorrosivos, células solares, blindagem eletromagnética, entre muitas outras. Atualmente estão sendo desenvolvidos diversos trabalhos para suprir a necessidade de diferentes tipos de materiais condutores e semicondutores[1].

Os poliacetilenos e poliirilacetilenos possuem como característica comum a presença de longos sistemas de ligações π conjugadas, que conferem propriedades de condutividade elétrica a esses polímeros sintéticos. Catalisadores de Ni foram largamente utilizados na obtenção de polifenilacetileno, Souza e colaboradores *usaram* $[\text{Ni}(\eta^3\text{-allyl})(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadiene})]\text{PF}_6$ como catalisador na preparação de polifenilacetileno semi-condutor [2]. Gruber e colaboradores[3] realizaram a polimerização do polifenilacetileno usando como catalisador um complexo dicatiónico de níquel e cocatalisadores do tipo alquilalumínio, e como resultado obtiveram valores de condutividade similares aos do polifenilacetileno dopado. Brookhart e colaboradores [4] mostraram, em 1995, complexos com ligantes diiminas com substituintes volumosos que eram capazes de converter eteno e α -olefinas em polímeros de peso molecular elevado. Outras interessantes propriedades que ligantes do tipo β -diimina possuem, são: relativamente fáceis de sintetizar e possuem parâmetros eletrônicos e estéricos ajustáveis que afetam o desempenho catalítico dos complexos de metais de transição, Feldman comprovou o desempenho dos ligantes β -diimina na polimerização de eteno empregando Ni- β -diiminas/MAO [5]. Sendo assim, catalisadores do tipo níquel- β -diimina são candidatos promissores na obtenção de nanofibras semicondutoras de polifenilacetileno.

O trabalho aqui descrito tem como propósito a utilização de um complexo β -diimina de níquel na síntese do polímero polifenilacetileno, com o emprego de dois diferentes cocatalisadores metilaluminoxano (MAO) e sesquicloreto de etilalumínio (EASC), visando a obtenção de nanofibras semicondutoras de polifenilacetilenos.

2. Experimental

2.1 Síntese dos Complexos Níquel- β -Diiminas

O Complexo dibromo (N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina) níquel(II) foi sintetizado pelo método de Feldman e colaboradores [6]. Em um tubo Schlenk foram pesados 10,7 mmol de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$ e em outro tubo Schlenk foram pesados 6 mmol de ligante. Tanto o aduto de níquel quanto o ligante foram deixados sob vácuo para eliminar possíveis contaminações com água. Após a secagem, foram adicionadas alíquotas de CH_2Cl_2 , sendo 40 mL no aduto e 20 mL no ligante. A solução contendo o ligante foi vertida na suspensão contendo o aduto. A mistura foi então deixada em agitação magnética e em temperatura ambiente durante 5 dias. Após, a mistura foi filtrada e o solvente foi removido a pressão reduzida. O produto obtido foi um sólido de cor roxa. A quantidade obtida para o complexo foi de 307 mg, com rendimento de 15%. A reação é ilustrada na Figura 1.



Figura 1. Síntese do complexo dibromo(N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-(pentanodiimina) níquel(II)

Foram realizadas análises de infravermelho após as sínteses para confirmar as estruturas obtidas.

2.2 Testes de polimerização

As reações de polimerização foram realizadas em um Schlenk com vidro duplo para controle de temperatura por banho de circulação, agitação magnética, em temperatura de 25 °C, pressão atmosférica e tempo de reação de 2 horas. Nas reações foram utilizados tolueno como solvente, fenilacetileno como monômero, o complexo Ni- β -diimina e os cocatalisadores MAO e EASC com as razões molares Al/Ni 25 e PhA/Ni 150.

A determinação da massa molar foi realizada através de cromatografia de permeação em gel (GPC), usando-se o aparelho Waters 510, equipado com quatro colunas empacotadas de PS/DVB e detector de índice de refração Waters 410. O solvente utilizado foi THF, a uma vazão de 1 mL/min. Para determinação da massa molar, foi empregada uma curva de calibração com padrões de poliestireno. Também foram realizadas análises de Infravermelho no polímero.

2.3 Ensaios de condutividade

A fim de avaliar a condutividade do polifenilacetileno, foram realizados ensaios de impedância no potencial de circuito aberto (PCA),

utilizando um potenciostato PGSTAT 30, com módulo FRA/2. As medidas de impedância na pastilha polimérica foram realizadas em uma célula de ouro, com uma amplitude de 10 mV e na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, com 10 pontos por década.

3. Resultados e discussão

Análises de infravermelho foram realizadas para confirmar a síntese bem-sucedida do ligante β -diimina, bem como do respectivo complexo Ni- β -diimina. Observou-se uma intensa banda no espectro de infravermelho referente à ligação C=N do ligante β -diimina em 1624 cm^{-1} . Para o complexo Ni- β -diimina foi observado um deslocamento da banda de C=N para 1630 cm^{-1} . O deslocamento da banda C=N, de uma frequência menor para uma maior, evidencia uma mudança da estrutura do ligante de conjugada para não conjugada quando coordenado ao metal, como esperado.

As reações de polimerização do fenilacetileno foram realizadas em meio homogêneo, utilizando o catalisador Ni- β -diimina, sintetizado anteriormente, tolueno como solvente e os cocatalisadores MAO e EASC. Os produtos obtidos das reações de polimerização foram analisados por cromatografia por permeação em gel (GPC), a fim de avaliar a influência dos cocatalisadores nas massas molares dos polímeros obtidos, bem como o grau de polidispersão.

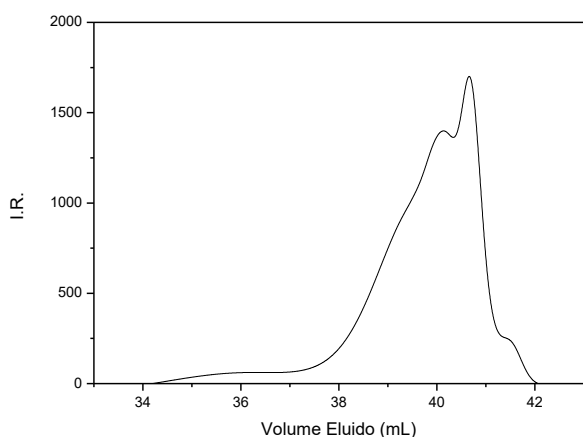


Figura 2. Curva de distribuição dos produtos obtidos na reação de polimerização

A Figura 2 apresenta uma típica curva de GPC obtida para uma reação de polimerização do fenilacetileno com o complexo Ni- β -diimina, tolueno com solvente e EASC como cocatalisador. A curva de GPC pode ser dividida em 3 áreas. A primeira área, em um $V_E \sim 36\text{ mL}$,

indica a presença de polímeros de cadeias mais longas com uma massa molar de 3600 g.mol^{-1} . Na segunda área da curva, numa faixa de volume eluído entre 38 mL e 40 mL, foi obtido o polímero polifenilacetileno, de cadeias mais curtas e com massas molares entre 2500 e 770 g.mol^{-1} . Já na terceira e última área foram obtidos materiais com massas menores, entre 370 e 270 g.mol^{-1} . Com esses resultados foi obtida uma polidispersão igual a 2. Nas reações de polimerização realizadas com MAO como cocatalisador foi obtida uma curva de distribuição similar às reações que utilizaram EASC como cocatalisador. Porém neste caso foram obtidos produtos de cadeia mais curta, mas com uma polidispersão de aproximadamente 1,3. No primeiro meio reacional utilizado foram obtidos polímeros de cadeias mais longas, com uma distribuição mássica mais heterogênea, enquanto que no segundo meio reacional foram obtidos polímeros de cadeias mais curtas e com uma distribuição mássica mais homogênea. A massa molecular mais elevada obtida em um meio com EASC deve-se ao fato desse cocatalisador ser mais ativo em conjunto com o precursor catalítico Ni- β -diimina.

Análises de infravermelho do polifenilacetileno mostraram duas intensas bandas de absorção em 730 e 690 cm^{-1} que são características de ligação C=C, dissubstituído em posição cis.

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada numa célula específica de condutividade para materiais sólidos, nos polímeros sintetizados nos dois diferentes meios; o resultado é mostrado na Figura 3. Para fins de comparação, foi incluído o espectro de impedância do Teflon (que é um polímero isolante) juntamente com as curvas do polifenilacetileno com MAO (PPAM) e com EASC (PPAE).

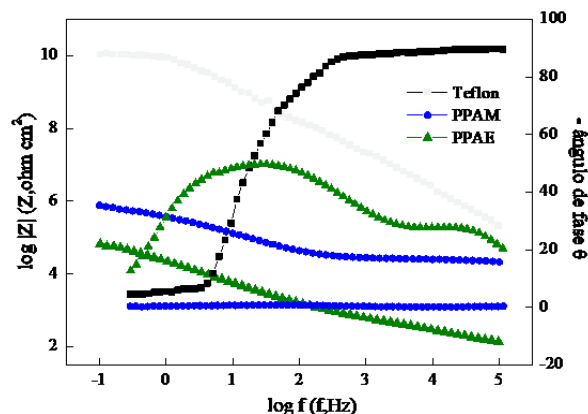


Figura 3. Diagrama de Bode para Teflon, PPAM e PPAE.

O módulo de impedância total ($\log |Z|$ máximo) é dependente do meio reacional da polimerização. Como pode ser observado, o PPAE apresenta valor de módulo de impedância de cerca de $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$, menor que o do PPAM. Já o Teflon exibe módulo de impedância total de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, evidenciando a elevada resistência deste material. No entanto, deve ser ressaltado que as características físicas dos dois polímeros são distintas; o PPAE apresentou maior elasticidade e, provavelmente, presença de moléculas de solvente, as quais podem influenciar o comportamento eletroquímico deste polímero. Já o PPAM encontrou-se mais seco e pulverizado.

A condutividade em corrente contínua (σ_{DC}) foi obtida pela equação

$$\sigma_{\text{DC}} = \frac{d}{RA},$$

onde d é a espessura do eletrodo, A é a área do eletrodo e R é a resistência determinada na frequência mais baixa medida (10 mHz), para as três amostras. Os valores de σ_{DC} obtidos nas amostras foram $2,11 \times 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, $4,76 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ e $2,37 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, respectivamente, para Teflon, PPAM e PPAE. Observe que os valores de condutividade obtidos para o polímero em ambos os meios reacionais estão na faixa de condutividade de um semicondutor. As condutividades obtidas para o polifenilacetileno o tornam um material atrativo para ser testado em células solares. Em um recente trabalho [6] usando poliacetileno, foram obtidos resultados satisfatórios na eficiência e estabilidade quando o polímero era usado em um eletrodo multicamadas.

4. Conclusões

Um polímero semicondutor foi obtido com sucesso em um meio que usava o catalisador dibromo (N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina) níquel(II), tolueno e ambos os cocatalisadores testados no trabalho. Nas reações que foi utilizado o cocatalisador EASC, foram obtidos os melhores resultados, como cadeias poliméricas maiores e melhores condutividades.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio desta pesquisa.

6. Referências

- [1] S. Iqbal, S. Ahamad, *J. Ind. Eng. Chem.*, 60 (2018) 53.
- [2] R.F. Souza, D Neibecker, I Tkatchenko, G Boiteux, A Revillon, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 24 (1989) 137.
- [2] A. S. Gruber, G. Boiteux, R.F. Souza, M. O. Souza, *Polymer Bulletin.*, 47 (2002), 529.
- [3] L.K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, (1995) 6414.
- [4] E. Rossetto, M. Caovilla, D. Thiele, R. F. Souza, K. B. Gusmão, *Applied Catalysis*, 454 (2013) 152.
- [5] J. Feldman, S. J. Mclain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics*, 16 (1997) 1514.
- [6] U. K. Aryal, N. Chakravarthia, H-Y. Park, H. Bae, S-H Jin, Y-S. Gal, *Organic Electronics*, 53 (2018) 265.

RESOLUCIÓN CINÉTICA HIDROLÍTICA DEL ÓXIDO DE ESTIRENO UTILIZANDO Co-SALEN INMOVILIZADO EN SILICA AMORFA

Marisol Gómez, Jairo Cubillos, Hugo Rojas, Brayan Verdugo, Oscar Pardo*

Grupo de Catálisis, Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia, Avenida Central del Norte 39-115.

**E-mail: oscarhernando.pardo@uptc.edu.co*

Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica del complejo cobalto-salen inmovilizado en silica amorfa mediante enlace químico covalente en la reacción de Resolución Cinética Hidrolítica (HKR por sus siglas en inglés) de una mezcla racémica del óxido de estireno para la obtención del óxido de estireno y 1-fenil-1,2-etanodiol con configuración óptica definida. Para ello, se prepararon los catalizadores homogéneos: R,R-Co-salen y S,S-Co-salen y luego los catalizadores inmovilizados en silica funcionalizada con grupos amino: R,R-NH₂-SiO₂ y S,S-NH₂-SiO₂. Se utilizaron técnicas de caracterización, tales como: espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía en la región ultravioleta y visible (UV-Vis) y análisis termogravimétrico (TGA), a partir de las cuales se obtuvo información estructural del catalizador. Empleando el catalizador Co-salen inmovilizado sobre silica amorfa R,R-NH₂-SiO₂, se obtuvo un 94% de conversión de óxido de estireno, selectividad total hacia el 1-fenil-1,2-etanodiol y 62% de exceso enantiomérico para el óxido de estireno. La reutilización del catalizador inmovilizado demostró ser estable hacia procesos de desactivación, ya que la conversión y el exceso enantiomérico del óxido de estireno sólo se redujo a 92% y 58%, respectivamente.

Palabras clave: Complejo cobalto-salen, inmovilización, enlace covalente, óxido de estireno, 1-fenil-1,2-etanodiol, silica.

Abstract

In this work we report the synthesis, characterization and evaluation of the catalytic activity of the cobalt-salen complex immobilized in amorphous silica by covalent chemical bond in the reaction of Hydrolytic Kinetic Resolution (HKR) of a racemic mixture of styrene oxide for obtaining the styrene oxide and 1-phenyl-1,2-ethanediol with defined optical configuration. For this, the homogeneous catalysts were prepared: R,R-Co-salen and S,S-Co-salen and then the catalysts immobilized in silica functionalized with amino groups: R,R-NH₂-SiO₂ and S,S-NH₂-SiO₂. Characterization techniques were used, such as: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis) and thermogravimetric analysis (TGA), from which structural information of the catalyst was obtained. Using the Co-released catalyst immobilized on amorphous silica R,R-NH₂-SiO₂, 94% conversion of styrene oxide, total selectivity towards 1-phenyl-1,2-ethanediol and 62% enantiomeric excess were obtained for the styrene oxide. The reuse of the immobilized catalyst proved to be stable towards deactivation processes, since the conversion and enantiomeric excess of styrene oxide was only reduced to 92% and 58%, respectively.

Keywords: Cobalt-salen complex, immobilization, covalent bond, styrene oxide, 1-phenyl-1,2-ethanediol, silica.

1. Introducción

La Resolución Cinética Hidrolítica (HKR) es una estrategia para la producción de epóxidos y dioles enantioméricamente puros, a partir de una mezcla racémica de epóxido. Este proceso utiliza catalizadores sintéticos, basados principalmente en complejos quirales del tipo Co-salen. La amplia gama de procesos catalíticos incluye el uso de complejos solubles de metal-salen quirales que hacen el desarrollo de sus homólogos heterogéneos muy atractivo. La inmovilización de los iones metálicos y complejos metálicos en matrices inorgánicas genera procesos químicos más prácticos. Debido a su estabilidad química, mecánica y térmica, estos materiales pueden ser utilizados como soportes para la heterogeneización de tales complejos homogéneos [1].

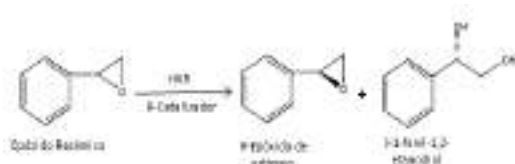


Figura 1. Resolución cinética hidrolítica (HKR) del óxido de estireno.

Por lo que se llevó a cabo la heterogeneización del complejo Co-salen por enlace químico covalente en silica amorfa y se evaluó su desempeño en la HKR de una mezcla racémica de óxido de estireno (Figura 1), proporcionando así una solución a la dificultad de separación del catalizador y los productos de reacción, los cuales resultan ser dos compuestos altamente deseados en la industria farmacéutica y en química fina por sus amplias aplicaciones.

2. Experimental

Síntesis de los catalizadores

Síntesis de (R,R)-N,N'-Bis(3,5-di-tert-butilhidroxibenzaldehído)-1,2-ciclohexanodiaminacobalto(II): Antes de la síntesis del complejo de cobalto, se obtiene el ligando salen a partir de la condensación de 3,5-di-tert-butil-2-hidroxibenzaldehído y de la respectiva (R,R o S,S) 1,2-ciclohexanodiamina-mono-(+)-tartrato empleando como solvente etanol y llevándolo a reflujo de 80°C durante 12 h. El sólido obtenido es lavado con etanol y recristalizado en diclorometano. Posteriormente, a una solución del ligando Salen en tolueno, se adiciona gota a gota y en un baño de agua a 100°C, una solución etanólica de acetato de cobalto (II) tetrahidratado. La mezcla obtenida se mantiene bajo agitación continua por 2 h y el sólido obtenido

se recupera por filtración, se lava con etanol y por último se purifica por recristalización en una mezcla equimolar de cloroformo/hexano [2]. La Figura 2 ilustra la estructura química del catalizador Co-salen con configuración óptica R,R.

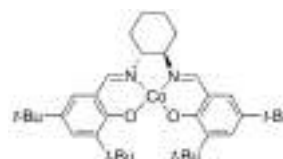


Figura 2. Estructura catalizador R,R-Co-salen.

Inmovilización del catalizador Co-salen por enlace covalente sobre sílica comercial: Inicialmente la sílica fue funcionalizada con grupos amino, empleando aminopropiltrióxido de silano (APTES). El material obtenido fue denotado como NH₂-SiO₂. El proceso de inmovilización se realizó en tres etapas, como se ilustra en la Figura 3. En la primera etapa, NH₂-SiO₂ se trató con 2,6-diformil-4-tert-butilfenol y etanol en un reflujo a 110 °C, durante 18 h. Seguidamente, la mezcla obtenida se enfrió y el sólido amarillo obtenido se recuperó por filtración y se codificó como A. Por otro lado, la diamina correspondiente se trató con 3,5-di-tert-butil-2-hidroxibenzaldehído en etanol a 15 °C durante 30 minutos produciendo un sólido amarillo que se recuperó por presión reducida. Este sólido se denotó como B. En una última etapa, los sólidos A y B se disolvieron en etanol. La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 10 h, después de lo cual se adicionó acetato de cobalto (II) tetrahidratado y el reflujo se extendió por 2 h más. El sólido obtenido fue repetidamente lavado por extracción Soxhlet, utilizando diclorometano y tolueno hasta que el solvente de lavado fuera incoloro [3].

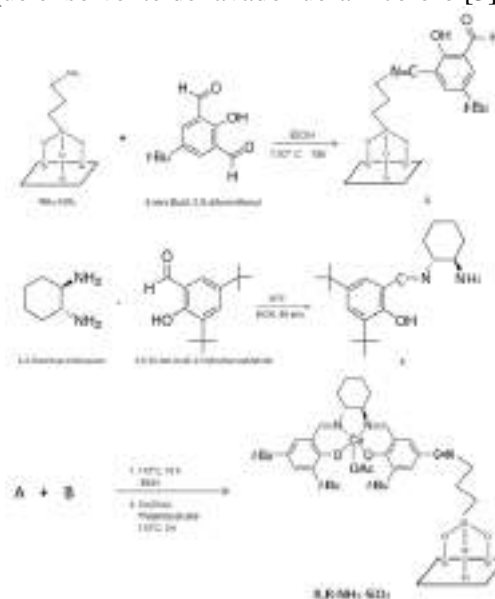


Figura 3. Inmovilización por enlace químico covalente del catalizador Co-salen.

Caracterización de los catalizadores y Método de análisis.

FTIR: Se dispuso de un equipo Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR Spectrometer. Para estas mediciones se empleó el método de la pastilla con KBr como soporte y un rango de número de onda entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

UV-Vis: Para las medidas espectroscópicas se empleó un equipo Thermo Scientific Evolution 300 UV-Vis Spectrophotometer. Los espectros del ligando y los complejos se determinaron en solución de diclorometano, en el rango de longitudes de onda de 200 a 800 nm a una concentración de 3 mM.

TGA: Se empleó un equipo TG-DTA (1600°C) Setaram STA. Las muestras son analizadas bajo condiciones de flujo de aire y con un programa de temperatura de 1 min a temperatura ambiente, seguida de una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 700°C .

Cromatografía gaseosa (GC): Para el análisis de los productos de reacción se empleó un cromatógrafo de gases marca Varian Star modelo 3800 equipado con una columna quiral RT β -Dexm, la cual presenta una fase estacionaria de 2,3-di-O-metil-6-terc-butil-dimetilsilil β ciclodextrina dopada con 14% cianopropilfenilo y 86% de dimetil polisiloxano. Las dimensiones de la columna cromatográfica fue 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de espesor de película. Se utilizó un detector de ionización de llama (FID).

Evaluación de la actividad catalítica

Se realizaron ensayos para la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores anteriormente sintetizados y caracterizados, empleando el sistema de reacción ilustrado en la Figura 4.

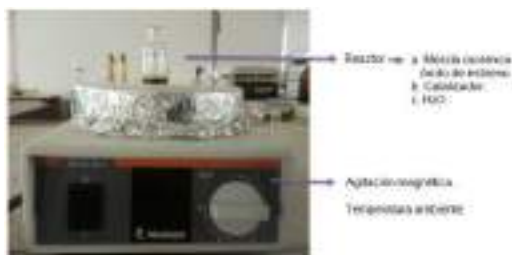


Figura 4. Sistema de reacción empleado para las reacciones HKR de la mezcla racémica del óxido de estireno.

Los parámetros que se tuvieron en cuenta para la evaluación de la actividad catalítica fueron: el efecto de la cantidad de catalizador, cantidad de nucleófilo, configuración óptica del catalizador y por último la presencia de un solvente. Mediante

estos ensayos catalíticos se establecieron las condiciones óptimas de reacción para la HKR de una mezcla racémica del óxido de estireno empleando los catalizadores tipo Co-salen inmovilizados en silica.

3. Resultados y discusión

Caracterización

FTIR: En la Figura 5 se observa que el catalizador R,R-Co-salen presenta bandas vibracionales de estiramiento C-H a los 2950 cm^{-1} y 2864 cm^{-1} , vibraciones de flexión C-H entre los 1400 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} y vibraciones de estiramiento del enlace C=N a los 1593 cm^{-1} , además de una banda característica a 1530 cm^{-1} proveniente del proceso de metalación [4], la cual es propia de este tipo de complejos y que además se encuentra presente en el catalizador inmovilizado R,R-NH₂-SiO₂, confirmando el proceso de anclaje del complejo sobre la silica.

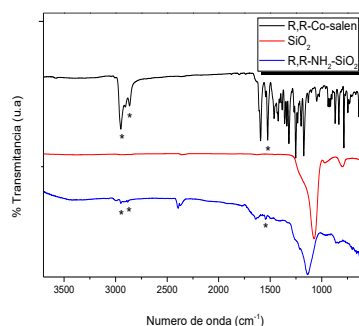


Figura 5. Espectro FTIR del R,R-Co-salen, silica y R,R-NH₂-SiO₂.

UV-Vis: En el espectro de la Figura 6 se realiza la comparación de la silica, el ligando y los complejos de salen, evidenciando que el ligando muestra bandas de absorción típicas a 264 y 346 nm, las cuales son atribuibles a las bandas de transferencias de carga π - π^* y n - π^* , respectivamente.

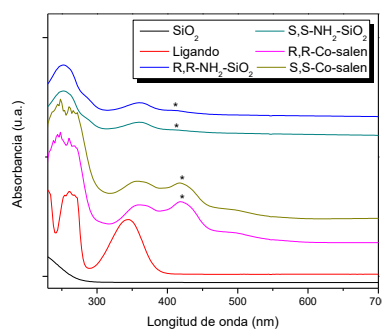


Figura 6. Espectro UV-Vis de los catalizadores Co-salen.

Después de la complejación del ligando de salen con cobalto, tanto en los catalizadores homogéneos como los inmovilizados, se obtuvo una banda a 360 nm (transición $\pi-\pi^*$ de C = N), 420 y 495 nm (transición d- π^*) [5], comprobando de manera indirecta la presencia de cobalto en los catalizadores.

TGA: El catalizador R,R-Co-salen presenta temperaturas de descomposición a 310, 420 y 540°C. Las dos primeras pérdidas están asociadas a los anillos aromáticos de la estructura del catalizador y la tercera pérdida corresponde a la materia orgánica más estable, los grupos terbutilo [6]. De igual forma para el R,R-NH₂-SiO₂ (Figura 7) se muestra una descomposición desde los 190 hasta 490°C. A partir del porcentaje de pérdida del material orgánico, se determinó la cantidad de catalizador Co-salen anclado a la superficie de la silica, obteniéndose un valor de $7,45 \times 10^{-4}$ mol/g SiO₂.

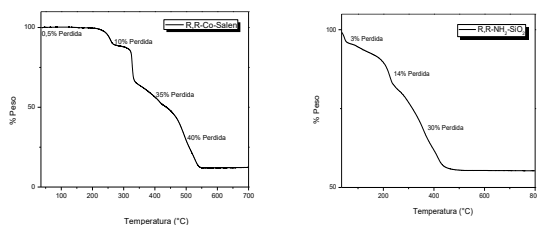


Figura 7. Termogramas del R,R-Co-salen y R,R-NH₂-SiO₂.

Evaluación de la actividad catalítica.

La reacción de HKR se llevó a cabo en un vial donde se introdujo la mezcla racémica del óxido de estireno, el catalizador inmovilizado sobre silica que actúa como agente de inducción quiral y H₂O como nucleófilo. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente y agitación constante. Finalizada la reacción, el catalizador es separado mediante filtración y los productos de reacción mediante extracción, aprovechando la diferencia de solubilidad de cada uno de los productos. En la Figura 8, se observan los productos de reacción: el diol y el óxido de estireno remanente.



Figura 8. A. 1-fenil-1,2-etanodiol formado. B. Óxido de estireno remanente.

Los productos de reacción fueron identificados y

cuantificados mediante GC. De esta manera, fue posible determinar valores de conversión de óxido de estireno, selectividad al diol y exceso enantiomérico para cada enantiómero del óxido de estireno.

Efecto de la cantidad de catalizador:

La Tabla 1 reporta los resultados obtenidos en la reacción HKR de una mezcla racémica de óxido de estireno empleando el catalizador R,R-NH₂-SiO₂. En primer lugar, se puede observar que la selectividad para esta reacción fue del 100% a 1-fenil-1,2-etanodiol (proveniente de la apertura del anillo epoxídico del óxido de estireno).

Tabla 1. Efecto de la cantidad de catalizador.

| Catalizador (% mol) | C (%) | S (%) | e.e (%) | R (%) |
|---------------------|-------|-------|---------|-------|
| 0,02 | 25,36 | 100 | 24,91 | 6,3 |
| 0,1 | 66,00 | 100 | 22,32 | 14,7 |
| 0,3 | 68,48 | 100 | 24,76 | 17,2 |
| 0,5 | 74,75 | 100 | 26,41 | 29,4 |
| 1,0 | 91,37 | 100 | 26,00 | 43,7 |

Condiciones de reacción: óxido de estireno (1,5 mmol, 170 μ L), H₂O (0,7 eq, 19 μ L), temperatura ambiente y 30 h. C: Conversión, S: Selectividad, e.e: exceso enantiomérico de R-óxido de estireno y R: rendimiento.

Además, se evidencia que a medida que aumenta la cantidad de catalizador, aumenta la conversión de óxido de estireno, siendo la carga catalítica del 1,0% la de mejores resultados con un 91,37% de conversión de óxido de estireno. Este resultado se atribuye al aumento de sitios activos en la superficie del soporte. Por otro lado, se evidencia que el exceso enantiomérico para el R,R-óxido de estireno no cambia significativamente con este parámetro.

Efecto de la cantidad de nucleófilo.

En la Tabla 2, se reportan los resultados de dos cantidades de nucleófilo, 0,35 y 1,4 eq. Se observa que tanto la conversión como la selectividad no se ven afectadas por la variación de la cantidad de nucleófilo. Por otro lado, se evidencia que la menor cantidad de nucleófilo, 0,35 eq, favorece el aumento significativo del exceso enantiomérico del R,R-óxido de estireno con un valor del 61,78%. Posiblemente, atribuido a que la mayor cantidad de

nucleófilo provoca un aumento en la velocidad de reacción y como consecuencia una disminución en la inducción quiral [7].

Tabla 2. Efecto de la cantidad de nucleófilo.

| Nucleófilo (eq) | C (%) | S (%) | e.e (%) | R (%) |
|-----------------|-------|-------|---------|-------|
| 0,35 | 95,48 | 100 | 61,78 | 68,7 |
| 1,4 | 91,26 | 100 | 33,29 | 32,38 |

Condiciones de reacción: óxido de estireno (1,5 mmol, 170 μ L), 1,0 %p de catalizador (0,0226 g), temperatura ambiente y 30 h.

Efecto de la configuración óptica del catalizador

Se realizó un ensayo con el catalizador S,S-NH₂-SiO₂. Los resultados se reportan en la Tabla 3, donde se evidencia que la mejor configuración óptica del catalizador de Co-salen inmovilizado sobre sílica es la R,R, ya que con este catalizador se obtuvo un mayor exceso enantiomérico (61,78%) con respecto al catalizador de Co-salen con configuración óptica S,S (48,56). Además, se pudo verificar, la retención de la configuración óptica de los catalizadores sobre los productos de reacción.

Tabla 3. Efecto de la configuración óptica del catalizador.

| Configuración óptica | C (%) | S (%) | e.e (%) | R (%) |
|----------------------|-------|-------|---------|-------|
| (R,R) | 95,48 | 100 | 61,78 | 68,7 |
| (S,S) | 99,40 | 100 | 48,56 | 55,1 |

Condiciones de reacción: óxido de estireno (1,5 mmol, 170 μ L), 1,0 %p de catalizador (0,0226 g), H₂O (0,35 eq, 9 μ L), temperatura ambiente y 30 h.

Efecto de la presencia de un solvente

Se realizó un ensayo adicional empleando tetrahidrofurano (THF) como solvente en las mejores condiciones establecidas anteriormente. Los resultados se reportan en la Tabla 4, en donde se observa que la conversión y exceso enantiomérico disminuye considerablemente a valores de 83,83% y 34,02%, respectivamente.

Tabla 4. Resultados del efecto de la presencia de solvente.

| THF (μ L) | C (%) | S (%) | e.e (%) | R (%) |
|----------------|-------|-------|---------|-------|
| 0 | 95,48 | 100 | 61,78 | 68,7 |
| 170 | 83,83 | 100 | 34,02 | 38,5 |
| 170* | 81,06 | 100 | 33,70 | 37,3 |

Condiciones de reacción: óxido de estireno (1,5 mmol, 170 μ L), 1,0 %p de catalizador (0,0226 g), H₂O (0,35 eq, 9 μ L), temperatura ambiente y 30 h de reacción. *Las mismas condiciones de reacciones anteriores, pero con 6 h de reacción.

Adicionalmente, se realizó un ensayo más en donde se evaluó el tiempo de reacción. Se pudo observar que se conserva la selectividad, pero de igual forma disminuye el exceso enantiomérico del R-óxido de estireno y la conversión del óxido de estireno, posiblemente atribuido a que el uso del THF disminuye el tiempo de reacción y provoca una disminución en la inducción quiral. Teniendo en cuenta que el exceso enantiomérico fue afectado al emplear THF, se estableció que es más favorable realizar la reacción en ausencia de este solvente.

Capacidad de reúso del catalizador Co-salen inmovilizado sobre sílica.

Debido a que con este método fue posible la recuperación del catalizador, se evaluó la capacidad de reúso del catalizador Co-salen inmovilizado sobre sílica con configuración óptica R,R.

Tabla 5. Resultados de la capacidad de reúso de catalizador Co-salen inmovilizado sobre sílica.

| Ciclo | C (%) | S (%) | e.e (%) | R (%) |
|-------------|-------|-------|---------|-------|
| Cat. Fresco | 95,48 | 100 | 61,78 | 68,7 |
| 1 | 92,13 | 100 | 57,49 | 62,9 |
| 2 | 91,73 | 100 | 55,01 | 60,1 |

Condiciones de reacción: óxido de estireno (1,5 mmol, 170 μ L), 1,0 %p de catalizador (0,0226 g), 0,35 eq de H₂O (9 μ L), temperatura ambiente y 30 h.

Como se puede observar en la Tabla 5, ocurre una leve pérdida de la actividad catalítica cuando el catalizador fue reutilizado dos veces. Por tanto, el catalizador inmovilizado mostró buena estabilidad frente a procesos de desactivación.

La Figura 9 muestra los espectros FTIR del catalizador fresco y dos usos más. Se puede observar que las principales señales atribuidas a la complejación del cobalto por el ligando de salen (señales a 1593 cm^{-1} y 1530 cm^{-1}) se conservan a través de los experimentos de reusos. Este resultado sugiere que el catalizador es estable a las condiciones de reacción y que la disminución de la actividad catalítica durante la reutilización se debe principalmente a la recuperación incompleta del catalizador. El porcentaje de catalizador recuperado después de reacción es de aproximadamente del 88%.

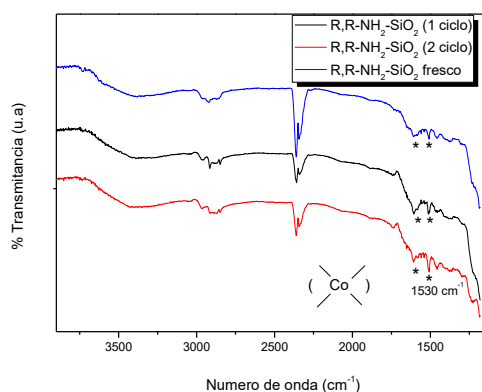


Figura 9. Espectro FTIR del catalizador fresco, ciclo 1 y ciclo 2.

4. Conclusiones

Se sintetizaron los catalizadores homogéneos R,R-Co-salen y S,S-Co-salen y su contraparte heterogénea obtenidos por enlace químico covalente en sílica modificada con grupos amino (R,R-NH₂-SiO₂ y S,S-NH₂-SiO₂). Se comprobó mediante FTIR, UV-Vis y TGA las características estructurales del catalizador de Co-salen en forma homogénea y se compararon con el catalizador inmovilizado sobre sílice, confirmando de esta manera, la incorporación exitosa del complejo Co-salen en la sílica modificada con grupos aminos.

La reacción de HKR de la mezcla racémica de óxido de estireno se llevó a cabo de manera satisfactoria mejorando así el proceso de separación del catalizador y de los productos de reacción, siendo un método atractivo para implementarlo a nivel industrial. Empleando el catalizador R,R-NH₂-SiO₂ se logró aumentar la conversión hasta un valor del 93,48% y la

enantioselectividad hasta 61,78%. Así mismo, los catalizadores heterogéneos mostraron ser muy estables en los experimentos de reutilización.

5. Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, por la financiación de este trabajo, a través del proyecto SGI 1979.

6. Referencias

- [1] M. Batorfi, *Asymmetric Synthesis with Chemical and Biological Methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2007, 113-125.
- [2] Jay F. Larrow, Eric N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 1939-1942.
- [3] J. Cubillos, I. Montilla, C. Montes de Correa, *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* (2009) 9-19.
- [4] H. Yang, L. Zhang, W. Su, Q. Yang, C. Li, *Journal of Catalysis* 248 (2007) 204-212.
- [5] Le Li, Benhua Huang, Yu Li, Guangbin Zhang, Zulpiya Imam, Aquan Zheng, Yang Sun. *Macroporous Helical Silica Immobilizing Cobalt-Salen Complex Catalyzed Asymmetric Hydrolytic Kinetic Resolution of Epoxides*. Springer Science Business Media New York 2015.
- [6] L. Frunza, H. Kosslick, H. Landmesser, E. Hijft, R. Fricke, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 123 (1997) 179-187.
- [7] J. Reyes, J. Cubillos, C. Correa y A. Villa, *Oxidising agent and catalyst chirality effect on epoxidation of R-(+)-Limonene using Jacobsen-type catalysts*, *Revista Ingeniería e Investigación*, 2008

INFLUÊNCIA DO PRÉ TRATAMENTO ÁCIDO NOS PRODUTOS DA PIRÓLISE PY-GC/MS DO CAPIM ELEFANTE (*Pennisetum purpureum* Schum.)

Renata M. Braga^{a,b}, Rodolfo Luiz B. A. Medeiros^{b,c}, Heloisa P. Macedo^{b,c}, Rebecca A. B. Nascimento^{b,c}, Emerson M. Aguiar^a, Julio C. O. Freitas^b, Dulce M de A. Melo^{b,c}

^a Escola Agrícola de Jundiá, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Macaíba, Brasil

^b Laboratório de Tecnologia Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil

^c PPGCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil

*E-mail: renatabraga.r@gmail.com

Resumo

O alto teor de cinzas inibe o potencial energético da biomassa, uma vez que reduz os rendimentos dos produtos da pirólise e altera os mecanismos reacionais levando a produção de compostos indesejados que resultam na instabilidade do bio-óleo e redução de sua densidade de energia. Neste estudo, o capim elefante foi pré-tratado antes da pirólise, usando solução ácida para avaliar a influencia do conteúdo de cinzas nas propriedades físicas, energética e seletividade dos produtos de pirólise. Após várias análises de caracterização incluindo análise imediata e elementar, HHV, teor de celulose, hemicelulose e lignina, composição de cinzas químicas, densidade aparente, TGA, FTIR e índice de cristalinidade (CrI) de celulose antes e após o tratamento de desmineralização, verificou-se que o pré-tratamento ácido é eficiente na remoção de cinzas aumentando o HHV e o conteúdo volátil, e diminuindo o carbono fixo e umidade. A pirólise a 600°C em Py-GC/MS da biomassa pré-tratada revela uma distribuição de produto interessante. Embora muitos compostos oxigenados tenham sido identificados, foram observadas alterações significativas nos produtos da biomassa pré-tratada, como o aumento do rendimento de levoglucosan, e diminuição no CrI; uma evidência de que o conteúdo de celulose e sua estrutura influenciam a distribuição do produto de pirólise.

Palavras chave: Cinzas de biomassa; Caracterização de biomassa; Pirólise; Capim Elefante; Demineralização.

Abstract

The high ash content inhibits the biomass full potential as a pyrolysis feedstock as the ash reduces product yields and changes chemical pathway towards undesired product selectivity including oxygenated compounds that are known to result in bio-oil instability and reduced energy density. In this study, elephant grass was pretreated prior to pyrolysis using acid solution washing to explore whether reduction in ash content could improve its physical properties, energy density and pyrolysis products selectivity. Upon various characterization analyses including proximate and ultimate analysis, HHV, cellulose, hemicellulose and lignin content, chemical ash composition, bulk density, TGA, FTIR and crystallinity Index (CrI) of cellulose before and after demineralization treatment it was found that acid pretreatment was efficient in ash removal increasing HHV and the volatile content, and decreasing fixed carbon and moisture. The use of the pretreated biomass pyrolysis performed at 600°C in a micro Py-GC/MS reveals interesting product distribution. While many oxygenated compounds were identified as pyrolysis products for both raw and pretreated elephant grass significant changes were observed in the products of the pretreated biomass, such as an increased yield of levoglucosan, which presented the lowest CrI; an evidence that cellulose content and its structure influences the pyrolysis product distribution.

Keywords: Biomass Ash; Biomass characterization; Pyrolysis; Elephant Grass; demineralization.

1. Introdução

A pirólise rápida é um processo de conversão termoquímica que envolve a quebra das macromoléculas de hemicelulose, celulose e lignina para produção do bio-óleo, gás e carvão, em diferentes proporções dependendo dos parâmetros do processo, como temperatura, taxa de aquecimento, tamanho de partícula e tempo de residência. O uso de pirólise rápida para a produção de energia tornou-se muito atraente devido ao potencial de recuperação de hidrocarbonetos e energia, tornando as unidades adequadas para a conversão local de biomassa em energia. Embora as diferenças de composição dos polímeros de biomassa, como a hemicelulose, a celulose e a lignina, influenciem nos produtos da pirólise, a análise composicional não é suficiente para prever os rendimentos dos produtos da pirólise devido a influência dos constituintes minerais (cinzas) que estão naturalmente presentes na biomassa, e modificam os mecanismos de reações alterando o rendimento dos produtos [1].

Além do efeito catalítico das cinzas, os materiais inorgânicos podem resultar na redução do conteúdo de energia da biomassa e também podem causar incrustações, corrosão e aglomeração nos reatores, aumentando os custos de eliminação, manuseio e processamento [2-6]. Além disso, a liberação de metais alcalino-terrosos a partir de cinzas durante a pirólise pode causar problemas de emissão ambiental.

O presente estudo investiga a influência do pré-tratamento ácido de desmineralização nos produtos de pirólise do *Pennisetum purpureum Schum.* Esta biomassa conhecida como Elephant Grass é uma gramínea natural perene da África, que vem se destacando como cultura energética, devido sua alta produtividade, curto ciclo de produção, requer poucos nutrientes adicionais para o crescimento, adapta-se facilmente ao clima e às condições do solo de diferentes lugares, sendo difundida em diferentes países [7,8]. O estudo segue a caracterização extensiva da biomassa antes e após pré-tratamento e a micro-pirólise conectada diretamente a análise de cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa (Py-GC/MS).

2. Experimental

O capim-elefante foi coletado no Nordeste do Brasil (5 ° 53'11.0 "S 35 ° 21'58.4" W) e depois seco ao sol e moído em um moinho de facas. Os tamanhos das partículas foram selecionados entre 0,074-0,104 mm por peneiramento no tamanho.

O capim-elefante (EG) foi pré-tratado através da lavagem com solução de HCl 10 v/v%, com agitação de uma mistura de 200 g de EG em 2 L de solução, durante 4 h à temperatura ambiente, obtendo AW-EG. Após o pré-tratamento, o AW-EG foi filtrado e enxaguado com água. O processo de lavagem de AW-EG continuou até que a água de lavagem permaneceu neutra.

A análise imediata das biomassas foi realizada em triplicata de acordo com ASTM E871-82, E1755-01 e E872-82 para determinação da umidade, cinzas e matéria volátil, respectivamente, o carbono fixo calculado por diferença. O poder calorífico (HHV) foi determinado pelo calorímetro da bomba PARR 1341 de acordo com ASTM E711-87 e a densidade aparente foi medida pela ASTM E873-82. A análise elementar foi realizada em triplicata usando um analisador de série II CHNS/O Perkin Elmer 2400. O teor de oxigênio foi calculado pela diferença de C, H, N, cinzas e umidade. A composição química das cinzas das biomassas foram determinadas por fluorescência de raios X (XRF) por energia dispersiva (Shimadzu EDX-820). O teor de celulose e hemicelulose foi determinado por fibra de detergente ácido (FDA), análise de fibra de detergente neutro (FDN) e lignina pelo método de Klason, realizada em triplicado [9]. A análise termogravimétrica foi desenvolvida utilizando um balanço TGA Q 500 da TA Instruments (New Castle-DE, US), de 25 a 900 °C a 10 °C.min⁻¹, utilizando 100 mL.min⁻¹ de N₂ (99,999%) e 10 mg de cada biomassa. Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro da Série Excalibur de Fourier Transform Bio-Raid (modelo FTS 3000 MX), de 4000 a 400 cm⁻¹ usando discos KBr. O índice de cristalinidade (CrI) de celulose de biomassa foi determinado por difração de raios X (XRD) usando um Bruker D8 Advance, usando uma fonte de radiação Cu-K α com tensão de 30kV, corrente de 30 mA a 2 θ (Cu-K α) 5 - 60°, passo de 0,02 ° e velocidade de varredura de 0,01 °/s. O índice de cristalinidade (CrI) foi calculado de acordo com o método de Segal, com base na relação entre a intensidade do pico principal (IC) e a intensidade mínima entre o pico principal e o pico secundário (IAM) [10].

A pirólise foi realizada em um micro pirolisador Py-5200 HPR da CDS analytical interligado com o cromatógrafo de gás Shimadzu GC-MS QP2010. Os experimentos foram realizados a 600 °C, com base em estudos prévios de TGA, taxa de aquecimento de 10,0 °C.ms⁻¹, utilizando aproximadamente 1 mg de biomassa suportada entre lâ de quartzo em um tubo de quartzo (25,38 mm x 1,75mm ID). Os vapores de pirólise foram transportados por 50 mL.min⁻¹ de N₂ (99,999%)

para uma armadilha Tenax para dessorção a 300 °C, transferidos através de uma linha de transferência aquecida a 300 °C e injetados no modo de divisão split 1:50. Os produtos foram separados por uma coluna SHR5XLB (30 m × 0,25 mm) utilizando He como o gás de arraste (1 mL.min⁻¹). O programa de temperatura do forno da coluna foi: 40 °C durante 4 min, 40-250 °C a 10 °C.min⁻¹, 250 °C por 14,5 min. A detecção de MS foi realizada sob ionização eletrônica (EI) de 70 eV e m/z de 40-500. A identificação dos produtos da pirólise foi realizada através da biblioteca de espectro de massa NIST, considerada identificado com uma similaridade espectral acima de 85%. A análise semi-quantitativa foi realizada com base nas áreas de pico relativas (%).

3. Resultados e discussão

O processo de pré-tratamento contribuiu para a remoção parcial de cinzas, diminuindo a densidade aparente, aumentando o teor de material volátil, bem como reduzindo o carbono fixo (Tabela 1). Também foi observada uma redução do teor de umidade para amostra pré-tratada AW-EG (6,7%), sugerindo que o pré-tratamento ácido influencia na estrutura da biomassa.

| Caracterização | EG | AW-EG |
|--------------------------------|------------|-----------|
| Biomassa | | |
| Umidade (wt.%) | 10.04±0.05 | 6.7±0.8 |
| Cinzas (wt.%) | 6.90±0.03 | 2.53±0.01 |
| Voláteis (wt.%) | 77.00 | 85.30 |
| Carbono Fixo ^a | 6.06 | 5.45 |
| HHV (MJ.Kg ⁻¹) | 15.61 | 16.60 |
| Densidade g.cm ⁻³) | 0.23±0.02 | 0.14±0.03 |
| Carbono (wt.%) | 41.6±0.86 | 44.0±0.3 |
| Hidrogênio (wt.%) | 6.1±0.09 | 6.3±0.02 |
| Nitrogênio (wt.%) | 1.0±0.01 | 1.2±0.01 |
| Oxigênio* (wt.%) | 34.35 | 39.27 |
| O/C | 0.82 | 0.89 |
| H/C | 0.18 | 0.14 |
| Extrativos (%) | 22.57 | 7.69 |
| Hemicelulose (%) | 26.85 | 28.86 |
| Celulose (%) | 33.10 | 43.20 |
| Lignina (%) | 10.58 | 19.72 |
| CrI (%) | 45.9 | 48.9 |

Tabela 1. Caracterização das biomassas [11]

Estudos demonstraram que a lavagem com ácido (AW) pode alterar a estrutura molecular da celulose por hidrólise parcial de hemicelulose e celulose, promovendo assim novas ligações H intermoleculares e deixando para trás uma

estrutura de celulose que é cristalina ou com cristalinidade aumentada [4, 12]. Para o capim-elefante aqui estudado, o índice de cristalinidade (CrI) foi aproximadamente de 45,9 % para a biomassa natural (EG) e 48,9 % para AW-EG. Estes resultados confirmam uma modificação da cristalinidade da celulose.

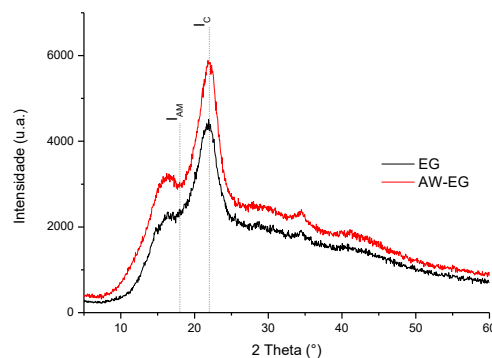


Figura 1. Difratogramas de raios X do EG e AW-EG.

Os espectros de FTIR (Fig. 2) do AW-EG mostraram bandas com intensidades mais elevadas relacionadas à remoção de extractivos parciais e à hidrólise parcial da celulose após a lavagem, aumentando, conseqüentemente, a proporção de lignina. As bandas mais significativas foram observadas em 1250 cm⁻¹ e 1640 cm⁻¹, relacionadas à vibração do anel aromático, e -OH a 3400 cm⁻¹ relacionada ao aumento das ligações intermoleculares de hidrogênio promovidas pelo processo de lavagem ácida, este resultado está de acordo com valor de CrI para AW-EG apresentado na Tabela 1.

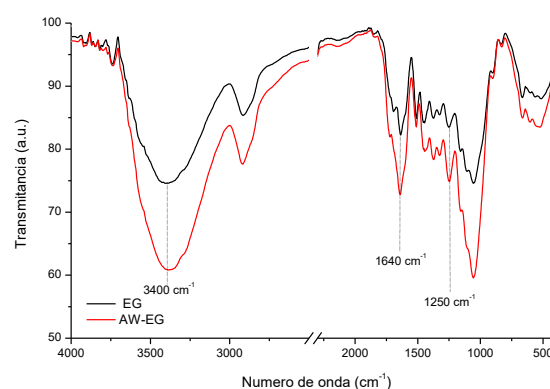


Figura 2. Espectros de absorção na região do infravermelho das biomassas EG e AW-EG.

De acordo com os resultados de TG/DTG (Fig. 3), AW-EG apresentou maiores porcentagens de perda de massa e menor rendimento do que EG, confirmando os resultados da análise imediata, apresentados Tabela 1, de maior teor de voláteis

que pode ser convertida em bio-óleo ou gás pelo processo de pirólise [11]. Além disso, um deslocamento da temperatura máxima da decomposição de celulose foi observado de 305 °C para EG a 348 °C para AW-EG. Mudanças semelhantes foram relatadas durante a pirólise de salgueiro, palha e madeira desmineralizada com ácido [13, 4]. Isto pode ser explicado pela modificação da cristalinidade de celulose por pré-tratamento, uma vez que as biomassas que contêm alta cristalinidade de celulose aumentaram a resistência térmica devido às regiões amorfas serem mais acessíveis à difusão de calor; e também influenciado pelo menor teor de cinzas dessas amostras, uma vez que a cinza atua como catalisadores naturais que promovem a degradação da celulose a temperaturas mais baixas [4].

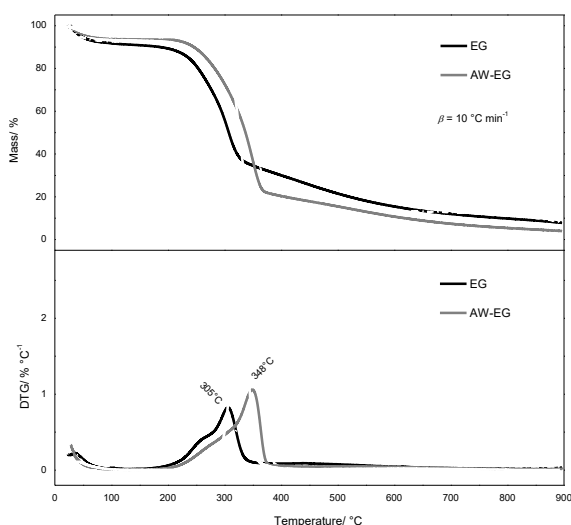


Figura 3. Análise termogravimétrica (TG/DTG) das biomassas EG e AW-EG.

Os resultados de pirólise de EG e AW-EG (Fig.4 e Tabela 2) mostram muitos compostos oxigenados de diferentes grupos: ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, fenóis, furanos e ésteres; característica da decomposição do material lignocelulósico como descrito na literatura [1, 14, 15].

Tabela 2. Descrição do tempo de retenção, compostos e área dos picos (%) dos produtos da pirólise do Eg e AW-EG.

| TR ^a (min) | Produtos pirólise | EG | AW-EG |
|-----------------------|---------------------------------------|-------|-------|
| 2.56 | Acetic acid | 6.7 | 9.68 |
| 3.2 | 2-Propanone,1-hydroxy- | 5.16 | 2.52 |
| 4.7 | Acetic anhydride | 3.8 | 3.54 |
| 5.1 | Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester | 6.52 | 4.86 |
| 5.8 | Furfural | 5.03 | 7.17 |
| 7.5 | Cyclohexanone | 5.43 | 4.45 |
| 8.2 | Phenol | 4.62 | 2.77 |
| 8.9 | Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl- | 2.99 | 6.73 |
| 9.4 | 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl- | 1.93 | NI |
| 9.9 | 4-Methylphenol | 0.78 | 2.5 |
| 10.3 | Phenol, 2-methoxy | 3.26 | 2.11 |
| 10.9 | Levoglucosenone | NI | 1.58 |
| 11.4 | Phenol, 4-ethyl | 2.39 | 2.01 |
| 12.0 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 1.08 | 2.13 |
| 12.3 | Benzofuran, 2,3-dihydro- | 24.74 | 19.7 |
| 13.97 | 2-Methoxy-4-vinylphenol | 8.42 | 7.39 |
| 14.4 | Phenol, 2,6-dimethoxy- | 4.62 | 3.24 |
| 15.43 | Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy- | 0.84 | 1.04 |
| 15.8 | 3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid | 1.14 | 1.85 |
| 16.38 | Levoglucosan | 3.53 | 9.02 |
| 17.4 | 4-Methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde | 2.25 | 1.55 |
| 19.0 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)- | 1.95 | 2.12 |

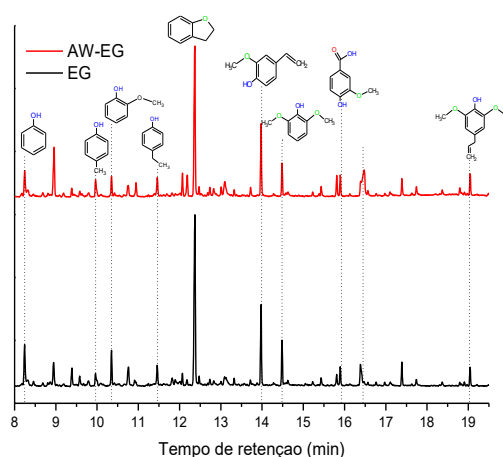


Figura 4. Cromatogramas dos produtos da pirólise do EG e AW-EG na faixa de tempo de retenção de 8-20 minutos.

O levoglucosan (LG), o principal produto derivado da celulose, foi identificado em quantidades diferentes em amostras de capim-elefante. O AW-EG apresentou a maior área de

pico (9 %) deste composto em comparação com EG, o que pode estar relacionado ao fato de que a lavagem ácida remove parcialmente a cinza e modifica a estrutura cristalina de celulose, diminuindo o grau de ordenação das suas moléculas, mas não quebra completamente as ligações glicosídicas nos segmentos de corrente da celulose. Na lavagem ácida (AW), ocorre hidrólise parcial e remove a celulose amorfa que deixa a celulose cristalina [1]. A LG pode ser formada por perda de água intramolecular de glicose e seu mecanismo de via pirólítica foi estudado por vários autores. Ponder et al. [16] propôs que a cisão da ligação glicosídica gera cátion glucosil com um grupo hidroxilo primário em carbono C-6 e pode formar rapidamente o 1,6-anidrido. A clivagem subsequente da ligação glicosídica libera o levoglucosan e outro cátion de glucosil que pode sofrer uma reação semelhante [16].

A biomassa que apresentou maior área de picos de LG foi aquela com menor teor de cinzas de acordo com os resultados da análise imediata mostrada na Tabela 1. O cinza atua como catalisador natural que altera a via de despolimerização de celulose para formar outros produtos como fenólicos, furanos e menor peso molecular (C1-C4) em vez de levoglucosan. Verificou-se anteriormente que Na^+ , K^+ e Ca^{2+} podem afetar a pirólise de celulose diminuindo a LG e aumentando os compostos leves $\text{C}_1\text{-C}_4$ e água e [1, 5, 17, 18]. Isto pode ser observado para o EG natural que possui maior teor de cinzas, um rendimento de LG mais baixo e um rendimento de $\text{C}_1\text{-C}_4$ mais elevado em comparação com o AE-EG. Patwardhan et al. [17] considerou que a adsorção de íons metálicos na celulose induz a fissão hemolítica de anéis de glicose, levando a produtos de decomposição menores em competição com a clivagem heterocíclica de ligações glicosídicas que resulta na formação de levoglucosan. Serapiglia et al. [19] também encontrou uma forte correlação negativa entre K^+ e LG de diferentes genótipos de switchgrass, que produziram menores níveis de LG em resposta aos maiores níveis de cinzas e K nas biomassas estudadas. Os autores relataram um aumento nos fenólicos não metoxilados resultantes da quebra dos produtos da LG na presença de K [19].

O Furfural foi identificado em todas as biomassas, e sua maior área de pico foi de 7,2% para AW-EG. Sua via de reação pode estar relacionada ao tratamento ácido que promove a protonação de pentosanas e sua desidratação para formar diretamente o furfural [20]; e pela reação de pirólise secundária da degradação de LG.

Além de furfural, outro furano encontrado nos

produtos da pirólise das amostras de capim-elefante foi 2,3-dihidro-benzofurano. As áreas do pico deste composto foram relativamente altas, e ainda maiores para a biomassas com menor quantidade de LG. Os níveis destes dois compostos podem estar relacionados. De acordo com Mihalcik et al. [21], a desidratação LG produz furanos substituídos. Essas reações secundárias de decomposição de LG foram possivelmente catalisadas por metais alcalinos presentes na cinza, porque o rendimento de 2,3-dihidro-benzofurano, foi diretamente proporcional ao teor de cinzas das amostras (EG > AW-EG), conforme determinado pela análise imediata (Tabela 1). O 2,3-dihidro-benzofurano, também foi encontrado por Wang et al. [22] como o principal produto de pirólise de resíduos de fermentação de palha de milho (CSFR).

4. Conclusões

O processo de pré-tratamento foi eficiente na remoção de cinzas e melhoraram algumas propriedades de biomassa, como o aumento do HHV, o conteúdo volátil e a diminuição do carbono e da umidade fixos. A biomassa (AW-EG) tratada com lavagem ácida apresentou um alto teor de levoglucosan (LG) como produto da pirólise, sugerindo que a cinza catalisou a pirólise de LG, produzindo assim maiores quantidades de compostos $\text{C}_1\text{-C}_4$ do que foi identificado para capim-elefante natural (EG). O aumento no teor de LG na biomassa AW-EG pode ser explicado por hidrólise localizada e remoção parcial de celulose em suas regiões amorfas e pelo efeito catalítico de prótons H^+ que induz as cisões hemolíticas de celulose e conseqüentemente formações de fenóis não metoxilados e compostos leves do tipo $\text{C}_1\text{-C}_3$.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e Petrobras pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Nutrição Animal EAJ/UFRN pelas análises de FDA/FDN.

6. Referências

- [1] F.X. Collard, J. Blin, A. Bensakhria, J. Valette, in *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 95 (2012) 213-226.
- [2] I.Y. Eom, J.Y. Kim, T.S. Kim, S.M. Lee, D. Choi, I.G. Choi, J.W. Choi, in *Bioresour. Technology* 104 (2012) 687-694.
- [3] P. Teixeira, H. Lopes, I. Gulyurtlu, N. Lapa, in *Fuel* 101 (2012) 215-227.

- [4] Z. Mayer, A. Apfelbacher, A. Hornung, in *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 94 (2012) 170-176.
- [5] R. Fahmi, A.V. Bridgwater, L.I. Darvell, J.M. Jones, N. Yates, S. Thain, I.S. Donnison, in *Fuel* 86 (2007) 1560-1569.
- [6] S. Sarenbo, in *Biomass Bioenergy* 9 (2009) 1212-1220.
- [7] V. Strezov, T.J. Evans, C. Hayman, in *Bioresource Technology* 99 (2008) 8394-8399.
- [8] A.L. Scholl, D. Menegol, A.P. Pitarelo, R.C. Fontana, A. Zandoná Filho, L.P. Ramos, A.J.P. Dillon, M. Camassola, in *Bioresource Technology* 192 (2015) 228-237.
- [9] V.P.J. Soest, R.H. Wine. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. In: IV Determination of plant cell-wall constituents. 1967
- [10] L. Segal, J.J. Creely, A.E. Martin, C.M. Conrad, in *Textile Research Journal* 29 (1959) 786-794.
- [11] R.M. Braga, T.R. Costa, J.C.O. Freitas, J.M.F. Barros, D.M.A. Melo, M.A.F. Melo, in *J. Therm. Anal. Calorim.* 117 (2014) 1341-1348.
- [12] E.C. Lengowski, G.I.B. Muniz, S.N. Nisgoski, W.L.E. Magalhães, in *Scientia Forestalis* 41 (2013) 185-194.
- [13] C.D. Blasi, C. Branca, G. D'Erico, in *Thermochimica Acta* 10 (2000) 133-142.
- [14] Q. Lu, X. Yang, C. Dong, Z. Zhang, X. Zhang, X. Zhu, in *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 92 (2011) 430-438.
- [15] D. Shen, W. Jin, J. Hu, R. Xiao, K. Lou, in *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51 (2015) 761-744.
- [16] G.R. Ponder, G.N. Richards, T.T. Stevenson, in *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 22 (1992) 217-229.
- [17] P.R. Patwardhan, J.A. Satrio, R.C. Brown, B.H. Shanks, in *Bioresource Technology* 101 (2010) 4646-4655.
- [18] N. Shimada, H. Kawamoto, S. Saka, in *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 81 (2008) 80-87.
- [19] M.J. Serapiglia, C.A. Mullen, A.A. Boateng, L.M. Cortes, S.A. Bonos, L.Hoffman, in *Industrial Crops and Products* 74 (2015) 957-968.
- [20] B. Danon, G. Marcotullio, W. Jong, in *Green Chem.* 16 (2014) 39-54.
- [21] D.J. Mihalcik, C.A. Mullen, A.A. Boateng, in *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 92 (2011) 224-232.
- [22] Z. Wang, R. Ma, W. Song in *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (2016)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.09.025>

ELECTRO-REDUCCIÓN DE OXÍGENO CATALIZADA POR LACASAS DESPLEGADAS PARCIALMENTE SOBRE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Daily Rodríguez-Padrón^a, Alain R. Puente-Santiago^a, Alvaro Caballero^b, Alina M. Balu^a, Rafael Luque^a, Antonio A. Romero^{a*}

^a*Departamento de Química Orgánica, Grupo FQM-383, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, E14014, Córdoba (España).*

^b*Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, E14014, Córdoba (España).*

E-mail: qo1rorea@uco.es

Resumen

Se diseñó un sistema biocatalítico basado en nanopartículas de óxido de hierro magnéticas obtenidas a partir de residuos de biomasa, dopamina y lacasa (LAC-DA-Fe₂O₃) mediante un procedimiento mecanoquímico. El biocatalizador obtenido fue empleado en la reducción electrocatalítica de oxígeno. La caracterización completa de los bioconjugados obtenidos reveló que la proteína adoptó un estado desplegado parcialmente. La configuración mencionada, junto con los cambios de coordinación geométrica a lo largo del centro T1, pueden relacionarse con la alta respuesta bioelectrocatalítica. La densidad de corriente obtenida fue de 2.9 mA/cm², la cual se encuentra entre los valores más altos publicados en la literatura para los nanomateriales funcionalizados por lacasa.

Palabras clave: Lacasa, Inmovilización, Nanopartículas Magnéticas, Electro-reducción, Catálisis.

Abstract

A biocatalytic system based on laccase functionalized waste-derived iron oxide nanoparticles (LAC-DA-Fe₂O₃) was designed by a mechanochemical approach and employed in the electrocatalytic reduction of oxygen. Full characterization of the obtained bioconjugates revealed that the protein adopted a partially unfolded state. The mentioned configuration, together with the geometry coordination changes along the T1 center can be further related to a high bioelectrocatalytic response. A current density up to 2.9 mA/cm² has been achieved, which is among the highest values reported in literature for laccase functionalized nanomaterials.

Keywords: Laccase, Immobilization, Magnetic Nanoparticles, Electro-reduction, Catalysis.

1. Introducción

Las propiedades electrónicas de las metaloenzimas para el diseño de nanobiomateriales electrocatalíticos con aplicaciones como biosensores [1, 2], biorreactores [3, 4] y en conversión de bioenergía [5, 6], ha sido uno de los temas más destacados en el campo de la bioelectrónica en las últimas décadas. En este sentido, la transferencia directa de electrones (TDE) y, a su vez, la actividad bioelectrocatalítica de las metaloenzimas dependen de la conformación y/o los estados de orientación que adoptan las proteínas al inmovilizarse sobre diferentes nanomateriales [7, 8].

Las oxidasas multicobre (MCO) se han investigado ampliamente ya que pueden catalizar la reducción de O_2 a H_2O [9]. Entre ellas, las lacasas se han usado ampliamente como biocátodos en celdas de biocombustibles debido a sus interesantes ventajas, tales como su elevado rendimiento catalítico y un coste relativamente bajo [10-12].

En este trabajo, se preparó un bioconjugado basado en lacasa de *Aspergillus* sp. (Esquema 1) y nanopartículas de óxido de hierro obtenidas de residuos orgánicos utilizando un enfoque mecanoquímico [13]. Los nanobioconjugados sintetizados mostraron una excelente transferencia de electrones y un bajo sobrepotencial para la reducción bioelectrocatalítica del oxígeno. El comportamiento altamente eficiente de la lacasa se puede vincular a una conformación parcialmente desplegada de la enzima tras la inmovilización en la superficie de las nanopartículas.



Esquema 1. Representación ilustrativa de la lacasa.

2. Experimental

El bioconjugado LAC-DA- Fe_2O_3 fue sintetizado mediante un proceso de molienda mecanoquímica empleando Lacasa de *Aspergillus* sp. (LAC), hidrocloreuro de dopamina (DA-HCl) y nanopartículas magnéticas de Fe_2O_3 (MNP). El protocolo empleado ha sido publicado por nuestro

grupo para el diseño de bioconjugados basados en proteínas [13]. Las MNP se sintetizaron previamente a la preparación de los bioconjugados, en un molino de bolas (modelo Retsch PM100) utilizando $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como precursor de hierro y residuos de cáscara de naranja como fuente de carbono en una relación 1:2. Posteriormente, el material se secó en estufa a $100^\circ C$ durante 24 h, finalmente se calentó ($1^\circ C/min$) hasta $300^\circ C$ y se mantuvo a esa temperatura durante 30 min.

El bioconjugado LAC-DA- Fe_2O_3 fue caracterizado por Espectroscopia Infrarroja (FT-IR), Espectroscopias UV-vis y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), para obtener una información completa de la configuración de la proteína después del proceso de inmovilización.

Los espectros de FT-IR se adquirieron en el espectrofotómetro infrarrojo MB3 de ABB, equipado con un muestreador ATR PIKE MIRacleTM, una ventana de ZnSe y 256 barridos con una resolución de 16 cm^{-1} . Los espectros se registraron a temperatura ambiente en un rango de número de onda de $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, utilizando el software Horizon MBTM. Durante las mediciones, la muestra se purgó con un flujo de nitrógeno deshidratado y desoxigenado.

Las mediciones espectroelectroquímicas se llevaron a cabo en una celda espectroelectroquímica de tres electrodos utilizando un potenciostato Princeton Applied Research 263A acoplado con un espectrofotómetro Shimadzu UV 1603.

Los estudios de XPS se realizaron empleando un sistema de análisis de superficie multipropósito de ultra alto vacío (UHV) SpecsTM con el detector Phoibos 150-MCD. Antes del análisis, la muestra se mantuvo a vacío durante la noche ($<10^{-6}$ Torr). El experimento se realizó a presiones $<10^{-10}$ mbar, utilizando una fuente de rayos X convencional (XR-50, Specs, Mg-K α , $h\nu = 1253.6\text{ eV}$, $1\text{ eV} = 1.603 \times 10^{-19}\text{ J}$). La deconvolución de las curvas obtenidas y la cuantificación elemental se llevó a cabo utilizando el programa XPS CASA.

Se realizaron experimentos de voltametría cíclica (CV) y cronoamperométricos en una celda electroquímica de tres electrodos usando un Potenciostato / Galvanostato Autolab (Solartron 1286). Los electrodos de trabajo se construyeron presionando los nanobioconjugados sobre espuma de Ni con un área geométrica de $0,3\text{ cm}^2$. Se usaron cables de Pt como contraelectrodos y Ag/AgCl (3 M, KCl) como electrodo de referencia.

3. Resultados y discusión

Se realizó una caracterización completa del bioconjugado LAC-DA-Fe₂O₃ para confirmar la funcionalización exitosa de las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro (MNP), así como la conformación de la proteína en los bioconjugados sintetizados.

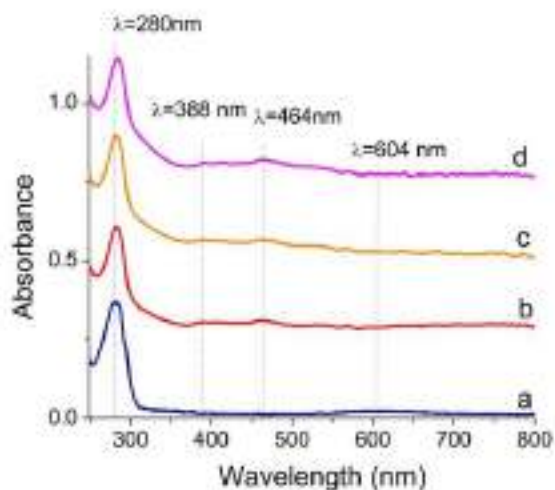


Figura 1. Espectros UV-vis: a) lacasa libre (sin atmósfera de oxígeno) b) LAC-DA-Fe₂O₃ en circuito abierto, c) LAC-DA-Fe₂O₃ a 0.2V y d) LAC-DA-Fe₂O₃ a -0.4 V bajo purga de oxígeno. PBS 0,1 M pH = 6.

En los espectros UV-vis se han observado cambios espectrales notables asociados a la reducción aeróbica de oxígeno en la lacasa libre (en solución) con respecto a la lacasa inmovilizada en la superficies de nanopartículas magnéticas (Figura 1. a, b). Los espectros muestran una disminución significativa de la banda en 600 nm asignados al centro redox Cu (T1) [14], con la aparición concomitante de bandas adicionales a 364 y 464 nm. Estos cambios espectrales se han atribuido al estado conformacional de la lacasa parcialmente reducidas tras la reducción catalítica de las moléculas de O₂, lo que implica cambios estructurales alrededor de la geometría de coordinación de al menos uno de los centros de cobre, muy probablemente en el cobre de tipo I [15-17]. Los espectros de los nanobioconjugados permanecieron inalterados a grandes sobrepotenciales (Figura 1.c, d) sugiriendo que las enzimas inmovilizadas tienen una configuración irreversible, es decir, un estado "congelado". Además, los cambios en la banda de adsorción de 280 nm de las lacasas inmovilizadas pueden atribuirse a cambios conformacionales significativos en el entorno de los triptófanos y los aminoácidos de tirosina.

El análisis FT-IR apoya firmemente la funcionalización exitosa de las MNP. Esta

conclusión se puede inferir de las bandas a 1609 cm⁻¹ y 1493 cm⁻¹, relacionadas con los grupos amida I y amida II de la lacasa, respectivamente (Figura 2.A). La banda a 1609 cm⁻¹ puede asociarse a la vibración de tensión C=O de los grupos carbonilo de los enlaces peptídicos de la proteína, mientras que la banda de amida II corresponde a la combinación de tensión C-N y flexión de NH. La conformación de la lacasa en la superficie de las MNP también se investigó mediante el análisis del espectro FT-IR deconvolucionado en la región amida I, la cual es muy sensible a las estructuras secundarias.

Cinco tipos de estructuras secundarias podrían resolverse tras la deconvolución. Láminas β de

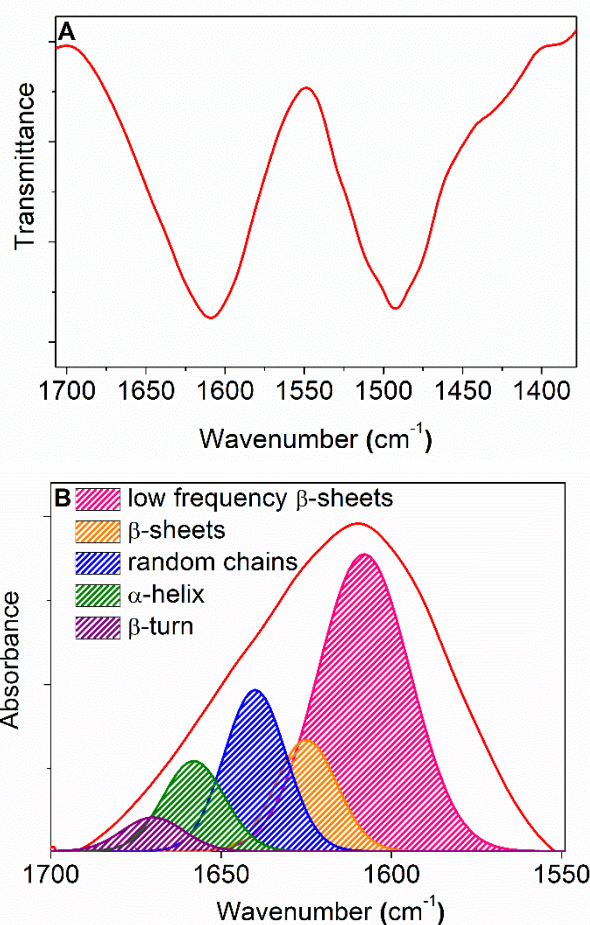


Figura 2. A: Espectro FT-IR de LAC-DA Fe₂O₃ y B: Espectro FT-IR desconvolucionado del nanobioconjugado LAC-DA-Fe₂O₃ en la región de amida I.

baja frecuencia (1607 cm^{-1} , 52%), láminas β (1624 cm^{-1} , 14%), espirales aleatorias (1640 cm^{-1} , 19%), hélices α (1658 cm^{-1} , 10 %) y giros β (1670 cm^{-1} , 4%), las cuales se muestran en la Figura 2B. En comparación con la lacasa libre comercial, se encontró que la lacasa inmovilizada en MNP posee un mayor contenido de hoja β de baja frecuencia (Tabla 1). Una contribución más grande de estos picos sugiere que la lacasa inmovilizada experimentó un despliegue parcial inducido por la etapa de funcionalización mecanoquímica de las MNP, en concordancia con los resultados de espectroscopia UV-vis.

Tabla 1. Análisis conformacional de LAC-DA- Fe_2O_3 .

| Estructura secundaria | Lacasa nativa[18] | LAC-DA- Fe_2O_3 |
|------------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| Láminas β de baja frecuencia | 17% | 52% |
| Láminas β | 33% | 14% |
| Espirales aleatorias | 13% | 19% |
| Hélices α | 18% | 10% |
| Giros β | 19% | 5% |

El análisis de XPS indicó la presencia de C, N y O en la superficie de los bioconjugados obtenidos (Figura 3.A). En particular, la clara presencia de nitrógeno ($\text{N}1s \sim 400.1\text{ eV}$) confirmó fuertemente la inmovilización exitosa de la proteína [19]. El espectro de $\text{N}1s$ se deconvolucionó en dos picos a 399.9 y 401.5 eV , que corresponden a N de los enlaces peptídicos y grupos amino de la proteína, respectivamente (Figura 3.C). El pico a 284.6 eV , asociado a $\text{C}1s$, mostró tres contribuciones diferentes que sugieren la presencia de $\text{CC}/\text{C}=\text{C}$, CN y CO a 284.3 , 285.7 y 288.1 eV , respectivamente, principalmente de la cadena polipeptídica de la proteína inmovilizada (Figura 3.B). Además, la banda a 531.8 eV en el espectro de XPS, relacionada con los $\text{O}1s$, presentó dos contribuciones, atribuidas a los enlaces C-O y Fe-O en los bioconjugados (Figura 3.D). La cuantificación elemental de LAC-DA- Fe_2O_3 reveló un 74%, 7% y 19% para C, N y O, respectivamente.

Estudios de dispersión dinámica de la luz en el bioconjugado LAC-DA- Fe_2O_3 revelaron un tamaño hidrodinámico promedio de 130 nm (Figura 4.A), en concordancia con un cierto grado de aglomeración, muy probablemente debido a las interacciones de Van der Waals entre restos proteicos. El potencial zeta para el material LAC-

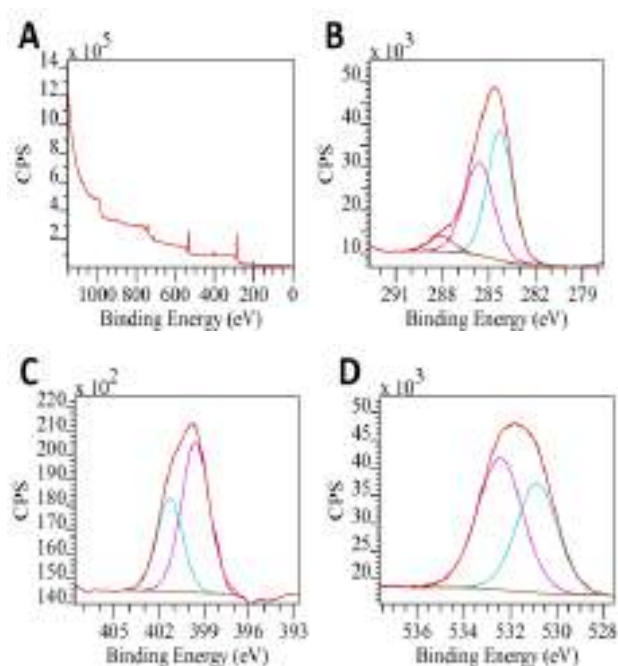


Figura 3. A. Espectro XPS de LAC-DA- Fe_2O_3 . Espectros XPS de alta resolución desconvolucionados de LAC-DA- Fe_2O_3 para B. C $1s$, C. $\text{N} 1s$ y D. $\text{O} 1s$.

DA- Fe_2O_3 fue de -22 mV (Figura 4.B), dentro del rango esperado para una solución coloidal estable, confirmando nuevamente la inmovilización de la lacasa en la superficie de la MNP de óxido de hierro.

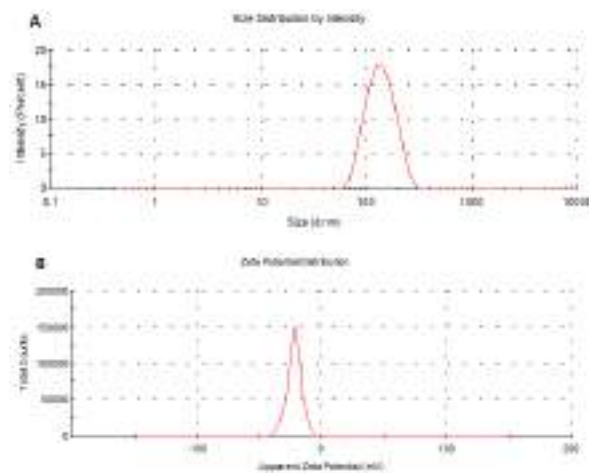
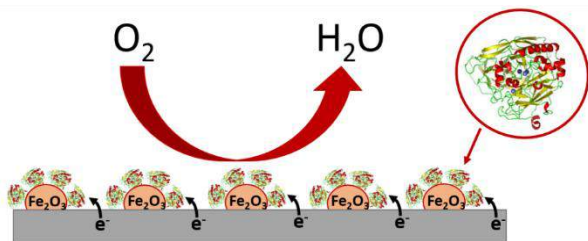


Figura 4. A. Datos dinámicos de dispersión de luz y B. Potencial zeta del nanobioconjugado LAC-DA- Fe_2O_3 .

El comportamiento catalítico de los bioconjugados LAC-DA- Fe_2O_3 se investigó en la electroreducción de oxígeno (Esquema 2). La Figura 5 A representa los voltamogramas cíclicos de la lacasa y las MNP funcionalizadas con lacasa depositados en electrodos de espuma de Ni, en una solución $0,1\text{ M}$ de hidrógeno fosfato de sodio de $\text{pH} = 6$ con flujo de oxígeno constante. Se observó una pobre actividad electrocatalítica para la lacasa

inmovilizada sobre electrodos de espuma de Ni. Creemos que la falta de orientación para una transferencia de electrones eficiente en la lacasa libre es responsable de las bajas respuestas bioelectrocatalíticas observadas.



Esquema 2. Descripción de la reducción bioelectrocatalítica de oxígeno mediante el nanobioconjugado LAC-DA-Fe₂O₃.

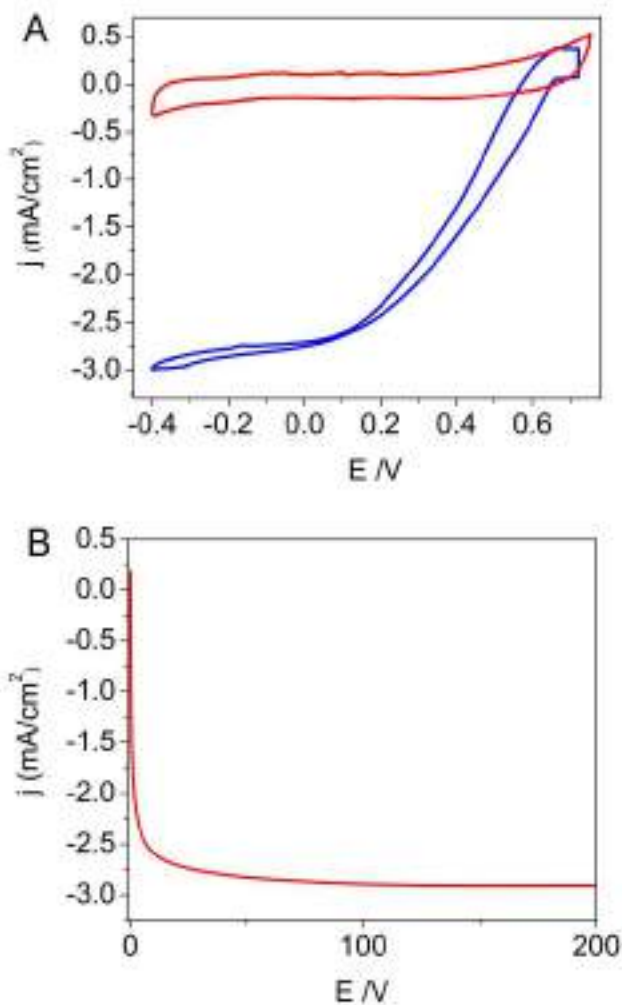


Figura 5. A. Voltamogramas cíclicos de la lacasa libre (línea roja) y LAC-DA-Fe₂O₃ (línea azul) bajo purga de oxígeno B. Respuesta cronoamperométrica para LAC-DA-Fe₂O₃, realizados a 0.35 V (frente a Ag/AgCl) con purga de oxígeno.

Por otra parte, la lacasa inmovilizada sobre las MNP exhibió una forma de onda sigmoidea clásica con una notable corriente electrocatalítica. Las corrientes catódicas en soluciones oxigenadas con un potencial de inicio de +0.66 V (frente a Ag / AgCl) se aproximan al potencial de reducción formal del centro redox Cu (T1) de las lacasas fúngicas +0.78 (vs NHE) [20], confirmando la transferencia electrónica altamente eficiente entre la lacasa unida a las MNP y los electrodos sin mediadores redox. Pequeños cambios en el potencial redox del centro T1 (≈ 60 mV) podrían atribuirse a cambios estructurales que involucran a los centros redox y sus alrededores [21], consistentes con los resultados obtenidos por mediciones UV.

Junto con la voltametría cíclica, se realizaron experimentos cronoamperométricos a 0,35 V para los bioelectrodos de MNP funcionalizadas con lacasa (Figura 5B). Los bioelectrodos mostraron corrientes electrocatalíticas estables con una corriente electrocatalítica máxima de 2.9 mA/cm², similar a los valores reportados para ensamblajes supramoleculares con nanomateriales altamente conductores, como nanotubos de carbono y nanopartículas de oro [22]. Teniendo en cuenta los resultados espectroscópicos, proponemos que el despliegue parcial de la lacasa y los cambios de coordinación geométrica a lo largo del centro T1 pueden reducir enormemente los impedimentos espaciales entre los sitios de cobre y las superficies de las nanopartículas, favoreciendo la adopción de una configuración efectiva para la transferencia electrónica en la lacasa, lo cual es responsable de la mejora observada de las corrientes bioelectrocatalíticas.

4. Conclusiones

Se sintetizó un bioconjugado basado en nanopartículas magnéticas y lacasa. Este bioconjugado resultó ser efectivo en la electrorreducción directa de oxígeno, exhibiendo una corriente electrocatalítica máxima de 2.9 mA/cm², uno de los valores más altos publicados en la literatura para la reacción mencionada anteriormente, catalizada por multicobreoxygenasas. La alta eficacia observada para la LAC-DA-Fe₂O₃ se asoció a cambios conformacionales y estructurales en la lacasa inmovilizada, tal como se infiere de las mediciones espectroscópicas de UV-vis y FT-IR. Este trabajo representa un avance en la comunidad científica, que ilustra la importancia de la flexibilidad y la dinámica en la estructura de las enzimas para su función y allana el camino para nuevas oportunidades en el diseño de novedosos

biodispositivos con de transferencia electrónica con alto rendimiento.

5. Agradecimientos

Rafael Luque agradece el apoyo de MINECO (proyecto CTQ2016-78289-P) cofinanciado con fondos de FEDER. Un agradecimiento especial a Filipe Folgosa, Smilja Todorovic y Celia M. Silveira por su ayuda con los experimentos de UV-vis.

6. Referencias

- [1] Y. Xiao, F. Patolsky, E. Katz, J. F. Hainfeld, I. Willner, *Science*, 299 (2003) 1877.
- [2] F. Patolsky, Y. Weizmann, I. Willner, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 43 (2004) 2113.
- [3] I. Mazurenko, M. Etienne, G. W. Kohring, F. Lapicque, A. Walcarius, *Electrochim Acta*, 199 (2016) 342.
- [4] O. Yehezkeli, R. Tel-Vered, S. Reichlin, I. Willner, *ACS Nano*, 5 (2011) 2385.
- [5] J. A. Cracknell, K. A. Vincent, F. A. Armstrong, *Chem. Rev.*, 108 (2008) 2439.
- [6] S. C. Barton, J. Gallaway, P. Atanassov, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4867.
- [7] P. Roach, D. Farrar, C. C. Perry, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 8168.
- [8] J. Masa, W. Schuhmann, *Nano Energy*, 2016, 29, 466-475.
- [9] A. Zebda, C. Gondran, A. Le Goff, M. Holzinger, P. Cinquin, S. Cosnier, *Nat. Commun.*, (2011) 2.
- [10] L. Brunel, J. Denele, K. Servat, K. B. Kokoh, C. Jolival, C. Innocent, M. Cretin, M. Rolland, S. Tingry, *Electrochem. Comm.*, 9 (2007) 331.
- [11] Y. Chen, P. P. Gai, J. R. Zhang, J. J. Zhu, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 11511.
- [12] D. Selloum, A. Abou Chaaya, M. Bechelany, V. Rouessac, P. Miele, S. Tingry, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 2794.
- [13] D. Rodriguez-Padron, A. R. Puente-Santiago, A. M. Balu, A. A. Romero, R. Luque, *Chem. Comm.*, 53 (2017) 7635.
- [14] L. L. Kiiiskinen, L. Viikari, K. Kruus, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 59 (2002) 198.
- [15] M. Goldberg, O. Farver, I. Pecht, *J. Biol. Chem.*, 255 (1980) 7353.
- [16] H. W. Huang, G. Zoppellaro, T. Sakurai, *J. Biol. Chem.*, 274 (1999) 32718.
- [17] O. Farver, M. Goldberg, I. Pecht, *Eur. J. Biochem.*, 104 (1980) 71.
- [18] F. Wu, L. Su, P. Yu, L. Q. Mao, *J. Am. Chem. Soc.*, 139 (2017) 1565.
- [19] D. Rodriguez-Padron, A. R. Puente-Santiago, A. Caballero, A. Benitez, A. M. Balu, A. A. Romero, R. Luque, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 16404.
- [20] A. Christenson, N. Dimcheva, E. E. Ferapontova, L. Gorton, T. Ruzgas, L. Stoica, S. Shleev, A. L. Yaropolov, D. Haltrich, R. N. F. Thorneley, S. D. Aust, *Electroanalysis*, 16 (2004) 1074.
- [21] L. L. Xue, Y. H. Wang, Y. Xie, P. Yao, W. H. Wang, W. Qian, Z. X. Huang, J. Wu, Z. X. Xia, *Biochemistry*, 38 (1999) 11961.
- [22] N. Lalaoui, R. David, H. Jamet, M. Holzinger, A. Le Goff, S. Cosnier, *ACS Catal.*, 6 (2016), 4259.

EXTRACCIÓN DE BETA QUERATINA PARA APLICACIÓN COMO SOPORTE ENZIMÁTICO

Isis Scherazada Rodríguez Clavel^{a,b,*}, Silvia Patricia Paredes Carrera^b, Sergio Odín Flores Valle^a, Eri Joel Paz García^a, Jorge Mendoza Pérez^c

^a *Laboratorio de Nanomateriales Sustentables-Instituto Politécnico Nacional-Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Ed Z-6 3er piso UPALM Zacatenco C.P. 07738 CDMX México.*

^b *Laboratorio de Química Verde-Instituto Politécnico Nacional-Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Ed Z-6 3er piso UPALM Zacatenco C.P. 07738 CDMX México.*

^c *Laboratorio de Tecnologías limpias y química verde-Instituto Politécnico Nacional-Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, UPALM Zacatenco C.P. 07738 CDMX México.*

*E-mail: isis.sch.rdz.clavel@hotmail.com

Resumen

Mediante el método de hidrólisis en frío, se extrajo beta-queratina (Bk) de plumas de ave. Durante la etapa de insolubilización de la Bk con ácido adípico como agente entrecruzante, se utilizó irradiación de microondas (BkMO) y de ultrasonido (BkUS) y como referencia calentamiento por convección. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos x (DRX), fisisorción de nitrógeno (BET), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y análisis térmico gravimétrico (ATG). La caracterización mostró que la Bk es una proteína fibrosa, que posee excelentes propiedades mecánicas, estructurales, morfológicas y térmicas, además de ser inerte en solventes orgánicos. El método de insolubilización (microondas, ultrasonido o calentamiento por convección) generó diferentes propiedades texturales y morfológicas, las cuales son una función del tiempo y la potencia de irradiación (microondas/ultrasonido). Con estas propiedades modificadas la Bk se puede utilizar como soporte enzimático, incrementando la difusión de los reactivos y el catalizador (enzima), además la enzima es recuperable y se puede reutilizar por más de un ciclo de reacción.

Palabras clave: beta queratina, soporte enzimático

Abstract

By cold hydrolysis beta-keratin (Bk) was extracted from bird feathers. Microwave (BkMO) and ultrasound (BkUS) irradiation were used during the Bk insolubilization stage and convection heating as used as a reference, where adipic acid was used as cross-linking agent. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The characterization showed that beta-keratin is a fibrous protein with excellent mechanical, structural, morphological and thermal properties, and inert in organic solvents. The insolubilization method (microwave, ultrasonic or convection heating) generated different textural and morphological properties, these properties are a function of power and irradiation time (microwave or ultrasonic). Due to these modified properties, the Bk can be used as enzyme support increasing the diffusion between the reactants and the catalyst (enzyme); in addition, the enzyme can be recovered and can be reused for more than one reaction cycle.

Keywords: beta keratin, enzyme immobilization

1. Introducción

A nivel mundial, la industria avícola genera grandes cantidades de subproductos de plumas que ascienden a 40×10^9 kg anuales [1]. En la Tabla 1.1 se muestran a los principales países productores de la industria avícola y su perspectiva a 10 años [2].

Tabla 1. Proyección de producción de pollo en millones de toneladas, 2017 a 2027

| País | Año 2017 | Año 2027 |
|--------|----------|----------|
| EUA | 18.6 | 19.6 |
| Brasil | 13.4 | 16.4 |
| China | 11 | 15 |
| EU | 11.4 | 12.3 |
| India | 4.5 | 6.5 |
| Rusia | 3.8 | 4.3 |
| México | 3.4 | 4 |

Considerando que las plumas representan el 5-7% del peso total de pollos maduros, es evidente que la industria genera una gran cantidad de plumas como producto de desecho. Se han generado industrialmente grandes cantidades de plumas de pollo de aves de corral y se han considerado como materiales de desecho. Están enterrados en vertederos o terminan siendo reciclados en alimentos de muy baja calidad para los animales [3].

Sin embargo, las plumas de ave pueden ser utilizadas como biomasa en la producción de productos de valor agregado debido a los elementos que se encuentran presentes en su estructura. Bioquímicamente hablando, las plumas de pollo se componen de queratinas acompañadas con una cantidad muy pequeña de lípidos. En específico la fibra de plumas de pollo consiste en queratina hidrófoba, una proteína que tiene una resistencia similar a la del nylon, pero con un diámetro menor que el de la fibra de madera [4]. Debido a estas características tienen potencial para ser una materia prima eficiente y de bajo costo para la síntesis de fibras naturales.

La queratina hidrófoba representa una de las proteínas estructurales más abundantes en las células epiteliales [5] y junto con el colágeno, es el biopolímero más importante en los animales. La queratina hidrófoba es uno de los materiales biológicos más duros, con una alta tenacidad, compuesta únicamente por componentes poliméricos y rara vez contiene minerales [6].

Las queratinas tienen un alto contenido de azufre y proteínas formadoras de filamentos; los materiales queratinosos están formados por células epidérmicas queratinizadas apiladas. Se pueden clasificar como α -queratina (estrato córneo, lana, pelo, uñas, pezuñas, cuernos, baba de pez payaso y

baleen de ballena) y β -queratinas (plumas, garras y pico de aves, y escamas y garras de reptiles) [7]. Se nombran alfa y beta por la característica de su estructura secundaria, mostradas en la Figura 1.

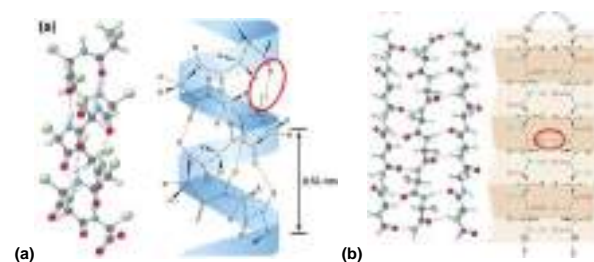


Figura 1. Estructura secundaria alfa (a) y beta (b) de queratina.

Las propiedades mecánicas de los materiales queratinosos α y β dependen del contenido de agua: el aumento de la humedad disminuye la rigidez y la resistencia. Esto se ha atribuido en gran medida a las interacciones agua-proteína dentro de proteínas matriciales que reducen las fuerzas de unión y aumentan la movilidad segmentaria: el agua puede actuar como un plastificante entre cadenas, afectar y/o reemplazar los enlaces de hidrógeno dentro de las cadenas de proteínas de la matriz y formar un red tridimensional de moléculas de agua de queratina [7].

La beta queratina (Bk) a diferencia de la alfa queratina, tiene una estructura que es inextensible, en cambio la alfa queratina con la aplicación de calor y humedad puede modificar su estructura terciaria a beta, aunque de manera inestable con alto grado de reversibilidad. Debido a las características de la beta queratina como su estabilidad estructural, su morfología de placas, además de su dureza y resistencia a solventes orgánicos, en el presente trabajo se propone como inmovilizador de enzimas.

2. Experimental

Obtención y tratamiento de las plumas

- La materia prima del presente trabajo fueron plumas de pollo, obtenidas de un mercado localizado al oriente de la ciudad de México.
- Las plumas se lavaron con agua clorada a temperatura ambiente, con la finalidad de eliminar la materia orgánica presente en ellas, tales como sangre y materia fecal.
- Una vez eliminadas las impurezas, las plumas se secaron a temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C.
- Finalmente se redujo el tamaño de las plumas secas a un tamaño aproximado de 5mm para con ello facilitar la extracción de la Bk. Todas las partes de las plumas fueron utilizadas.

Extracción de beta-queratina

El proceso utilizado en el presente trabajo fue una modificación del método original de Florido [8], ajustado por Rangel [9], haciendo una modificación en la etapa de insolubilización con ácido adípico con irradiación de microondas y ultrasonido a diferentes tiempos, estudiados para modificar la textura final de la beta queratina.

Una vez tratadas las plumas de pollo, se llevó a cabo el siguiente procedimiento de extracción de Bk soluble:

1. Se tomó una muestra seca de plumas de pollo tratadas.
2. Hidrólisis: Las plumas de pollo se colocaron en un vaso de precipitados y se adicionó solución de ácido sulfúrico al 50 % v/v ($H_2O-H_2SO_4$).
3. La mezcla se dejó en agitación durante 12 h, a temperatura de 50 °C.
4. Una vez concluidas las 12 horas, se observó que las plumas están totalmente disueltas en la solución de ácido, con un color café oscuro.
5. Se ajustó el valor de pH entre 4-5 con solución de hidróxido de sodio.
6. Los cristales formados se dejaron precipitar 24 h y se separaron de la fase líquida mediante decantación.
8. Para lavar los cristales obtenidos de Bk, se diluyeron en agua destilada. Por medio de filtración, se eliminaron los restos de impurezas sólidas de la solución de Bk.
9. Una vez eliminadas las impurezas, la solución obtenida se recristalizó por evaporación a 70 °C.
11. A los cristales obtenidos de la evaporación se les aplicó el proceso de insolubilización con ácido adípico.

El proceso para insolubilizar los cristales de Bk se llevó a cabo de la siguiente forma:

1. Se hizo una relación de 1 a 10 % peso de ácido adípico-Bk, como Florido [8] para estudiar el efecto del ácido adípico en la formación de fibrillas de Bk.
2. Una vez pesada la muestra de Bk y el porcentaje de ácido adípico correspondiente, se diluyeron ambos materiales en agua destilada hasta observar la formación de una fase sólida.
3. Las soluciones de ácido adípico-Bk se sometieron a los siguientes tratamientos:
 - a) se dejaron en agitación durante 24 h a temperatura de 50 °C.

b) la solución de Bk se sometió a 5 min de tratamientos térmicos de microondas y ultrasonido por separado.

4. Después de haberse llevado a cabo el proceso de insolubilización, cada solución se llevó a evaporación a 70°C para la obtención de cristales de Bk insolubles.

5. Los cristales obtenidos se almacenaron en frascos ámbar.

Caracterización de beta-queratina.

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por las siguientes técnicas:

DRX: Difractómetro de la marca Rigaku modelo Miniflex 600 con un Tubo de Rayos X con foco lineal a 40 kV y 15 mA. En el haz incidente se colocó una rendija soller con filtro de Ni y rendija de 0.5 mm.

FTIR: Espectrómetro Perkin Elmer Spretum 100, en modo de reflectancia, el rango de medición fue de 400 a 3000 cm^{-1} .

AREA BET: Equipo Gemini VII, pretratamiento a 150°C durante 8 h a vacío en sistema de degas VacPrep 061. La medición del área se realizó entre P/P0 de 0.01 a 0.03.

TGA: Equipo Simultaneous Thermal Analysis STA i 1000, el cual operó en atmósfera inerte de N₂. Las muestras se calentaron a una velocidad de 10 °C/min, de 50 °C a 800 °C.

3. Resultados y discusión

En un estudio realizado por Murrell [10], se reportó un difractograma de polvo de lana de ovejas, el cual fue empleado como parámetro de referencia para el presente trabajo por contener los índices de Miller que identificaron que dentro su estructura se encuentran presentes alfa queratina: 040, 331, 321, 112, 120, 020, 001, 010 y beta queratina: 400, 220, 020, 210, 200, 001; se estudió con el fin de poder localizar las señales cristalográficas características de las estructuras de alfa y beta queratina, y con ello poder conocer la estructura predominante de los materiales obtenidos de la extracción a diferentes condiciones.

El difractograma reportado por Murrell fue obtenido sin darle tratamiento químico a el polvo de lana, por lo cual la queratina se encuentra en su estado natural.

A continuación, se comparó con la muestra de Bk obtenida (Figura 2), con el objetivo de observar las diferencias en la estructura y morfología al emplear la técnica descrita en la metodología experimental.

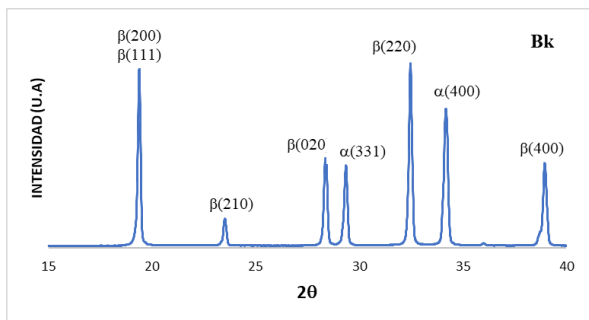


Figura 2. Diffractograma de Bk obtenida por método convencional.

Se observó de manera general que al comparar el diffractograma obtenido de bibliografía con la muestra obtenida de la extracción, la Bk presentó una mayor pureza y cristalinidad que la queratina de lana de ovejas empleada como parámetro de referencia. Esto pudo atribuirse a el tratamiento de hidrólisis en frío con ácido sulfúrico al cual fue sometido el material durante la extracción, con el que se eliminaron impurezas como la grasa que recubre las plumas de ave.

Con respecto a los índices de Miller, se encontraron presentes las reflexiones cristalográficas características de ambas estructuras, alfa queratina y beta queratina, esta ultima en un mayor porcentaje, por lo que se pudo inferir que predomina la estructura beta en el material obtenido tal como se esperaba. Se realizaron análisis a los diferentes materiales polymerizados con ácido adípico en 2%, 6% y 10% en % w/w del ácido adípico como agente reticulante [8] (Figura 3).

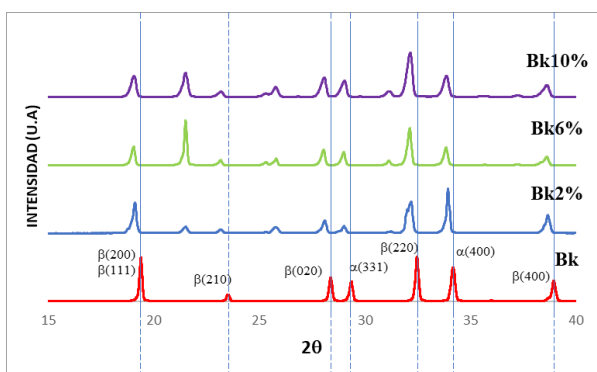


Figura 3. Diffractogramas de Bk obtenida por método convencional, Bk2%, Bk6% y Bk10 % w ácido adípico

En los 3 diffractogramas correspondientes a la adición de ácido adípico, fue notoria la disminución de la cristalinidad del material con respecto a las señales (111) y (220) a medida que se incrementa de 2 a 6% la cantidad de ácido adípico al aumentar la cantidad a 10% se observó un ligero incremento en esta propiedad, debido a que las señales para el ácido adípico a $2\theta=22^\circ$ y 26° incrementaron su intensidad a medida que se

incrementó la cantidad de ácido adicionado a la muestra Bk, por lo que a mayor porcentaje de agente reticulante, mejoró la distribución de este material en la superficie de la queratina.

Se estudió además para la inmovilización enzimática la influencia de la distribución del agente reticulante en la Bk, en donde es de mayor importancia tener en la superficie del compuesto ácido adípico-Bk los sitios activos de Bk, ya que es en estos donde se lleva a cabo la unión de la queratina con la enzima (enlaces peptídicos), por lo cual es importante evitar la total reticulación del material, ya que los sitios activos de interés (C=O, NH) podrían ya no estar expuestos, impidiendo con ello la unión de la enzima al soporte.

Los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X, fueron comparados y soportados con la técnica de espectroscopía FTIR descrita a continuación (Figura 4). En el espectro obtenido de Bk se localizaron señales características de la estructura beta queratina tales como $\nu = 600$ y 1000 cm^{-1} , además de los localizados en el intervalo $\nu = 1900$ y 2200 cm^{-1} correspondientes a los enlaces C-C de la estructura principal y C-N de los enlaces isopeptídicos, con el detalle de la eliminación de los grupos disulfuro, los cuales son rotos en el proceso de extracción. El pico débil entre $\nu = 1270$ y 1220 cm^{-1} ayudó a caracterizar la presencia de una estructura de hoja β a partir de la amida III, que corresponde en gran medida a la deformación angular en el plano del grupo NH [1]. El rompimiento del enlace disulfuro se corroboró al haber un aumento en la intensidad del pico correspondiente a los enlaces C-S, producto de la transformación de cistina (S-S) en cisteína (C-S) [11].

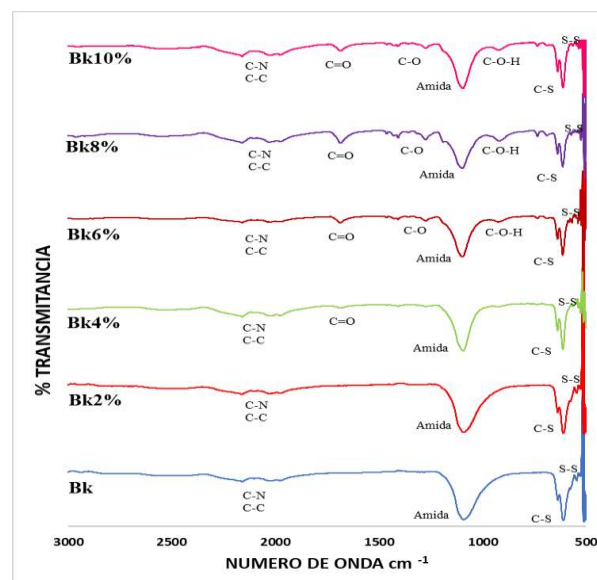


Figura 4. Espectros IR de Bk obtenida por método convencional, Bk2%, Bk4%, Bk6%, Bk8% y Bk10%, % w/w de ácido adípico

Con la comparación de los espectros IR, se pudo visualizar que, con la adición de ácido adípico, hay una disminución en la intensidad de la señal correspondiente al enlace C-S, correspondiente a la cisteína, además de la disminución de la banda cercana a $\nu = 1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ asociada a enlaces C-C de aminoácidos de cadena lateral.

Además, debido a la adición de ácido adípico se identificaron bandas propias de un ácido carboxílico, tales como $\nu = 1730-1700 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la tensión del enlace C=O, $\nu=1320-1200 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la tensión del enlace C-O, y una banda en forma de campana a $\nu=900 \text{ cm}^{-1}$ Flexión C-O-H.

La banda que va desde $\nu = 3400$ a 2400 cm^{-1} correspondiente a la tensión del enlace O-H, no se encontró, lo cual pudo ser consecuencia de la eliminación de agua de la muestra, además de la formación de enlaces peptídicos entre el ácido y la queratina.

Se realizó fisisorción de nitrógeno a las muestras obtenidas, técnica mediante la cual se pudo conocer de cada material el área específica, el diámetro de poro, el volumen de poro y la distribución de poro utilizando el método BJH. Es de importancia realizar este tipo de caracterización para comprender como es que se llevará a cabo la interacción superficial enzima-soporte.

En la Figura 5 se muestran las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno correspondientes a la Bk, BkMO y BkUS.

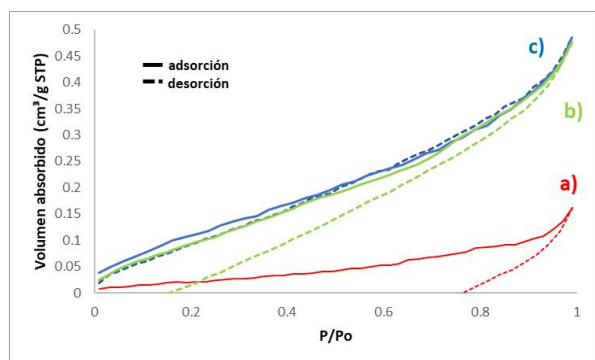


Figura 5. Isotermas de adsorción / desorción de Bk (a), BkUS(b) y BkMO(c).

Se determinó que para la Bk es una isoterma del tipo IV, correspondiente a sólidos no porosos. La isoterma obtenida de la BkMO presentó una isoterma corresponde al tipo II, característica de sólidos macroporoso. Este material tuvo un mayor aumento de superficie específica en consideración a la muestra tratada con ultrasonido, con lo cual podría tener beneficios en la interacción con la enzima, resultado de los cambios en su morfología. La isoterma obtenida de la BkUS fue similar a la isoterma de Bk, corresponde al tipo VI. En todos

los casos se presentaron ciclos de histéresis atípicos. Se observa que el aumento en la superficie específica podría tener efectos superficiales positivos con la interacción de la enzima a inmovilizar.

En la Tabla 2 podemos encontrar la comparación de datos referentes a la superficie de Bk extraída por el método convencional, microondas y ultrasonido.

Tabla 2. Área específica, diámetro de poro y volumen de poro de Bk, BkUS, BkMO

| MUESTRA | ÁREA ESPECÍFICA (m^2/g) | DIÁMETRO DE PORO (Å) |
|-------------|---|---------------------------------|
| BK | 0.09 | 99.5 |
| BKUS | 0.50 | 29.3 |
| BKMO | 0.50 | 28.6 |

El área del material fue muy pequeña, al igual que el volumen de poro, por lo cual se pudo afirmar que el material es un sólido compacto, con una superficie en donde predominan los macroporos, ya que el tamaño promedio del diámetro se encuentra en el intervalo mayor a 50 nm.

Con el análisis termogravimétrico se corroboró que la Bk es un material muy resistente a elevadas temperaturas, ya que a medida que aumentó la temperatura hasta $800 \text{ }^\circ\text{C}$, el peso no se vio afectado, considerando con ello que la Bk es un material termoestable.

En la Figura 6 se muestran las imágenes por microscopía óptica obtenidos en la etapa de recristalización para las muestras: (a)Bk, (b)BkMO y (c)BkUS.

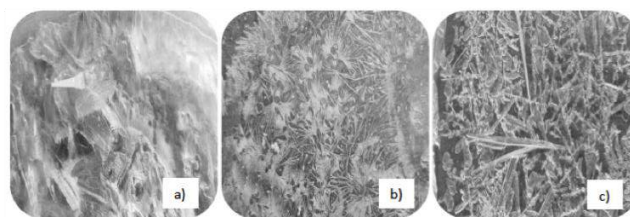


Figura 6. Microscopías ópticas a) método convencional (Bk), b) microondas(BkMO) y c) ultrasonido(BkUS).

Pudo corroborarse que la morfología resultante fue completamente diferente y dependiente del método de tratamiento durante la etapa de entrecruzamiento para la insolubilización de la Bk. En la figura 6ª (Bk) se observaron agregados semicompactos de estructuras predominantemente laminar y en forma de agujas, para el caso de la muestra irradiada por microondas (BkMO) se observaron agregados de menor tamaño al de Bk, formados por agujas cuyo crecimiento es de adentro hacia fuera y en el caso de la muestra

tratada por ultrasonido (BkUS) pueden observarse una morfología compuesta por agregados de agujas de tamaño mayor con orientación no definida.

4. Conclusiones

Las plumas de pollo constituyen una materia prima adecuada para la obtención de beta-queratina.

Se logró extraer la beta queratina con una solución de ácido sulfúrico al 50 % v/v, reduciendo con ello la mitad del uso de sustancias nocivas para el ambiente.

Con los tratamientos térmicos de MO y US en la etapa de cristalización se observó la obtención de morfologías diferentes de los cristales de beta queratina lo cual será comprobado con la técnica MEB.

El pH entre 4-5 es el óptimo para lograr la total cristalización de la beta queratina, ya que dentro de este rango se encuentra el punto isoeléctrico del material.

La técnica de DRX mostró en mayor porcentaje las reflexiones cristalográficas características de la estructura beta en la queratina obtenida, y un menor porcentaje de estructura alfa.

La técnica de FTIR permitió identificar los grupos funcionales característicos de la queratina, así como la presencia de grupos amida y carboxilo, los cuales son de suma importancia para generar enlaces fuertes del tipo covalente (enlaces peptídicos) con la enzima a inmovilizar.

Con el área específica BET y las microscopías ópticas se corrobora el cambio textural en los materiales con los tratamientos de microondas y ultrasonido al haber un incremento en el área superficial de 0.09 a 0.5 m²/g, así como el cambio en la textura del material de laminas a agujas de menor tamaño, lo que le dio mayor porosidad al material.

Con las características obtenidas de la caracterización de los materiales tales como cristalinidad, porosidad y resistencia térmica se concluye que la Bk será un buen soporte enzimático, ya que en trabajos reportados como el de Cifuentes y Rojas [12], se enfatiza la importancia de utilizar materiales afines a las proteínas para asegurar una buena unión covalente enzima-soporte, resistentes a diferentes condiciones de reacción, así como insolubles en distintos solventes orgánicos como alcoholes.

5. Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional, por el desarrollo de este proyecto en las instalaciones de la ESQIE, la ENCB unidad Zacatenco y al CNMN; Secretaría de Investigación y Posgrado, por el proyecto SIP20181685 del cual se deriva la presente ponencia.

6. Referencias

- [1] T. Tesfaye, B. Sithole, D. Ramjugernath, V. Chunilall, *Waste Manag.*, vol. 68, no. Supplement C, pp. 626–635, 2017.
- [2] B. Ruiz, “Industria avícola: el negocio correcto,” pp. 6–10, 2018.
- [3] A. Tuna, Y. Okumuş, H. Çelebi, A. T. Seyhan, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 115, no. Supplement C, pp. 112–124, 2015.
- [4] S. Cheng, K. Lau, T. Liu, Y. Zhao, P.-M. Lam, Y. Yin, *Compos. Part B Eng.*, vol. 40, no. 7, pp. 650–654, 2009.
- [5] P. A. Coulombe, M. B. Omary, *Curr. Opin. Cell Biol.*, vol. 14, no. 1, pp. 110–122, 2002.
- [6] J. McKittrick, P. Y. Chen, S. G. Bodde, W. Yang, E. E. Novitskaya, M. A. Meyers, *Jom*, vol. 64, no. 4, pp. 449–468, 2012.
- [7] B. Wang, W. Yang, J. McKittrick, M. A. Meyers, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 76, no. Supplement C, pp. 229–318, 2016.
- [8] J. L. Florido Rodríguez, “Procedimiento para la obtención de microfibras de queratina a partir de residuos ganaderos,” 2010.
- [9] E. Rangel Robles, “Extracción de la queratina del cabello por medio de una hidrólisis ácida,” Instituto Politécnico Nacional, 2013.
- [10] W. G. Murrell, “The Biochemistry of the Bacterial Endospore,” vol. 1, A. H. Rose and J. F. Wilkinson, Eds. Academic Press, 1967, pp. 133–251.
- [11] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, D. L. Bryce, *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons, 2014.
- [12] A. D. Cifuentes, D. M. Rojas, “Inmovilización de Lipasa Candida Rugosa En Soporte De Quitosano,” 2005.

DUST FILTRATION INFLUENCE ON THE PERFORMANCE OF CATALYTIC FILTERS FOR NO_x REDUCTION

Giovanny Mateus^a, Karel Soukup^b, Patrik Masset^{a,*}

^a Fraunhofer UMSICHT–Institute Branch Sulzbach-Rosenberg, An der Maxhütte 1, 92237 Sulzbach-Rosenberg, Germany.

^b Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, Centre for Textural Studies, CZ-165 02 Prague 6, Czech Republic.

*E-mail: giovanny.mateus@fau.de

Resumen

Filtración de partículas y reducción catalítica de NO_x ha sido tratada previamente por medio de métodos estándares para preparación de catalizadores. Impregnación de sustancias catalíticas sobre un soporte poroso, es el método más usado en la industria para la fabricación de filtros catalizadores. A pesar de su efectividad, filtros con baja porosidad son difíciles de impregnar, debido a las presiones capilares durante el proceso. Por lo cual Filtración de partículas pequeñas al PM_{2.5} y NO_x reducción sobre 80% no es posible de realizar por medio de filtros impregnados. Una alternativa a este problema es presentada y probada en este trabajo, donde el catalizador y el cuerpo poroso son sintetizados al mismo tiempo. Adicionalmente, los catalizadores ecapsulados fueron simultáneamente probados y comparados con filtro impregnados, en banco de pruebas de scala industrial, para validación de su aplicabilidad en la industria.

Palabras clave: De-NO_x, Filtro, Particulado, monolito, encapsulación.

Abstract

Particle matter and NO_x emission are the most significant pollutants of combustion processes, particularly so for the conversion of biomass to energy. Currently, reduction of these pollutants is addressed through particle filters and catalytic processes. Therefore, catalytical activation of filter materials seems to be a practical way to reduce NO_x and fine particle emission (PM₁₀) simultaneously at small and medium furnaces. Regularly used methods to achieve this rely on the impregnation process. However, alternatives for materials with low wettability are needed. An alternative developed and discussed in this article consists of simultaneous synthesis of filter and catalyst through hard template sintering, where the catalyst is integrated into the porous medium during the fabrication of the filter. This sintering method provides an integrated catalytic filter. Through this method, up to 2% of catalyst loading was achieved in the synthesis of four catalytic filters. The performance of these new catalysts was evaluated under downscale industrial conditions and compared with an ordinary impregnated catalyst. Finally, a dust aging treatment was applied on the catalysts in order to see the long-term influence of fine dust particles on the NO_x conversion

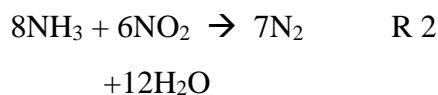
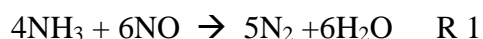
Keywords: De-NO_x, Particle Filter, SCR Catalyst, Low Temperature, Dust emissions, Monolithic catalyst.

1. Introducción

The integration of biomass-based fuels promises reliable energy supplies, but high NO_x and dust emission values are observed during energy conversion, due to the heterogeneity of biomass [1]. To address this problem, robust exhaust gas treatments can be installed in big firing systems (>50 MW), however for medium and small scale furnaces (<1 MW) an economical solution is still needed [2]. Due to the common requirements on porosity and temperature of conversion, an integration of NO_x catalysts and dust filters sounds plausible to reduce cost [3]. Therefore, straightforward approaches, based on the combination of catalysts and particle filters, had already been tested [3].

1.1. De-NO_x Catalyst

NO_x emissions are commonly abated by the SCR (Selective Catalytic Reduction) process [4]. In this technique, a reductant, mostly ammonia, is injected into the flue gas stream. The reactions R 1 and R 2 condense the ideal global SCR mechanism, where nitrogen oxides are reduced with ammonia to produce nitrogen gas, without any interference of other gases.



At temperatures of under 400°C, these reactions need to be catalyzed, though they are thermodynamically exothermic. Therefore, in a SCR system, the reactions R 1, R 2 and their possible combinations are carried out on the surface of the catalyst. Hence, the material of the catalyst plays the main role in the SCR system, because its surface determines the activity and selectivity of the entire system.

1.2. Fine Particle Filtration

In a filter, a porous barrier retains bigger particles than the pore diameter size. As a consequence, smaller particles and gases can pass across the porous material. These small particles, also known as dust particles, are characterized by low density and size, which makes them difficult to separate. Thus, controlling of dusty flue gas requires finer barriers and consequently high efficiency filters.

Small porous size stands for high separation efficiency, though it also causes early plugging and high pressure drop of the filter in dusty environments. To avoid this problem, integration

of filters with self-cleaning systems is normally implemented. These systems consist of several filters, a pressure tank and a collector unit (see Figure 1).

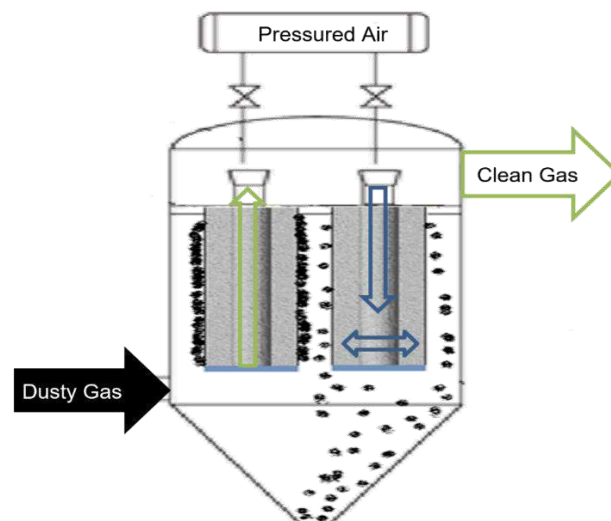


Figure 1. Filter house system during cleaning sequence. Green arrow: cleaning cycle. Blue arrows: filter regeneration

2. Experimental

2.1. Catalyst Synthesis

According to previous results and the calculation of Xuesen [5], copper oxides are the optimal candidates when parameters, such as efficiency, cost and sustainability, must be balanced [6]. Hence, Cu(NO₃)₂(2.5H₂O) was used as a starting precursor for the synthesis of the active centers. For protection of these active centers during the filter fabrication, dissolved copper solution was complexed with N-Pyrazolpropamide, which was prepared from dimethyl-pyrazole through a Micheal-addition reaction [7],[8]. Encapsulation of the catalyst was carried out by a sol-gel preparation with TEOS (triethylorthosilicate), and CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) working as caging and surfactant agents respectively [9]. After a solvothermal process, a core shell structure is achieved [10], as illustrated on the upper left side of Figure 2.

2.2. Impregnated Filter



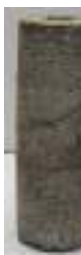


An aqueous solution (A) of copper nitrate was exchanged with zeolite ZSM-5 [11], upper right side of Figure 2. Next, a commercial filter was pretreated in a 0.1M NaOH solution and impregnated with solution A [12], [13]. Further, drying and calcination were done under air atmosphere with similar heating rates as those of the sintered filter catalyst. This impregnation process produced a filter as shown in the lower

right side of Figure 2.

2.3.Characterization

Elemental composition of the catalyst was measured using EDX analysis (LEO 1450VP Field Emission SEM coupled with Oxford EDX). Catalyst promoters and support percentages are shown in Table 1. Non-reactive materials of the support, such as SiO₂, CaO among others, are simplified as “rest”[14].

Table 1. Summary of fabricated filter catalysts

| Name | Cu/C e-S | Cu/T i-S | Cu/A l-S | Cu/ Z-S | Cu/Z-I |
|--------------------------|---|---|---|---|---|
| |  |  |  |  |  |
| Elemental Composition | Cu/C e/FM | Cu/Ti /FM | Cu/Al /FM | Cu/Z /FM | Cu/Z/F M |
| Method | Sintering | Sintering | Sintering | Sintering | Impregnation |

2.4.De-NO_x Catalyst Test

The catalytic activity is measured in accordance to a protocol for SCR catalysts [15], using a test rig as illustrated in Figure 3. Gas flow is controlled with volumetric flow controllers (MKS, MF1) for NO, NO₂, O₂, N₂ and NH₃. Water vapor is generated by a vaporizer (ASTEAM, DV4) connected in line with a gravimetric feeder. Through a bypass valve, see middle of Figure 1, gas concentrations are measured at the input and output with an IR Gas Analyzer (MCA 04 Födisch).

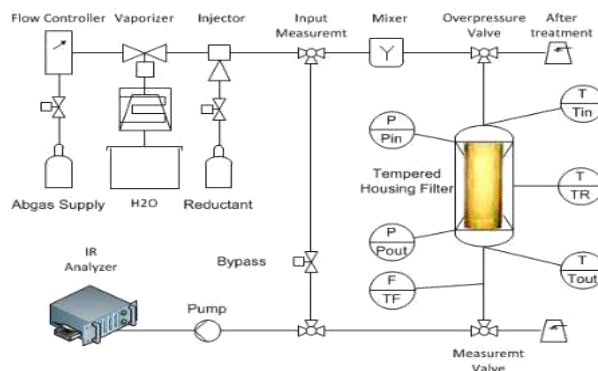


Figure 3. Test rig for catalytic testing.

2.5.Particle Filtration Test

The filtration efficiency of each catalyst was measured by using a laboratory filtration stand. The experiment was designed to test the filtration efficiency of each catalytic filter, according to DIN standard 66188 [16],[17]. This method requires reasonable mass fraction of fine and coarse dust for measuring particle distribution. To achieve this, a dust filtration setup was arranged, following guidelines for particle measurement [18]. Fine and coarse dust samples were collected from a dust filtration experiment, which is represented in Figure 4.

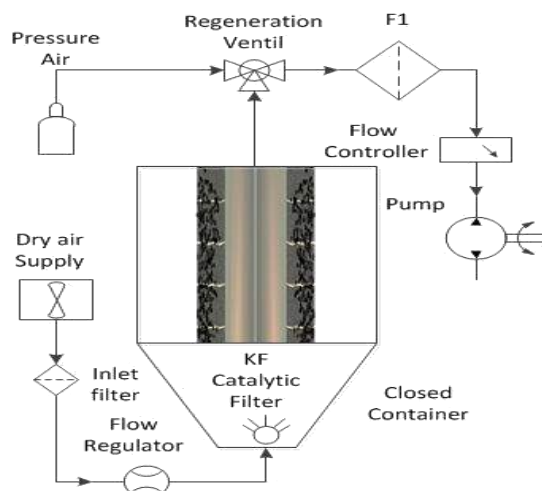


Figure 4. Particle filtration scheme.

To collect a reasonable sample for the gravimetric measurement, the test is run for around 10 hours, with an initial amount of fine dust-like powder (SiC[†]), which doesn't react or agglomerate in mild conditions. To keep a dusty atmosphere, a fluidized system volatilizes the precipitated dust

[†] 2.4 Filtration Test on Support Information.

continuously, as shown in Figure 4.

3. Resultados y discusión

3.1. NO_x Conversion vs Temperature

During the testing of the system, the catalyst worked under similar conditions as an industrial one, where no heating is supplied for the SCR system. When the system reached 120°C, the reactor was heated again to avoid water condensation and formation of nitrate salts [19]. Finally, NO_x conversion of the ‘fresh’ catalyst – noted as ‘F’ – was calculated as shown in Eq 1.

$$NO_x \text{ Conversion} = \left(1 - \frac{NO_{x(out)}}{NO_{x(in)}}\right) \quad \text{Eq 1}$$

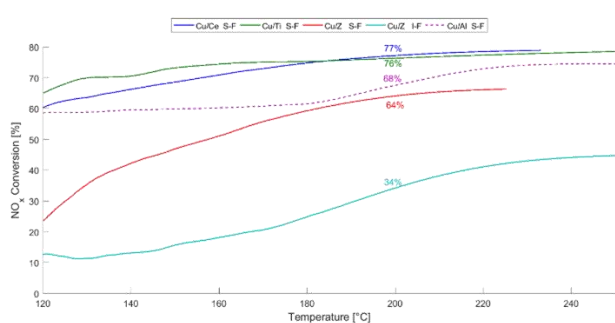


Figure 5. SCR test of sintered and impregnated fresh catalysts.

At first sight, the sintered catalysts performed better than the impregnated one. In fact, the impregnated catalyst only achieved half of the performance of the sintered ones at 200°C, although both types of catalysts consumed similar amounts of catalytic precursors in the preparation. These results can be explained by the high catalyst loading achieved during the sol-gel synthesis, see Table 1.

Regarding the promoters, the results show that TiO₂ and CeO₂ improve the absorption of NO_x more strongly than Al₂O₃ does, which confirms observations already published [20],[21]. Conversely, the addition of NH₃ absorber doesn't help significantly, as seen on the Cu/Z-SF catalyst (Figure 5). This fact confirms previously reported results, which support that at low temperature ranges, NO_x absorbers are crucial for the SCR reaction [22],[23].

3.2. Particle Filtration Efficiency

Particle distribution allows to calculate the filtration efficiency, as denoted in Eq 2 [17]. The

values of ‘q_c’ and ‘q_a’ correspond to the particle distribution of the filtered dust and the initial dust sample respectively. Mass fraction ‘c’ indicates the filtered dust fraction compared with the initial sample amount.

$$T(d) = c * \frac{q_c}{q_A} \quad \text{Eq 2}$$

For the test, the efficiency was evaluated at d=10μm, which is mostly defined as the bigger size of a fine particle ‘PM₁₀’. Therefore, the value of T(10μm) was used as a filtration efficient parameter of the catalytic filter, as shown on the right side in Figure 6.

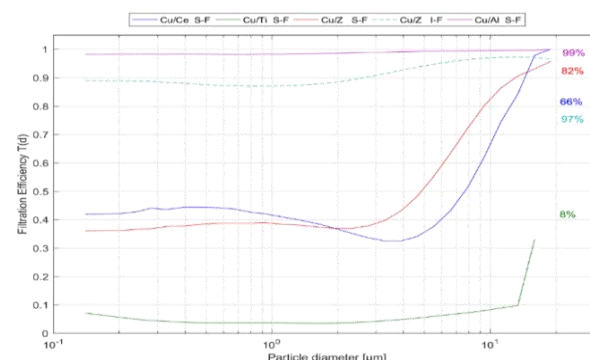


Figure 6. Filtration efficiency of sintered and impregnated filters.

Test Conditions: NO= 660 mg/m³ NO₂= 325 mg/m³ H₂O = 10% O₂ = 6% CO₂ = 5%

From observation of the dust filtration experiments, it was found that catalysts Cu/Ce-SF and Cu/Ti-SF failed during the air-jet regeneration, see section 1.2. Possibly, air pulses caused cracks on the structures, which finally led to leaking of dust particles through these catalysts. This could explain the lower filtration efficiency, clearly seen in the case of the titanium supported catalyst (Cu/Ti S-F). Moreover, this result points out the structural disadvantages on supports, which contain catalytic materials [24]. Therefore, these two catalysts are not further used for comparative analysis, see Figure 10.

3.3. Dust Filtration Effect on the NO_x Catalysts

After the dust aging test, the catalysts were blown with air to remove any remaining dust accumulation and weighed again. Additionally, the notation was changed from ‘F’ to ‘D’, where ‘D’ indicates that the catalyst was dusted (see Figure 7).

As shown in Figure 7 and depicted in Figure 10, the dusting treatment generally reduces the

performance of all catalysts. Eventually, this tendency is stronger on the catalyst with acceptable conversion, Cu/Z S-F, because of the absolute values. However, when relative values are estimated, the catalysts with low conversion are more affected. Presumably, the percentage of blocked active sites is higher on the low conversion catalysts. To sum up, dust filtration affected the catalyst in this order: Cu/Z I-D > Cu/Al S-D > Cu/Z S-D.

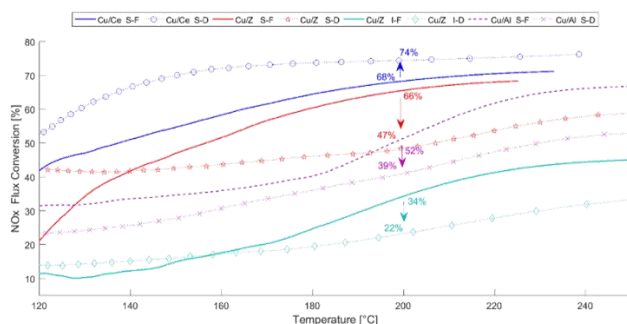


Figure 7. NO_x conversion rate after dust aging treatment. Test conditions: similar conditioning as shown in Figure 5.

In the case of catalysts with identical preparation materials, i.e. Cu/Z I-D and Cu/Z S-D, NO_x conversion decays strongly on the impregnated catalyst. As depicted by red lines, NO_x reduction of the sintered catalysts remains over the acceptable conversion of 50%, while on the impregnated one (Cyan lines), the conversion is half of the initial values. Hence, the impregnated catalyst falls into unwanted operational values. Este apartado se deben presentar los resultados más relevantes del trabajo, la discusión de los mismos y las referencias pertinentes.

4. Conclusions

As seen in Figure 5, synthesis of catalytic filters through a sintering method can be implemented for flue gas cleaning because of its acceptable conversion at low temperatures and high filtration efficiency (~80% @ 200°C, up to 90% PM₁₀).

Experimental data indicates that high porosity catalytic filters ($\epsilon > 60\%$) lose De-NO_x capacity faster than lower porosity ones. Consequently, fouling of pores is facilitated in these catalytic filters due to their interconnected bigger pores. Whereas catalytic activity is not seriously affected, mass transport in the porous media decreases noticeably, thus reducing the capacity of the catalyst.

Compacted sintered catalysts can accomplish

efficient NO_x conversion and dust particle filtration for practical application. However, techniques for pressure release should be implemented in order to cope with the generated overpressure conditions.

5. Agradecimientos

The Bavarian State Ministry for Economic Affairs and Media, Energy and Technology is gratefully acknowledged for the financial support of the project.

6. Bibliography

- [1] T. Nussbaumer and M. Oser, *Evaluation of Biomass Combustion Based Energy Systems by Cumulative Energy Demand and Energy Yield Coefficient: Final Report Prepared for International Energy Agency (IEA), Bioenergy Task 32: Biomass Combustion and Co-firing and Swiss Federal Office of Energy (SFOE)*. Verenum, 2004.
- [2] D.-G. JRC, "Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry," 2002.
- [3] S. Heidenreich, M. Nacken, M. Hackel, and G. Schaub, *Powder Technology*, vol. 180, no. 1, pp. 86–90, 2008.
- [4] I. Nova and E. Tronconi, *Urea-SCR technology for deNOx after treatment of diesel exhausts*. Springer, 2014.
- [5] X. Du, X. Gao, W. Hu, J. Yu, Z. Luo, and K. Cen, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 25, pp. 13617–13622, 2014.
- [6] P. Pietrzyk and Z. Sojkaab, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 171, pp. 27–65, 2007.
- [7] K. B. Girma, V. Lorenz, S. Blaurock, and F. T. Edelmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 634, no. 2, pp. 267–273, 2008.
- [8] B. Barszcz, T. Głowiak, J. Jezierska, and A. Tomkiewicz, *Polyhedron*, vol. 23, no. 8, pp. 1309–1316, 2004.
- [9] Y. Zhu, Z. Hua, J. Zhou, L. Wang, J. Zhao, Y. Gong, W. Wu, M. Ruan, J. Shi, *Chemistry-A European Journal*, vol. 17, no. 51, pp. 14618–14627, 2011.
- [10] L. R. MacGillivray, *Metal-organic frameworks: design and application*. John Wiley & Sons, 2010.
- [11] A. Shishkin, *Synthesis and functionalization of zeolites for NH₃-SCR applications*. Chalmers University of Technology, 2016.
- [12] "Filterelement." [Online]. Available: <https://www.mc->

- techgroup.com/Ersatzteilsuche/#q=filterelement.
[Accessed: 10-02-2018].
- [13] R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, and S. van Donk, *ChemCatChem*, vol. 3, no. 1, pp. 67–81, 2011.
- [14] T. Faust, “Poraver Datenblatt,” 2003. [Online]. Available: <https://www.poraver.com/us/technical-data-poraver/>. [Accessed: 10-02-2017].
- [15] B. Ramachandran, R. G. Herman, S. Choi, H. G. Stenger, C. E. Lyman, J. W. Sale, *Catalysis Today*, vol. 55, no. 3, pp. 281–290, 2007.
- [16] D. Norm, “Particle size analysis –Size analysis by air classification –Fundamentals,” 2016.
- [17] D. L. Wegner, “Micro and Nanoparticle Technologie,” 11AD.
- [18] V. D. Ingenieur, “Particulate matter measurement,” 2006.
- [19] T. Boningari, P. R. Ettireddy, A. Somogyvari, Y. Liu, A. Vorontsov, C. A. McDonald, and P. G. Smirniotis, *Journal of Catalysis*, vol. 325, pp. 145–155, 2015.
- [20] MISSING:andana2017cuo1, “MISSING:andana2017cuo1,” 2018.
- [21] T. Boningari, D. K. Pappas, P. R. Ettireddy, A. Kotrba, and P. G. Smirniotis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, no. 8, pp. 2261–2273, 2015.
- [22] C. K. Narula, C. S. Daw, J. W. Hoard, and T. Hammer, “*International journal of applied ceramic technology*, vol. 2, no. 6, pp. 452–466, 2005.
- [23] V. G. Easterling, “The Effects of Ceria Addition on Aging and Sulfation of Lean NOx Traps for Stand Alone and LNT-SCR Applications,” 2013.
- [24] G. Hasegawa, *Studies on porous monolithic materials prepared via sol-gel processes*. Springer Science & Business Media, 2012.

DRUG RELEASE SYSTEM. NANOSTRUCTURED KETOROLAC-TROMETHAMINE/MCF COMPOSITE

Jorgelina Cussa*, Juliana M. Juarez, Antonela M. Prados, Marcos B. Gomez Costa, Oscar A. Anunziata

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016 Córdoba, Argentina

**E-mail: jcussa@frc.utn.edu.ar*

Resumen

Los sistemas controlados de administración de fármacos mantienen la concentración de medicamentos en los lugares específicos del cuerpo, mejorando la eficacia terapéutica y reduciendo la toxicidad. El material de espuma celular mesoestructurada (MCF) es un nuevo y prometedor huésped para los sistemas de administración de fármacos debido a su alta biocompatibilidad, biodegradabilidad in vivo y baja toxicidad. El composite Ketorolaco-Tromethamine/MCF fue sintetizado. La síntesis de material y la carga de ketorolaco-trometamina en los poros de MCF fueron exitosas, demostrándose mediante XRD, FTIR, TGA, TEM y análisis de textura. Obtuvimos resultados prometedores para la liberación controlada de fármacos utilizando el nuevo material MCF. La aplicación de estos materiales en la liberación de KETO es innovadora, logrando una alta velocidad inicial y luego manteniendo una velocidad constante en tiempos altos. Esto permite mantener la concentración del fármaco dentro del rango de eficacia terapéutica, siendo altamente aplicable para el tratamiento de enfermedades que necesitan una respuesta rápida. La liberación de KETO/MCF se comparó con otro soporte de KETO (KETO / SBA-15) y tabletas comerciales.

Palabras clave: Sistemas de Liberación de Fármacos, MCF, Ketorolaco-Tromethamine.

Abstract

Controlled drug delivery systems maintain the concentration of drugs in the exact sites of the body, improving therapeutic efficacy and reducing toxicity. Mesostructured cellular foam (MCF) material is a new promising host for drug delivery systems due to high biocompatibility, in vivo biodegradability and low toxicity. Ketorolac-Tromethamine/MCF composite was synthesized. The material synthesis and loading of ketorolac-tromethamine into MCF pores were successful as shown by XRD, FTIR, TGA, TEM and textural analyses. We obtained promising results for controlled drug release using the novel MCF material. The application of these materials in KETO release is innovative, achieving an initial high release rate and then maintaining a constant rate at high times. This allows keeping drug concentration within the range of therapeutic efficacy, being highly applicable for the treatment of diseases that need a rapid response. The release of KETO/MCF was compared with other containers of KETO (KETO/SBA-15) and commercial tablets.

Keywords: Drug Delivery System; MCF; Ketorolac Tromethamine.

1. Introduction

Nanoscale controlled drug delivery systems allowed for essential progress in pharmaceuticals, represent the change in medicine in the 21st century. Drug carriers were employed to improve therapeutic efficacy, inefficient amounts of drug and minimize adverse side effects [1-2].

Usually, controlled drug delivery systems can maintain the concentration of drugs in the exact sites of the body within the optimum range and below the toxicity threshold, improving therapeutic efficacy and reducing toxicity [3].

Mesoporous cellular foam (MCF) is considered suitable for possible pharmacological applications [4]. Their properties include surface area and uniform large pore to load active drug, particle size distribution to control drug loading and release, noble biocompatibility and simple functionalized surface, all making MCF ideal for drug delivery systems [4,5].

MCF is composed of uniformly sized, large spherical cells interconnected by uniform windows to create a continuous 3-D pore system. The interconnected nature of the large uniform pores makes this mesostructured silica a promising candidate for a drug delivery device with fast release properties [4,6]. MCF structural properties can be molded by changing the synthesis parameters (pH, temperature, additives, etc.) [7]. Additionally, the morphology and particle size of MCF materials can be modified during the synthesis [7].

Ketorolac tromethamine (KETO) is a non-steroidal drug with potent antipyretic, anti-inflammatory and analgesic [8] effects. It is 800 times more potent than aspirin and produces strongly analgesic effect [8]. It is a relatively favorable therapeutic agent for the treatment of moderate to severe pain [9]. KETO can be administered intramuscularly, intravenously, orally and by ocular formulation [10].

In this work, we obtained promising results for controlled drug release using the novel MCF material. The application of these materials in KETO release is innovative, achieving an initial high release rate and maintaining a constant rate at high times. This allows keeping drug concentration within the range of therapeutic efficacy, being highly applicable for the treatment of diseases that require a rapid response. The release behavior of the KETO material contained in MCF (KETO/MCF) was compared with that of KETO/SBA-15 system. Comparison showed encouraging results for the application of these

materials as hosts/transporters in controlled drug release.

2. Experimental

2.1. Materials

Ketorolac Tromethamine (KETO, 99.5%, Fluka), Dolten® 10 mg tablets, Tetraethylorthosilicate (TEOS, 98%, Sigma–Aldrich), Poly(ethylene glycol)-block-poly (propylene glycol)-block-poly (ethylene glycol), (EO20PO70EO20, P123-Sigma–Aldrich, ≥99.0%, FLUKA), 1,3,5-Trimethylbenzene (Mesitylene, Aldrich), Ammonium Fluoride (NH₄F, Aldrich), Buffer pH 7 (Cicarelli) and HCl (Cicarelli, 36-38 % wt.).

2.2. Synthesis of the MCF Host

MCF used as a host in this work was synthesized by one-pot synthesis [7]. In this procedure, the triblock copolymer Pluronic P123 (EO20PO70EO20) was used as a surfactant, Mesitylene as a swelling agent, NH₄F as a mineralizing agent and TEOS as a silica source. Briefly, 4 g of P123 were added to a solution of HCl 2M and stirred until complete dissolution. Afterwards, 0.05 g of NH₄F and 4.6 ml of Mesitylene were added to the mixture under vigorous stirring at 37 °C for 1 hour. Then, 9.14 mL of TEOS were added dropwise at the same temperature and stirred for 20 hours. The mixture was later transferred to an autoclave and maintained static at 100 °C for 24 hours. After heat treatment, the product was recovered by filtration, washed with deionized water and dried at 50 °C overnight. Afterwards, the template was removed by calcination in air atmosphere at 550 °C with a 3°/min slope for 6 hours.

2.3. Drug-loading procedure

The drug-loading procedure is similar to that applied by us in [3]. KETO was dissolved in ethanol with vigorous stirring. MCF material was then added with strong stirring. The mixture was kept under continuous stirring at room temperature and then filtered and dried. The samples were called KETO/MCF. Loading conditions such as temperature and solvent were carefully chosen according to the chemical nature of the molecule. The amount adsorbed and delivered was monitored by thermogravimetry (TG), UV spectroscopy and complementary analysis, testing the maximum adsorption of the drug under these conditions.

2.4. Drug release studies

Drug release was evaluated according to the protocol used by us [3]. KETO/MCF material was

soaked into a solution of HCl (0.1N) at 37 °C under continuous stirring for the initial 2 hours, followed by buffer pH 7 (phosphate) for 28 more hours [3]. Weighted quantity of the sample (600 mg) was placed in a 300 mL of dissolution medium (HCl and Buffer pH 7 respectively) at 37 °C. At different time intervals, 1 mL aliquot was collected and filtered. The analysis was made through UV-vis spectrophotometry to assess the amount of KETO released at $\lambda = 323$ nm [9].

2.5.Characterization

X-ray diffraction: XRD analysis was performed in an X'Pert Pro PANalytical diffractometer equipped with a CuK α radiation source ($k = 0.15418$ nm) and X'Celerator detector based on Real Time Multiple Strip (RTMS). The resulting diffractograms were analyzed with the X'Pert HighScore Plus software.

Textural Properties: N₂ adsorption/desorption isotherms at -196 were performed in an ASAP 2020 equipment. Before measurement, samples were degassed at 400 °C. Surface area (multipoint BET method), pore volume and pore size distribution (Nonlocal Density Functional Theory (NLDFT)) were determined for all the samples.

Transmission electron microscopy (TEM): TEM studies were carried out in a JEOL 2100F microscope with an accelerating voltage of 200 kV.

Thermogravimetric analysis (TGA): TGA analysis was performed in a TA Instruments 2950 TGA-DSC. All the samples, the host, the pure drug and the composite were exposed to a constant heating rate of 10 °/min from room temperature to 600 °C under nitrogen flow (10 ml/min).

Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR): FTIR spectra were obtained in a JASCO 5300 Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer.

UV-Vis spectroscopy: UV-Vis studies were made in a Jasco 7800 equipment, at $\lambda = 323$ nm.

3. Results and discussion

3.1.XRD Studies and textural properties

Figure 1 shows *low*-angle XRD patterns of the host MCF and MCF loaded with KETO. They both show one strong primary peak at $2\theta \approx 0.4$ and two weak peaks at a higher angle, typical of MCF [11]. No significant difference was found in the pattern of the sample loaded with KETO, which implies that the ordered structure of the host was persistent after drug loading.

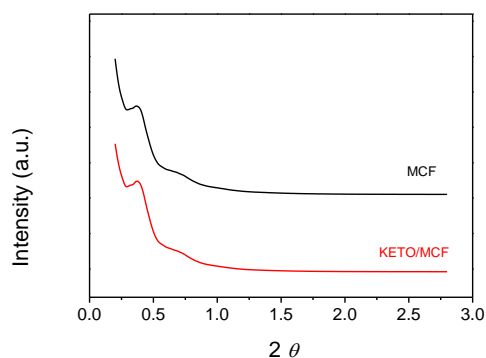


Figure 1. Low-angle XRD pattern of the Host MCF and KETO/MCF.

Figure 2 show the textural properties of the host MCF and the loaded drug MCF calculated from N₂ adsorption/desorption study. In both cases, the N₂ adsorption/desorption isotherms were characteristic of mesoporous cellular foams of type IV in agreement with IUPAC classification [7]. The hysteresis loop in the isotherms was type H1 at high pressure, typical of mesoporous materials. All the textural properties in the drug loaded MCF have been reduced approximately in a 30% - 50%. This change in the textural parameters confirms the incorporation of the drug into the MCF support.

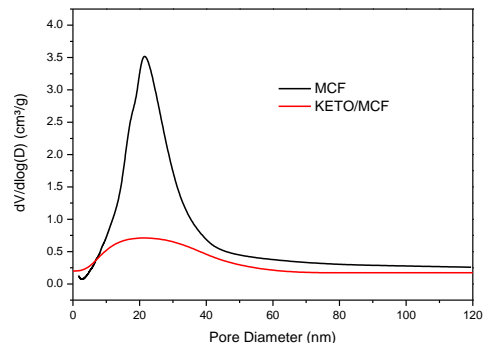


Figure 2. N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of the host MCF and the KETO/MCF.

3.2.TEM Studies

Studies of Transmission Electron Microscopy (TEM) were performed to determine the structure and ordering of the host MCF and to confirm the preservation of this foamy structure in the KETO loaded MCF.

Figure 3 A and B shows the TEM images of MCF and KETO/MCF, respectively. According to Fig. 4 A, the structure of spherical cells (≈ 50 nm) is interconnected, a characteristic structure of mesostructured cellular foams. The overall structure of MCF loaded with KETO showed no

significant change, implying that the incorporation of the drug did not damage the structure, in agreement with XRD studies.

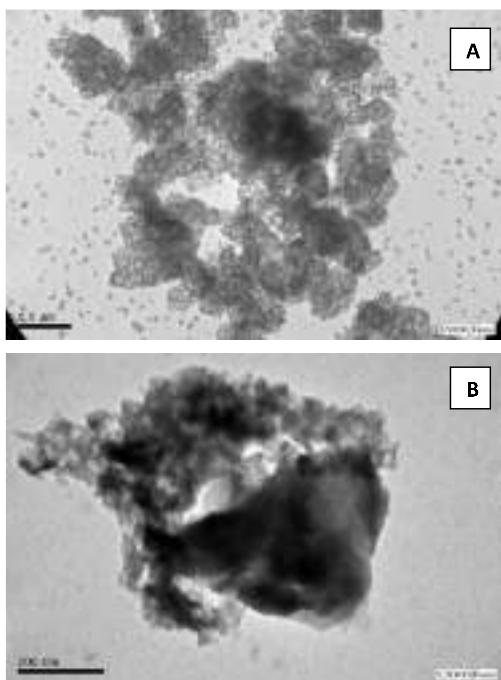


Figure 3. TEM images of (A) MCF Host and (B) drug loaded MCF, KETO/MCF.

3.3. Thermogravimetric analysis

In order to determine the content of drug incorporated into the host, thermogravimetric analysis (TGA) was performed to the pure MCF, the pure drug and the drug loaded into the KETO/MCF host.

Figure 4A shows the TGA curves of the different samples. The host MCF presents a persistent weight loss. The overall weight loss was about 33% at 600 °C due to loss of adsorbed humidity and gases in the sample. In the derivative curves of thermogravimetric analysis (DTG, Fig. 4B) we can see that mass loss due to the water molecules interacting with the support took place at 180 °C.

The pure Ketorolac Tromethamine drug was thermally stable up to 175 °C. After this temperature, the drug started to degrade, with two main weight losses up to 85% at 600 °C. From the DTG curve (Fig. 4B), these two main decomposition steps can be seen at 200 °C and 360 °C.

The loaded KETO/MCF shows a behavior similar to that of the pure drug, indicating that the main mass loss in this composite can be attributed to the incorporation of the drug into the mesoporous silica MCF. The DTG curve of the KETO/MCF (Fig. 4B) presents a decomposition step at 362 °C similar to that of the pure KETO. The total drug

contained in the MCF was around 45%.

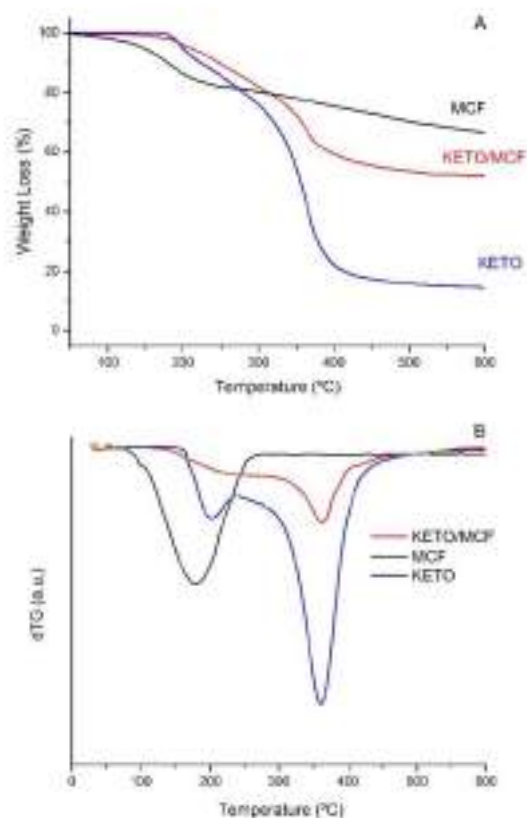


Figure 4. TGA and DTG curves of MCF, pure KETO and KETO/MCF

3.4. Ketorolac-tromethamine adsorption studies

Figure 5 depicts the studies of adsorbed KETO in MCF material at different times. This analysis was performed to determine optimum time adsorption where the highest quantity of KETO will be contained in MCF nanopores.

As seen, a maximum quantity of KETO adsorbed in MCF nanopores was reached at around 24 h; then a small amount of adsorption occurred between 24 h and 48 h. At that time, all the anchor sites of MCF were saturated and its nanopores were filled with adsorbed Ketorolac-Tromethamine. The system reached equilibrium at that time. Consequently, adsorption was performed at 24 hours when host saturation with the drug took place.

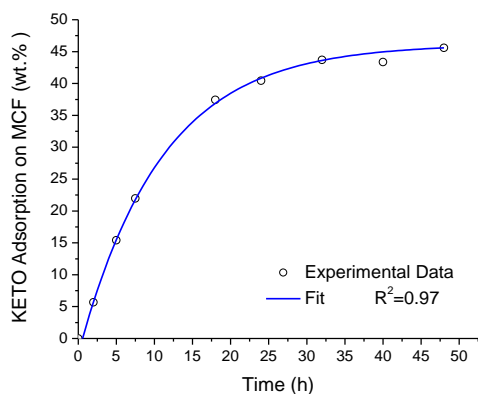


Figure 5. Studies of KETO adsorption in MCF.

3.5. Ketorolac-tromethamine release studies

The ability of KETO/MCF release was measured in pH=1, HCl 0.1 N water solution at initial time (0 - 2 h, imitating stomach fluid environment) and pH=7 at higher times, buffer pH 7 (more than 2 h, emulating intestinal environment) both at 37 °C (replicating body temperature). The concentration of KETO in HCl solution or buffer in a specific time was determined by UV-Vis using the corresponding molar extinction coefficient.

Mathematical dissolution-diffusion models for drug release were used to correlate and fit experimental data. First-order, Higuchi, Hixson-Crowell and Ritger-Peppas (or Korsmeyer-Peppas) models were used to fit experimental release data. These equations were fitted to experimental data using nonlinear least-square regression for arbitrary fit functions; Levenberg-Marquardt method was employed to minimize the objective function.

Figure 6 shows the release of KETO contained in MCF (KETO/MCF) compared with the release of KETO/SBA-15 material and controls [3]. KETO powder was dissolved and commercial tablets of Dolten® were used as controls, and both were released completely (first order kinetics) in about 1 and 2 h, respectively, while the release of KETO from MCF nano-sieve host continued for a prolonged time.

From Figure 6 it can be seen that KETO/MCF material released over 50 wt.% of the drug included in the material in 2 h, showing a faster release rate at the beginning as compared with KETO/SBA-15 (release 50 wt.% in 6 h). However, the release rate decreased rapidly with time and kept a considerable release up to six days, close to KETO/SBA-15 release (75 wt.% up to 29 h for both hosts).

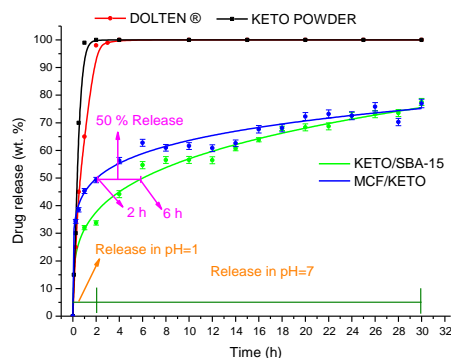


Figure 6. Release of KETO contained in MCF (KETO/MCF).

The release behavior of KETO/MCF implies that it is better for acute diseases compared with the KETO included in SBA-15, then MCF continues releasing the drug (KETO) slowly.

At 29 h, KETO/MCF has a release amount of KETO similar to that of KETO/SBA-15, indicating that the KETO/MCF release rate is higher at the beginning; yet, it decreases faster than KETO/SBA-15.

The initial burst release may be attributed to the fact that KETO is located on the external surface of the silica or is weakly entrapped inside the mesopores. However, after the initial fast delivery, a slower release of the residual bulkier drug is found. MCF surface and framework morphology probably allows a faster KETO release than that in KETO/SBA-15.

After the initial burst release, the release rate is slower than that of SBA-15, in spite of the former having larger pores. This is due to MCF has a higher pore size dispersion than SBA-15, thus MCF has smaller pore diameter (in order of micropores) than SBA-15.

The morphology of MCF with a cellular pore morphology resulting in a silica-foam structure (larger pore sizes) improves the diffusion process inside the pores, as compared with SBA-15 (smaller pore sizes), and the anchor sites of the drug in MCF pores promote the release of KETO.

This behavior is suitable for drug delivery systems that require a faster initial release than KETO/SBA-15 material and a gradual drug release at a constant rate at high times, thus maintaining drug concentration within the range of the therapeutic efficacy.

The anchor sites of KETO in SBA-15 retain more strongly the drug compared with MCF. Surface chemical groups (such as Si-OH groups) [12],

surface anchor sites and position of oxygenated groups on the pore structure of nanostructured silicates determine their adsorption strength when used as adsorbents in aqueous solutions. It is interesting to note that release rate is influenced by bonds formed through drug molecules and material and by diffusion through pore size.

4. Conclusions

MCF as a drug storage material was successfully synthesized and loaded with Ketorolac-Tromethamine drug, obtaining KETO/MCF composite. The material synthesis and process of inclusion of ketorolac-Tromethamine into MCF pores were successful as shown by XRD, FTIR, TGA, TEM and textural analyses.

The combination between the nanopore framework of MCF silica and drug improved properties in terms of resistance to dissolution, protection and prolonged release of the drug, enhancing the burst release process and providing a slower release of the residual bulkier drug.

The KETO contained in MCF was weakly retained for the effective encapsulation and controlled release of drug, attaining the required therapeutic ability. The predominant release of KETO from MCF was non-Fickian diffusion and the data obtained exhibited a better fit to Ritger-Peppas model.

5. Acknowledgements

Jorgelina Cussa, Juliana M. Juárez, Marcos Gómez Costa, Oscar A. Anunziata thank NANOTEC, CONICET, National Technology University-Cordoba Faculty. They also acknowledge the financial support of CONICET Argentina, PIP CONICET 11220120100218CO. 2014 -2018

6. References

- [1] M. Fizir, P. Dramou, K. Zhang, C. Sun, C. Pham-Huy, H. He, *Journal of Colloid Interface Science*, 505 (2017) 476–488.
- [2] A. Datt, I. E-Maazawi, C. Larsen, *Journal Physical Chemical*, 116 34 (2012) 18358–18366.
- [3] J. Cussa, J.M. Juárez, M.B. Gómez Costa, O.A. Anunziata, *Journal Materials Science: Material Medicine*, 28 (2017) 113.
- [4] S. Nanaki, M. Tseklima, Z. Terzopoulou, M. Nerantzaki, D.J. Giliopoulos, k. Triantafyllidis, et al., *European. Journal of Pharmacy and Biopharmac*, 117 (2017) 77–90.

- [5] W. Xin, L. Chang, F. Na, L. Jing, H. Zhonggui, S. Jin, *Materials. Science and Engineering C*, 78 (2017) 370–375.
- [6] Y. Zhanga, J. Zhang, T. Jianga, S. Wanga, *Intenational. Journal Pharmacy*, 410 (2011) 118–124.
- [7] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Microporous and Mesoporous Materials*, 125 (2009) 170–223.
- [8] A. El Sayeh, F. Abou el Ela, M.A. Hassan, D.A. El- Maraghy, *Saudi Pharmacy Journal*, 22 4 (2014) 349-359.
- [9] X. Li, D. Xu Chen, P. Ge, Y. Wang, Y. Fu, H.J.Q. Sun, et al., *International Journal of Pharmacy*. 489 (2015) 252–260.
- [10] D. Chopra, V.R. Sinha, M. Singh, *European Journal of Chemical*, 5 2 (2008) 316-322.
- [11] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens, P. Yang, D.I. Margolese, J.S. Lettow, J.Y. Ying, et al., *Chemical Materials*, 12 (2000) 686–696.
- [12] O.A. Anunziata, M.B. Gómez Costa, M.L. Martínez, *Catalysis Today*, 133–135 (2008) 897–905.

MODELADO NEURONAL EN LA OBTENCIÓN SELECTIVA DE MONOGLICÉRIDOS EMPLEANDO CATALIZADORES DE LITIO

Dolores M. Álvarez^{a*}, Nancy F. Bálsamo^a, Mario R. Modesti^b, Mónica E. Crivello^a

^a Centro de Investigación y Tecnología Química, Facultad Regional Córdoba/Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina

^b Centro de Investigación en Informática para la Ingeniería/Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina

*E-mail: dalvarez@frc.utn.edu.ar

Resumen

La producción de biodiesel genera grandes cantidades de glicerol remanente. Este puede convertirse en monoglicéridos, de mayor valor agregado, empleando catalizadores de Litio. En trabajos anteriores se estudiaron Redes Neuronales Artificiales con estructura *backpropagation*, que explican la relación entre el porcentaje molar de conversión del reactivo estearato de metilo y el del rendimiento de los productos. El objetivo de este, es evaluar la capacidad de aproximación a los datos experimentales de una de las redes que obtuvo mejor desempeño, con distinto número de neuronas en la capa oculta. Para la comparación se consideraron el menor error cuadrático medio y mayor índice de correlación, la similitud en la evolución de errores de validación y simulación y la ausencia de sobre-aprendizaje de datos. La red de mayor simplicidad que mejor desempeño mostró fue la constituida por 35 neuronas con función de transferencia sigmoidea en la capa oculta y una lineal en la capa de salida. El menor error y mayor índice de correlación entre respuestas reales y predichas fueron 0,011193 y 0,999977, para la simulación con datos de monoglicéridos. El desarrollo de estos modelos es de interés por la consecuente disminución de tiempos y costos en ensayos experimentales.

Palabras clave: Modelos, Redes Neuronales Artificiales, Monoglicéridos, Hidróxidos Dobles Laminares, Litio.

Abstract

The biodiesel production generates large amounts of remaining glycerol. It can be transformed into monoglycerides, product of greater added value, employing catalysts with lithium. In previous works, Artificial Neural Networks with *backpropagation* structure, which explain the relationship between the molar percentage of conversion of the methyl stearate reagent and the yield of the products were studied. The goal of this work is to evaluate the approach capacity of one of the networks that obtained better performance, with different number of neurons in the hidden layer. For the comparison, the lowest mean square error and the highest correlation coefficient, the similarity in validation and simulation errors evolution and the absence of data overfitting were considered. The simplest network that showed the best performance was constituted by 35 neurons with a sigmoid transfer function in the hidden layer and a linear one in the output layer. The smallest error and highest correlation coefficient between real and predicted responses were 0.011193 and 0.999977, for monoglycerides data simulation. The development of these models is of interest due to the reduction in time and costs of experimental tests.

Keywords: Models, Artificial Neural Network, Monoglycerides, Layered Double Hydroxides, Lithium.

1. Introducción

La catálisis heterogénea ha ganado importancia en el campo de la catálisis básica y los Hidróxidos Dobles Laminados (HDL) probablemente sean los representantes mayoritarios [1]. Los HDL son arcillas aniónicas bidimensionales con capas de tipo brucita, donde los cationes Mg^{2+} están sustituidos por Al^{3+} y que, a través de la descomposición térmica controlada, se convierten en óxidos mixtos con gran área superficial específica y sitios básicos fuertes [2,3]. Tanto el carácter básico como las propiedades catalíticas se ven incrementadas mediante la incorporación de una gama de metales, tales como el litio, en la estructura de la red de brucita [4,5].

Los HDL sintetizados con aportes de litio pueden emplearse en la reacción de obtención selectiva de monoglicéridos (MG), además de diglicéridos (DG), a partir del glicerol remanente de la industria del biodiesel. Los MG son biodegradables y no tóxicos, por lo que se emplean como agentes emulsionantes para aceites, grasas, disolventes y ceras, proporcionando emulsiones estables en fase acuosa.

Las Redes Neuronales Artificiales (RNA) son potentes herramientas matemáticas que se utilizan para modelar y simular diferentes procesos, estimando las relaciones prácticas entre las variables independientes (entrada) y las dependientes (respuesta) de un proceso, usando datos reales obtenidos experimentalmente. Si bien la arquitectura de las RNA está en función de las características del problema a resolver, no existe ningún criterio que se pueda aplicar a su constitución [6].

El algoritmo de las RNA *backpropagation* se basa en el cálculo del error por mínimos cuadrados y utiliza también una función de error asociada, cuyo gradiente es empleado para actualizar los pesos de las conexiones entre neuronas, como se muestra en la Ecuación 1:

$$w_{ij}(t+1) = w_{ij}(t) - \eta \frac{\partial E}{\partial w_{ij}} \quad (1)$$

Donde w_{ij} representa los pesos de las conexiones entre las neuronas j (de la capa oculta) e i (de la capa de salida), t el tiempo y η la tasa de aprendizaje.

El gradiente se obtiene de la regla delta, la cual modifica los pesos a fin de localizar el punto en el espacio de pesos donde se encuentra el mínimo global de la superficie. Un parámetro ajustable denominado *momentum* logra que la red ignore los mínimos locales en la superficie del error [7].

Tanto la tasa de aprendizaje η como el coeficiente *momentum* son optimizados heurísticamente durante el entrenamiento [8].

Dicho entrenamiento finaliza cuando un objetivo específico es aprendido de acuerdo a criterios preestablecidos por el operador o cuando la salida esté más cercana a la deseada, es decir, se logre alcanzar el mínimo error.

Una vez entrenada la red, se procede a su validación. Este procedimiento permite predecir su capacidad de generalización, entendida como la facilidad de dar salidas satisfactorias a entradas que el sistema no ha visto nunca en su fase de entrenamiento [9].

Cabe señalar que el aumento de la complejidad de las redes puede ocasionar la disminución de su capacidad de generalización (sobre-aprendizaje). Como resultado, se observa que al aumentar el número de neuronas en la capa oculta, el menor error cuadrático (*Mean Squared Error*-MSE) puede incrementarse [10]. En este sentido, si el MSE de validación se incrementa mientras que el de entrenamiento decrece, puede que se esté produciendo una situación de sobre-aprendizaje de datos.

Para comprobar la capacidad de generalización de la red se realiza una simulación preliminar. Este proceso no tiene ningún efecto en el entrenamiento pero proporciona una medida independiente de rendimiento de la red durante y después del mismo.

Se estudiaron diferentes arquitecturas de RNA [11], que explican la relación existente entre el porcentaje molar de conversión del reactivo estearato de metilo y el del rendimiento de los productos obtenidos (MG y DG). En dicho estudio se optó por una interpolación de los datos experimentales por medio de splines, que permiten predecir la dinámica del proceso en los puntos entre las muestras que fueron evaluadas, con el objeto de enriquecer el entrenamiento de la RNA. El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad de aproximación a los datos experimentales de una de las RNA que obtuvo buen desempeño, modificando el número de neuronas de su capa oculta. Se pretende determinar la cantidad de neuronas que le otorgue al modelo un grado satisfactorio de precisión, en cuanto a su capacidad de aproximar los datos predichos a los reales.

2. Experimental

Los HDL se sintetizaron con la incorporación de 15% de Li como tercer metal, en reemplazo de los moles de Mg. Para la incorporación del Li se

empleó el método de co-precipitación. La descomposición térmica de los HDL, a 450°C durante 9 h, produce los óxidos mixtos que se caracterizan por una distribución homogénea de los sitios activos [1, 12].

La reacción de transesterificación catalizada se llevó a cabo en un reactor a temperatura constante de 220 °C. La relación molar de glicerol: estearato de metilo fue de 6:1 y se empleó 3% de catalizador con respecto a la masa de reactivos. Se tomaron muestras en tiempos intermedios, durante 7 h. Los productos se identificaron y cuantificaron mediante cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama. Se calcularon los factores de respuesta relativos para la cuantificación de los resultados. Así, se obtuvieron los porcentajes molares de conversión del estearato de metilo y de selectividad de los productos MG y DG. El rendimiento de cada uno se calculó como el producto entre la conversión y su selectividad.

La red neuronal que demostró buena aproximación a los valores reales en trabajos anteriores [11], se desarrolló con estructura *backpropagation*, utilizando la herramienta informática *Neural Network Toolbox* del programa Matlab® [13]. Dicha red está constituida por una capa oculta con 35 neuronas con función de transferencia sigmoidea y otra de salida (Figuras 1). La función de transferencia sigmoidea (Figura 2-a, Ecuación 2) empleada en la capa oculta es continua, no decreciente y derivable, lo que le confiere la no linealidad al modelo [14]. En la capa de salida habitualmente se emplea una función lineal (Figura 2-b, Ecuación 3).

En todos los casos se consideró como entrada de las redes a la matriz de datos compuesta por el porcentaje molar de conversión del estearato de metilo y sus primera y segunda derivadas (3x420 elementos), correspondientes a las 7 h de duración del proceso, mientras que la salida incluyó el porcentaje molar de rendimiento de MG y DG, constituyendo 2 matrices de 1x420 elementos (datos no mostrados aquí). Se propuso una interpolación entre datos tomados consecutivamente, a modo de disponer de mayor información para el modelo. La aplicación dividió arbitrariamente los vectores de entrada y salida en tres: 70% se emplearon para el entrenamiento de la red (computo del gradiente y actualización de los pesos y bias), 15% para su validación y el 15% restante para evaluar independientemente la capacidad de generalización del modelo.

Tomando como referencia la arquitectura neuronal descripta, se comparó el comportamiento

de distintos modelos de configuración general 3- x -1, tomando x los valores de 5, 15, 35 y 60 neuronas en la capa oculta de la estructura.

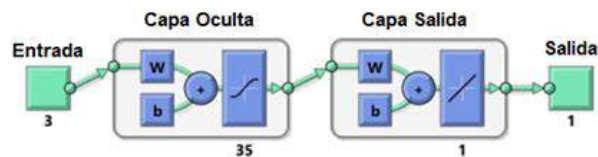


Figura 1. Estructura de la RNA de referencia

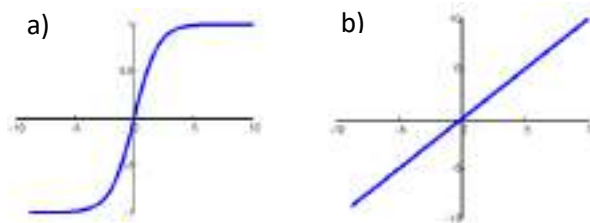


Figura 2. Representación de las funciones de transferencia a) sigmoidea y b) lineal

$$f(\text{net}) = \frac{1}{1 + e^{-\text{net}}} \quad (2)$$

$$f(\text{net}) = \text{net} + a \quad (3)$$

En todos los casos, el entrenamiento con las diferentes arquitecturas ensayadas finalizó cuando el error de validación se incrementó a lo largo de 6 pruebas consecutivas.

Para la evaluación de los resultados se consideraron como indicadores el menor error cuadrático (*Mean Squared Error*-MSE, ecuación 4) y mayor índice de correlación (R), la similitud en la evolución los errores de validación y simulación y la inexistencia de sobre-aprendizaje de las redes.

$$\text{MSE} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^p (Y_j^t - Y_j)^2 \quad (4)$$

Donde p es el número de patrones de entrenamiento, Y los valores predichos e Y^t los experimentales.

3. Resultados y discusión

En las Figuras 3 (a-d) y 4 (a-d) se puede observar la evolución de los errores durante el entrenamiento, validación y simulación de las redes, como así también el número de comprobaciones de validación, para MG y DG, respectivamente. En la Tabla 1, en tanto, se muestran los valores de MSE finales alcanzados y la correspondencia entre los valores reales y los predichos por los modelos, manifestada a través de R, tanto para MG como para DG.

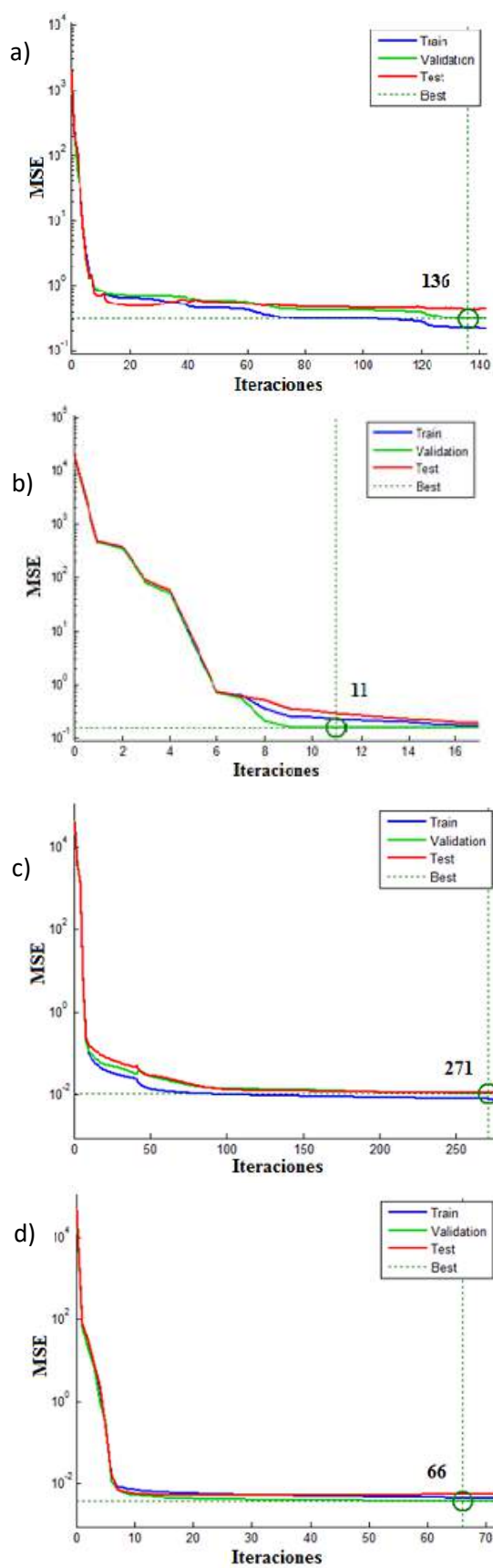


Figura 3. Evolución de los MSE durante el entrenamiento, validación y simulación de las RNA con a) 5, b) 25, c) 35 neuronas y d) 60 neuronas, en la capa oculta, para MG

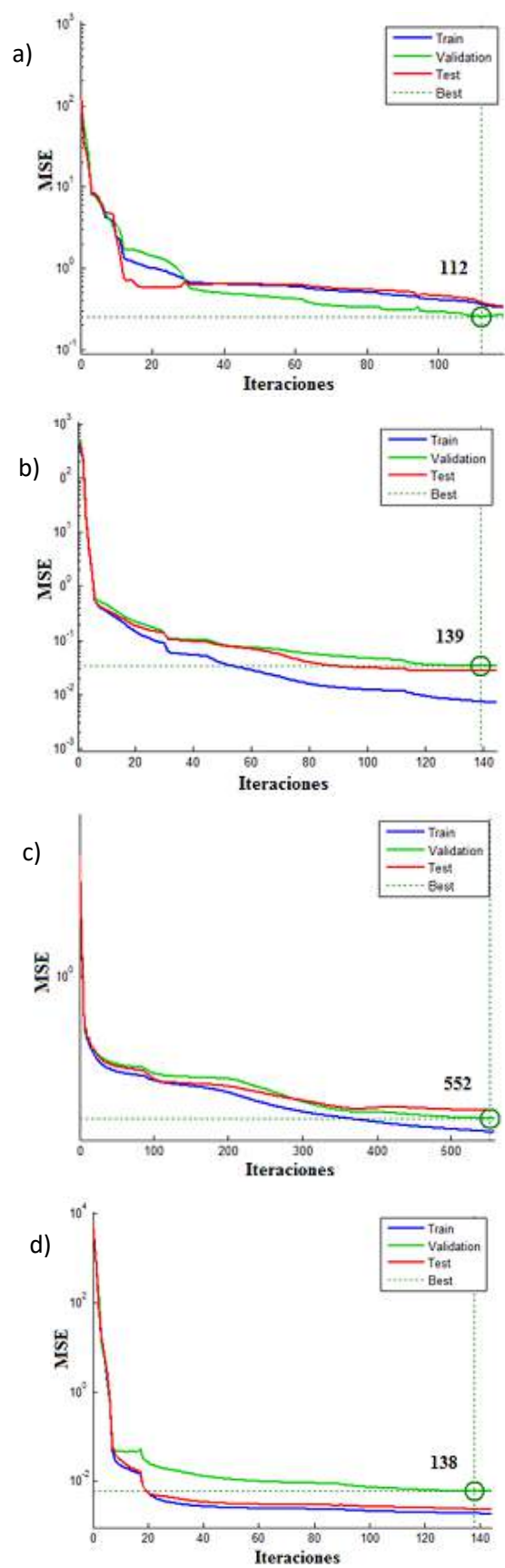


Figura 4. Evolución de los MSE durante el entrenamiento, validación y simulación de las RNA con a) 5, b) 25, c) 35 neuronas y d) 60 neuronas, en la capa oculta, para DG

Tabla 1. MSE y R obtenidos en la simulación

| RNA | MG | | DG | |
|--------|----------|----------|----------|----------|
| | MSE | R | MSE | R |
| 3-05-1 | 0,443736 | 0,999422 | 0,384768 | 0,994108 |
| 3-15-1 | 0,392565 | 0,999503 | 0,027687 | 0,999464 |
| 3-35-1 | 0,011193 | 0,999977 | 0,000489 | 0,999990 |
| 3-60-1 | 0,005524 | 0,999989 | 0,002319 | 0,999952 |

Para la selección del modelo más adecuado, se evaluaron las RNA propuestas según los indicadores previstos.

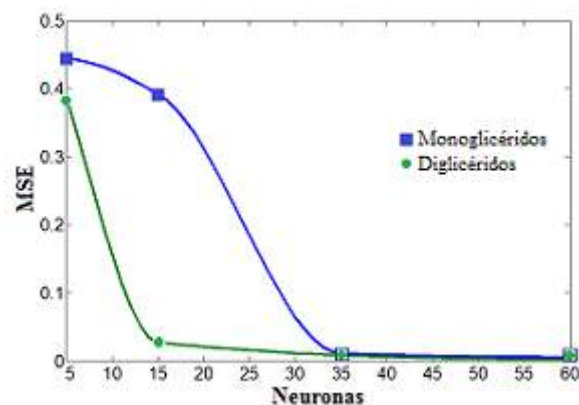
En la Figura 4 se evidencia la evolución de los MSE según la cantidad de neuronas de sus capas ocultas (5, 15, 35 y 60), durante la simulación, para MG y DG, respectivamente. Es de destacar que se tomaron los parámetros MSE y R obtenidos de la simulación por considerarse de mayor fiabilidad como indicadores para la evaluación de los modelos.

Se observó que los valores obtenidos por las RNA construidas se corresponden en gran medida con los experimentales interpolados, en todos los casos. No obstante, se evidencia una disminución del MSE para ambos productos al incrementarse el número de neuronas. Así, se verifica que los errores alcanzados por las RNA compuestas por 35 y 60 neuronas en la capa oculta son similares entre sí y de menor magnitud que las de 5 y 25 neuronas (Tabla 1y Figura 4), comportamiento que también se ve reflejado al comparar los valores de R.

Al comparar los MSE de MG y DG se puede ver que los DG manifestaron valores más reducidos que MG en todos los casos, obteniéndose el menor de todos en la red con 35 neuronas. Para los MG, en tanto, se observa que el menor error se evidenció en la red compuesta por 60 neuronas en la capa oculta.

El criterio de selección es coincidente con el asumido por Abdul Rahman et al. [10], quienes concluyeron que el modelo de RNA *backpropagation* que mejor desempeño demostró para explicar la relación entre las variables de entrada y el rendimiento de la síntesis catalizada de dioctil adipato, era el que incluía una cantidad intermedia de neuronas en la capa oculta. Así, Después de evaluar 6 configuraciones de RNA con cantidades de entre 5 y 10 neuronas en la capa oculta, la que mejor desempeño manifestó (menor error y mayor coeficiente de correlación) fue la compuesta por 7 neuronas.

Por otro lado, Moradi et al. [15] determinaron que, para la estimación del rendimiento de biodiesel a partir de aceite de soja, el óptimo número de neuronas en la capa oculta de la RNA empleada fue de 10, cantidad intermedia entre un mínimo de 3 y un máximo de 20. Cabe destacar que las redes evaluadas en ese estudio fueron entrenadas con el mismo algoritmo y se emplearon los mismos indicadores de desempeño que el presente.

**Figura 4.** Evolución de los MSE según el número de neuronas en la capa oculta

En este sentido, se concluye que, para los MG, las redes que mayor precisión demostraron en relación al aprendizaje de los datos de entrenamiento fueron las construidas con 35 y 60 neuronas. Para los DG, en tanto, se puede considerar que la RNA con 15 neuronas también posee un buen desempeño.

Por otro lado, si bien ninguna de las redes propuestas para MG (Figura 3, a-d) o DG (Figura 4, a-d) evidenció sobre-aprendizaje de los datos en fase de entrenamiento, al aumentar el número de neuronas en la capa oculta, aumenta también la posibilidad de que ocurra [13]. En consecuencia, si se dispone de dos redes de semejante capacidad de estimación, es preferible la de mayor simplicidad [7].

Finalmente, en las Figuras 3 y 4 se puede observar que la evolución de los errores de validación y simulación poseen gran similitud en todos los casos.

De la evaluación realizada y considerando que los MG son los productos de interés en la reacción, se corrobora que el modelo de RNA compuesto por 35 neuronas se constituye como la mejor opción para la representación de la relación existente entre las entradas y salidas del sistema.

4. Conclusiones

Se propusieron, entrenaron y validaron RNA con estructura *backpropagation*, para la estimación del rendimiento de la reacción de obtención selectiva de MG, a partir del glicerol remanente de la industria del biodiesel. Este estudio obtuvo como resultado, la cantidad de neuronas de la capa oculta que mejor aproxima el resultado de rendimiento, a través de la comparación de los coeficientes MSE y R, además de la valoración de la similitud entre los errores de validación y simulación y la probabilidad de incurrir en el sobre-aprendizaje de los datos. La red de mayor simplicidad que mejor representó la relación entre el rendimiento de los productos obtenidos y la conversión de reactivos fue la compuesta por 35 neuronas. Para completar este estudio, sería de interés evaluar el desempeño del modelo más satisfactorio con otro conjunto de datos de entradas y salidas. Por ejemplo, el obtenido al variar la concentración del catalizador en la reacción.

5. Agradecimientos

A la Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado, Rectorado, Universidad Tecnológica Nacional.

6. Referencias

- [1] N. Bálsamo, K. Sapag, M. Oliva, G. Pecchi, G. Eimer, M. Crivello, *Catalysis Today*, 279 (2017) 209.
- [2] J. Shumaker, C. Crofcheck, S. Tackett, E. Santillan-Jimenez, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, T. Toops, *Appl. Catal. B: Environ.*, 82 (2008) 120.
- [3] M. Álvarez, A. Segarra, S. Contreras, J. Sueiras, F. Medina, F. Figueras, *Chemical Engineering Journal*, 161 (3) (2010) 340.
- [4] M. Crivello, C. Pérez, J. Fernández, G. Eimer, E. Herrero, S. Casuscelli, E. Rodríguez-Castellón, *Appl. Catal. A: Gen.*, 317 (2007).
- [5] M. Climent, A. Corma, P. De Frutos, S. Iborra, M. Noy, A. Velty, P. Concepción, *Journal of Catalysis*, 269 (2010) 140.
- [6] F. Elfighi, *Chemical Engineering Research and Design*, 113 (2016) 264.
- [7] Z. Nagy, *Chemical Engineering Journal*, 127 (2007) 95.
- [8] K. Desai, S. Survase, P. Saudagar, S. Lele, R. Singhal, *Biochemical Engineering Journal* 41(2008) 266.
- [9] D. Alvarez, *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina (2013).
- [10] M. B. Abdul Rahman, N. Chaibakhsh, M. Basri, A.B. Salleh, R.N.Z.R. Abdul Rahman, *Appl. Biochem. Biotechnol* 158 (2009) 722.
- [11] D. Álvarez, N. Bálsamo, M. Modesti, M. Crivello, *Actas del XX Congreso Argentino de Catálisis*, Córdoba, Argentina, 2017, 325.
- [12] N. Bálsamo, M. Oliva, G. Eimer, M. Crivello, *Tecnología y Ciencia* 24 (2014) 166.
- [13] Mathworks, Toolbox NN v8. 1. Design and simulate neural networks (2013) <http://www.mathworks.com/products/neuralnet/>.
- [14] R. García-Gimeno, C. Martínez, M. de Silóniz, *International Journal of Food Microbiology* 72 (2002) 19.
- [15] G. Moradi, S. Dehghani, F. Khosravian, A. Arjmandzadeh, *Energy* 50 (2013) 915.

CATALISADORES TRIMETÁLICOS (Ni, Co e Fe) SUPORTADOS EM γ -Al₂O₃ PARA REFORMA A SECO DO CH₄

Rodolfo Luiz B. A. Medeiros^{a*}, Heloísa Pimenta de Macêdo^a, Ângelo A. S. Oliveira^a, Rebecca B. N. Araújo^a, Raimundo C. Rabelo-Neto^b, Eledir V. Sobrinho^a, Renata M. Braga^a, Marcus A. F. Melo^a, Dulce M de A. Melo^a

^a *Laboratório de Tecnologia Ambiental/Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil*

^b *Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasil*

*E-mail: rodolfo.medeiros@outlook.com.br

Resumo

Catalisadores trimetálicos a base de Ni, Co e Fe e promovidos com Mg e Ce foram preparados por reação de combustão assistida por micro-ondas, sem a etapa de impregnação e calcinados a 550 °C/3h. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, TPR, e BET-BJH. Os testes catafíticos foram realizados a 700 °C durante 20 h utilizando velocidade espacial de 72 Lh⁻¹g⁻¹. Previamente, os catalisadores foram ativados a 700 e 800 °C por 1 h. Os resultados indicam a formação de partículas de Ni abaixo de 20 nm, mesmo ativando na temperatura de 800 °C. Os perfis de TPR indicam que a adição de Mg e Ce promoveram mudanças consideráveis na temperatura e no consumo de H₂ na redução, confirmando a participação dos promotores na redutibilidade dos catalisadores. Os testes catalíticos mostram que a adição de Ce e Mg aumentaram significativamente o desempenho do catalisador tri-metálico ativado a 800 °C. A alta estabilidade e baixa formação de coque foi associada a diminuição da acidez da superfície e presença de vacâncias de oxigênio pela adição de Mg e Ce, respectivamente. Portanto, a adição de promotores é eficiente para catalisadores tri-metálicos e a substituição de Ni por metais Fe e Co pode reduzir o custo e a toxicidade do catalisador.

Palavras chave: Ni, Fe, Co, Reforma a Seco, Ce, Mg.

Abstract

Ni, Co and Fe-based trimetallic catalysts promoted with Mg and Ce were prepared by microwave assisted combustion reaction, without impregnation step and calcined at 550 °C/3 h. The catalysts were characterized by XRD, TPR, and BET-BJH. The catalytic tests were performed at 700 °C for 20 h using the space velocity of 72 L.h⁻¹.g⁻¹. Previously, the catalysts were activated at 700 and 800 °C for 1 h. The results indicate the formation of Ni particles below 20 nm, even when activated at 800 °C. The TPR profiles indicate that the addition of Mg and Ce promoted considerable changes in temperature and H₂ consumption in the reduction step, confirming the promoters participation in the reducibility of the catalysts. The catalytic tests show that the addition of Ce and Mg significantly increased the performance of the activated trimetallic catalyst at 800 °C. The high stability and low coke formation were associated with decrease in surface acidity and presence of oxygen vacancies by the addition of Mg and Ce, respectively. Therefore, the promoters addition was efficient for trimetallic catalysts and the replacement of Ni by Fe and Co can reduce the cost and toxicity of the catalyst.

Keywords: Ni, Fe, Co, Dry reforming, Ce, Mg

1. Introdução

A reforma a seco do metano (RSM) se destaca entre os métodos de produção de gás de síntese por utilizar o metano (CH₄) e o dióxido de carbono (CO₂) no processo [1]. Esses gases são responsáveis pelo efeito estufa e os mesmos são matérias-primas essenciais para processos industriais [1]. O gás de síntese é um produto intermediário importante na indústria petroquímica na produção de combustíveis, amônia, metanol e compostos oxigenados [2-4]. Além disso, o H₂ pode ser separado em processos subsequentes, e ser utilizado em processos de produção de energia via células à combustível [5] ou em tratamentos de dessulfurização [6].

A combinação de Co ou Fe com o Ni, formando catalisadores bimetálicos, têm sido largamente estudados na literatura. Entretanto, ainda não foi estudado a influência do Ni, Co e Fe formando uma fase ativa trimetálica e aplicada em reações de reforma a seco do metano. Estudos com catalisadores trimetálicos não são tão explorados tanto quanto os catalisadores bimetálicos. Os estudos mais comuns que envolvem três metais, se dão pela combinação do Ni e com dois outros metais nobres, como Pt, Pd ou Au [7, 8]. Assim, este trabalho tem como objetivo estudar a influência da adição de Mg e Ce em catalisadores tri-metálico contendo a fase ativa rica em Ni.

2. Experimental

O catalisador trimetálico (NCF), cuja composição consiste em 8,7 %p de Ni, 0,65 %p de Co e 0,65 %p de Fe foi selecionada baseando-se em estudos preliminares. Na síntese, os nitratos de Ni, Co e Fe correspondentes a 10 %p de fase ativa foram solubilizados em água destilada junto com a uréia e o nitrato de Al em um becker. A quantidade de ureia (combustível) foi calculada com base na química dos propelentes e explosivos onde foi ajustada uma quantidade ureia correspondente a uma mistura pobre [9]. Nos catalisadores promovidos com Mg e Ce, NCF-Mg e NCF-Ce, foi substituído 0,2 mol de Al mantendo as mesmas condições de síntese. Por fim, os catalisadores foram calcinados por 550 °C/3h.

A estrutura e as propriedades texturais foram investigadas por DRX, TPR e BET-BJH. As medidas de difração de raios X foram realizadas em difratômetro, XRD-7000 Shimadzu, utilizando radiação CuK α ($\lambda=1,5409$ Å) e passo 0,02 com velocidade de 2 °/min. Os perfis de redução à temperatura programada foram obtidos em um Autochem II 2920 da Micromeritics, onde 100 mg

do catalisador foi submetido ao aquecimento até 900 °C (10 °C/min) sob fluxo de 50 mL/min de H₂ (10 % mol em Ar). O consumo de H₂ foi medido por meio do detector TCD. As propriedades texturais foram medidas por fissisocção de N₂ em equipamento Nova2000 da QuantaChrome Intruments. Os catalisadores foram tratados previamente na temperatura de 200 °C sob vácuo por 12 h.

Nos testes catalíticos, 25 mg da amostra foi inserida em um reator de quartzo. O catalisador foi previamente ativado sob fluxo de 10 mL/min de H₂ (10 % mol em N₂) da temperatura ambiente até 700 °C na taxa de 10 °C/min, permanecendo por 1 h. Após o tratamento de ativação, o sistema foi purgado com N₂ por 10 min e, em seguida, iniciou-se a etapa de reação. Nessa etapa, um fluxo de 30 mL/min (velocidade espacial de 72 Lh⁻¹g⁻¹) de uma mistura contendo 20 % mol de CH₄ e CO₂ na razão igual a 1 foi introduzido no sistema por um período de 20 h.

A leitura dos gases de saída foi realizada a cada 15 min em um cromatógrafo acoplado, modelo CP-3800, da marca Varian, utilizando detector do tipo TCD. As conversões de CH₄ e CO₂ foram determinadas pelas equações 1 e 2.

$$\text{Conv}_{\text{CH}_4} = \frac{\text{CH}_4 \text{ entrada (\% mol)} - \text{CH}_4 \text{ saída (\% mol)}}{\text{CH}_4 \text{ entrada (\% mol)}} \times 100 \% \quad (1)$$

$$\text{Conv}_{\text{CO}_2} = \frac{\text{CO}_2 \text{ entrada (\% mol)} - \text{CO}_2 \text{ saída (\% mol)}}{\text{CO}_2 \text{ entrada (\% mol)}} \times 100 \% \quad (2)$$

3. Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores. Nota-se nos difratogramas as posições relativas a liga (Ni,Co,Fe) e ao Ni, nas posições 2 θ de aproximadamente 44 e 51 °, respectivamente. O tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer, onde indica que o aumento da temperatura de ativação (700 \rightarrow 800 °C) promoveu um aumento cerca de 34 % do tamanho médio de partícula do catalisador TA1. O aumento da temperatura de ativação tem como objetivo aumentar a proporção de liga e melhorar a reatividade do catalisador. A adição dos promotores Ce e Mg favoreceu a um menor crescimento do tamanho de partícula, onde os catalisadores TA1-Ce-800 e TA1-Mg-800 apresentam um tamanho médio de 14,8 e 11,8 nm, respectivamente, permanecendo abaixo do tamanho médio de partícula do catalisador TA1800 (16,7 nm). Mesmo ativando na temperatura de 800

°C, os catalisadores promovidos ficaram com tamanho médio de partículas próximo do catalisador TA1 reduzido a 700 °C (TA1-700). Portanto, os promotores favoreceram o menor crescimento de partícula, podendo assim, ser associado a uma maior resistência à sinterização.

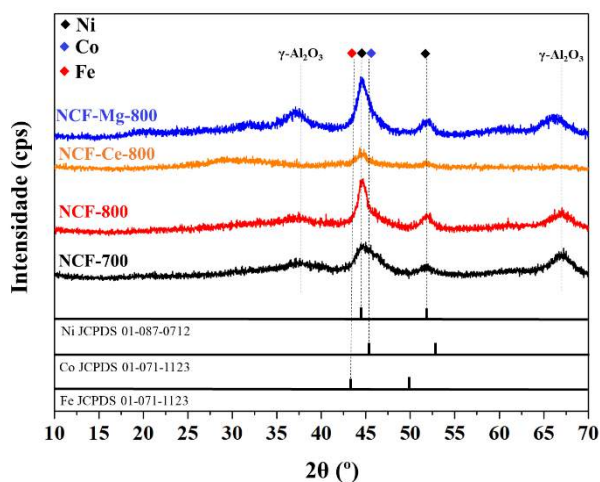


Figura 1. Difratomogramas dos catalisadores trimetálicos ativados a 700 e 800 °C e promovidos com Ce e Mg.

A redutibilidade dos catalisadores foi avaliada. A Figura 2 apresenta os perfis de redução à temperatura programada (RTP), na qual é notável a influência da adição dos promotores, principalmente do Ce na estrutura do catalisador. Os catalisadores TA1 e TA1-Mg apresentam dois eventos de redução, sendo o primeiro por volta de 375 °C associado a redução do Fe₂O₃, e o segundo, ocorre por volta de 640 °C, na qual estar associado a redução das espécies de Ni, Co e Fe [10-13]. Este pico, por sua vez, se assemelha ao pico do catalisador NiP e a do trimetálico TPC, apresentando um perfil intermediário entre esses dois catalisadores. Nesse caso, a influência do Mg foi promover uma leve diminuição na temperatura de redução do catalisador TA1-Mg, ao contrário do que é reportado em outros trabalhos [14, 15]. Quanto ao catalisador TA1-Ce, a presença do Ce aumentou consideravelmente o consumo de H₂, quando comparado aos catalisadores TA1 e TA1-Mg. No catalisador TA1-Ce, basicamente dois eventos foram identificados nas temperaturas entre 150 e 400 °C e que podem estar associados a redução das espécies de CeO₂ e Fe₂O₃ [16 - 18]. Para confirmar a influência do Fe₂O₃ na redução do catalisador TA1-Ce foi realizada uma medida contendo apenas o suporte Al_{1,8}Ce_{0,2}O₃, na qual apresenta pouca participação nos eventos de redução. Já o segundo evento ocorre numa temperatura similar aos catalisadores TA1 e TA1-Mg.

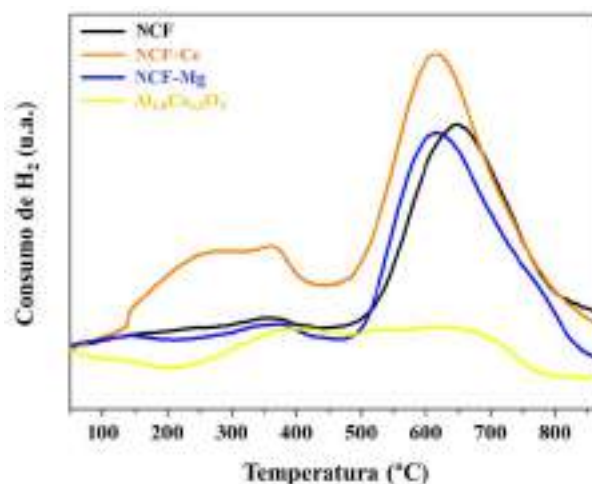


Figura 2. Redução à temperatura programada dos catalisadores trimetálicos com e sem promotores (Mg e Ce) e do Al_{1,8}Ce_{0,2}O₃ para efeitos comparativos.

As propriedades texturais foram determinadas para os três catalisadores. A Figura 3 apresenta as isotermas, que são características de materiais com mesoporos (isotermas do tipo IV) [18, 19]. A tabela 1 apresentam os valores de área específica e diâmetro de poros. Neste caso, a influência da adição de promotores é observada na área específica, onde o catalisador TA1-Ce apresentou a menor área. Essa redução pode ser associada a formação de óxidos mistos de Ce e Al [20], que possuem área específica menores que a γ -Al₂O₃. Por outro lado, devido ao baixo grau de cristalinidade, ou por serem pequenos, os óxidos mistos de Ce e Al não foram identificados pela técnica de difração de raios X. Com relação ao tamanho de poros, praticamente todos os catalisadores possuem o mesmo tamanho médio de poros (36,0 Å).

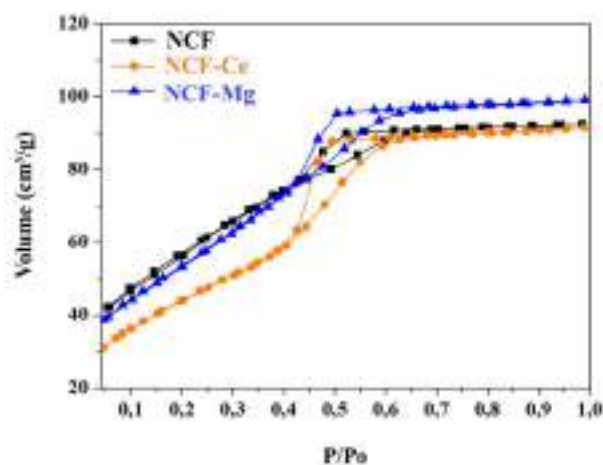


Figura 3. Isotermas de adsorção de N₂ dos catalisadores trimetálicos com e sem promotores (Mg e Ce).

Tabela 1. Características texturais dos catalisadores trimetálicos com e sem promotores (Mg e Ce).

| Catalisador | Área Específica (m ² /g) ^a | Diâmetro de Poros (Å) ^b |
|-------------|--|------------------------------------|
| NCF | 206,9 | 36,5 |
| NCF-Mg | 160,4 | 35,8 |
| NCF-Ce | 197,1 | 35,7 |

^a Calculado pelo método BET multiponto.

^b Calculado pelo método BJH.

Apesar da adição de promotores apresentar diferenças sutis nas propriedades físico-químicas dos catalisadores, as mudanças estruturais influenciaram fortemente no desempenho dos catalisadores. A Figura 4 apresentam as conversões de CH₄ e CO₂. Primeiramente, analisando a influência da temperatura de 700 e 800 °C na ativação do catalisador NCF (NCF-700 e NCF-800, respectivamente), verifica-se que o aumento da temperatura de ativação diminuiu a atividade do catalisador NCF. Isso ocorreu devido ao aumento do tamanho da partícula, verificada pela análise de difração de raios X, que fez com que diminuísse área reativa da fase ativa. Por outro lado, observou-se o aumento da temperatura de ativação promoveu uma leve diminuição na desativação do catalisador NCF em relação as conversões de CH₄ e CO₂. Neste caso, o aumento da proporção da liga formada pode ter sido o responsável pela melhora na estabilidade. Mesmo assim, os catalisadores sofrem uma considerável desativação durante as 20 h de reação devido a formação de coque ou sinterização da fase ativa.

A adição dos promotores influenciou fortemente no desempenho dos catalisadores. O catalisador NCF promovido com Ce (NCF-Ce-800), apresentou baixo nível de desativação, reduzindo em 30 % em relação ao catalisador NCF-800. Assim, o catalisador promovido com Ce apresentou alta estabilidade, sendo, portanto, associada a atuação das vacâncias de oxigênio na eliminação do carbono presente na superfície da fase ativa [21]. A adição do Mg mostrou-se mais eficiente que o Ce, apresentando desativações de apenas 7,5 e 7,4 % em relação as conversões de CH₄ e CO₂, respectivamente. Assim, a modificação da superfície do catalisador, a partir da presença de sítios básico de Lewis, diminuiu os efeitos desativação relacionados a formação de coque [21]. Assim, conforme observado na Figura

4, a adição dos promotores promoveu um aumento significativo dos níveis de conversão de CH₄ e CO₂, permanecendo acima de 75 e 80 %, respectivamente, durante as 20 h de reação, enquanto que o catalisador NCF ativado a 700 e 800 °C apresentou conversões abaixo de 50 %.

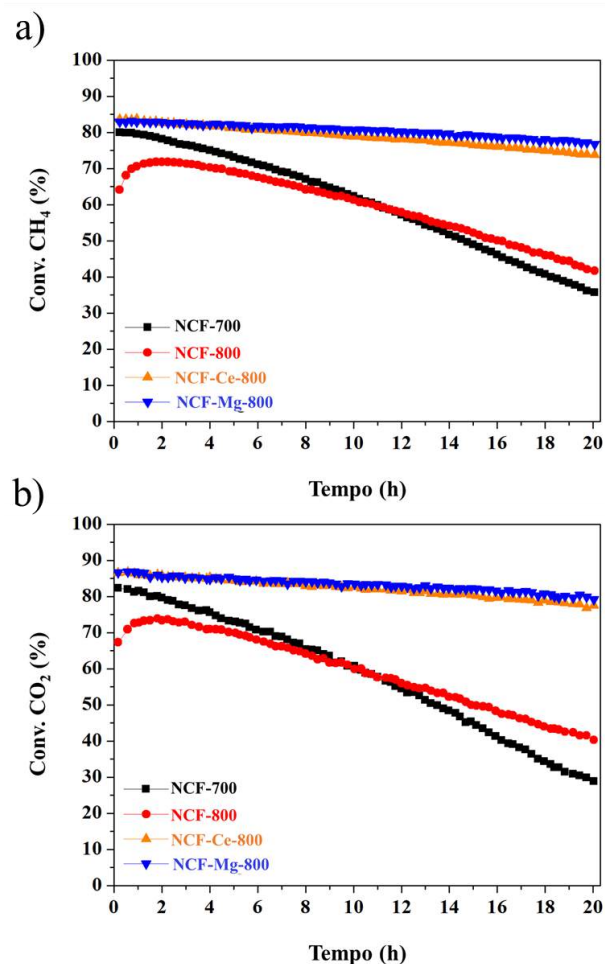


Figura 4. Conversões de CH₄ (a) e CO₂ (b) dos catalisadores trimetálicos com e sem promotores.

4. Conclusões

O aumento da temperatura de ativação de 700 para 800 °C permitiu um leve aumento nos níveis de conversão de CH₄ e CO₂. Esse efeito foi associado ao possível aumento da proporção de liga formada. Resultados significativos foram observados após a adição de Ce e Mg no catalisador NCF, uma vez que alcançou altas estabilidades, apresentando desativações abaixo de 12 %, enquanto que sem promotor apresentou uma desativação de até 55 %. Essa significativa melhora no desempenho foi atribuída a presença de vacâncias de oxigênio e a diminuição da acidez pela modificação com Ce e Mg, respectivamente. Assim, a adição de promotores podem melhorar as

atividades de trimetálicos a base de Ni, Co e Fe, quando normalmente são relatados estudos com bimetálicos.

[21] Wu, H., et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, (156-157) 2014 350-361.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e Petrobras pelo suporte financeiro e ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) e ao Instituto Nacional de Tecnologia pela parceria científica.

6. Referências

[1] Dincer, I. and C. Acar., *International Journal of Hydrogen Energy*, (40) 2015 11094.

[2] Saeidi, S., et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (80) 2017 1292.

[3] Koytsoumpa, E.I., C. Bergins, and E. Kakaras. *The Journal of Supercritical Fluids*, (132) 2018 3.

[4] Aminu, M.D., et al. *Applied Energy*, (208) 2017 1389.

[5] Fan, M.-S., A.Z. Abdullah, and S. Bhatia. *ChemCatChem*, (1) 2009 192.

[6] Dodds, P.E., et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, (40) 2015 2065.

[7] Wu, H., et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, (156-157) 2014 350-361.

[8] Al-Doghachi, et al. *RSC Advances*, (13) 2016 10372-10384.

[9] Jain, S.R., et al. *Combustion and Flame*, (40) 1981 71-79.

[10] Ray, K., et al. *Fuel Processing Technology*, (156) 2017 195-203.

[11] Al-Fatesh, A.S., et al., *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016.

[12] Tian, D., et al., *Fuel*, (104) 2013. 224-229.

[13] Sengupta, S., K. Ray, and G. Deo. *International Journal of Hydrogen Energy*, (22) 2014 11462-11472.

[14] Alipour, Z., M. Rezaei, and F. Meshkani. *Fuel* (129) 2014 197-203.

[15] Koo, K.Y., et al., *Catalysis Today*, (146) 2009 166-171.

[16] Ray, K., S. Sengupta, and G. Deo. *Fuel Processing Technology*, (156) 2017 195-203.

[17] Seridi, F., et al. *Radiation Physics and Chemistry*, (130) 2017 76-84.

[18] Wang, Y., et al., *Fuel Processing Technology*, (169) 2018 199-206.

[19] Zhang, L., et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, (42) 2017 11333-11345.

[20] Gao, Y., et al., *Applied Catalysis A: General*, (534) 2017 12-21.



ÍNDICE DE AUTORES



A

| | |
|----------------------------|---------------------------------------|
| A.-Toledo, J. | P-CA41 |
| Abboud, Johnny | O-CA14 |
| Abello, María C. | P-PC35, P-SE42 |
| Abrantes, Marta | P-OT19 |
| Ábrego, Javier | P-SE22 |
| Acevedo, Mauro D. | O-TDr-BR |
| Adán, Luisa | O-PC21 |
| Adamski, Janice | P-CA62 |
| Adsuar, María-Salvadora S. | O-CA13, P-CA19 |
| Aduna-Espinosa, Enrique | P-PC42, P-QF13 |
| Agámez-Pertuza, Yazmin | O-IR15 |
| Aghemo, Vanina S. | O-CA10 |
| Agostini, Giovanni | OC-CA11, O-CA16, O-IR2, P-PC36 |
| Aguas C., Iván | O-QF9 |
| Aguayo, Andrés T. | OC-SE13, P-IR29, P-OT3 |
| Águeda, V.I. | OC-CA7 |
| Agueniou, Fazia | O-CA7 |
| Aguero, Fabiola | O-PC27, P-SE37 |
| Aguiar, Eduardo F.S. | KN3 |
| Aguiar, Emerson M. | P-OT38 |
| Aguilar, José L.B. | P-IR37 |
| Aguilar-Tapia, Antonio | O-PC11 |
| Aguilera, Daniel A. | OC-OT4 |
| Aguilera, Yanet T.V. | P-SE22 |
| Aguirre, Alejo | O-TDr-AR |
| Agundez, Javier | O-PC21, P-PC57 |
| Aguzzoli, Cesar | P-CA62, P-PC45 |
| Ahrouch, Mohammadi | P-CA33 |
| Aiube, Carlos M. | P-QF7 |
| Álamo, Ana C.d. | O-CA30 |
| Alarcón, Edwin A. | O-QF9, P-QF11 |
| Alcalde-Santiago, Virginia | O-PC26, P-PC26, O-SE7 |
| Aleman, Luis J. | O-SE15, O-OT15, OC-SE1, P-SE3, P-PC22 |
| Alencar Jr, Nehemias R. | P-PC47, P-PC48, P-PC58 |
| Alencar, Soraya L. | P-PC46, P-PC47, P-PC48, P-PC58 |
| Alfaro, Salvador | P-PC55 |
| Al-Hussaini, Louay | O-OT10 |
| Almeida, Ana K.G.d. | O-PC24 |
| Almeida, Antônio J.d. | O-PC28, P-PC32 |
| Almeida, Lariana N.B. | P-CA24 |
| Almeida, Leandro D. | P-PC16 |
| Almeida, Luciano C. | OC-PC7, P-CA13, P-PC41, P-PC66 |
| Almeida, Ramon K.S. | O-OT12, P-PC3 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|--------------------------|--------------------------------------|
| Almeida, Rômulo P. | P-PC19 |
| Almeida, Rusiene M. | OC-PC5 |
| Alonso, Bruno | P-PC2 |
| Alonso, Esther | P-SE23 |
| Alonso-Morales, N. | OC-CA6 |
| Alonso-Nuñez, G. | O-PC2 |
| Álvarez, Dolores M. | P-OT43 |
| Alvarez-Rodriguez, J. | P-SE14 |
| Álvarez-Torrellas, S. | OC-CA7 |
| Alves, Eva M. | P-SE12 |
| Alves, Mayara R. | P-PC63 |
| Alves, Rita M.d.B. | P-IR17 |
| Amaro-Gahete, J. | O-OT18 |
| Amaya, Jahaziel | OC-PC12, P-PC15 |
| Amaya, María G. | P-QF9 |
| Ammari, Fatima | P-SE4 |
| Amoros, Diego C. | OC-CA9, P-CA12 |
| Amorrortu, Oihana | OC-SE9 |
| Anderson, James A. | P-CA19 |
| Andrade, Caio B. | P-CA40 |
| Andrade, Izabella C.N.P. | P-CA40 |
| Andrade, Maria L. | P-PC50, P-PC67 |
| Andrade, Veronica S. | P-IR14 |
| Ángel, Vicente P.d. | P-CA58 |
| Ania, Conchi O. | O-CA22, OC-OT3 |
| Anjos, Charlene S. | P-OT16 |
| Antonini, Leonardo M. | P-CA62 |
| Antonio, José A.T. | P-PC30, P-PC55, P-PC72, P-SE36 |
| Antunes, Margarida M. | O-OT6, OC-IR7, P-IR32, P-OT19 |
| Anunziata, Oscar A. | O-PC5, P-OT42, P-SE32 |
| Aparicio, María S.L. | O-CA12 |
| Apesteuguía, Carlos R. | O-SE13, O-SE19, O-QF6, OC-IR1, P-QF4 |
| Appel, Lucia G. | KN3 |
| Araiza, Daniel G. | KN4, O-CA8 |
| Araña, Javier | P-CA29 |
| Arandes, José M. | O-IR1, P-IR4 |
| Arandía, Aitor | O-OT1 |
| Aranzabal, Asier | O-CA20 |
| Araújo, Lucia R.R. | P-SE5 |
| Araújo, Pedro M. | P-IR15 |
| Araújo, Rebecca B.N. | P-OT44 |
| Araújo, Victor A.d. | P-PC3 |
| Arce-Sarria, A. | P-PC65 |
| Archila, Katherin | P-CA6, P-CA54 |
| Arcos, Diana G. | O-CA8 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|----------------------------|-----------------------|
| Arcos, Evelin | O-CA28, OC-CA16 |
| Arcos, Lázaro H. | P-CA65 |
| Arcoya, A. | P-SE14 |
| Ardila A., Alba N. | O-TDr-MX |
| Ares, Cristina | O-PC21 |
| Arias, Karen S. | OC-QF3, P-QF2 |
| Arias, Santiago | P-PC33 |
| Arista, Ignacio C. | P-CA65 |
| Aristizabal, Beatriz | O-CA36 |
| Armendáriz-Herrera, Hector | P-IR7, P-IR12, P-PC17 |
| Armenise, Sabino | P-SE22 |
| Arrebola, Luis J.A. | O-CA11 |
| Arribas, María A. | P-IR6 |
| Arroyo, J.A.M. | OC-IR8, P-IR3 |
| Arroyo, Misael C. | P-QF15 |
| Arroyo, Pedro A. | O-IR3, P-OT2 |
| Arteaga-Pérez, Luis E. | OC-SE5, P-SE29 |
| Asín, Álvaro P. | OC-SE6 |
| Aspromonte, Soledad | P-SE23 |
| Assaf, Elisabete M. | O-IR4, P-IR19, P-IR28 |
| Assaf, José M. | O-IR4, P-IR19, P-PC43 |
| Assumpção, Samira M.N. | OC-CA14 |
| Ateka, A. | P-IR29 |
| Augusto, Thiago d.M. | P-CA37 |
| Autie, Miguel | P-SE35 |
| Avelino, Débora O.d.S. | O-SE28 |
| Ávila, P. | O-OT17 |
| Ávila-Torres, Yenny | P-CA59 |
| Aviña, Ilse B.G. | P-CA15 |
| Ayastuy, J.L. | P-SE18 |
| Aylón, Elvira | OC-PC3 |
| Azancot, Lola | P-PC14 |
| Azevedo Jr, Aroldo F. | O-SE20, P-SE13 |
| Azevedo, Débora A. | OC-SE15 |
| Azevedo, Israel R. | P-PC73 |
| Azkoiti, Miren J. | O-IR1 |

B

| | |
|------------------------|------------------------|
| Bacariza, Maria C. | O-CA37, O-SE30 |
| Bachiller-Baeza, Belen | P-PC36 |
| Badano, Juan | P-QF14 |
| Baeza, J.A. | OC-CA6 |
| Bahamonde, Ana | P-CA21 |
| Bailón-García, Esther | P-CA23, P-PC20, P-PC26 |
| Baldanza, Maria A.S. | O-IR3, O-PC28, P-PC32 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|--------------------------|--------------------------------------|
| Baldoino, M.G.B. | P-PC43 |
| Bálsamo, Nancy | P-OT43 |
| Baltanás, Miguel A. | P-IR41 |
| Balu, Alina M. | P-OT30, P-OT39 |
| Balula, Salete S. | O-SE10 |
| Bañares, Miguel A. | KN7, O-PC18, P-PC21 |
| Banús, E. D. | O-CA26, OC-CA1, OC-PC4, P-CA2 |
| Barbosa, Celmy M.B.M. | P-PC58 |
| Barbosa, Felipe | P-OT5 |
| Barbosa, Laís d.S. | P-CA27 |
| Barceló, Francisco I. | O-IR13 |
| Baronetti, Graciela | P-PC22 |
| Barrado, Guillermo G. | O-CA35 |
| Barrera, Elena J. | P-SE8 |
| Barrera, M.C. | P-IR21 |
| Barrientos, Katherina C. | O-PC22 |
| Barros, Ivoneide C.L. | P-PC19 |
| Barroso, M.V.D. | OC-SE1 |
| Barroso, Mariana N. | P-PC35, P-SE42 |
| Barroso, Sónia | O-PC32 |
| Basaldella, Elena I. | OC-IR6, P-PC77 |
| Basset, Jean-Marie | O-PC11 |
| Batalha, Nuno | O-OT5 |
| Batista, Ana T.F. | OC-PC8 |
| Bautista, Felipa M. | O-SE8, O-OT13, P-OT18, P-OT25 |
| Bautista, Luis F. | O-OT8 |
| Bedia, Jorge | OC-IR9 |
| Belardi, Rose-Marie | P-CA40 |
| Belelli, Patricia | P-QF5 |
| Bellido, Dolores | P-CA33 |
| Bellot, F.N. | O-SE4 |
| Beltramone, Andrea R. | O-PC5, P-IR1, P-IR11, P-IR25, P-IR31 |
| Belzunce, Pablo S. | P-PC13 |
| Benedicto, Germán P. | P-PC77 |
| Benítez, Cristhian F. | P-QF6 |
| Benitez, Viviana M. | P-IR23, P-QF6 |
| Benito, N. | OC-PC9 |
| Benzaquén, Tamara B. | P-CA20, P-CA61 |
| Berenguer, Jesús R. | P-PC27 |
| Bermejo-López, A. | P-SE30 |
| Bernardes, Andrea M. | O-CA26, P-CA4 |
| Bernardi, Luca | OC-OT4 |
| Bernardo-Gusmão, Katia | O-IR7, P-OT36 |
| Bernardos, Miriam D.d.l. | KN1 |
| Bertella, Francine | O-IR2 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|------------------------|---|
| Bertero, Nicolás M. | P-QF4 |
| Bervian, Alexander | P-PC45 |
| Betancourt, Paulino | O-IR11, OC-IR10 |
| Betti, Carolina | P-QF14, P-QF15 |
| Bevilaqua, Denise | P-SE26 |
| Bezerra, Victor V.L. | OC-PC7 |
| Bilbao, Javier | O-IR1, O-OT1, P-IR4, P-IR29, P-OT3 |
| Bimbela, Fernando | O-PC13, P-SE22, P-PC60 |
| Bion, N. | O-OT2 |
| Blanco, E. | P-SE24 |
| Blanco, Elizabeth A. | P-IR16 |
| Blanco, Humberto | O-IR9 |
| Blanco-Bonilla, Fátima | P-OT25 |
| Blasco, Teresa | O-CA16, O-CA21, P-PC2, O-PC3 |
| Bobadilla, Luis F. | P-CA66, P-PC14, P-SE8 |
| Bogdanchikova, Nina | P-CA43, P-PC44, P-SE34 |
| Boix, Alicia | OC-IR2, P-PC62, P-SE23 |
| Bolla, Patricia A. | O-PC7 |
| Bonivardi, Adrian L. | P-CA8, P-IR41 |
| Borba, Katiúscia N. | P-PC37, P-OT36 |
| Boronat, Mercedes | O-CA21, O-OT14 |
| Bortolozzi, J.P. | O-CA26, OC-PC4, P-CA2 |
| Botas, Juan A. | OC-SE4 |
| Bouchy, Christophe | O-IR10 |
| Bounoukta, Charf E. | P-SE4 |
| Boutonnet, Magali | O-SE25 |
| Brackmann, Rodrigo | P-IR17 |
| Braga, Adriano H. | O-PC20 |
| Braga, Renata M. | P-OT38, P-OT44 |
| Braga, Tiago P. | P-OT5 |
| Braggio, Flávia A. | P-IR33 |
| Branco, Joaquim B. | O-CA9, P-IR27 |
| Brandão, Soraia T. | O-SE20, P-IR13, P-SE13 |
| Brijaldo, Maria H. | OC-SE8, P-SE16 |
| Briois, Valerie | O-TDr-BR, OC-SE7 |
| Briones, Laura | OC-SE4 |
| Briones, María T.C. | P-OT8 |
| Brito, Joaquin | O-IR11, OC-IR10 |
| Brito, Leonardo S. | P-OT26 |
| Bruno, Sofia M. | P-OT12 |
| Brussino, P. | OC-PC4, P-CA44 |
| Bueno, Patrícia J. | P-OT29 |
| Bueno-López, Agustín | O-PC26, O-SE7, P-PC26 |
| Busca, G. | P-CA55 |
| Bussi, Juan | O-SE26, OC-IR1, OC-CA18, P-CA62, P-PC34, P-PC45 |

ÍNDICE DE AUTORES

Bustamante, Felipe O-SE11, P-QF11
Bustamante, Tatiana M. O-QF3, OC-QF1, P-QF18

C

Caballero, Alvaro P-OT39
Cabanilla, Manuel B. O-CA29
Cabello, Ana P. O-PC17
Cabildo, Pablo P-IR36
Cabrera, Gema P-SE26
Cabrera, Saul P-IR30, O-SE25
Cadús, Luis E. O-PC4, O-PC27, P-PC13, P-SE37
Caero, Luis C. O-IR18, P-SE36
Cagnola, Edgardo P-QF15
Caldeira, Gabriela S. P-PC69
Calero, Juan O-SE8, P-OT18
Calleja, Guillermo O-CA32, OC-QF6
Calles, J.A. OC-SE11
Calvete, Mário J.F. O-OT9
Calvino, José J. O-CA7
Calvo, L. OC-CA6, P-CA57
Câmara, Anne B.F. OC-OT2
Campisano, Ivone S.P. P-OT31
Campos, Cristian H. O-PC15, O-QF3, OC-QF1, P-PC53, P-QF18
Campos, Leila M.A. OC-CA14, OC-OT2
Candian, Francielle P-IR28
Cánepa, Analía L. O-OT11, P-CA61, P-QF8, P-QF9
Cano, Manuel O-CA36
Cañon, Michael P-CA32
Cantero, Domingo P-SE26
Cao, Zhengwen KN8
Carabineiro, Hugo KN6
Carabineiro, Sónia A.C. P-CA43, P-PC44
Cardenas, Edgar P-IR30
Cardoso, Aderlanio O-OT7
Cardoso, Dilson O-SE21, O-QF5, P-PC5, P-PC8
Cardoso, Ícaro P-QF12
Cardoso, Manuela P. O-SE23
Carranza, Berenice d.R. P-IR20, P-PC55
Carrara, Nicolás P-QF14
Carraro, Paola M. OC-SE18
Carrasco-Marín, Francisco P-CA23
Carrazán, S.R.G. P-PC12, P-PC71
Carrera, Silvia P.P. P-PC75, P-OT40
Carrero, A. OC-SE11
Carriazo, Jose G. O-IR14

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|---------------------------|---|
| Carrilho, R.M.B. | O-OT20 |
| Carrilho, Rui M.B. | O-OT9 |
| Carvajal, Luisa | P-PC11 |
| Carvalho, Luciene S. | OC-CA14, OC-OT2, P-IR10, P-PC23, P-PC46 |
| Carvalho, Maria H. | P-PC37 |
| Carvalho, Rosângela P. | P-PC46 |
| Carvalho, Wagner A. | O-PC16, O-SE6 |
| Casados, Dora A.S. | O-PC25 |
| Casas, Jose A. | OC-CA8, OC-CA12, P-CA22, P-CA25, P-CA52 |
| Casella, Mónica L. | O-CA12, O-PC7, P-SE31 |
| Cassinelli, Wellington H. | O-TDr-BR, P-PC7 |
| Castaño, Maria H. | PL4 |
| Castaño, Pedro | OC-SE13, P-OT3 |
| Castiglioni, Jorge | P-CA49 |
| Castilhos, Stefani | P-CA28 |
| Castilla, Susana P. | O-IR11, OC-IR10 |
| Castillejos-López, Eva | P-PC36 |
| Castillo, José | OC-SE5 |
| Castillo, M.L.G. | P-PC17 |
| Castillo, R. | O-PC14 |
| Castillo, Yenny A. | P-OT15 |
| Castillón, Sergio | KN1 |
| Castro, Aline M.d. | P-OT31 |
| Castro, Anderson | P-PC15 |
| Casuscelli, Sandra G. | O-OT11, P-CA20, P-CA61, P-QF8, P-QF9 |
| Català, Javier F. | OC-CA9, P-CA12 |
| Catarino, Mónica | O-CA34 |
| Cauqui, Miguel A. | O-CA7, O-CA19, P-SE26 |
| Cavero, Hugo A. | O-PC22 |
| Caytuero, Alexander E. | OC-SE8, P-PC32, P-SE16 |
| Cazaña, F. | O-CA5, OC-CA4, P-IR5 |
| Cconislla, José Luis | P-OT9 |
| Cedillo, Jose R.R. | P-PC68, P-OT21 |
| Čejka, Jiří | OC-SE14 |
| Celino, Joil J. | OC-CA17 |
| Celis, Crispin | P-CA6, P-CA54 |
| Centeno, Miguel A. | O-PC14, O-SE9, O-SE31, O-OT2, OC-CA4, P-PC14, P-PC40, P-SE4 |
| Cerda-Moreno, C. | O-SE29 |
| Ceron-Neyra, Diana | P-QF13 |
| Cerrato, M. | P-CA25 |
| Cerrillo, J.L. | OC-CA11 |
| Chadwick, David | O-SE30, O-OT6 |
| Chagas, Luciano H. | KN3 |
| Chagas, Poliana | P-CA37 |
| Chagas, Poliane | P-PC69 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|--------------------------|--|
| Chanaga, Tania | OC-IR12 |
| Charisiou, N.D. | P-IR5 |
| Chaves, Eduardo S. | P-CA38 |
| Chaves, Thiago F. | OC-SE7, P-SE19 |
| Chaves-Restrepo, Marcelo | O-QF10 |
| Chavez, Carlos A. | P-CA41, P-PC30 |
| Chávez-Rivas, F. | P-PC56 |
| Chávez-Sifontes, Marvin | P-SE6 |
| Chen, Yaoqiang | O-CA14 |
| Chiavassa, Dante L. | P-IR41 |
| Chiavenato, Fernanda F. | P-CA38 |
| Chica, A. | O-SE29 |
| Chizallet, Céline | OC-PC8 |
| Chocho, María A.d.L. | OC-CA18 |
| Cifuentes, Bernay | O-SE11, P-SE7 |
| Cimino, Stefano | P-IR13 |
| Clavel, Isis S.R. | P-PC75, P-OT40 |
| Claver, Carmen | KN1, P-PC53 |
| Clericuzi, Genaro Z. | P-PC41, P-PC66 |
| Climent, Maria J. | OC-QF3, P-QF2 |
| Cobo, Martha | O-SE11, P-SE7 |
| Colín, María d.R.C. | P-OT8 |
| Collins, Sebastián E. | O-TDr-AR, P-CA8 |
| Coloma-Pascual, Fernando | P-QF15 |
| Colpini, Leda M.S. | P-CA28 |
| Concepción, Patricia | O-CA21, O-IR2, O-SE29 |
| Concepción, Romel J. | O-CA6, OC-SE5, OC-SE10, OC-OT3, P-SE29 |
| Conconi, M.S. | OC-IR6 |
| Conesa, Juan | O-SE11 |
| Contreras, José L. | P-CA56, P-SE35 |
| Corberán, Vicente C. | O-OT11, P-SE34 |
| Cordero-Lanzac, Tomás | P-OT3 |
| Córdoba, Gilberto | P-PC70 |
| Córdoba, José M. | P-PC14 |
| Cordoba, María C.F. | O-CA22 |
| Corma, Avelino | PL1, O-CA17, O-PC8, O-PC10, O-IR6, O-IR12, O-OT14, OC-QF3, P-IR18, P-QF2, P-OT35 |
| Cornaglia, Laura M. | O-CA3, O-SE27, OC-CA3, P-PC12, P-PC71, P-PC78, P-SE9 |
| Coronado, Juan M. | OC-SE14 |
| Coronel, Nelson C. | P-OT1, P-OT17 |
| Cortes, Juan C. | P-IR8 |
| Cortes-Jácome, M.A. | P-CA41 |
| Cortés-Ortiz, William G. | O-PC3 |
| Cortés-Reyes, Marina | O-CA11 |
| Cosano, Daniel | O-OT18, P-SE39 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|-------------------------|------------------------------|
| Coser, Eliane | P-PC45 |
| Cosimo, Juana I.D. | O-SE19, O-OT3, P-QF5, P-OT27 |
| Costa Jr, Marcos A. | OC-PC5 |
| Costa, Bruno O.D. | O-PC9, P-PC9, P-PC77 |
| Costa, Gustavo A. | P-SE28, P-SE33 |
| Costa, Kevin M. | P-IR15 |
| Costa, Marcos B.G. | P-SE32, P-OT42 |
| Costa, Natália S.J. | O-PC20 |
| Costa, Patrick | O-CA14, P-OT10 |
| Costa, Rosangela L. | OC-IR11 |
| Costa, Rubén | P-PC27 |
| Costa, Victoria | OC-PC5 |
| Cotillo, Mario H. | O-TMs-PE, P-IR2 |
| Coutinho, Ana C.S.L.S. | OC-IR5 |
| Crisóstomo, Camilo A.B. | OC-SE17 |
| Crivello, Mónica | P-CA64, P-OT43 |
| Cruces, K. | P-SE24 |
| Cruz, Elizabeth G. | P-CA58, P-CA65 |
| Cruz, Magally | P-PC72 |
| Cruz, Nilson C. | P-CA50 |
| Cruz, Victor d.l. | P-SE40 |
| Cruz-Taboada, A. | O-PC2 |
| Cubillos, Jairo A. | OC-OT1, P-OT37 |
| Cuello, Natalia | OC-SE18, P-CA64 |
| Cueto, Jennifer | P-CA3 |
| Cunha, Jade B.V. | P-OT22 |
| Cussa, Jorgelina | P-IR1, P-SE32, P-OT42 |

D

| | |
|-------------------------|-----------------------|
| Dahmen, Nicolaus | P-SE20 |
| Damas, L. | O-OT20 |
| Damonte, Laura | P-CA14 |
| Dancini-Pontes, Isabela | P-PC39 |
| Daou, Jean | P-PC10 |
| Daturi, M. | O-PC14 |
| Daudin, Antoine | O-IR10 |
| Davó-Quiñonero, Arantxa | O-PC26, O-SE7, P-PC26 |
| Daza, Carlos | O-IR5, P-CA32 |
| De León, Andrea | P-CA62, P-PC45 |
| Debecker, Damien P. | O-CA23 |
| Decolatti, Hernán | O-PC9, P-PC9, P-SE25 |
| Dejoz, Ana | O-IR19 |
| De-La-Torre, Unai | O-CA18, O-SE7, P-CA36 |
| Delgado, Daniel | O-IR19, O-PC1 |
| Delgado, J.A. | OC-CA7 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|-------------------------|-------------------------------|
| Delnet, William | O-PC11 |
| Devard, A. | P-CA44 |
| Dias, Ana P.S. | O-CA34 |
| Dias, Joana M. | P-SE17 |
| Dias, José A. | P-PC63 |
| Dias, Lucas D. | O-OT9 |
| Dias, Silvia C.L. | P-CA27 |
| Díaz de León, J.N. | O-PC2, P-PC31, P-PC38 |
| Díaz de Tuesta, José L. | O-CA29, O-CA33, P-CA1, P-CA52 |
| Díaz, E. | P-CA57 |
| Díaz, Eva | O-CA35, O-OT19, P-CA3 |
| Díaz, Gabriela | KN4, O-CA8, P-OT33 |
| Díaz, J.A. | O-PC2 |
| Diaz, Mariana | OC-PC6 |
| Díaz, U. | O-OT16, P-OT7 |
| Diaz-Angulo, J. | P-PC65 |
| Diaz-Garcia, Leonardo | P-IR40 |
| Díaz-García, Manuel | O-QF1 |
| Díaz-Rey, M.R. | O-IR6, O-PC8, O-PC10 |
| Díaz-Velásquez, José | O-IR15 |
| Diehl, Fabrice | OC-PC8 |
| Dierks, Michael | KN8 |
| Diez, Veronica K. | O-OT3 |
| Diguilio, Eliana | P-SE27 |
| Dinamarca, Robinson B. | O-PC15, P-QF18 |
| Dionizio, Débora G.B. | P-IR42 |
| D'Ippolito, Silvana A. | P-IR23 |
| Domine, Marcelo E. | O-SE14, OC-OT6, P-SE6 |
| Domingues, Maria d.R.M. | O-CA25 |
| Domínguez, Carmen M. | P-CA52, P-SE12 |
| Domínguez, María I. | P-CA66 |
| Doña-Rodríguez, José M. | P-CA29 |
| Dosso, Liza A. | OC-IR9 |
| Draoui, Khalid | P-CA33 |
| Drwal, Ewelina | P-PC20 |
| Duarte, Claudia | P-PC64 |
| Duarte, H.A. | O-SE13 |
| Duarte, Hernán | OC-IR1 |
| Duran, Esteban | O-CA4 |
| Durán, Flavia G. | P-PC13 |
| Durán, Paul | P-SE38 |
| Duran-delvalle, C.J. | P-QF17 |
| Durán-Valle, Carlos J. | P-QF16 |

ÍNDICE DE AUTORES

E

| | |
|------------------------|--|
| Egaña, Ane | O-SE18 |
| Eimer, Griselda A. | OC-SE18, P-CA20, P-CA61, P-CA64, P-SE17, P-QF8 |
| Elías, Verónica R. | P-CA20, P-CA61, P-CA64 |
| Elizalde, Ignacio | P-IR39 |
| Encarnación, Renato B. | OC-IR4 |
| Endara, Diana | O-CA28, OC-CA16 |
| Erigoni, Andrea | O-OT16, P-OT7 |
| Ersen, Ovidiu | OC-PC8 |
| Escalona, N. | P-SE24, P-OT23 |
| Escalona, Néstor | P-PC74 |
| Escamilla, Hervey G.C. | P-PC55, P-SE36 |
| Escobar, J. | P-IR21 |
| Escola, Jose M. | OC-SE4 |
| Espinoza, Rodrigo | O-PC15 |
| Esquivel, D. | O-OT18 |
| Estefan, Nicolás | P-PC34 |
| Esteves, Laura M. | O-OT5, OC-PC2, P-OT13 |
| Estévez, R.I. | P-PC17 |
| Estevez, Rafael | O-SE8, O-OT13, P-OT18, P-OT25 |
| Eugenio, Erika Q. | P-OT31 |

F

| | |
|------------------------|---|
| Faba, Edgar M.S. | P-SE17 |
| Faba, Laura | O-CA35, O-OT19, P-CA3 |
| Faccio, Ricardo | O-SE26 |
| Fantini, Marcia C.d.A. | P-PC63 |
| Faraldos, Marisol | P-CA21 |
| Faria, Joaquim L. | O-CA31, O-CA33, O-SE33, OC-PC1, P-CA1, P-CA29, P-PC52 |
| Faria, M.H. | P-PC44 |
| Faria, Sérgio H.B. | P-PC39 |
| Faro Jr, Arnaldo C. | O-IR9 |
| Faroldi, B. | O-CA3, P-PC12, P-PC71, P-SE9 |
| Farracho, Marta | KN6 |
| Fávaro, Yuri B. | P-CA38 |
| Félix, Camila R.d.O. | O-SE20, P-SE13 |
| Fermanelli, Carla S. | O-SE1 |
| Fermo, Igor R. | P-CA35 |
| Fermoso, Javier | OC-SE14 |
| Fernandes, Auguste | O-PC19, O-OT6, OC-IR7, P-IR32 |
| Fernandes, Debora S. | P-IR9 |
| Fernandes, José R. | O-CA27, P-CA53 |
| Fernandes, Nádia R.C. | P-CA5, P-CA35, P-CA47, P-OT26, P-OT32 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|----------------------------|------------------------|
| Fernandes, Raquel A. | O-SE33, OC-PC1 |
| Fernández, R.G. | O-SE15 |
| Fernández-Arroyo, Alberto | O-SE14 |
| Ferracine, Edilene D. | P-PC5 |
| Ferrari-Lima, Ana M. | P-CA31, P-CA50 |
| Ferreira, A.D.F. | P-OT20 |
| Ferreira, Ana C. | O-CA9, P-IR27 |
| Ferreira, Heitor B.P. | P-CA63 |
| Ferreira, Jessica d.S. | P-CA46 |
| Ferreira, Luisa | O-PC19 |
| Ferreira, Nicolás | O-SE27 |
| Ferreira, Sandra R.S. | OC-IR11 |
| Ferreiro, Esther F. | OC-SE6 |
| Ferrero, Gabriel O. | P-SE17 |
| Ferretti, Cristián | P-QF5, P-OT27 |
| Fidelis, Michel Z. | P-CA38 |
| Figueiredo, José L. | PL3, P-CA16, P-CA42 |
| Filipe, Olga M.S. | O-CA25 |
| Finocchio, E. | P-CA55 |
| Fixman, Esther M. | P-SE42 |
| Flores, Eric | P-SE40 |
| Flores, Jorge L. | P-CA56 |
| Flores-Aguilar, José G. | O-QF1 |
| Flores-Moreno, Jorge L. | P-PC42, P-QF13 |
| Florez-Rodriguez, Pedro P. | P-OT13, P-OT14 |
| Fonseca, Isabel M. | P-PC64, P-QF16, P-QF17 |
| Fonseca, Noyala S.C. | P-SE13 |
| Fonseca, Yordy E.L. | O-PC24 |
| Fontana, Agustina D. | O-SE27 |
| Fontes, Hélder F.V. | O-SE33 |
| Fornero, Esteban L. | P-IR41 |
| Forrer S., Leticia | P-SE11 |
| Fragoso, Andres | P-IR20 |
| Francés, Eva | P-SE38 |
| Franco, Ana | P-PC23 |
| Freitas, Carolina C. | P-SE13 |
| Freitas, Elon F. | P-CA27, P-PC63 |
| Freitas, Jair C.C. | P-CA10 |
| Freitas, Julio C.O. | P-OT38 |
| Freitas, Marina M. | OC-IR5 |
| Freitas, Thábata K.F.S. | P-CA31 |
| Frety, Roger | O-SE3, O-SE20, P-SE13 |
| Frini-Srasra, Najoua | P-IR18 |
| Fuente, Silvia | P-QF5 |
| Fuentes, C. | O-SE22 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|---------------------|--|
| Fuentes, Gustavo A. | O-TDr-MX, OC-CA13, OC-CA15, P-CA56, P-OT21 |
| Fuentes, S. | O-PC2, P-PC31, P-PC56 |
| Fuentes, Vicente A. | O-CA13, P-CA19 |
| Fuziki, Maria E.K. | P-CA38 |

G

| | |
|----------------------------|-------------------------------|
| Gaigneaux, Eric M. | O-CA23 |
| Gajan, David | OC-PC8 |
| Galarza, Emilce D. | P-SE27 |
| Galeano, Luis A. | O-CA15 |
| Galeano, Yohana M. | P-PC78 |
| Galetti, Agustín E. | P-SE42 |
| Galhardo, Thalita S. | O-PC16 |
| Gallastegi-Villa, Miren | O-CA20 |
| Gallego, E. M. | O-PC8 |
| Gallego, Jaime | OC-CA2, P-PC11 |
| Gallegos, M. | O-SE22, P-CA55 |
| Galvez, Maria E. | O-OT10, P-OT10 |
| Gamarra, Daniel T. | OC-SE6 |
| Gamero, Mónica | OC-SE13 |
| Gámez, Sebastián | O-CA28, OC-CA16 |
| Gandía, Luis M. | O-PC13, P-PC60, P-SE22 |
| Gaona, Jesús A.L. | P-CA30 |
| Garbarino, G. | P-CA55 |
| García, A.S. | P-OT28 |
| García, Elena | OC-IR9 |
| García, Eri J.P. | P-PC75, P-OT40 |
| García, Gustavo | P-IR30 |
| García, J. | OC-CA7 |
| García, Juliana C. | P-CA31 |
| García, José E.C. | P-CA30 |
| García, Ximena | O-CA6, OC-OT3, P-PC25 |
| García-Costa, Alicia L. | OC-CA8 |
| García-Fierro, J.L. | O-IR8, P-PC31, P-SE24, P-OT23 |
| García-García, Avelina | O-CA19 |
| García-Gómez, Naiara | O-OT1 |
| García-Martínez, J. | P-PC27, P-PC76 |
| García-Minguillán, Alba M. | OC-SE4 |
| García-Muñoz, P. | P-CA25 |
| García-Ortiz, Andrea | OC-QF3, P-QF2 |
| García-Ruiz, Mónica | KN1 |
| Garcilaso, Victoria | O-SE9 |
| Garetto, Teresita F. | O-QF8, O-OT4, P-OT4 |
| Gascon, Jorge | O-SE18 |
| Gaspar, Alexandre B. | O-PC29, P-SE5 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|--------------------------|--|
| Gatica, José M. | O-CA7, P-CA33, P-CA49, P-SE26 |
| Gaudin, Pierrick | P-PC10 |
| Gauer, Fábio R. | P-CA18 |
| Gay, Anne-Sophie | OC-PC8 |
| Gayubo, Ana G. | O-OT1 |
| Gerbardo, Verónica | P-CA64 |
| Ghrib, Yosra | P-IR18 |
| Giannuzzi, Leda | P-CA14 |
| Gil C., Marco J. | O-IR11 |
| Gilarranz, M.A. | OC-CA6, P-CA57 |
| Gimenes, Marcelino L. | P-CA47 |
| Giménez-Mañogil, Javier | O-CA19 |
| Giordano, Sofía | P-CA8 |
| Giorello, Antonella | P-PC24 |
| Gioria, Esteban G. | P-PC24 |
| Giraldo, Mateo | O-CA36 |
| Giudici, Reinaldo | OC-IR3, P-IR17 |
| Giunta, Pablo | O-OT15 |
| Godard, Cyril | KN1, P-PC53 |
| Godino-Ojer, Marina | P-QF3, P-QF16, P-QF17 |
| Godoy, M.L. | OC-CA1 |
| Gomes, Ana C. | O-SE10, OC-OT5, P-OT19, P-OT24 |
| Gomes, Helder T. | O-CA31, O-CA33, P-CA1, P-CA52 |
| Gomes, João | O-CA34 |
| Gomes, Nelson | OC-IR10 |
| Gómez, Alberto A.N. | P-IR3 |
| Gómez, Asuncion Q. | O-CA29 |
| Gómez, Carlos G. | O-CA30 |
| Gomez, Leticia | OC-IR2, P-PC62 |
| Gomez, Manuel F. | P-PC35, P-SE42 |
| Gómez, Marisol | P-OT37 |
| Gómez, Sergio A. | P-OT21 |
| Gómez-Cortés, Antonio | KN4, O-CA8, P-OT33 |
| Gómez-Sainero, Luisa M. | OC-IR9, P-IR35 |
| Gonçalves, Edgleuma C. | O-PC6 |
| Gonçalves, Edvan V. | P-CA35 |
| Goncalves, Gustavo R. | P-CA10 |
| Gonçalves, Isabel S. | O-SE10, P-OT24, OC-OT5, P-OT12, P-OT19 |
| Gonçalves, Maraisa | O-PC16, O-SE6 |
| Gonçalves, Renato V. | O-PC20 |
| Gonçalves, Thaís M. | P-CA50 |
| Gonzalez, Guilherme G. | KN3 |
| González, Juan M. | P-CA17 |
| Gonzalez, Lina-Maria | O-CA36 |
| Gonzalez, Maximiliano R. | OC-IR6 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| González, Naomi N. | P-CA56 |
| Gonzalez, Y.M.G. | P-CA26 |
| González-Díaz, Óscar | P-CA29 |
| González-Marcos, José A. | O-SE7 |
| González-Marcos, M.P. | O-CA20 |
| González-Palmero, David | P-QF1 |
| Gonzalez-Prior, J. | P-CA34 |
| González-Rangulan, Vigni V. | O-PC13 |
| González-Rodal, D. | OC-QF4 |
| González-Velasco, Juan R. | O-CA18, O-CA20, O-SE7, P-CA36, P-SE30 |
| Goula, M. | P-IR5 |
| Gounder, Rajamani | P-CA17 |
| Graça, Inês | KN8, O-CA37, O-SE30 |
| Gracia, F. | OC-PC9 |
| Gracia, Francisco | O-IR5 |
| Gracia-Pinilla, M.A. | P-SE40 |
| Granadeiro, Carlos M. | PRR |
| Grau, Javier M. | OC-IR9 |
| Grau-Atienza, A. | P-PC76 |
| Grecy, Izabela D.B. | O-PC29 |
| Griffin, Michael B. | O-SE4 |
| Grob, Nicolas | P-SE29 |
| Gu, S. | P-PC1 |
| Gual, Aitor | KN1 |
| Guanabara, Breno | P-QF10 |
| Guarin, Felipe | O-CA36 |
| Guerrero-Ruiz, A. | P-SE14 |
| Guil, R. | O-IR8 |
| Guimarães, Vanessa | O-CA27, P-CA53 |
| Gutiérrez, Alazne | P-IR4 |
| Gutierrez, Laura B. | O-CA10, P-PC24 |
| Gutiérrez, M. | P-OT28 |
| Gutiérrez-Arzaluz, Mirella | P-CA15 |
| Gutiérrez-Ortega, Norma L. | O-CA24, O-SE5, P-QF19 |
| Gutierrez-Ortiz, J.I. | P-CA34 |
| Gutierrez-Ortiz, M.A. | P-SE18 |
| Guzman-Vargas, Ariel | P-PC42 |

H

| | |
|----------------------|--------------|
| Hagopian, Sofia | OC-CA18 |
| Hamad, Hesham | P-CA23 |
| Hazemann, Jean-Louis | O-PC11 |
| Hellgardt, Klaus | O-OT6, O-OT7 |
| Hemming, J. | P-PC44 |
| Henriques, C. | O-CA37 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|--------------------------------|---|
| Henriques, Carlos | P-PC20 |
| Henriques, Cristiane A. | P-IR9, P-SE15, P-IR22, P-IR42, P-OT34 |
| Hensen, Emiel | O-PC31 |
| Heras, F. | OC-CA6 |
| Heredia, José A.d.l.R. | OC-CA5, P-CA41, P-CA58, P-CA65 |
| Herguido, Javier | O-SE12, O-SE24, OC-SE12, P-IR38, P-SE38 |
| Hernández, A.R. | OC-IR8, P-PC17 |
| Hernández-Garrido, Juan C. | O-CA7 |
| Hernández-Laverde, M.S. | P-CA48 |
| Hernandez-Salgado, Gabriela I. | OC-CA15 |
| Hernández-Soto, M.C. | P-OT7, O-OT16 |
| Hernández-Terán, Maria E. | OC-CA13, OC-CA15 |
| Hernando, Héctor | OC-SE14 |
| Herrera, C. | O-SE15, OC-SE1, P-SE3, P-OT23 |
| Herrera, Concepción | O-CA11 |
| Herrera, Julián | P-CA14 |
| Herrera, Sandra L. | P-CA9 |
| Hidalgo, M.C. | P-CA48 |
| Hidalgo, María J. | O-QF9 |
| Hidalgo-Carrillo, Jesus | O-SE16, O-SE17, P-SE39 |
| Hincapié, Paula F.R. | P-CA54 |
| Hita, Idoia | P-IR4 |
| Holguín, Aída L.V. | O-QF9, O-QF10, OC-IR12, P-CA9, P-CA17, P-QF11 |
| Homs, Narcis | OC-PC11 |
| Hoyos, Luis J. | OC-IR12 |
| Huggias, Sofia | O-PC7 |
| Hurtado, Alonso | O-CA4 |
| Hurtado, Beatriz | O-SE8, P-OT18 |

I

| | |
|-------------------------|-------------------------------|
| Ibarra, Illich A. | O-QF1 |
| Ibarz, Jose L.P. | O-OT7, OC-PC3, OC-SE6 |
| Iborra, Sara | OC-QF3, P-QF2 |
| Iglesias, A. | P-PC21 |
| Iglesias, Ignacio | P-PC22 |
| Iglesias, Marta | P-QF1 |
| Iglesias-Juez, Ana | O-OT17, P-PC36 |
| Ildelfonso, Mario G. | P-CA58, P-CA65 |
| Illán-Gómez, María-José | O-CA13, P-CA19 |
| Ipiña, Adriana | P-CA39 |
| Iriarte, U. | P-SE18 |
| Irigoyen, Beatriz | P-SE21 |
| Irusta, Silvia | O-CA10, OC-IR2, P-CA7 |
| Iser, Thomas V. | P-CA62 |
| Ivanova, Svetlana | O-PC14, O-SE31, P-CA66, P-SE4 |

ÍNDICE DE AUTORES

Izquierdo-Colorado, Armando P-OT10

J

Jácome, María A.C. P-SE36
Jaramillo, Jhonatan C. P-PC28
Jardim, Erika O. P-PC27, P-SE25
Jehng, J.-M. P-PC21
Jimenez, Carolina B. O-CA15
Jiménez, J.N. P-CA26
Jiménez, Miguel A. P-OT8
Jiménez-Sanchidrián, César O-OT18, P-SE39
Jin, Qingxu P-CA21
Johnson, D.T. P-PC76
José, Humberto J. OC-IR11
Juarez, Juliana M. P-IR11, P-IR25, P-SE32, P-OT42
Juca, Daniel Z. P-IR38
Julião, Diana O-SE10
Júlio, Armanda A. P-OT1, P-OT17
Jurado, Manuel P-CA56, P-SE35

K

Kapteijn, Freek O-SE18
Karelovic, Alejandro OC-SE5, OC-SE10
Khurana, Ishant P-CA17
Kieffer, Isabelle O-PC11
Klee, R. O-OT18
Kokumai, Tathiana M. P-SE10
Kolobova, Ekaterina P-CA43, P-PC44, P-SE34
Kotolevich, Y. P-PC56
Kou, Rosario S. O-TMs-PE, OC-IR4, P-IR2, P-OT9, P-OT15
Kumar, Ashok P-CA17
Kurtis, Kimberly E. P-CA21

L

Lachén, Jaime OC-SE12
Lago, Camila O-PC9
Laguna, O.H. O-OT2
Lahera, Eric O-PC11
Laiglesia, Isabel S. O-OT7, OC-PC3, OC-SE6
Lalinde, Elena P-PC27
Landers, Richard P-SE41
Langone, Marta A.P. P-OT31, P-OT34
Larrégola, Sebastián O-PC4
Larrubia, M.A. O-CA11, O-SE15, OC-SE1, P-SE3

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|----------------------|-------------------------------|
| Lasobras, Javier | O-SE12, O-SE24 |
| Latorre, N. | O-CA5 |
| Launay, Franck | O-OT10 |
| Lederhos, Cecilia | P-QF14, P-QF15 |
| Ledesma, Brenda | P-IR25, P-IR31 |
| Legorburu, Iñigo | OC-SE3 |
| Legros, Guillaume | O-CA14 |
| Lemos, Francisco | OC-SE16 |
| Lemos, M.A.N.D.A. | OC-SE16 |
| Lenzi, Giane G. | P-CA24, P-CA38 |
| Leo, Pedro | O-CA32, OC-QF6 |
| León, Roberto G. | OC-IR8, P-IR3, P-IR24, P-IR26 |
| León-Ambrocio, M.C. | P-IR39 |
| Leonardi, Sabrina | O-CA23 |
| Lerner, J.C. | P-CA55 |
| Lesage, Anne | OC-PC8 |
| Li, Hui | P-CA17 |
| Libuda, Jörg | P-CA8 |
| Lick, Ileana D. | O-CA12 |
| Licon, Angel R.A. | P-CA60 |
| Lilyavina, Alina | P-SE34 |
| Lima, Enrique | OC-PC6 |
| Lima, Larissa S. | P-PC50, P-PC67 |
| Lima, Maria J. | O-SE33, P-PC52 |
| Lima, Rafaely N. | P-OT16 |
| Lima, Sergio | O-OT6 |
| Lima, Stevie H. | O-IR9 |
| Linares, N. | P-PC76 |
| Lino, Ananda V.P. | P-IR19 |
| Liprandi, Domingo | P-QF15 |
| Lisi, Luciana | P-IR13 |
| Liu, Jian | O-PC12 |
| Liu, Xianyun | OC-PC11 |
| Llopis, Francisco J. | O-IR12 |
| Loiola, João V.A. | P-IR14 |
| Longe, Clenildo | OC-OT2 |
| Longo, Elson | P-PC37 |
| Lopes, André D. | P-OT24 |
| Lopes, Christian W. | O-CA16, O-IR2, OC-CA11 |
| Lopes, J.M. | O-CA37 |
| Lopes, Larissa d.B. | O-IR4 |
| Lopes, Rita | O-PC32 |
| López, Carlos | O-PC27 |
| López, Daniel | O-OT8 |
| Lopez, G. | O-SE22 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|------------------------------|-------------------------------|
| Lopez, Jose R.M. | P-IR12 |
| Lopez, Luis | O-SE25, P-IR30 |
| López, M.I. | O-OT18 |
| López, Viviana | P-OT33 |
| López-Alejo, Joel E. | P-IR39 |
| López-Curiel, Julio C. | OC-CA13, OC-CA15 |
| López-Fonseca, R. | P-CA34 |
| López-Nieto, José M. | O-PC3, O-SE14 |
| López-Peinado, A.J. | OC-QF4, P-QF3 |
| López-Tenllado, Francisco J. | O-SE16, O-SE17 |
| Lozano, Luis A. | P-PC61 |
| Lozano-Castelló, Dolores | O-PC26, O-SE7, P-PC26 |
| Lucas, Marco S. | O-CA27, P-CA53 |
| Luggren, Pablo J. | O-SE19 |
| Lugo, Lorena | P-CA6 |
| Luna, Carlos | O-SE8, P-OT18 |
| Luna, Diego | O-SE8, O-OT13, P-OT18, P-OT25 |
| Luna, Mauricio L. | O-IR18 |
| Luna-Sanguino, Gema | P-CA21 |
| Luque, Rafael | P-PC23, P-OT30, P-OT39 |
| Luria, Daniel G. | P-CA65 |

M

| | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| Mac Leod, Tatiana C.d.O. | P-CA37 |
| Macedo, Heloisa P. | P-OT38, P-OT44 |
| Macedo, Julio L. | P-PC29, P-QF7 |
| Machado, Bruno F. | P-CA1 |
| Machado, G. | P-CA13 |
| Machado, Giovanna | OC-PC7 |
| Machuca-Martinez, F. | P-PC65 |
| Magalhães, Ana L. | O-OT6 |
| Magalhães, Bruno C. | P-IR33 |
| Magalhães, Robert N.d.S.H. | O-SE23 |
| Mäki-Arvela, P. | P-PC44 |
| Maldonado-Hódar, Francisco J. | P-CA23, P-QF3 |
| Maleval, M. | O-CA37 |
| Malfatti, Célia d.F. | P-CA62, P-PC45 |
| Malta, Luiz F.B. | O-QF4, P-QF10 |
| Mancipe, Sonia | P-OT33 |
| Mandelli, Dalmo | O-SE6 |
| Manjarrés, M.C. | P-PC12, P-PC71 |
| Mantovani, Michelle | O-SE6 |
| Maranhão, Laísse C.A. | OC-PC7 |
| Marchesini, Fernanda A. | O-CA10, P-CA4, P-CA44, P-PC24 |
| Marchi, Alberto J. | O-QF8, O-OT4, P-QF4, P-OT4 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|----------------------------|---|
| Marcoccia, C. | O-SE22 |
| Marcos, J.A.G. | P-SE30 |
| Marcucci, Sílvia M.P. | P-OT2 |
| Margarit, Vicente J. | O-IR6, O-PC10 |
| Marin-Silva, Diego A. | O-PC23, P-CA14 |
| Marinas, Alberto | O-SE16, O-SE17, P-SE39 |
| Mariño, Fernando | O-OT15, P-PC22 |
| Maroto-Valiente, A. | P-SE14 |
| Marques, Letícia M. | P-CA63 |
| Marques, Rubiane G. | P-CA31 |
| Márquez, José C. | P-QF19 |
| Márquez-Álvarez, Carlos | O-PC25, P-IR36 |
| Martin, Nancy | P-PC70 |
| Martín, Nuria | O-CA17 |
| Martín-Aranda, R.M. | OC-QF4, P-QF3 |
| Martínez, Agustín | O-IR2, P-IR6 |
| Martínez, Asiel H. | P-SE37 |
| Martínez, C. | O-PC8 |
| Martínez, Cristina | O-IR6, O-IR12, O-PC10 |
| Martínez, Fernando | O-CA30, O-CA32, OC-QF6 |
| Martínez, Javier G. | P-SE25 |
| Martínez, José J. | OC-OT1, P-SE16, P-OT33 |
| Martínez, L. M. | P-PC40 |
| Martínez, María L. | O-PC5, P-IR1, P-IR11, P-IR31 |
| Martinez, O.U.V. | P-PC68 |
| Martínez, Omar U.V. | OC-CA5 |
| Martínez-Armero, M.E. | O-PC8 |
| Martínez-Gómez, Claudia | O-CA24 |
| Martinez-Hernandez, Angel | P-SE40 |
| Martínez-Huerta, M. | P-PC21 |
| Martínez-Munuera, Juan C. | O-CA19 |
| Martínez-Ortiz, María d.J. | P-PC42, P-QF13 |
| Martínez-Triguero, J. | O-PC8 |
| Martínez-Triguero, Joaquín | P-IR18 |
| Martín-Gómez, Juan | O-SE16 |
| Martín-Martín, Juan A. | O-CA20 |
| Martin-Martinez, Maria | P-IR35 |
| Martins, Amanda R. | P-CA40 |
| Martins, André R. | P-CA46, P-IR10 |
| Martins, Angela | O-PC19 |
| Martins, Carlos A. | P-PC29 |
| Martins, Leandro | O-TDr-BR, OC-SE7, P-PC7, P-PC54, P-SE19, P-OT11 |
| Martins, Luísa M.D.R.S. | P-CA43 |
| Masset, Patrik | P-OT41 |
| Masso, Caroline M. | O-CA33 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|--------------------------|-----------------------------------|
| Mateus, Giovanni | P-OT41 |
| Matheus, Caio R.V. | KN3 |
| Matias, Ana E.B. | P-CA51 |
| Matienzo, DJ D.C. | OC-PC11 |
| Mato, Ana | O-PC21 |
| Matos, Ines | P-QF16, P-QF17 |
| Matos, Juan | O-CA22, OC-OT3, P-CA10 |
| Mattos, Lisiane V. | P-PC73 |
| Mayoral, Alvaro | O-PC21, P-PC57 |
| Mazarío, Jaime | OC-OT6 |
| Mazzieri, Vanina | P-QF6 |
| Mazzo, Tatiana M. | P-PC37 |
| McKinney, Kellene | O-SE4 |
| Medeiros, Rodolfo L.B.A. | P-OT38, P-OT44 |
| Mederos-Nieto, Fabián S. | P-IR39 |
| Medrano, Víctor B. | OC-SE10 |
| Megía, P.J. | OC-SE11 |
| Melián, Elisenda P. | P-CA29 |
| Mella, Claudio | P-PC53 |
| Mello, Mariele I.S. | P-PC4 |
| Mello, Matheus D. | P-IR33 |
| Melo, Carla N.d. | P-QF12 |
| Melo, Dulce M.d.A. | P-OT38, P-OT44 |
| Melo, Joelma R. | P-CA5, P-CA35, P-CA47 |
| Melo, Lennine R. | P-PC29 |
| Melo, Marcus A.F. | P-OT44 |
| Melo, Paulina | O-CA6, P-PC25 |
| Mendes, Pedro S.F. | O-IR10 |
| Mendez, Jonathan | P-OT4 |
| Mendieta, Silvia | P-CA64 |
| Meneau, Florian | P-PC4 |
| Meneghetti, Mario R. | O-SE28, P-OT6 |
| Meneghetti, Simoni M.P. | O-SE28, OC-PC5, P-OT6 |
| Menendez, Miguel | O-SE12, O-SE24, P-IR38 |
| Mercadé, Elisabet | KN1 |
| Meyer, Camilo I. | O-QF8, O-OT4, P-OT4 |
| Milberg, Brian | P-SE21 |
| Milla-Diez, I. | P-QF16 |
| Millan, Marcos | O-OT7 |
| Millán, R.G.-S. | P-PC76 |
| Millan, Reisel | O-CA21, O-OT14 |
| Milt, Viviana | KN2, O-CA23, OC-CA1, P-CA2, P-CA7 |
| Mimoso, Ana F. | KN6 |
| Miranda, A.D. | P-OT28 |
| Miranda, Barbara | O-CA4 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|--------------------------------|--|
| Miranda, Cristian | O-PC30, P-PC10 |
| Miranda, Jussara L. | P-CA63 |
| Miranda-Yañez, Lorenzo A. | P-OT21 |
| Miranzo, Pilar | O-CA29 |
| Miridonov, S. | P-PC56 |
| Miró, Eduardo | KN2, P-CA2, O-CA23, OC-CA1, OC-IR2, P-CA4, P-CA7, P-PC62 |
| Modesti, Mario R. | P-OT43 |
| Mohedano, A.F. | P-CA57 |
| Mohr, Susanne | P-CA8 |
| Mojica-Calvillo, Héctor G. | O-CA24 |
| Molina, Rafael | PL4, O-IR14, OC-PC12, P-CA6, P-IR8, P-PC15 |
| Molina, Raúl | O-CA30 |
| Moliner, M. | O-PC8 |
| Moliner, Manuel | O-CA17 |
| Molinuevo, A. | P-SE18 |
| Moncayo, J.J. | P-CA26 |
| Montaña, Maia | O-CA12 |
| Montaña, Ricmary | P-CA10 |
| Montañez-Valencia, Mardelly K. | O-QF7 |
| Monte, M. | O-OT17 |
| Montes, Gloria A.d.A. | O-CA24, P-IR37 |
| Montes, Mario | O-SE18, OC-PC4, OC-SE3, OC-SE9, P-SE23 |
| Montes, Vicente | O-SE17 |
| Montoya, J.A. | P-CA41 |
| Monzón, A. | O-CA5, OC-CA4, P-IR5 |
| Monzón, Jorge D. | OC-IR6 |
| Moore, Audrey | OC-PC10 |
| Mora, Jesus A.R. | P-CA35 |
| Moral, Ainara | O-PC13, P-PC60 |
| Morales, María D. | P-PC18 |
| Morales, María R. | O-PC4 |
| Morales, Victoria | O-OT8 |
| Morales-Marin, A. | P-SE18 |
| Morales-Roldan, Julia | O-SE17 |
| Morales-Torres, Sergio | P-CA23 |
| Moran-Velázquez, Adrián | P-PC42 |
| Moreira, Regina d.F.P.M. | OC-IR11 |
| Moreno, Andrés | O-IR20, P-IR6, P-PC15, P-PC51 |
| Moreno, Inés | OC-SE14 |
| Moreno, Ivan | O-CA10 |
| Moreno, M.S. | P-PC78 |
| Moreno, Sonia | PL4, O-IR14, OC-PC12, P-CA6, P-CA54, P-IR8, P-PC15 |
| Moreno-González, Marta | O-CA21 |
| Morgado, Edisson | P-PC4 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|---------------------|--|
| Morgado, Myloa | OC-IR10, O-IR11 |
| Mota, N. | O-IR8 |
| Mota, Nuno | O-CA25 |
| Moura, Flávia C.C. | OC-PC10, P-PC59, P-OT22, P-OT29 |
| Moyado, Sergio F. | P-PC38 |
| Moyano, D. | O-SE22 |
| Mueses, M. | P-PC65 |
| Mukarakate, Calvin | O-SE4 |
| Múnera, J. | P-PC71 |
| Múnera, John | O-SE27, OC-CA3, P-PC12, P-PC71, P-PC78 |
| Muñoz, Alma H.S. | O-SE5 |
| Muñoz, Andres | P-PC11 |
| Muñoz, Antonio | OC-QF6 |
| Muñoz, Bianca K. | KN1 |
| Muñoz, Helir J. | O-CA15 |
| Munoz, Macarena | OC-CA12, P-CA11, P-CA52 |
| Muñoz, Miguel A. | O-CA19 |
| Muñoz-Flores, Paula | OC-OT3 |
| Murcia, Ángel B. | OC-CA9, P-CA12 |
| Murcia, J.J. | P-CA48 |
| Murzin, Dmitry Y. | P-PC44 |
| Musso, Mauricio | O-SE26, P-PC34 |

N

| | |
|--------------------------|----------------|
| Nakai, Diogo K. | P-SE33 |
| Nascimento, Izabela L. | P-SE41 |
| Nascimento, Rebecca A.B. | P-OT38 |
| Nascimento, Paula F.P. | P-PC23 |
| Navarrete, Juan | P-SE35 |
| Navarro, Juan C. | P-CA66, P-PC40 |
| Navarro, M.T. | O-IR6, O-PC10 |
| Navarro, R.M. | O-IR8 |
| Navarro-Jaén, S. | O-OT2 |
| Navarro-Puyuelo, Andrea | P-PC60, P-SE22 |
| Navas, Duban G. | P-QF11 |
| Navas, Marisa B. | P-SE31 |
| Navas, Javier | P-OT35 |
| Navas-Cárdenas, C. | OC-PC9 |
| Navascués, Nuria | O-CA10 |
| Navío, J.A. | P-CA48 |
| Negri, Florencia | P-PC78 |
| Neira, Enrique | P-OT9, P-OT15 |
| Neto, Antonio J.S. | P-OT6 |
| Neves, Cláudia M.B. | O-CA25 |
| Neves, Maria d.G.P.M.S. | O-CA25 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|-------------------------|---------------------------------------|
| Neves, Patrícia | O-OT6, OC-IR7, OC-OT5, P-IR32, P-OT24 |
| Neves, Vinícius A. | O-QF4 |
| Neyertz, Claudia | O-PC17 |
| Nickela, Camilla D.M. | OC-IR11 |
| Nicola, Bruna P. | O-IR7 |
| Nieres, Pablo D. | O-QF6 |
| Nieto, Jose M.L. | O-IR13, O-IR19, O-PC1 |
| Nieto-Sandoval, Julia | OC-CA12 |
| Nieto-Zambrano, Sorelis | P-QF19 |
| Nogueira, Lucie S. | OC-OT5, P-OT24 |
| Noronha, Fábio B. | OC-SE15, P-PC73 |
| Núñez G., Alonso | P-PC38 |
| Nuñez, Ramón A.Z. | O-SE5, P-PC57 |
| Nuño, Leticia | P-SE35 |

O

| | |
|---------------------------|---|
| Oca, Andres A.F.M.d. | P-PC30, P-PC55 |
| Ochoa, Elba | OC-PC3 |
| Ochoa-Hernández, Cristina | OC-SE14 |
| Ocsachoque, Marco A. | O-CA12 |
| Odriozola, José A. | O-PC14, O-SE9, O-SE31, O-OT2, OC-CA4, P-CA66, P-PC14, P-PC40, P-SE4, P-SE8 |
| Ojeda, Oscar | O-IR5 |
| Oliva, Marcos | OC-SE18 |
| Olivares, Alejandra C.V. | P-PC35 |
| Oliveira, A.S. | OC-CA6 |
| Oliveira, Adilson J.A.d. | P-PC37 |
| Oliveira, Ângelo A.S. | P-OT44 |
| Oliveira, Cinthia C. | P-CA37, P-PC69 |
| Oliveira, Daiane M. | P-CA5 |
| Oliveira, Daphne C.S. | P-CA50 |
| Oliveira, Elias G. | OC-SE8, P-SE16 |
| Oliveira, Hugo A. | OC-PC2 |
| Oliveira, Luiz C.A. | P-CA37, P-PC69 |
| Oliveira, Tânia S.M. | P-OT24 |
| Olivera, Melissa | P-CA62 |
| Onrubia, Jon A. | O-CA18, P-CA36 |
| Orcajo, Gisela | O-CA32, OC-QF6 |
| Ordoñez, Nancy N. | P-IR20, P-IR37 |
| Ordóñez, Salvador | O-CA35, O-OT19, P-CA3 |
| Órfão, Joana | P-SE1 |
| Órfão, José J.M. | P-CA42, P-SE1 |
| Orsetti, Fábio R. | P-CA50 |
| Ortega, Fernando M. | OC-QF5, P-IR16 |
| Ortigosa, Joaquín M. | O-CA16, P-PC2 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|----------------------|----------------|
| Osendi, Isabel | O-CA29 |
| Osorio-Vargas, Paula | O-PC23, P-CA26 |
| Ould-Chikh, Samy | O-PC11 |
| Ovejero, G. | OC-CA7 |
| Oyama, S. Ted | PL2 |

P

| | |
|------------------------------|---|
| Pacheco, José G.A. | O-SE3, P-PC19, P-PC33, P-PC58 |
| Pacheco, Marcelo E. | O-IR17 |
| Padilha, Jose F. | O-SE3 |
| Padilla, Ornel | OC-CA2 |
| Padró, Cristina L. | O-TDr-BR, O-QF7, P-SE2 |
| Paes, Arnaldo V.D. | P-OT32 |
| Páez-Mozo, Edgar | OC-QF5 |
| Paiva, Mateus F. | P-CA27, P-PC63 |
| Pajares, Arturo | OC-PC11 |
| Pájaro, Karen C. | O-OT11 |
| Pakrieva, Ekaterina | P-CA43, P-PC44, P-SE34 |
| Palacio, Luz A. | O-IR9 |
| Palácio, Soraya M. | P-CA18 |
| Palomares, Eduardo | O-CA16, OC-CA11 |
| Palos, Roberto | P-IR4 |
| Pamphile-Adrian, Aracelis J. | PL5, P-OT13, P-OT14 |
| Papurello, Rocío | O-PC17 |
| Parada, Catarina | P-CA53 |
| Pardo, Oscar H. | OC-OT1, P-OT37 |
| Parejas, Almudena | P-SE39 |
| Pariente, María I. | O-CA30 |
| Paris, C. | O-PC8 |
| Pascual, Laura | P-SE34 |
| Passamani, Edson C. | P-CA10 |
| Passamonti, Francisco | P-QF6 |
| Passos, Aline R. | OC-SE7 |
| Passos, Fabio B. | PL5, OC-IR5, OC-PC2, OC-SE8, P-IR15, P-IR34, P-PC32, P-SE16, P-OT13, P-OT14 |
| Pastore, Heloise O. | O-OT12, P-PC3 |
| Pastor-Perez, Laura | O-CA1, O-PC12, P-PC1 |
| Pastrana-Martínez, Luisa M. | P-CA29 |
| Patiño, Yolanda | O-CA35 |
| Patricio, Patrícia S.O. | P-OT29 |
| Paula, Gustavo M. | P-PC66 |
| Paula, Luana d.N.R. | P-PC66 |
| Paviotti, M.A. | P-SE9 |
| Pavón, Adib S. | P-OT10 |
| Pavón-Cadierno, P. | O-OT17 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|---------------------------|--|
| Pawelec, Barbara G. | O-IR8, O-QF3, P-PC31 |
| Paz, Filipe A.A. | P-OT19 |
| Paz, Gizeuda L. | O-OT12 |
| Pecchi, Gina | O-PC15, OC-QF1, P-CA20, P-PC53, P-PC74, P-QF18 |
| Pedro, Jose A.C. | O-CA29, P-CA11 |
| Pedro, Kelly C.N.R. | P-OT34 |
| Pedro, Zahara M. | OC-CA12, P-CA11 |
| Pedroza, Marcelo M. | P-PC23 |
| Peltzer, Diana | OC-CA3 |
| Peluso, M. | O-SE22, P-CA55 |
| Peña, E.V. | P-CA26 |
| Peña, José A. | OC-SE12, P-SE38 |
| Pepe, Iuri M. | OC-CA17 |
| Pereda-Ayo, Beñat | O-CA18, P-CA36, P-SE30 |
| Pereira, Cristiane A. | P-PC7 |
| Pereira, Ernesto C. | P-PC37 |
| Pereira, Jhonatan R. | OC-SE10 |
| Pereira, Lucas G. | OC-CA17 |
| Pereira, Manuel F.R. | P-CA16, P-CA42, P-SE1 |
| Pereira, Marcelo M. | O-OT5 |
| Pereira, Mariette M. | O-PC32, O-OT9, O-OT20 |
| Pereira, Marizania S. | P-SE13 |
| Pereira, Maurício d.A. | P-PC50 |
| Pereira, Ophélie | O-CA14 |
| Pereira, Sérgio C. | O-OT5 |
| Pereira, Victória G.F. | P-PC49 |
| Pereira-Almao, Pedro | P-IR8 |
| Peres, José A. | O-CA27, P-CA53 |
| Pereyra, Andrea M. | OC-IR6 |
| Perez, Alejandro | P-CA6, P-CA32, P-CA54 |
| Perez, Celso | P-CA64 |
| Pérez, Héctor A. | O-PC27 |
| Pérez, Jennipher | P-SE35 |
| Pérez, Jorge M. | P-PC75, P-OT40 |
| Pérez, Noemí L. | P-SE25 |
| Pérez, Sebastián | P-PC51 |
| Pérez-Cadenas, Agustín F. | P-CA23 |
| Pérez-Ferreras, Susana | O-PC18 |
| Perez-Mayoral, Elena | OC-QF4, P-QF3, P-QF16, P-QF17 |
| Pérez-Miqueo, Iñigo | OC-SE3 |
| Perez-Obando, Juliana | O-PC23 |
| Pérez-Pariente, Joaquín | L.Hist., O-PC21, OC-SE7, P-CA60, P-PC57 |
| Pérez-Rodríguez, Sara | KN1 |
| Pergher, Sibebe | O-IR7, O-PC6, P-OT5 |
| Peruzzo, Pablo J. | O-PC7 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|-----------------------------|--|
| Pestryakov, Alexey | P-CA43, P-PC44, P-SE34 |
| Petranovskii, V. | P-PC56 |
| Petrolini, Davi D. | P-PC7 |
| Pettignano, Asja | OC-OT4 |
| Phillipot, Karine | O-PC20 |
| Picasso, Gino | O-TMs-PE, OC-IR4, P-IR2, P-OT9, P-OT15 |
| Pieck, Carlos L. | P-IR23, P-QF6 |
| Pierella, Liliana B. | O-SE1, P-SE27 |
| Pietrobelli, Juliana M.T.A. | P-CA24 |
| Pighin, Eduardo A. | O-OT3 |
| Pillinger, Martyn | O-SE10, O-OT6, OC-OT5, P-IR32, P-OT12, P-OT19, P-OT24 |
| Pinard, Ludovic | O-PC30, P-PC10 |
| Pineda, Antonio | P-OT30 |
| Pineiro, M. | O-OT20 |
| Pinotti, Adriana | O-PC23, P-CA14 |
| Pinzón-García, M. | P-SE3 |
| Pires, Carlos A. | O-SE20 |
| Piscina, Pilar R. | OC-PC11 |
| Pizarro, A.H. | P-CA57 |
| Pizarro, Macarena | P-PC25 |
| Pizarro, Patricia | OC-SE14 |
| Pizzio, Luis R. | O-PC23, P-CA14, P-PC18 |
| Pliego, G. | P-CA22, P-CA25 |
| Pliego, Julia A. | O-PC25, O-SE5, O-QF1, P-CA60, P-PC57, P-OT8 |
| Poggio-Fraccari, Eduardo | O-OT15 |
| Poisot, M.E. | O-PC2 |
| Pombeiro, Armando J.L. | P-CA43 |
| Pontes, Luiz A.M. | O-SE3, OC-CA14 |
| Portela, R. | O-OT17 |
| Portilla, M.T. | O-IR12 |
| Porto, André L.M. | P-OT16 |
| Posadillo, Alejandro | O-SE8, P-OT18 |
| Possato, Luiz G. | O-TDr-BR, OC-SE7, P-PC54, P-SE19 |
| Pouilloux, Yannick | O-PC30, P-PC10 |
| Praça, Paulo | O-CA33 |
| Prado, Ronald M.L. | P-IR30 |
| Prado-Chay, David A. | P-CA41 |
| Prados, Antonela M. | P-OT42 |
| Prat, Alain | O-PC11 |
| Price, Cameron A.H. | O-PC12 |
| Prioto, Samir | P-SE26 |
| Proux, Olivier | O-PC11 |
| Puente-Santiago, Alain R. | P-OT39 |
| Pulcinelli, Sandra H. | O-TDr-BR, OC-SE7, P-PC54, P-SE19 |
| Puna, Jaime | O-CA34 |

ÍNDICE DE AUTORES

Q

| | |
|-----------------------------|-----------------------|
| Queiroz, Antonio F.d.S. | O-CA2 |
| Queiroz, Danielle S. | P-OT31 |
| Querini, Carlos A. | O-PC9, P-PC9, P-SE25 |
| Quesada, Jorge | O-OT19 |
| Quignard, Françoise | OC-OT4 |
| Quinchia, Jennifer | O-IR20 |
| Quindimil, Adrián | O-SE7 |
| Quiñonez, Henry M. | OC-QF5, P-IR16 |
| Quintana-Solorzano, Roberto | P-IR7, P-IR12, P-IR24 |
| Quintela, Paulo H.L. | P-PC48, P-PC58 |
| Quiroga, Mónica | P-QF14, P-QF15 |

R

| | |
|----------------------------|------------------------|
| Raad, Zaher | OC-OT6 |
| Rabelo-Neto, Raimundo C. | O-SE4, P-OT44 |
| Raffelt, Klaus | P-SE20 |
| Ramírez, Alfonso | O-PC30, P-PC10 |
| Ramírez, Amada M. | O-IR13 |
| Ramirez, Jhony | P-PC11 |
| Ramirez, José d.J.A. | P-CA65 |
| Ramirez, Maria d.R.L. | P-IR26, P-IR40 |
| Ramírez, Martín | P-SE26 |
| Ramirez, Susana | O-IR21 |
| Ramírez-López, Román | P-IR39 |
| Ramos, I.R. | P-PC12, P-PC71 |
| Ramos, Marta | O-CA34 |
| Ramos-Ramírez, Esthela | O-CA24, O-SE5, P-QF19 |
| Rangel, Elidiane C. | P-CA50 |
| Rangel, Maria d.C. | P-IR14, P-PC67, P-OT26 |
| Raso, Raquel | O-SE24 |
| Rasteiro, Leticia F. | P-IR28, P-OT11 |
| Raybaud, Pascal | OC-PC8 |
| Rayo, Patricia | P-IR20, P-IR37 |
| Regenhardt, Silvina | P-OT4 |
| Regenhardt, Silvina A. | O-QF8, O-OT4 |
| Reina, T.R. | O-CA1, O-PC12 |
| Reina, Tomas R. | O-OT7, P-PC1 |
| Remiro, Aingeru | O-OT1 |
| Rendon, Nuria | P-SE4 |
| Rengifo-Herrera, Julián A. | O-PC23 |
| Renzini, María S. | O-SE1, P-SE27 |
| Reolona, María B.G. | P-SE20 |
| Resasco, Daniel E. | O-SE4 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|----------------------------|---------------------------------------|
| Resende, Karen A. | O-SE2 |
| Rey, Fernando | O-CA16, O-OT16, OC-CA11, P-PC2, P-OT7 |
| Reyero, Inés | O-PC13, P-PC60 |
| Reyes, J.A. d.l. | P-PC6 |
| Reyes, Manuel L. | KN1 |
| Reyes, Sujey G.C. | P-CA30 |
| Reyes-Serrano, Adriana | P-IR39 |
| Reynoso, A.J. | P-SE18 |
| Ribeiro, Ana P.C. | P-CA43 |
| Ribeiro, André T.S. | OC-PC7 |
| Ribeiro, Fabio H. | P-CA17 |
| Ribeiro, Filipa | O-PC19, P-PC20 |
| Ribeiro, Jorge | P-IR32 |
| Ribeiro, Jorge C. | O-SE10 |
| Ribeiro, L.N. | P-CA13 |
| Ribeiro, Lucília S. | O-TDr-PT, P-SE1 |
| Ribeiro, M.F. | O-IR10 |
| Ribeiro, Maria F. | O-OT6, OC-IR7, P-IR32 |
| Ribeiro, Rodrigo S. | P-PC50 |
| Ribeiro, Rui S. | O-CA31 |
| Ribeiro, Valquiria A.S. | P-CA31 |
| Rigutto, Marcello | O-PC31 |
| Rinaldi, Roberto | KN8 |
| Rinaudo, Matías G. | O-PC4 |
| Rios, Cristian | P-CA32 |
| Rios, Regiane D.F. | P-OT22, P-OT29 |
| Risso, Rúbia | P-PC64 |
| Rivallan, Mickael | OC-PC8 |
| Rivas, B.d. | P-CA34 |
| Rivera, Blanca L.M. | P-IR26, P-IR40 |
| Rivoira, Lorena P. | O-PC5, P-IR1, P-IR11 |
| Robalo, Maria P. | O-PC32 |
| Roberto I, Hernández L. | P-PC38 |
| Robles-Azocar, Patricia A. | P-PC16, P-QF12 |
| Rocha, Ana L.A. | P-PC16 |
| Rocha, María V. | O-SE1 |
| Rocha, Raquel P. | P-CA42 |
| Rocha, Sílvia M. | OC-IR7, P-IR32 |
| Rodrigues, Clarissa P. | O-PC24, P-PC49 |
| Rodrigues, Fábio A. | P-OT1 |
| Rodrigues, Mariana S. | P-PC50 |
| Rodrigues, Meiry G.F. | P-PC41, P-PC66 |
| Rodrigues, Victor d.O. | O-IR9 |
| Rodriguez, Andrea C. | P-SE2 |
| Rodríguez, Arturo B. | P-CA30 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|------------------------------|--|
| Rodríguez, Juan J. | OC-CA6, OC-CA8, OC-IR9, P-CA57, P-IR35 |
| Rodríguez, Lourdes | P-PC70 |
| Rodríguez, Mayra | OC-CA18 |
| Rodríguez, Pablo O. | P-CA20, P-CA61 |
| Rodríguez, Rosalía | O-OT8 |
| Rodríguez-Castellón, Enrique | O-IR19, O-PC6, OC-OT2, P-PC23 |
| Rodríguez-Hernandez, Andrea | P-IR3, P-IR24 |
| Rodríguez-Padrón, Daily | P-OT39 |
| Rodríguez-Vega, Pablo | P-IR29 |
| Rohrer, Melisa O. | P-PC45 |
| Rojas, Alex | O-PC6 |
| Rojas, Hugo A. | OC-SE8, OC-OT1, P-CA48, P-SE16, P-OT33, P-OT37 |
| Rojas, René | O-IR11 |
| Rojas-García, E. | P-PC21 |
| Romanelli, Gustavo P. | OC-OT1, P-PC18 |
| Romão, Carlos C. | P-OT12 |
| Romão, Maria J. | O-PC32 |
| Romeo, E. | O-CA5, P-IR5 |
| Romero, Ana | O-OT13 |
| Romero, Antonio A. | O-SE8, P-OT18, P-OT30, P-OT39 |
| Romero, Arturo | P-SE12 |
| Romero, Douglas | O-PC31 |
| Romero, Mariano | O-SE26 |
| Romero, Marta | P-CA66 |
| Romero, Romina | P-SE29 |
| Romero-Malagóna, Eduard | O-IR15 |
| Romero-Salguero, F.J. | O-OT18 |
| Romero-Sarria, Francisca | O-PC14, P-CA66, P-SE8 |
| Rosas, Israel P. | P-PC55 |
| Rosas, Santiago M. | P-IR23 |
| Rosenkranz, A. | P-OT23 |
| Roseno, Karina T.d.C. | OC-IR3, P-IR17, P-IR10 |
| Rosmaninho, Marcelo G. | P-CA40 |
| Rossetto, Enéderson | O-IR7 |
| Rossi, Liane M. | O-PC20 |
| Rossi, Lucía | P-CA39 |
| Rosso, Janina A. | P-CA39 |
| Royo, Beatriz | O-PC32 |
| Royo, C. | O-CA5 |
| Rueda, Myriam G.G. | P-OT8 |
| Ruelas-Leyva, Jose P. | P-PC68, P-OT21 |
| Ruggera, José F. | P-SE31 |
| Ruiz, Carlos F. | OC-IR9, P-IR35 |
| Ruiz, Doris | P-IR10 |
| Ruiz, E.M. | OC-IR8 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|-----------------------|--------|
| Ruiz, J.R. | O-OT18 |
| Ruiz, Jose R. | P-SE39 |
| Ruiz, Misael G. | O-PC25 |
| Ruiz, Ruth | P-SE7 |
| Ruiz-Rodriguez, Lidia | O-PC3 |

S

| | |
|--------------------------|----------------------|
| Sabaté, Ferran | P-OT35 |
| Sabater, Maria J. | P-OT35 |
| Sabre, Ema V. | P-QF9 |
| Sacco, Nicolas | P-CA2 |
| Sache, E. L. | O-CA1 |
| Sachse, Alexander | O-PC30, P-PC10 |
| Sad, Maria E. | O-SE13, O-QF7, P-SE2 |
| Sález, Elena R. | O-IR1 |
| Salazar, Joyce B. | PL5 |
| Salazar, Luis A. | O-CA3 |
| Salcedo, Agustin | P-SE21 |
| Sales, Emerson A. | P-SE13 |
| Sales, L.B.V. | P-CA13 |
| Sales, Rafael V. | OC-OT2 |
| Salinas, Daniela | P-PC74 |
| Salmones, José | P-CA56, P-SE35 |
| Sambeth, Jorge | O-SE22, P-CA55 |
| Sampaio, Maria J. | O-SE33, OC-PC1 |
| Sanchez, Astrid | O-IR21 |
| Sánchez, Carlos E.G | P-IR16 |
| Sánchez, Gustavo J.M. | P-PC72, P-SE36 |
| Sánchez, Juliana | O-IR20 |
| Sanchez, Maria A. | P-QF6 |
| Sánchez, Nerea | OC-SE9 |
| Sánchez, Néstor | P-SE7 |
| Sánchez-Bayo, Alejandra | O-OT8 |
| Sanchez-Chicas, Jorge L. | P-OT21 |
| Sánchez-Contador, M. | P-IR29 |
| Sánchez-López, Elena | O-SE16 |
| Sánchez-López, P. | P-PC56 |
| Sánchez-Sánchez, Manuel | O-PC25, O-QF1, P-QF1 |
| Sánchez-Valente, J. | P-IR21 |
| Sánchez-Velandia, Julián | O-QF10 |
| Sanchis, Rut | O-IR19 |
| Sancho, Enrique D. | P-OT18 |
| Santacruz, J.J. | P-CA26 |
| Santamaria, Alexander | OC-CA2 |
| Santana-Cruz, Alejandra | P-PC42, P-QF13 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|------------------------------|--|
| Sante, Lisa S.D. | OC-OT4 |
| Santes, V. | P-IR21 |
| Santiago, Dunia E. | P-CA29 |
| Santiago, Jessica V.F. | P-IR7 |
| Santilli, Celso V. | O-TDr-BR, OC-SE7, P-PC54, P-SE19, P-OT11 |
| Santos, Anderson S.S.d. | P-OT6 |
| Santos, Aurora | P-SE12 |
| Santos, Bianca L. | O-SE3 |
| Santos, Carolina d.l. | P-CA49 |
| Santos, Diogo F.M. | P-CA16 |
| Santos, Eduarda B.H. | O-CA25 |
| Santos, Evandro P. | P-CA50 |
| Santos, Everton | OC-SE16 |
| Santos, Geciane A. | P-OT26 |
| Santos, Ingrid D.F. | OC-CA17 |
| Santos, J.L. | OC-CA4 |
| Santos, Julyane R. | P-PC47 |
| Santos, Luiz C.L. | O-CA2 |
| Santos, Marília R. | O-SE3 |
| Santos, Milena d.S. | P-IR13 |
| Santos, Onelia A.A. | P-CA24, P-CA28, P-CA38 |
| Santos, Raquel V. | P-QF10 |
| Santos, Sónia A.O. | O-CA25 |
| Santos, Thatiane V. | O-SE28 |
| Santos, Thayane S.d. | P-CA46 |
| Santos-Durndell, Vannia C.d. | P-SE28, P-SE33 |
| Sanz, Andrés | O-SE12 |
| Sanz, Oihane | O-SE18, OC-PC4, OC-SE3, OC-SE9, P-SE23 |
| Sapag, Karim | OC-SE18 |
| Sarmento, Lais R.A. | P-PC48 |
| Sastre, Enrique | P-IR36, O-PC25 |
| Saux, Clara | O-SE1 |
| Sayago, Cristina M. | O-SE31 |
| Scaliente, Mara H.N.O. | P-CA45 |
| Schettino Jr, Miguel A. | P-CA10 |
| Schmal, Martin | OC-IR3, P-IR17 |
| Schmitt, Caroline C. | P-SE20 |
| Schultz, Emerson L. | P-SE28, P-SE33 |
| Scott, Carlos | P-IR8 |
| Sebastian, Victor | O-CA5, O-QF8, O-OT4, P-IR5, P-OT4 |
| Segarra, C. | O-OT16, P-OT7 |
| Segobia, Dario | OC-IR1 |
| Senra, Jaqueline D. | O-QF4, P-QF10 |
| Sepulveda, C. | P-SE24 |
| Sepúlveda, Esteban | P-PC51 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|------------------------------|--|
| Sepúlveda-Escribano, Antonio | O-CA1, P-PC1 |
| Serna-Galvis, E.A. | P-CA26 |
| Serp, Philippe | P-CA1 |
| Serra, Ramiro | OC-IR2 |
| Serradell, María d.l.A. | O-PC7 |
| Serrano, David P. | OC-SE4, OC-SE14 |
| Serrano, Elena | P-PC27, P-PC76 |
| Serrano, Estefania | P-CA11 |
| Serrano-Lotinaa, A. | O-OT17 |
| Serra-Pérez, E. | OC-CA7 |
| Shih, Arthur J. | P-CA17 |
| Silva, Adrián M.T. | O-CA31, O-CA33, P-CA1, P-CA29, P-PC52 |
| Silva, Andreia F. | OC-IR7, P-IR32 |
| Silva, Andressa A.A. | P-PC73 |
| Silva, Antônio O.S. | OC-PC7, P-PC33, P-PC46, P-PC47, P-PC48 |
| Silva, Ayla S. | OC-SE15 |
| Silva, Bruno J.B. | P-PC47, P-PC48, P-PC58 |
| Silva, Caio L.S. | P-IR14 |
| Silva, Camila G. | P-IR34 |
| Silva, Carlos M. | O-OT6, OC-IR7, P-IR32 |
| Silva, Cláudia G. | O-SE33, OC-PC1, P-PC52 |
| Silva, Eliana F.M.d. | P-CA13 |
| Silva, Fernando A. | P-OT26, P-OT32 |
| Silva, João M. | O-IR10 |
| Silva, Juliana F. | P-PC5 |
| Silva, Laura L.d. | O-SE21, P-PC8 |
| Silva, Lidiane S. | O-IR3 |
| Silva, Lorenna C.L.L.F. | O-QF4 |
| Silva, Lucas B.A. | OC-CA17 |
| Silva, Lucas R. | O-SE23 |
| Silva, Ludmila P.C. | OC-IR5 |
| Silva, Luis C.C. | P-PC63 |
| Silva, M.A.P. | P-OT20 |
| Silva, Márcio J. | P-OT1, OC-CA17, P-OT17 |
| Silva, Mônica A. | P-OT6 |
| Silva, Mônica A.P. | O-PC28, P-IR33 |
| Silva, Rafael S.F. | O-QF4 |
| Silva, Rayana L. | OC-PC7 |
| Silva, S.W. | O-CA26 |
| Silva, Victor T. | O-IR3, O-PC28, OC-SE15, P-IR22, P-IR42, P-PC32, P-SE11 |
| Silva, William M. | O-PC24 |
| Silveira, Felipe J.L. | O-PC29 |
| Silveira, Jefferson E. | P-CA22, P-CA25 |
| Silvestre, Armando J.D. | O-CA25 |
| Simancas, Jorge | P-PC2 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|--------------------------|--------------------------------|
| Simões, Mário M.Q. | O-CA25 |
| Sinderski, Luis G.Z. | P-PC39 |
| Smarzaro, Juliana L. | P-PC32 |
| Soares, André V.H. | PL5 |
| Soares, Auta N.B. | OC-IR3 |
| Soares, Itania P. | P-SE28, P-SE33 |
| Soares, João C.S. | O-PC29, P-SE5 |
| Soares, Olivia S.G.P. | P-CA16, P-CA42 |
| Soares, Ricardo R. | OC-SE17 |
| Soares, Sarah A.R. | OC-CA17 |
| Sobcza, I. | OC-QF4 |
| Sobrinho, Eledir V. | P-OT44 |
| Soler, Jaime | O-SE12, P-IR38 |
| Solís-Casados, D.A. | P-IR21 |
| Sollier, Brenda | OC-IR2, P-PC62 |
| Solsona, Benjamín | O-IR19, O-PC1 |
| Soriano, María D. | O-PC1 |
| Sotelo, Roberto M. | P-PC77 |
| Sottovia, Lívia | P-CA50 |
| Soukup, Karel | P-OT41 |
| Sousa Jr, Lenivaldo V. | P-PC33, P-PC47, P-PC48, P-PC58 |
| Sousa, João L. | P-IR10 |
| Sousa, Juliana S. | P-PC41 |
| Sousa, Zilacleide d.S.B. | P-IR22 |
| Souza, Damari G.F. | P-SE13 |
| Souza, Fernando M. | P-CA28 |
| Souza, João F. | P-PC23 |
| Souza, Josiane C. | P-PC37 |
| Souza, Lucas S.d. | P-CA28 |
| Souza, Luiz F.P.L. | P-SE5 |
| Souza, Marcos d. | P-CA5, P-CA35, P-PC39 |
| Souza, Marluce O.d.G. | P-CA46 |
| Souza, Milena M.C. | O-CA2 |
| Souza, Patterson P. | P-PC69 |
| Souza, Priscilla M. | O-SE4, P-IR42, P-SE11 |
| Souza, Renata P. | P-CA31 |
| Souza, Vivian P. | O-IR17 |
| Spotti, Laura | P-OT27 |
| Srasra, Ezzeddine | P-IR18 |
| Stegmayer, M.A. | P-CA7 |
| Sturt, Natalia R.M. | P-PC59 |
| Suarez, Melisa | P-CA59 |
| Suárez, Natalia | P-IR6 |
| Suarez, Raydel M. | OC-SE10 |
| Suarez, Rogelio H. | P-IR26 |

ÍNDICE DE AUTORES

Subtil, Gimerson w. P-CA45, P-CA47
Suppino, Raphael S. P-SE41

T

Takanabe, Kazuhiro O-PC11
Talavera-Lopez, Alfonso P-PC68, P-OT21
Taleb, Anne-Lise OC-PC8
Tanchoux, Nathalie OC-OT4
Tapia, Gonzalo H. P-IR26, P-IR40
Tarditi, Ana O-SE27, P-PC78
Tarifa, P. O-CA5
Tavizón-Pozos, J.A. P-PC6
Teixeira, Ana P.C. P-OT22
Teixeira, Camila M. P-PC58
Teixeira, Leandro R. OC-CA17
Teixeira, Leonardo S.G. O-CA2
Teixeira, Victor O-SE20, P-IR34
Teles, Camila A. O-SE4
Tello, Vanesa P-SE21
Terra, Júlio C. OC-PC10
Terra, Luís E. OC-IR5
Terrazas, J.E. P-IR21
Thibau A., Mariana A. P-PC69
Thøgersen, J.R. O-CA17
Tirano, Joaquin O-SE32
Tobes, Lucía O-SE17
Toledo, Maria V. O-PC18
Tolosana-Moranchel, Alvaro P-CA21
Tomé, Vanessa A. O-OT9
Toniolo, Fabio S. P-PC49
Tonutti, Lucas P-PC9
Torre, Ernesto d.l. O-CA28, OC-CA16
Torregrosa-Rivero, Verónica O-CA13, P-CA19
Torres, Cecilia C. O-QF3, P-QF18
Torres, Daniel OC-PC3
Torres, Gilberto T. P-OT10
Torres, M. P-OT28
Torres-Luna, Juan A. O-IR14
Torres-Mancera, Pablo P-IR20
Torres-Palma, Ricardo P-CA26, P-CA59
Torres-Rodríguez, Miguel P-CA15
Trasarti, Andrés F. O-QF6
Trench, Aline B. P-PC37
Trindade, C.M. O-CA26
Trindade, Letícia G. P-PC37, P-OT36

ÍNDICE DE AUTORES

Tzompantzi-Morales, Francisco O-CA24, P-CA30, P-QF19

U

Ulla, María A. O-CA26, O-PC17, OC-PC4, P-CA44, P-PC61
Ulloa, Claudia O-CA6
Urbano, Francisco J. O-SE16, O-SE17, P-SE39
Urbina, Maritza M. OC-OT2, P-PC46, P-PC47
Urquieta-González, Ernesto A. P-PC7
Urresta, Julian O-PC30, P-PC10

V

Valadares, Leonardo F. P-SE33
Valecillos, José OC-SE13
Valença, Rita O-SE10
Valencia-Sanchez, Hoover P-PC28
Valente, Anabela A. O-OT6, OC-IR7, OC-OT5, P-IR32, P-OT12, P-OT19, P-OT24
Valente, Jaime S. P-IR7, P-IR12, P-PC17, P-PC30
Valle, Beatriz O-OT1
Valle, Sergio O.F. P-PC55, P-PC75, P-OT40
Vallejo, José d.J.M. O-SE5
Valles, Verónica A. O-PC5, P-IR1, P-IR31
Van Der Vort, P. O-OT18
Vargas, Carlos E.S. P-OT21
Vaschetti, Virginia M. O-OT11, P-QF8, P-QF9
Vaschetto, Eliana G. P-SE17
Vasconcelos, Laryssa P.G. P-PC46
Vásquez, Andrés F.M. P-PC28
Vasquez, Roberto C. O-PC22
Vaz-Junior, Sílvio P-CA51
Vazquez, Eduardo S. P-CA60
Vázquez, Tamara P-CA56, P-SE35
Vecchiatti, Julia P-CA8
Veiga, Paula M. P-SE15
Veiga, Santiago OC-IR1, P-PC34
Veit, Márcia T. P-CA18
Vela, Francisco J. O-IR1, P-IR4
Velasco, Jorge P-IR30, O-SE25
Velázquez, H.D. OC-IR8
Velooso, Claudia O. P-OT31, P-IR9, P-SE15
Venezia, A.M. O-PC2
Vennestrøm, P.N.V. O-CA17
Ventura, Márcia P-PC64
Vera, Carlos P-QF14
Verdugo, Brayan D. P-OT37

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|-------------------------|-------------------------------|
| Vergara, Harold R. | OC-SE8 |
| Vesga, Álvaro A.A. | P-IR16 |
| Vicente, Gemma | O-OT8 |
| Vicente, João G.P. | O-QF5 |
| Vicentini, Jean C.M. | P-CA45 |
| Vicerich, María A. | P-IR23 |
| Viciano, Mónica | KN1 |
| Vidal, Hilario | O-CA7, P-CA33, P-CA49, P-SE26 |
| Vidal-Moya, Alejandro | P-PC2 |
| Vieira, Alessandra | O-OT5 |
| Vieira, Luiz H. | P-SE19, P-OT11 |
| Vieira, Sara S. | P-PC59 |
| Vilar, Vitor J.P. | P-PC65 |
| Villabrille, Paula I. | P-CA39 |
| Viloria, Andrés | O-QF9 |
| Vinaches, Paloma | O-PC6, P-PC4 |
| Vinagreiro, Carolina S. | O-OT9 |
| Viniegra, Margarita | P-PC70 |
| Vital, Joaquim | P-PC64 |
| Vizcaíno, A.J. | OC-SE11 |

W

| | |
|------------------------|---------|
| Watson, David | O-CA1 |
| Westphalen, Gisele | O-PC28 |
| Wisser, Dorothea | OC-PC8 |
| Wolf, E. | OC-PC9 |
| Wurzler, Gleicielle T. | OC-SE15 |

X

| | |
|-----------------|--------|
| Ximenes, E.R.B. | P-CA13 |
| Xing, Yutao | OC-PC2 |

Y

| | |
|------------------------------|-------------------------------|
| Yang, L. | P-PC1 |
| Yassue-Cordeiro, Patricia H. | P-CA45 |
| Yeste, Maria P. | O-CA7, O-CA19, P-CA49, P-SE26 |
| Yocupicio-Gaxiola, R.I. | P-PC31 |

Z

| | |
|------------------|----------------|
| Zamaro, Juan M. | O-PC17, P-PC61 |
| Zamora, Segundo | O-PC1 |
| Zanchet, Daniela | O-SE2, P-SE10 |
| Zanchet, Letícia | P-OT36, P-PC37 |

ÍNDICE DE AUTORES

| | |
|--------------------|------------------------|
| Zanin, Gisella M. | P-OT2 |
| Zapelini, Iago W. | O-SE21, P-PC5, P-PC8 |
| Zazo, Juan A. | OC-CA8, P-CA22, P-CA25 |
| Zea, Hugo R. | O-SE32 |
| Zeifert, Beatriz | P-CA56, P-SE35 |
| Zelin, Juan | O-QF8, O-OT4 |
| Zepeda, T.A. | P-PC31 |
| Zhang, Hailong | O-CA14 |
| Ziolek, M. | OC-QF4 |
| Zoppas, Fernanda | P-CA4 |
| Zotin, Fátima M.Z. | P-SE5 |
| Zotin, Jose L. | O-IR17, P-IR33 |
| Zulian, Jessé R. | P-CA31 |



XXVI CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE

**COIMBRA – PORTUGAL
9-14 SETEMBRO 2018**